

基于 Ti-Si-Fe 合金与 B 粉的 TiB₂ 熔盐法合成制备研究

程登峰^{1,2}, 张锦化¹, 王景然¹, 柯昌明^{1*}

(1. 武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081; 2. 九江金鹭硬质合金有限公司, 江西 九江 332000)

摘 要: 以从高钛型高炉渣中提取的 Ti-Si-Fe 合金和无定形硼粉为原料, 在 NaCl-KCl 熔盐中合成了 TiB₂ 粉体, 研究了反应温度、保温时间、熔盐量、B/Ti 摩尔比对反应进程的影响。结果表明: 提高反应温度或延长保温时间均能促进反应进行, 在 850 °C 时开始有 TiB₂ 生成, 1 100 °C 时反应完全。熔盐有促进反应过程的作用。元素分布表明, 含 Fe 的颗粒同时含 Si, 这与产物 FeSi₂ 相对应; 大多数颗粒同时含有 Si、Ti、B, 说明在这些颗粒中产物 TiB₂ 和 Si 是伴生在一起的; 少数颗粒只含有 Ti、B, 对应产物 TiB₂。产物颗粒形貌有两种, 一种颗粒表面呈龟裂状, 有裂缝或微米级孔洞与颗粒内部相连, 这种颗粒同时含有 TiB₂、Si 或 FeSi₂; 另一种颗粒由片状 TiB₂ 组成。Ti-Si-Fe 合金与 B 在熔盐中的反应机制为: 在熔盐促进作用下, 含钛物中的 Ti 与 B 反应生成 TiB₂, 释放出 Si 及 FeSi₂, 大部分 TiB₂ 以 Si、FeSi₂ 为骨架形核并长大, 从而维持了颗粒原有形貌, 少量 TiB₂ 在熔盐中形核并长大形成片状 TiB₂ 的聚集体。合金相与 B 反应完全的先后顺序依次为: Ti₃Si₃、TiSi、TiFeSi₂ 和 TiSi₂。

关键词: 二硼化钛; 熔盐法; Ti-Si-Fe 合金; B 粉; 高钛型高炉渣

中图分类号: TF823, TQ174.4

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)02-0048-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.02.008

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
聊
科
研
与
作
者
互
动

Molten salt assisted preparation of TiB₂ powder from Ti-Si-Fe and B

Cheng Dengfeng^{1,2}, Zhang Jinhua¹, Wang Jingran¹, Ke Changming^{1*}

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China; 2. Jiujiang Golden Egret Hard Material Co., Ltd., Jiujiang 332000, Jiangxi, China)

Abstract: TiB₂ powders were synthesized in NaCl-KCl molten salt by amorphous boron and Ti-Si-Fe alloy extracted from high titanium blast furnace slag. The effects of reaction temperature, holding time, molten salt amount and mole ratio of B to Ti on the reaction process were investigated. The results show that increasing the reaction temperature or extending the holding time can promote the reaction process. TiB₂ begins to form at 850 °C and the reaction completes at 1 100 °C. Molten salt can facilitate the reaction process. The distribution of elements shows that the particles containing Fe also contain Si, corresponding to the product FeSi₂. Most of the particles contain Si, Ti and B at the same time, indicating that TiB₂ and Si are associated in these particles. A few particles contain only Ti and B, corresponding to TiB₂. There are two kinds of particle morphology of the product. One kind of particle presents cracking

收稿日期: 2022-02-15

基金项目: 国家十一五重点支撑计划项目(2006BAB02B02); 国家十二五科技支撑计划项目(2011BAB05B05); 攀枝花市科技局重大科技攻关计划项目(2008CY-G-1)。

作者简介: 程登峰(1983—), 男, 湖北天门人, 博士生, 长期从事陶瓷及其复合材料的基础研究工作, E-mail: amicay@163.com; * 通讯作者: 柯昌明(1955—), 男, 博士, 教授, 从事非氧化物陶瓷及耐火材料的研究工作, E-mail: kechangming@wust.edu.cn。

appearance with cracks or micron holes connected to the interior, which contains TiB₂, Si or FeSi₂. The other particle is composed of flake TiB₂. The reaction mechanism of Ti-Si-Fe alloy with B in molten salt is described below. First of all, titanium reacts with B to form TiB₂, then Si and FeSi₂ are released. Most TiB₂ nucleate and grow with Si and FeSi₂ as the skeleton which maintain the original morphology of Ti-Si-Fe particles. A small amount of TiB₂ nucleate and grow in molten salt to form flake TiB₂ aggregates. The sequence of reaction between alloy phase and B is Ti₅Si₃, TiSi, TiFeSi₂ and TiSi₂.

