DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.06.007

# 铸造 Fe-Cr-B-Al 合金高温氧化行为研究

## 王耿洁<sup>1</sup>,樊靖波<sup>2</sup>,周玉成<sup>3</sup>,刘同雨<sup>1</sup>,皇志富<sup>1</sup>

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院 金属材料强度国家重点实验室,陕西 西安 710049;2. 陕西延长中煤榆林能源化 工有限公司,陕西 榆林 718500;3. 河南科技大学 金属材料磨损控制与成型技术国家地方联合工程研究中心 材料科学 与工程学院,河南 洛阳 471003)

摘 要:在高铬合金钢中引入 B 元素和 Al 元素来改善高温抗氧化性能,并对 Fe-Cr-B-Al 合金 900 ℃高温氧化行为进行了研究。结果表明,Fe-Cr-B-Al 合金的氧化增重远低于高铬合金钢的氧化增重,原因是 Fe-Cr-B-Al 合金的氧化产物外层为致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可以有效阻挡 O 元素向内扩散;内层为 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成的复合氧化膜可以削弱电子流动,从而使 Fe-Cr-B-Al 合金具有更优异的高温抗氧化性能。

关键词:Fe-Cr-B-Al 合金;高铬合金钢;高温氧化;氧化机理 中图分类号:TG142;TG113 文献标识码:A

文章编号:1000-8365(2021)06-0470-05

## Research on High-Temperature Oxidation Resistance of Fe-Cr-B-Al Alloy

WANG Gengjie<sup>1</sup>, FAN Jingbo<sup>2</sup>, ZHOU Yucheng<sup>3</sup>, LIU Tongyu<sup>1</sup>, HUANG Zhifu<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Shaanxi Yanchang Coal Yulin Energy and Chemical Co., Ltd., Yulin 718506, China; 3. National Joint Engineering Research Center for Abrasion Control and Molding of Metal Materials, School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

**Abstract**: The oxidation behavior of Fe-Cr-B-Al alloy at 900  $^{\circ}$ C was studied by introducing elements B and Al into high chromium alloy steel to improve its high temperature oxidation resistance. The results show that the oxidation weight gain of Fe-Cr-B-Al alloy is much lower than that of high chromium alloy steel. The reason is that the outer layer of oxidation products of Fe-Cr-B-Al alloy is dense Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which can effectively block the inward diffusion of oxygen element. The inner layer is FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and the composite oxide film formed with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can weaken the electron flow, so that the Fe-Cr-B-Al alloy has more excellent oxidation resistance at high temperature.

Key words: Fe-Cr-B-Al alloy; high chromium alloy steel; high temperature oxidation; oxidation mechanism

镁合金具有比重轻、减震性好、高比强度、刚度 好和防辐射性能优异等优点,通过铸造等方法生产 的镁合金零件广泛应用于医用固定件、飞机、轮毂、 3C产品以及家装用品中<sup>[1]</sup>。镁合金铸件的缺陷大多 都是由镁合金熔液造成的,因此镁合金的精炼是优 化镁合金铸件性能、减少镁合金铸件缺陷至关重要 的工序。精炼坩埚则是镁精炼工艺中最基础也是最

- 基金项目:中煤榆林能源化工有限公司企业委托项目(202006174); 金属材料磨损控制与成型技术国家地方联合工程研 究中心开放基金(HKDNM201902)
- 作者简介: 王耿洁(1987—),陕西合阳人,博士,助理教授.研究 方向:纳米碳增强金属基复合材料.
- 通讯作者:皇志富(1973—),内蒙古呼和浩特人,博士,教授.研究方向:摩擦磨损及耐蚀材料设计与开发,金属陶瓷制备,材料表面防护.电话:13689198695, Email:hzf@mail.xjtu.edu.cn

