

钛合金表面等离子弧熔覆原位自生镍基耐磨涂层的制备及微观结构表征

杜宝帅^{1,2}, 胥国祥³, 张忠文^{1,2}, 李新梅¹, 邓化凌^{1,2}

(1. 国网山东省电力公司电力科学研究院, 济南 250002; 2. 山东电力工业锅炉压力容器检验中心有限公司, 济南 250002; 3. 江苏科技大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003)

摘要: **目的** 在钛合金表面制备陶瓷相增强复合耐磨涂层。**方法** 采用等离子弧熔覆技术, 在 Ti6Al4V 钛合金表面制备了原位自生 TiB₂、TiC、CrB 陶瓷相增强镍基耐磨涂层。采用 X 射线衍射仪、扫描电镜、能谱仪检测了涂层的物相组成、组织组织以及微区化学成分, 采用显微硬度计测试了涂层的硬度。**结果** 涂层靠近熔合线区域由 Ni-Ti 树枝晶及枝晶间的共晶组成, 在涂层的中上部, 大量原位增强相分布于镍基固溶体基体之中。在熔覆过程中, 钛合金基材中的 Ti 元素同熔覆粉末中的 B、C 元素发生原位冶金反应形成 TiB₂、TiC 增强相, CrB 增强相为 Ni 基熔覆粉末中 Cr、B 元素反应形成, 增强相的形态由各自的晶体结构及熔池凝固热力学与动力学条件决定。涂层的显微硬度得到显著提高, 最高达 1037HV_{0.2}。**结论** 采用等离子弧熔覆技术, 利用熔池内 Ni-Cr-Ti-B-C 合金体系的原位冶金反应, 可以在钛合金表面制备原位自生 TiB₂、TiC、CrB 增强镍基复合耐磨涂层。同 Ti6Al4V 基材相比, 由于涂层具有大量增强相分布于镍基固溶体的组织特征, 其显微硬度得到了显著提高。

关键词: 等离子弧熔覆; 钛合金; 耐磨涂层; TiB₂; TiC; CrB

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)10-0214-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.10.026

Preparation and Microstructure Characterization of In-situ Self-generated Nickel-based Wear Resistant Coating on Titanium-based Alloy Surface by Plasma Arc Cladding

DU Bao-shuai^{1,2}, XU Guo-xiang³, ZHANG Zhong-wen^{1,2}, LI Xin-mei¹, DENG Hua-ling^{1,2}

(1.State Grid Shandong Electric Power Research Institute, Jinan 250002, China; 2.Shandong Electric Power Industry Boiler & Pressure Vessel Inspection Center Co., Ltd, Jinan 250002, China; 3.School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Jiangsu 212003, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare ceramic reinforced composite wear-resistant coating on titanium alloy. In-situ self-generated TiB₂, TiC and CrB ceramic reinforced Ni-based wear-resistant coatings were fabricated on Ti6Al4V by plasma arc cladding. X-ray diffractometer, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and microhardness tester were used to characterize and test the phase composition, microstructure, chemical components in micro zone and microhardness of the coating. Microstructure of the area nearby the fusion line consisted of Ni-Ti dendrites and eutectic phase dispersed between

收稿日期: 2019-01-24; 修订日期: 2019-05-12

Received: 2019-01-24; Revised: 2019-05-12

作者简介: 杜宝帅 (1982—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为表面强化技术及焊接冶金。邮箱: dubaoshuai@163.com

Biography: DU Bao-shuai (1982—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: surface reinforcing and welding metallurgy. E-mail: dubaoshuai@163.com

dendrites. A large amount of in situ reinforcing phase in the middle and upper part of the coating distributed in the Ni-based solid solution matrix. TiB_2 and TiC reinforcing phases were formed by the in situ reaction between B and C elements from the melted titanium base metal and the cladding powder; while CrB reinforcing phase was formed by the reaction of Cr and B elements from the Ni-based cladding powder. Morphology of the reinforcing phase was determined by the combination of crystal structure and thermodynamic and kinetic condition of the cladding pool. Therefore, the microhardness of the coating increased apparently with the highest value of $1037\text{HV}_{0.2}$. By the plasma cladding technology, in-situ self-generated TiB_2 , TiC and CrB ceramic reinforced Ni-based wear-resistant coatings can be prepared on titanium alloy with in situ metallurgical reaction of Ni-Cr-Ti-B-C system in bath. Compared with $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$, the microhardness of the coating increases significantly due to the presence of massive reinforcing phase dispersed in the Ni-based solid solution matrix.