Key words: titanium diboride, molten salt method, Ti-Si-Fe alloy, B powder, high titanium blast furnace slag

0 引言

高钛型高炉渣是我国特有的钒钛磁铁矿高炉冶炼工艺过程形成的高炉渣, 是典型的大宗工业废渣。由于高钛型高炉渣中含有 20%~26% 的 TiO₂, 也是一种重要的钛资源。几十年来围绕高钛型高炉渣中钛资源的利用, 开展了大量的研究工作, 但由于提钛工艺成本过高、提钛后的尾渣无法利用造成环境二次污染等问题未能解决, 严重制约了高钛型高炉渣的资源化综合利用。目前已积存的高钛型高炉渣近亿吨, 而且还在以每年新增 300~400 余万 t 的速度递增。大量的炉渣积存在地表, 占用大量土地, 给长江上游金沙江流域的环境保护带来极大压力。同时, 炉渣中大量钛资源无法利用, 也造成了钛资源的极大浪费^[1-3]。

自 2005 年起, 武汉科技大学组织科研人员开展科技攻关, 与攀钢集团公司等单位合作, 开发了高钛型高炉渣制备 Ti-Si-Fe 合金、提钛尾渣高附加值利用技术方案, 实现了高钛型高炉渣的整体、无二次污染的规模化消纳及高附加值资源化综合利用^[4-10]。制取的钛硅铁合金主要由 Ti₅Si₃、TiSi₂、TiSi 和 TiFeSi₂ 组成, 钛硅铁合金除可作为钢铁生产过程中的合金化元素使用外, 在高性能陶瓷材料领域也有很好的延伸开发及高附加值利用空间^[9,11-12]。

二硼化钛 (TiB₂) 具有高熔点、高硬度、优异的耐磨性、抗腐蚀性、导电性等^[13-15] 特性, 广泛用于陶瓷盔甲^[16-17]、耐磨涂层^[18-19]、电极^[20]、切削工具^[21-23] 以及合金的强化^[24-26] 等领域。有关 TiB₂ 的合成制备方法中, 采用钛粉和 B 粉^[27-29] 或它们的氧化物作为原料较为常见, 它们都是高纯度但同时也是高价格的原料。目前, 未见到从工业含 Ti 废弃物资源再利用的角度来生产 TiB₂ 的报道, 也未见到以 TiSiFe 合金为原料制备含钛化合物如碳化钛、氧化钛、硼化钛等的报道, 但这类研究对资源再利用、环境保护具有迫切、贴合实际的应用价值, 因此很重

要也很有必要。虽然 TiSiFe 合金粉体中含有 Si、Fe 等元素, 但可以用来制备 TiB₂-SiC 基陶瓷^[30]/金属陶瓷^[31], 或进一步提纯后作为 TiB₂ 基陶瓷的原料。笔者以从高钛型高炉渣中提取的钛硅铁合金和硼粉为原料, 开展了 TiB₂ 粉体的熔盐法合成制备, 研究了反应温度、保温时间、熔盐含量对反应进程的影响, 探讨了以 Ti-Si-Fe 合金为原料制备 TiB₂ 陶瓷粉体的可行性。

1 试验方法

1.1 原材料及样品制备

以从高钛型高炉渣中提取的 Ti-Si-Fe 合金粉 (74 μm, 攀钢提供块状合金后实验室破碎) 和无定形硼粉 (94.0%, < 5 μm, 阿拉丁) 为原料, 以分析纯 NaCl、KCl (摩尔比 1:1) 混合组成的复合熔盐作为反应介质。

Ti-Si-Fe 合金粉化学成分见表 1, 主要含有 Ti、Si、Fe 以及少量 Al。XRD 物相 (图 1) 分析表明其主要物相组成为 Ti₅Si₃、TiSi₂、TiSi 和 TiFeSi₂。

表 1 Ti-Si-Fe 合金粉的化学成分
Table 1 Chemical compositions of Ti-Si-Fe alloy powder %

Ti	Si	Fe	Al	其他
43.80	41.26	10.55	3.1	1.29

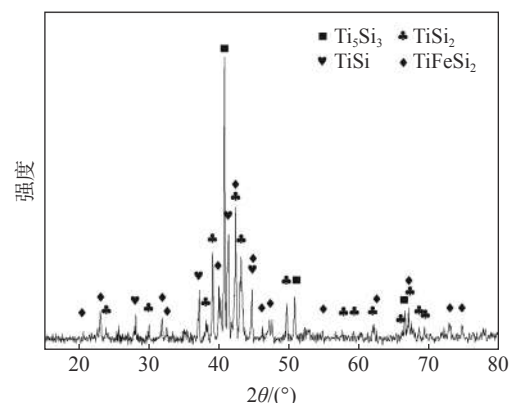


图 1 Ti-Si-Fe 合金的 XRD 谱
Fig. 1 The XRD pattern of Ti-Si-Fe alloy

将 Ti-Si-Fe 合金粉和 B 粉、一定量的熔盐在玛瑙研钵中充分混合均匀。混合物置于石墨坩埚中,在氧化铝管式炉中于流动的高纯氩气气氛及设定温度下进行热处理。将反应产物用热的去离子水反复洗涤并真空抽滤至不含 Cl⁻,然后在 95 °C 干燥 20 h。

以保温时间 4 h、熔盐/反应物的质量比为 2.5、B/Ti 摩尔比为 2.1 这三个参数值为基准,通过改变其中某一个参数来探讨反应温度和这个因素对反应进程的影响,具体试验参数见表 2。

表 2 试验参数
Table 2 Experimental parameters

试验目的	反应温度/°C	保温时间/h	B/Ti 摩尔比	熔盐/反应物质量比
考察温度对反应的影响	800、850、950、1 000、1 050、1 100	4.0	2.1	2.5
考察保温时间对反应的影响	950、1 100	1.0、2.5、4.0、5.5	2.1	2.5
考察熔盐/反应物质量比对反应的影响	950、1 100	1.0、4.0	2.1	0、1.5、2.5、3.5
考察 B/Ti 摩尔比对反应的影响	1 100	4.0	2.0、2.1、2.2、2.3	2.5

