

# Cr 含量对 TiB<sub>2</sub>/FeCr 基复合材料显微组织和高温氧化行为的影响

徐瑞瑶<sup>1</sup>, 黄 沥<sup>1</sup>, 黄兴民<sup>1,2</sup>, 赵君文<sup>1</sup>, 韩 靖<sup>1</sup>

(1. 西南交通大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610031)

(2. 西南交通大学 先进材料教育部重点实验室, 四川 成都 610031)

**摘要:** 采用原位合成法制备了 TiB<sub>2</sub>/Fe<sub>x</sub>Cr 基( $x=0, 4, 10, 16, 22, 28$ , 质量分数/%)复合材料, 并结合 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)等方法, 对 TiB<sub>2</sub>/FeCr 基复合材料的显微组织和高温氧化行为进行表征分析。当 Cr 含量为 22% 时, 复合材料呈现出优异的抗高温氧化性能, 其富 Cr 细密片层状 TiB<sub>2</sub> 在 900 °C 氧化过程中促进了连续 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 混合层的形成, 获得了金红石型 TiO<sub>2</sub> 表层、致密 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中间层和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 混合层的三层阻隔结构, 有效地抑制了钛离子和氧离子的扩散。

**关键词:** 颗粒增强; 复合材料; TiB<sub>2</sub>; 原位合成; 高温氧化行为

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2023)03-019-09

DOI:10.13567/j.cnki.issn1009-9964.2023.03.008

## Effect of Cr Content on Microstructure and High-temperature Oxidation Behaviors of TiB<sub>2</sub>/FeCr Based Composite

Xu Ruiyao<sup>1</sup>, Huang Li<sup>1</sup>, Huang Xingmin<sup>1,2</sup>, Zhao Junwen<sup>1</sup>, Han Jing<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

(2. Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

**Abstract:** Using in-situ synthesis method, TiB<sub>2</sub>/Fe<sub>x</sub>Cr ( $x = 0, 4, 10, 16, 22, 28\text{wt}\%$ ) composites were prepared. Combined with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscope (EDS) methods, the microstructure and high-temperature oxidation behavior of TiB<sub>2</sub>/FeCr matrix composites were characterized and analyzed. At the Cr content of 22wt%, the composite shows excellent high-temperature oxidation resistance. The Cr-rich sheet layered TiB<sub>2</sub> promotes the formation of a continuous Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> mixed layer during 900 °C oxidation, to obtain the three-layer barrier structure of rutile TiO<sub>2</sub> surface layer, dense Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> middle layer and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> mixed layer, the diffusion of titanium ion and oxygen ion is effectively suppressed.

**Key words:** particle reinforced composite; TiB<sub>2</sub>; in-situ synthesis; high-temperature oxidation behavior

耐高温耐磨材料在航空航天、武器装备、汽车和光学等工业领域具有十分广阔的应用前景。例如钢铁产业中损耗较大的耐热滑块、轧辊和汽车领域的废气涡轮增压器、火花塞等<sup>[1-3]</sup>。随着高性能零部件需求的不断增长, 迫切需要开发服役温度更高、耐磨性更好的新一代高温耐磨材料。而复合材料具有优异的可设计性, 兼具耐高温和耐磨损的特点, 在高温领域有着不错的应用前景<sup>[4-5]</sup>。

利用原位合成法制备的 TiB<sub>2</sub>/Fe 基复合材料具有良好的力学性能和优异的耐磨性, 但抗高温氧化性能相对较差<sup>[6]</sup>。从合金化的角度考虑, 添加 Cr 等元素可以在高温下诱导选择性氧化, 形成保护性的表面氧化膜, 从而提高合金的抗氧化性<sup>[7]</sup>。相比于高能耗和高成本的表面处理, 合金化可以简单、可靠、经济、有效地抑制合金氧化降解, 有望在工业上获得更广泛的应用<sup>[8-10]</sup>。然而, 我国 Cr 资源极度匮乏, 为此如何在保证性能的前提下尽量降低合金中 Cr 的添加量, 成为工程界关注的焦点之一。目前, 鲜有关于 TiB<sub>2</sub>/FeCr 基复合材料中 Cr 含量对其性能影响

收稿日期: 2023-05-06

基金项目: 四川省科技计划资助项目(2020YFH0102)

通信作者: 黄兴民(1980—), 男, 副教授。

的研究报道。本研究着重探讨了 Cr 含量对  $TiB_2/FeCr$  基复合材料显微组织及高温氧化性能的影响, 以期新型耐高温耐磨材料的开发提供理论参考。

## 1 实验

选用  $Fe_xCr$  ( $x=0, 4, 10, 16, 22, 28$ , 质量分数/%) 合金作为基体。为便于后文叙述, 按照基体中名义 Cr 含量分别编号为 S1 (0Cr)、S2 (4Cr)、S3 (10Cr)、S4 (16Cr)、S5 (22Cr) 和 S6 (28Cr), 相较实验采用的 Cr 含量, 将 S1、S2、S3 称为低 Cr 样品, 将 S4、S5、S6 称为高 Cr 样品。使用 Sartorius-CPA225D 型电子天平(精度为 0.000 01 mg)称取铁、铬、铁硼和钛等原料, 按照表 1 进行配制。采用 DHL-300 型真空电弧熔炼炉原位自反应生成  $TiB_2$  颗粒, 再利用原位合成法制备颗粒增强  $TiB_2/FeCr$  基复合材料。经熔炼获得质量为 30 g 的纽扣状铸锭, 每个铸锭至少翻转熔炼 4 次, 电磁搅拌熔炼 2 次, 以保证成分均匀。

表 1  $TiB_2/FeCr$  基复合材料的原料配比 (w/%)

Sample	Cr	Ti	B	Fe
S1	-	6.92	2.85	90.23
S2	3.6	6.94	2.86	86.60
S3	9.02	6.97	2.87	81.14
S4	14.42	7.00	2.88	75.70
S5	19.81	7.04	2.90	70.25
S6	25.20	7.08	2.92	64.80

按图 1 所示, 采用电火花切割方法在铸锭中部横截面部位取样, 加工得到  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  片状样品。金相试样按标准制样流程进行研磨、抛光和腐蚀, 采用 Zeiss EVO-18 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 进行组织观察, 并用内置能谱仪 (EDS) 和电子探针 X 射线显微分析仪 (EPMA) 进行微区成

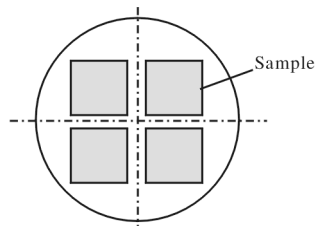


图 1 取样位置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sampling positions

分分析。采用 PANalytical Empyrean 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行结构分析, 测试参数为: 扫描角度  $30^\circ \sim 90^\circ$ ,  $Cu-K_{\alpha 1}$  谱线, 扫描速率  $3^\circ/\text{min}$ ; 利用 JADE6.5 软件标定衍射峰, 确定物相组成。

