

不同种类碳源对 TiC–TiB₂ 复合粉末合成的影响

胡继林¹, 彭红霞¹, 田修营¹, 胡传跃¹, CHENG Zhengdong²

(1. 湖南人文科技学院化学与材料科学系, 湖南 娄底 417000;

2. Artie McFerrin Department of Chemical Engineering, Texas A & M University, USA)

摘 要: 以二氧化钛、硼酸和不同碳源(炭黑、蔗糖、葡萄糖)为原料, 用碳热还原法合成了 TiC–TiB₂ 复合粉末。研究了不同种类碳源及反应温度对 TiC–TiB₂ 复合粉末的影响。用 X-射线衍射仪、激光粒度分析仪和扫描电子显微镜对样品的物相组成、晶粒尺寸及颗粒形貌进行了分析。结果表明: 以炭黑、葡萄糖为碳源合成 TiC–TiB₂ 复合粉末的适宜条件为在 1 400 °C 保温 2 h; 以蔗糖为碳源合成 TiC–TiB₂ 复合粉末的适宜条件为在 1 350 °C 保温 2 h。在最适宜反应温度下, 以炭黑为碳源合成的 TiC–TiB₂ 复合粉末样品粒径最小, 且颗粒之间相互团聚较少, 大部分颗粒尺寸在 100 nm 左右。

关键词: 碳化钛-硼化钛; 复合粉末; 碳热还原; 合成

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0408-06

网络出版时间: 网络出版地址:

Effect of Different Carbon Sources on Synthesis of TiC–TiB₂ Composite Powders

HU Jilin¹, PENG Hongxia¹, TIAN Xiuying¹, HU Chuanyue¹, CHENG Zhengdong²

(1. Department of Chemistry and Material Science, Hunan Institute of Humanities, Science and Technology,

Loudi 417000, Hunan, China;

2. Artie McFerrin Department of Chemical Engineering, Texas A & M University, College Station TX 77843-3122, USA)

Abstract: TiC–TiB₂ composite powders were synthesized by a carbothermal reduction method with titanium dioxide, boric acid and different carbon sources (*i.e.*, carbon black, sucrose and glucose) as raw materials. The effects of carbon source type and reaction temperature on the synthesis performance of TiC–TiB₂ composite powders were investigated. The phase composition, grain size and morphology of TiC–TiB₂ composite powders were investigated by X-ray diffractometer, laser granularity meter and scanning electron microscope. The results show that TiC–TiB₂ composite powders can be synthesized under optimum condition (*i.e.*, 1 400 °C for 2 h using carbon black and glucose as a carbon source and 1 350 °C for 2 h using sucrose as a carbon source). TiC–TiB₂ composite powders possess the smallest particle size when carbon black is used as a carbon source at the optimum reaction temperature. The particles of TiC–TiB₂ composite powders are dispersive and the particle size is about 100 nm.

Keywords: titanium carbide–titanium diboride; composite powder; carbothermal reduction; synthesis

TiC–TiB₂ 复相陶瓷具有优异的力学性能、电学性能以及良好的抗腐蚀性能与抗氧化性能, 可以制作耐热元件、刀具材料、防护装甲等, 在工程中具有广阔的应用前景, 成为国内外研究热点^[1-3]。WANG 等^[3]以 Ti 和 B₄C 微粉为原料, 先经过机械球磨, 然后通过无压烧结制备 TiC–TiB₂ 复相陶瓷。结果表明, 在球磨 18 h 内, TiC 先于 TiB₂ 形成, 当球磨时间增加到 48 h 时, 可观察到纳米 TiC 和

TiB₂ 颗粒, 将球磨 48 h 后的粉末在 1 750 °C 无压烧结 2 h, 制得了具有优异综合性能的 TiC–TiB₂ 复相陶瓷。王慧华等^[4]研究表明, 选择合适适宜的配方组成, 在最佳的工艺条件下, 可制备出相对密度为 98.4%、抗弯强度为 487 MPa、硬度值(HRA)为 94.7、断裂韧性为 5.83 MPa·m^{1/2} 的高性能 TiC–TiB₂ 复相陶瓷。SONG 等^[5]以 WC、Mo、Ni 和 Co 为烧结助剂, 在 1 650 °C 通过热压烧结制备了 TiB₂–WC–TiC

收稿日期: 2015-12-20。 修订日期: 2015-12-29。

基金项目: 湖南省教育厅科研重点项目(15A097)资助。

第一作者: 胡继林(1978—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2015-12-20. Revised date: 2015-12-29.