1.2 试样表征

采用 X-射线衍射仪(X'Pert Pro, Philips, 荷兰)对合金及产物粉体进行物相分析,Cu K α 射线,Ni 滤波, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$ 。采用扫描电子显微镜(JSM-6610, JEOL, 日本)对粉体形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

图 2 列出了熔盐与反应物质量比为 2.5, B/Ti 摩尔比为 2.1, 经 800 ~ 1 100 °C 反应 4 h 后产物及 Ti-Si-Fe 合金的 XRD 图谱。热处理温度为 800 °C 时,产物粉体的 XRD 图谱与 Ti-Si-Fe 合金粉无明显差异(B 为非晶态,未出现衍射峰),主要物相为 Ti_5Si_3 (PDF29-1362)、TiSi (PDF17-424)、 TiSi_2 (PDF35-785)和少量 TiFeSi_2 (PDF75-2180),表明该温度下合金与硼粉尚未发生反应。

温度升至 850 °C 时,可在 $2\theta=27.5^\circ$ 、 34.2° 处看到微弱的 TiB_2 (PDF7-275)的特征衍射峰,表明在该温度下,有少量 TiB_2 生成。同时 Ti_5Si_3 衍射峰强度明显减弱而其他合金相几乎没有变化,这说明 800 ~ 850 °C 温度区间主要是 Ti_5Si_3 相与 B 反应。当温度升至 950 °C 时,产物中 TiB_2 含量显著上升,合金相 Ti_5Si_3 消失,TiSi、 TiSi_2 和 TiFeSi_2 的特征峰强度都有所降低,与此同时衍射图谱中出现了 Si (PDF75-590)、 FeSi_2 (PDF35-822)的特征衍射峰,表明合金中的含钛物相与 B 发生反应生成 TiB_2 后,释放出了 Si 及 FeSi_2 。温度继续升高至 1 000 °C 以上时,合金相 TiSi、 TiFeSi_2 和 TiSi_2 分别在 1 000、1 050 °C 和 1 100 °C 依次消失,至 1 100 °C 时合金

相反应完全,反应产物的物相组成为 TiB_2 、Si 和 FeSi_2 。

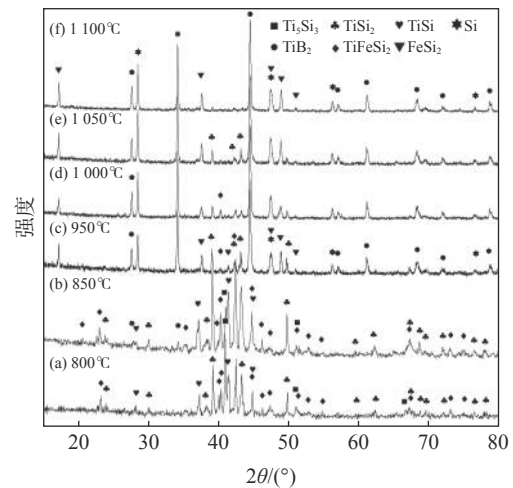
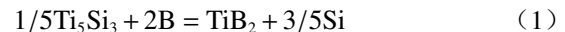


图 2 Ti-Si-Fe 合金与 B 在不同温度下反应 4 h 后产物的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of samples prepared by Ti-Si-Fe alloy reacting with B at different firing temperature for 4 h

结果表明: Ti-Si-Fe 合金中各物相与 B 的反应顺序依次为: Ti_5Si_3 、TiSi、 TiFeSi_2 、 TiSi_2 。Ti-Si-Fe 合金中各相与 B 粉反应的自由能如下^[32]:



$$\Delta G_{298}^{\theta} = -210.53\ \text{kJ/mol}$$



$$\Delta G_{298}^{\theta} = -197.32\ \text{kJ/mol}$$



$$\Delta G_{298}^{\theta} = -194.74\ \text{kJ/mol}$$



因查不到 TiFeSi_2 的热力学数据,式(4)的 ΔG 无

法计算。由计算出来的结果可知, 合金相与 B 反应由易到难依次为: Ti₅Si₃、TiSi、TiSi₂, 与试验结果吻合。

2.2 保温时间的影响

图 3 列出了熔盐与反应物质量比为 2.5, B/Ti 摩尔比为 2.1, 反应温度为 950 °C 时不同保温时间后产物的 XRD 谱。随保温时间从 1.0 h 增加到 4.0 h, 产物中 TiB₂ 衍射峰强度增加, 同时合金相 Ti₅Si₃、TiSi 和 TiSi₂ 的衍射峰强度显著降低, 这说明 TiB₂ 生成量明显增多, 合金相的反应量增多。反应时间达到 5.5 h, Ti₅Si₃ 相特征衍射峰消失, 在衍射图谱中仍可以观察到 TiSi、TiFeSi₂、TiSi₂ 的特征衍射峰。

