

# 等离子加热反应合成 $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C-Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ 复合材料研究

崔洪芝, 张珊珊, 王晓彬, 赫庆坤, 宋 强

(山东科技大学 材料科学与工程学院, 青岛 266590)

**摘 要:** 以  $\text{Ti}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$  和  $\text{Fe}$  粉为原料, 采用等离子束加热反应合成  $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C-Fe}_3(\text{C}, \text{B})$  复合材料, 并研究复合材料的物相、组织结构和显微硬度。结果表明: 反应生成物相主要有  $\text{TiB}_2$ 、 $\text{B}_4\text{C}$  以及  $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ 。由于等离子束的快速加热、冷却以及散热具有方向性, 板条状  $\text{TiB}_2$  晶粒沿散热最快的方向生长, 与白色的  $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$  相间分布, 未反应的  $\text{B}_4\text{C}$  被挤压在板条之间; 等离子束电流影响单位时间内输入试样的热量, 电流越大越有利于  $\text{TiB}_2$  的长大, 但降低复合材料硬度。

**关 键 词:**  $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C-Fe}_3(\text{C}, \text{B})$  复合材料; 等离子; 显微组织; 反应合成

中图分类号: TB333 文献标识码: A

## $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C-Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ Composite Synthesized by Plasma Heating

CUI Hong-Zhi, ZHANG Shan-Shan, WANG Xiao-Bin, HE Qing-Kun, SONG Qiang

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

**Abstract:**  $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C-Fe}_3(\text{C}, \text{B})$  composites were prepared by plasma heating synthesis with  $\text{Ti}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$  and  $\text{Fe}$  powders as raw materials. Effects of plasma current on phase composition, microstructure and hardness of the final composites were studied. The results show that the final composites are composed of  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C}$  and  $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ . Because of fast heating and cooling during the plasma heating synthesis and directional heat releasing, plate-like  $\text{TiB}_2$  grains grow along the fastest heat releasing direction.  $\text{TiB}_2$  plates and white  $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$  are alternating distribution while the unreacted  $\text{B}_4\text{C}$  grains are packed into gaps. Plasma current affects the heat which inputted into the sample in unit time. Hence, increasing current is conducive to the growth of  $\text{TiB}_2$ , but decrease the hardness of the composites.

**Key words:**  $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C-Fe}_3(\text{C}, \text{B})$  composite; plasma; microstructure; reaction synthesis

二硼化钛( $\text{TiB}_2$ )是由共价键和金属键组成的密排六方晶格的化合物, 其熔点高、密度低、硬度高、耐磨性好, 耐化学腐蚀和抗熔融金属侵蚀的能力强<sup>[1]</sup>, 可用于航空、汽车、工模具等领域的喷嘴、耐高温耐磨损涂层、刀具、拉丝模等<sup>[2-4]</sup>。

目前国内外制备  $\text{TiB}_2$  复合材料的方法主要有放电等离子烧结(SPS)<sup>[2]</sup>、激光熔覆技术<sup>[3]</sup>、热压烧结(HPS)<sup>[4-5]</sup>、自蔓延高温合成技术(SHS)<sup>[6]</sup>、自反应喷射成形技术<sup>[7]</sup>, 以及电场激活及压力辅助烧结法

(FAPAS)<sup>[8]</sup>等。传统的反应烧结、热压烧结、热等静压烧结等技术对时间及设备要求较高, 耗资巨大, 使  $\text{TiB}_2$  陶瓷的广泛应用受到限制。等离子束作为一种新型的高能粒子束, 能量密度与激光束相接近, 其芯部温度可达到  $10^4 \text{ K}$ , 但是其发生装置比激光装置简单得多<sup>[9-10]</sup>, 工件表面不需要黑化处理, 对环境也无特殊要求。等离子束具有束流能量集中、效率高、无三废排放、应用方式灵活和加热范围大等特点, 是一种比较理想的高温加热源。

收稿日期: 2013-07-25; 收到修改稿日期: 2013-09-07

基金项目: 国家自然科学基金(51072104, 51272141); 山东省“泰山学者”计划(ts20110828)

National Natural Science Foundation of China (51072104, 51272141); Taishan Scholars Project of Shandong Province (ts20110828)

