

## TiC 添加对 TiC/316L 氧化行为的影响及其作用机制

蔺绍江<sup>1</sup>, 熊惟皓<sup>2</sup>, 石其年<sup>1</sup>, 王赛玉<sup>1</sup>

(1. 湖北理工学院 机电工程学院, 黄石 435003;

2. 华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

**摘要:** 采用粉末冶金法制备 TiC 颗粒含量不同的 316L 不锈钢复合材料, 研究复合材料在 800 °C 空气中的恒温氧化行为, 分析 TiC 对复合材料氧化行为的影响和 TiC 的作用机制。结果表明: 试样表面形成的氧化膜以 TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为主要组成相。TiC 的引入可以导致富 Cr 离子保护性氧化膜的形成, 有利于复合材料抗氧化性能提高; 但添加过多的 TiC 会导致 TiC 颗粒的聚集, TiC 氧化反应的气体在颗粒聚集的区域集中产生和释放, 降低了氧化膜的致密程度, 恶化了试样的抗氧化性能。与其他试样相比, 10%TiC/316L 复合材料试样具有较好的抗氧化性能。

**关键词:** 复合材料; TiC; 氧化行为; 氧化膜

中图分类号: TB331

文献标志码: A

## Effect of TiC addition on oxidation behavior of TiC/316L composites and its mechanism

LIN Shao-jiang<sup>1</sup>, XIONG Wei-hao<sup>2</sup>, SHI Qi-nian<sup>1</sup>, WANG Sai-yu<sup>1</sup>

(1. School of Mechanic and Electric Engineering, Hubei Polytechnic University, Huangshi 435003, China;

2. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** TiC/316L stainless steel composites with different particle contents were prepared by powder metallurgy. The isothermal oxidation behavior of TiC/316L composites sintered at 800 °C in air was investigated. The effect of TiC on the oxidation behaviors of composites and the mechanism of TiC during the oxidation of composites were analyzed. The results show that the oxidation layer formed on the surface of samples mainly consists of TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. TiC additions result in the formation of Cr-ion-riched oxide film which is beneficial to improving the oxidation resistance of the composites. However, the composites with too much TiC additions cause the agglomeration of TiC particles, which results the generation of a large quantity of gas formed by the TiC oxidation react in the particle gathered area, thereby reduces the densification of oxidation film, and causes the deterioration of the oxidation performance. Compared with other specimens, the composites with 10%TiC additions possesses excellent oxidation resistance.

**Key words:** composites; TiC; oxidation behavior; oxidation film

与 316L 不锈钢材料相比, TiC/316L 不锈钢复合材料具有较好的力学性能和良好的耐磨性能<sup>[1-2]</sup>。对不锈钢复合材料而言, 其应用环境离不开高温, 而材料的高温氧化是不可逆过程, 它使材料氧化为无直接应

用价值的氧化物造成材料的损耗和零件的失效, 从而造成巨大的经济损失<sup>[3]</sup>。因此, 研究和分析 TiC/316L 不锈钢复合材料的高温氧化行为, 对该类材料的开发与应用有着非常重要的理论意义和现实意义。

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目(2012FFC019); 湖北省教育厅科研计划资助项目(B20123002)