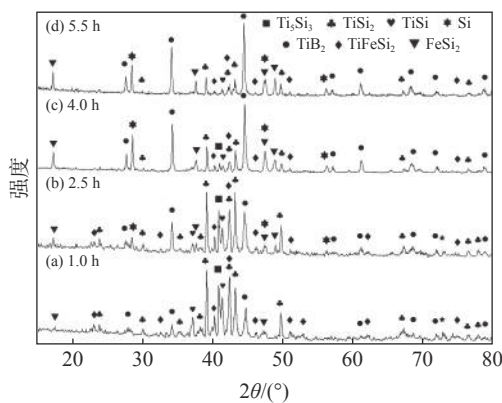


图 3 950 °C 保温不同时间下产物的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of samples prepared at 950 °C for different dwell time

图 4 列出了熔盐与反应物质量比为 2.5、B/Ti 摩尔比为 2.1, 1 100 °C 时保温不同时间后产物的 XRD 图谱。在 1 100 °C 反应 1 h 时, 衍射图谱中观察到合金相 TiFeSi₂ 的特征衍射峰。延长保温时间至 2.5 h, 衍射图谱中 TiFeSi₂ 的特征峰明显降低, 保温 4 h 时 TiFeSi₂ 的特征峰基本消失, 说明在此条件下该物相反应完全。

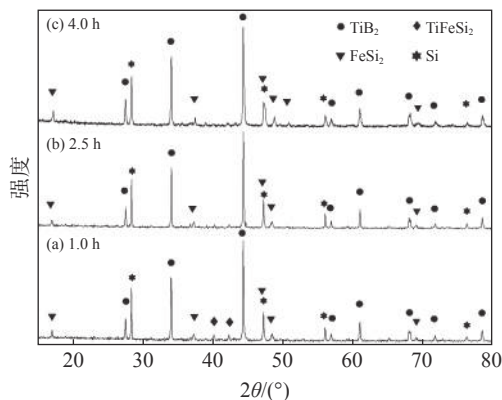


图 4 1 100 °C 保温不同时间下产物的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of samples prepared at 1 100 °C for different dwell time

上述试验结果表明, 延长保温时间可使 Ti-Si-Fe 合金与 B 反应进行得更彻底。

2.3 熔盐量的影响

在 950 °C 保温 1 h 的条件下(图 5), 不添加熔盐时有大量合金相 TiSi₂ 和 TiSi 未反应, 加入熔盐后反应产物中 TiSi₂ 和 TiSi 含量显著降低, 但熔盐/反应物质量比从 1.5 增至 3.5 时, 熔盐对反应促进效果不明显。图 6 为 1 100 °C 反应 4 h 时, 不同熔盐含量下产物的 XRD 衍射谱。从图 6 可知, 不添加熔盐时, 反应产物中有较多的 TiSi₂、TiFeSi₂ 存在, 熔盐添加量为反应物的 2.5 倍时, 反应几乎能完全进行。这两个温度下的试验结果都说明熔盐能促进反应的进行。

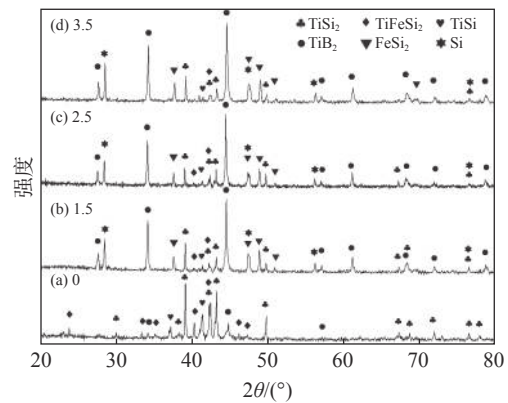


图 5 不同熔盐/反应物质量比下, 950 °C 反应 1 h 后产物的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of samples prepared at 950 °C for 1 h with different mass ratios of salt to reactant

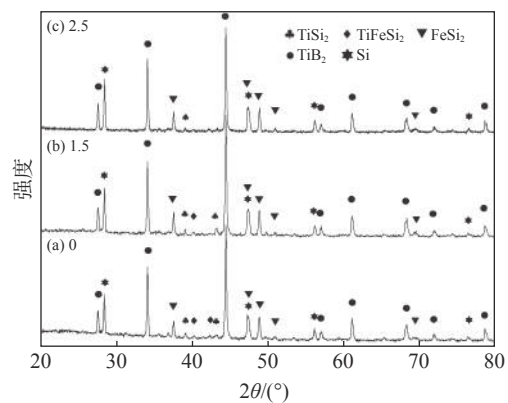


图 6 不同熔盐/反应物质量比下, 1 100 °C 反应 4 h 后产物的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of samples prepared at 1 100 °C for 4 h with different mass ratios of salt to reactant

不加入熔盐时, 反应物分子靠固相扩散发生碰撞并反应。当熔盐存在时, 反应物部分溶于熔盐中, 在熔盐流体中做布朗运动, 其速度为固相扩散时的

数个数量级。这增加了单位时间内反应物分子的偶遇机率,因此反应速率增加。

2.4 B/Ti 原子摩尔比的影响

图7为1100℃保温4h、熔盐/反应物质量比为2.5时,不同B添加量下产物的XRD衍射谱。从图7可知,B按化学计量B/Ti原子比为2.0时,产物中有少量TiSi₂未反应。这是因为按化学计量比来配比反应物时,反应物与产物达到化学平衡后就很难继续反应,过量的反应物可促使反应进一步进行。随B/Ti原子比升高,未反应的TiSi₂含量逐渐减少,当比值为2.3时基本完全反应。

