

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2019.04.006

真空碳热还原直接制备铁/碳化钛复合粉体和陶瓷

吴柯汉, 张国华, 周国治

(北京科技大学 钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083)

摘要:传统生产碳化钛系钢结硬质合金的方法是将金属钢粉和 TiC 粉机械混合后压块烧结成型。该方法原料成本高,且 TiC 粉表面极易氧化,使得后续的粉末冶金过程中 TiC 表面与 Fe 的接触变差,不能紧密黏结在一起,严重影响最终产物的材料性能和纯度。实验采用 TiO₂ 粉、石墨粉和还原铁粉作为原料,通过真空碳热还原直接制备出 Fe-TiC 复合粉体,作为生产 TiC 系钢结硬质合金的原料。该方法成功避免了 TiC 粉表面氧化的问题,且原料成本低,产品纯度高,制得的陶瓷性能优良。研究发现,随着原料中碳配比的增加,最终得到的陶瓷产物硬度逐渐降低,而其弯曲强度先升高后降低。同时发现使用 Ti 粉作为烧结添加剂有助于增强产品的硬度及弯曲强度。最终产品的硬度为 1 191.7 HV(11.7 GPa),弯曲强度为 1 776 MPa;其制备工艺为:原料配比 TiO₂:C:Fe=20:8.6:15,温度 1 400 °C,烧结时长 6 h,并加入质量分数为 1% 的 Ti 粉作为添加剂。

关键词:碳化钛;复合材料;碳热还原;真空

中图分类号:TF450

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2019)04-049-07

Direct preparation of Fe-TiC composite powders and its ceramics by vacuum carbothermal reduction

WU Kehan, ZHANG Guohua, CHOU Kuochih

(State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China)

Abstract: In traditional route to produce TiC-type steel-bonded carbides, steel powder and TiC powder are mixed mechanically and sintered after pressing. The cost of the raw materials in this method is high, and the surface of TiC powder is easily oxidized which makes the wettability between TiC and Fe terrible in following powder metallurgy process. The terrible wettability makes it difficult for Fe to combine tightly with TiC, seriously affecting the properties and purity of the product. The present experiment uses titanium dioxide powder, graphite powder and reduced iron powder to produce Fe-TiC composite powder by vacuum carbothermal reduction firstly, and then the composite powder is used to produce TiC-type steel-bonded carbides. This route successfully avoids the surface oxidation of TiC powder and has the advantages of low cost of materials, high purity of the products and excellent properties of the prepared ceramics. The

收稿日期:2019-01-14

基金项目:中国科协青年人才托举工程项目(2015QNRC001)。

Supported by the Young Elite Scientists Sponsorship Program by CAST(2015QNRC001).

作者简介:吴柯汉(1993—),男,北京科技大学博士研究生,主要从事含钛硬质合金方向的生产与研究,(E-mail) wukehan2@163.com。

通讯作者:张国华,男,北京科技大学教授,博士生导师,主要从事钨、钼、钒、钛等难熔金属提取以及冶金熔体物理化学研究,(E-mail) ghzhang0914@ustb.edu.cn。

results indicate that, with the increase of carbon ratio in the raw materials, the hardness of the product decreases while the bending strength increases firstly and then decreases. Besides, the addition of Ti powder enhances the hardness and bending strength of products. The optimal product with a hardness of 11.7 GPa and a bending strength of 1 776 MPa is obtained when the raw material ratio $\text{TiO}_2 : \text{C} : \text{Fe}$ is 20: 8.6: 15, temperature is 1 400 °C and holding time is 6 h with Ti powder of a mass fraction of 1% as the additive.