作者简介: 崔洪芝(1965-), 女, 博士, 教授. E-mail: cuihongzhi1965@163.com

为了制备性能优异的硼化钛基金属陶瓷材料,可以添加适宜的金属粘结剂,金属相在烧结过程中熔化,形成金属液相,可增加反应物的接触面积,改善传质,还可以填充孔隙,这不仅能够密实材料、增加韧性<sup>[11]</sup>,而且能够改善二硼化钛的烧结性能,金属Fe、Co、Ni液相与TiB<sub>2</sub>陶瓷具有良好的润湿性,是首选的金属粘结剂<sup>[12]</sup>。傅正义等<sup>[13]</sup>使用Fe-Ni-Ti-Al作为助烧剂,通过热压烧结制备了TiB<sub>2</sub>基金属陶瓷材料,大大提高了其洛氏硬度和断裂韧性。Sanchez等<sup>[14]</sup>以Fe-Ni-Al为粘结相,制备了TiB<sub>2</sub>基复合材料,发现复合材料的强度和硬度都得到了大幅提升,并分析了金属体系对于裂纹在陶瓷内部扩展的桥接机制。Guo等<sup>[15]</sup>采用激光合金技术在钛合金上制备了TiB<sub>2</sub>/TiB/TiNx( $x=1, 0.3$ )/Ti复合材料涂层,该涂层使钛合金的耐磨性和显微硬度得到了大幅提高。Yang<sup>[16]</sup>、Zou<sup>[17]</sup>等分别在Ti-B<sub>4</sub>C体系中添加Ni、Al,获得了TiB<sub>2</sub>+TiC+Ni(Al)复合材料。

通过添加B<sub>4</sub>C 或其他硼化物、碳化物等材料,改善 TiB<sub>2</sub> 断裂韧性和烧结性能的研究引起了较多的重视。李长霞等<sup>[18]</sup>认为加入 B<sub>4</sub>C 可大大抑制 TiB<sub>2</sub> 晶粒的生长,断裂韧性也随之大为提高。Wang 等<sup>[19]</sup>采用热压烧结法制备 TiB<sub>2</sub>/B<sub>4</sub>C 复合材料,复合材料的韧性和弹性模量得到很大的改善。Fu 等<sup>[20]</sup>在制备 TiB<sub>2</sub> 耐磨铸造硼钢时添加 Fe<sub>2</sub>B, 提高了耐磨钢的抗拉强度、硬度以及冲击韧性。Wang 等<sup>[21]</sup>采用 PTA 技术制备了含 TiB<sub>2</sub>、FeB、Fe<sub>2</sub>B 以及 Fe<sub>3</sub>(C, B)的涂层,该涂层在高温条件下具有高耐磨强度。

本工作以Ti、B<sub>4</sub>C和Fe粉末为原料,利用等离子加热合成工艺制备了TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C-Fe<sub>3</sub>(C, B)复合材料,并分析其物相、组织结构以及形成机理。

## 1 实验方法

实验采用原料粉末为 Ti 粉(34~48  $\mu\text{m}$ ,  $\geq 99.7\%$ )、B<sub>4</sub>C 粉(7~10  $\mu\text{m}$ ,  $\geq 94\%$ )和Fe粉(74~89  $\mu\text{m}$ ,  $\geq 98.5\%$ )。Ti 粉颗粒比较圆整(图 1(a)), B<sub>4</sub>C 颗粒为不规则的多边形,有明显的棱角(图 1(b)); Fe 粉颗粒比较粗大且形状不统一(图 1(c))。

Ti、B<sub>4</sub>C 和 Fe 粉末按照摩尔配比为 3: 2: 2 称量,分别在 50℃下烘干,再用三维混合机混合 6 h。取混合粉末装入钢制模具中,单向加压成型,压力为 85 MPa,得到圆柱形粉末压坯,尺寸为  $\phi 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 。采用 DGR-5 型常压等离子处理设备(功率 10 kW)对坯体进行多次道扫描加热,等离子束电流为 50、60 和 70 A,扫描速度为 10 mm/s,压坯发生反应,最终合成复合材料。