2.5 反应产物的元素分布

图8列出了熔盐/反应物比例2.5、1100℃反应1h后产物中Si、Ti、Fe、Al、B元素的分布情况。Ti几乎存在于所有颗粒之中,B与Ti分布接近,对应产物TiB₂。Al分布较为均匀,但以何种物质存在还需进一步研究。含Fe的颗粒同时含Si,这与产

物FeSi₂相对应。大多数颗粒含有Si,同时还有Ti和B,说明在这些颗粒中产物TiB₂和Si是伴生在一起的。此外,有些颗粒(图中右上角区域)有Ti、B存在,但不含Si,说明这些颗粒就是产物TiB₂。

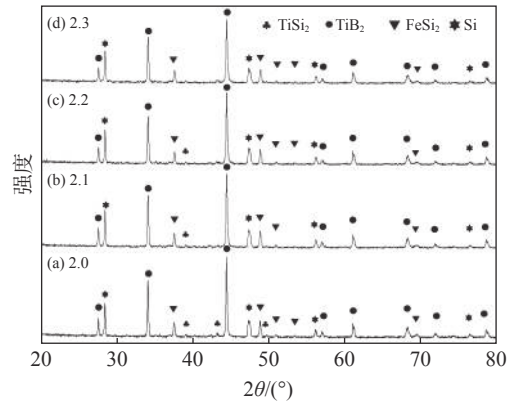


图7 不同B/Ti原子比下,1100℃反应4h后产物的XRD谱
Fig. 7 XRD patterns of samples prepared at 1100 °C for 4 h with different atomic ratios of B to Ti

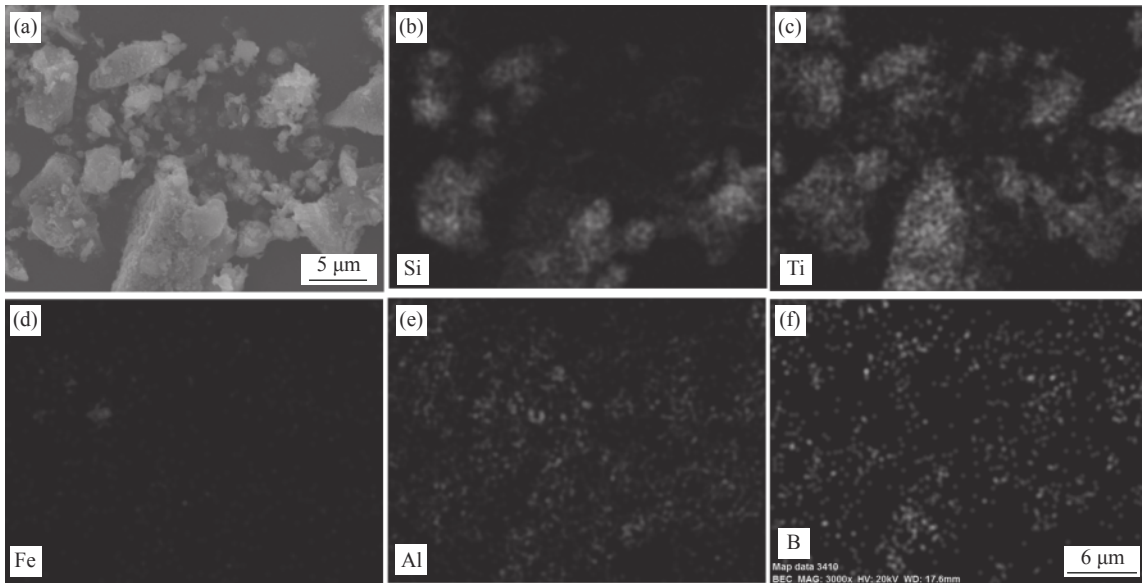


图8 熔盐/反应物比例2.5,1100℃反应1h产物粉末元素分布
Fig. 8 Sample element distribution firing at 1100 °C for 1h with 2.5 of mass ration of salt to reactant

2.6 产物形貌

对熔盐/反应物比例2.5、1100℃反应4h后的产物形貌进行观察,如图9所示,产物粉体呈不规则的多棱角颗粒,与Ti-Si-Fe合金粉的颗粒形态一致。多棱角状的产物粉体颗粒实质是由极为细小的纳米晶粒聚集而成(图9(c)、(d))。图8中不含Si的产物颗粒,其形貌如图9(e)所示,由片状颗粒聚集而成,在其他区域也找到了相同形貌的颗粒(图9(f)),

