



超重力场反应熔铸合成 TiB_2 基 复相陶瓷刀具材料

潘传增, 张 靖, 张 龙

(军械工程学院 先进材料研究所, 石家庄 050003)

摘 要: 通过超重力场反应熔铸合成 TiB_2 基复相陶瓷刀具材料, 研究材料的物相组成、组织结构及力学性能, 探讨材料中典型组织的形成过程。结果表明: 反应产物由 TiB_2 与 TiC 两相构成, 尺寸约为 $2\ \mu\text{m}$ 的 TiB_2 柱状晶构成陶瓷基体, TiC 晶粒不规则地分布于 TiB_2 晶粒之间, 二者结合紧密, 呈现出典型的凝固组织特征。所得反应产物的相对密度为 93.2%, 维氏显微硬度值为 21.4 GPa, 抗弯强度为 258 MPa, 断裂韧性为 $4.6\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 。分析认为超重力场促进 Ti-B-C 中间熔体的生成, 是合成 TiB_2 基复相陶瓷的关键。

关键词: TiB_2 ; 超重力场; 反应熔铸; 刀具

中图分类号: TB331

文献标志码: A

Reactive casting of multiphase TiB_2 -based ceramics for cutting materials in high-gravity field

PAN Chuan-zeng, ZHANG Jing, ZHANG Long

(Institute of Advanced Materials, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: The reactive casting processing was used to synthesize the TiB_2 -based multiphase ceramics for cutting materials in high-gravity field. The phase composition, microstructures, mechanical properties and forming mechanism of the products were studied. The results show that the products contain TiB_2 and TiC phases; the matrix consists of TiB_2 columnar crystals in size range of $2\ \mu\text{m}$ which approximately distribute between the irregular TiC crystals regularly. The ceramics are presented with typical solidified morphologies, the TiB_2 crystals are well-bonded with TiC . The relative density, Vickers micro-hardness, bending strength and fracture toughness of products are 93.2%, 21.4 GPa, 258 MPa and $4.6\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, respectively. It is proposed that the formation of Ti-B-C intermediate melt promoted by high gravity field is the key factor for fabricating multiphase TiB_2 -based ceramics.

Key words: TiB_2 ; high gravity field; reactive casting; cutting material

TiB_2 具有高硬度和低密度等优异的物理化学性能, 还具有高温化学性能稳定和抗氧化性能等良好的热力学稳定性。另外, TiB_2 对金属的摩擦因数低, 导热和导电性能优良, 非常适合作为切削刀具候选材料^[1-2], 已受到广泛关注。

限制 TiB_2 在切削加工领域中实际应用的主要原因是 TiB_2 陶瓷的制备和致密化。这是由于其熔点高、

共价键比例高及自扩散系数低, 要达到理想致密化程度则必须将材料长时间置于较高的烧结温度或热压温度环境中(烧结温度往往超过 $2000\ ^\circ\text{C}$, 且为了避免氧化, 又需要保护气氛), 才能获得具有实用价值的致密体^[3-5]。BHAUMIK 等^[6]采用高压烧结技术(HPS), 在烧结压力高达 3 GPa、烧结温度 2250 K 及烧结时间 300 s 条件下, 制备的 TiB_2 陶瓷的相对密度仅达到

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51202293)

收稿日期: 2015-04-19; 修订日期: 2015-09-07

通信作者: 潘传增, 讲师, 博士; 电话: 18630189849; E-mail: panchz2012@163.com

94.6%，进一步提高烧结温度至 2750 K，陶瓷的相对密度才达到 97.9%。即便如此， TiB_2 具有 AlB_2 型结构，在晶体学上各向异性，易发育成柱状晶，较高的烧结温度易使 TiB_2 柱状晶粒异常长大，造成力学性能恶化，BHAUMIK 等^[6]所制备的 TiB_2 陶瓷的断裂韧性最高为 $3.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 。另外制备 TiB_2 需要高纯、超细、均质、无团聚的原料粉体，这也增加了材料制备成本。

