DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.06.002

高硼奥氏体钢的抗氧化性能

陈　祥[1,2],李言祥[1,2],刘　源[1,2],张华伟[1,2]

(1.清华大学 材料学院,北京 100084;2. 先进成形制造教育部重点实验室,北京 100084)

摘　要:研究了高硼奥氏体钢在 850 ℃下的高温抗氧化性能,采用 SEM 研究了材料的组织状态。结果表明,不含硼的奥氏体耐热钢 850 ℃保温 9 h 和 20 h的抗氧化评级均为 GB/T 13303-1991 中的 4 级"弱抗氧化性",材料抗高温氧化性能优于 ESR-H13 的 5 级"不抗氧化性"。添加硼后,氧化过程中硼有利于形成致密的氧化薄膜 $CrBO_3$,有效阻止了氧化行为的深入,提高了材料的抗氧化性能。含硼 0.3%、碳 0.5%的奥氏体耐热钢 850 ℃保温 9 h和 20 h抗氧化评级均达到 2 级"抗氧化性"。高硼奥氏体耐热钢的含碳量从 0.2%提高到 0.4%时,材料均具备良好的抗氧化性能,850 ℃下保温 9 h 和 20 h 的氧化速度均达到 2 级"抗氧化性"标准。较高的含碳量提高了奥氏体基体稳定性,并有利于形成 $CrBO_3$。高硼奥氏体钢的高温抗氧化性能优于 ESR-H13 钢。

关键词:奥氏体;硼化物;高硼奥氏体钢;高温抗氧化性能

中图分类号:TG142　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2020)06-0513-05

High-Temperature Oxidation Resistance Properties of High-Boron Austenitic Steels

CHEN Xiang[1,2], LI Yanxiang[1,2], LIU Yuan[1,2], ZHANG Huawei[1,2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education of China, Beijing 100084, China)

Abstract: The high-temperature oxidation resistance properties of high-boron austenite steels (HBASs) at 850 ℃ were studied. The microstructure of the material was studied by SEM. The results show that the antioxidant rating of boron-free austenitic heat resisting steel at 850 ℃ for 9 h and 20 h is "weak antioxidant" of grade 4 in GB/T 13303-1991, and the materials oxidation resistance at high temperature is better than that of grade 5 "non-antioxidant" of ESR-H13. After the addition of boron, boron is conducive to the formation of dense oxide film $CrBO_3$ during the oxidation process, which effectively prevents the further oxidation and improves the antioxidant properties of the materials. The austenitic heat resistant steel containing boron 0.3% and carbon 0.5% reach the antioxidant rating of grade 2 "antioxidant" at 850 ℃ for 9 h and 20 h. When the carbon content of high boron austenitic heat resistant steel increases from 0.2% to 0.4%, the material has good antioxidant properties, and the oxidation rates of 9 h and 20 h under 850 ℃ reach the level 2 "antioxidant" standard. The higher carbon content improves the stability of austenite matrix and facilitates the formation of $CrBO_3$. The high boron austenitic steel has better oxidation resistance than ESR-H13 steel.

Key words: austenite; boride; high-boron austenite steel (HBAS); high-temperature oxidation resistance property

对高 B 铁基合金的研究发现[1-10],以 Fe-B 共晶替代 Fe-C 共晶，以硼化物替代碳化物作强化相,可以降低 C 的加入量,得到含 C 量较低、强韧性好的基体;B 在 Fe 中的溶解度极低,而 C 几乎不溶于硼化物,同时硼化物的高温回火稳定性极好,没有聚集长大的趋势[11-15]。本研究采用向奥氏体基体钢中添加 B 从而在基体内形成硼化物硬质强化相,而不采用加入 Mo 和 V 等强烈形成碳化物元素的常规设计思路,来开发一种以奥氏体为基体的新型高硼奥氏体钢。本文研究了新型高硼奥氏体钢中 B、C 含量对材料高温抗氧化性能的影响。

收稿日期:2020-03-25

作者简介:陈　祥(1970-),内蒙古包头人,教授. 研究方向:铸造合金材料、泡沫金属及其复合材料的研究工作. E-mail:xchen@tsinghua.edu.cn,010-62786355

