

原位(TiB_2 -TiB)/Cu 复合材料组织与性能研究

任建强 梁淑华 姜伊辉 杜翔

(西安理工大学材料科学与工程学院 西安 710048)

摘要 采用机械合金化和热压烧结相结合的方法制备出原位 TiB_2 颗粒和 TiB 晶须混杂增强的铜基复合材料, 利用 XRD、OM、SEM、TEM 研究了复合材料的微观组织, 分析了热压烧结过程中的原位反应机理及微观组织对复合材料硬度、导电率及致密度的影响规律。结果表明: 原位反应过程为 Cu 和 Ti 原始粉末在 800 °C 开始反应生成 Cu_3Ti 中间相, 在 850 °C 时达到 Cu_3Ti 中间相的熔点并在基体中形成液相微区, 然后 B 原子扩散至该液相微区, 在继续加热过程中原位析出硼化钛增强相。TiB 晶须含量相对较多的复合材料具有较高的硬度, TiB_2 颗粒含量相对较多的复合材料具有较高的导电率, TiB 晶须和 TiB_2 颗粒混杂增强的铜基复合材料则同时兼备了以上 2 种复合材料的性能优势, 其综合性能得到优化。所得烧结态 3%(TiB_2 -TiB)/Cu 混杂增强复合材料的硬度和导电率分别达到 86.6 HB 和 70.4% IACS。

关键词 铜基复合材料, 原位反应, TiB_2 颗粒, TiB 晶须

中图分类号 TB311

文章编号 0412-1961(2019)01-0126-07

Research on the Microstructure and Properties of In Situ (TiB_2 -TiB)/Cu Composites

REN Jianqiang, LIANG Shuhua, JIANG Yihui, DU Xiang

School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China

Correspondent: LIANG Shuhua, professor, Tel: (029)82312181, E-mail: liangsh@xaut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.U1502274, 51631002 and 51501149) and Key Research and Development Program of Shaanxi Province (No.2017ZDXM-GY-028)

Manuscript received 2017-12-11, in revised form 2018-02-02

ABSTRACT Copper matrix composites have attracted a lot of interest regarding their application as electrical materials. However, the development of copper matrix composites has suffered setbacks because of a trade-off between electrical conductivity and strength. In this work, TiB_2 particles and TiB whiskers hybrid reinforced copper matrix composites were in situ fabricated by mechanical alloying and hot pressing. The microstructures of hot-pressed composites were characterized by XRD, OM, SEM and TEM. The mechanism of in situ reaction during hot pressing process and the influence of microstructures on physical properties of hot-pressed composites were analyzed. The Cu and Ti raw powders were firstly reacted at 800 °C by forming Cu_3Ti transient phase. Then, the Cu-Ti liquid micro-zone was formed at 850 °C, which is higher than the melting point of Cu_3Ti phase. With the increasing of temperature further, TiB_2 particles and TiB whiskers were formed in the liquid micro-zone by the diffusion of B atoms from copper matrix. When the reinforcing phase is consisted of mainly TiB whiskers, the hardness of composites is relatively high. But the composites reinforced mainly by TiB_2 particles have a higher electrical conductivity. The combined properties of hybrid reinforced copper matrix composites were optimized due to the combination action of TiB_2 particles and TiB whisker. For the case of 3%(TiB_2 -TiB)/Cu composites, the

资助项目 国家自然科学基金项目 Nos.U1502274、51631002 和 51501149, 以及陕西省重点研发计划项目 No.2017ZDXM-GY-028

收稿日期 2017-12-11 定稿日期 2018-02-02

作者简介 任建强, 男, 1993 年生, 硕士生

通讯作者 梁淑华, liangsh@xaut.edu.cn, 主要从事电工材料及其粉末冶金领域的研究

DOI 10.11900/0412.1961.2017.00532

hardness and the electrical conductivity are 86.6 HB and 70.4% IACS, respectively.