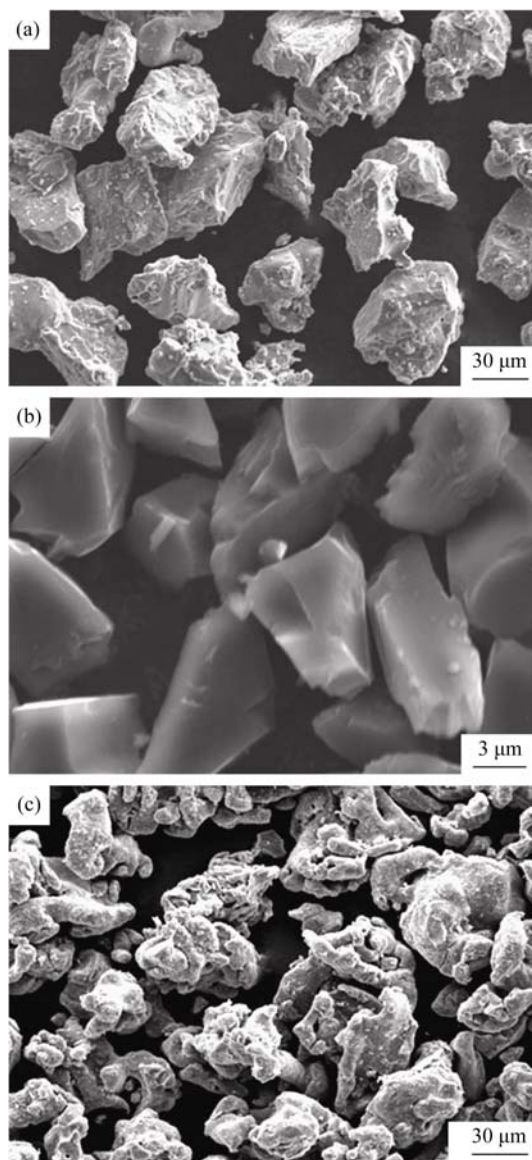


图 1 Ti 粉末(a)、B<sub>4</sub>C 粉末(b)和 Fe 粉末(c)的形貌照片  
Fig. 1 Morphologies of reactant (a) Ti powders, (b) B<sub>4</sub>C powders and (c) Fe powders

将部分反应产物研磨成粉末,用于物相分析;选择部分样品经过镶嵌、打磨、抛光后,用氢氟酸腐蚀,再用 KYKY-2800B 型扫描电子显微镜(SEM)、JXA-8230 型电子探针(EPMA)分析样品的显微组织及成分分布;利用 FM-700, 型显微硬度计测试试样显微硬度,载荷为 100 gf 保压时间为 15 s。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 反应产物物相分析

图 2 为 不同等离子束电流生成试样的 XRD 图谱,从图 2 可以观察到,反应产物主要有 TiB<sub>2</sub>、B<sub>4</sub>C、Fe<sub>3</sub>(C, B),同时含有极少量的 FeB。等离子加热电流的改变没有影响物相种类,但改变物相的相对含

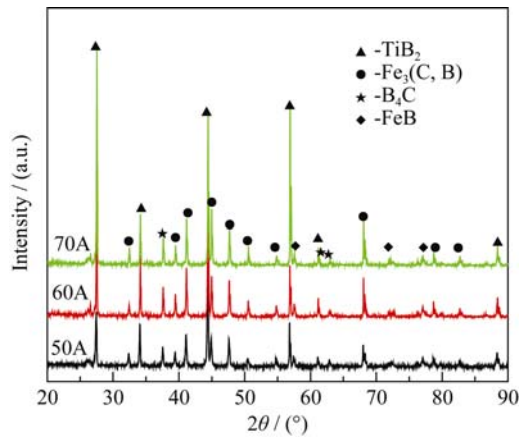


图 2 不同等离子束电流生成试样的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of products prepared at different plasma currents

量, 随着电流增大, 物相  $\text{TiB}_2$  的衍射峰明显增强, 而  $\text{B}_4\text{C}$  衍射峰减弱, 这表明  $\text{TiB}_2$  在复合材料中的相对含量随着电流的增大而增多, 而  $\text{B}_4\text{C}$  则相反。

2.2 反应产物组织结构分析

图 3 为试样的微观组织形貌, 由图 3(a)~(c)可以观察到大量深灰色板条状组织, 板条长度约  $80\sim 100\ \mu\text{m}$ , 按照一定的位向分布排列, 板条之间有一定的小角度位向差; 在深灰色板条之间分布着灰白色组织, 呈断续块状和连续细条状。随着电流增大, 深灰色板条变宽, 宽度由  $10\ \mu\text{m}$  增加到  $20\ \mu\text{m}$ 。深灰色板

条和灰白色组织相间分布, 两者结合更加紧密, 灰白色组织像被挤压在深灰色组织之间。另外, 图 3 中还可以观察到一定量的黑色物相, 分布在深灰色板条状和灰白色块状相之间, 三者结合紧密。