Keywords: titanium carbide; composite; carbothermal reduction; vacuum

近年来陶瓷金属复合材料因其优异的耐磨性和硬度,以及优异的比模量和强度而成为当前研究的热点。钢结硬质合金最早出现于 20 世纪 60 年代初,是一种兼有钢和碳化物特性的创新型陶瓷金属复合材料^[1]。在各种碳化物中,碳化钛具有 NaCl 型立方晶系结构,晶胞参数是 0.432 7 nm,空间群为 Fm3m,其物理性能具有高熔点(3 067 °C)、高硬度(29 ~ 34 GPa)、耐磨、耐腐蚀的特点,同时还具有良好的导热性($1\ 637\ \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、导电性($3 \times 10^7\ \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)和化学稳定性,是一种很有前途的金属陶瓷增强材料^[2-3]。且在已知的钢结硬质合金中,Fe-TiC 之间具有相当优异的润湿性能,因此 Fe-TiC 复合材料是一种很有前途的金属陶瓷复合材料^[4]。

Fe-TiC 复合粉体是具有金属光泽的灰色粉末,具有很高的熔点和硬度、良好的热稳定性和机械稳定性、极好的耐腐蚀性等优点^[5]。研究表明 Fe-TiC 复合材料在高浓度 SO_2 和 SiO_2 细颗粒气流中的耐高温冲蚀磨损性能优于 Co 基高温合金^[6];利用真空溅射技术在掘进机截齿表面形成 Fe-TiC 复合材料涂层,可使掘进机截齿寿命提高 3~5 倍^[7]。同时,Fe-TiC 复合粉体应用于铸铁部件表面,能大大提升其耐磨性能^[8-9]。因此 Fe-TiC 复合粉体正引起国内外学者的广泛关注。

Fe-TiC 复合粉体的合成方法有:原位合成法、自蔓延高温合成法、热喷涂法、熔铸法等^[10-15]。目前 TiC 系钢结硬质合金的传统生产制备方法为粉末冶金法。该法是将固态黏结相金属钢粉和增强颗粒 TiC 粉机械混合后,在一定的温度和压力下压制,烧结成型^[16]。然而,TiC 粉价格比较高,且容易氧化,在其表面形成一层氧化物薄膜,使得后续的粉末冶金过程中 TiC 表面与 Fe 的接触变差,不能紧密黏结在一起,严重影响最终产物的材料性能和纯度^[17-19]。

本研究提出了直接制备 Fe-TiC 复合粉体,直接作为 TiC 系钢结硬质合金的原料。在直接制备出来的 Fe-TiC 复合粉体中,TiC 表面与 Fe 紧密黏结在一起,同时由于 Fe 相保护 TiC,使得 TiC 不被氧化。由 Fe-TiC 复合粉体直接作为原料,通过粉末冶金的方式制备出来的 TiC 系钢结硬质合金,将不会出现 TiC 表面与 Fe 的接触变差之类的问题,大大提高了最终产物的材料性能和纯度。

同时采用真空的手段,不仅促进了碳热还原反应的进行,降低了还原所需的温度,同时能使碳热还原过程中的气体产物主要为 CO 气体,方便通过物料平衡进行配料。

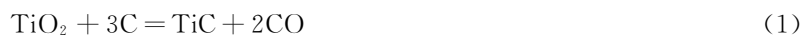
1 实验方法

1.1 实验原料

实验使用二氧化钛粉末(质量分数 $\geq 98\%$)、石墨粉(质量分数 $\geq 99.85\%$)及还原铁粉(质量分数 $\geq 98\%$)为原料直接合成 Fe-TiC 复合粉体。

1.2 真空碳热还原制备 Fe-TiC 复合粉体

根据反应式(1),取最终反应得到的 TiC/Fe 质量比为 1:1。可以预设 $\text{TiO}_2 : \text{C} : \text{Fe}$ 原料质量配比为 20: 9: 15。图 1 为 Ti-C 二元相图,使用 FactSage 7.0 软件中 SGTE 2014 alloy 数据库画出。从图 1 可以看出,由于 TiC 是一种亚化学计量单位的连续固溶体,C 与 Ti 的原子比范围应为 0.49~0.95^[20]。为了使产物中游离碳更少,应该减少原料中碳的比例,因此将 $\text{TiO}_2 : \text{C} : \text{Fe}$ 原料质量比定为 20: 8.5: 15、20: 8.6: 15、20: 8.7: 15、20: 8.8: 15。