KEY WORDS copper matrix composite, in situ reaction, TiB₂ particle, TiB whisker

铜基复合材料常作为导电材料而被广泛应用于接触导线、引线框架、电触头、焊接电极等结构功能器件^[1-3]。通常,使用工况要求铜基复合材料在具有高导电性的同时,仍需具有较高的力学性能,如高强度、高硬度、高耐磨性等。根据混合法则,提高复合材料中增强相的体积分数可有效提高复合材料力学性能,但其往往会造成导电率显著降低。因此,如何缓解强度和导电率的矛盾是陶瓷相增强铜基复合材料的难点之一^[4-9]。

在可作为增强相的诸多陶瓷中,TiB 晶须和 TiB₂ 颗粒具有与金属相当的电阻率(TiB: $3.4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[10], TiB₂: $1.44 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ ^[11]),因此硼化钛成为高导铜基复合材料理想的增强相。已有研究^[5,12-14]表明,通过原位反应在 Cu 基体中形成均匀弥散的 TiB₂ 增强相,获得了综合性能较好的 TiB₂/Cu 复合材料。但其主要关注如何将 TiB₂ 颗粒均匀弥散分布于 Cu 基体中,而忽略了一个重要现象,即通过控制原位反应条件在 Cu 基体中可同时形成 TiB₂ 颗粒和 TiB 晶须二元增强相^[15-17]。近年来,多元多形貌混杂增强金属基复合材料因其具有优异的力学性能而成为金属基复合材料的研究热点之一。TiB 晶须具有优越的化学稳定性,高刚度、高蠕变、抗疲劳、耐摩擦磨损性能,在钛基复合材料中已经受到广泛关注^[18-22]。例如,TiC 颗粒和 TiB 晶须混杂增强的钛基复合材料力学性能较单一组元、单一形貌的钛基复合材料的力学性能得到了显著提升^[23,24]。因此,本工作期望将多元多形貌混杂增强相的设计理念引入铜基复合材料中。采用机械合金化和热压烧结相结合的方法,通过控制原位反应条件在 Cu 基体中形成 TiB₂ 颗粒和 TiB 晶须二元增强相,利用晶须和颗粒的协同增强效应,在尽可能少添加增强相以保持复合材料高导电率的情况下,提高复合材料力学性能,从而优化复合材料的综合性能。

1 实验方法

实验用原材料为高纯 Cu 粉(纯度 99.9%, 40~60 μm)、Ti 粉(纯度 99.9%, 10~25 μm)和 B 粉(纯度 99.99%, 500 nm)。首先,将 Ti 粉与 B 粉分别按摩尔比为 1:1 和 1:2 进行球磨,获得复合粉末 I 和 II。球磨工艺参数为:时间 4 h,球料比 5:1,转速 400 r/min,添加 4% (质量分数)的无水乙醇作为过程控制剂。本课题组前期工作^[17]表明,通过改变前驱体粉末中 Ti 和 B 元素的摩尔百分比,可以改变 TiB 晶须和 TiB₂

颗粒形成的热力学条件,进而影响其形成动力学过程,以此为依据,复合粉末 I 的原子配比相对容易形成 TiB 晶须,而复合粉末 II 的原子配比更易形成 TiB₂ 颗粒。随后,通过将球磨后的 2 种复合粉末与 Cu 粉按照不同比例进行机械混粉来获得颗粒与晶须混杂增强铜基复合材料(具体比例见表 1)。混粉工艺参数为:时间 4 h,球料比 1:2,转速 80 r/min。将混粉后粉末在室温下冷压制坯。冷压工艺为:压强 300 MPa,保压时间 30 s。最后,采用 N₂ 气氛保护的热压烧结工艺制备增强相总质量分数分别为 1%、3% 和 5% 的铜基复合材料。热压烧结工艺为:以 20 °C/min 的升温速率由室温升温至 920 °C,保温 30 min,随后以 10 °C/min 的升温速率加热至 1060 °C,保温 60 min,并加压 28 MPa,随炉冷却至室温。利用 XRD-7000S X 射线衍射仪(XRD)、GX71 光学显微镜(OM)、JSM-6700F 扫描电子显微镜(SEM)和 JEM-2100 透射电子显微镜(TEM)进行组织结构观察与分析。利用 204F1 差示扫描量热仪(DSC)对冷压压坯进行热分析,测试过程以 10 °C/min 的升温速率由室温升温至 1200 °C。为了研究原位反应过程,将冷压压坯 No.8 分别在 800、850、950 和 1060 °C 进行热压烧结,机械磨抛后利用 XRD 测试各阶段的物相组成,随后将试样用 70% H₃PO₄ (体积分数)电解抛光 12 s (电压为 5 V),最后利用 OM 观察各阶段原位反应组织。采用 HBV-30A 布氏硬度计测量复合材料硬度,采用 FQR-7501A 型涡流电导仪测量复合材料