1　实验方法

原料采用电解锰、硼铁、硅铁、微碳铬铁、金属 Ni 板、Cu 棒、C 颗粒、纯 Fe 等。实验用钢采用感应电炉冶炼，熔清并调整成分后采用树脂砂铸型浇注 Y 型试块(220 mm×25 mm)。所有的试块均用线切割从 Y 型试块上 75 mm 位置截取,以排除尺寸和冷却因素对材料组织和性能的影响。由于高硼奥氏体钢是使用硼化物作为强化相而不采用第二相碳化物析出强化,因而其热处理工艺较为简单。对截取的试块进行 930 ℃,3 h 扩散退火,1 150~950 ℃锻造(六面

锻打)处理(锻造比 3),锻件尺寸 270 mm×72 mm×22 mm,锻后直接取样制备各项性能测试所需试样。使用 PDA-7000 型直读光谱仪测量试样化学成分,其中合金的 B 含量采用电感耦合等离子体发射光谱技术(ICP-AES)进行分析,具体结果见表 1。

抗高温氧化测试试样为圆柱体,试样直径为 12 mm,长 15 mm,试样表面精车车光,实验温度为 850 ℃。测试中将圆柱体试样按轴向水平放置,使试样与坩埚接触面积最小,有利于试样表面完全暴露在实验环境中,以使试样形状、摆放位置等因素对测试结果的干扰降至最低。选用氧化增重法,按照 GB/T 13303-1991《钢的抗氧化性能测试方法》进行测试。试样经丙酮超声清洗后放入经高温焙烧恒重的坩埚中,分别于保温 9、20 h 后用精度为 0.000 1 g 的电子天平称量试样与坩埚的增重,并计算对应 9、20 h 氧化时长的实验钢氧化增重速度 K^+(单位面积单位时间内质量的变化,g/m²·h),具体计算公式见式 1。依据测试得到的氧化速度值,按照 GB/T 13303-1991 附表 A1 的标准对材料抗氧化性能进行评测定级。

$$K^+=\frac{m_1^+-m_0^+}{S_0\cdot t} \tag{1}$$

式中,m_1^+为试验后试样和坩埚的质量,g;m_0^+为试验前试样和坩埚的质量,g;S_0为试样原表面积,m²;t 为时间,h。

采用 D/max-IIIA X 射线衍射仪(XRD)对高硼奥氏体钢进行分析,采用 Cu$K_{\alpha 1}$ 辐射,管电压 40 kV,管电流 100 mA,10～100 耦合连续扫描方式,扫描速度为 4°/min,步进 0.02°。采用 JSM-6460 扫描电子显微镜(SEM)对高硼奥氏体钢氧化后的显微组织进行分析。