说明存在较多这种形貌的颗粒。

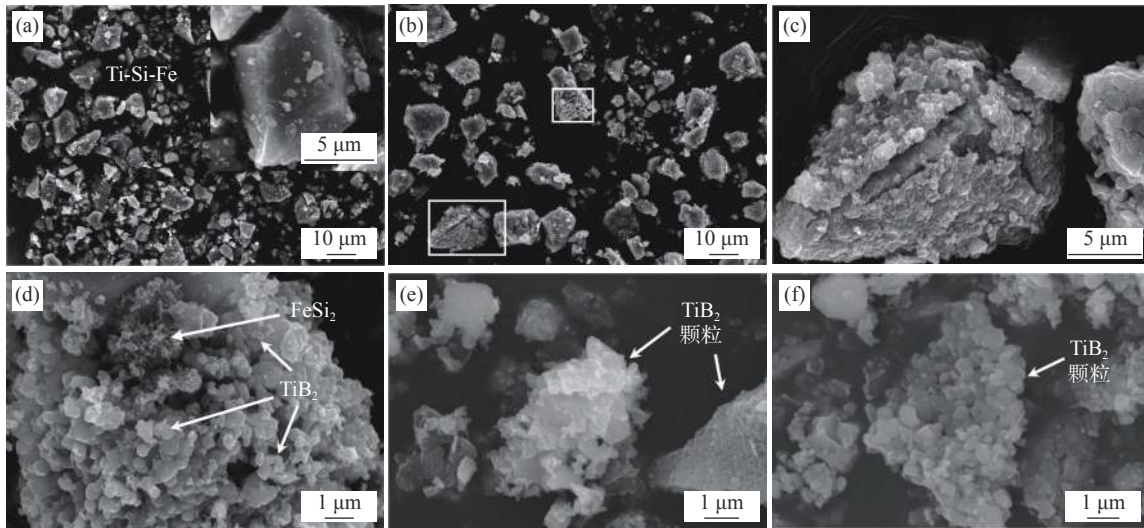
从图9(c)和9(d)可知,产物颗粒表面呈龟裂状,有裂缝或微米级孔洞与颗粒内部相连,而Ti-Si-Fe合金颗粒的表面是平滑的完整面(图9(a)),这充分说明在反应过程中有物质扩散到熔盐中,留下了空位。

2.7 反应机理

由前面的分析可知,在大多数颗粒中产物TiB₂和Si是伴生关系,但也有颗粒只由TiB₂组成,这说

明 TiB₂ 的形成可能存在两种机制。高温下, 熔盐呈液态并包裹住 Ti-Si-Fe 合金颗粒, 促进了合金元素向熔盐中扩散。由反应式 (1) ~ (4) 可知, 主要是 Ti 元素与 B 结合形成 TiB₂, Si 和 Fe 只是被动地形成副产物, 因此在反应过程中 Ti 原子会持续不断地溶入熔盐中, 在颗粒内部产生孔隙, 大部分 Si、Fe 不会进入熔盐中, 只会待在原来的位置。Ti-Si-Fe 合金在 NaCl-KCl 熔盐中与 B 反应的过程大致为: 反应温度高于熔盐熔点(657 °C)时, 熔盐变成液态, 合金颗粒表面的 Ti₅Si₃、TiSi₂ 等合金相以及 B 逐渐向熔盐中扩散溶解。B 原子直径小, 在熔盐中的溶解度相对合金相占据显著优势。熔盐中的 [B] 在液相促

进作用下快速扩散至合金颗粒表面, 与合金颗粒表面的 [Ti] 原子结合形成 TiB₂。而 Si 和 Fe 少量溶入熔盐中并达到溶解平衡后, 绝大部分都保持原有状态。大部分产物 TiB₂ 以 Si、FeSi₂ 作为形核表面形核并长大, 少部分 TiB₂ 在熔盐中形核并长大。随着反应持续进行, 合金中的 [Ti] 不断向熔盐中溶解, 形成了裂缝和孔隙, [B] 通过这些通道向颗粒内部扩散, 与颗粒内部的合金相发生反应。Si、FeSi₂ 作为骨架维持了 Ti-Si-Fe 合金粉体颗粒原有的形态特征, TiB₂ 包裹着骨架形成了表面呈龟裂状或有孔隙的产物颗粒。少量 TiB₂ 自然生长形成了由片状 TiB₂ 组成的产物颗粒。反应的过程示意图见 图 10。



(a) Ti-Si-Fe 合金颗粒; (b) ~ (f) 反应产物颗粒

图 9 Ti-Si-Fe 合金与 B 粉 1 100 °C 保温 4 h 后反应产物的 SEM 显微形貌
Fig. 9 The SEM microtopography of sample prepared at 1 100 °C for 4 h

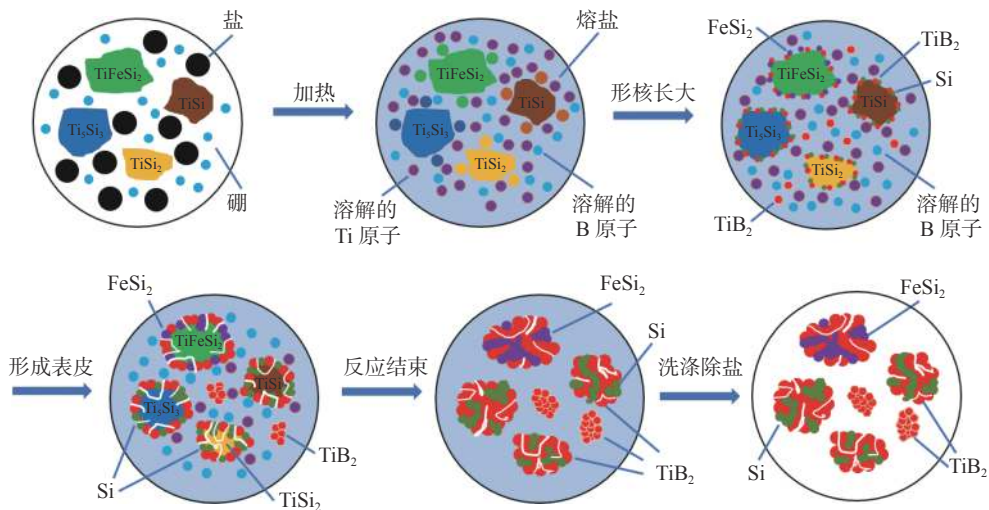


图 10 Ti-Si-Fe 合金与 B 粉在熔盐中反应的过程示意
Fig. 10 Schematic reaction process of Ti-Si-Fe alloy and B powder in molten salt