KEY WORDS: plasma arc cladding; titanium alloy; wear-resistant coating; TiB_2 ; TiC ; CrB

钛合金具有比强度高、耐腐蚀、耐高温、可焊、易于成形和机加工等优点，在航空航天、化工机械、生物医疗等领域具有重要的应用^[1-3]。钛合金按照物相组织可分为 α -Ti、 β -Ti 和 $(\alpha+\beta)$ -Ti 三类，对于这三种钛合金而言，均具有硬度低、耐粘着磨损性差的缺点，因而导致钛合金在磨损环境下的应用受到了限制。采用表面强化技术在钛合金表面制备涂层，是一种有效地提升其耐磨损性能的方法。近年来，研究人员采用离子注入、微弧氧化、热喷涂、激光熔覆、激光合金化等方法，在钛合金表面制备了耐磨涂层，并开展了大量的相关研究^[4-7]。 Ti-N 化合物因其较高的硬度和稳定性，常用于钛合金表面强化材料，该类涂层的制备方法包括物理气相沉积（PVD）以及化学气相沉积（CVD），该类涂层具有较高的硬度，但一般较薄^[8]。 TiAl 、 Ti_3Al 等金属间化合物也常被用来作为钛合金表面强化用涂层材料^[9]。颗粒增强金属复合材料是制备钛合金耐磨涂层的另一重要体系，增强颗粒一般为碳化物、硼化物、氮化物等陶瓷，该类涂层常采用激光熔覆、电子束改性、热喷涂方法制备，涂层较厚并具有良好的韧性^[10-13]。

原位自生技术通过在材料内部预置所需的元素或化合物，在材料成形过程中，利用熔凝、扩散等反应方式合成所需的物相，进而达到提升材料性能的目的。原位自生技术制备的增强相弥散分布、界面洁净，

目前该技术在复合材料制备、涂层制备等领域获得了广泛应用^[14-15]。等离子弧熔覆采用高温等离子电弧作为热源，利用预置或同步送粉的方式添加材料，通过熔凝过程制备所需涂层。该技术设备成本低，制备涂层效率高，涂层同基体具有冶金结合，是一种兼具高效率与低成本的涂层制备技术。然而，目前采用等离子弧熔覆技术进行钛合金表面强化的研究相对缺乏。

基于上述背景，本文综合采用原位自生与等离子弧熔覆技术，以含有 B、C、Cr 元素的 Ni 基合金粉末为熔覆材料，通过等离子弧熔覆过程中发生原位冶金反应，在钛合金表面制备了多相陶瓷增强镍基涂层，测试表征了涂层的组织和性能，并对增强相的形成机制进行了研究，以期促进相关技术的发展。

1 试验

1.1 涂层制备

试验用钛合金基材（ $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ ）以及熔覆粉末的化学成分如表 1 所示。采用同步送粉等离子弧熔覆的方法制备涂层，离子气流量为 4 L/min（氩气），保护气流量为 10 L/min（氩气），熔覆电流为 110~130 A，熔覆速度为 2 mm/s，送粉速率为 3.5 r/min。

表 1 基材和熔覆粉末的化学成分
Tab.1 Chemical composition of base metal and cladding powder

Element	wt. %											
	C	Si	Fe	B	Al	Cr	V	Ti	Ni	H	O	N
Ti6Al4V	≤0.08		≤0.05		5.5~6.75		3.5~4.5	Balance		≤0.012	≤0.13	≤0.05
Cladding powder	0.6~1.0	3.5~5.5	≤16	3.0~4.5		14~18			Balance			