表 1 原位(TiB₂-TiB)/Cu 复合材料原料配比
Table 1 Raw material of in situ fabricated (TiB₂-TiB)/Cu composites

Sample No.	(mass fraction / %)		
	Composite powder I	Composite powder II	Cu powder
	(Ti:B=1:1)	(Ti:B=1:2)	
1	1.0	—	99.0
2	0.5	0.5	99.0
3	—	1	99.0
4	3.0	—	97.0
5	1.5	1.5	97.0
6	—	3.0	97.0
7	5.0	—	95.0
8	2.5	2.5	95.0
9	—	5.0	95.0

电导率,利用 Archimedes 排水法原理,采用 FA2004 分析电子天平测量复合材料的密度。

2 实验结果与分析

2.1 物相组成与微观结构表征

图1为用热压烧结法制备的典型铜基复合材料的XRD谱,试样No.2、No.5和No.8分别是混杂增强相总质量分数为1%、3%和5%的铜基复合材料。XRD谱中显示有较强的Cu基体衍射峰,以及较为明显的 TiB_2 和TiB的衍射峰。其结果表明,通过控制球磨、混粉和热压烧结工艺,在Cu基体中原位生成了 TiB_2 和TiB混杂增强相。图1中 TiB_2 的总体衍射峰值较TiB峰值明显,且随着增强相总体含量由1%增加至5%,TiB和 TiB_2 增强相峰值明显升高。

图2为热压烧结法制备的增强相质量分数为3%的铜基复合材料的SEM像。其中白色部分为增强相,灰色部分为Cu基体,采用不同原料配比制备的复合材料中,增强相在宏观上均匀分布于Cu基体

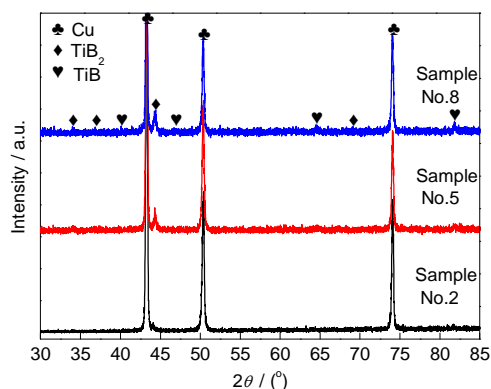


图1 烧结态(TiB_2 -TiB)/Cu复合材料的XRD谱
Fig.1 XRD spectra of (TiB_2 -TiB)/Cu composites fabricated by hot-pressing

中(图2a~c)。然而,在微观上增强相则趋于形成团簇,样品No.4由复合粉末I作为前驱体烧结而成,形成了较多的短棒状增强相(图2d);样品No.6由复合粉末II作为前驱体烧结而成,其对应于团聚态的颗粒状增强相(图2f);而样品No.5由复合粉末I(50%)和复合粉末II(50%)混合粉末作为前驱体制备,复合材料增强相为晶须和颗粒的混杂状态(图2e)。经TEM的选区电子衍射(SAED)分析发现,长径比约为10:1的晶须状增强相为TiB相,而团聚的颗粒增强相为 TiB_2 相,见图3。

2.2 原位反应过程

为能够清晰说明增强相在Cu基体中的形成过程,采用DSC研究了增强相质量分数为5%的样品(No.8)的原位反应过程,见图4。由图4可以看出,样品No.8在加热过程中的DSC曲线有4个特征峰:800 °C附近的放热峰;850 °C附近的吸热峰;950 °C附近的放热峰及1083 °C附近的吸热峰。结合图5和6所示样品No.8的各阶段对应XRD谱和OM像可知:在800 °C开始生成金属间化合物 Cu_3Ti 相,对应于图6a中的灰白色区域;达到850 °C时, Cu_3Ti 含量明显增多,对应于图6b中灰白色区域增多;950 °C时,开始形成 TiB_2 相,对应于图6c中白色颗粒;当温度升高至1060 °C时,在Cu基体中形成了 TiB_2 颗粒和TiB晶须2种增强相。

根据上述分析结果及Cu-Ti相图^[25],为便于理解,Cu-Ti-B体系中的原位反应过程如图7所示。初始加热阶段,Cu、Ti和B 3种粉末颗粒以单质形式存在(如图7 stage I所示);随着温度升高,Cu和Ti优先形成 Cu_3Ti 金属间化合物,达到其熔点时形成Cu-Ti