为了提高 TiB_2 陶瓷的致密度，同时降低热压烧结温度，控制晶粒生长，国内外已开始使用金属粘结相。SONG 等^[1-2]研究发现，当粘结剂 Ni 或 (Ni, Co) 的添加量为 8% (质量分数) 时，烧结温度降至 1650 °C，所制备的 TiB_2 基复合陶瓷具有较高的综合力学性能。但是，较多的软质金属相的引入使 TiB_2 基复合陶瓷硬度大为降低，其耐磨性也将受到削弱。

超重力场反应熔铸技术借助 SHS 反应混合物在超重力场中燃烧合成产生的高放热量，熔化全部中间产物，并在随后的冷却凝固过程中生成目标产物^[7-8]。相比于传统的反应烧结^[9-10]、热压烧结^[6]、无压烧结^[11]等烧结技术以及新兴的热爆工艺^[12]、等离子加热反应合成技术^[13]，该技术具备设备简单、反应快速、原料廉价的优势。

以超重力场反应熔铸技术制备 TiB_2 陶瓷材料的关键难点在于超高温以形成陶瓷熔体和控制陶瓷熔体的凝固过程。近年来，采用 $(\text{Ti}+\text{B}_4\text{C})$ 体系合成 TiB_2 基陶瓷成为研究热点^[3-4, 9, 11]，除了在价格上更具工程优势外， $(\text{Ti}+\text{B}_4\text{C})$ 体系的绝热温度高达 2920 °C，该温度与 TiB_2 熔点相同，但是高于 TiB_2 - TiC 的共晶温度 (约为 2620 °C)^[14-15]，有利于获得大量液态中间产物，显然这对获得高致密性的 TiB_2 基陶瓷十分有利。另外，利用 TiB_2 与副产物 TiC 在凝固过程中的相互抑制作用，还有利于获得细晶组织，进而提高 TiB_2 基陶瓷的性能。

本文作者以 Ti 和 B_4C 粉末为原料，利用超重力场反应熔铸工艺制备 TiB_2 基复相陶瓷材料，并分析其物相组成、组织结构、力学性能，探讨该材料的形成机理。

1 实验

以 Ti (纯度为 99%，平均粒径为 28 μm)、 B_4C (纯度为 98%，平均粒径为 0.5 μm) 为原料。Ti 和 B_4C 粉末按照摩尔比为 3:1 称量，在 100 °C 下烘干，然后采用 ND7-1L 型行星式球磨机充分混合 4 h。将混合粉末装入钢制模具中，单向压制成坯，压力为 50 MPa，

得到尺寸为 $d 95 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的圆柱压坯。将压坯放置于超重力场合成装置中，在离心加速度为 1200g (g 为重力加速度， 9.8 m/s^2) 时，以钨丝线圈通电加热方式引燃反应物料；待反应完成后，即可完成材料制备。

采用 Rigaku D/max 2550PC 型 X 射线衍射仪分析产物物相，采用 Quanta 400 型扫描电子显微镜观察产物的显微组织，并采用 Link ISIS-300 EDS 能谱仪分析产物微区成分。用电火花线切割技术加工试样，进行力学性能测试。采用 Archimedes 排水法测试产物的相对密度。在 CTM9100 型万能试验机上采用三点弯曲法测试产物抗弯强度。采用 HVS-50 型维氏硬度计测试产物硬度，压痕载荷为 196 N，保压时间为 15 s，预压压痕裂纹。采用 4XB-1 型 Olympus 显微镜测量压痕裂纹长度，用以计算产物断裂韧性 (K_{IC})，并根据式(1)^[16]计算：

$$K_{\text{IC}} = 0.0719(p/c^{1.5}) \quad (1)$$

式中： p 为压痕载荷，N； c 为压痕裂纹半长。

2 结果与分析

2.1 反应产物的物相分析

图 1 所示为超重力场反应熔铸所得产物的 XRD 谱。由图 1 可知，反应产物的 XRD 谱中仅含有 TiB_2 和 TiC 的衍射峰，且 TiB_2 的相对含量明显较高，这与材料设计成分一致。未发现反应物料 Ti 和 B_4C 的衍射峰，也未发现 TiB 与 Ti_3B_4 等相的衍射峰，说明在超重力场反应熔铸条件下， $(\text{Ti}+\text{B}_4\text{C})$ 反应全部转化为目标相 TiB_2 和 TiC 。

