

TiB₂ 及其复合材料的研究进展

向 新 秦 岩

(武汉工业大学)

摘 要

本文评述了近十几年来 TiB₂ 陶瓷及其复合材料的研究进展,从原料制备、烧结工艺、显微结构及复合材料的发展方向等方面进行了分析和讨论。指出了目前限制陶瓷及其复合材料快速发展的主要问题在于:原料价格昂贵,难以烧结致密化,同时材料的性能有待进一步的提高。最后,本文提出了解决上述问题的可行的办法。

关键词 TiB₂ 陶瓷,复合材料,研究进展

DEVELOPMENT OF RESEARCH ON TiB₂ AND ITS COMPOSITES

Xiang Xin Qin Yan

(Wuhan University of Technology)

Abstract

In this paper, development of research on TiB₂ and its composites were reviewed. Fabrication processing of TiB₂ raw materials, sintering technology, microstructure and the development tendency of TiB₂ materials include the high price of raw materials, difficult to density, at mean time, the mechanical property of TiB₂ materials have to further by improved, and in conclusion, this paper propose the ways to solve those problems.

Keywords TiB₂ and its composites, research development, fabrication and sintering, mechanical property

1 概 述

硼化物陶瓷是一类具有特殊物理性能与化学性能的陶瓷。由于它具有极高的熔点、高的化学稳定性、高的硬度和优异的耐磨性而被作为硬质工具材料、磨料、合金添加剂及耐磨部件以此得到广泛的研究。同时这类材料又具有优良的电性能,因而作为惰性电极材料及高温电工材料而引人注目。近几十年来,世界各国都在加紧研究开发硼化物陶瓷及其复合材料^[1]。

在硼化物陶瓷材料中, TiB₂ 因其性能特别优异而

被作为最有希望得到广泛应用的硼化物陶瓷而备受关注。

TiB₂ 是具有六方晶系 C₃₂ 型结构的准金属化合物,其完整晶体的结构参数为 $d=3.028\text{\AA}$, $c=3.228\text{\AA}$ (图 1 是 TiB₂ 晶体结构示意图)。晶体结构中的硼原子面和钛原子面交替出现构成二维网状结构,其中 B⁻ 外层有四个电子,每个 B⁻ 与另外三个 B⁻ 以共价键相结合,多余的一个电子形成大 π 键。这种类似于石墨的硼原子层状结构和 Ti 外层电子构造决定了 TiB₂ 具有良好的导电性和金属光泽,而硼原子面和钛原子面之间的 Ti

—B 离子键决定了这种材料的高硬度和脆性的特点^[2]。而 TiB₂ 的这种结构特点和随之带来的优良性能,使其具有广阔的应用前景。

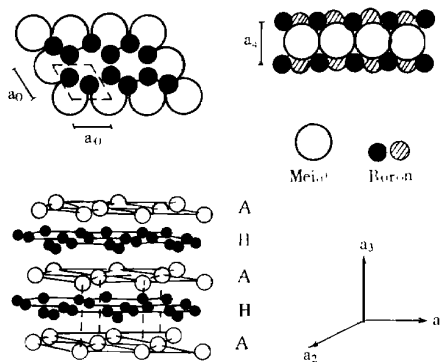


图 1 TiB₂ 的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of TiB₂

在结构材料方面,由于其高的强度和硬度,可制造硬质工具材料和刀具、拉丝模、喷砂嘴等,同时可以作为各种复合材料的添加剂,例如采用 TiB₂ 颗粒强化的 Al 基复合材料已开始应用于航空、汽车等工业中,其性能与 SiC 增强的 Al 合金相比性能有大幅度提高^[3,4]。