重要的一环。镁精炼坩埚的工作温度超过 750 ℃,坩 埚材料中的金属元素很容易与气氛中的氧气发生反 应,造成坩埚的高温氧化腐蚀最终失效,造成经济上 的损失<sup>[24]</sup>。现在工业上镁精炼坩埚应用最广泛的材 质是高铬合金钢<sup>[4]</sup>,但其在铸造时高温抗氧化差、气 孔敏感性较大、易产生气孔,大大降低了铸件的使用 寿命。

针对这些问题,本文通过在现有高铬合金钢基础上加入 Al 和 B 元素来提升抗氧化性能。在高温氧化过程中,Al 会与 O 结合形成一层致密的氧化铝膜<sup>[6]</sup>。Yamamoto 研究表明 Cr 元素对氧化铝膜层的形成有重要的促进作用,氧化铝会依附氧化铬表面形核<sup>[7]</sup>。B 原子在合金中可以形成固溶体,使合金强度提高,晶界中 B 原子有阻止再结晶扩散作用,可以增加合金钢的热强性。另外,Al 可以改善B 元素加入引起粗晶的缺点<sup>[8]</sup>。因此,Al 和 B 元素的同时引入,成为提高高铬合金钢高温抗氧化性能的有效方法。

收稿日期: 2021-04-19

# 1 试验方法

# 1.1 Fe-Cr-B-Al 合金制备

Fe-Cr-B-Al 合金采用砂型浇注。采用DGF-R-52-2 型中频感应加热炉熔炼,1h 从室温升到1600 ℃。 原料添加顺序为:纯铁、低碳铬铁→锰铁→纯铝 (1570 ℃)→铝丝脱氧(炉内温度接近出炉温 度)→硼铁(预先在保温炉中烘干)。出炉温度为 1600~1620 ℃,浇注温度为1480~1510 ℃,选择 Y 型试样浇注以避免铸锭出现缩松、缩孔等缺陷。由 图1可以看出,Fe-Cr-B-Al 合金的铸态组织由  $\alpha$ -(Fe,Cr,Al)和 M<sub>2</sub>B(M=Fe,Cr)组成。本文中对比试样 为高铬合金钢(陕西精镁配料有限公司), Fe-Cr-B-Al 合金与高铬合金钢成分如表1所示。

#### 表 1 Fe-Cr-B-Al 合金和高铬合金钢成分 w(%) Tab.1 Chemical composition of Fe-Cr-B-Al alloy and high chromium alloy steel

	С	Si	Mn	Cr	В	Al	S \P	Fe
Fe-Cr-B-Al	0.27	0.60	0.70	15.0	1.50	5.00	-	余量
高铬合金钢	0.52	1.71	3.98	18.74	-	-	< 0.02	余量

## 1.2 高温氧化测试

高温氧化试验依据 GB/T 13303-91《钢的抗氧 化性能测定方法》进行。试验用设备为 SX12-12 型 箱式电阻炉,实验气氛为空气,氧化温度为 900 ℃, 氧化时长分别为 20、40、60、80 和 100 h,冷却方式 为空冷。测试样品尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm, 氧化实验前依次用 180#、400#、800#、1 500# 砂纸 打磨,使表面光亮无明显划痕,用游标卡尺测量试 样尺寸并计算表面积(*S*);洗净后放入干燥箱中, 静置 1 h 后测量各试样原始重量(*m*<sub>0</sub>)。选用增重 法来测定样品的单位面积氧化增重(*G*<sup>+</sup>),计算公 式如下<sup>[9]</sup>:

$$G^{+} = \frac{m_2 - m_1}{S}$$
(1)

式中,G<sup>+</sup>代表单位面积氧化增重(g·m<sup>-2</sup>),m<sub>2</sub>代表氧



化后试样与坩埚的总重量  $(g), m_1$  代表氧化前试样 与坩埚的总重量(g), S 为试样的原始表面积 $(m^2)_{\circ}$ 

# 1.3 组织结构表征

金相组织和显微组织分别采用 LEICA DMI 5000M 倒置金相显微镜和 VEGA II XMUINCA 型 扫描电子显微镜(SEM)进行表征。晶体结构和成分 采用 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)进 行表征,管流为 200 mA,管压为 40 kV,Cu-Kα 辐射,选取扫射角度(2θ)为 20°~80°,扫描速度为 2°/s,步进为 0.02°。