对上述试样进行 EDS 成分分析, 成分点如图 4。深灰色板状组织(A)主要成分为 Ti、B, 结合 XRD 分析结果, 可以判断这种组织为  $\text{TiB}_2$ ; 黑色无规则组织(B)中主要成分 B、C, 结合 XRD 分析结果可判定其为  $\text{B}_4\text{C}$ 。白色组织(C)主要包含 B、Fe 和 C 元素, 根据 XRD 分析可以推断此相为  $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ , 明显可见各相之间结合良好, 在接合处没有孔隙。

表 1 为不同等离子束电流加热合成试样中各物相的显微硬度, 等离子电流为 70 A、60 A 和 50 A 时  $\text{TiB}_2$  相的显微硬度分别为 2179.36 HV、2562.44 HV 和 2684.76 HV, 显微硬度随电流的增大而降低。等离子电流为 70 A 时生成的  $\text{TiB}_2$  板条明显比 60 A 和 50 A 时生成的  $\text{TiB}_2$  组织粗大(图 3)。这是因为在扫描速度一定时, 电流越大, 单位时间内输入试样的热量越多, 反应物坯体的熔化及生成物相的生长越充分, 冷却凝固时  $\text{TiB}_2$  形核生长为较粗大的晶粒, 显微硬度相对较低。反之电流越小, 单位时间内输入坯体的热量越少, 坯体中的熔化区及热影响区减少。等离子扫描过后, 坯体冷却速度快,  $\text{TiB}_2$  形核长大成为细小的晶粒, 显微硬度较高。

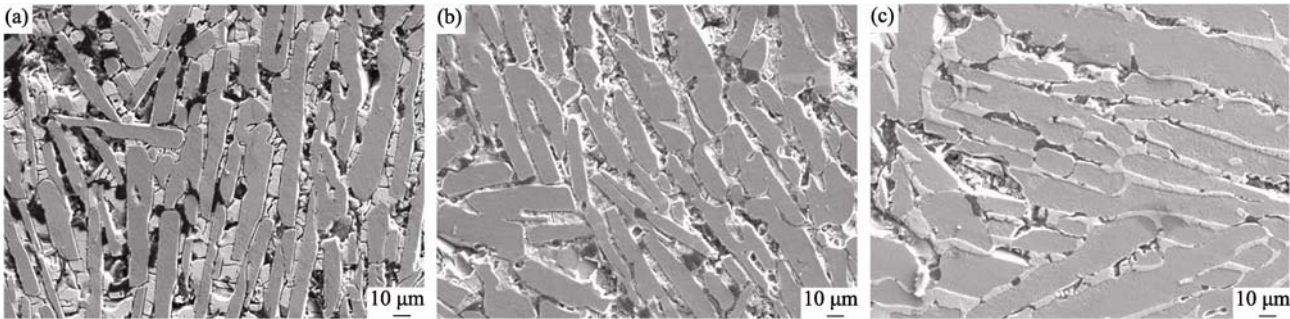
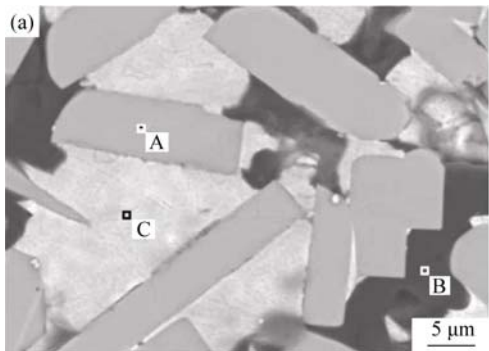


图 3 不同等离子束电流加热合成试样微观组织的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM images of products prepared at plasma currents of 50 A (a), 60 A (b) and 70 A (c)



EDS analyses/at%			
Elements	A	B	C
B	70.69	79.10	50.25
C	0	29.90	12.48
Ti	28.75	0	0
Fe	0	0	37.27

图 4 等离子电流为 70 A 加热合成试样的微观组织形貌照片以及 EDS 分析结果  
Fig. 4 SEM image of product prepared at plasma current of 70 A and the corresponding EDS analyse results



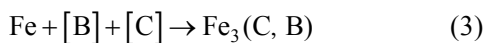
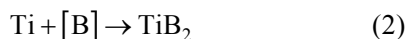
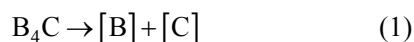
表 1 不同电流下制备的试样中各物相的显微硬度