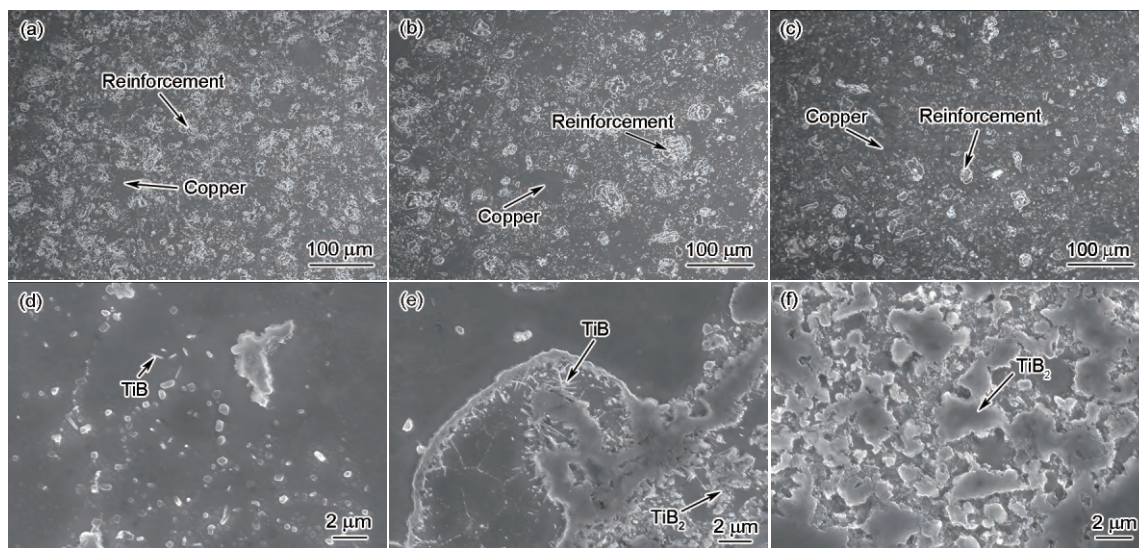


图2 含3%增强相时烧结态铜基复合材料的SEM像
Fig.2 Low (a~c) and high (d~f) magnified SEM images of samples No.4 (a, d), No.5 (b, e) and No.6 (c, f) fabricated by hot-pressing

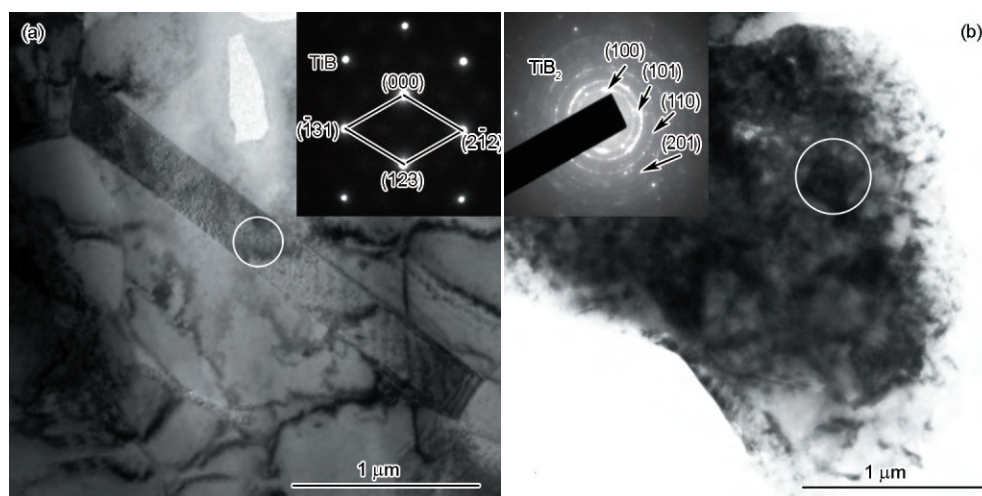


图3 3%(TiB₂-TiB)/Cu 复合材料(样品 No.5)的TEM 明场像及SAED 谱

Fig.3 Bright-field TEM images and corresponding SAED patterns (insets, marked by white circles) of 3%(TiB₂-TiB)/Cu composite (sample No.5)