在室温下,将样品混合后放入管式硅钼电炉中,待炉中真空度提高至设定值,以 5 °C/min 速率使温度升

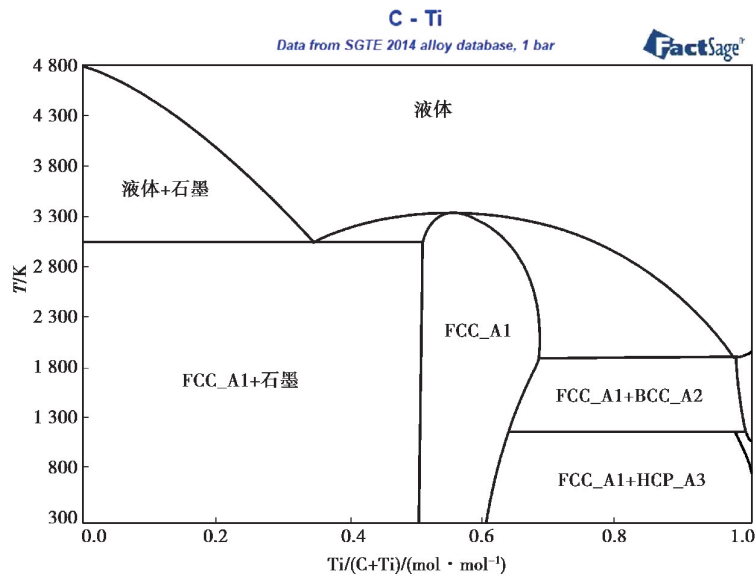


图 1 Ti-C 二元相图

Fig. 1 Ti-C binary phase diagram

至 1 400 °C,保温 2 h 后,将样品温度以 5 °C/min 速率降至室温。真空碳热还原过程中,电炉中的真空度保持不变。具体实验参数如表 1 所示。

表 1 碳热还原实验条件

Table 1 Experimental conditions of carbothermal reduction

组别	TiO ₂ :C:Fe	温度/°C	压强/Pa	气氛	添加剂钛粉质量分数/%
1	20:8.5:15	1 400	10	空气	0
2	20:8.6:15	1 400	10	空气	0
3	20:8.7:15	1 400	10	空气	0
4	20:8.8:15	1 400	10	空气	0
5	20:8.5:15	1 400	10	空气	1
6	20:8.6:15	1 400	10	空气	1
7	20:8.7:15	1 400	10	空气	1
8	20:8.8:15	1 400	10	空气	1

1.3 真空烧结制备 Fe-TiC 复合陶瓷

将真空还原得到的 Fe-TiC 复合粉体放入行星式球磨机中进行球磨混料。球磨过程中球料比为 20:1,球磨机转速为 580 r/min,球磨时间为 8 h。取 5 g 球磨后的复合粉体滴加 0.18 g 的 PVA 溶液,利用不锈钢模具在 308 MPa 压力下保压 5 min,得到直径 18 mm、厚度约为 4 mm 的圆柱体。将圆柱体放入氧化铝坩埚中,室温下放入管式电炉,利用复合分子泵(TMP)将炉管内压强抽至 0.002 Pa。烧结过程中先以 2 °C/min 的速率将温度升至 600 °C 保温 2 h 除去 PVA,随后以 5 °C/min 的速率将温度升至 1 400 °C 保温 6 h,最后以 5 °C/min 的速率将温度降至室温,整个烧结过程中的真空度保持不变。此外,考虑到产物中可能仍然含有部分游离碳,为进一步去除这一部分游离碳,得到更好的 Fe-TiC 复合陶瓷产品,在球磨前预先加入了质量分数为 1% 的单质 Ti 粉(表 1 中 5~8 组)。通过高温下 Ti 粉与游离碳直接反应,生成新的 TiC,达到去除游离碳的目的,且这种方法避免生成新的杂质。

1.4 检测方法

反应得到的还原产物经 X 射线衍射分析(XRD)检测确定其成分组成。经烧结后得到的陶瓷材料用砂纸(800~2 000 目)磨样并使用抛光机进行抛光,利用扫描电子显微镜(SEM)观察了还原产物颗粒的形貌并通