1.2 测试及表征

采用 DX-2700 型 X 射线衍射仪（XRD）测试涂层、基材以及熔覆粉末的物相组成，X 射线靶材为 $\text{CuK}\alpha$ ，测量角度为 $20^\circ\sim100^\circ$ ，步进角度为 0.02° ，采

样时间为 1 s，X 射线管电压为 40 kV，电流为 30 mA。使用电火花线切割将试样沿涂层横截面切开，经磨制、抛光后，采用 2 mL HF +8 mL HNO_3 +90 mL H_2O 腐蚀液侵蚀，供组织观察使用。采用 SUPRA-55 扫描显微镜（SEM）及其配套的能谱仪（EDS），进行涂

层显微组织观察与微区化学成分分析。利用 Tukon 1102 显微硬度计进行涂层的硬度测量,载荷为 200 g, 保荷时间为 15 s。

2 结果及分析

2.1 物相组成

熔覆粉末、钛合金基体和涂层的 XRD 图谱如图 1 所示。Ti6Al4V 基材的物相组成为六方结构的 α -Ti 和体心立方结构的 β -Ti。熔覆粉末中的物相组成主要为 γ -Ni 固溶体、 Cr_{23}C_6 、 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_2$ 、 Cr_2B 。经过等离子弧熔覆后,所制备的涂层中物相为 γ -Ni 固溶体、 TiB_2 、 TiC 和 CrB 相。通过对比熔覆粉末和涂层中的物相可以看出,熔覆粉末中具有 Cr_{23}C_6 和 Cr_2B 未出现在涂层之中, TiB_2 、 TiC 、 CrB 为涂层新形成的物相,表明通过原位冶金反应在涂层中形成了 TiB_2 、 TiC 、 CrB 增强相。

在等离子弧熔覆过程中,除熔覆粉末发生熔化外,部分基材也将熔化,最终形成富含 Ni、Cr、Ti、Fe、B、C 元素的熔池。在 Ni-Cr-Ti-Fe-B-C 合金体系中,可以发生多个硼化物、碳化物、镍钛化合物的合成反应,而最终形成物由其吉布斯生成自由能的大小以及溶体中各元素相对含量决定。文献[16-18]对 Fe-Ni-Cr-Ti-C-Y、Ni-Ti-B-C、Fe-Nb-Ti-C-N、Cr-B 体系中化合物的形成倾向进行了比较,结果表明,在各类钛的碳化物中, TiC 具有最低的吉布斯生成自由能,因此将优先形成。而对于硼化物而言, TiB_2 的吉布斯生成自由能最低,具有最强的形成倾向。此外,

CrB 化合物的形成倾向也较高,当 B 元素过剩时,除了同 Ti 元素结合形成 TiB_2 外,还可形成 CrB 化合物。考虑溶体中各元素的相对含量,对于 Ni-Cr-Ti-Fe-B-C 体系而言,当钛元素含量相对较高时,除了可形成 TiB_2 及 TiC 外,还可能形成 Ni_3Ti 、 NiTi 相。

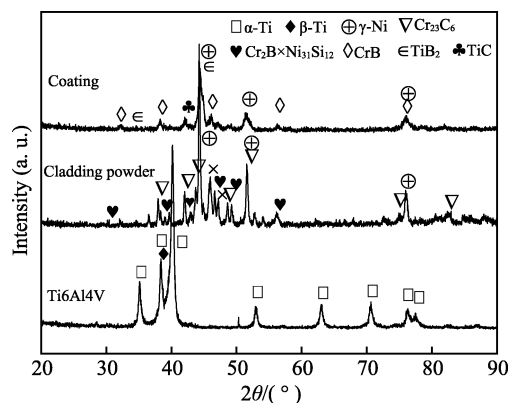


图 1 基材、熔覆粉末和制备涂层的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of base metal, cladding powder and fabricated coating

2.2 显微组织

涂层的金相组织如图 2 所示, Ti6Al4V 基材经等离子弧熔覆后,在表面形成了连续、致密、同基体冶金结合的涂层(图 2a),涂层的总体厚度约为 1.8 mm。此外,在熔合线附近区域的基材,由于受热循环作用后发生快速冷却,形成了少量针状马氏体组织(图 2a)。涂层在总体上可以分为两个部分,靠近熔合线的底部区域主要由树枝晶和枝晶间的共晶组成(图 2b),