(a) TiB whisker (b) TiB₂ particles

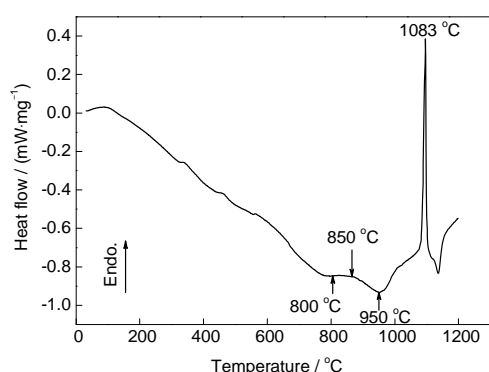


图4 5%(TiB₂-TiB)/Cu 复合材料的DSC 曲线

Fig.4 DSC curve of 5%(TiB₂-TiB)/Cu composite (sample No.8)

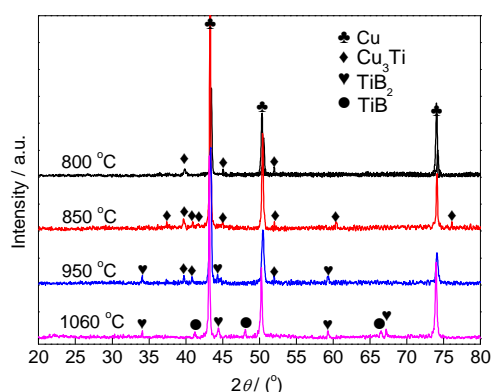


图5 5%(TiB₂-TiB)/Cu 复合材料原位反应过程中不同阶段的XRD 谱

Fig.5 XRD spectra of 5%(TiB₂-TiB)/Cu composite (sample No.8) at different in-situ reaction stages

液相微区,同时伴随着B原子向液相微区的扩散(如图7 stage II所示);当温度进一步升高,在Cu-Ti-B液相微区开始析出硼化钛(如图7 stage III所示,复合

粉末I原子配比倾向于形成TiB晶须,复合粉末II原子配比倾向于形成TiB₂颗粒)。

2.3 性能分析

表2为热压烧结后复合材料的硬度、导电率和致密度。由表2可知,随着增强相含量的增加,由不同复合粉末制备出的复合材料硬度均随之上升(退火态纯Cu的Brinell硬度为35~45 HB),致密度略有下降。其原因在于TiB和TiB₂2种陶瓷相的添加均增强了Cu基体,但陶瓷相总含量的增加对复合材料的致密度不利。对于相同含量增强相的复合材料,采用复合粉末I制备出的复合材料(增强相中TiB晶须较多)硬度最高;而采用复合粉末II制备出的复合材料(增强相中以TiB₂颗粒为主)硬度最低;采用2种复合粉末混合制备出的复合材料(增强相中为TiB₂颗粒与TiB晶须混杂)硬度处于中间位置。因此,对于相同体积含量增强相的复合材料,硬度从大到小依次是复合粉末I制备出的TiB晶须增强相较多的复合材料,2种复合粉末混合制备出的TiB₂颗粒增强相与TiB晶须增强相混杂的复合材料,复合粉末II制备出的TiB₂颗粒增强相相对较多的复合材料。因此,在Cu基体中,TiB晶须的增强效果显著高于TiB₂颗粒。

热压烧结后复合材料导电率的变化趋势与硬度相反,即随着增强相含量的增加,导电率下降。根据并联电路模型(parallel circuit model)^[26,27],复合材料的电阻率可以写为:

$$\frac{1}{\rho_{\text{com}}} = \frac{1}{\rho_{\text{Cu}}} f_{\text{Cu}} + \frac{1}{\rho_{\text{TiB}_2}} f_{\text{TiB}_2} + \frac{1}{\rho_{\text{TiB}}} f_{\text{TiB}} \quad (1)$$

其中, ρ_{com} 、 ρ_{Cu} 、 ρ_{TiB_2} 和 ρ_{TiB} 分别代表复合材料、纯Cu、TiB₂和TiB的电阻率, f_{Cu} 、 f_{TiB_2} 和 f_{TiB} 分别代表Cu基