将利用电火花线切割获得的片状试样磨制、清洗、烘干后测量尺寸, 用 Sartorius-CPA225D 型电子天平称取试样和坩埚初始质量。采用 SG2-5-12 型箱式电阻炉进行恒温氧化实验。不同成分试样各取 3 个, 在  $900^\circ\text{C}$  下非连续恒温氧化 100 h, 即每隔固定时长, 取出冷却至室温, 连同坩埚称重, 然后放入炉中继续氧化, 根据质量变化绘制不同 Cr 含量铸态  $TiB_2/FeCr$  基复合材料的氧化增重曲线。根据氧化增重曲线, 并结合氧化表面和截面形貌分析氧化机理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 组织结构

图 2 为不同 Cr 含量铸态  $TiB_2/FeCr$  基复合材料的 XRD 图谱。从图 2 可以看出, S1 样品仅存在 Fe 和  $TiB_2$  相的衍射峰; 添加 4% Cr 后, S2 样品 Fe 和 Cr 衍射峰处于相同角度, 推测形成了 FeCr 固溶相基体; 当 Cr 含量增至 22% (S5) 时,  $43^\circ$  附近存在  $(Fe, Cr)_2B$  衍射峰, 即 FeCr、 $TiB_2$  和  $(Fe, Cr)_2B$  中间相等多相并存; 当 Cr 含量增至 28% 时,  $43^\circ$  附近的  $(Fe, Cr)_2B$  衍射峰强度增加, 而  $62^\circ$  附近的  $TiB_2$  衍射峰减弱。综上分析可知, 添加 Cr 元素能够促进  $(Fe, Cr)_2B$  中间相的生成。

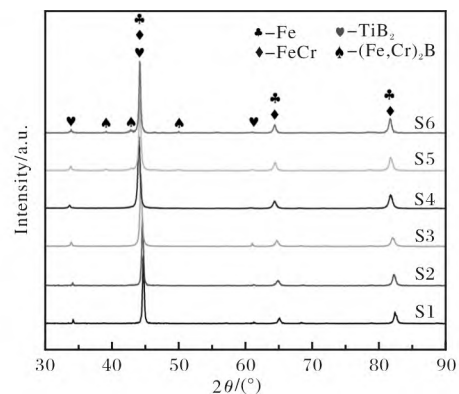


图 2 不同 Cr 含量铸态  $TiB_2/FeCr$  基复合材料样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of as-cast  $TiB_2/FeCr$  based composite samples with different Cr contents

图 3 为低 Cr 含量铸态  $TiB_2/FeCr$  基复合材料的 SEM 照片。未添加 Cr 的铸态 S1 样品中, 浅灰色区

域为 Fe 基体, 深灰色六边形颗粒为初生 TiB<sub>2</sub>, 花蕊状和柱状灰色枝晶为共晶 TiB<sub>2</sub>。如图 3 (b1) 所示, S2 样品中深灰色粗大颗粒(六边形、矩形和米字形)为初生 TiB<sub>2</sub>, 灰色枝晶(环状)为共晶 TiB<sub>2</sub>, 浅灰色

区域为 FeCr 基体。图 3 (a3, b3) 所示灰色枝晶为共晶 TiB<sub>2</sub>。S3 样品的显微组织为浅灰色, FeCr 基体上分布着 TiB<sub>2</sub> 相(深灰色团簇花瓣状颗粒和不规则灰色枝晶), 如图 3 (c1) 所示。

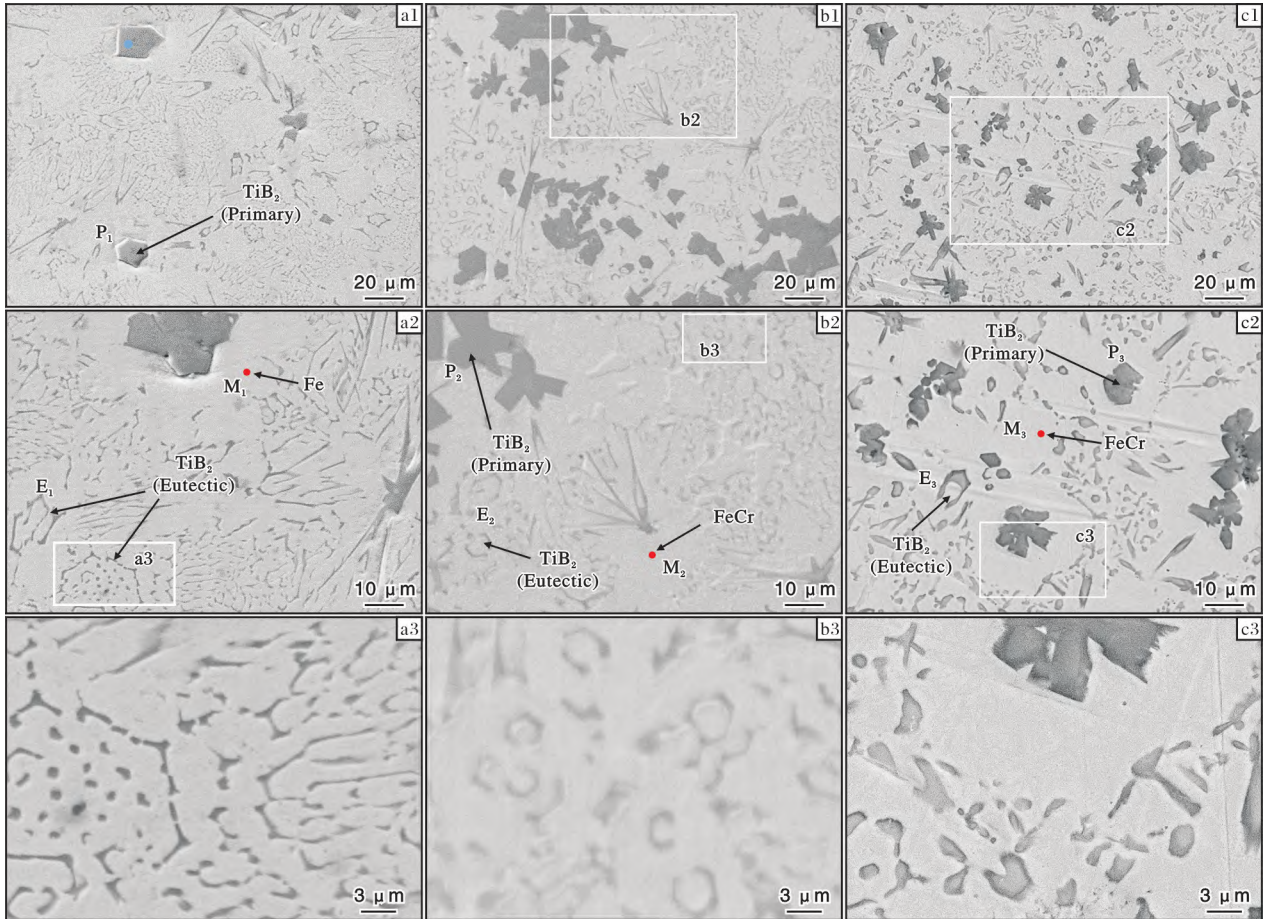


图 3 低 Cr 含量铸态 TiB<sub>2</sub>/FeCr 基复合材料样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of as-cast TiB<sub>2</sub>/FeCr based composite samples with low Cr content: (a1, a2, a3) S1 sample; (b1, b2, b3) S2 sample; (c1, c2, c3) S3 sample