收稿日期: 2012-12-11; 修订日期: 2013-04-07

通信作者: 熊惟皓, 教授, 博士; 电话: 027-87556247; E-mail: whxiong@mail.hust.edu.cn

近年来,关于颗粒增强不锈钢复合材料的高温氧化行为和抗氧化性能的研究得到了研究者的广泛关注。曹国剑<sup>[4]</sup>认为,复合材料要获得优良的抗氧化性能,其表面产生的氧化膜需要有高的热力学稳定性(如生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等保护膜),同时氧化膜与基体材料之间应有良好的黏附性。不锈钢材料通常具有较好的抗氧化性能,是因为在高温氧化过程中其表面产生选择性氧化,易于形成具有保护性的连续氧化膜。PHANIRAJ等<sup>[5]</sup>研究了  $\text{Y}_2\text{O}_3$  不锈钢复合材料的循环氧化行为,指出添加  $\text{Y}_2\text{O}_3$  颗粒使复合材料在氧化过程中形成 Y 的混合氧化物保护膜,有利于材料的抗氧化性能的提高。WU等<sup>[6]</sup>研究了采用原位合成法制备的 TiC 弥散强化 304 不锈钢材料的高温氧化行为,指出 TiC 颗粒的引入显著降低了 304 不锈钢的氧化速率,同时,其研究表明 TiC 的加入显著改善了 304 不锈钢在高温氧化过程中的抗剥落性。但是,目前关于增强体颗粒的引入对复合材料的氧化行为的影响研究还不够深入。本文作者以粉末冶金法制备的 TiC/316L 复合材料为研究对象,研究其高温氧化行为,分析 TiC 颗粒的引入对氧化行为影响的作用机制。

## 1 实验

试验用 316L 不锈钢粉末是市售的雾化粉末,其化学成分(质量分数,%)如下:16.5% Cr, 11.6% Ni, 2.0% Mo, 0.028% C, 0.9% Si, 0.2% Mn, 余量 Fe。所配制中的 316L 不锈钢复合粉末中 TiC 增强相的质量分数为 0%、2%、5%、10%和 15%。为使复合粉末混合均匀,在实验室前期工作的基础上,复合粉末经 48h 球磨工艺处理。将混合均匀后的复合粉末在 THP74-160 型模压成型机中单向冷压成型,压制压力为 400 MPa。将成型后的压坯在 1250 °C 下进行烧结制得 TiC/316L 不锈钢复合材料试样。

高温氧化试验是在马弗炉内进行的,氧化温度为 700、800 和 900 °C,试样尺寸为 5 mm×5 mm×8 mm;采用连续氧化的方式进行试验,分别测试试样氧化 0.5、1、2、4、8、12 和 16 h 后的氧化增质,并换算为单位面积的氧化增质,取 3 个试样的平均值,获得试样在上述氧化时间点的单位面积的氧化增质,绘制氧化动力学曲线。

采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪对试样氧化膜进行 XRD 分析,采用 FEI 公司生产的 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜对氧化膜形貌进行 SEM 观察。

## 2 结果与分析

### 2.1 TiC/316L 不锈钢复合材料的氧化动力学曲线

图 1 所示为复合材料试样在 800 °C 下氧化的动力学曲线,由图 1 可见,试样在高温氧化时,质量增加随时间变化的曲线基本遵循抛物线规律,TiC 含量对复合材料的氧化速率有较大影响,未添加 TiC 的 316L 不锈钢材料的氧化曲线斜率最大,氧化增质也最为明显;而 TiC 的加入明显改善了 316L 不锈钢材料的抗氧化性能。但添加过多的 TiC 会导致复合材料抗氧化性能的降低,这主要是由于 TiC 含量过高,TiC 颗粒在晶界处聚集的可能性增大。这种细小硬质颗粒的聚集往往导致孔隙的产生,从而引起复合材料致密化程度的降低。而 LI 等<sup>[7]</sup>指出孔隙的存在对材料的抗氧化性能有明显的恶化作用,这是因为孔隙可作为通道加速氧在材料内部的扩散,同时孔隙的存在也增加了表面能,从而加速材料外表面的氧化。实验结果表明,与其他试样相比,10%TiC/316L 复合材料试样具有较好的抗氧化性能。

