中图分类号: TB35 文献标识码: A 文献编号: DOI:

1005-1198 (2017) 02-0136-06 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.10.002

# TiBCN 高温陶瓷的 XPS 分析

孙海珍

中国科学院山西煤炭化学研究所 公共技术服务中心, 太原 030001

摘 要:本文采用放电等离子烧结法在 1700°C、1800°C 及 1900°C 下制备了 TiBCN 陶瓷, 并采用 XPS 对所制备的 TiBCN 材料表面组成及元素存在状态进行了详细的分析研究。实验结 果表明,不同温度下,钛 (Ti)、硼 (B)、碳 (C)、氮 (N) 等各元素的存在形式显著不同。1800°C 烧结的 TiBCN 材料主要由高熔点高硬度的 TiB<sub>2</sub>、TiN 和 TiBCN 三种晶相构成。

关键词: XPS; TiBCN; 放电等离子烧结

X-射线光电子能谱 (XPS) 也称为化学分析用电子能谱 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA), 是一种以X射线为激发源检测光电子强度按结合能或动能分布的表征手段。XPS 中各特征谱峰的峰位、峰形和强度 (以峰高或峰面积表征) 反映了样品表面的元素组成、相对浓度、化学状态和分子结构。XPS 可用于研究陶瓷材料的表面缺陷、氧化行为及其显微结构等<sup>[1-7]</sup>。

含钛元素的高温材料如 TiB<sup>[8]</sup>、TiCN<sup>[9]</sup>、TiBN<sup>[10]</sup>、TiBC<sup>[11]</sup>以及 TiBCN<sup>[12]</sup>等因具有高熔点、 高硬度、高热导率、高电导率、高化学稳定性等优点而备受关注。其中,TiBCN 已经成为现代陶瓷 材料的研究热点之一,可广泛用于机械制造、纺织工业、地质钻探、模具工业、汽车工业等领域。

本文采用放电等离子烧结在不同温度((1700°C、1800°C、1900°C)下制备了TiBCN高温陶瓷 材料,采用XPS测得了样品中的钛(Ti)、硼(B)、碳(C)、氮(N)元素谱并进行了分析,得到了四 种元素在不同样品中的化学状态和相对浓度信息,阐明了不同反应温度下制备的样品结构差异性。

# 1实验

#### 2.1 样品制备

本研究所使用的原料为长春东基材料科技有限公司生产的 TiBCN 粉末 (粒径 1 μm, 纯度大于 98.5%, 可能含 TiB<sub>2</sub>、NaF、TiF<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等)。采用德国 FCT 公司 HP D5 型放电等离子烧结炉 (Spark Plasma Sintering, SPS) 分别在 1700°C、1800°C 及 1900°C 氩气保护下进行热压烧结, 升温速率及降

收稿日期: 2016-10-23 收到修改稿日期: 2016-11-14

通讯作者: 孙海珍 (1978-), 女, 山西大同人, 实验师。E-mail: sunhz@sxicc.ac.cn。

温速率均为 100°C /min, 高温段保温时间为 5 min, 压力为 25 MPa。制成的样品分别命名为 HTC-1、 HTC-2 及 HTC-3。

将 HTC-1、HTC-2 及 HTC-3 样品粉碎后立即取清洁的样品表面,用双面导电胶粘到样品台上, 然后放到电子能谱仪中抽真空, 待测。

### 2.2 仪器及测试条件

XPS 实验采用的是日本岛津公司的 AXIS ULTRA DLD 电子能谱仪。X 射线激发源为单色化的 Al 靶,其能量为 AlK<sub>α1.2</sub>  $h_v$  = 1486.60 eV。分析室真空度优于 1 × 10<sup>-7</sup> Pa,通过能  $E_p$  = 40 eV,束斑大 小为 700 µm × 300 µm。

HTC-1和HTC-3样品谱图均以碳污染物Cls结合能284.80 eV进行荷电校正,HTC-2不需要荷电校正。所得的Ti2p、Bls、Nls和Cls的XPS谱图采用XPSPEAK专用软件进行分峰拟合。

Table 1 Relative atomic concentration for Ti, B, N and C							
Sample	Sintering temperature / °C	Ti / atm%	B / atm%	C / atm%	N / atm%		
HTC-1	1700	6.32	7.04	48.12	7.61		
HTC-2	1800	10.59	9.44	36.48	11.50		
HTC-3	1900	0.76	11.39	46.80	0.93		

表1 Ti、B、N和C的相对原子浓度

#### 3 结果与讨论

对不同温度下制备的 TiBCN 陶瓷样品 HTC-1、HTC-2、HTC-3 进行 XPS 测试,结果如图 1 所示。从全谱图中可见,三种样品中均存在 B、C、N、Ti、O、F、Na 等元素。F、Na 的出现可能与原材料粉末纯度有关;O可能来自于原材料粉末,也可能是样品表面暴露在空气中造成的污染。