为确定 TiB<sub>2</sub>/FeCr 基复合材料各相成分, 对 S1、S2 和 S3 样品进行微区能谱分析, 结果见表 2。其中, M、P 和 E 分别代表基体、颗粒和枝晶, 下标 1、2 和 3 分别对应 S1、S2 和 S3 样品。图 3 (a1, a2) 中, M<sub>1</sub> 微区判断为固溶少量 Ti 的 Fe 基体; 六边形颗粒(P<sub>1</sub>) 判断为初生 TiB<sub>2</sub> 相; 枝晶(E<sub>1</sub>) 判断为 Fe + TiB<sub>2</sub> 共晶混合相。图 3 (b2) 中, M<sub>2</sub> 微区成分判断为 FeCr 基体; 米字形颗粒(P<sub>2</sub>) 主要元素为 Ti 和 B, 判断为初生 TiB<sub>2</sub> 相; 枝晶(E<sub>2</sub>) 判断为 FeCr + TiB<sub>2</sub> 共晶混合相。图 3 (c2) 中, M<sub>3</sub> 微区判断为 FeCr 基体; 团簇花瓣状颗粒(P<sub>3</sub>) 中 Ti 和 B 总含量达到了 91.82%, 判断为初生 TiB<sub>2</sub> 相; 枝晶(E<sub>3</sub>) 除了 Ti、B 外, 还富含 Fe、Cr, 判断为 FeCr + TiB<sub>2</sub> 共晶混合相。

表 2 S1、S2 和 S3 样品不同区域能谱分析结果 (w/%)

Table 2 EDS results of different regions of S1, S2 and S3 samples

Sample	Region	Cr	Ti	B	Fe	Other
S1	M <sub>1</sub>	—	1.07	—	98.03	0.90
	P <sub>1</sub>	—	54.14	41.26	3.84	—
	E <sub>1</sub>	—	23.22	33.53	42.61	—
S2	M <sub>2</sub>	3.85	1.00	—	94.39	0.76
	P <sub>2</sub>	2.54	52.37	42.38	1.87	0.84
	E <sub>2</sub>	4.84	27.37	32.44	34.45	0.90
S3	M <sub>3</sub>	9.22	0.98	—	88.01	1.78
	P <sub>3</sub>	6.02	50.65	41.17	2.16	—
	E <sub>3</sub>	5.90	39.71	39.16	13.56	1.66

Fe-TiB<sub>2</sub> 体系中原位生成的 TiB<sub>2</sub> 可分为初生和共晶两类<sup>[1]</sup>。初生 TiB<sub>2</sub> 为六边形端面的八面体棱柱。共晶 TiB<sub>2</sub> 具有花蕊、细柱和枝晶等多种形态，又可分为一次共晶和二次共晶，二次共晶 TiB<sub>2</sub> 形态为片层状。综合 XRD 和 EDS 结果判断，S1 样品中存在六边形初生 TiB<sub>2</sub> 和花蕊、细柱状共晶 TiB<sub>2</sub>；S2 样品中的六边形、矩形和米字形颗粒为初生 TiB<sub>2</sub>，环状枝晶为共晶 TiB<sub>2</sub>。共晶 TiB<sub>2</sub> 中 Fe 和 Cr 含量相较初生 TiB<sub>2</sub> 更高，其原因可能为初生 TiB<sub>2</sub> 优先析出，而共晶 TiB<sub>2</sub> 多形核于元素富集的晶界<sup>[11]</sup>。

图 4 为高 Cr 含量铸态 TiB<sub>2</sub>/FeCr 基复合材料的 SEM 照片。S4 样品显微组织中形成了细密的灰色条纹相，如图 4(a2)虚线圈，推断为 TiB<sub>2</sub> 相。S5 样品显微组织主要由 TiB<sub>2</sub> (团簇花瓣状颗粒、不规则灰色枝晶和宽化的灰色条纹)、(Fe,Cr)<sub>2</sub>B (灰色长条) 和浅灰色基体构成，如图 4(b1)。S6 样品显微组织主要由 TiB<sub>2</sub> (放射花瓣状颗粒和细小六边形颗粒)、(Fe,Cr)<sub>2</sub>B (灰色长条) 和浅灰色基体组成，如图 4(c1)。从图 4(c3)中可明显观察到细小六边形 TiB<sub>2</sub> 颗粒。