2 实验结果与分析

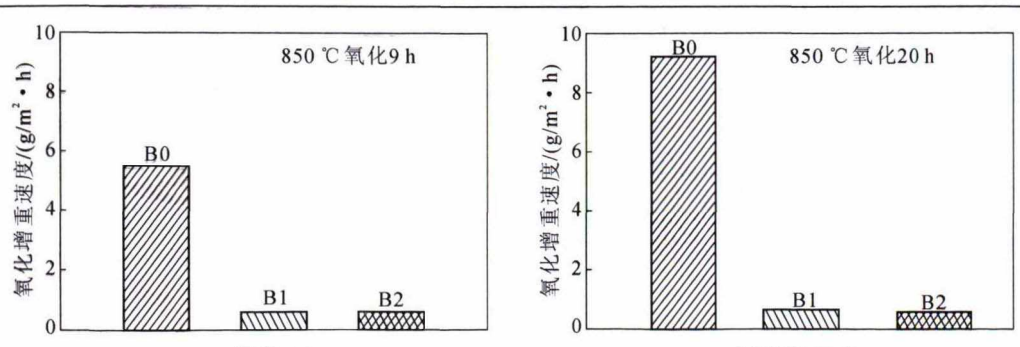
2.1 硼对合金显微组织与力学性能的影响

图 1 为不同硼含量的奥氏体耐热钢在 850 ℃时的抗高温氧化测试结果。图 1(a)为实验钢在 850 ℃下保温 9 h 的氧化增重速度结果。不含硼的 B0 钢的氧化增重速度为 5.5 g/m²·h,抗高温氧化性能符合 GB/T 13303-1991 附录 A 有关氧化评级中 4 级“弱抗氧化性”标准(3.0 g/m²·h<K^+<10.0 g/m²·h)。两种含硼的实验钢抗高温氧化速度相近且均符合 GB/T 13303-1991 附录 A 有关氧化评级中 2 级“抗氧化性”标准(0.1 g/m²·h<K^+<1.0 g/m²·h)。含硼量较高的 B2 钢 9 h 氧化增重速度略低于含硼 0.3 %的 B1 钢,但差距极微弱。图 1(b)为实验钢在 850 ℃下保温 20 h 的氧化增重速度结果。不含硼的 B0 钢 20 h 氧化增重速度比 9 h 大幅升高,但仍然符合 GB/T 13303-1991 附录 A 有关氧化评级中 4 级“弱抗氧化性”标准,含硼的 B1、B2 钢 20 h 抗氧化速度仍然比较相近且符合 GB/T 13303-1991 附录 A 有关氧化评级中 2 级“抗氧化性”标准,其中含硼量较高的 B2

表 1 实验钢的化学成分 w(%)

Tab.1 Chemical composition of the tested steels

试样	C	B	P	S	Cr	Mn	Si	Ni	Cu	Mo	V
B0	0.3	—	0.012	0.013							
B1	0.3	0.3	0.011	0.015							
B2	0.3	0.5	0.012	0.014	6~12	6~12	0.6~1.2	4~12	0.3~0.6	—	—
B3	0.2	0.5	0.012	0.011							
B4	0.3	0.7	0.012	0.010							
B5	0.4	0.6	0.012	0.010							
ESR-H13	0.39	—	0.009	0.005	5.11	0.47	1.01	—	—	1.29	0.93



(a)保温 9 h　　(b)保温 20 h

图 1 不同硼含量实验钢 850 ℃氧化测试结果

Fig.1 Oxidation rate of weight gain of tested steels with various boron contents holding at 850 ℃

钢 20 h 氧化增重速度略低于含硼 0.3 %的 B1 钢，且差距很小。由高温氧化增重测试结果可知，硼的添加极大的降低了材料的氧化增重速度，使奥氏体耐热钢的抗氧化性由 4 级 “弱抗氧化性” 提高至 2 级“抗氧化性”。

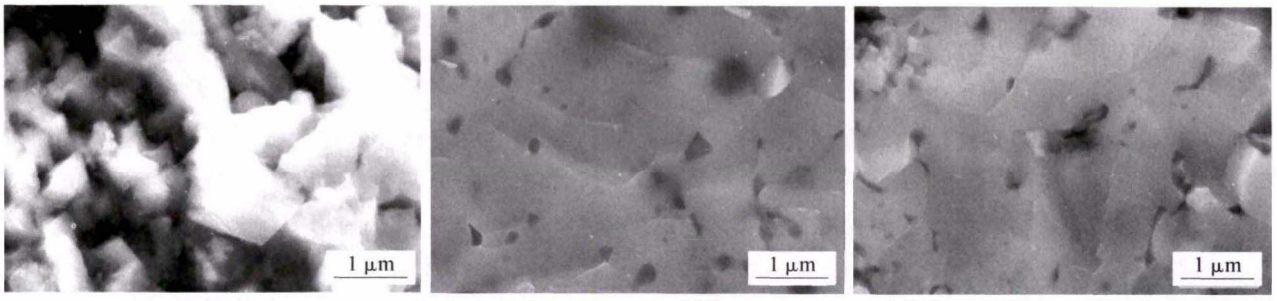
作为对比的 ESR-H13 钢在 850 ℃下保温 9 h 的氧化增重速度为 25.3 g/m²·h，20 h 的氧化增重速度为 22.7 g/m²·h，均属于 GB/T 13303-1991 附录 A有关氧化评级中 5 级“不抗氧化性”级别。因此，奥氏体耐热钢的抗高温氧化性能完全优于 ESR-H13 钢。

图 2 所示为 3 种不同硼含量奥氏体耐热钢经 20 h 850 ℃高温氧化测试后试样表面扫描电子显微镜图像。图 2(a)所示为不含硼的 B0 钢高温氧化测试后试样的表面形貌，可见试样表面氧化物层组织疏松多孔，有利于氧化行为深入进行。图 2(b)所示为含硼 0.3%的 B1 钢高温氧化测试后试样的表面形貌，试样表面氧化物层组织致密，有利于阻止氧化行为的深入进行。同时可以看出，在 B1 钢致密氧化层表面还分布有一定数量的孔洞，在 20 h 氧化试验中，由于孔洞的存在，氧化行为仍可缓慢进行，因而其氧化增重速度值略高于 9 h 氧化增重速度值。如图 2(c)所示为含硼 0.5%的 B2 钢高温氧化测试后试样表面图片，与 B1 钢类似，试样表面氧化物层组织致密，可有效阻止氧化行为深入进行，在 B2 钢氧化层表面有少量的孔洞分布，但其数量和孔洞大小均明显不及 B1 钢，因此 B2 钢 20 h 氧化增重速度值低于 9 h 氧化增重速度值，氧化行为得到了更为有效的阻止。