使用原子灵敏度因子 (Atomic Sensitivity Factor, ASF) 分析法计算,得到了 Ti、B、N 和 C 的相 对原子浓度,结果列于表 1。可以看出,随着烧结温度的升高,B 元素的原子浓度呈现递增趋势, Ti 元素和 N 元素的原子浓度是先增加后减少,C 元素的原子浓度是先减少后增加。在 1800°C 时, Ti、B 和 N 的原子百分比最高。这一结果表明,烧结温度的升高对 B 的相对原子浓度影响显著,这 可能是由于随着烧结温度的升高 B 元素以 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

的形态在样品表面富积引起的。

#### 3.1 TiBCN 表面结构中 Ti 2p 的 XPS 分析

三种样品中 Ti 2p 的 X 射线光电子能谱分别 如图 2 所示。拟合时对自旋--轨道耦合裂分的 2p3/2 与 2p1/2 能量间隔、谱峰面积比、半峰宽 及峰形的高斯--洛伦兹比例等进行了限定。由拟 合结果可知, Ti 元素在样品中有 5 种存在状态: 结合能在 454.09 eV 处的峰归属于 Ti-Ti<sup>[13]</sup>,位 于 454.54 eV 处的峰对应的是 Ti-B<sup>[14]</sup>,在 454.59 eV ~ 455.92 eV 之间则对应 Ti-N 的电子信息 <sup>[15,16,18]</sup>,而 458.47 eV 处的峰则对应 Ti-O<sup>[16]</sup>。





第38卷

Ti 元素周围的元素电负性越大, Ti 元素向高结合能方向的化学位移越大,结合能值就越高。由于元素的电负性 B (2.04) < C (2.55) < N (3.04) < O (3.44),结合能 456.66 eV ~ 457.82 eV 介于钛的氮化物 (455.59 eV ~ 456.00 eV)<sup>[18]</sup>和钛的氧化物 (458.61 eV ~ 459.53 eV)<sup>[18]</sup>之间,同时结合样品中的其他 元素,所以谱峰位于 456.66 eV ~ 457.82 eV 的峰应归属于 TiBCN。

Ti 2p 的 XPS 分析结果列于表 2。结果表明,烧结温度为 1700℃ 时,Ti 元素主要以 Ti、TiN 及 TiBCN 形式存在;当烧结温度升高到 1800℃ 时,Ti 元素主要以 TiB<sub>2</sub>、TiN 和 TiBCN 形式存在;在 烧结温度为 1900℃ 时,Ti 元素则主要以 TiN 和 TiBCN 形式存在,此外还有一部分 Ti 以 TiO<sub>2</sub>形式 存在。



图 2 样品中 Ti 2p 的 XPS 窄扫描谱图 Figure 2 XPS spectra of Ti 2p in the examined samples

	U ,	0 0, 0, 0,			· · ·	-	
Titanium form	HTC-1		HTC-2		HTC-3		
	BE / eV	AC / %	BE / eV	AC / %	BE / eV	AC / %	
Ti–Ti	454.09	2.72					
Ti–B			454.54	3.65			
Ti–N	455.59	1.64	455.92	2.63	454.63	0.17	
TiBCN	457.34	1.94	457.82	4.29	456.66	0.32	
Ti–O					458.47	0.27	

表 2 样品中 Ti 2p 的存在形式及 XPS 峰位结合能 (BE)、相对原子浓度 (AC) Table 2 Existing form, binding energy (BE), relative atomic concentration (AC) for Ti2p in samples



Figure 3 XPS spectra of B 1s in the examined samples

### 3.2 TiBCN 表面结构中 B 1s 的 XPS 分析

图 3 为三种样品中 B 1s 谱图及其分峰拟合图,由图可知 B 有 4 种存在状态:结合能 186.93 eV 应归属于 B-B<sup>[18]</sup>,结合能 187.40 eV 对应的是 Ti-B<sup>[16]</sup>,B-N 位于 190.14 eV ~ 190.61 eV 之间<sup>[16]</sup>, 峰位在 192.10 eV ~ 192.41 eV 之间的归属于 TiBCN,结合能在 193.14 eV ~ 193.51 eV 之间的归属于

Boron form	HT	HTC-1		HTC-2		HTC-3	
	BE / eV	AC / %	BE / eV	AC / %	BE / eV	AC / %	
B–B	186.93	0.54					
Ti–B			187.40	0.57			
B–N	190.14	1.35	190.61	1.32			
TiBCN	192.10	5.15	192.41	6.70	192.31	10.49	
B <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			193.51	0.85	193 14	0.94	