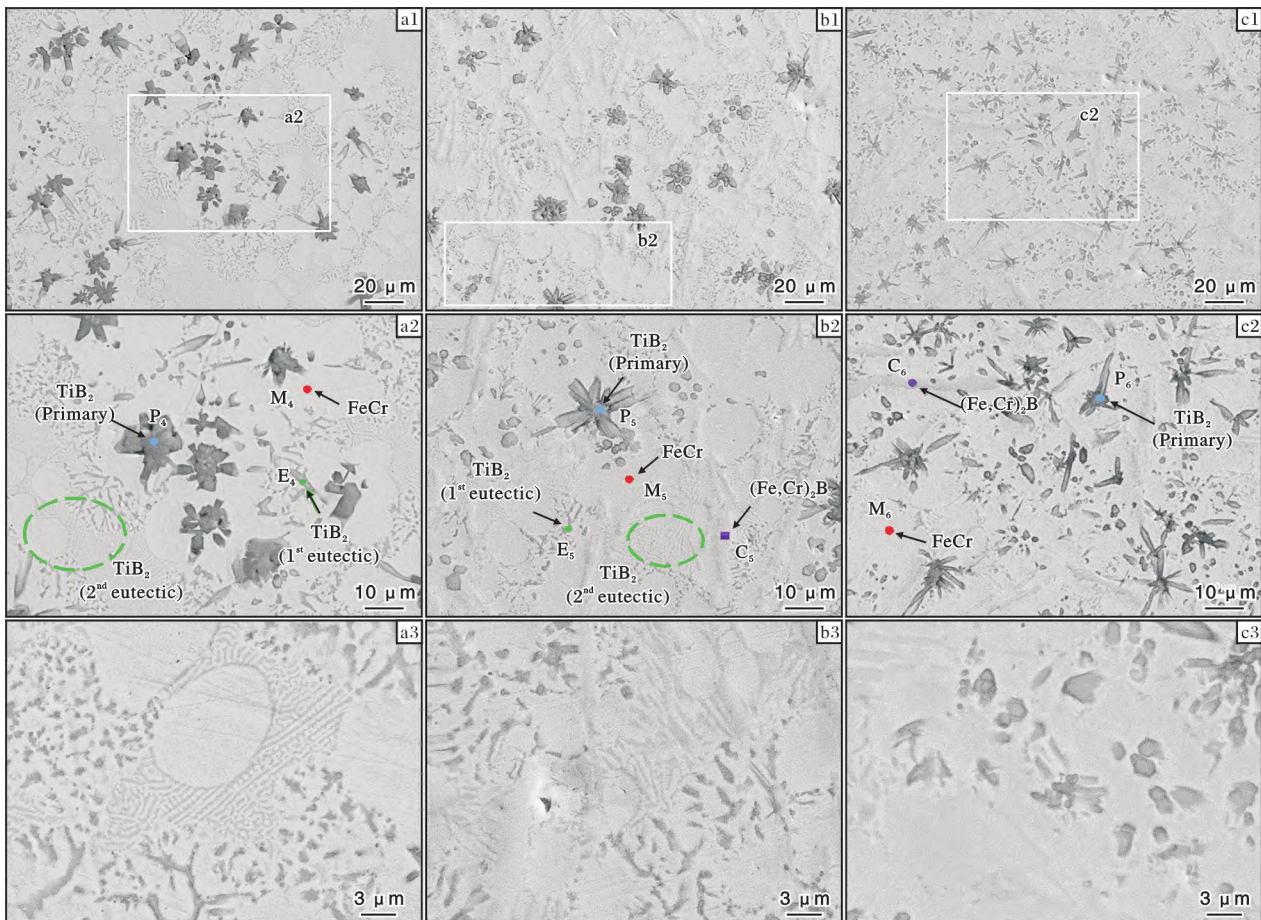


图 4 高 Cr 含量铸态 TiB<sub>2</sub>/FeCr 基复合材料样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of as-cast TiB<sub>2</sub>/FeCr based composite samples with high Cr content:

(a1, a2, a3) S4 sample; (b1, b2, b3) S5 sample; (c1, c2, c3) S6 sample

为确定 TiB<sub>2</sub>/FeCr 基复合材料各相成分，对 S4、S5 和 S6 样品进行微区能谱分析，结果见表 3。其中，M、P、C 和 E 分别代表基体、颗粒、长条和枝晶，下标 4、5 和 6 分别对应 S4、S5 和 S6 样品。在图 4(a2)中，M<sub>4</sub> 微区对应着固溶少量 Ti 的 FeCr 基体；团簇花瓣状颗粒(P<sub>4</sub>)成分与 P<sub>3</sub> 成分相似，同样为初生 TiB<sub>2</sub> 相；相比于 S3 样品，S4 样品枝晶(E<sub>4</sub>)

中 Fe、Cr 含量均有上升，分别从 13.56% 和 5.90% 增加到 29.19% 和 10.10%，同样判断为 FeCr + TiB<sub>2</sub> 共晶混合相。图 4(b2)中，M<sub>5</sub> 微区成分判断为 FeCr 基体，其中固溶有少量的 Ti；花瓣状颗粒(P<sub>5</sub>)主要成分为 Ti 和 B，总含量达到了 91.82%，判断为 TiB<sub>2</sub> 相；枝晶(E<sub>5</sub>)主要含有 Ti、B、Fe 和 Cr 元素，判断为 FeCr + TiB<sub>2</sub> 共晶相；灰色长条(C<sub>5</sub>)成分主要

包含 Cr、Fe 和 B 元素, 判断其为 (Fe,Cr)<sub>2</sub>B 相。在图 4(c2) 中, M<sub>6</sub> 微区为固溶少量 Ti 的 FeCr 基体; 放射花瓣状颗粒(P<sub>6</sub>) 主要成分为 Ti 和 B, 判断为初生 TiB<sub>2</sub> 相; 灰色长条(C<sub>6</sub>) 判断为 (Fe,Cr)<sub>2</sub>B 相。

表 3 S4、S5 和 S6 样品不同区域能谱分析结果

Table 3 EDS results of different regions of S4, S5 and S6 samples

Sample	Region	Cr	Ti	B	Fe	Other
S <sub>4</sub>	M <sub>4</sub>	14.38	1.47	—	82.62	1.53
	P <sub>4</sub>	6.73	46.91	41.48	1.98	2.90
	E <sub>4</sub>	10.10	28.08	30.53	29.19	2.10
S <sub>5</sub>	M <sub>5</sub>	16.30	3.59	—	78.34	1.77
	P <sub>5</sub>	6.02	50.65	41.17	2.16	—
	E <sub>5</sub>	10.13	31.94	31.81	23.76	2.36
	C <sub>5</sub>	53.74	1.00	18.09	25.58	1.86
S <sub>6</sub>	M <sub>6</sub>	23.43	3.00	—	72.27	1.30
	P <sub>6</sub>	5.70	52.23	36.95	3.50	2.62
	E <sub>6</sub>	16.96	10.29	9.74	61.67	1.33
	C <sub>6</sub>	51.76	1.00	18.25	28.07	0.93

通过 EDS 结果和前文分析可知, 团簇花瓣状颗粒为初生 TiB<sub>2</sub>, 不规则灰色枝晶和条纹为共晶 TiB<sub>2</sub>。铸态样品中初生 TiB<sub>2</sub> 形态各异, 主要有六边形、花瓣状、米字形颗粒和细小六边形颗粒; 共晶 TiB<sub>2</sub> 主要包括一次共晶(不规则枝晶、花蕊)和二次共晶(条纹)。添加 10% Cr 的 S3 样品中, 初生 TiB<sub>2</sub> 形态为米字形颗粒, 共晶 TiB<sub>2</sub> 为不规则细小环状, 如图 3(c2)。添加 16% Cr 的 S4 样品中, 初生 TiB<sub>2</sub> 形态转变为团簇花瓣状, 如图 4(a2)。与 S3 样品相比, S4 样品微观组织变化明显, 推测片层状相为 Fe、Cr 元素富集的二次共晶 TiB<sub>2</sub>。相较于 Cr 含量 ≤ 16% 的样品(S1 ~ S4), 添加 22% Cr 后的 S5 样品中生成了 (Fe,Cr)<sub>2</sub>B 新相。Cr 含量由 22% 增加到 28% 后, 初生 TiB<sub>2</sub> 由团簇花瓣状(S5) 转变为细小六边形和放射花瓣状颗粒(S6), 花瓣变得狭长而尖细, 平均宽度由 5.64 μm(S5) 减小到 1.92 μm(S6), 不规则枝晶和宽化片层状共晶 TiB<sub>2</sub> 基本消失。

## 2.2 高温氧化性能和行为

图 5 为不同 Cr 含量铸态 TiB<sub>2</sub>/FeCr 基复合材料在 900 °C 的氧化增重曲线。从图 5 可以看出, S1、S2 和 S3 样品自氧化初期(0 ~ 20 h) 便迅速增重, 而 S4、S5 和 S6 样品增重曲线初期明显上升, 后期趋于

平缓。对比发现, 经 900 °C/100 h 高温氧化后, S5 样品的氧化增重(2.15 mg/cm<sup>2</sup>) 低于 S4 样品和 S6 样品。