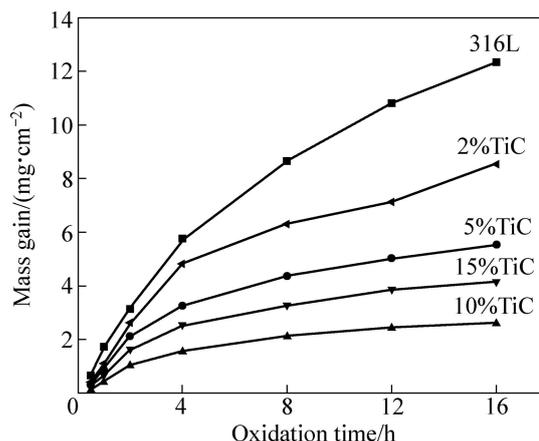


图 1 试样在 800 °C 下氧化的动力学曲线

Fig. 1 Oxide curves of composites at 800 °C

QIN 等<sup>[8]</sup>指出,金属材料的等温氧化过程可描述为

$$\delta^n = k_p t \quad (1)$$

式中:  $\delta$  为单位面积氧化增质,  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ;  $t$  为氧化时间,  $\text{h}$ ;  $k_p$  为氧化速率常数;  $n$  为指数。对式(1)两边取对数,可得:

$$\ln \delta = \frac{1}{n} \ln t + \frac{1}{n} \ln k_p \quad (2)$$

由式(2)可知, 当温度一定时,  $\ln\delta$  与  $\ln t$  呈线性关系, 若以  $\ln\delta$  为纵坐标, 以  $\ln t$  为横坐标, 即可通过线性回归求出  $k_p$  和  $n$ 。将图 1 中的数据通过线性回归, 计算出试样的氧化动力学参数( $k_p$ ,  $n$ ), 结果如表 1 所列。由表 1 可以看出, 在初期的高温氧化过程中, TiC/316L 不锈钢复合材料的氧化动力学曲线中的参数  $n$  小于 2。这是因为在氧化初始阶段, 氧化过程主要由氧原子与试样表面金属原子吸附而产生的化学反应来控制, 而氧原子与其表面的金属原子间的结合力由范德华力转变为化学键, 其中的转变过程的速率较快<sup>[4]</sup>; 此外, 在氧化的初期, 试样表面的氧化膜还不致密, 其氧化膜厚度的增长速度相对于合金元素的理论扩散速度会有一定程度的增加, 从而导致氧化膜中的扩散系数变大, 材料的抗氧化性能降低<sup>[9]</sup>。此外, 从表 1 可见, 未添加 TiC 的试样的  $n$  值较小, 而添加 10%TiC 的试样的  $n$  值较大一些。QIN 等<sup>[8]</sup>指出, 氧化动力学参数  $n$  值越小, 材料的抗氧化性能越差, 这表明 10%TiC/316L 试样具有更好的抗氧化性能。

表 1 试样在 800 °C 下氧化的动力学参数

Table 1 Parameters of oxide dynamics curve of composites at 800 °C

Composite	$k_p$	$n$
316L	2.125	1.543
2%TiC/316L	1.751	1.720
5%TiC/316L	1.320	1.862
10%TiC/316L	0.651	1.901
15%TiC/316L	1.028	1.897

## 2.2 TiC/316L 不锈钢复合材料的氧化热力学分析

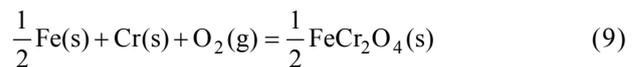
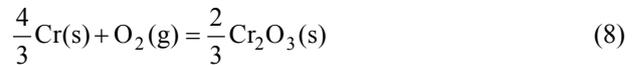
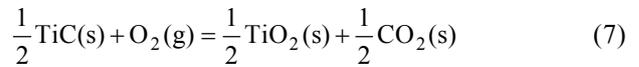
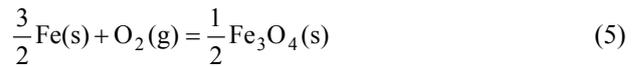
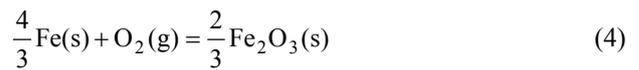
在 TiC/316L 不锈钢复合材料的高温氧化过程中, 可能发生的反应主要有如下:



表 2 不同温度下的  $\Delta G$  计算结果

Table 2 Computational results of  $\Delta G$  at different temperatures

Temperature/K	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$						
	Reaction (3)	Reaction (4)	Reaction (5)	Reaction (6)	Reaction (7)	Reaction (8)	Reaction (9)
973	-301.811	-377.296	-400.276	-401.675	-494.808	-585.389	-523.256
1 023	-293.11	-369.051	-392.861	-395.129	-490.693	-577.017	-510.259
1 073	-284.434	-360.775	-385.409	-388.517	-486.587	-568.661	-497.029
1 123	-275.782	-352.484	-377.941	-381.876	-482.491	-560.321	-483.585
1 173	-267.152	-344.192	-370.467	-375.228	-478.404	-551.992	-469.937



根据热力学公式可以计算上述反应的吉布斯自由能与温度的关系, 本文作者利用热力学计算软件 HSC-chemistry 5.0 计算上述反应在该温度下的吉布斯自由能, 计算结果如表 2 所列。将上述所得数据绘制成自由能与温度的关系曲线, 如图 2 所示。由图 2 可见, 上述反应在 800 °C 下的吉布斯自由能均为负值, 说明氧化反应在该温度下都能自发进行。根据热力学定理, 在相同温度下,  $\Delta G$  数值越负, 氧化物越稳定, 此外, 由氧势的大小也可以判定金属与氧的亲合力强弱<sup>[10]</sup>。据此可知, 在 800 °C 下, 亲氧能力按由大到小的顺序排列为 Cr、TiC、Fe、Ni, 相比而言, 氧化物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  热力学更稳定。

## 2.3 氧化产物及氧化膜形貌

TiC 含量不同的复合材料试样在 800 °C 下氧化 8 h 后的氧化膜 XRD 谱如图 3 所示。从图 3 可见, 316L 试样经 8 h 氧化后的氧化产物主要为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 从热力学角度分析, Cr 的亲氧能力大, 氧化物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  热力学更稳定, 因而在氧化初期便产生氧化产物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 另一方面, 在氧化膜外层生成的 FeO 和  $\text{O}_2$  会继续与氧反应生成更稳定的  $\text{Fe}_3\text{O}_4(6\text{FeO(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}))$ 。此外, 316L 试样氧化膜的 XRD 谱中还存在峰值较强的  $\gamma$ -Fe 相, 这是因为经 8 h 氧化后, 氧化

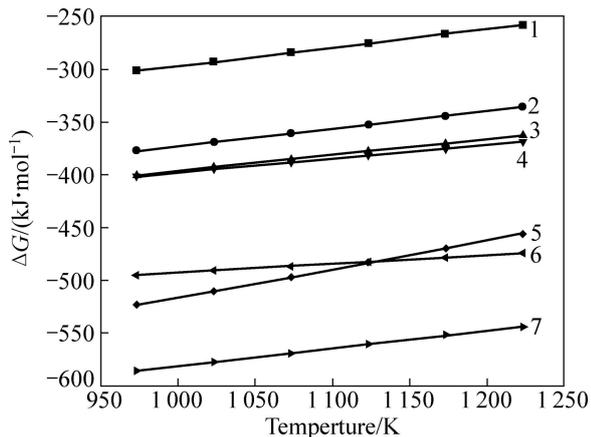


图2 不同温度下 Fe, Cr, Ni 和 TiC 氧化的吉布斯自由能  
**Fig. 2**  $\Delta G$  for oxidation of Fe, Cr, Ni and TiC at different temperature: 1— $2\text{Ni}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})=2\text{NiO}(\text{s})$ ; 2— $\frac{4}{3}\text{Fe}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})=\frac{2}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ ; 3— $\frac{3}{2}\text{Fe}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})=\frac{1}{2}\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ ; 4— $2\text{Fe}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})=2\text{FeO}(\text{s})$ ; 5— $\frac{1}{2}\text{TiC}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})=\frac{1}{2}\text{TiO}_2(\text{s})+\frac{1}{2}\text{CO}_2(\text{g})$ ; 6— $\frac{1}{2}\text{Fe}(\text{s})+\text{Cr}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})=\frac{1}{2}\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s})$ ; 7— $\frac{4}{3}\text{Cr}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})=\frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$