First author: HU Jilin (1978–), male, Ph. D., associate Professor.

E-mail: hujilin@126.com

复相陶瓷,研究了 TiC 含量以及烧结助剂对复相陶瓷显微结构和机械性能的影响。WANG 等^[6]进一步研究了 Ti 和 B₄C 原料在高能球磨过程中形成 TiC 和 TiB₂ 的合成机理,在此基础上,对在 1800 °C 无压烧结 2 h 制得的 TiC-TiB₂ 复相陶瓷的机械性能进行了深入研究。

要制备高性能 TiC-TiB₂ 复相陶瓷,首先要合成出高质量的 TiC-TiB₂ 复合粉末。目前,合成单一 TiC 或 TiB₂ 粉末的制备方法包括碳热还原法^[7]、机械化学法^[8]、溶胶-凝胶法^[9]、燃烧合成法^[10]、化学气相沉积法等。Razavi 等^[7]以 TiO₂ 和炭黑为原料,先经高能球磨处理,然后通过碳热还原法在氩气保护下于 1250~1500 °C 反应 1 h,制得纳米级 TiC 粉末。Kim 等^[8]采用机械化学反应法,以 LiBH₄、LiH、TiCl₃ 和 VCl₃ 为起始原料,通过高能球磨合成了颗粒尺寸为 15~60 nm 的 TiB₂ 纳米粉末。鱼银虎等^[10]在通过燃烧合成法制备 TiC 陶瓷粉体的过程中,引入 PTFE(聚四氟乙烯树脂)作为反应促进剂,在 530 °C 温度条件下制备出平均粒径小于 100 nm 的 TiC 陶瓷粉体。目前,有关合成 TiC-TiB₂ 复合粉末的研究报道较少。

碳热还原法通常是在一定温度下,以无机碳作为还原剂所进行的氧化还原反应方法^[11]。研究表明^[12-13],原料配比和合成温度是影响超细粉末质量的关键因素。通过引入炭黑(C)、蔗糖(C₁₂H₂₂O₁₁)和葡萄糖(C₆H₁₂O₆·H₂O)等不同种类碳源作为原材料,在管式炉中氩气气氛下高温反应合成 TiC-TiB₂ 粉末,并进行烧失率、物相组成、显微形貌等方面的分析,对比研究不同种类碳源的引入对 TiC-TiB₂ 复合粉末合成的影响。

1 实验

1.1 原料

二氧化钛[(TiO₂, 纯度(质量分数)大于 99.0%)], 硼酸(H₃BO₃, 纯度大于 99.5%), 炭黑(粒径约为 20 nm, 灰分少于 0.1%), 蔗糖(C₁₂H₂₂O₁₁, 分析纯), 葡萄糖(C₆H₁₂O₆·H₂O, 分析纯)。

1.2 样品制备

将 TiO₂、H₃BO₃、不同种类碳源(炭黑、蔗糖、葡萄糖)按照摩尔比 $n(\text{Ti}):n(\text{B}):n(\text{C})=1.0:2.5:5.0$ 称料,然后将称好的粉料放入球磨罐中,加入适量的无水乙醇为分散介质,以碳化硅球石为研磨介质,在行星式快速球磨机中球磨混料 1 h,取出料浆在真空干燥箱中干燥 24 h。再将干燥后粉料经研磨及过

筛,置于管式气氛炉中,在流动的氩气气氛保护下,以 10 °C/min 的升温速率升温至设定温度,保温 2 h,然后随炉冷却,即制得 TiC-TiB₂ 复合粉末。

1.3 样品表征

用 Y-2000 型 X-射线衍射仪分析样品的物相组成,并利用式(1)估算复合粉末中各相的质量分数:

$$w(\text{TiC}) = \frac{I(\text{TiC})}{I(\text{TiC}) + I(\text{TiB}_2)} \times 100\% \quad (1)$$