根据 Ti-B 二元相图^[17]，Ti-B 化合物存在 TiB_2 、 TiB 与 Ti_3B_4 这 3 种平衡相， TiB_2 相在热力学上最稳定。BRODKIN 等^[18]研究发现，Ti- B_4C 系统在低于 1600 °C 的反应温度范围内，首先在 Ti 与 B_4C 接触区域， β -Ti 与 B 原子反应生成 TiB 层，并随着 B 与 Ti 原子互扩散，靠近 B_4C 侧， TiB 进一步转化为 TiB_2 ，而在靠近 β -Ti 侧， TiB 进一步转化为 Ti_3B_4 ，且 Ti_3B_4 稳定存在，并成为室温平衡组织。吕维洁等^[19]利用 Ti- B_4C 自蔓延高温合成反应，经自耗电弧熔炼工艺原位合成制备了 TiB 和 TiC 增强的钛基复合材料。另外本课题组前期曾采用超重力场反应熔铸技术制备了 TiB_2 - TiC /Ti-6Al-4V 层状复合材料^[20]，在复合材料连接界面靠近陶瓷侧，仅存在 TiB_2 与 TiC ；而在靠近钛合金侧， TiB_2 的含量逐渐降低直至消失， TiB 开始出现。BRODKIN 等^[18]、吕维洁等^[19]以及本课题组^[20]的研究结果充分说

明 B 原子的浓度对 Ti-B 化合物存在形式影响较大。在本研究中, Ti 和 B₄C 粉末在反应前经充分球磨处理,且在超重力场的强制对流作用下^[8], B 与 C 原子扩散速率增大,降低了反应物之间的反应激活能,提高了反应速率, Ti 与 B₄C 按照化学计量比反应: $3\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow 2\text{TiB}_2 + \text{TiC}$, 生成了热力学更稳定的 TiB₂, 因而在本研究未发现 TiB 与 Ti₃B₄ 等相的出现。

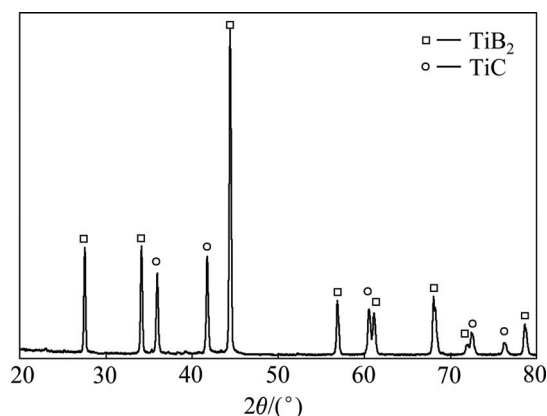


图1 反应产物的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of reaction product

2.2 反应产物组织结构分析

图2所示为反应产物的断口宏观形貌,可观察到产物呈现出金属光泽,组织较为致密。图3所示为反应产物的断口 FESEM 像,从图3可发现较少密度的孔洞,经测试其致密性为 93.2%。