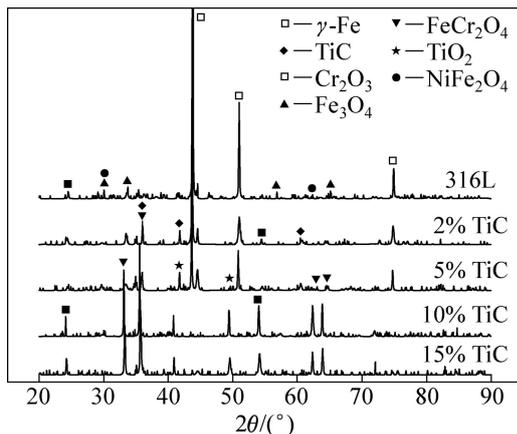
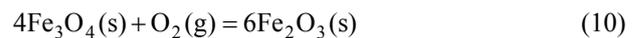


图3 复合材料试样在 800 °C 下氧化 8 h 后氧化膜的 XRD 谱

**Fig. 3** XRD patterns of oxide layer of composites after oxidized at 800 °C for 8 h

膜未能完全覆盖试样表面,因而检测到了  $\gamma\text{-Fe}$  相的衍射峰。2%TiC 和 5%TiC 试样的 XRD 谱非常相似,仔细观察可知,其氧化膜的组成相主要为  $\gamma\text{-Fe}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和峰强较弱的  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  及 TiC。吴钱林等<sup>[11]</sup>指出, TiC 与  $\text{O}_2$  在高温氧化条件下会在表面形成一层  $\text{TiO}_2$  薄膜,这有利于试样抗氧化性能的提高。氧化膜内层的  $\text{O}_2$  较少,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  会与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  发生反应生成

尖晶石类型的  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,因而可以检测到  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  的存在。而  $\gamma\text{-Fe}$ 、TiC 衍射峰的出现则表明氧化膜并未完全覆盖试样表面或氧化膜厚度比较薄。从 10%TiC 和 15%TiC 试样的 XRD 谱中可见,其氧化膜的组成相主要为  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{TiO}_2$  等,并未见  $\gamma\text{-Fe}$ 、TiC 的出现,这表明该类试样经 8h 氧化后,其氧化膜较为致密并具有一定的厚度。BAUTISTA 等<sup>[12]</sup>报道认为, 316L 不锈钢材料在 800 °C 下氧化后的氧化产物有  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的存在,而上述 5 组试样的氧化膜物相分析表明并未见这两种氧化产物的产生。这是因为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的生成主要由如下两个反应控制:



该反应属于二次反应,而在本实验中氧化时间较短,属于早期氧化,式(11)和(12)的反应进行得并不充分或是反应量太小,以致在氧化膜的 XRD 分析中未检测出  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  峰。