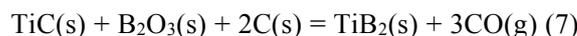
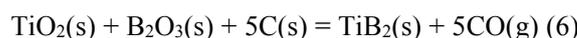
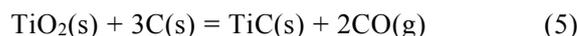
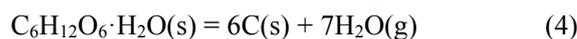
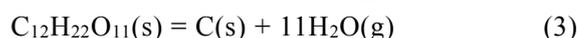
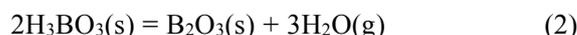
式中: $w(\text{TiC})$ 为 TiC 的质量分数; I 为对应物相最强衍射峰的强度。

用电子分析天平称量粉末样品反应前后的质量,并进行烧失率的计算。用 DTA-50 型综合热分析仪对 3 种含不同种类碳源的前驱体干燥粉末在氩气气氛下升温过程中的变化情况进行分析。选择 3 种碳源在最适宜反应温度合成 TiC-TiB₂ 复合粉末,分别添加一定量的无水乙醇,在行星式球磨机上快速研磨 2 h,然后将研磨后的样品进行干燥,用 Easysizer 20 型激光粒度分析仪和 Nova Nano SEM 230 型扫描电子显微镜对粉末样品的粒径及颗粒形貌进行分析。

2 结果与讨论

2.1 热力学分析

通过碳热还原法合成 TiC-TiB₂ 复合粉末主要基于以下化学反应式:



由于 H₃BO₃ 在较低的温度下容易分解生成 B₂O₃, 而蔗糖和葡萄糖也在较低的温度容易分解生成单质碳,可见合成 TiC-TiB₂ 复合粉末的关键步骤是生成 TiC 的反应式(5)和生成 TiB₂ 的反应式(6)与(7)。为确定 TiC-TiB₂ 复合粉末的合成温度,可通过热力学计算来确定其生成条件。根据文献[14]提供的热力学数据,分别计算出反应式(5)~反应式(7)的 Gibbs 自由能(ΔG_r^\ominus)与温度(T)的关系:

$$\Delta G_r^\ominus = 527.85 - 352.19 \times 10^{-3} T \quad (8)$$

$$\Delta G_r^\ominus = 1308.68 - 859.22 \times 10^{-3} T \quad (9)$$

$$\Delta G_r^\ominus = 780.83 - 507.03 \times 10^{-3} T \quad (10)$$

其中:式(8)对应化学反应式(5);式(9)对应化学反应式(6);式(10)对应化学反应式(7)。

由图 1 可以看出, 虽然理论上在标准大气压条件下, 在 1 499 K (1 226 °C) 就开始反应生成 TiC, 同时在 1 523 K (1 250 °C) 开始也可以反应生成 TiB₂, 但由于上述反应是固-固反应, 此时反应速率缓慢。随着反应温度的升高, 固体结构中质点热振动动能增大, 反应能力和扩散能力均得到增强, 反应速率增加。因此温度是影响固相反应速率的最主要因素^[15], 这已被后面的实验结果所证实。

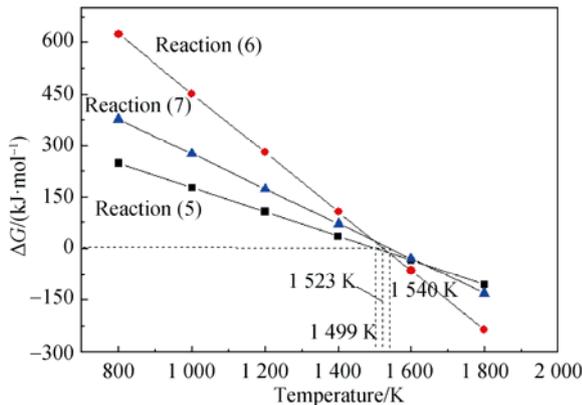


图 1 在标准大气压下碳热还原反应 Gibbs 自由能(ΔG_r^\ominus)与温度(T)的关系

Fig. 1 Relationship between Gibbs'free energy (ΔG_r^\ominus) and temperature (T) under standard atmospheric pressure condition for carbothermal reduction