2.2　碳对合金显微组织与力学性能的影响

图 3 为不同碳含量的高硼奥氏体耐热钢在 850 ℃时的抗高温氧化测试结果。图 3(a)为实验钢在 850 ℃下保温 9 h 的氧化增重速度结果，3 种含碳量的实验钢抗高温氧化速度相近且均符合 GB/T 13303-1991 有关氧化评级中 2 级“抗氧化性”标准，含碳量较高(0.4%)的 B5 钢在 9 h的氧化增重速度略低于 B3、B4 钢，但差距很微弱；图 3(b)为实验钢在 850 ℃下保温 20 h的氧化增重速度结果，3 种实验钢的抗氧化能力仍然同时符合 2 级“抗氧化性”标准，含碳量较低的 B3 钢 20 h 850 ℃氧化增重速度比 9 h略有增长，表明 B3 钢的表面氧化进程还在持续进行，没有减缓、被阻止的趋势，含碳更高的 B4、B5 钢在 20 h 850 ℃的氧化增重速度低于 9 h的氧化增重速度，虽然降低幅度很小，但显现出了试样表面氧化进程区域缓慢、被阻止深入进行的趋势。

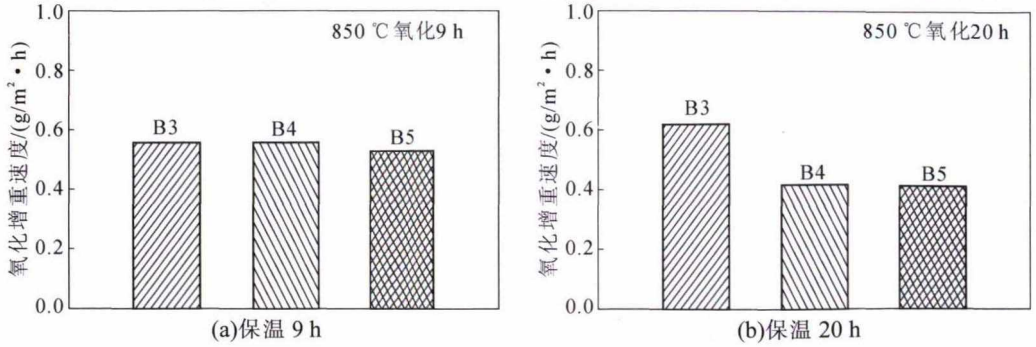
图 4 为不同碳含量的高硼奥氏体耐热钢经 20 h 850 ℃时抗高温氧化测试后试样表面的扫描电子显微镜图像。图 4(a)、图 4(b)为 B3 钢(含碳量 0.2%)不同放大倍率的高温氧化表面图片，图 4(c)、图 4(d)为 B4 钢(含碳量 0.3%)不同放大倍率的高温氧化表面图片，图 4(e)、图 4(f)为 B5 钢(含碳量 0.4%)不同放大倍率的高温氧化表面图片。图 4(a)、图 4(c)、图 4(d)放大倍率相同，通过对比相同放大倍