表 3 样品中 B 1s 的存在形式及 XPS 峰位结合能 (BE)、相对原子浓度 (AC) Table 3 Existing form, binding energy (BE), relative atomic concentration (AC) for B 1s in samples



Figure 4 XPS spectra of N 1s in the examined samples

Nitrogen	HTC-1		HTC-2		HTC-3	
form	BE / eV	AC / %	BE / eV	AC / %	BE / eV	AC / %
TiBCN	395.30	0.56	395.71	1.20	395.70	0.11
Ti–N	396.29	4.45	396.69	6.68	396.79	0.42
B–N	397.82	1.86	397.90	1.98		
C–N	398.81	0.73	399.00	1.64	399.30, 400.21	0.40

表 4 样品中 N 1s 的存在形式及 XPS 峰位结合能 (BE)、相对原子浓度 (AC) Table 4 Existing form, binding energy (BE), relative atomic concentration (AC) for N 1s in samples

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[19,20]</sup>。各结合能峰位归属列于表 3。

三种样品中, B 均主要以 TiB<sub>2</sub>、BN、TiBCN 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形式存在。在样品 HTC-2 和 HTC-3 中有 少量的 B 和杂质氧 (O) 生成了 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B 的存在提高了材料的抗氧化性能<sup>[17]</sup>。另一方面, 粉末在烧 结的过程中容易析出 TiB<sub>2</sub>。从表 3 中可以看出, 烧结温度为 1700 °C 时, 一部分 Ti 和 B 以单质形式 存在; 1800°C 时, 一部分 Ti 和 B 生成了 TiB<sub>2</sub>; 烧结温度升高到 1900°C 时, 样品 HTC-3 中不存在 单质钛、单质硼和 TiB<sub>2</sub>, 但是出现了 TiO<sub>2</sub>。这很可能是在高温条件下 TiB<sub>2</sub>和杂质氧 (O) 反应所致。

# 3.3 TiBCN 表面结构中 N 1s 的 XPS 分析

图 4 是样品中 N 1s 谱图及其分峰拟合图,由图可知 N 有 5 种存在状态:结合能在 395.30 eV ~ 395.71 eV 之间对应的是 TiBCN, 396.29 eV ~ 396.79 eV 之间归属为 Ti-N<sup>[18,21]</sup>,峰位在 397.82 eV ~ 397.90 eV 之间归属于 B-N<sup>[16]</sup>,结合能在 398.81 eV ~ 400.21 eV 之间归属于 C-N<sup>[18]</sup>。各结合能峰位 归属列于表 4。三种样品中,N以 TiBCN、TiN、BN、CN<sup>-</sup>形式存在。

#### 3.4 TiBCN 表面结构中 C 1s 的 XPS 分析

图 5 是样品中 C 1s 谱图及其分峰拟合图。由图可知 C 有 3 种存在状态:结合能在 284.66 eV ~ 284.80 eV 之间对应的是 C-C 和 TiBCN,在 285.64 eV ~ 286.16 eV 之间对应的是 C-N<sup>[18]</sup>,峰位在 287.94 eV ~ 288.56eV 归属于 C-O<sup>[18]</sup>。各结合能峰位归属列于表 5。



图 5 样品中 C 1s 的 XPS 窄扫描谱图 Figure 5 XPS spectra of C 1s in the examined samples

表 5 样品中	C 1s 的存在形式及 XPS 峰位结合能 (BE)、相对原子浓度 (AC)
Table 5 Existing form,	binding energy (BE), relative atomic concentration (AC) for C 1s in sample

Carbon form	HTC-1		HTC-2		HTC-3	
	BE / eV	AC / %	BE / eV	AC / %	BE / eV	AC / %
C–C and TiBCN	284.80	24.87	284.66	26.93	284.80	32.98
C–N	286.16	22.17	285.64	7.70	286.10	11.13
С–О	287.94	1.08	288.12	1.85	288.56	2.69

#### 4 结 论

(1) TiBCN 样品中元素的存在形式及含量与其烧结温度有直接的关系。烧结温度为 1700 ℃ 时, 样品的主要成分是 Ti、TiN 和 TiBCN;烧结温度升到 1800 ℃ 时,样品的主要成分是 TiB<sub>2</sub>、TiN 和 TiBCN;烧结温度为 1900℃ 时,样品的主要成分是 TiN 和 TiBCN。

- (2) 在 TiBCN 粉末的放电等离子烧结过程中有 TiB2 析出。
- (3) 在 TiBCN 陶瓷中, Ti、B、C 和 N 原子的周围存在一种以上的成键态。