过电子探针(EPMA)与能谱仪(EDS)对所得产物物相元素含量进行了分析。此外,烧结后的陶瓷材料由显微硬度仪测量其维氏硬度(HV)并通过三点弯曲法测量其抗弯强度。弯曲试验的样本为长 16 mm、宽 2 mm、高 2 mm 的长条,弯曲试验的支架距离为 13.1 mm,其加载速率为 0.5 mm/min。

2 实验结果与讨论

2.1 XRD 结果

由不同原料配比还原得到的产物 XRD 如图 2 所示。分析表明,4 种原料配比还原出来的产物物相都为 α -Fe 和 TiC,没有其他物相,说明 4 种配比下的碳都是足量的,足以将 TiO_2 还原至 TiC。这表明在实验方法中提到的通过减少原料中碳的比例来减少产物中游离碳的含量在一定程度上是可行的。

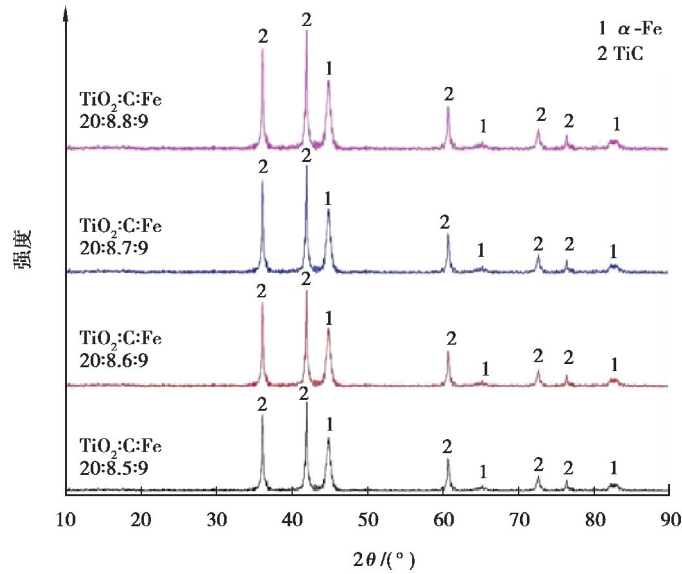
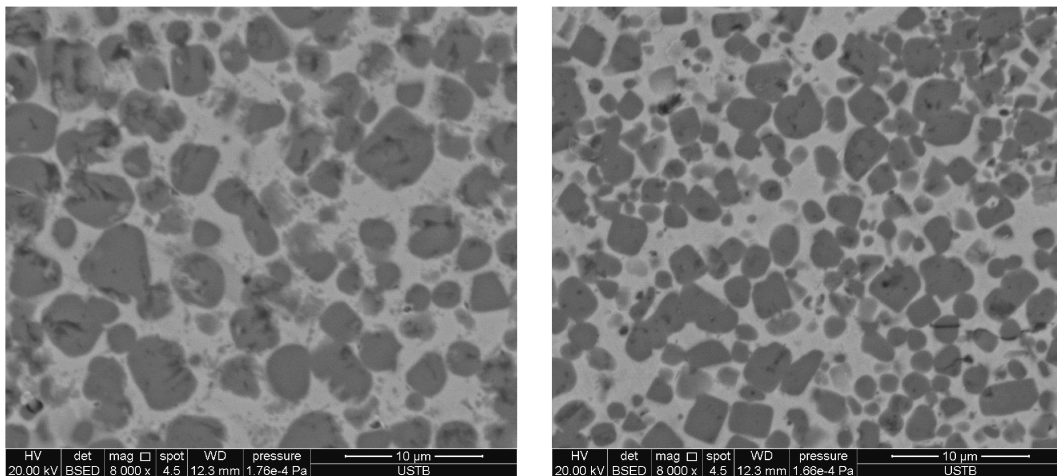


图 2 不同原料配比还原得到的产物 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the products obtained from different mixture ratio