Table 1 Hardness of the phases in the product prepared at different plasma currents

Plasma current / A	TiB <sub>2</sub> / HV	B <sub>4</sub> C / HV	Fe <sub>3</sub> (C, B) / HV
50	2684.76	2656.90	1018.15
60	2562.44	2604.84	1098.33
70	2179.36	1826.46	985.39

### 3 分析与讨论

等离子加热 Ti、B<sub>4</sub>C 和 Fe 粉压坯时, 发生的主要反应如下:



等离子束温度高达 10000 K, 坯体内加热区瞬间反应、熔化, 等离子束移走后, 坯体随即冷却凝固。图 5 为等离子加热反应及微观组织形成过程示意图。在 Ti、B<sub>4</sub>C 和 Fe 粉末组成的坯体中(见图 5(a)), Fe、Ti 熔点低, 首先熔化, 见图 5(b)。因此在反应开始即有 Fe、Ti 液相分布在 B<sub>4</sub>C 颗粒周围, 随着等离子束的持续加热, B<sub>4</sub>C 颗粒由表层逐步分解并部分熔化, 分解出活性原子[B]和[C]<sup>[22]</sup>。在上述反应中, 反应(2)即 Ti 与 B 的反应驱动力最大, TiB<sub>2</sub> 将优先生成, 且因 TiB<sub>2</sub> 熔点(3193K)高于 B<sub>4</sub>C 和 Fe<sub>3</sub>(C, B), 冷却时 TiB<sub>2</sub> 最先在未分解的 B<sub>4</sub>C 表层以及 Fe、Ti 液体中的杂质处形核, 并沿着散热最快的方向生长, 见图 5(c, d)。

TiB<sub>2</sub> 晶体的形态种类较多, 有正六方体、六棱柱体和棒条状<sup>[23]</sup>。本研究生成的 TiB<sub>2</sub> 呈板条状, 且具有一定的位向, 形态类似于沿着 TiB<sub>2</sub> 六方晶格上的 c 轴(柱状轴)方向延伸<sup>[24]</sup>。

在冷却速度相同时, TiB<sub>2</sub> 颗粒的尺寸、形态与生长空间和 Ti、B 源是否充分有关<sup>[23]</sup>。等离子扫描加热时, TiB<sub>2</sub> 晶核处于 Ti 和 B<sub>4</sub>C 的包围中, 充足的 Ti 源和 B<sub>4</sub>C 随时分解提供的 B 源, 有利于 TiB<sub>2</sub> 晶粒沿着散热最快的方向迅速长大。随着 TiB<sub>2</sub> 晶粒的长大, 剩余的 B<sub>4</sub>C 被推挤在 TiB<sub>2</sub> 板条之间, 如图 5(e)。因为等离子束的快速扫描加热与冷却, 对 TiB<sub>2</sub> 的形成提供很大的过冷度和极高的形核率, 故 TiB<sub>2</sub> 迅速生长成为细长的板条状。

由于板状 TiB<sub>2</sub> 的显露面为柱面 {10 $\bar{1}$ 0} 和基面 (0001)<sup>[25]</sup>, 板条状 TiB<sub>2</sub> 在三维空间堆积时, 其接触面可以是位于其六个柱面及上下基面中的任何一个晶面。在 TiB<sub>2</sub> 聚集区, 尺寸约 1~5  $\mu\text{m}$  的 TiB<sub>2</sub> 棒条