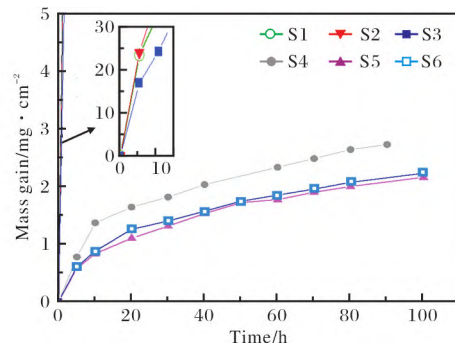


图 5 不同 Cr 含量铸态 TiB<sub>2</sub>/FeCr 基复合材料在 900 °C 的氧化增重曲线

Fig. 5 Oxidation mass gain curves of as-cast TiB<sub>2</sub>/FeCr based composite samples with different Cr contents at 900 °C

在 900 °C 下, S1、S2、S3 样品的平均氧化速度分别为 5.83、11.66、5.00 g/(m<sup>2</sup>·h), 按抗氧化评级分别为弱抗氧化性(S1)、不抗氧化性(S2)和弱抗氧化性(S3), 而 S4、S5、S6 样品的平均氧化速度分别为 0.106、0.096、0.095 g/(m<sup>2</sup>·h), 抗氧化评级分别为抗氧化性(S4)和完全抗氧化性(S5 和 S6)。

图 6 为高 Cr 含量样品(S4、S5 和 S6) 经 900 °C/100 h 氧化后的表面形貌。从图 6 可以看出, 样品表面均存在棱柱颗粒(A<sub>1</sub>、B<sub>1</sub>、C<sub>1</sub>) 和白色致密物(A<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>), 其中 S5 样品棱柱颗粒均匀完整地覆盖在表面, 无明显的致密物和粗大棱柱凸起。

利用能谱仪对高 Cr 含量样品的氧化物构成进行分析。根据主要成分推断, S4、S5 和 S6 样品中棱柱颗粒主要为金红石型 TiO<sub>2</sub>。S4 样品中致密物主要成分为 Fe<sub>34.26</sub>Cr<sub>30.34</sub>O<sub>31.09</sub> (质量分数/%), 对应化学分子式为 (Fe,Cr)<sub>x</sub>O; S5 和 S6 样品中致密物主要成分分别为 Ti<sub>36.7</sub>Cr<sub>28.48</sub>O<sub>25.46</sub> 和 Ti<sub>47.97</sub>Cr<sub>22.61</sub>O<sub>21.08</sub> (质量分数/%), 推测化学分子式为 (Ti,Cr)<sub>x</sub>O。

马爱琼等<sup>[12]</sup> 研究了 TiB<sub>2</sub> 的氧化行为, 发现氧化层表面被短柱状晶粒覆盖, 通过 XRD 和形貌分析证实其为金红石结构 TiO<sub>2</sub>。结合文献<sup>[13-15]</sup> 判断, 棱柱颗粒和致密物分别为金红石型 TiO<sub>2</sub> 和复杂氧化物 (Fe,Cr)<sub>x</sub>O 或 (Ti,Cr)<sub>x</sub>O。Mikkelsen 等<sup>[16]</sup> 研究了 Fe22Cr 合金的高温氧化行为, 认为 (Ti,Cr)<sub>x</sub>O 的形成机理如下: Ti 和 Cr 元素沿着 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜晶界扩散至表面, 与大气中氧反应生成 (Ti,Cr)<sub>x</sub>O 复合相, 并在薄膜表面晶界处形成凸起。

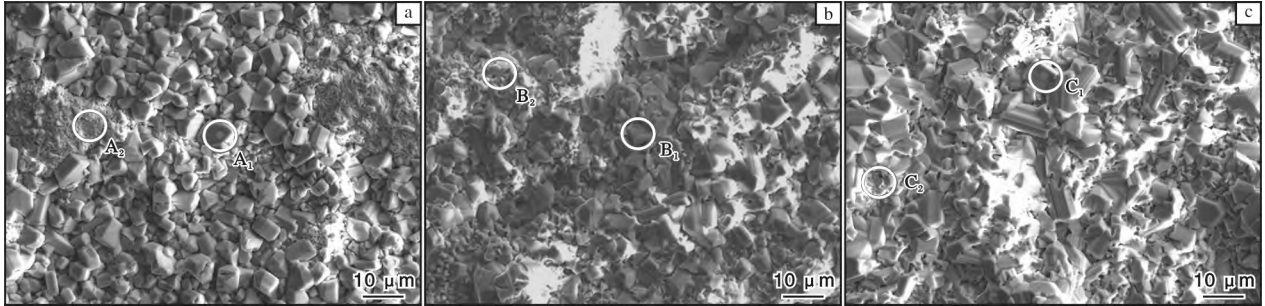


图 6 高 Cr 含量 TiB<sub>2</sub>/FeCr 基复合材料样品经 900 °C/100 h 氧化后表面的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of surface of high Cr content TiB<sub>2</sub>/FeCr based composite samples oxidized at 900 °C for 100 h: (a) S4 sample; (b) S5 sample; (c) S6 sample

图 7 为高 Cr 含量样品(S4、S5 和 S6)经 900 °C/100 h 氧化后的截面形貌和 EPMA 线扫描图谱。从图 7 可以看出, 3 种样品表面氧化层均可见不同程度的氧化侵入物, 即向基体延伸的长条或团状氧化物。由 EPMA 线扫描结果可知, S4 样品表层(P<sub>1</sub>)中 O、

Fe 和 Ti 含量均较高(图 7b), 结合图 6a 推断为 TiO<sub>2</sub> 和 (Fe,Cr)<sub>x</sub>O; 而中间层(P2)中 Cr 含量相对较高且与 O 含量同步变化, 意味着存在 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层, 而内层中富集 Ti 元素。由此可将 S4 样品氧化表层由外及内依次划分为: 金红石型 TiO<sub>2</sub> + (Fe,Cr)<sub>x</sub>O (P1 外