图2 反应产物的断口照片

Fig. 2 Fracture photograph of reaction product

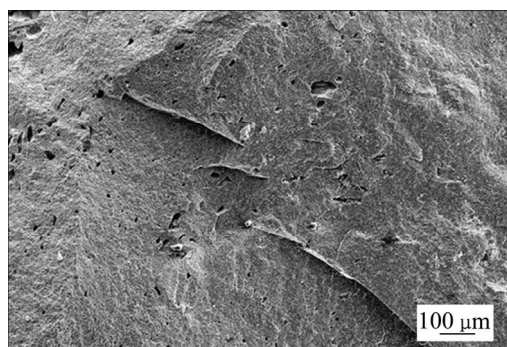


图3 反应产物断口的FESEM像

Fig. 3 FESEM image of reaction product fracture

通常无压燃烧合成(Ti+B₄C)工艺得到的 TiB₂-TiC 产物为疏松开裂状态,具有 40%~50%的残余空隙,要获取密实材料,往往需要对刚燃烧合成出的“热产物”直接施加外力,从而实现材料致密化,如 GOTMAN 等^[4]以 Ti+B₄C 混合粉末作为起始反应物料,采用反应热压烧结技术(RHP),在烧结压力为 150 MPa、烧结温度为 1000 °C 及烧结时间为 4 h 条件下,制备的 TiB₂-TiC 复合陶瓷的相对密度达到 95%。而 BHAUMIK 等^[6]以 Ti+B+C 混合粉末为起始反应物料,采用高压烧结技术(HPS),在更高的烧结压力 3 GPa、更高的烧结温度 2250 K 及烧结时间 300 s 条件下,制备的 TiB₂-TiC 复合陶瓷的相对密度达到 99%。然而,反应热压烧结技术与高压烧结技术对制备要求更为苛刻,成本较高,且制备产物尺寸较小,如 GOTMAN 等^[4]的制备产物尺寸为 18 mm×18 mm,而为了获得更高的压力, BHAUMIK 等^[6]制备产物尺寸仅为 10 mm×10 mm。在本研究中,直接采用球磨后(Ti+B₄C)混合粉进行超重力场反应熔铸,也得到较为致密的 TiB₂-TiC 复相陶瓷,且产物尺寸达到 d 95 mm×15 mm,这充分说明超重力场反应熔铸工艺具有潜在的实用价值。

图4所示为反应产物的 FESEM 像。由图4可以看出,所有样品的显微结构中均存在清晰的两种相,即深灰色和浅灰色两相。根据背散射电子像的衬度特点,原子序数大衬度反差小,反之衬度反差大,可以初步判定深灰色为 TiB₂,浅灰色为 TiC,而图4中的 EDS 分析结果也证实了上述结论。TiB₂ 晶粒呈柱状, TiC 晶粒不规则地分布于 TiB₂ 柱状晶间。TiB₂ 与 TiC 晶粒结合紧密, TiB₂ 晶粒特征尺寸(柱状晶厚度)平均值仅为 2 μm。图5和6所示为断口组织的 FESEM 像。由图5和6可观察到反应产物断口形貌粗糙不平,断口表面裸露出大量的 TiB₂ 片晶以及 TiB₂ 柱状晶拔出留下的规则痕迹。区别于烧结态 TiB₂-TiC 复相陶瓷,如王慧华等^[11]采用高能球磨结合无压烧结制备的 TiB₂-TiC 复合陶瓷,其在晶粒内部存在许多细小的气孔,本实验中所得的 TiB₂ 晶粒棱角分明,晶粒发育完善,内部缺陷少,从而呈现出典型的凝固态形貌。

2.3 反应产物力学性能分析

经测试,所得反应产物维氏显微硬度值为 21.4 GPa、维氏硬度为 17.6 GPa、抗弯强度为 258 MPa、断裂韧性为 4.6 MPa·m^{0.5}。对比于 GOTMAN 等^[4]制备的 TiB₂-TiC 复合陶瓷的力学性能(维氏显微硬度值为 20.6 GPa、维氏硬度为 15.1 GPa、抗弯强度为 190 MPa、断裂韧性为 5.9 MPa·m^{0.5}),本研究中所获得的材料具有