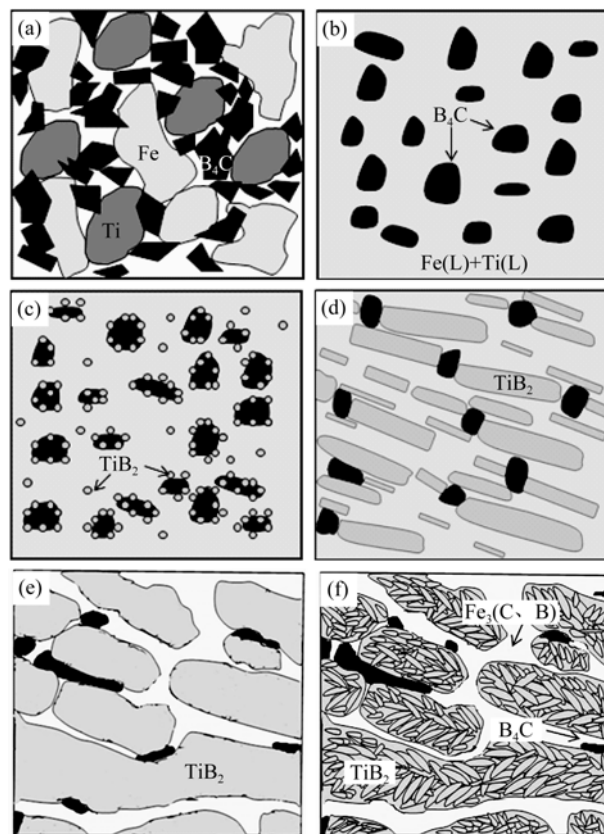


图 5 等离子加热反应及微观组织形成过程示意图

Fig. 5 Schematic diagram of reaction process and microstructure formation by plasma heating

(a) Schematic diagram of reactant; (b) Fe, Ti melting and the decomposition of B<sub>4</sub>C; (c) Nucleating of TiB<sub>2</sub>; (d) Directional growth of TiB<sub>2</sub>; (e) Well growth of TiB<sub>2</sub>; (f) Precipitation of the needle-like TiB<sub>2</sub>

以束状或者有一定位向差的针叶状堆积在一起, 成为板条状的 TiB<sub>2</sub> 灰色组织(如图 3(c))。电流越大, TiB<sub>2</sub> 晶粒长大越充分, 束状或者针叶状堆积形态越明显。图 6 是等离子束电流为 70 A 合成试样的形貌, 由图 6(a)可见, 黑色 B<sub>4</sub>C 分布在灰色的 TiB<sub>2</sub> 板条之间, 而图 6(b)是板条 TiB<sub>2</sub> 放大的微观组织结构, 明显可以看出在板状物内有类似针叶状或者棒状的亚结构, 而且这些针叶之间有的基本平行成束状, 有的呈现有一定的位向差的针叶状, 更好地证明了上面的分析。这与文献[26]得出的对于 AlB<sub>2</sub> 晶体结构的过渡金属硼化物(TiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、HfB<sub>2</sub>), 在高温下板条状的晶粒更稳定而趋向于生成结论一致。

实验采用的 Fe、Ti、B<sub>4</sub>C 粉末摩尔配比为 3: 2: 2, 相对于 Ti、B 源相对充足, 因此所有的 Ti 都用于合成 TiB<sub>2</sub>。B<sub>4</sub>C 的熔点为 2743 K, 在 3290~2743 K 冷却温度区间, B<sub>4</sub>C 继续向 Fe 溶液中提供 B 源和 C 源。根据文献[27], 在研究 Fe-B-C 体系中, B/C 不同摩尔配比影响合金相的组成, 当 B/C 摩尔配比小于 1 时合成共晶相为 Fe<sub>3</sub>(C, B)而非 Fe<sub>2</sub>(B, C)。同时 Fe

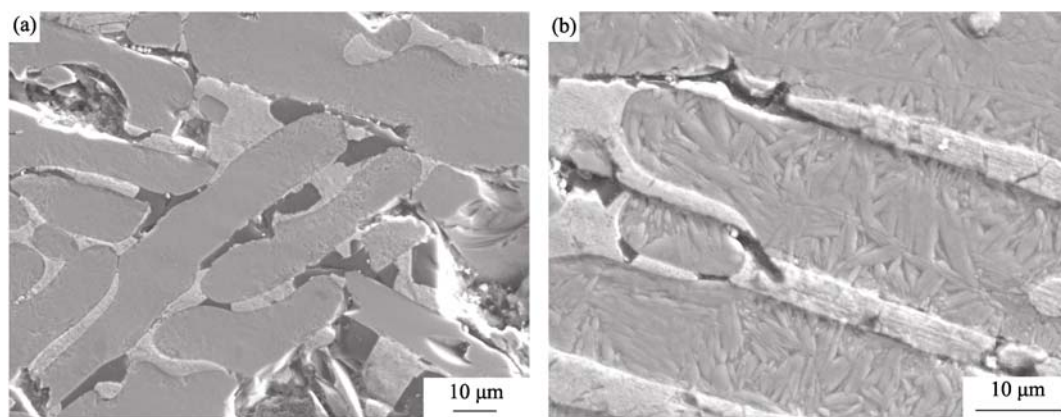


图6 等离子电流为70 A时制备试样的不同放大倍率的微观组织形貌  
Fig. 6 Different magnification SEM images of products prepared at plasma current of 70 A