# 2 试验结果及讨论

## 2.1 Fe-Cr-B-Al 合金高温氧化后组织结构

图 1 所示为 Fe-Cr-B-Al 合金铸态与 900 ℃不同氧化时间 XRD 图谱。可以看出,Fe-Cr-B-Al 合金的铸态组织为α-(Fe,Cr,Al)和 M<sub>2</sub>B(M=Fe,Cr)相。氧化进行 100 h 后基体峰仍然很高,说明合金抗氧化性能较好、氧化层较薄。Fe-Cr-B-Al 合金的主要氧化产物是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,可以发现两种氧化产物的衍射峰强度都随着氧化的进行而升高,并且在整个氧化过程中未出现新的衍射峰,说明这两种氧化产物都较稳定。另外,在 Fe-Cr-B-Al 合金的 XRD 结果中未发现 B 的氧化物,这可能是因为 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为非晶结构<sup>[9]</sup>,在 XRD 分析中检测不到衍射峰。

表 2 为高铬合金钢与 Fe-Cr-B-Al 合金在 900 ℃ 大气气氛下氧化单位面积氧化增重结果。高铬合金钢 900 ℃氧化 100 h 的单位面积氧化增重为 16.84 g/m<sup>2</sup>, 计算得平均氧化速度为 0.17 g/m<sup>2</sup>·h;Fe-Cr-B-Al 合

## 表2 高铬合金钢与Fe-Cr-B-Al合金在900 ℃氧化单位面积 氧化增重 /g·m<sup>-2</sup>

Tab.2 Weight gain of unit area oxidation of high

chi onnuni ano	y sicci a			moy at 2	
	20 h	40 h	60 h	80 h	100 h
高铬合金钢	7.10	11.11	14.98	16.44	16.84
Fe-Cr-B-Al 合金	1.38	1.67	1.80	2.02	2.15
	• •	-Fe AlC	r		





图 1 Fe-B-Cr-Al 合金铸态与 900 ℃不同氧化时间 XRD 图谱 Fig.1 XRD patterns of Fe-B-Cr-Al alloy as cast and after oxidation at 900℃ for different times 金 900℃氧化 100h 的单位面积氧化增重为 2.15 g/m<sup>2</sup>, 计算得平均氧化速度为 0.02 g/m<sup>2</sup>·h。可以看出, Fe-Cr-B-A1 合金在 900 ℃下抗氧化性比高铬合金钢 高一个数量级。

图 2 所示为高铬合金钢与 Fe-Cr-B-Al 合金在 900 ℃下氧化不同时间后 SEM 表面形貌。由图可 知,氧化 20 h 后,高铬合金钢基体表面就已被氧化 膜完全覆盖,氧化物整体成絮状;当氧化至 60 h 后, 可观察到氧化物晶粒尺寸明显变大,氧化物呈两种 形态,即尖晶石八面体结构与瘤状结构;当氧化 至 100 h 后,氧化物颗粒的晶粒进一步增大并且出 现了团聚现象,八面体结构的氧化物颗粒相互团 聚,瘤状结构的氧化物颗粒相互团聚。观察 Fe-Cr-B-Al 合金氧化表面发现,氧化 20 h 后表面以 氧化膜以及依托氧化膜生长的白色氧化产物组成; 当氧化时间达到 60 h 时,白色氧化产物呈现出很明 显的聚集现象,并且与 20 h 相比数量显著增多;当 氧化达到 100 h 时,氧化产物进一步长大,呈现明显 的针状结构。Fe-Cr-B-Al 合金表面氧化物覆盖率明 显小于高铬合金钢,表现出优异的抗氧化性能。

## 2.2 Fe-Cr-B-Al 合金高温氧化行为

Fe-Cr-B-Al 合金在高温氧化过程中发生的反应 实际上就是材料中所含金属元素与氧气发生的氧化 反应,Fe-Cr-B-Al 合金在高温可能发生的反应与对 应的吉布斯自由能变化如下所示,相关高温氧化反 应标准吉布斯自由能变化如图 3 所示<sup>[11-15]</sup>:

由图 3(a)可得各氧化反应在 500~900 ℃吉布斯 自由能变化均为负值,所以各氧化产物首先具备热 力学生成条件。由图 3 (b)可知 2Fe+O<sub>2</sub>=2FeO、 6FeO+O<sub>2</sub>=2Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 以及 3/2Fe+O<sub>2</sub>=1/2Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3 个反应 吉布斯自由能曲线在 570 ℃时有交点,在大于 570 ℃时, $\Delta G_{Al,O_1} < \Delta G_{MnO} < \Delta G_{Cr,O_1} < \Delta G_{Mn,O_2} < \Delta G_{FeO}$ 







(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

< $\Delta G_{\text{Fe},O_4}$ < $\Delta G_{\text{Fe},O_4}$ < $\Delta G_{\text{Fe},O_4-\text{Fe},O_3}$ 。由标准反应自由 能判定可氧分压的高低。氧分压的判定方法为在 1 173.15 K 做直线, 与各材料标准反应自由能曲线 相交,自交点与自由能"0点"连线的交点为该氧化 物在该温度氧分压;即标准反应自由能曲线越低, 其氧分压就越低[11,13]。Fe-Cr-B-Al 合金在氧化初期表 面生成了大量 FeO, FeO 的分解压要大大高于 Cr<sub>2</sub>O, 分解压。当表面生成的致密 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 足以覆盖基体时, FeO的生长就被遏制。由图 3 中数据可知, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 氧分压(约-875 kJ/mol)最低并且 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜很致密,所 以Al<sub>2</sub>O,的生长不利于Cr<sub>2</sub>O,生成。本论文的研究温 度是 900 ℃, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的吉布斯生 成自由能都要远低于铁的氧化产物,所以在试验条 件下生成铁的氧化产物的倾向性最小。仅在氧化反 应初期会剧烈反应生成 Fe 的氧化产物,但随着氧 化反应的进行,离子都得到充分的扩散。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 MnO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>会更容易生成,Al、Mn、Cr会发 生选择性氧化优先发生反应,所以在氧化后期材料 的氧化膜外部都没有检测到 Fe 的氧化产物。

从 Fe-Cr-B-Al 合金 900 ℃高温氧化形貌中可 知,尖晶石是氧化产物的重要组成部分。尖晶石结 构是由氧化物相互聚合形成的,其吉布斯自由能变 化等于聚合前氧化物吉布斯自由能变化之和<sup>[13]</sup>。在 氧化反应过程中,FeO 与 MnO 为达到热力学稳定 状态,使体系自由能降低,会自发与 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相互聚合 形成尖晶石结构,尖晶石反应及 900 ℃时吉布斯自 由能变化如下<sup>[10]</sup>:

FeO+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

$$\Delta G_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = \Delta G_{\text{FeO}} + \Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -374.2 - 547.1$$
  
=-921.3 kJ/mol (2)  
MnO+Cr\_2O\_3=MnCr\_2O\_4  
$$\Delta G_{\text{MnCr}_2\text{O}_3} = \Delta G_{\text{MnO}} + \Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -595.1 - 547.1$$

$$=-1142.2 \text{ kJ/mol}$$
 (3)

从式中可以发现,生成尖晶石氧化物的吉布斯 自由能变化很低,远低于单一氧化物的自布斯自由 能,所以在高温氧化中极易产生这种聚集态氧化产 物。这种聚集态氧化产物分布在氧化物与氧化物的 相互接触处,参考高铬合金钢高温氧化表面形貌,尖 晶石氧化物确实是聚集产生,印证了这一规律。

综上所述,根据热力学分析,在Fe-Cr-B-Al合金中Fe是基体金属,所以在氧化初期会形成大量FeO,FeO会与已生成的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形成FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石;但由于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的吉布斯生成自由能远低于Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与FeO,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的氧分压低于Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,在充分扩散之后就会发生限制Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>进一步氧化,所以最后的氧化产物为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