(a)B0钢　　(b)B1钢　　(d)B2钢

图 2 不同硼含量实验钢 20 h 850 ℃氧化测试后试样表面形貌图

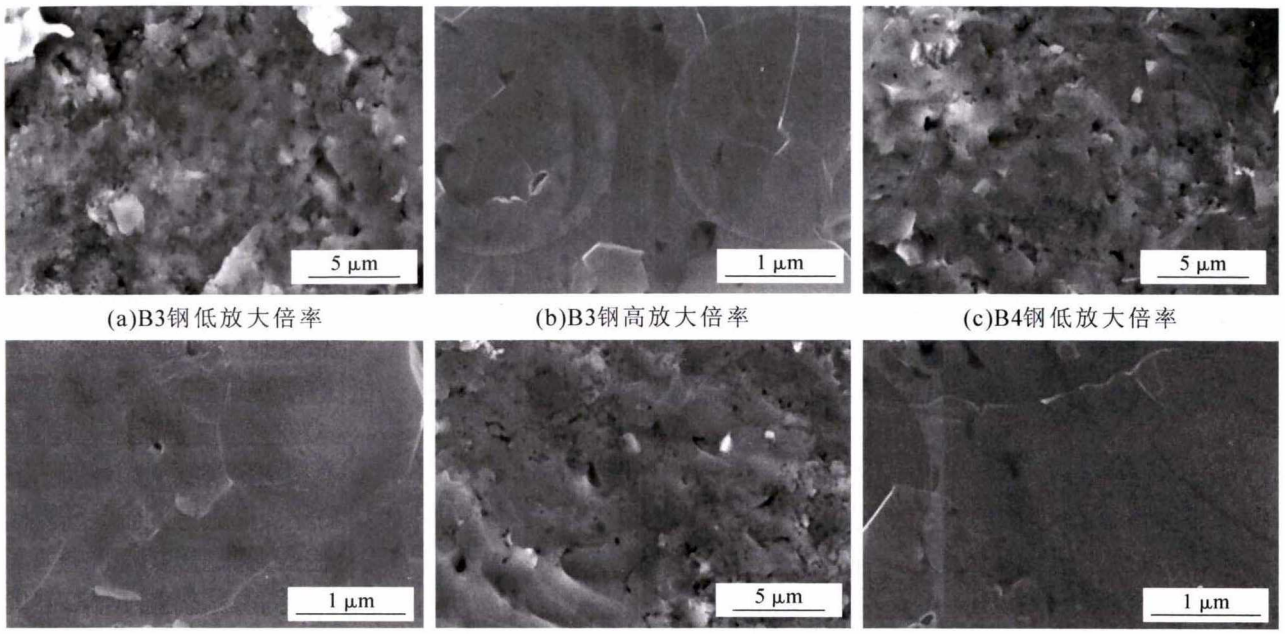
Fig.2 Surface morphologies of tested steels with various boron contents holding at 850 ℃ for 20 hours



(a)保温 9 h　　(b)保温 20 h

图 3 不同碳含量实验钢 850 ℃氧化测试结果

Fig.3 Oxidation rate of weight gain of tested steels with various carbon contents holding at 850 ℃



(a)B3钢低放大倍率　(b)B3钢高放大倍率　(c)B4钢低放大倍率

(d)B4钢高放大倍率　(e)B5钢低放大倍率　(f)B5钢高放大倍率

图 4 不同含碳量实验钢 20 h 850 ℃氧化测试后试样表面形貌图

Fig.4 Surface morphologies of tested steels with various carbon contents holding at 850 ℃ for 20 hours

率的三张图片可以发现，图 4(a)的 B3 钢氧化表面孔洞比 B4 钢、B5 钢更多，所以 B3 钢的抗氧化性能弱于 B4、B5 钢，B4、B5 钢氧化表面整体上致密程度比较好，有利于组织氧化进一步进行，虽然表面也存在一定数量的孔洞导致氧化行为可继续进行，但氧化速度较低，与图 4(b)的结果相吻合；图 4(b、d、f)放大倍率相同，通过对比 3 张图片可以发现，B3、B4、B5 钢氧化表面的致密部分情况比较接近，均为致密表面分布有少量的孔洞，氧化行为主要通过孔洞来深入进行，因此 3 种钢的整体抗氧化水平差异不大，同属 2 级“抗氧化性”等级。

文献[16]研究了高温水蒸气对含硼高铬钢高温氧化性能的影响。研究表明，高铬钢表面通过离子注入的方式添加硼后，硼元素在高温氧化环境中会促进微晶薄膜 $(Cr_xB_{1-x})_2O_3$ 的迅速形成，致密的 $(Cr_xB_{1-x})_2O_3$ 薄膜有利于阻止氧化行为的深入，因此硼的添加及含量的提高可有效提高奥氏体耐热钢的抗高温氧化性能。图 5 为不同碳含量的高硼奥氏体耐热钢在 850 ℃抗高温氧化测试 20 h 后的 XRD 测试结果。由 XRD 谱可见，B3、B4、B5 钢的氧化产物主要包含 Fe_3BO_5、M_3O_4 (M=Fe、Mn、Cr)、Fe_2O_3 以及 $MnBO_3$、$CrBO_3$，硼在氧化行为中形成的氧化物 Fe_3BO_5 在材料基体与氧化物膜交界面分布，在 M_3O_4 (M=Fe、Mn、Cr)氧化物层中减少 Fe_2O_3 层的破碎、剥落，抑制氧化物膜组织的多孔倾向，因此广泛分布的硼酸盐有利于形成致密的氧化物薄膜，可以抑制氧化行为的深入发展，所以三种实验钢的氧化速度