2.2 烧失率分析

选择 3 种不同种类碳源通过碳热还原法合成 TiC-TiB₂ 复合粉末时, 均会生成 CO 气体, CO 的逸出会导致样品的质量损失, 可用 CO 气体逸出导致的样品反应前后质量损失计算出烧失率, 评价合成 TiC-TiB₂ 复合粉末反应进行的程度。将样品的实测质量损失与理论计算出质量损失的比值(相对烧失率)来判断反应进行的程度。表 1 为不同种类碳源和不同反应温度下合成 TiC-TiB₂ 复合粉末的相对烧失率。从表 1 可知: 以炭黑为碳源时, 随着温度的升高, 烧失率逐渐增大。当反应温度为 1 300 °C 时, 样品相对烧失率仅为 54.98%; 当反应温度达到 1 400 °C 时, 样品相对烧失率增加到 101.68%, 超过理论计算的烧失率 1.68%; 继续升高反应温度到 1 450 和 1 500 °C, 样品相对烧失率分别达到 105.47%和 107.99%。由此可见, 反应温度为 1 400 °C 时, 表明在该温度下合成反应已经达到完全。以蔗糖为碳源时, 合成 TiC-TiB₂ 复合粉末的最适宜温度为 1 350 °C; 而以葡萄糖为碳源时, 合成 TiC-TiB₂ 复合粉末的最适宜反应温度则为 1 400 °C。当反应温度高于上述最适宜温度时, 实际测得的烧失率超过

理论烧失率的原因^[16-17]为在反应过程中, H₃BO₃ 分解生成的 B₂O₃ 具有较低的熔点(450 °C)和较大的蒸汽压, 在高温条件下容易挥发, 少量气态 B₂O₃ 会随 CO 气体一起逸出, 反应温度越高, 气态 B₂O₃ 逸出越多, 从而导致实际的烧失率高于理论计算的烧失率。

表 1 不同碳源和不同反应温度 TiC-TiB₂ 复合粉末的相对烧失率

Table 1 Relative mass loss of TiC-TiB₂ composite powders synthesized with different carbon source at different reaction temperatures

Reaction temperature /°C	Mass fraction/%		
	Carbon black	Sucrose	Glucose
1 300	54.98	57.70	79.97
1 350	90.70	101.92	92.91
1 400	101.68	102.92	102.10
1 450	105.47	103.27	103.55
1 500	107.99	103.85	104.24

2.3 物相组成分析

图 2 为以炭黑为碳源的试样反应前后的 X 射线衍射(XRD)谱。由图 1 可知, 反应前后的衍射峰有很大差别, 表明在高温条件下粉末样品发生了合成反应。通过与标准卡片对比可知, 当反应温度为 1 400 °C 时, 图 2 中出现相对较强的 TiC 和 TiB₂ 的衍射峰。当反应温度升高至 1 450 °C, TiB₂ 的衍射峰强度减弱, 主要原因是在 1 450 °C 时, B₂O₃ 逸出量增加, 导致硼源含量的相对减少, 从而影响了 TiB₂ 生成量。当反应温度继续升到 1 500 °C 时, TiB₂ 的衍射峰强度进一步减弱, 说明 B₂O₃ 逸出量随反应温度

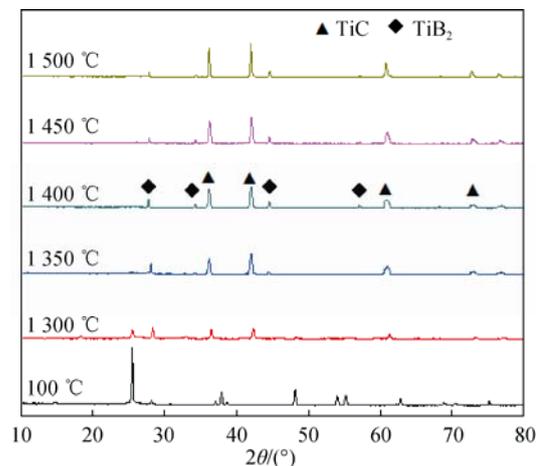


图 2 以炭黑为碳源粉末样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of composite powders using carbon black as carbon source

的升高进一步增加,而此时 TiC 的衍射峰有所增强,主要原因是:一方面,由于硼源含量的相对减少,通过反应式(5)生成 TiC,进一步通过反应式(6)转化为 TiB₂ 的合成反应受到影响,从而导致反应产物中有相对较多的 TiC 存在;另一方面,由于温度的升高,高温反应所合成的粉末晶粒有所长大,晶形更完整^[11]。由图 2 可知,以炭黑为碳源合成 TiC-TiB₂ 的最适宜温度为 1400 °C,这与反应前后烧失率分析结果一致。根据式(1)计算出该合成条件下制得的 TiC 与 TiB₂ 的相对含量分别为 74.1%和 25.9%。