2.2 SEM 结果

通过 SEM 发现不同原料配比下所得陶瓷的 SEM 图像几乎相同,因此这里只显示了 2 组和 6 组的 SEM 图像作为典型的产品电镜图片(图 3)。图 3(a)为未添加 Ti 粉作为添加剂得到的产物电镜图像,图 3(b)为添加了质量分数 1% 的钛粉作为添加剂得到的产物电镜图像。图中白色区域为铁,灰色颗粒为碳化钛。可以看出,在加入了 1% Ti 作为添加剂后,烧制得到的陶瓷产物中,TiC 颗粒尺寸明显小于未加入添加剂的产品。因此加入 Ti 粉作为添加剂具有细化碳化钛颗粒的作用,强化了 Fe-TiC 复合材料的性能。



(a) 2组, 钛粉添加为0

(b) 6组, 钛粉添加1%

图 3 产物 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of the products

2.3 EPMA 结果

使用 EPMA 分析复合材料中铁相所含的碳元素含量,得到的结果如表 2 所示。可以看出,铁相中溶解了高达质量分数为 1.4% 的碳,且铁中碳含量大致趋于稳定,不随原料碳配比的变化而变化。这说明了在铁存在的情况下,实验温度 1 400 °C 超过 Fe-C 二元共晶温度 1 154 °C,碳能够溶解于铁液中。由于铁液中碳的扩散速度远高于固体碳的扩散速度,二氧化钛本质上是与铁液中的碳进行化学反应,如式(2)所示。因此,铁加入加快了碳的传输,使反应达到终点所耗费的时间更短。同时,采用抽真空的方式能够快速抽走反应产生的 CO 气体,加快反应进行,且避免了 CO 气体在铁液中形成闭合气泡导致产品性能变差,同时还降低了 CO 气体的分压,使反应式(2)平衡右移,降低了反应所需温度。因此,采用真空的方式不仅能促进碳热还原反应的进行,还能改善复合材料产品的性能。

表 2 不同配比下产物铁相中的 C 含量

Table 2 Contents of carbon in the iron phase after reduction from different mixture ratio

组别	TiO ₂ :C:Fe	添加剂钛粉质量分数/%	C 含量(质量分数)/%
1	20:8.5:15	0	1.3
2	20:8.6:15	0	1.2
3	20:8.7:15	0	1.3
4	20:8.8:15	0	1.4
5	20:8.5:15	1	0.3
6	20:8.6:15	1	0.4
7	20:8.7:15	1	0.3
8	20:8.8:15	1	0.4



从表 2 还可以看出,加入 Ti 粉作为添加剂能够明显地降低铁相中的碳含量。这是由于加入的钛粉在高温下会溶解于铁液中,与铁液中的碳发生反应,析出新的碳化钛,如式(3)所示。当反应达到平衡时,可以得到等式(4)。当温度不变时可以得到等式(5)。可以看出铁液中碳的活度与钛的活度成反比,即铁液中碳的浓度与钛的浓度负相关。因此,加入 Ti 粉进行烧结时,使铁液中钛的浓度升高,能进一步降低铁液中的碳含量,改善复合陶瓷的性能。



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{1}{a_{\text{Ti}} a_{\text{C}}} \quad (3)$$

式中:[Ti]是溶于铁液中的钛;[C]是溶于铁液中的碳; ΔG 是反应的摩尔吉布斯自由能变; ΔG° 是反应的标准摩尔吉布斯自由能变; R 是理想气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T 是反应温度; a_{C} 是铁液中碳的活度; a_{Ti} 是铁液中钛的活度。

$$RT \ln \frac{1}{a_{\text{Ti}} a_{\text{C}}} = -\Delta G^\circ, \quad (4)$$

$$a_{\text{Ti}} a_{\text{C}} = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = K, \quad (5)$$

式中 K 是一个常数。

2.4 陶瓷性能

实验测得 Fe-TiC 复合陶瓷产品的硬度和弯曲强度如表 3 所示。可以看出,产物的硬度随碳配比的增加而降低,但产物的弯曲强度却在 TiO₂:C:Fe 为 20:8.6:15 时出现极优值。在原料中碳未过量时,碳化钛作为亚化学计量单位的连续固溶体,其中的碳并未达到饱和,碳的缺位导致了碳化钛中缺陷堆积,使其变得更硬的同时也降低了其韧性。因此,在这一范围内,随着碳配比的增加,碳化钛中不断渗入越来越多的碳,碳化