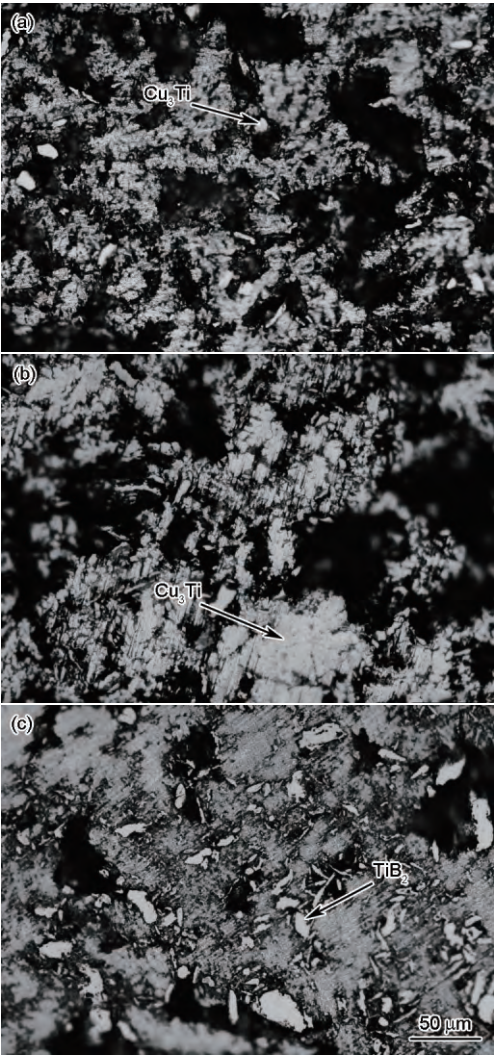


图 6 5% (TiB₂-TiB)/Cu 复合材料原位反应不同阶段的 OM 像
Fig.6 OM images of 5% (TiB₂-TiB)/Cu composite (sample No.8) at different in situ reaction stages
(a) 800 °C (b) 850 °C (c) 950 °C

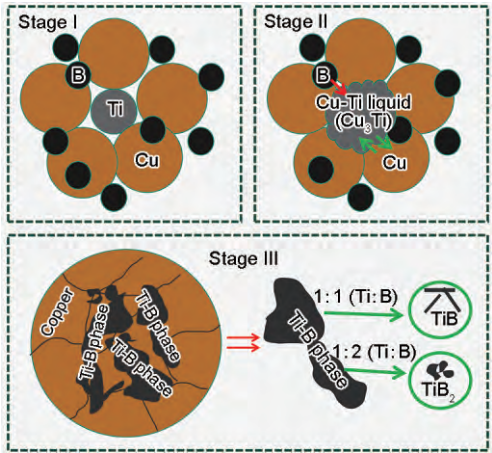


图 7 Cu-Ti-B 体系原位反应过程示意图
Fig.7 Schematic of the in situ reaction mechanism of Cu-Ti-B system

表 2 烧结态复合材料的硬度、导电率和致密度
Table 2 Hardness, electrical conductivity and relative density of hot-pressed composites

Sample No.	Brinell hardness HB	Electrical conductivity %IACS	Relative density %
1	66.30	77.93	99.9
2	62.30	83.10	99.8
3	54.30	89.31	99.9
4	98.30	50.70	98.1
5	86.60	70.40	97.2
6	78.50	72.20	97.9
7	115.00	30.90	96.4
8	105.90	50.20	96.9
9	84.90	63.40	96.8

Note: IACS—international annealed copper standard

体、TiB₂和 TiB 的体积分数。由文献[10,11]可知, TiB 相电阻率是 TiB₂相电阻率的 2.36 倍,采用复合粉末 I 制备的复合材料中有相对较多的 TiB 晶须,所以对式(1)的贡献最大,复合材料的电阻率最高;采用复合粉末 II 制备的复合材料中主要以颗粒状 TiB₂为主,所以对式(1)的贡献最小,复合材料的电阻率最小;而采用 2 种复合粉末混合制备出的复合材料中既有颗粒状 TiB₂增强相,又混杂有 TiB 晶须,所以复合材料电阻率处于中间位置。因此,对于相同体积含量增强相的复合材料,复合粉末 II 制备出的 TiB₂颗粒增强相相对较多的复合材料导电率最高,2 种复合粉末混合制备出的 TiB₂颗粒增强相与 TiB 晶须增强相混杂的复合材料导电率处于中间位置,复合粉末 I 制备出的 TiB 晶须增强相较多的复合材料导电率最低。因此, TiB₂颗粒相对 TiB 晶须对复合材料电阻率贡献更小。