图 3 和图 4 分别为以蔗糖和葡萄糖为碳源的试样高温反应前后的 XRD 谱,反应合成温度对其复合粉末的物相组成的影响与图 2 相似。由图 3 可知,反应前后的衍射峰变化趋势与图 2 相似。当合成温度较低(1300 °C)时,粉末样品的 XRD 谱出现了较弱的 TiC 和 TiB₂ 特征衍射峰,TiC 衍射峰的强度比 TiB₂ 大,表明在较低温度下,TiC 的合成反应更易进行,因而有相对更多的 TiC 生成(这与热力学理论分析结果一致)。随着反应温度的升高,XRD 谱上 TiB₂ 的特征衍射峰强度也随之增强。当反应温度增加到 1350 °C 时,XRD 谱出现相对较强的 TiC 和 TiB₂ 的衍射峰,且 TiB₂ 的特征衍射峰强度明显增大。当反应温度为 1400 °C 时,XRD 谱与 1350 °C 时的衍射峰相似,只是衍射峰强度有所增大。当反应温度继续升到 1450 和 1500 °C 时,由于在高温下硼源的损失增大,导致混和原料中硼含量下降,粉末样品中 TiB₂ 的生成量也相应减少,因而在 XRD 谱上表现出 TiB₂ 的特征衍射峰强度出现下降。综合上述粉末样品的 XRD 谱可知,以蔗糖为碳源合成 TiC-TiB₂ 的最适宜温度为 1350 °C,与反应前后烧失率分析结果基本一致。根据式(1)计算出该合成条件下制得的 TiC 与 TiB₂ 的含量分别为 24.3%和 75.7%。

图 4 为以葡萄糖为碳源的试样反应前后的 XRD 谱。由图 4 可知,反应前后的衍射峰变化趋势与图 3 相似。以葡萄糖为碳源合成 TiC-TiB₂ 复合粉末的最适宜条件为以 1400 °C 下保温 2 h,与反应前后烧失率分析结果基本相一致。根据式(1)计算出该合成条件下制得 TiC 与 TiB₂ 的含量分别为 31.3%和 68.7%。

综合比较图 2~图 4 可以看出,以蔗糖和葡萄糖为碳源时,合成产物中 TiB₂ 衍射峰明显比 TiC 强,复合粉末中 TiB₂ 的含量更多;而以炭黑为碳源时,合成产物中 TiC 的衍射峰更强,其含量也相

应的比 TiB₂ 更高。这可能是由于当碳源为蔗糖和葡萄糖时,两者在高温下除了均会分解生成气态 H₂O 以外,还会生成其他气态的碳氢化合物,导致混和原料中的碳量相对不足(偏少),混和原料主要通过反应式(6)和(7)生成 TiB₂。而当碳源为炭黑时,由于混和原料中的碳含量充足(硼酸分解生成的 B₂O₃ 在高温下的挥发导致硼源相对偏少),合成反应主要通过反应式(5)生成 TiC,合成产物中生成了更多的 TiC。

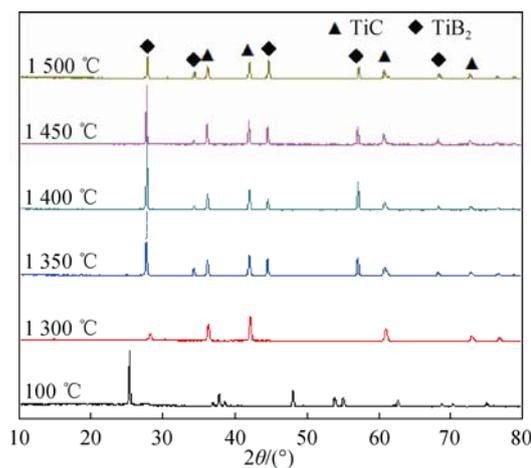


图 3 以蔗糖为碳源粉末样品的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of composite powders using sucrose as carbon source