图 4 所示为 TiC 含量不同的复合材料试样在 800 °C 下氧化 8 h 的氧化膜形貌。由图 4 可见, TiC 含量对试样的氧化形貌有较大影响,未添加 TiC 的试样的氧化膜表面极为粗糙,主要由大量的瘤状物组成,且存在大量的孔隙和不连续的裂纹,氧化膜不致密(见图 4(a))。而添加 2%TiC 的试样的氧化膜明显变得更为致密,其氧化表面虽然也凹凸不平,但表面的瘤状物较为平整一些,瘤状物的尺寸也较细小一些。这是因为 TiC 的添加并由此引起晶界和位错增加,在氧化过程中这些增加的晶界和位错可在一定程度上阻碍氧化膜晶粒的生长,从而得到细晶的氧化膜。10%TiC 试样的氧化膜形貌如图 4(c)所示,与 2%TiC 试样的氧化膜形貌相比,其氧化膜表面出现了一些较为明显的  $\text{TiO}_2$  颗粒;从其局部放大图可见,氧化膜较为致密,这有利于阻碍氧化的进行,提高其抗氧化性能,与上文分析的 10TiC 试样的抗氧化性能较好的结论是相一致的。如图 4(d)所示,添加 15%TiC 的试样的氧化膜表面变得较为平整,较均匀分布着一层  $\text{TiO}_2$  颗粒;从其局部放大图可见,实际上这些颗粒相互连结,在试样表面形成了一层  $\text{TiO}_2$  膜,但其表面存在较多的尺寸细小的孔隙。这是氧化反应过程中生成的  $\text{CO}_2$  气体穿过氧化膜释放而所造成的。由于材料中的孔隙可成为氧化过程中氧的扩散通道<sup>[13]</sup>,因此,这种孔隙的存在加速了材料的氧化进程,在短期内会恶化材料的抗氧化性能的提高。正如前述的氧化动力学数据分析所表明,

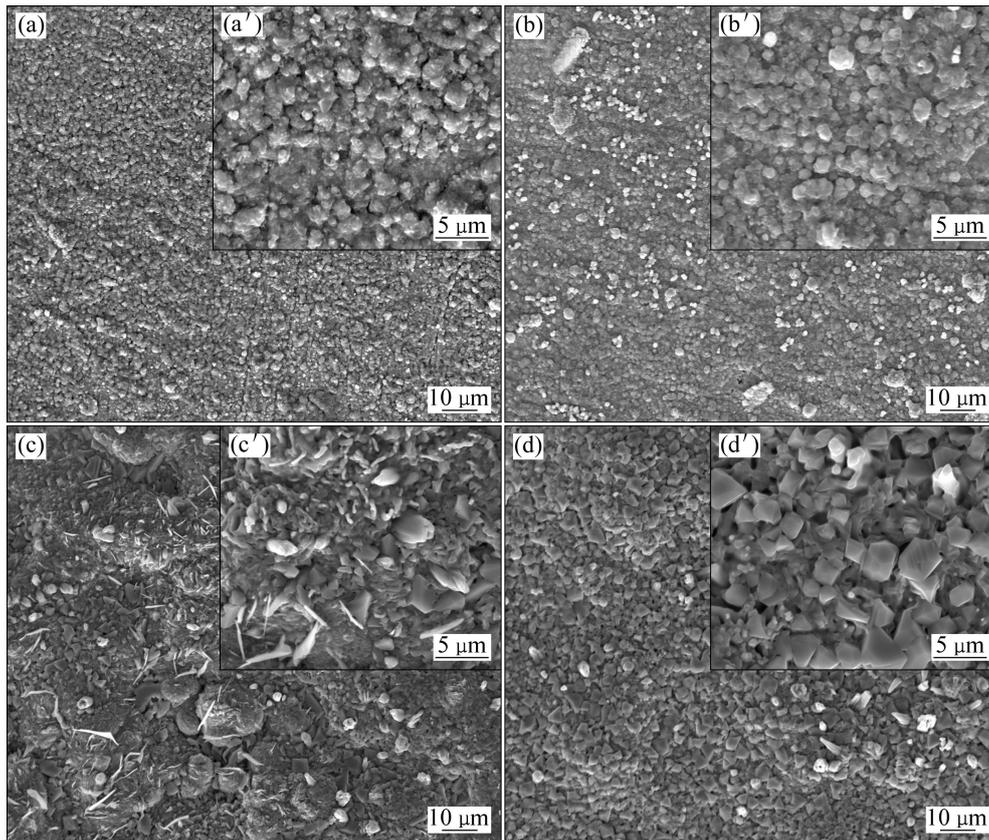


图 4 TiC 含量不同的复合材料试样在 800 °C 下氧化 8 h 的氧化膜形貌

Fig. 4 Morphologies of oxide scales formed on composites after oxidized for 8h with different additions of TiC: (a), (a') 316L; (b), (b') 2%TiC; (c), (c') 10%TiC; (d), (d') 15%TiC