# 参考文献

- [1] YANG J, LIU Z, WANG J, et al. The structure of MB2-MC-C (M = Zr, Hf, Ta) multi-phase ceramic coatings on graphite [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34 (12): 2895–2904.
- [2] 张宗涛, 黄勇, 江作昭. SiC<sub>w</sub>/涂层/TZP 陶瓷复合材料界面化学键的 XPS 和 IR 研究[J]. 硅酸盐学报, 1994, 22 (1): 92–96.
- [3] 苏小宝, 邬钦崇, 万元熙, 等. XPS 分析微波等离子体处理的 PTFE/陶瓷复合介质材料表面成分[J].真空科学与技术, 1999,19 (4): 291-295.
- [4] 严继康, 甘国友, 袁君, 等. 不掺杂 TiO<sub>2</sub> 陶瓷的缺陷化学与气孔形成机理[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21 (6): 1380-1388.
- [5] 付秀华, 潘永刚, 董军, 等. 基于新型 TiBCN 单相金属陶瓷粉末制备纳米薄膜特性的研究[J]. 真空科 学与技术, 2016, 36 (3): 296–300.
- [6] 张其土. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>陶瓷材料的氧化行为及其抗氧化研究[J]. 陶瓷学报, 2000, 21 (1): 23-27.
- [7] 王昊, 周科朝, 李志友. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷材料的显微结构和导电性能[J]. 中国有色金属学报,

2013, 23 (2): 410–416.

- [8] GORSSE S, CHAMINADE JP, PETITCORPS YL. In situ preparation of titanium base composites reinforced by TiB single crystals using a powder metallurgy technique [J]. Composites A, 1998, 29 (9–10): 1229–1234.
- [9] JINDAL PC, SANTHANAM AT, SCHLEINKOFER U, et al. Performance of PVD TiN, TiCN, and TiAlN coated cemented carbide tools in turning [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1999, 17 (1–3): 163–170.
- [10] MAYRHOFE PH, STOIBER M, MITTERER C. Age hardening of PACVD TiBN thin films [J]. Scripta Materialia, 2005, 53 (2): 241–245.
- [11] ABAD MD, SANJINES R, ENDRINO JL, et al. Identification of ternary phases in TiBC/a-C nanocomposite thin films: influence on the electrical and optical properties [J]. Plasma Processes and Polymers, 2011, 8 (7): 579–588.
- [12] LIN J, MOORE JJ, MISHRA B, et al. The structure and mechanical and tribological properties of TiBCN nanocomposite coatings [J]. Acta Materialia, 2010, 58 (5): 1554–1564.
- [13] VANDENBULCKE L, RATS D, BARROS MID, et al. Two step process for improved diamond deposition on titanium alloys at moderate temperature [J]. Applied Physics Letters, 1998, 2 (4): 501–503.
- [14] MAVEL G, ESCARD J, COSTA P, et al. ESCA surface study of metal borides [J]. Surface Science, 1973, 35 (1): 109–116.
- [15] JOUAN PY, PEIGNON MC, CARDINAUD CH, et al. Characterization of TiN coatings and of TiN/Si interface by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy [J]. Applied Surface Science, 1993, 68 (4): 595–603.
- [16] BRIGGS D, SEAH MP. Practical Surface Analysis [M]. The Second Edition. New York: Wiley, 1993.
- [17] 杨金华, 王岭, 孟繁有, 等. 放电等离子烧结 TiBCN 粉体材料的研究[J].现代技术陶瓷, 2015, 36 (6): 16-20.
- [18] WAGNER CD, MOULDER JF, DAVIS LE, et al. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy [M]. The Second Edition. American Fork: Perking-Elmer Corporation, 1992.
- [19] SCHREIFELS JA, MAYBURY PC, SWARTZ WE. X-Ray photoelectron spectroscopy of nickel boride catalysts: correlation of surface states with reaction products in the hydrogenation of acrylonitrile [J]. Journal of Catalysis, 1980, 65 (1): 195–206.
- [20] GOUIN X, GRANGE P, BOIS L, et al. Characterization of the nitridation process of boric acid [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 224 (1): 22–28.
- [21] KUZNETSOV MV, ZHURAVLEV JF, GUBANOV VA. XPS analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of Ti and TiNx films in vacuum [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1992, 58 (3): 169–176.

# **XPS Analysis of TiBCN High-Temperature Ceramics**

# SUN Hai-Zhen

Analytical Instrumentation Center, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China

**Abstract:** TiBCN ceramics was prepared by spark plasma sintering at 1700°C, 1800°C and 1900°C respectively. The compositions of the prepared materials were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was shown that the existing forms of the elements Ti, B, C and N vary definitely with sintering temperature. In the material prepared at 1800°C, Ti, B, C and N exit predominantly as TiB<sub>2</sub>, TiN and TiBCN.

Keywods: XPS; TiBCN; Spark plasma sintering