在功能材料方面,由于 TiB₂ 具有与纯铁相似的电阻率,从而在功能材料应用上大有可为。利用 TiB₂ 的电性能,还可制造 PIC 材料,将 TiB₂ 与有机高分子材料相复合可以制成具有柔性的 PIC 材料^[5]。TiB₂ 的高熔点比 SiC、Si₃N₄ 分解温度还高 1000 °C,使之可以在比 SiC、Si₃N₄ 更高的使用温度下工作,成为超高温(2000—3000 °C)耐火材料的最佳候选。利用 TiB₂ 陶瓷优良的电性能和在过渡金属及轻金属熔体中具有良好的稳定性,使它在金属蒸镀技术领域具有广泛的应用价值。

关于硼化物陶瓷的研究,在 80 年代以前并没有引起足够的重视,其原因是材料极大的脆性(K_{IC} 一般小于 4)、较差的抗热冲击性,同时, TiB₂ 材料昂贵的制造成本亦阻碍了这种材料的广泛应用,80 年代前的有关文献主要出自前苏联,大量的研究工作主要集中在研究硼化物材料的基本问题,而涉及到材料制备与性能的文獻在 80 年代后期才有报道^[6,7,8]。

2 TiB₂ 陶瓷原料的制备

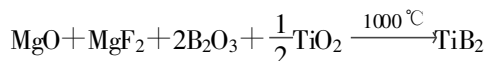
TiB₂ 特殊的物理和化学性质,决定了这种材料具

有非常广泛的应用前景。但这种材料的制备非常困难。制备高纯度、低成本的、可大规模工业化生产 TiB₂ 的技术是各国工业界和科技界广泛研究的课题。

目前,制备 TiB₂ 特种陶瓷粉末的主要方法有:碳热还原法、熔融电解法、SHS 法和气相沉积法等。

(1) 熔融电解法^[9]

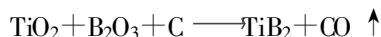
熔融电解法适合于从天然原料直接获得大量的纯度较高的 TiB₂ 粉末,其基本原理是利用硼氧化物和钛氧化物在 MgO、MgF₂ 或 CaO、CaF₂ 为助熔剂的条件下通过低电压大电流熔融电解而得到。



利用这种方法生产的 TiB₂ 粉末,纯度一般可达 95% 左右,但粉末粒度较粗,一般为 130—250 μm,粒度分布较广。另外由于在这种工艺中,电流效率极低,因此生产成本昂贵。

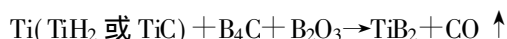
(2) 碳热还原法^[10]

这种方法以钛和硼的氧化物为原料,以碳黑为还原剂,在碳管炉中进行长时间的高温碳还原处理,其主要化学反应式为:

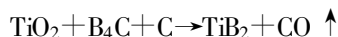


该方法的主要缺点是合成产品碳含量较高,并且 TiB₂ 晶粒粗大。

另外一种碳还原的方法是碳化硼法,它是以金属钛(或者氢化钛,碳化钛)与碳化硼反应生成 TiB₂,其基本化学方程式为:



在该反应过程加入 B₂O₃ 可以降低最终产品中碳化物的含量。也可以用金属氧化物在碳还原剂存在的条件下与 B₄C 反应生成碳化钛,即:

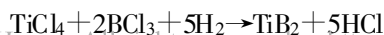


反应在碳管炉中进行,炉内一般采用还原气氛或真空,合成温度一般为 1650—1900 °C,处理时间一般为 8—12 个小时。

这种工艺是工业化生产中应用较多的工艺。其主要缺点是获得的 TiB₂ 粉末颗粒粗大,杂质含量较高。同时,原料中需要 B₄C,其制造成本亦不菲。

(3) 气相沉积法^[11]

以 TiCl₄、BCl₃ 和氢气在 800—1000 °C 的条件下通过气相沉积工艺可以获得亚微米级的 TiB₂ 超细粉,并且在适当控制工艺条件的情况下,可以在很低的温度下得到 TiB₂ 的纤维(<400 °C):



在上述反应中用金属钠代替 H_2 可以得到另一种气相反应形式^[12]:



这个反应可以在常温下自发地进行, 并且产生极高的温度, 获得的 TiB_2 颗粒分布均匀, 仅为 $6\mu m$, 并且是不团聚的纳米粉末。

(4) 自蔓延高温合成方法

采用自蔓延高温合成技术最先合成的材料之一, 就是 TiB_2 陶瓷粉末, 它是以高纯度的 B 与 Ti 或 TiH_2 为原料, 通过自蔓延高温合成过程而得到的^[13]。这种工艺合成的材料粉末具有高的纯度, 可达 98—99%, 据认为是各种硼化物制备工艺中纯度最高的合成方法, 但这种合成工艺过程中温度很高(大于 $3000^\circ C$), 因此粉末粒度较粗并有部分形成硬团聚体。同时, 由于采用的原料是纯硼和钛, 其制造成本是相当高昂的, 一般可达 120US \$/kg。

另外一种值得研究和开发的 SHS 工艺被称作是还原 SHS 工艺, 它是俄罗斯科学院结构宏观动力学研究所为了开发具有工业生产价值的 SHS 工艺而在 70 年代末发展起来的^[14]。它采用价格便宜且又易于得到的天然矿物来替代单一元素进行 SHS 合成, 经过后期处理和加工后而得到指定的合成产品。对于 TiB_2 的制备, 选定材料包括 B_2O_3 、 TiO_2 、 $Al(Mg)$ 。美国先进工程材料公司采用这种工艺, 还开始商品化生产 TiB_2 及其复合材料。据称这种工艺可得到纯度极高的亚微米 TiB_2 粉末, 但详细的情况还未见报道^[15]。

3 TiB_2 单相陶瓷及其制备

尽管 TiB_2 具有很好的性能特征, 但是由于这种材料差的烧结性为材料制备带来了极大的困难。同时, TiB_2 常温脆性和较低的强度亦阻碍了这类材料的实际应用^[16]。

对于单相 TiB_2 陶瓷的研究主要集中在研究烧结致密化工艺, 最佳烧结助剂的选择, 材料显微结构对材料性能的影响等方面^[17, 18]。大量的研究表明, 采用无压烧结工艺来获得相对密度大于 95% 以上的 TiB_2 材料几乎是不可能的。在 $2400^\circ C$ 温度下烧结 60 分钟, 其相对密度仅为 91%。从烧结过程的特点来看, 在烧结初期, 其相对密度随保温时间线性增加。但当烧结温度达到一定温度时, 材料密度不再变化, 并且材料致密度与初使原料的粒度无关。这时, 材料挥发速度与致密化速度达到平衡。由于烧结过程中存在蒸发—凝聚

机制, 材料最终的孔隙率在某些区域甚至大于初始孔隙率。

Kislyi^[19]等人对 TiB_2 烧结过程动力学研究表明, 在低温情况下, TiB_2 烧结受表面扩散控制, 而在较高的烧结温度下($> 1800^\circ C$) 则蒸发—凝聚机制起主要作用。

TiB_2 烧结助剂主要选择了各种金属助烧剂对烧结过程的影响。研究认为过渡金属 Co、Ni 和 Cr 对 TiB_2 的烧结有影响, 最有效果的烧结助剂是 Cr。Sunggi 和 Baik^[20]等人研究了氧含量对 TiB_2 陶瓷无压烧结的影响。结果表明, 采用亚微米级的 TiB_2 , 材料的密度最高也仅达到 92.2%(4.15g/cm³)。并且, 氧含量的高低直接影响到 TiB_2 晶粒的大小。由于 TiB_2 粉末中的氧是以 B_2O_3 或 TiO_2 的形式存在, 在烧结过程中氧化物通过改变表面扩散系数来加快 TiB_2 晶粒生长, 从而引起晶体的异常生长。