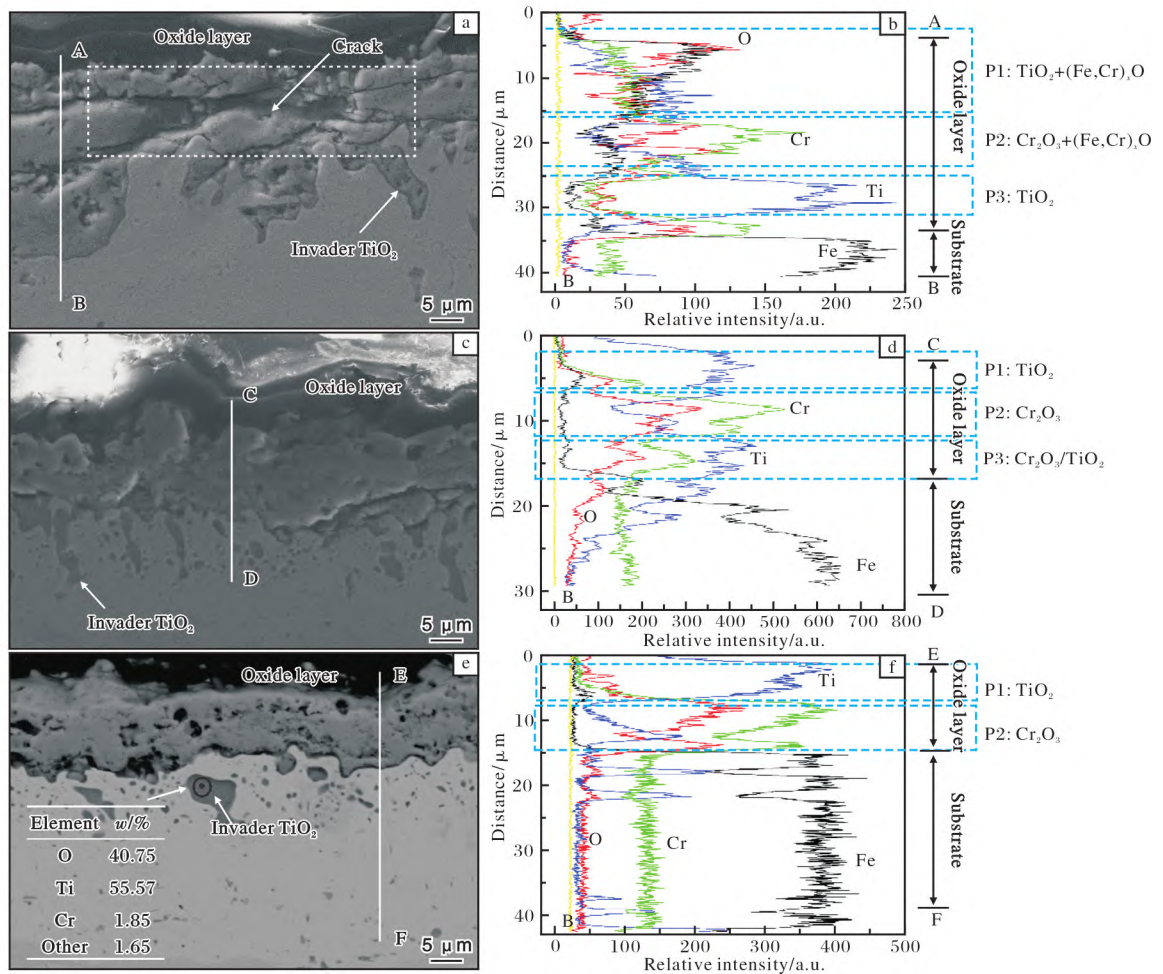


图 7 高 Cr 含量 TiB<sub>2</sub>/FeCr 基复合材料样品经 900 °C/100 h 氧化后的截面形貌和 EPMA 线扫描图谱

Fig. 7 Cross-sectional morphologies and EPMA line scanning spectrums of high Cr content TiB<sub>2</sub>/FeCr based composite samples oxidized at 900 °C for 100 h: (a, b) S4 sample; (c, d) S5 sample; (e, f) S6 sample

层)、 $Cr_2O_3 + (Fe,Ti)_xO$  (P2 中间层) 和  $TiO_2$  (P3 内层)。值得注意的是, S4 样品表层的氧化层中存在横向裂纹(见图 7a 虚线框中)。

S5 样品中间层(P2)中 Fe 含量始终稳定在低值, 且 Cr 含量相对较高, 与 O 含量呈现出同步变化的趋势(图 7d), 对应着致密  $Cr_2O_3$  层的形成; 而内层(P3)中 Ti、Cr 和 O 含量均较高, 推测为  $Cr_2O_3/TiO_2$  混合物。故 S5 样品氧化表层结构为金红石型  $TiO_2$  (P1 外层)、致密  $Cr_2O_3$  (P2 中间层) 和  $Cr_2O_3/TiO_2$  (P3 混合内层)。

图 7e 列出了 S6 样品中氧化侵入物的能谱分析结果, 该微区主要化学成分为  $Cr_{1.85}Ti_{55.57}O_{40.75}$  (质量分数/%), 分析认为氧化物为  $TiO_2$ 。由图 7f 可知, S6 样品氧化表层中 Ti 含量先升后降, 在基体中存在明显波动, 可能与  $TiB_2$  颗粒的随机分布密切相关; 内层中 Cr 含量相对较高, 与 O 含量呈现出同步变化趋势, 而 Fe 含量始终稳定在低值, 意味着形成了致密的  $Cr_2O_3$  层。由此推断, S6 样品表面氧化层结构为金红石型  $TiO_2$  (P1 外层) 和致密  $Cr_2O_3$  (P2 内层)。

综上所述,  $TiB_2/FeCr$  基复合材料经  $900\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ h}$  高温氧化后, 样品表面具有多层结构, 基体中存在不同程度的氧化侵入物; 当 Cr 含量为 16% 时, 样品表面形成  $(Fe,Ti)_xO + Cr_2O_3$  混合层, 无法完全阻

隔元素扩散, 因而高温抗氧化性能较差; 当 Cr 含量  $\geq 22\%$  时, 样品表面形成致密的  $Cr_2O_3$  单层, 该结构能够有效阻隔元素扩散, 因而材料具有较好的高温抗氧化性能。

### 3 机理与讨论

#### 3.1 Cr 含量对显微组织的影响

图 8 给出了不同 Cr 含量  $TiB_2/FeCr$  基复合材料的显微组织演变示意图。凝固初期, 过共晶熔体率先析出了初生  $TiB_2$  颗粒。随着初生  $TiB_2$  的生长, 临近区域溶质浓度降低, 导致 Fe 相在共晶相协同生长前成核并包裹初生颗粒, 如图 8a 所示。Cr 可与 B 形成硼化物  $Cr_2B^{[17]}$ , 其混合焓 ( $\Delta H_{mix}$ ) 为  $-31\text{ kJ/mol}^{[18]}$ 。添加 Cr 影响了 B 与 Ti 的结合, 使得共晶  $TiB_2$  无法获取足够 B 以维持生长, 抑制了其沿初生  $TiB_2$  端面(0001)方向的束状和侧面枝状的生长<sup>[19]</sup>, 导致初生颗粒周围形成 FeCr 相。当 Cr 含量增加到 10% 后,  $Cr_xB$  化合物容易在合金熔体凝固过程中形成, 成为异质形核点, 促进了初生  $TiB_2$  的形核和生长。此时, 初生  $TiB_2$  颗粒异质形核发散生长, 呈现团聚花瓣状形态, 如图 8c 所示。随着 Cr 含量不断增加, 二次共晶片层状  $TiB_2$  相随后在被凝固相包围的液相岛中心成核, 这些区域  $TiB_2$  的尺寸和内部间距比一次共晶  $TiB_2$  小得多<sup>[11]</sup>, 如图 8d、8e 所示。当 Cr 含