与B、C的反应驱动力相对差别不大,且液相中的C源比较充足,因此合金凝固时合成 $\text{Fe}_3\text{C}$ ,而B又置换出一部分C固溶在 $\text{Fe}_3\text{C}$ 中形成 $\text{Fe}_3(\text{C, B})$ 。随着 $\text{TiB}_2$ 沿着散热最快的方向聚集、生长, $\text{Fe}_3(\text{C, B})$ 只能在 $\text{TiB}_2$ 板条之间的空间生长;而未分解的 $\text{B}_4\text{C}$ 颗粒因在高温下具有一定的塑性,因为 $\text{Fe}_3(\text{C, B})$ 和 $\text{TiB}_2$ 而被挤压,最终与 $\text{Fe}_3(\text{C, B})$ 一起分布在 $\text{TiB}_2$ 板条之间。 $\text{B}_4\text{C}$ 的存在能够提高复合材料的致密度和韧性<sup>[19]</sup>。图3(a)、3(b)中灰色板状的 $\text{TiB}_2$ 聚集区中未看出细小的板状 $\text{TiB}_2$ ,可能是因为较小的等离子电流加热时, $\text{TiB}_2$ 未及长大,低倍下难以观察到。

## 4 结论

1) 以Ti、 $\text{B}_4\text{C}$ 和Fe粉为原料,在等离子束流扫描加热作用下发生合成 $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C-Fe}_3(\text{C, B})$ 复合材料的反应,反应产物中的主要物相 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ ,以及 $\text{Fe}_3(\text{C, B})$ ,同时含有极少量的FeB。

2) 由于等离子束的快速加热、冷却造成的极大过冷度及散热的方向性,使得 $\text{TiB}_2$ 基复合材料中 $\text{TiB}_2$ 的分布呈现相互平行的板条状。 $\text{TiB}_2$ 板条由成束状或者一定位向差的针叶细小 $\text{TiB}_2$ 晶粒堆积组成。 $\text{Fe}_3(\text{C, B})$ 相与 $\text{TiB}_2$ 板条相间分布,未分解的 $\text{B}_4\text{C}$ 颗粒被挤压在 $\text{TiB}_2$ 和 $\text{Fe}_3(\text{C, B})$ 白色相之间,提高了复合材料的致密度。

3) 等离子束电流影响单位时间内输入试样的热量,电流越大,反应物坯体的熔化及生成物相的生长都越充分,冷却凝固时 $\text{TiB}_2$ 针叶以及由针叶堆积而形成的板条越发达;反之电流越小,组织越细小,硬度越高。

## 参考文献:

- [1] GUO FENG, LI LI-JIAN. Research-development progress and prospect on  $\text{TiB}_2$  based ceramic materials. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2009, **14**(5): 285–289.
- [2] LI B H, LIU Y, LI J, *et al.* Fabrication of *in situ*  $\text{TiB}_2\text{-TiC}$  reinforced steel matrix composites by spark plasma sintering. *Powder Metallurgy*, 2011, **54**(3): 222–224.
- [3] DU B S, ZOU Z D, WANG X H, *et al.* *In situ* synthesis of  $\text{TiB}_2/\text{Fe}$  composite coating by laser cladding. *Materials Letters*, 2008, **62**(4/5): 689–691.
- [4] SUN PEI-QIU, ZHU DE GUI, JIANG XIAO-SONG, *et al.* Research on microstructures and properties of *in-situ* synthesis of  $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$  multiphase ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(4): 363–368.
- [5] ZHANG G J, JIN Z Z, YUE X M.  $\text{TiN-TiB}_2$  composite prepared by reactive hot pressing and effects of Ni addition. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**(10): 2831–2833.
- [6] DEORSOLA F A, ATIAS ADRIAN I C, ORTIGOZA VILLALBA G A, *et al.* Nanostructured  $\text{TiC-TiB}_2$  composites obtained by adding carbon nanotubes into the self-propagating high-temperature synthesis process. *Materials Research Bulletin*, 2011, **46**(7): 995–999.
- [7] LIU HONG-WEI, WANG JIAN JIANG, MA SHI NING, *et al.* Influence of aluminum on structure and properties of self-reactive spray formed preforms. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(7): 715–720.
- [8] LIU WEN, MIAO YANG, CHEN SHAO PING, *et al.* Preparation and characterization of  $\text{AlMgB}_{14}\text{-TiB}_2$  composite by field-activated and pressure-assisted synthesis. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(4): 369–374.
- [9] CUI HONG-ZHI, XIAO CHENG ZHU, SUN JIN QUAN, *et al.* Microstructure and properties of AZ91D magnesium alloy