热压烧结工艺是获得致密的陶瓷材料的有效手段。美国橡树岭国家实验室的研究结果表明^[21], 采用热压工艺在 $1800^\circ C$ 条件下保温 2 小时, 可以获得相对密度 97% 以上的 TiB_2 材料。但氧含量对材料的烧结影响很大。通过在 TiB_2 粉末中掺加还原剂碳, 可有效地消除氧对烧结的影响并且控制晶粒的异常长大, 从而获得致密的晶粒细小的 TiB_2 烧结体。因此获得高度致密的 TiB_2 陶瓷材料的先决条件是高纯度的 TiB_2 粉末的制备。

在热压烧结中, 为了降低纯 TiB_2 烧结温度, 可将各种金属添加剂作为助烧剂加入到 TiB_2 粉末中。助烧剂的加入极大地降低了烧结温度, 并且获得接近理论密度的 TiB_2 样品。这主要是因为助烧剂是一些低熔点的金属, 在烧结过程中出现液相, 使 TiB_2 的烧结机理由固相烧结变为液相烧结, 不仅有利于材料的致密化, 同时也可获得细晶组织结构。助烧剂主要选择一些过渡金属粉末。研究表明, 金属 Ni 是比较有希望的助烧剂之一。掺 1.5wt%Ni 的 TiB_2 材料不仅可以在 $1425^\circ C$ 的温度下热压而获得 99% 以上的密度, 而且其机械强度亦明显提高。过渡金属硼化物如 W_2B_5 、CoB、NbB₂ 等亦可作为 TiB_2 的烧结助剂, 有关的研究表明, 硼化物助烧剂的增加可以显著地提高材料的机械性能^[22]。

在材料显微结构研究方面, 氧含量及各种杂质元素对材料组织与结构的影响, TiB_2 晶粒大小对材料性能的影响是研究的主要方面。氧含量直接影响烧结体中 TiB_2 晶粒大小, 并且限制了材料获得高的致密度。

TiB₂ 陶瓷的机械性能对晶粒大小非常敏感,随着 TiB₂ 晶粒长大,材料的机械性能明显下降。其主要原因是 TiB₂ 是非等轴晶系,热膨胀系数各向异性,在烧结冷却的过程中 TiB₂ 产生极大的残余应力,并且随着晶粒的增大,残余应力增加很快,导致大量的微裂纹,研究表明,对纯 TiB₂ 陶瓷而言,晶粒尺寸大于 15 μ m 时,微裂纹大量出现,机械性能劣化^[23]。

4 TiB₂—金属复合材料

TiB₂ 高的硬度、高的弹性模量、优良的耐磨性等优点使其成为制备金属陶瓷复合材料的最佳增强剂候选材料,但由于这种材料与多种金属润湿性不良并且对熔融金属表现出高度活性,因此与 TiC、WC 等碳化物陶瓷相比,硼化钛金属复合材料的研究和应用尚未广泛开展^[24,25]。

近十几年来,世界各国都在加紧研究和开发硼化物基陶瓷—金属复合材料。要获得具有稳定性能的复合材料,必须选择处于热力学稳定状态的陶瓷—金属体系。研究表明,TiB₂ 是所有硼化物中与金属反应性最稳定的,因此,TiB₂ 基金属复合材料最具开发价值。

最早研究的 TiB₂—金属复合材料是 TiB₂—Cr。1952 年,Nelson^[26]发表了无压烧结 TiB₂—30Cr 复合材料的研究报告,在 1927℃氩气环境下,烧结半小时,可以得到多孔的 TiB₂—Cr 复合材料。这种材料具有良好的抗氧化性,在 1039℃空气中增重速率为 0.4mg/cm²·h。Tangermans 等人认为在氩气氛环境中,可能会更有利于 TiB₂—Cr 系统的烧结,并在 1650℃氩气氛中获得了更加致密的 TiB₂—Cr 复合材料,但材料表现出极大的脆性^[27]。无压烧结过程中极高的烧结温度(>1900℃)是造成材料多孔的主要原因,因为在这种温度下绝大多数金属都会快速地汽化而留下孔隙。