2.4 混杂增强的贡献

根据混合法则,由复合粉末 I 和 II 混合制备出的复合材料的性能理论值应接近 2 种单一复合粉末所制备出的复合材料性能的平均值。而实际上,仅当增强相含量为 1% 时,混杂增强复合材料硬度与导电率与其理论值接近;当增强相为 3% 时,硬度与其理论值接近,但导电率比理论值高 14.56%;当增强相为 5% 时,硬度比理论值高 5.95%,导电率比理论值高 6.47%。此部分硬度和(或)导电率的提高来自于晶须和颗粒混杂的协同效应的贡献。此外,相对于复合粉末 I 制备出的复合材料,混杂增强复合材料

导电率显著升高,而硬度基本不变,特别是5%(TiB₂-TiB)/Cu 混杂增强复合材料,导电率高出 62.46%,而硬度仅降低 7.13%。相对于复合粉末Ⅱ制备出的复合材料,混杂增强复合材料硬度明显提高,而导电率基本不变,特别是3%(TiB₂-TiB)/Cu 混杂增强复合材料,硬度上升了 10.32%,而导电率仅下降了 2.49%。因此,与单一复合粉末所制备出的复合材料相比,2 种复合粉末混杂制备出的复合材料具有一定的优势,不仅综合了单一复合粉末制备出的复合材料组织特征,即 TiB₂颗粒和 TiB 晶须混杂增强相,同时又结合了其导电率和硬度的性能优势,优化了复合材料综合性能。

3 结论

(1) 通过机械合金化和热压烧结法相结合原位制备出具有较高致密度的 TiB₂颗粒与 TiB 晶须混杂增强的铜基复合材料。通过控制反应前驱体粉末中 Ti 与 B 元素的摩尔百分比,可调节 TiB₂颗粒和 TiB 晶须的相对含量。

(2) Cu-Ti-B 粉末体系原位反应形成(TiB₂-TiB)/Cu 复合材料的过程中,初始状态为 Cu、Ti 和 B 3 种粉末颗粒以单质形式存在,随后 Cu 和 Ti 原始粉末在温度升至 800 °C 后开始反应形成 Cu₃Ti 中间相,在 850 °C 时达到 Cu₃Ti 中间相的熔点并在基体中形成液相微区,然后 B 原子扩散至该液相微区,在继续加热过程中原位析出硼化钛增强相。

(3) 增强相中 TiB 晶须增强相对复合材料硬度提高贡献较大,而 TiB₂颗粒增强相对复合材料导电率损害更小,混杂增强则可发挥协同效应而将两者优势结合,优化综合性能。所得烧结态 3%(TiB₂-TiB)/Cu 混杂增强复合材料的硬度和导电率分别达到 86.6 HB 和 70.4% IACS。