- remelted by plasma beam. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, **22**(4): 1000–1005.
- [10] VLADKOVA T G, KERANOV I L, DINEFF P D, *et al.* Plasma based Ar<sup>+</sup> beam assisted poly(dimethylsiloxane)surface modification. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2005, **236**(1–4): 552–562.
- [11] ZOU B, HUANG C Z, SONG J P, *et al.* Mechanical properties and microstructure of TiB<sub>2</sub>-TiC composite ceramic cutting tool material. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, **35**: 1–9.
- [12] BARANDIKA M G, SANCHEZ J M, CASTRO F. New developments of TiB<sub>2</sub>-based hard metals. *Metal Powder Report*, 1994, **49**(2): 10–12.
- [13] MIAO MING QING, FU ZHENG YI, ZHANG JIN YONG, *et al.* Micro-structure and mechanical properties of TiB<sub>2</sub> cermet. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2005, **22**(1): 64–67.
- [14] SANCHEZ J M, AZCONA I, CASTRO F. Mechanical properties of titanium diboride based cermets. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**(1): 9–14.
- [15] GUO C, CHEN J M, ZHOU J S, *et al.* Microstructure and tribological properties of TiB<sub>2</sub>/TiB/TiN<sub>x</sub>( $x=1, 0.3$ )/Ti composite coating produced on pure Ti by laser surface alloying. *Rare Metal Material and Engineering*, 2012, **41**(S1): 334–349.
- [16] YANG Y F, WANG H Y, ZHAO R Y, *et al.* Effect of Ni content on the reaction behaviors of self-propagating high-temperature synthesis in the Ni-Ti-B<sub>4</sub>C system. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2008, **26**: 77–83.
- [17] ZOU B L, SHEN P, JING Q C. Dependence of the SHS reaction behavior and product on B<sub>4</sub>C particle size in Al-Ti-B<sub>4</sub>C and Al-TiO<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C systems. *Materials Research Bulletin*, 2009, **44**(3/4/5): 499–504.
- [18] LI CHANG XIA, SUN JUN LONG. Effect of *in-situ* formed TiB<sub>2</sub> on mechanical properties and microstructure of B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub> ceramic composites. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2010, **31**(7): 34–39.
- [19] WANG Y J, PENG H X, YE F, *et al.* Effect of TiB<sub>2</sub> content on microstructure and mechanical properties of *in-situ* fabricated TiB<sub>2</sub>/B<sub>4</sub>C composites. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2011, **21**(2): 369–373.
- [20] FU H G, FU D M, XING J D. Investigations on the cast boron steel guide roller and its application in steel wire-rod mill. *Materials and Manufacturing Processes*, 2008, **23**(2): 124–130.
- [21] WANG X, SHUN H L, LI C G, *et al.* The performances of TiB<sub>2</sub>-contained iron-based coatings at high temperature. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **201**(6): 2500–2504.
- [22] LI B, LIU Y. Rapid synthesis of TiB<sub>2</sub>/Fe composite *in situ* by spark plasma sintering. *J. Mater. Sci.*, 2009, **44**(14): 3909–3912.
- [23] CAO LI LI, CUI HONG ZHI, WU JIE, *et al.* Microstructure of (TiB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/NiAl composite prepared by *in-situ* reaction synthesis. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, **22**(10): 2790–2796.
- [24] MOGILEVSKY P, WERNER A, DUDEK H J. Application of diffusion barriers in composite materials. *Materials Science and Engineering*, 1998, **242**(1): 235–247.
- [25] GAO WEN LI, ZHANG HU, HE JIAN PING, *et al.* Growth characteristic of the cruciform of TiB<sub>2</sub> needles. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2003, **32**(3): 179–182.
- [26] ZOU J, SUN S K, ZHANG G J, *et al.* Chemical reaction, anisotropic grain growth and sintering mechanisms of self-reinforced ZrB<sub>2</sub>-SiC doped with WC. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**(5): 1575–1583.
- [27] HANS B, ANASTASIA S, ARNE R, *et al.* Wear protection by Fe-B-C hard phases. *Steel Research Int.*, 2011, **82**(7): 786–794.