Funke^[29]等人研究了 TiB₂—Fe 复合材料,在氩气氛环境 1700—2000℃条件下,可以获得完全致密的 TiB₂—Fe 复合材料,并且材料硬度随着 Fe 含量增加而降低,但强度增加,铁在烧结过程中的挥发因为有氩气的存在而被限制。氩气氛烧结有助于 TiB₂—Fe 材料致密化。

Weon—Ju Kim^[30]等人认为,采用单一的气氛烧结不利于材料的致密化,其主要原因是在真空条件下烧结,液相会大量气化和蒸发,而在气氛中烧结又有部分气体被包裹。采用第二步烧结法是获得高致密 TiB₂—金

属复合材料可行的方法。对 TiB₂—Ni 的第二步烧结研究表明:在 1600℃真空条件下烧结 1 小时后通入氩气在 1700℃条件下再烧结 1 小时,可以获得 99%以上的相对密度。但这种材料的机械性能没有报道。

尽管采用无压烧结技术可以得到高致密的 TiB₂—金属复合材料,但材料的机械性能尚不理想,其主要原因是制备过程中烧结温度过高引起晶粒异常长大所致。

为了进一步提高 TiB₂—金属复合材料的机械性能,各种先进的制备工艺被用于制造高性能的 TiB₂—金属复合材料。

Zhen Yi Fu 等人以 Ti、B 为原料掺加金属相铁,采用自蔓延高温合成结合快速压制工艺(SHS/QP)研制了 TiB₂—Fe 复合材料^[31],结果表明这种工艺可以获得硬度均匀(92—93HRA),强度高的 TiB₂ 复合材料,并且制备过程简单快捷。P. Angelini 等人利用真空热压烧结技术获得了不同粒径 TiB₂—Ni 材料,并且发现,当 Ni 含量过大时,会出现力学性能劣化现象,认为是由于脆性金属 Ni₃B 形成连续结构造成的^[22]。通过细化复合材料中 TiB₂ 的晶粒尺寸,可以使材料的机械性能大幅提高,当 TiB₂ 晶粒尺寸为 5 μ m 左右时,TiB₂—Ni 材料的机械强度可达 800MPa,硬度为 92—93HRA。傅正义等人在研究 SHS 工艺制备 TiB₂—Al 复合材料时发现,随着 Al 含量的增加,TiB₂ 晶粒尺寸显著减小,通过适当控制,可获得纳米 TiB₂ 增强 Al 基复合材料^[32]。

对 TiB₂—金属复合材料的研究尚不充分,有关的文献较少,从工艺上来看要获得高致密度、机械性能优良的 TiB₂—金属复合材料,比较理想的工艺条件是加压烧结工艺。从金属相的选择来看,几乎所有的研究文献均利用单一金属,我们认为选择合适的合金元素强化金属相并改善金属相与 TiB₂ 润湿性,是进一步提高 TiB₂ 金属复合材料综合性能的有效手段。

5 TiB₂—陶瓷复合材料

现代工业及高技术的发展,对新材料的要求越来越高,高强、高韧、超硬、耐高温、耐磨、耐腐蚀等特性是现代工业应用领域对材料的新要求,单一组分材料已经难以满足严酷的应用条件。大量基础研究和材料设计科学的发展使材料复合新技术和新思想层出不穷,多相材料的复合亦使材料的综合性能得到极大的提高。

单相 TiB₂ 材料尽管有高的硬度、良好的电性能,

但其低的强度和韧性是这种材料的一大弱点,虽然TiB₂-金属复合材料可以极大地提高材料的强度和韧性,但其硬度和高温性能亦会大幅度下降。材料设计的观点认为,通过掺加陶瓷第二相,制备TiB₂-陶瓷复合材料,可以在保持材料硬度及耐高温特性的前提下有效地提高材料的强度和韧性。