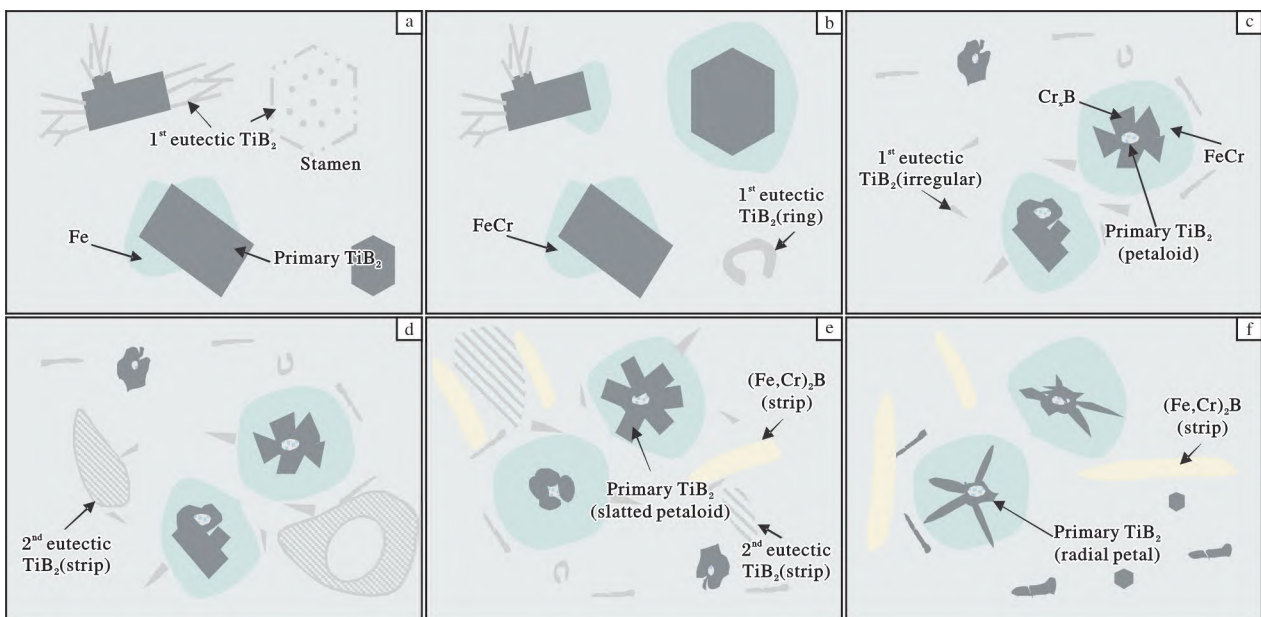


图 8 不同 Cr 含量  $TiB_2/FeCr$  基复合材料的显微组织演变示意图

Fig. 8 Schematic diagrams of microstructure evolution of  $TiB_2/FeCr$  based composites with different Cr contents; (a) S1 sample; (b) S2 sample; (c) S3 sample; (d) S4 sample; (e) S5 sample; (f) S6 sample

量增加到 22% 及以上时, 样品中 Ti、B、Cr 之间的共晶平衡被打破, 形成长条状  $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$  脆性中间相, 如图 8e、8f 所示。

花蕊共晶  $\text{TiB}_2$  颗粒是在初生  $\text{TiB}_2$  的  $(0001)$  六棱柱面沿  $[0001]$  方向生长而成的<sup>[19]</sup>, 添加 Cr 元素抑制了共晶  $\text{TiB}_2$  颗粒在初生  $\text{TiB}_2(0001)$  面的生长。同样, 树枝状共晶  $\text{TiB}_2$  是在初生  $\text{TiB}_2$  的六边形棱柱侧面生长而出的<sup>[19]</sup>, 其首先在矩形侧面形成浮凸台阶, 然后以此为基点呈伞状发散生长, 如图 8a 所示。随着 Cr 含量增加, 细晶树枝状的共晶组织显著

减少, 如图 8c 所示; 花蕊共晶  $\text{TiB}_2$  颗粒数量明显减少, 直至消失。当 Cr 含量增加到 22% 时, 多个初生  $\text{TiB}_2$  颗粒聚集, 呈现出板条花瓣状特征, 如图 8e 所示。当 Cr 含量达到 28% 时, 板条花瓣形态趋于狭长而尖锐, 如图 8f 所示。

### 3.2 高温氧化机理

图 9 为高 Cr 含量  $\text{TiB}_2/\text{FeCr}$  基复合材料的高温氧化机理示意图。氧化初期, S4、S5 和 S6 样品表面直接暴露在高温和空气中, 快速反应形成以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为主的氧化层。

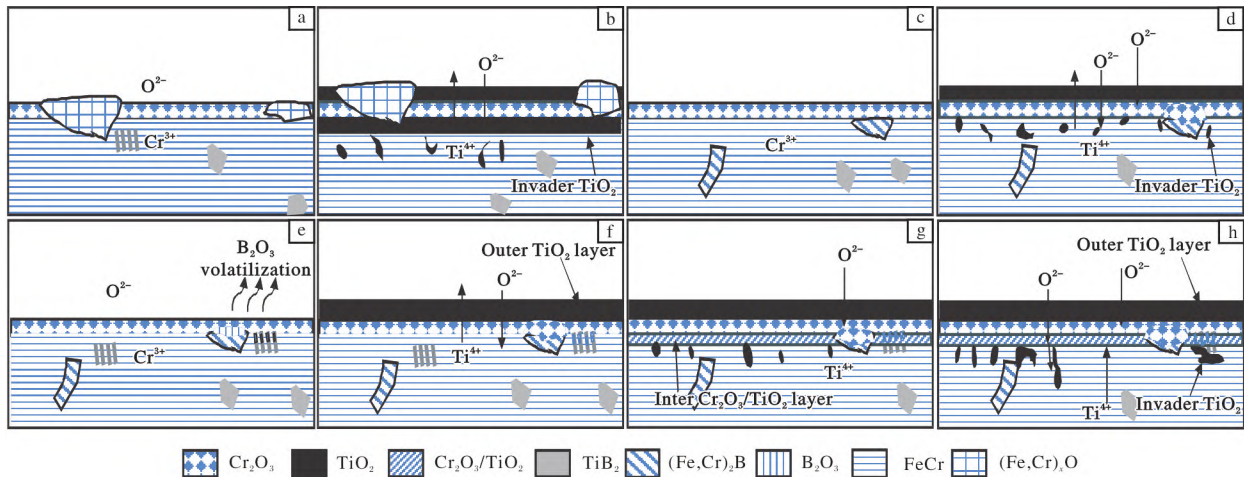


图 9 高 Cr 含量  $\text{TiB}_2/\text{FeCr}$  基复合材料的高温氧化机理示意图

Fig. 9 Schematic diagrams of high-temperature oxidation mechanism of high Cr content  $\text{TiB}_2/\text{FeCr}$  based composites: (a) early oxidation of S4 sample; (b) late oxidation of S4 sample; (c) early oxidation of S6 sample; (d) late oxidation of S6 sample; (e) early oxidation of S5 sample; (f) mid oxidation of S5 sample; (g) mid to late oxidation of S5 sample; (h) late oxidation of S5 sample