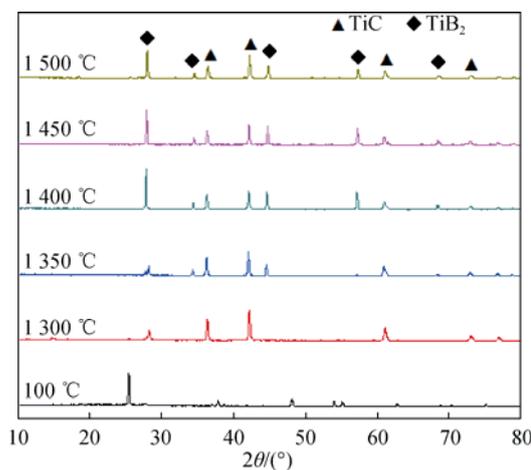


图 4 以葡萄糖为碳源粉末样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of composite powders using glucose as carbon source

2.4 前驱体升温过程的 TG 分析

图 5 为 3 种不同种类碳源的前驱体粉末在氩气气氛下升温过程中的 TG 曲线。由图 5a~图 5c 可知,从室温开始至约 200 °C,存在一个明显的质量损失(质量

损失率约为 7%)，主要是由于前驱体粉末中的硼酸脱水所致^[18]。由图 5b 和图 5c 可见，在 200~600 °C 温度范围内，前驱体粉末样品出现连续较大的质量损失，在该温度区间，两者的质量损失率均达到 28% 左右，主要原因是由于在该温度区间，蔗糖和葡萄糖原料均分解生成了气态 H₂O，导致样品产生质量损失。而在 1 000 °C 以上出现的质量损失，可能是原料中的 TiO₂ 与碳源及硼源反应生成了少量 TiC 和 TiB₂ 所致^[19]。

2.5 粉末样品的粒径及形貌分析

表 2 为不同种类碳源在最适宜反应温度合成的 3 种粉末样品的粒度测试结果。由表 2 可知：当碳源为炭黑时，在 1 400 °C 煅烧后，样品的中位粒径为 $D_{50}=2.67 \mu\text{m}$ ；当碳源为蔗糖时，在 1 350 °C 煅烧后样品的中位粒径为 $D_{50}=6.49 \mu\text{m}$ ；当碳源为葡萄糖时，在 1 400 °C 煅烧后样品的中位粒径为 $D_{50}=3.67 \mu\text{m}$ 。由此可知，以炭黑为碳源、在 1 400 °C 时，粉末的中位粒径最小，粉末相对较细，这比王为民等^[20]采用 SHS 方法合成的 TiB₂ 和 TiC 单相陶

瓷粉末(平均粒径大于 5 μm)粒径更小。由于反应生成的 TiB₂ 和 TiC 颗粒之间形成界面，使得 TiB₂ 和 TiC 颗粒互相隔离，彼此抑制晶粒长大，减少了团聚现象的发生^[18]。

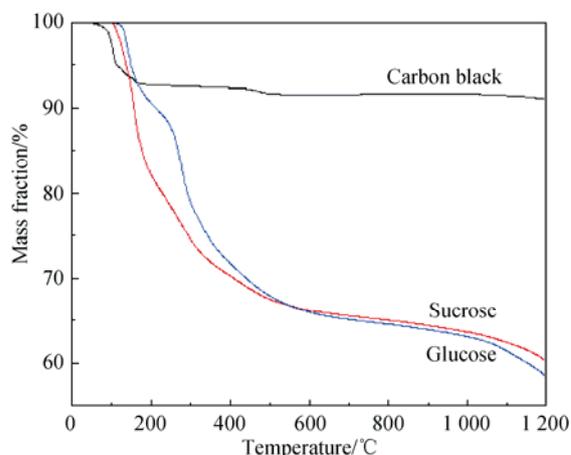


图 5 不同种类碳源的前驱体粉末的 TG 曲线
Fig. 5 TG curves of precursor powders with different carbon source

表 2 在最适宜反应温度下粉末样品的粒径测试结果

Table 2 Particle size distribution of TiC–TiB₂ powders synthesized at suitable reaction temperatures

Sample No.	Carbon source	Reaction temperatures /°C	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{25}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{75}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
1	Carbon black	1400	0.55	0.86	2.67	10.62	16.86
2	Sucrose	1350	1.55	2.66	6.49	14.11	17.63
3	Glucose	1400	0.61	1.81	3.67	8.82	15.52

图 6 是在最适宜反应温度下合成的 3 种 TiC–TiB₂ 粉末样品的扫描电子显微镜(SEM)照片。从图 6 可以看出，3 种粉末样品中都主要存在 2 种不同形状的颗粒，一种为六方片状，另外一种为圆球状。根据图 2~图 4 对 XRD 谱的分析，粉末样品中只存在 TiC 和 TiB₂，结合其晶体结构，TiB₂ 为六