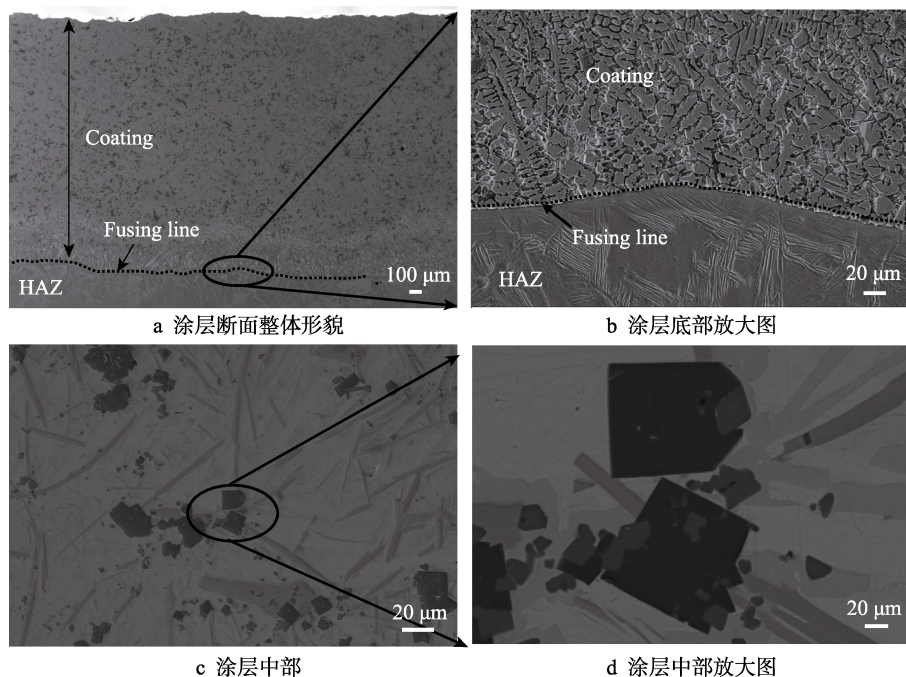


图 2 涂层显微组织 SEM 像

Fig.2 SEM image of the microstructure of the coating: (a) cross-sectional morphology of the coating; (b) magnified image of the lower part of the coating; (c) middle part of the coating; (d) magnified image of the middle part of the coating

该区域厚度为 0.16 mm，涂层的其他部分为大量硬质增强相分布于固溶体基体之中。图 2c、d 为涂层中上部区域的微观组织，在该区域可观察到大量的增强相分布于金属基体之中，增强相分为三种形态特征，即尺寸较大的黑色块状增强相、尺寸较小的灰色颗粒状增强相以及浅灰色条状增强相（图 2d）。

试样熔合线区域的元素线扫描结果如图 3 所示，可以看出，在熔合线处 Ti 元素的含量迅速减小，沿着熔合线向涂层内部延伸的方向，基材中含有的 Ti、V、Al 元素具有逐渐减少的趋势，而熔覆粉末的主要组成元素 Ni、Cr 含量则逐渐增加。在涂层内部区域，

由于个别含 Ti 增强相的存在，还可观察到 Ti 元素含量尖峰的出现。在形成熔池的过程中，基材中的各种元素通过对流以及扩散的方式，同熔化的熔覆粉末中的元素混合，在熔合线区域存在明显的稀释区，而靠近熔池内部，稀释效应相对较低，形成上述的元素分布特征。结合涂层中靠近熔合线底部区域元素含量特征，可知该处主要为 Ni-Ti 枝晶及其共晶产物，而涂层的中上部为大量硬质增强相分布于 γ -Ni 固溶体之中。