对 S4 样品而言, 在高温氧化过程中, 表面生成  $(\text{Fe,Cr})_x\text{O}$  复合相, 破坏了氧化层的连续性和完整性, 大气中氧离子和基体内钛离子通过层间裂纹和  $(\text{Fe,Cr})_x\text{O}$  相界面双向扩散, 在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层表面和基体内部分别形成  $\text{TiO}_2$  层和侵入相, 如图 9b 所示。对 S6 样品而言, 在氧化后期, 基体中钛离子通过扩散穿透  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层与空气中的氧离子反应, 在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  表面形成  $\text{TiO}_2$  层, 连续且致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层阻隔氧离子向基体内部扩散, 抑制氧化层的生长, 氧化相对缓慢; 而空气中氧离子通过  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层与基体中钛离子在结构薄弱区域(晶界、界面和孔隙等)形成  $\text{TiO}_2$  氧化产物, 如图 9d 所示。

相对 S6 样品而言, S5 样品 Cr 含量较低, 但存在较多富 Cr 片层状共晶  $\text{TiB}_2$ , 在氧化中前期氧离子反应生成了  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$ ; 随后因  $\text{B}_2\text{O}_3$  挥

发<sup>[20]</sup>, 形成了非连续  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  混合层, 如图 9e、9f 所示; 氧化中后期, 沿着  $\text{TiB}_2$  颗粒持续氧化后形成的孔隙通道, 氧离子更易通过  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层扩散至基体, 最终形成连续  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  混合内层, 进而阻隔了钛离子通过  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层扩散, 从而抑制了表面层  $\text{TiO}_2$  的生长, 如图 9g 所示; 氧化后期, 氧离子通过结构薄弱区域( $\text{TiB}_2$  颗粒界面、基体晶界和孔隙等)持续侵入基体, 生成长条或团状的  $\text{TiO}_2$  侵入物, 如图 9h 所示。S5 样品在高温氧化过程中形成了  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  混合内层, 能够更好地阻隔钛离子扩散, 因而具有更优的抗氧化性能。

## 4 结 论

(1)  $\text{TiB}_2/\text{FeCr}$  基复合材料中初生  $\text{TiB}_2$  形态主要为六边形、花瓣状、米字形颗粒和细小六边形颗



粒; 共晶 TiB<sub>2</sub> 形态包括不规则树枝状和花蕊状(一次共晶)以及片层状(二次共晶)。添加 Cr 元素使得初生颗粒周围形成 FeCr 相, 影响了 B 与 Ti 的结合, 树枝晶生长受到了抑制, 转变成细小环状; Cr 含量增加到 10% 后, Cr<sub>x</sub>B 化合物容易在合金熔体凝固过程中形成, 初生 TiB<sub>2</sub> 颗粒异质形核发散生长, 呈现团聚花瓣形态; Cr 含量增至 16% 时, 生成富 Cr 细密片层状 TiB<sub>2</sub>; Cr 含量达到 22% 时, 形成长条状 (Fe,Cr)<sub>2</sub>B 脆性中间相; Cr 含量为 28% 时, 富 Cr 细密片层状 TiB<sub>2</sub> 消失。

(2) 900 °C 恒温氧化实验结果表明, Cr 含量为 22% 时氧化增重(2.15 mg/cm<sup>2</sup>)最小, 具有最优的抗高温氧化性能; 氧化过程中, 高 Cr 含量(≥22%) TiB<sub>2</sub>/FeCr 基复合材料可获得致密 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中间层, 而富 Cr 细密片层状 TiB<sub>2</sub> 又促进了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 混合内层的形成, 有效地阻隔钛离子和氧离子的扩散。

#### 参考文献 References

- [1] Srivatsan T S, Annigeri R, Prakash A. Tensile deformation and fracture behaviour of a tool-steel-based metal-matrix composite[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1997, 28(4): 377–385.
- [2] 杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(1): 1–12.
- [3] Mangalgi P D. Composite materials for aerospace applications[J]. *Bulletin of Materials Science*, 1999, 22(3): 657–664.
- [4] 袁战伟, 马哲, 沈秋燕, 等. 高熵合金增强金属基复合材料的研究进展[J]. *中国材料进展*, 2022, 41(5): 331–337.
- [5] 王运雷, 任莉平, 杨方洲, 等. SiC 颗粒增强铝基复合材料的制备技术及性能研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(4): 1270–1282.
- [6] 张荻, 张国定, 李志强. 金属基复合材料的现状与发展趋势[J]. *中国材料进展*, 2010, 29(4): 1–7.
- [7] Oleksak R P, Kapoor M, Perea D E, et al. The role of metal vacancies during high-temperature oxidation of alloys[J]. *Materials Degradation*, 2018, 2(1): 1–8.
- [8] Arcon D, Schoop L M, Cava R J, et al. Evolution of magnetic fluctuations through the Fe-induced paramagnetic to ferromagnetic transition in Cr<sub>2</sub>B[J]. *Physical Review B*, 2016, 93(10): 104413.
- [9] Liu J, Zhang K, Han J T. Effect of titanium on microstructure and phase composition of high boron alloyed stainless steel[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 1896(1072): 738–741.
- [10] Do J, Jeon C, Kim C P, et al. Effects of (Cr,Fe)<sub>2</sub>B borides on hardness in powder-injection-molded product fabricated with Fe-based alloy powders[J]. *Materials Science and Engineering*, 2012, 556(1): 366–372.
- [11] Luo Z C, He B B, Li Y Z, et al. Growth mechanism of primary and eutectic TiB<sub>2</sub> particles in a hypereutectic steel matrix composite[J]. 2017, 48(4): 1981–1989.
- [12] 马爱琼, 张智敏, 蒋明学. TiB<sub>2</sub> 材料氧化的热力学分析[J]. *硅酸盐通报*, 2009, 28(1): 162–166.
- [13] 吴钱林, 孙扬善, 薛烽, 等. 原位合成 TiC 弥散强化 304 不锈钢的高温氧化行为[J]. *材料热处理学报*, 2009, 30(5): 177–181.
- [14] Cao G J, Hong-Yu X U, Zheng Z Z, et al. Grain size effect on cyclic oxidation of (TiB<sub>2</sub> + TiC)/Ni<sub>3</sub>Al composites[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(7): 1588–1593.
- [15] Mikkelsen L, Larsen P H, Linderorth S. High temperature oxidation of Fe22Cr-alloy[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, 64(3): 879–886.
- [16] 何乃如, 王飞飞, 吉利, 等. Ti、Cr 元素在 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜中的扩散及其对摩擦学性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2016, 29(6): 67–74.
- [17] Zhang M, Qu K L, Luo S X, et al. Effect of Cr on the microstructure and properties of TiC-TiB<sub>2</sub> particles reinforced Fe-based composite coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 316(1): 131–137.
- [18] Xu G P, Wang K, Li H N, et al. In situ nanoparticle-induced anti-oxidation of FeCr alloys[J]. *Materials Characterization*, 2021, 179: 111372.
- [19] Huang M X, He B B, Wang X, et al. Interfacial plasticity of a TiB<sub>2</sub>-reinforced steel matrix composite fabricated by eutectic solidification[J]. *Scripta Materialia*, 2015, 99: 13–16.
- [20] Xu G P, Wang K, Li H N, et al. In situ nanoparticle-induced anti-oxidation mechanisms: application to FeCrB alloys[J]. *Corrosion Science*, 2021, 190: 111372.