3 结论

1) 以 Ti-Si-Fe 合金和 B 为原料在氩气保护下、NaCl-KCl 熔盐中合成了 TiB_2 粉体。850 °C 时开始有 TiB_2 生成, 1 100 °C 可反应完全, 反应产物为 TiB_2 、Si 和 $FeSi_2$ 。

2) 升高反应温度、延长保温时间、增加 B 添加量、添加熔盐都能促进反应进行。

3) 产物颗粒有两种, 一种颗粒表面呈龟裂状, 有

裂缝或微米级孔洞与颗粒内部相连, 这种颗粒同时含有 TiB_2 、Si 或 $FeSi_2$; 另一种颗粒由片状 TiB_2 组成。

4) 合金中的含 Ti 物相不断向熔盐中溶解, 形成了裂缝和孔隙, 溶解在熔盐中的 [B] 通过这些通道与颗粒内部的合金相进一步反应。而 Si、 $FeSi_2$ 停留在原位, 从而维持了 Ti-Si-Fe 合金粉体颗粒原有的形态特征。

5) 合金相与 B 反应完全的先后顺序依次为: Ti_5Si_3 、TiSi、TiFeSi₂ 和 $TiSi_2$ 。

参考文献

- [1] Ma Junwei, Sui Zhitong, Chen Bingchen. The comprehensive utilization of the titanium-containing blast slag of Panzhihua Iron & Steel Co.[J]. Metal Mine, 1999, 10: 42-45.
(马俊伟, 隋智通, 陈炳辰. 攀钢含钛高炉渣的综合利用[J]. 金属矿山, 1999, 10: 42-45.)
- [2] Xu Ying, Li Dandan, Yang Shanshan, *et al.* Research progress of comprehensive utilization of Ti-bearing blast furnace slag[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021, (1): 23-31.
(许莹, 李单单, 杨姗姗, 等. 含钛高炉渣综合利用研究进展[J]. 矿产综合利用, 2021, (1): 23-31.)
- [3] Peng Yi. Development of technologies for recovering titanium from pangang BF slag[J]. *Titanium Industry Progress*, 2005, 22(3): 44-49.
(彭毅. 攀钢高炉渣提钛技术进展[J]. 钛工业进展, 2005, 22(3): 44-49.)
- [4] Ke Changming, Li Nan. Method of preparing titanium and titanium alloy using titanium containing furnace clinker: China, ZL200510019664.3[P]. 2005-10-26.
(柯昌明, 李楠. 利用含钛炉渣制备钛及钛合金的方法: 中国, ZL200510019664.3[P]. 2005-10-26.)
- [5] Ke Changming, Han Bingqiang, Li Nan. Aluminate cement and preparation thereof: China, ZL200910060792.0[P]. 2009-02-19.
(柯昌明, 韩兵强, 李楠. 一种铝酸盐水泥及其制备方法: 中国, ZL200910060792.0[P]. 2009-02-19.)
- [6] Ke Changming, Han Bingqiang, Li Nan, *et al.* Aluminoferrite cement and preparation method thereof: China, ZL201010150254.3[P]. 2010-04-14.
(柯昌明, 韩兵强, 李楠, 等. 一种铁铝酸盐水泥及其制备方法: 中国, ZL201010150254.3[P]. 2010-04-14.)
- [7] Ke Changming, Wu Haijie, Han Bingqiang, *et al.* Preparation method for vanadium-titanium-silicon-iron alloy: China, ZL201410132790.9[P]. 2014-02-03.
(柯昌明, 吴海杰, 韩兵强, 等. 一种钒钛硅铁合金的制备方法: 中国, ZL201410132790.9[P]. 2014-02-03.)
- [8] Han Bingqing, Wang Peng, Ke Changming, *et al.* Hydration behavior of spinel containing high alumina cement from high titania blast furnace slag[J]. *Cement & Concrete Research*, 2016, 79: 257-264.
- [9] Ke Changming, Liu Xuexin, Han Bingqiang, *et al.* Eco-efficient titanium-bearing blast furnace slag recycling[C]//Proceedings of the 11th CSM Steel Congress. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2017: 1115-1123.
(柯昌明, 刘学新, 韩兵强, 等. 高钛型高炉渣环境友好资源化高效综合利用研究[C]//第十一届中国钢铁年会论文集. 北京: 冶金工业出版社, 2017: 1115-1123.)
- [10] Wang Jingran, Ke Changming, Zhang Jinhua. Effect of Ti-bearing blast furnace slag on hydration properties of portland cement[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 39(5): 1511-1516.
(王景然, 柯昌明, 张锦化. 提钛尾渣对硅酸盐水泥水化性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(5): 1511-1516.)
- [11] Ke Changming, Li Xue, Han Bingqiang. TiC material with Ti-Si-Fe alloy as raw material and preparation method : China, 201110089361.4[P]. 2011-04-11.
(柯昌明, 李雪, 韩兵强. 以Ti-Si-Fe合金为原料的TiC材料及其制备方法: 中国, 201110089361.4[P]. 2011-04-11.)
- [12] Zhang Jinhua, Xiong Si, Ke Changming, *et al.* Synthesis and reaction mechanism of Ti_3SiC_2 by molten salt method from Ti-Si-Fe alloy[J]. *Key Engineering Materials*, 2017, 768: 159-166.