采用 EDS 对熔覆层内部具有不同形貌特征的增强相的化学成分进行分析，结果如图 4 所示。图 4a

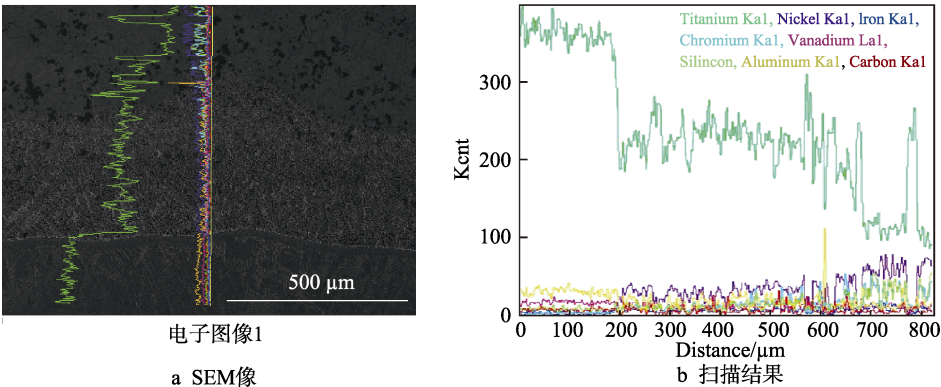


图 3 试样熔合线区域元素线扫描结果
Fig.3 Line scanning result of elements in the fusion line area of the sample: (a) SEM image; (b) scanning result

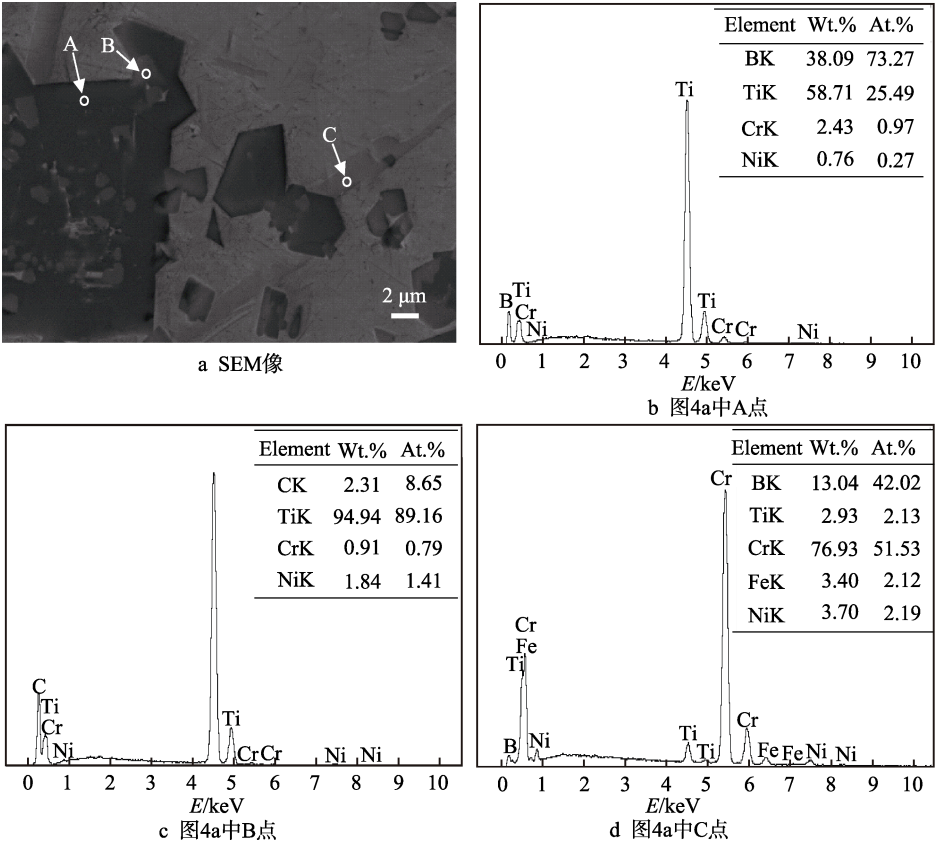


图 4 涂层内部增强相 EDS 成分分析结果
Fig.4 EDS analysis result of the reinforcing phase in the coating:
(a) SEM image; (b) point A in Fig.4a; (c) point B in Fig.4a; (d) point C in Fig.4a