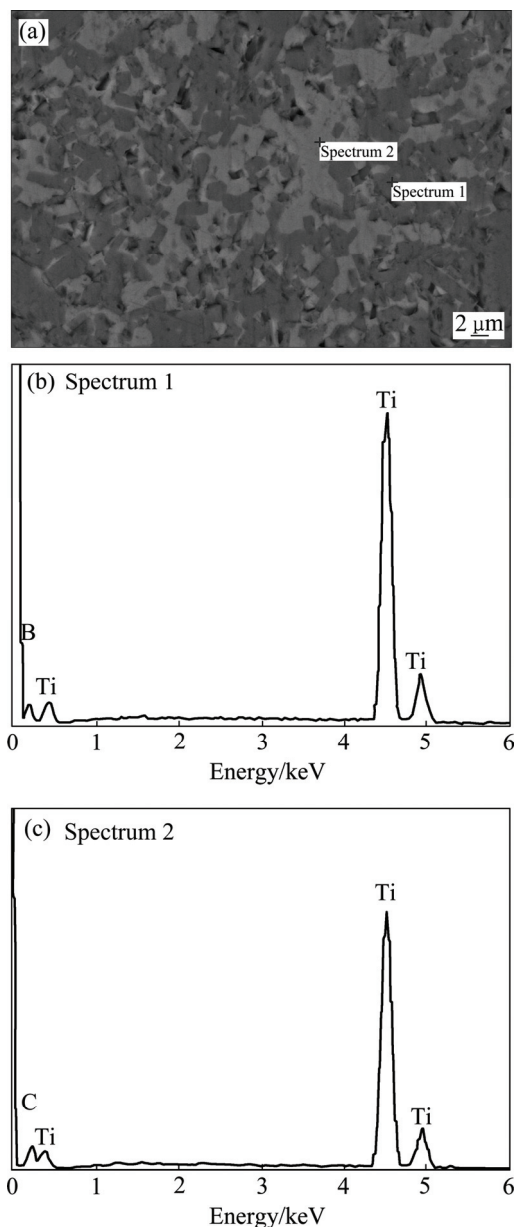


图 4 反应产物 FESEM 像和 EDS 谱

Fig. 4 FESEM image(a) and EDS spectra((b), (c)) of reaction products

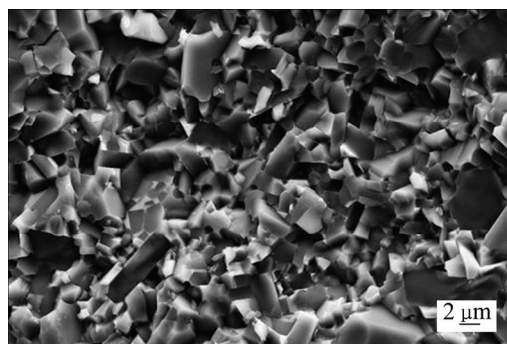


图 5 反应产物断口的 FESEM 像

Fig. 5 FESEM image of reaction product fracture

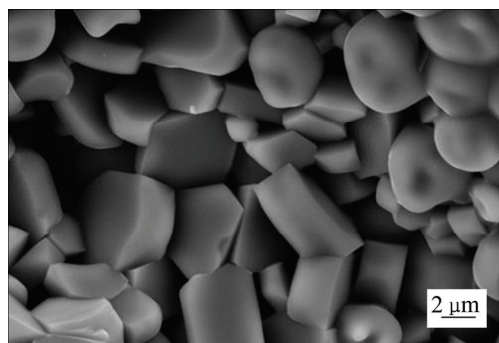


图 6 反应产物断口的 FESEM 放大像

Fig. 6 High-magnification FESEM image of reaction product fracture

更高的硬度和抗弯强度,说明断裂韧性值稍低,这可能是 GOTMAN 等^[4]与本研究采用的压痕断裂韧性公式不同的缘故。然而本研究所得反应产物的力学性能低于王慧华等^[11]的研究结果,这可能是由本研究所得反应产物材料的相对密度较低导致的。

2.4 反应产物形成机理分析

分析认为, (Ti+B₄C)粉末压坯在超重力场反应熔铸条件下, 其发生的主要反应可能如下:



首先, (Ti+B₄C)粉末压坯表层经钨丝加热, 在局部区域形成高温热点, 使 Ti 粉发生晶型转变, 并最终熔化(Ti 的熔点 1670 °C), 生成 Ti 熔液, 即发生反应(2), 随后 Ti 熔液铺展、润湿尺寸较小的 B₄C 颗粒表面, B₄C 颗粒由表层逐步分解并部分熔化, 分解出活性 B 和 C 原子^[21-22], 如反应(3)所示。分解出的 B 和 C 原子扩散至 Ti 熔液中, 根据 Ti-B₄C 相图^[4](见图 7), 在富 Ti 环境下 B 和 C 原子与 Ti 原子分别发生反应(4)和(5), 生成 TiB 和 TiC_{1-x} 晶核, 同时放出较高的热量, 反应(4)和(5)放热促使 B₄C 颗粒的进一步分解, Ti 熔液中[B]原子浓度进一步提高, 再根据 Ti-B₄C 相图, 此时 TiB 与 B 又将发生反应(6), 生成热力学更稳定的 TiB₂ 晶核并

进一步放出热量, 进而完成反应(7)。(Ti+B₄C)体系反应放出的热量预热燃烧波前沿未熔化的 Ti 粉, 从而使燃烧反应以自蔓延模式自发进行, 直至完成全部反应。根据 TiB_2 -TiC 相图^[14], 可知 TiB_2 与 TiC 在 2620 °C 左右发生共熔反应(8), 该温度低于(Ti+B₄C)体系的最高绝热燃烧温度 2920 °C, 从而加速 TiB_2 晶核与 TiC_{1-x} 晶核的熔化, 有利于获得大量液态中间产物。

前期研究已经证实^[6-7], 超重力场通过促进反应过程的热量传输、质量传输和动量传输进而加速反应进程, 同时辅以反应物料球磨预处理, 加速(Ti+B₄C)反应进程, 得到 Ti-B-C 熔体中间产物。另外, 考虑到以(Ti+B₄C)合成的 TiB_2 -TiC 偏离其共晶成分, 以及超重力场引发 Ti-B-C 熔体的强对流换热效应, 反应(7)可能难以彻底完成, 中间反应产物中存在未熔化的 TiB_2 晶核与 TiC_{1-x} 晶核。 Ti-B-C 熔体在快速冷却过程中将会以 TiB_2 晶核与 TiC_{1-x} 晶核为形核基面, 粗化长大。

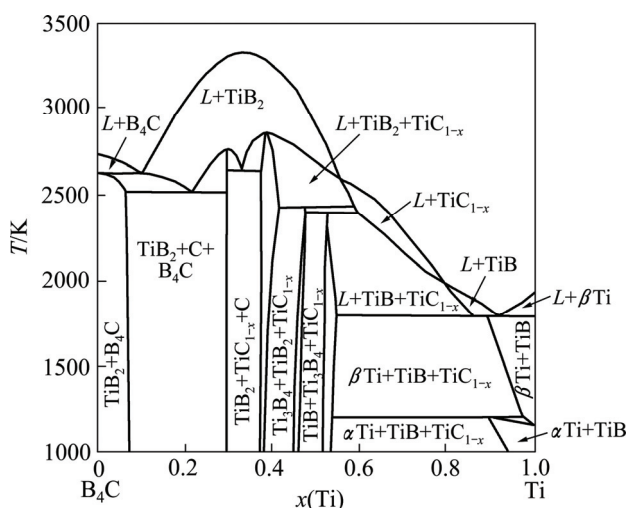


图 7 $\text{Ti-B}_4\text{C}$ 相图^[14]

Fig. 7 $\text{Ti-B}_4\text{C}$ phase diagram^[14]

TiB_2 与 TiC 的本征结构决定了晶体形貌。 TiB_2 具有 AlB_2 型结构, 在晶体学上各向异性。 TiB_2 晶核以小平面方式长大, 易发育成柱状晶, 且最终显露面为低指数基面 $\{0001\}$ 和柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 。而 TiC 具有 NaCl 型结构, 其晶体学上各向同性, 在生长过程中以非小平面方式发育成球状晶, 且由于 C 原子在 Ti-C-B 熔体中的扩散系数高于 B 原子的^[23], 具有更快的晶体生长速率; 而 TiB_2 则因其小平面生长方式, 其生长空间受到 TiC 晶粒的抑制, TiB_2 与 TiC 两相难以发生共生耦合生长, 并且也由于 TiC 在生长过程中快于 TiB_2 , 阻碍 TiB_2 柱状晶粗化, 因而 TiB_2 组织细密。