在TiB₂基体中加入第二相增强粒子构成二相复合材料,这是最常用的复合方法,其工艺简单,材料的显微结构易于控制。目前对TiB₂基复合材料研究中,研究较多的体系有TiB₂-TiC、TiB₂-SiC、TiB₂-MoSi₂、TiB₂-Al₂O₃、TiB₂-BN等。

Kyuichi^[33]等人采用燃烧合成工艺以Ti、B、BN为原料制备了TiB₂-TiN复合材料,其主要化学反应是:Ti+B+BN→XTiN+(1-X)TiB₂,其中X可从0.1-0.6调整,耐腐蚀研究表明,在盐酸和硝酸中,其耐腐蚀的能力大为提高。

寻找合适的第二相掺加体是TiB₂-陶瓷复合材料的主要研究方向,I saok认为,既然Al₂O₃-TiC复合材料具有较优的综合机械性能,而TiB₂比TiC具有更优的力学性能,因此,Al₂O₃-TiB₂复合材料应当具有更好的性能,初步的研究证明,其硬度和强度优于TiC-Al₂O₃,有希望成为新一代的切削刀具材料。TiC-TiB₂复合材料被认为是另一类有希望的复合材料^[34],研究表明,TiC-TiB₂在2500℃左右,可以形成低共熔物,在1600-1700℃左右烧结,可得到完全致密的复合材料,同时,这类材料的界面组合亦十分理想,可形成关连或半关连相界,对材料韧性提高十分有利。SiC颗粒均匀弥散增强的TiB₂复合材料可以很大地提高TiB₂材料的断裂韧性,但材料强度不高,这种材料的另一特点是抗氧化能力大大提高^[35]。为了提高TiB₂材料的耐热冲击能力,BN被作为第二相材料加入到TiB₂中,这种复合材料不仅具有极优的抗热震性,而且耐熔融金属腐蚀,已成为一种新型的蒸发源坩埚材料。

材料的多相复合有可能产生性能更优的复合材料。法国国立矿业学院的Mestral等人采用数学模拟的方法建立了陶瓷材料的性能图,用于预测材料的最佳组分与性能的关系^[36,37]。对TiB₂-TiC-SiC三元系统的预测表明,其理论弯曲强度可达1080MPa,断裂韧性可达6.7MPa^{1/2}。这与实验研究结果有较好的一致性。B₄C和W₂B₅加入到TiB₂基体中,形成的TiB₂-B₄C-W₂B₅复合材料,其维氏硬度、材料强度及断裂韧性均优于TiB₂基本材料,是最有希望代替金刚石和

CBN的超硬复合材料^[37]。C.T.HO等人研究了TiB₂-TiC-Mullite复合材料,结果发现,这种材料可在较低的温度下烧结,1500℃左右热压可得致密的复合材料,但其机械性能与TiB₂基体相比,提高不多。

对TiB₂-陶瓷复合材料的研究还没有形成系统的研究体系,大多数工作是探索性的,总的来看研究工作集中在以下几个方面:(1)合适的增强增相的选择;(2)各种新型的制备工艺的研究,有代表性的制备工艺包括:原位反应烧结、自蔓延高温合成热压、热等静压烧结等;(3)复合材料设计,显微结构控制及增强、增韧机理研究。

我们认为对于TiB₂陶瓷复合材料的研究,寻找合适的增强相材料和最佳制备工艺的选择仍然是这类材料研究的主要方向。

6 结论及展望

TiB₂具有优良的综合性能,应用范围十分广泛。目前阻碍这类材料广泛应用的主要问题是原材料成本高,材料难以烧结致密化,材料性能有待进一步提高。为了解决这些问题,下列几种解决方法是值得重视的,从原料制备来看,采用特殊的制备方法可望获得低成本高性能的TiB₂原材料,如自蔓延高温合成方法。采用活化烧结技术可以获得高致密度的TiB₂材料,如添加各种金属或非金属添加剂。通过材料设计来制备高性能的TiB₂基复合材料。