钛中的缺陷越来越少,其硬度逐渐降低,弯曲强度逐渐升高。当原料中碳过量时,还原产物中剩余有未反应的游离碳,随着碳配比的增加,游离碳越来越多导致产物的硬度逐渐降低,同时游离碳作为脆性相降低了产品的韧性,使其弯曲强度也逐渐降低。综上所述,随着原料中碳配比的增加,产物的硬度逐渐降低,而产物的弯曲强度先升高后降低,最优的原料配比 $\text{TiO}_2 : \text{C} : \text{Fe}$ 为 20: 8.6: 15。

从表 3 还可以看出,加入 Ti 粉对产品性能具有明显的增强作用。在 Ti 粉加入后,细化了产物中碳化钛颗粒,使产品的硬度得到强化。同时,加入的 Ti 粉能显著降低产物铁相中的碳含量,使产品的韧性也得到强化,其弯曲强度增加。且钛粉的加入不会引入新的杂质,作为 Fe-TiC 复合材料的添加剂是一个很好的选择。

表 3 复合陶瓷的力学性能

Table 3 Mechanical properties of composite ceramics

组别	$\text{TiO}_2 : \text{C} : \text{Fe}$	添加剂钛粉质量分数/%	硬度/HV(GPa)	弯曲强度/MPa
1	20: 8.5: 15	0	1 099.8(10.8)	1 208
2	20: 8.6: 15	0	1 056.5(10.4)	1 357
3	20: 8.7: 15	0	948.8 (9.3)	1 127
4	20: 8.8: 15	0	898.7 (8.8)	1 089
5	20: 8.5: 15	1	1 237.2(12.1)	1 686
6	20: 8.6: 15	1	1 191.7(11.7)	1 776
7	20: 8.7: 15	1	1 059.8(10.4)	1 488
8	20: 8.8: 15	1	1 005.8 (9.9)	1 421

3 结 论

在实验中,用 TiO_2 粉、石墨粉和还原铁粉作为原料,直接合成 Fe-TiC 复合粉体,作为 TiC 系钢结硬质合金的原料。结论如下:

1) 随着原料中碳配比的增加,最终陶瓷产物的硬度逐渐降低,而弯曲强度先升高后降低。

2) 使用原位合成的方法,高温下二氧化钛被铁液中的碳还原,直接原位生成 TiC,使 TiC 均匀地分布在铁相中,且不会引入杂质。

3) 采用真空的方式,有利于通过物料平衡进行配料,降低产物中游离碳的含量。同时能促进反应进行,增强产品性能。

4) 加入 Ti 粉作为添加剂,有利于降低铁相中的碳含量,使最终产品的硬度及弯曲强度都得以提升。

5) 最优的产品具有 1 191.7 HV(11.7 GPa)的硬度值和 1776 MPa 的弯曲强度值。

参考文献:

- [1] Oh N R, Lee S K, Hwang K C, et al. Characterization of microstructure and tensile fracture behavior in a novel infiltrated TiC-steel composite[J]. Scripta Materialia, 2016, 112: 123-127.
- [2] 谢真,周大利,杨为中,等. 真空原位碳热还原法制备纳米碳化钛粉体 [J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(1): 38-42.
XIE Zhen, ZHOU Dali, YANG Weizhong, et al. Preparation of nano-TiC powders by in-situ carbothermal method in vacuum[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(1): 38-42. (in Chinese)
- [3] 吕亚男,章顺虎,陈栋. 冷却过程中碳化钛纳米颗粒结构的分子动力学研究[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(5): 162-166.
LÜ Yanan, ZHANG Shunhu, CHEN Dong. Molecular dynamics study of the structure of titanium carbide nanoparticles during cooling process[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(5): 162-166. (in Chinese)
- [4] Kiviö M, Holappa L, Louhenkilpi S, et al. Studies on interfacial phenomena in titanium carbide/liquid steel systems for development of functionally graded material[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(4): 2114-2122.