为试样断面二次电子图像,结合各区域的化学成分分析结果可以看出:尺寸较大的黑色块状化合物的主要成分为 Ti、B 元素,固溶有少量 Cr、Ni 元素;尺寸较小的深灰色颗粒状物相的主要成分为 Ti、C 元素,固溶有少量 Cr、Ni 元素;长条状灰色化合物的主要成分为 Cr、B 元素,固溶有少量 Ti、Ni、Fe 元素。根据各化合物含有的元素特征并结合 XRD 分析结果可知,黑色的块状化合物为 TiB_2 ,深灰色颗粒状化合物为 TiC ,浅灰色长条状化合物为 CrB 。

在熔池冷却过程中,陶瓷增强相通过液相中形核-长大机制形成,最终形成的增强相由热力学和动力学条件共同决定。在熔池所具有的 Ni-Cr-Ti-Fe-B-C 体系中,B、C 元素同 Ti 之间具有较低的反应形成吉布斯自由能,将优先形成 TiB_2 和 TiC 。当 Ti 元素耗尽后,Cr 元素同 B 元素结合形成 CrB 相。 TiB_2 具有 $P6/mmm$ 空间点阵,为六方晶系, TiB_2 的 (0001) 、 $\{10\bar{1}0\}$ 界面能较低,具有较慢的生长速度,易转变为六棱柱形态^[19-21]。 TiC 为面心立方结构 ($Fm3m$),其 (111) 密排面具有最低的界面能,因此易形成近八面体的粒状结构。 CrB 具有 $Cmcm$ 空间点阵,晶体结构为正交晶系,具有定向生长为晶须形态的倾向,因此形成了组织中所具有的长条状结构^[22-23]。通过观察 TiC-TiB_2 镶嵌形态特征(图 2d、图 4a),还可以发现局部区域具有 TiC 包覆于 TiB_2 晶体之中的结构特征,因此可以推断出在增强相形成过程中, TiC 为先析出相, TiB_2 以其作为形核核心,异质形核外延生长。

2.3 显微硬度

涂层的显微硬度如图 5 所示。相比钛合金基材,涂层的显微硬度有明显的提高,约为基体的 3~5 倍,最高硬度达到 $1037\text{HV}_{0.2}$ 。涂层硬度从底部到顶部总体呈现逐渐增加的趋势,在涂层的熔合线附近存在过渡区域,该区域的硬度同其他区域相比较低,在 $300\sim 600\text{HV}_{0.2}$ 之间。通过组织分析可知,过渡区域对应 Ni-Ti 树枝晶及其共晶组织,由于该区域不存在硬

质增强相,因而其硬度较低。该区域所具有枝晶结构的组织塑性较好,有利于缓解涂层中的热应力,减小涂层的开裂倾向。在涂层的中上部,大量具有较高硬度的 TiB_2 、 TiC 、 CrB 多相陶瓷分布于强韧的 $\gamma\text{-Ni}$ 固溶体基体之中,这种组织结构特征有利于提升涂层的硬度和韧性。而且, TiB_2 、 TiC 、 CrB 增强相具有不同的形态特征和形成区间,更有利于其弥散分布,提升摩擦过程中抵抗金属间粘着以及高硬度颗粒划擦效应的能力,进而提高涂层的耐磨损能力。

3 结论

1) 在钛合金表面采用等离子弧熔覆含有 B、C 元素的镍基粉末,能够制备原位自生多相陶瓷增强复合涂层。涂层具有分层结构特征,底部为 Ni-Ti 树枝晶及枝晶间共晶组织,中上部区域为硬质增强相分布于 $\gamma\text{-Ni}$ 固溶体基体之中。

2) TiB_2 、 TiC 、 CrB 增强相通过原位冶金反应形成,增强相呈现不同形态, TiB_2 为尺寸较大的黑色块状相, TiC 为尺寸较小的灰色颗粒状相, CrB 为浅灰色条状增强相。组织中出现的 $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ 嵌套结构表明, TiB_2 相以 TiC 相为形核核心,异质形核外延生长。