方晶格， a 方向和 c 方向生长速率不同，可知粉末样品中的六方片状颗粒为 TiB₂，而 TiC 为立方晶格，图 6 中相应的圆球状颗粒应为 TiC 颗粒^[18]。从图 6a 可以看出：以炭黑为碳源时，合成出的粉末样品晶粒发育良好，分散性好，颗粒之间相互团聚或黏结现象较少，颗粒比较细小，大部分球状颗粒在 100 nm

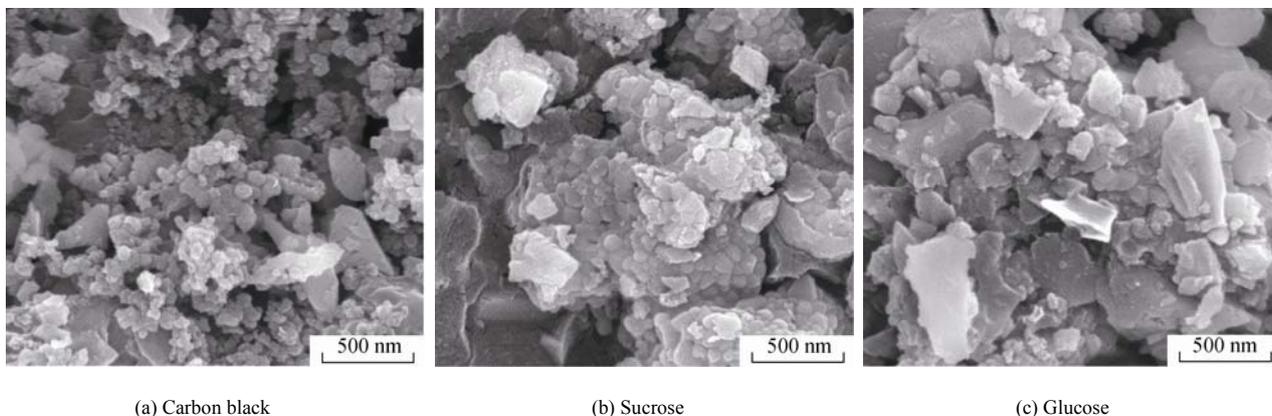


图 6 在最适宜反应温度下合成粉末样品的 SEM 照片
Fig. 6 SEM micrographs of TiC–TiB₂ powder synthesized at suitable reaction temperatures

左右;图 6b 中的粉末样品颗粒之间存在明显的团聚或黏结现象;而图 6c 中片状颗粒等大颗粒较多,导致激光粒度分析结果整体偏大(测试的样品颗粒主要是以团聚的二次颗粒为主),这与粒度分析结果一致。

3 结论

1) 以炭黑、蔗糖、葡萄糖为碳源合成 TiC-TiB₂ 复合粉末,最适宜反应温度分别为 1 400、1 350、1 400 °C。在最适宜反应条件下,以炭黑为碳源时,合成产物中 TiB₂ 相对含量为 25.9%;而以蔗糖和葡萄糖为碳源时,合成产物中 TiB₂ 含量分别为 75.7% 和 68.7%。

2) 在室温至 600 °C 之间产生的质量损失,主要是由于原料中硼酸脱水以及蔗糖与葡萄糖原料分解生成了气态 H₂O,导致样品产生质量损失;在 1 000 °C 以上出现的缓慢质量损失,可能是原料中的 TiO₂ 与碳源及硼源反应生成了少量的 TiC 和 TiB₂。

3) 3 种碳源中以炭黑为碳源时所制备的复合粉末粒度最小,且合成出的粉末样品晶粒发育良好,分散性好,颗粒之间相互团聚或黏结现象较少,大部分球状颗粒在 100 nm 左右。SEM 分析结果与激光粒度分析结果基本相一致。

参考文献:

- [1] VALLAURI D, ATIAS I C, ADRIAN A. TiC-TiB₂ composites: a review of phase relationships, processing and properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28(8): 1697-1713.
- [2] YANG Y F, MU D K, JIANG Q C. A simple route to fabricate TiC-TiB₂/Ni composite via thermal explosion reaction assisted with external pressure in air [J]. *Mater Chem Phys*, 2014, 143(2): 480-485.
- [3] WANG H H, SUN S C, WANG D Y, et al. Characterization of the structure of TiB₂/TiC composites prepared *via* mechanical alloying and subsequent pressureless sintering[J]. *Powder Technol*, 2012, 217: 340-346.
- [4] 王慧华, 孙树臣, 王德永, 等. 高能球磨结合无压烧结制备 TiB₂-TiC 复相陶瓷[J]. *材料研究学报*, 2013, 27(5): 489-494.
WANG Huihua, SUN Shuchen, WANG Deyong, et al. *Chin J Mater Res (in Chinese)*, 2013, 27(5): 489-494.
- [5] SONG J P, HUANG C Z, LV M, et al. Effects of TiC content and melt phase on microstructure and mechanical properties of ternary TiB₂-based ceramic cutting tool materials [J]. *Mat Sci Eng A*, 2014, 605: 137-143.
- [6] WANG D Y, WANG H H, SUN S C, et al. Fabrication and characterization of TiB₂/TiC composites [J]. *Int J Refract Met H*, 2014, 45: 95-101.
- [7] RAZAVI M, RAHIMPOUR M R, KABOLI R. Synthesis of TiC nanocomposite powder from impure TiO₂ and carbon black by mechanically activated sintering[J]. *J Alloys Compd*, 2008, 460(1/2): 694-698.
- [8] KIM J W, SHIM J H, AHN J P, et al. Mechanochemical synthesis and characterization of TiB₂ and VB₂ nanopowders[J]. *Mater Lett*, 2008, 62: 2461-2464.
- [9] RABIEZADEH A, HADIAN A M, ATAIE A. Synthesis and sintering of TiB₂ nanoparticles[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(10): 15775-15782.
- [10] 鱼银虎, 汪涛, 张洪敏, 等. PTFE 促发 TiC 陶瓷粉体低温固相合成研究[J]. *无机材料学报*, 2015, 30(3): 272-276.
YU Yinhu, WANG Tao, ZHANG Hongmin, et al. *J Inorg Mater (in Chinese)*, 2015, 30(3): 272-276.
- [11] 胡继林, 肖汉宁, 李青, 等. 碳热还原法合成 TiB₂-SiC 复合粉末及其机理分析[J]. *湖南大学学报*, 2012, 39(2): 66-70.
HU Jilin, XIAO Hanning, LI Qing, et al. *J Hunan Univ: Nat Sci (in Chinese)*, 2012, 39(2): 66-70.
- [12] LI K Z, WEI J, LI H J, et al. Silicon assistant carbothermal reduction for SiC powders[J]. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2008, 15(4): 484-488.
- [13] 李青, 肖汉宁, 郭文明, 等. 碳热还原杂化先驱体合成 SiC-TaC 纳米复合粉体[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(5): 739-744.
LI Qing, XIAO Hanning, GUO Wenming, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(5): 739-744.
- [14] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [15] 陆佩文. 无机材料科学基础[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996.
- [16] SAITO T, FUKUDA T, MAEDA H, et al. Synthesis of ultrafine titanium diboride particles by rapid carbothermal reduction in a particulate transport reactor[J]. *J Mater Sci*, 1997, 32: 3933-3938.
- [17] GUO W M, ZHANG G J. Reaction processes and characterization of ZrB₂ powder prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂ in vacuum[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(1): 264-267.
- [18] 王业亮, 傅正义, 王皓, 等. TiB₂-TiC 复合粉的自蔓延高温还原合成[J]. *复合材料学报*, 2003, 20(1): 16-21.
WANG Yeliang, FU Zhengyi, WANG Hao, et al. *Acta Mater Compos Sin(in Chinese)*, 2003, 20(1): 16-21.
- [19] GOTOH Y, FUJIMURA K, KOIKE M, et al. Synthesis of titanium carbide from a composite of TiO₂ nanoparticles/methyl cellulose by carbothermal reduction[J]. *Mater Res Bull*, 2001, 36: 2263-2275.
- [20] 王为民, 傅正义, 金明姬, 等. 自蔓延高温还原合成法制备 TiB₂ 陶瓷粉末[J]. *硅酸盐学报*, 1996, 24(1): 53-57.
WANG Weimin, FU Zhengyi, JIN Mingji, et al. *J Chin Ceram Soc*, 1996, 24(1): 53-57.