与 10%TiC 试样相比, 15%TiC 试样的抗氧化性能有所降低。

#### 2.4 TiC 颗粒对复合材料抗氧化性能的影响机理

上述实验结果表明, 添加 TiC 颗粒有利于 316L 不锈钢材料抗氧化性能的提高。一方面, 对 316L 不锈钢材料而言, TiC 颗粒的添加可导致晶界的大量增加。同时, 由于 TiC 颗粒与不锈钢基体的热失配会引起 TiC 颗粒周围大量位错的产生<sup>[14]</sup>, 而晶界和位错是金属离子在材料中的快速扩散通道, 因此这些通道的形成将大大增加氧化过程中金属离子的扩散, 例如选择性氧化 Cr 离子的扩散, 从而导致氧化膜中 Cr 离子含量的增加。这与前述的 XRD 分析结论是一致的, 即随着 TiC 含量的增加, 氧化膜的 XRD 谱中  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  峰增强。WU 等<sup>[6]</sup>的分析也指出, TiC 的引入可以增加氧化膜中 Cr 离子的含量, 而这种富 Cr 离子的保护性氧化膜的形成有利于复合材料抗氧化性能的提高。另一方面, 由前述的热力学分析可知, 在氧化过

程中 TiC 颗粒与氧反应生成  $\text{TiO}_2$ , 而生成的  $\text{TiO}_2$  可在试样表面形成一层晶粒细小且致密的氧化薄膜。这些细小颗粒的存在可降低氧化过程中形核的间距, 提高与氧气接触的表面积, 从而加速氧化的进程, 促进局部致密氧化层的形成。因此, 与未添加 TiC 的试样相比, 添加 TiC 的试样的氧化膜较为致密。同时, 这种细小的  $\text{TiO}_2$  颗粒的形成有利于氧化膜的塑性变形和蠕变, 使得在氧化过程中所产生的应力可以得到有效的释放, 确保氧化层与基体的粘附<sup>[15-16]</sup>。

综上所述, 添加 TiC 有利于复合材料抗氧化性能的提高, 但添加过多的 TiC, 试样的抗氧化性能反而下降。一方面, TiC 含量过高容易引起颗粒聚集, 引起复合材料的致密化程度降低, 特别是对采用粉末冶金法制备的复合材料尤为明显; 另一方面, 过高 TiC 含量特别是过多 TiC 颗粒的聚集, 使 TiC 的氧化反应过多集中在试样的局部区域发生, 造成该区域产生和释放大量的气体, 从而在氧化膜上形成较多孔隙(见图 5), 破坏了氧化膜的致密性, 恶化试样的抗氧化性能。

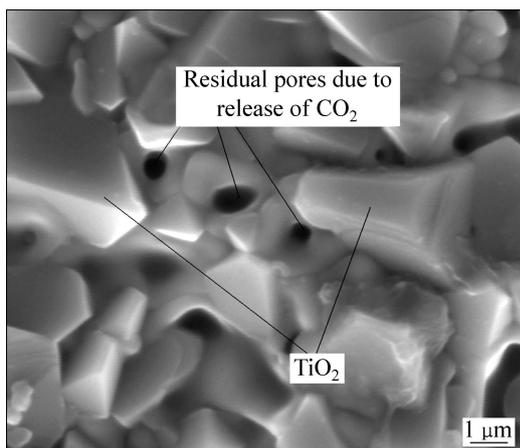


图5 氧化膜的局部放大形貌

Fig. 5 Local magnification image of oxide scales

### 3 结论

1) 在 800 °C 氧化条件下, TiC/316L 不锈钢复合材料表面形成的氧化膜以  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  为主要组成相。

2) 随着增强体 TiC 含量的增加, 复合材料的抗氧化性能提高, 因为 TiC 的引入可以导致富 Cr 离子的保护性氧化膜的形成。

3) 与其他试样相比, TiC 含量为 10% 的复合材料试样在 800 °C 氧化时, 其表面氧化膜更为致密, 具有较好的抗氧化性能。

### REFERENCES

[1] LIN S H, XIONG W H. Microstructure and abrasive behaviors of TiC-316L composites prepared by warm compaction and microwave sintering[J]. *Advanced Powder Technology*, 2012, 23(03): 419–425.