3) 同钛合金基材相比,涂层中多形态硬质增强相弥散分布于强韧的金属基体之中,其结构特征使得涂层的显微硬度明显提高(3~4 倍),最高硬度达到 $1037\text{HV}_{0.2}$ 。

参考文献:

- [1] 金和喜,魏克湘,李建明,等. 航空用钛合金研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 280-291.
JIN He-xi, WEI Ke-xiang, LI Jian-ming, et al. Research development of titanium alloy in aerospace industry[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2015, 25(2): 280-291.
- [2] 高飘,魏恺文,喻寒琛,等. 分层厚度对选区激光熔化成形 Ti-5Al-2.5Sn 合金组织与性能的影响规律[J]. 金属学报, 2018, 54(7): 999-1008.
GAO Piao, WEI Kai-wen, YU Han-chen, et al. Influence of layer thickness on microstructure and mechanical properties of selective laser melted Ti-5Al-2.5Sn Alloy[J]. Acta metallurgica sinica, 2018, 54(7): 999-1008.
- [3] 张喜燕,赵永庆,白晨光. 钛合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
ZHANG Xi-yan, ZHAO Yong-qing, BAI Chen-guang. Titanium and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [4] 李嘉宁,巩水利,王娟,等. Cu 对 TA15-2 钛合金表面 Stellite12 基激光合金化涂层组织结构及耐磨性的影响[J]. 金属学报, 2014, 50(5): 547-554.
LI Jia-ning, GONG Shui-li, WANG Juan, et al. Influence