- [5] Pazhanivel B, Kumar T P, Sozhan G. Machinability and scratch wear resistance of carbon-coated WC inserts[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2015, 193: 146-152.
- [6] 范敏, 余新泉. Fe₃Al/TiC 复合材料的耐高温冲蚀性能[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 1999, 29(6): 136-139.
FAN Min, YU Xinquan. Erosion resistance of Fe₃Al/TiC composite at high temperatures[J]. *Journal of Southeast University(Natural Science Edition)*, 1999, 29(6): 136-139.(in Chinese)
- [7] 李奎, 潘复生, 汤爱涛. TiC、TiN、Ti(C,N)粉末制备技术的现状及发展[J]. *重庆大学学报(自然科学版)*, 2002, 25(6): 135-138,151.
LI Kui, PAN Fusheng, TANG Aitao. Present status and development of synthesis technologies for TiC, TiN, Ti(C, N) powders[J]. *Journal of Chongqing University(Natural Sciecn Edition)*, 2002, 25(6): 135-138,151.(in Chinese)
- [8] Xie Z, Deng Y, Yang Y Y, et al. Preparation of nano-sized titanium carbide particles via a vacuum carbothermal reduction approach coupled with purification under hydrogen/argon mixed gas[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(15): 9037-9044.
- [9] Hong S M, Park J J, Park E K, et al. Fabrication of titanium carbide nano-powders by a very high speed planetary ball milling with a help of process control agents[J]. *Powder Technology*, 2015, 274: 393-401.
- [10] Hasniyati M R, Zuhailawati H, Ramakrishnan S, et al. Mechanism and optimization of titanium carbide-reinforced iron composite formation through carbothermal reduction of hematite and anatase[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 587: 442-450.
- [11] AlMangour B, Grzesiak D, Yang J M. In-situ formation of novel TiC-particle-reinforced 316L stainless steel bulk-form composites by selective laser melting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 706: 409-418.
- [12] Sun L, Song Q S, Xu Q, et al. The electrochemical synthesis of TiC reinforced Fe based composite powder from titanium-rich slag[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(6): 4391-4397.
- [13] Wang Z, Lin T, He X B, et al. Microstructure and properties of TiC-high manganese steel cermet prepared by different sintering processes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 650: 918-924.
- [14] Wang J J, Hao J J, Guo Z M, et al. Plasma preparation and low-temperature sintering of spherical TiC-Fe composite powder[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2015, 22(12): 1328-1333.
- [15] Rahimpour M R, Sobhani M. Evaluation of centrifugal casting process parameters for in situ fabricated functionally gradient Fe-TiC composite[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2013, 44(5): 1120-1123.
- [16] Wang Z, Lin T, He X B, et al. Fabrication and properties of the TiC reinforced high-strength steel matrix composite [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, 58: 14-21.
- [17] 胡蒙均, 尹方庆, 魏瑞瑞, 等. 真空碳热还原-酸浸含钛高炉渣制备 TiC 分析[J]. *重庆大学学报*, 2015, 38(6): 99-106.
HU Mengjun, YIN Fangqing, WEI Ruirui, et al. Preparation of TiC by carbothermal reduction in vacuum and acid leaching process using titanium bearing blast furnace slag[J]. *Journal of Chongqing University*, 2015, 38(6): 99-106.(in Chinese)
- [18] 李重河, 周汉, 陈光耀, 等. TiFe 基储氢合金的 BaZrO₃ 坩埚熔炼制备及其储氢性能[J]. *东华理工大学学报(自然科学版)*, 2016, 39(2): 107-113.
LI Chonghe, ZHOU han, CHEN Guangyao, et al. Preparation of TiFe based alloys melted by BaZrO₃ crucible and its hydrogen storage properties[J]. *Journal of East China University of Technology(Natural Science)*, 2016, 39(2): 107-113.(in Chinese)
- [19] Wu M Z, Lü H H, Liu M C, et al. Direct extraction of perovskite CaTiO₃ via efficient dissociation of silicates from synthetic Ti-bearing blast furnace slag[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 167: 8-15.
- [20] Vallauri D, Atías Adrián I C, Chrysanthou A. TiC-TiB₂ composites: a review of phase relationships, processing and properties[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(8): 1697-1713.