参 考 文 献

- [1] Koch C C. Nanostructured Materials: Processing, Properties and Applications [M]. 2nd Ed., Norwich: William Andrews Publishing, 2007: 397
- [2] Shen Y T, Cui C X, Meng F B, et al. Fabrication of Cu-Al₂O₃ composites with high strength and electric conductivity [J]. Acta Metall. Sin., 1999, 35: 889
(申玉田, 崔春翔, 孟凡斌等. 高强度高导电率 Cu-Al₂O₃ 复合材料的制备 [J]. 金属学报, 1999, 35: 889)
- [3] Wang N Y, Tu J P, Yang Y Z, et al. Preparation and microstructure of nanoscale TiB₂/Cu in-situ composites [J]. Chin. J. Nonferrous Met., 2002, 12: 151
(王耐艳, 涂江平, 杨友志等. 原位反应纳米 TiB₂/Cu 复合材料的制备和微结构 [J]. 中国有色金属金属学报, 2002, 12: 151)
- [4] Lu K. The future of metals [J]. Science, 2010, 328: 319
- [5] Yan C K, Zhou Y C. Mechanical properties of 2SnC particulate reinforced Cu matrix composites [J]. Acta Metall. Sin., 2003, 39: 99
(闫程科, 周延春. Ti₂SnC 颗粒增强铜基复合材料的力学性能 [J]. 金属学报, 2003, 39: 99)
- [6] Zhou Y, Zhu X K, Su Y, et al. Reactive self-generated Cu-TiB₂-TiC composites [J]. Chin. J. Nonferrous Met., 1998, 8(Suppl.2): 15
(周 芸, 朱心坤, 苏 云等. 反应自生 Cu-TiB₂-TiC 复合材料 [J]. 中国有色金属金属学报, 1998, 8(增刊): 15)
- [7] Guo M X, Wang M P, Shen K, et al. Synthesis of nano TiB₂ particles in copper matrix by in situ reaction of double-beam melts [J]. J. Alloys Compd., 2008, 460: 585
- [8] Sembosh S, Al-Kassab T, Gemma R, et al. Microstructural evolution of Cu-1 at% Ti alloy aged in a hydrogen atmosphere and its relation with the electrical conductivity [J]. Ultramicroscopy, 2009, 109: 593
- [9] Bagheri G A. The effect of reinforcement percentages on properties of copper matrix composites reinforced with TiC particles [J]. J. Alloys Compd., 2016, 676: 120
- [10] Madtha S, Lee C, Chandran K S R. Physical and mechanical properties of nanostructured titanium boride (TiB) ceramic [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2008, 91: 1319
- [11] Zou C L, Kang H J, Wang W, et al. Effect of La addition on the particle characteristics, mechanical and electrical properties of in situ Cu-TiB₂ composites [J]. J. Alloys Compd., 2016, 687: 312
- [12] Guo M X, Wang M P, Wang M P. Relationship between microstructure, properties and reaction conditions for Cu-TiB₂ alloys prepared by in situ reaction [J]. Acta Mater., 2009, 57: 4568
- [13] Wang F C, Zhang Z H, Luo J, et al. A novel rapid route for in situ synthesizing TiB-TiB₂ composites [J]. Compos. Sci. Technol., 2009, 69: 2682
- [14] Wen G, Li S B, Zhang B S, et al. Reaction synthesis of TiB₂-TiC composites with enhanced toughness [J]. Acta Mater., 2001, 49: 1463
- [15] Sobhani M, Arabi H, Mirhabibi A, et al. Microstructural evolution of copper-titanium alloy during in-situ formation of TiB₂ particles [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2013, 23: 2994
- [16] Jiang Y H, Wang C, Liang S H, et al. TiB₂-(TiB)/Cu in-situ composites prepared by hot-press with the sintering temperature just beneath the melting point of copper [J]. Mater. Charact., 2016, 121: 76
- [17] Jiang Y H, Li D, Liang S H, et al. Phase selection of titanium boride in copper matrix composites during solidification [J]. J. Mater. Sci., 2017, 52: 2957
- [18] Gorsse S, Miracle D B. Mechanical properties of Ti-6Al-4V/TiB composites with randomly oriented and aligned TiB reinforcements [J]. Acta Mater., 2003, 51: 2427
- [19] Liu B X, Huang L J, Geng L, et al. Gradient grain distribution and enhanced properties of novel laminated Ti-TiB_w/Ti composites by reaction hot-pressing [J]. Mater. Sci. Eng., 2014, A595: 257
- [20] Selvakumar M, Chandrasekar P, Mohanraj M, et al. Role of powder metallurgical processing and TiB reinforcement on mechanical response of Ti-TiB composites [J]. Mater. Lett., 2015, 144: 58
- [21] Feng H B, Zhou Y, Jia D C, et al. Growth mechanism of in situ TiB whiskers in spark plasma sintered TiB/Ti metal matrix composites [J]. Cryst. Growth Des., 2006, 6: 1626

- [22] Meng Q C, Feng H B, Chen G C, et al. Defects formation of the in situ reaction synthesized TiB whiskers [J]. *J. Cryst. Growth*, 2009, 311: 1612
- [23] Rahoma H K S, Chen Y, Wang X P, et al. Influence of (TiC+TiB) on the microstructure and tensile properties of Ti-B20 matrix alloy [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 627: 415
- [24] Li S F, Kondoh K, Lmai H, et al. Strengthening behavior of in situ-synthesized (TiC- TiB)/Ti composites by powder metallurgy and hot extrusion [J]. *Mater. Des.*, 2016, 95: 127
- [25] Tang R Z, Tian R Z. *Binary Alloy Phase Diagrams and Crystal Structure of Intermediate Phase* [M]. Changsha: Central South University Press, 2009: 1
(唐仁政, 田荣璋. 二元合金相图及中间相晶体结构 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009: 1)
- [26] Verhoeven J D, Downing H L, Chumbley L S, et al. The resistivity and microstructure of heavily drawn Cu-Nb alloys [J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, 65: 1293
- [27] Qu L, Wang E G, Han K, et al. Studies of electrical resistivity of an annealed Cu- Fe composite [J]. *J. Appl. Phys.*, 2013, 113: 173708

(责任编辑:毕淑娟)