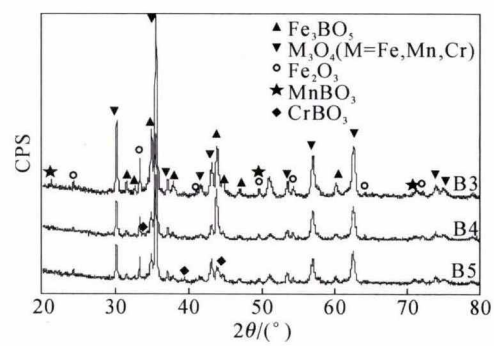


图 5 不同碳含量实验钢 20 h 850 ℃抗氧化测试后的 XRD 谱

Fig.5 XRD spectra of tested steels with various carbon contents holding at 850 ℃ for 20 hours

处于同一级别，具备良好的抗氧化能力；由 3 种钢的衍射谱对比可见，氧化物 M_3O_4 (M=Fe、Mn、Cr)、Fe_2O_3 在 B4、B5 钢谱的衍射峰强度低于 B3 钢，特别是 B4 与 B5 钢衍射谱中可见到明显的 $CrBO_3$ 峰，含有铬的 $CrBO_3$ 在氧化行为中比其他类型硼金属氧化物形成的氧化膜更致密也更利于阻止氧化行为的深入进行。B4、B5 钢含碳量高于 B3 钢，奥氏体基体的稳定性更好。一方面稳定性更好的奥氏体基体抑制了氧化行为，即氧化物 M_3O_4 (M=Fe、Mn、Cr)、Fe_2O_3 在 B4、B5 钢的衍射峰强度低；另一方面相对较高的碳含量促进奥氏体稳定，铬元素更倾向于形成硼的金属氧化物 $CrBO_3$，有利于材料提高抗氧化性能。因此，B4、B5 钢的 20 h 850 ℃氧化速度值低于 B3 钢。

3 结论

(1)不含硼的奥氏体耐热钢 850 ℃保温 9、20 h

的抗氧化评级均为4级“弱抗氧化性”，材料抗高温氧化性能优于ESR-H13的5级“不抗氧化性”。添加硼后，氧化过程中硼促进形成致密的氧化薄膜，有效阻止了氧化行为的深入，提高了材料的抗氧化性能，使含B0.3%、C0.5%的奥氏体耐热钢850 ℃保温9、20 h抗氧化评级均达到2级“抗氧化性”。

(2)高硼奥氏体耐热钢的含碳量从0.2%提高到0.4%时，材料均具备良好的抗氧化性能。850 ℃下保温9、20 h的氧化速度均达到2级“抗氧化性”标准。

(3)在奥氏体基体钢中添加一定量的硼，可以在表面形成金属氧化物$CrBO_3$，从而提高了高硼奥氏体钢的抗氧化性能。较高的含碳量提高了奥氏体基体稳定性并促进铬形成硼的金属氧化物$CrBO_3$，所以含碳0.3%与0.4%的实验钢氧化速度值略低于含碳0.2%的实验钢。

参考文献：

[1] 刘仲礼，李言祥，陈祥，等. 高硼铁基合金在不同铸型中凝固的组织与力学性能[J]. 金属学报, 2007, 43(5): 477-481.

[2] Chen X, Li Y X. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron [J]. Materials Science and Engineering, 2010, A528(2): 770-775.

[3] Chen X, Li Y X, Zhang H M. Microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron with about 4 wt% chromium [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(4): 957-963.

[4] Chen X, Zheng S, Yuan J Y. Microstructures and Mechanical Properties of Austempered Fe-C-Si-B Alloy[J]. Procedia Engineering, 2012, 27: 1780-1788.

[5] Liu Z L, Li Y X, Chen X. Effect of tempering temperature on microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron[J]. China Foundry, 2012, 9(4): 313-317.