我们相信随着材料制备新技术和材料设计思想和方法的发展,TiB₂材料的性能将会进一步提高,其实际应用将越来越广泛。

参 考 文 献

- 1 Toshihiko Tani, S. Wade, J. Mate. Sci, 1990, 25: 157
- 2 Matkovich. V. I, Economy, Boron and Refractory Borodes. Matkovich. V. I(Ed). Springer. New York, 1977
- 3 B. Roebuck et al, Modern Development in Powder Metallurg. Powder Technology, , 1988, 20: 451
- 4 Y. Taneoka and O. Odawaras, J. Am. Ceram. Soc, 1989, 72: 1047
- 5 向军辉. 陶瓷工程, 1997, 29: 40
- 6 G. J. Zhang et al. J. of Mate. Sci, 1997, 32: 2093
- 7 G. Y. Richardson et al. Ceram. Eng. Sci. Proc, 1986, 17: 761
- 8 S. aik and P. F. Becher. J. Am. Ceram. Soc, 1879, 70: 52
- 9 Meyer. R and R. Pastor, Frenc. Ceram. Soc. Bull, 1965, 66: 59
- 10 Powell. C. F. High Temperature Materials and Technology, I. E.

- Cambell(Ed) . New York, 1967: 349
- 11 Cuelleron. J. et al . J. Less. Common, Met, 1971, 24: 717
- 12 A. G. Merzhemove. Inter. J. of. SHS, 1997, 6: 119
- 13 J. B. Holt et al. Mater. Sci and Eng, 1985, 1A: 321
- 14 A. G. Merzhanove et al. US Patent No. 3726643, 1973
- 15 High— Tech Materials Alter, 1995, (6) : 127
- 16 L. J Kecskes. R. F. Benck and P. H. Netberworel. J. Am. Cema. Soc, 1990, 73: 833
- 17 Kislyi. P. S. et al. Phys. Sintering, 1997, 73: 833
- 18 M. Sacqib. G. Mehkotra. Scripta Metallurgica and Materialia, 1990, 24: 23
- 19 P. S. Kislyi. Soviet powder Metalurgical. Translation in English, 1965, (1) : 23
- 20 Sunggi. B. P. F. Becher. J. Am. Cram. Soc, 1987, 70: 312
- 21 P. Angelini. P. F. Becher. Science of Hard Materials, 1986, 7: , 1019
- 22 C. B. Finch. P. E. Becher. Advanced Ceramic Materials, 1986, 1: 50
- 23 渡边忠彦. 日本金属学会报, 1986, 2: 1081
- 24 李荣久编. 金属陶瓷复合材料. 北京: 冶金工业出版社, 1996
- 25 Tadahiko. M and Kazuhish. S. J. Am. Ceram. Soc, 1985, 168: 34
- 26 Nelson. D. F. P. G. Commbs. Advanced Ceramics, 1983, 17: 1301
- 27 Tangermans. R et al. Boron and Refractory Borodes. Matkovich. V. I(Ed) . Springer. New York, 1977: 241
- 28 Matkovich. V. I. Economy. Boron and Refractory Borodes. Matkovich. V. I(Ed) . Springer. New York, 1977
- 29 Yuriditsky. B. Y. FunK Y. Refractory Mate. Hard. Mate, 1990, 3: 32
- 30 Weon Ju Kim. Do— Hyeong Kim. J. Mater. Sci, 1996, 31: 5805
- 31 Z. Y. Fu. Thesis for PhD. Wuhan University of Technology, 1993
- 32 傅正义等. 金属学报, 1994, 30: 164
- 33 Kyuichi Tomoshige. J. Am. Cera. Soc, 1997, 80: 761
- 34 艾兴等. 陶瓷刀具切削加工. 机械出版社, 1996
- 35 江东亮等. 硅酸盐学报, 1991, 19: 258
- 36 Eul Son Kang et al. J. Mate. Sci, 1990, 25: 580
- 37 Mestral et al. J. Am. Cera. Soc, 1996, 79: 1267