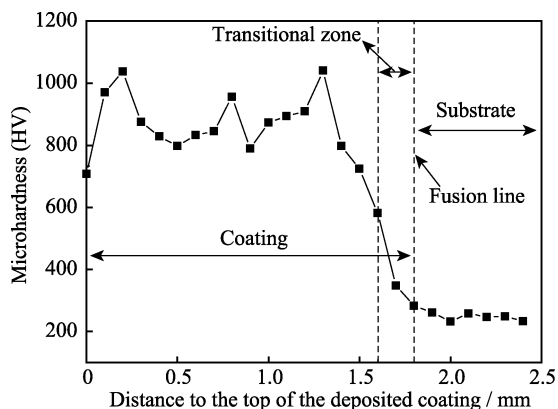


图 5 试样的显微硬度分布

Fig.5 Microhardness distribution of the sample

- of Cu on microstructures and wear resistance of stellite 12 matrix laser alloying coatings on TA15-2 titanium alloy[J]. *Acta metallurgica sinica*, 2014, 50(5): 547-554.
- [5] 罗奎林, 郭双全, 何勇, 等. 激光熔覆修复航空发动机风扇机匣 TC4 钛合金静子叶片[J]. *中国表面工程*, 2015, 28(6): 141-146.
- LUO Kui-lin, GUO Shuang-quan, HE Yong, et al. Repairing TC4 titanium stator blade of aero-engine fan casing by laser cladding[J]. *China surface engineering*, 2015, 28(6): 141-146.
- [6] 郑超, 魏世丞, 梁义, 等. 钛金属材料干摩擦磨损特性研究[J]. *装备环境工程*, 2018, 15(4): 44-50.
- ZHENG Chao, WEI Shi-cheng, LIANG Yi, et al. Dry friction wearing characteristics of titanium materials[J]. *Equipment environmental engineering*, 2018, 15(4): 44-50.
- [7] 何倩, 孙德恩, 曾宪光. TC4 钛合金表面沉积 CrSiN/SiN 纳米多层膜在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀磨损性能[J]. *中国表面工程*, 2018, 31(1): 74-80.
- HE Qian, SUN De-en, ZENG Xian-guang. Wear corrosion resistance of CrSiN/SiN nano-multilayer coatings deposited on TC4 Titanium Alloy in 3.5%NaCl Solution [J]. *China surface engineering*, 2018, 31(1): 74-80.
- [8] ELEONORA Santeccchia, HAMOUDA A M S, MUSHARAVATI F, et al. Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings[J]. *Ceramics international*, 2015, 41(9): 10349-10379.
- [9] LIU Yang, LIU Wen-sheng, MA Yun-zhu, et al. Microstructure and wear resistance of compositionally graded Ti-Al intermetallic coating on Ti6Al4V alloy fabricated by laser powder deposition[J]. *Surface & coatings technology*, 2018, 353(1): 32-40.
- [10] LIN Ying-hua, LEI Yong-ping, FU Han-guang, et al. Mechanical properties and toughening mechanism of TiB₂/NiTi reinforced titanium matrix composite coating by laser cladding[J]. *Materials & design*, 2015, 80(1): 82-88.
- [11] FAN Xiu-juan, DARAT Geoffrey, PLANCHE Marie-Pierre. Characterizations of composite titanium nitride coatings deposited by very low-pressure plasma spraying[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2019, 28(1-2): 265-272.
- [12] LENIVTSEVA O G, BATAEV I A, GOLKOVSKII M G, et al. Structure and properties of titanium surface layers after electron beam alloying with powder mixtures containing carbon[J]. *Applied surface science*, 2015, 355(1): 320-326.
- [13] MAKSIM Krinitcyn, GENNADY Pribytkov, VICTORIA Korzhova, et al. Structure and properties of composite coatings prepared by electron beam melting with "titanium carbide-titanium binder"[J]. *Surface & coatings technology*, 2019, 358(1): 706-714.
- [14] THIRUMALAIA S Z H, BARBERA J A, WILLIAMS B, et al. Growth and characterization of in-situ formed Fe-TiN nanocomposite sputter-deposited coatings[J]. *Surface & coatings technology*, 2019, 358(1): 427-434.
- [15] 林英华, 雷永平, 符寒光, 等. 激光原位制备硼化钛与镍钛合金增强钛基复合涂层[J]. *金属学报*, 2014, 50(12): 1513-1519.
- LIN Ying-hua, LEI Yong-ping, FU Han-guang, et al. Laser in situ synthesized titanium diboride and nitinol reinforce titanium matrix composite coatings[J]. *Acta metallurgica sinica*, 2014, 50(12): 1513-1519.
- [16] NUNES F C, DILLE J B, DELPLANCKE J L, et al. Yttrium addition to heat-resistant cast stainless steel[J]. *Scripta materialia*, 2006, 54(9): 1553-1556.
- [17] LIAO P K, SPEAR K E. The B-Cr (boron-chromium system)[J]. *Bulletin of alloy phase diagrams*, 1986, 7(3): 232-237.
- [18] LEE B. Thermodynamic assessment of the Fe-Nb-Ti-C-N System[J]. *Metallurgical and materials transactions A*, 2001, 32(10): 2423-2439.
- [19] LI Jun, ZHANG Xuan-jun, WANG Hui-ping, et al. Microstructure and mechanical properties of Ni-based composite coatings reinforced by in situ synthesized TiB₂+TiC by laser cladding[J]. *International journal of minerals, metallurgy and materials*, 2013, 20(1): 57-64.
- [20] ZHANG H, SPRINGER H, APARICIO-FERNANDEZ R, et al. Improving the mechanical properties of Fe-TiB₂ high modulus steels through controlled solidification processes[J]. *Acta materialia*, 2016, 118(10): 187-195.
- [21] LUO Z C, HE B B, LI Y Z, et al. Growth mechanism of primary and eutectic TiB₂ particles in a hypereutectic steel matrix composite[J]. *Metallurgical and materials transactions A*, 2017, 48(4): 1981-1989.
- [22] HAN Lei, WANG Shanmin, ZHU Jinlong, et al. Hardness, elastic, and electronic properties of chromium monoboride[J]. *Applied physics letters*, 2015, 106(6): 221902.
- [23] 杜晓东, 丁厚福, 宣天鹏. CrB 价电子结构对其性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(12): 1980-1984.
- DU Xiao-dong, DING Hou-fu, XUAN Tian-peng. Effect of valence electron structure on property of CrB[J]. *The Chinese journal of nonferrous metals*, 2005, 15(12): 1980-1984.