- [13] Ma Li, Yu Jincheng, Guo Xue, *et al.* Preparation and sintering of ultrafine TiB₂ powders[J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 4491–4495.
- [14] Karthiselva N S, Murty B S, Bakshi Srinivasa R. Low temperature synthesis of dense TiB₂ compacts by reaction spark plasma sintering[J]. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2015, 48: 201–210.
- [15] Rabiezadeh A, Hadian A M, Ataie A. Synthesis and sintering of TiB₂ nanoparticles[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(10): 15775–15782.
- [16] Tetsushi Matsuda. Synthesis and sintering of TiC-TiB₂ composite powders[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 25: 101457.
- [17] Marina Vlasova, Mykola Kakazey, Pedro Antonio Marquez Aguilar, *et al.* Processes connected with local laser heating of TiB₂ armor ceramics[J]. *Science of Sintering*, 2019, 51(2): 125–134.
- [18] Alvar F Sajedi, Heydari M, Kazemzadeh A, *et al.* Al₂O₃-TiB₂ nanocomposite coating deposition on titanium by air plasma spraying[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(7, Part 3): 15739–15743.
- [19] Jerzy Smolik, Joanna Kacprzyn'ska-Golacka, Sylwia Sowa. The analysis of resistance to brittle cracking of tungsten doped TiB₂ coatings obtained by magnetron sputtering[J]. *Coatings*, 2020, 10(9): 1–10.
- [20] Huang Youguo, Wang Yi, Zhang Xiaohui, *et al.* Preparation of wettable TiB₂-TiB/Ti cathode by electrolytic boronizing for aluminum electrolytic[J]. *Journal of Central South University*, 2019, 26(10): 2681–2687.
- [21] Liu Yue, Huang Chuangzhen, Liu Hanlian, *et al.* The influence of TiB₂ content on high temperature flexural strength and reliability of the developed titanium carbonitride based ceramic tool material[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(8): 10356–10361.
- [22] Qin Bo, Zhou Houming, Zeng Guozhang, *et al.* Mechanical properties and friction and wear performance of TiB₂/TiN/WC composite ceramic tool materials[J]. *China Ceramics*, 2019, 55(5): 7–13.
(覃波, 周后明, 曾国章, 等. TiB₂/TiN/WC复合陶瓷刀具材料力学性能及其摩擦磨损性能[J]. *中国陶瓷*, 2019, 55(5): 7–13.)
- [23] Fan Xiaowen, Wang Guozhen, Lu Fengxiang. Study on fabrication and tribological properties of TiB₂-based cutting tools[J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2019, 39(6): 62–68.
(范晓文, 王国珍, 卢凤祥. TiB₂基切削刀具的制备和摩擦学性能研究[J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2019, 39(6): 62–68.)
- [24] Wang Han, Zhang Haiming, Cui Zhenshan, *et al.* Compressive response and microstructural evolution of in-situ TiB₂ particle-reinforced 7075 aluminum matrix composite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(5): 1235–1248.
- [25] Yu Changfu, Zhang Zhuhui, Yang Lu, *et al.* Effect of TiB₂ reinforced particle content on properties of 6061 aluminum matrix composites[J]. *Nonferrous Metals Processing*, 2020, 49(2): 15–18.
(于长富, 张祝琿, 杨路, 等. TiB₂增强颗粒含量对6061铝基复合材料性能的影响[J]. *有色金属加工*, 2020, 49(2): 15–18.)
- [26] Lei Zhenglong, Bi Jiang, Chen Yanbin, *et al.* Effect of TiB₂ content on microstructural features and hardness of TiB₂/AA7075 composites manufactured by LMD[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, 53: 283–292.
- [27] Radev D D, Marinov M. Properties of titanium and zirconium diborides obtained by self-propagated high-temperature synthesis[J]. *J. Alloy. Compd.*, 1996, 244: 48–51.
- [28] Ogheneveta J E, Wexler D, Calka A. Sequence of phase evolution during mechanically induced self-propagating reaction synthesis of TiB and TiB₂ via magnetically controlled ball milling of titanium and boron powders[J]. *J. Alloy. Compd.*, 2017, 701: 380–391.
- [29] Tang Wenming, Zheng Zhixiang, Wu Yuchen, *et al.* Synthesis of TiB₂ nanocrystalline powder by mechanical alloying[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(3): 613–617.
- [30] Sahar Nekahi, Mohammad Vajdi, Farhad Sadegh Moghanlou, *et al.* TiB₂-SiC-based ceramics as alternative efficient micro heat exchangers[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(15): 19060–19067.
- [31] Zhao Guolong, Huang Chuangzhen, He Ning, *et al.* Microstructural development and mechanical properties of reactive hot pressed nickel-aided TiB₂-SiC ceramics[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, 61: 13–21.
- [32] Barin I, Platzki G. Thermochemical data of pure substances[M]. 3rd ed. VCH, Weinheim, 1995.