# 2.3 Fe-Cr-B-Al 合金高温氧化机理

Fe-Cr-B-Al 合金的氧化过程如图 4 所示。在氧吸附到基体表面后,迅速在合金表面形成初始氧化产物 FeO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;下一步 FeO 与Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形成 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石,与Fe-Cr-B-Al 合金基体相连,同时 Al 通过扩散到外表面发生反应生成聚集型针状  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;随着氧化的进行, $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>向稳定的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>转化。所以最后 Fe-Cr-B-Al 合金的氧化产物 结构为:最外层聚集型针状  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,在其下覆盖一层  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜,最内层则是 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。



## (C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

# 3 结论

(1)Fe-Cr-B-Al 合金在 900 ℃氧化后主要氧化 产物为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,其 100 h 氧化增重比高铬 合金钢低 1 个数量级,Fe-Cr-B-Al 合金属于完全抗 氧化级别,高铬合金钢则属于抗氧化级别。

(2)Fe-Cr-B-Al 合金的抗氧化性更高的原因是 表面的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 很致密可以有效阻挡 O 离子向内扩 散,其氧分压很低会抑制其它氧化物的生长,提升 了抗氧化性。

## 参考文献:

- [1] 强晟.简述镁合金常见强化机理及应用 [J].中国科技信息, 2020,24:50-51.
- [2] 吴国华,张亮,丁文江.镁合金液态精密成型研究进展[J].上海 电力学院学报,2015,31(8):299-316.
- [3] 吴海龙,莫雪妍,郑宗文,等.镁合金熔模铸造技术发展现状[J].特种铸造及有色合金,2021,41(2):236-240.
- [4] 吴浚郊. 轿车发动机铝合金缸体和缸盖的铸造技术[J]. 铸造 技术,2002,23(5): 273-275.
- [5] 伍千思.不锈钢标准中的铬锰系(美国 200 系)奥氏体不锈钢[J]. 冶金标准化与质量,2004,42(6):34-37.
- [6] SAUNDERS S R, MONTEIRO M, RIZZO F, et al. The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour:A review [J]. Progress in Materi-

als Science, 2008, 53(5):775-837.

- YAMAMOTO Y, SANTELLA M L, LIUA C T, et al. Evaluation of Mn substitution for Ni in alumina-forming austenitic stainless steel
  [J]. Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2009, 524(1):176-185.
- [8] 潘亚娟.不锈钢中合金元素的作用及其概况 [J]. 轻工科技, 2018,34(9):46-47.
- [9] 伯克斯.金属高温氧化导论[M].北京:高等教育出版社,2010.
- [10] 孙培秋. 原位热压合成 TiB<sub>2</sub>-TiC0.8/SiC 复相陶瓷及性能研究[D]. 成都:西南交通大学,2011.
- [11] INOUE Y, HIRAIDE N, USHIODA K. Effect of Si addition on oxidation behavior of Nb containing ferritic stainless steel [J]. Tetsu-to-Hagané, 2016, 102(2): 704-713.
- [12] GAO X Z, YANG S F, LI J S. Effects of micro-alloying elements and continuous casting parameters on reducing segregation in continuously cast slab[J]. Materials & Design, 2016, 27(3):171-177.
- [13] LAPLANCHE G, VOLKERT UF, EGGELER G, et al. Oxidation behavior of the CrMnFeCoNi High-Entropy alloy [J]. Oxidation of Metals, 2016, 85(5):629-645.
- [14] ADOMAKO N K, KIM J H, HYUNY T. High-temperature oxidation behavior of low-entropy alloy to medium-and high-entroy alloys [J]. Journal of Thermal Analysis Calorimetry, 2018, 133: 13-26.
- [15] WANG J T, LIU S P, BAI X, et al. Oxidation behavior of Fe-Al-Cr alloy at high temperature: Experiment and a first principle study[J]. Vacuum, 2020,173(3):109144.