3 结论

1) 以 Ti 和 B_4C 粉末为原料, 通过超重力场反应熔铸可以制备 TiB_2 基复相陶瓷刀具材料。

2) 反应产物比较纯净, 仅有 TiB_2 与 TiC 两相。 TiB_2 晶粒呈柱状, TiC 晶粒分布于 TiB_2 晶粒间, 呈现出典型的凝固组织特征。

3) 反应产物维氏显微硬度值为 21.4 GPa, 维氏硬度为 17.6 GPa, 抗弯强度为 258 MPa, 断裂韧性为 4.6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 。

4) 超重力场促使 Ti-B₄C 在反应过程生成中, 形成大量 Ti-B-C 中间熔体, 进而以熔铸方式生成 TiB_2 基复相陶瓷。

REFERENCES

- [1] SONG J, HUANG C, LÜ M, ZOU B, WANG S, WANG J, AN J. Effects of TiC content and melt phase on microstructure and mechanical properties of ternary TiB_2 -based ceramic cutting tool materials[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 605: 137-143.
- [2] SONG J, HUANG C, ZOU B, LIU H, WANG J. Microstructure and mechanical properties of TiB_2 -TiC-WC composite ceramic tool materials[J]. Materials & Design, 2012, 36: 69-74.
- [3] ZHAO H, CHENG Y. Formation of TiB_2 -TiC composites by reactive sintering[J]. Ceramic International, 1999, 25: 353-358.
- [4] GOTMAN I, TRAVITZKY N A, GUTMANSA E Y. Dense in situ TiB_2 -TiN and TiB_2 -TiC ceramic matrix composites: Reactive synthesis and properties[J]. Materials Science Engineering A, 1998, 244: 127-137.
- [5] 孙培秋, 朱德贵, 蒋小松, 孙红亮, 夏兆辉. 原位合成 TiB_2 - $\text{TiC}_{0.8}$ -SiC 复相陶瓷的微观组织与性能研究[J]. 无机材料学报, 2013, 28(4): 363-368.
- [6] SUN Pei-qiu, ZHU De-gui, JIANG Xiao-song, SUN Hong-liang, XIA Zhao-hui. Research on microstructures and properties of in-situ synthesis of TiB_2 - $\text{TiC}_{0.8}$ -SiC multiphase ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(4): 363-368.
- [7] BHAUMIK S K, DIVAKAR C, SINGH A K, UPADHYAYA G S. Synthesis and sintering of TiB_2 and TiB_2 -TiC composite under high pressure[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 279: 275-281.
- [8] LIU G, LI J. High-gravity combustion synthesis: A fast and furnace-free way for preparing bulk ceramic materials[J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2013, 1: 134-142.
- [9] 潘传增, 张 龙, 赵忠民, 曲振生, 杨 权. 超重力下燃烧合成 TiB_2 -TiC 共晶复合陶瓷[J]. 复合材料学报, 2010, 27(1):