[2] 蔺绍江, 熊惟皓, 瞿峻, 姚振华. TiC/316L 复合材料的致密化和力学性能试验[J]. *华中科技大学学报*, 2011, 39(1): 50–53. LIN Shao-jiang, XIONG Wei-hao, QU Jun, YAO Zhen-hua. Densification and mechanical properties of TiC/316L composites[J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2011, 39(1): 50–53.

[3] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1–3. LI Tie-fan. High temperature oxidation and heat corrosion of metal[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 1–3.

[4] 曹国剑. 放电等离子烧结  $\text{Ni}_3\text{Al}$  及其复合材料的高温压缩与抗氧化性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007: 48–50. CAO Guo-jian. High temperature compression and oxidation properties of Ni-3Al and its composites fabricated by spark

plasma sintering[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007: 48–50.

[5] PHANIRAJ M P, KIM D I, SHIM J H, YOUNG W C. Cyclic oxidation of yttria dispersed austenitic stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(10): 3573–3576.

[6] WU Q, ZHANG J, SUN Y S. Oxidation behavior of TiC particle-reinforced 304 stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(3): 1003–1010.

[7] LI Z, GAO W, LIANG J, ZHANG D L. Oxidation behaviour of  $\text{Ti}_3\text{Al-TiC}$  composites[J]. *Materials Letters*, 2003, 57(13/14): 1970–1976.

[8] QIN Y X, ZHANG D, LU W J, PAN W. Oxidation behavior of in situ synthesized (TiB+ TiC)/Ti-Al composites[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(19): 2339–2345.

[9] SHI R X, WANG J R, LI J, YIN Y S. Oxidation behavior of micro-sized  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC-Co}$  composites prepared from cobalt-coated powders[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2011, 29(6): 692–697.

[10] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 29–35. LI Tie-fan. High temperature oxidation and heat corrosion of metal[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 29–35.

[11] 吴钱林, 孙扬善, 薛烽, 周健. 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. WU Qian-lin, SUN Yang-shan, XUE Feng, ZHOU Jian. High-temperature oxidation behavior of 304 stainless steel reinforced by in situ TiC particulates[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2009, 30(5): 177–181.

[12] BAUTISTA A, VELASCO F, ABENOJAR J. Oxidation resistance of sintered stainless steels: effect of yttria additions[J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(6): 1343–1354.

[13] 李慧中, 李洲, 曾敏, 刘咏, 张伟, 韩立国. 玻璃成分对 TiAl 基金属高温氧化防护行为的影响[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2011, 42(3): 629–635. LI Hui-zhong, LI Zhou, ZENG Min, LIU Yong, ZHANG Wei, HAN Li-guo. Influence of component of glass on protecting TiAl alloy in high temperature oxidation[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2011, 42(3): 629–635.

[14] YUAN X Y, LIU G H, JIN H B, CHEN K X. In situ synthesis of TiC reinforced metal matrix composite (MMC) coating by self propagating high temperature synthesis (SHS)[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(30): L301–L303.

[15] ZHANG X N, LI C, LI X C, HE L G. Oxidation behavior of in situ synthesized TiC/Ti-6Al composite[J]. *Materials Letters*, 2003, 57(21): 3234–3238.

[16] ZOU B, HUANG C Z, CHEN M. Study on the mechanical properties, microstructure and oxidation resistance of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{W}/\text{Ti}(\text{C}_7\text{N}_3)$  nanocomposites ceramic tool materials[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2009, 27(1): 52–60.

(编辑 何学锋)