[6] 刘仲礼. 高硼白口铸铁的研究[D]. 北京：清华大学机械系, 2007.

[7] Li Y X, Liu Z L, Chen X. Development of boron white cast iron. International Journal of Cast Metals Research, 2008, 21(1-4): 67-70.

[8] Liu Z L, Li Y X, Chen X. Microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron. Materials Science and Engineering, 2008, A486(1): 112-116.

[9] Liu Z L, Chen X, Li Y X. High boron iron-based alloy and its modification. Journal of Iron and Steel Research[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2009, 16(3): 37-54.

[10] Chen X, Li Y X. Microstructure and mechanical properties of a new type of austempered boron alloyed high silicon cast steel[J]. China Foundry, 2013, 10(3): 155-161.

[11] 王志胜，陈祥，李言祥，等. B对铜合金压铸高硼奥氏体钢高温力学及热疲劳性能的影响[J]. 金属学报, 2015, 51(5): 519-526.

[12] 本溪钢铁公司第一炼钢厂. 硼钢[M]. 第一版. 北京：冶金工业出版社, 1977.

[13] Guo C, Kelly P M. Boron solubility in Fe-Cr-B cast irons[J]. Materials Science and Engineering, 2003, A352(1-2): 40-45.

[14] Guo C Q, Kelly P M. Modeling of spatial distribution of the eutectic M2B borides in Fe-Cr-B cast irons [J]. Journal of materials science, 2004, 39(3): 1109-1111.

[15] Ma S Q, Xing J D, Liu G F, et al. Effect of chromium concentration on microstructure and properties of Fe-3.5B alloy [J]. Materials Science and Engineering, 2010, A527(26): 6800-6808.

[16] Rowley P N, Brydson R, Little J, et al. The effects of boron additions on the oxidation of Fe-Cr alloys in high-temperature steam: analytical results and mechanisms [J]. Oxidation of Metals, 1991, 35(5/6): 375-395.

(上接第512页)

防止点蚀进一步扩展。

参考文献：

[1] McGuire M F. Stainless Steels For Design Engineers [M]. US Patent 3, 306, 736, Asm International, 2008.

[2] Pardo A, Merino M C, Coy A E, et al. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels-combining effects of Mn and Mo additions [J]. Corrosion Science, 2008, 50 (6): 1796-1806.

[3] Tian W, Du N, Li S, et al. Metastable pitting corrosion of 304 stainless steel in 3.5% NaCl solution [J]. Corrosion Science, 2014, 85: 372-379.

[4] Du G, Li J, Wang W K, et al. Detection and characterization of stress-corrosion cracking on 304 stainless steel by electrochemical noise and acoustic emission techniques [J]. Corrosion Science, 2011, 53 (9): 2918-2926.

[5] Gupta R, Raman R K S, Koch C C. Grain growth behaviour and consolidation of ball-milled nanocrystalline Fe-10Cr alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 494 (1-2): 253-256.

[6] Gupta R, Raman R K S, Koch C C. Electrochemical characteristics of nano and microcrystalline Fe-Cr alloys [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47 (16): 6118-6124.

[7] Lv J L, Liang T X, Wang C. Surface enriched molybdenum enhancing the corrosion resistance of 316L stainless steel [J]. Materials Letters, 2016, 171: 38-41.

[8] Di Schino A, Kenny J M. Effects of the grain size on the corrosion behavior of refined AISI 304 austenitic stainless steels [J]. Journal of Materials Science Letters, 2002, 21 (20): 1631-1634.

[9] Li S, Ren Z, Dong Y, et al. Enhanced pitting corrosion resistance of 304 SS in 3.5 wt% NaCl by ultrasonic nanocrystal surface modification [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164 (12): C682-C689.

[10] Sun C F, Dang X F, Li S W, et al. Sintering Properties and Microstructure of Fe-Ni-Co-based Superalloy Atomized Powder [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45 (12): 3115-3120.

[11] Koch C C, Cho Y S. Nanocrystals by high energy ball milling[J]. Nanostructured Materials, 1992, 1 (3): 207-212.

[12] 郑锋，张巧云. 机械合金化及在含氮不锈钢制备中的应用[J]. 上海金属, 2011(5): 60-62.

[13] Zhang H W, Hei Z K, Liu G, et al. Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment[J]. Acta Materialia, 2003, 51 (7): 1871-1881.