- 109–117.
- PAN Chuan-zeng, ZHANG Long, ZHAO Zhong-min, QU Zheng-sheng. TiB_2 -TiC eutectic composite ceramics prepared by combustion synthesis under high gravity[J]. *Acta Materialia Sinica*, 2010, 27(1): 109–117.
- [9] 谢继峰, 曹顺华, 张秀芳, 李文超. 反应烧结制备多孔 TiB_2 -TiC 复相陶瓷[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(8): 1468–1472.
- XIE Ji-feng, CAO Shun-hua, ZHANG Xiu-fang, LI Wen-chao. Preparation of porous TiB_2 -TiC multiphase ceramics by reactive sintering[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(8): 1468–1472.
- [10] WANG Yu-jin, PENG Hua-xin, YE Feng, ZHOU Yu. Effect of TiB_2 content on microstructure and mechanical properties of in-situ fabricated $\text{TiB}_2/\text{B}_4\text{C}$ composites[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21: 369–373.
- [11] 王慧华, 孙树臣, 王德永, 朱小平, 涂赣峰. 高能球磨结合无压烧结制备 TiB_2 -TiC 复相陶瓷[J]. *材料研究学报*, 2013, 27(5): 489–494.
- WANG Hui-hua, SUN Shu-chen, WANG De-yong, ZHU Xiao-ping, TU Gan-feng. Fabrication of TiB_2 -TiC multiphase ceramics via high energy ball milling and subsequent pressureless sintering[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2013, 27(5): 489–494.
- [12] KLINGER L, GOTMAN I, HORVITZ D. In situ processing of TiB_2 /TiC ceramic composites by thermal explosion under pressure: Experimental study and modelling[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 302: 92–99.
- [13] 崔洪芝, 张珊珊, 王晓彬, 赫庆坤, 宋 强. 等离子加热反应合成 TiB_2 - B_4C - $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ 复合材料研究[J]. *无机材料学报*, 2014, 29(4): 423–428.
- CUI Hong-zhi, ZHANG Shan-shan, WANG Xiao-bin, HE Qing-kun, SONG Qiang. TiB_2 - B_4C - $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ composite synthesized by plasma heating[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, 29(4): 423–428.
- [14] DUSCHANEK H, ROGL P, LUKAS H. A critical assessment and thermodynamic calculation of the boron-carbon-titanium (B-C-Ti) ternary system[J]. *J Phase Equilibria*, 1995, 16(1): 46–60.
- [15] GUSEV A I. Phase equilibria in the ternary system titanium-boron-carbon: the sections TiC_y - TiB_2 and B_4C_y - TiB_2 [J]. *J Solid State Chem*, 1997, 133: 205–210.
- [16] EVANS A G, WILSHAW T R. Quasi-static solid particle damage in brittle solids—I. Observations analysis and implications[J]. *Acta Metallurgica*, 1976, 24(10): 939–956.
- [17] MURRAY J L. Phase diagrams of binary titanium alloys[M]. Metals Park, Ohio: ASM International, 1987: 33–38.
- [18] BRODKIN D, KALIDINDI S, BARSOUM M. Microstructural evolution during transient plastic phase processing of titanium carbide-titanium boride composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79(7): 1945–1952.
- [19] 吕维洁, 张小农, 张 获, 吴人洁, 卞玉君, 方平伟. 原位合成 TiC 和 TiB 增强钛基复合材料的微观结构与力学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(2): 163–169.
- LÜ Wei-jie, ZHANG Xiao-nong, ZHANG Di, WU Ren-jie, BIAN Yu-jun, FANG Ping-wei. Microstructure and mechanical properties of in situ synthesized ($\text{TiB}+\text{TiC}$)/Ti matrix composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(2): 163–169.
- [20] 赵忠民, 张 龙, 王民权. 超重力场反应加工 TiB_2 基凝固陶瓷—Ti-6Al-4V 多尺度多层次复合研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42(S1): 383–387.
- ZHAO Zhong-min, ZHANG Long, WANG Min-quan. Multiscale and multilevel composite of solidified TiB_2 matrix ceramic to Ti-6Al-4V achieved by reaction processing in high-gravity field[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42(S1): 383–387.
- [21] ZOU B, SHEN P, JIANG Q. Dependence of the SHS reaction behavior and product on B_4C particle size in Al-Ti- B_4C and Al-TiO₂- B_4C systems[J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44: 499–504.
- [22] YANG Ya-feng, WANG Hui-yuan, LIANG Yun-hong, ZHAO Ru-yi, JIANG Qi-chuan. Fabrication of steel matrix composites locally reinforced with different ratios of TiC/TiB₂ particulates using SHS reactions of Ni-Ti- B_4C and Ni-Ti- B_4C -C systems during casting[J]. *Materials Science Engineering A*, 2007, 445/446: 398–404.

(编辑 龙怀中)