

Al、Cr 及 B 元素对 Fe-Al 基耐热合金组织和高温抗氧化性能的影响

张世杰, 刘晓丹

(河北廊坊职业技术学院, 河北廊坊 065000)

摘要: 采用正交试验的方法研究了合金元素Al、Cr、B对试验合金组织及高温抗氧化性能的影响规律。结果表明, 试验合金室温组织为铁素体和 Fe_2B , 元素B生成新相 Fe_2B , 沿晶界分布。元素Al、Cr一部分固溶于基体, 另一部分存在于 Fe_2B 中, 没有新相生成。三种合金元素对高温抗氧化性能的影响分别为: 增加元素Al的含量, 试验合金的高温氧化速率随之降低。当元素Al的含量达到9%时, 试验合金形成的 Al_2O_3 保护膜达到很好的对基体的保护作用, 表现为较好的高温抗氧化性能; 增加元素B含量, 试验合金的高温氧化速率随之增加。当其含量超过2.0%时, 会生成 $AlBO_3$ 和 B_2O_3 等硼氧化物, 抑制 Al_2O_3 氧化物的生成, 使得试验合金的高温氧化性能越来越差; 增加元素Cr含量, 试验合金的高温氧化速率逐渐降低, 当元素Cr含量达到或超过5%时, 会促进 Al_2O_3 氧化膜生成, 高温抗氧化性能逐渐提高。

关键词: 耐热合金; 正交试验; 高温抗氧化性能; 氧化增重速率; 氧化膜

耐热合金通常是指能在大于600 °C高温下工作的金属材料, 一般以过渡族元素为基体, 常见的耐热合金主要有: 钴基、镍基、铁基耐热合金^[1-2]。其中, 钴基耐热合金耐热温度达1 100 °C, 具有较好的高温强度、抗热腐蚀性能及抗氧化能力; 镍基耐热合金其耐热温度可高达1 200 °C, 其高温强度和高温抗氧化能力更强, 是耐热合金中高温性能非常优异且应用较为广泛的一种合金^[3]。但是, 由于钴、镍元素的战略地位及资源紧缺性, 使得这两种耐热合金的价格昂贵。相比较上述两种耐热合金, 铁基耐热合金因其资源丰富, 其经济性更为突出。其中, Fe-Al系铁基耐热合金不仅具有良好的高温抗氧化及耐腐蚀性能, 而且还具有低的密度、高的比强度等优点^[4-5], 从而成为在民用工业领域中, 较为经济的一类高温耐热合金。本文采用正交试验的方法对耐热合金成分进行优化设计, 试制了一种主要用于冶金行业中的烧结机篦条、干熄焦衬板等部件的铁基耐热合金。该铁基耐热合金能够满足1 000 °C工况温度下的高温抗氧化及耐磨损等性能要求。

1 试验设计

1.1 合金元素的选取及其含量的确定

在试验材料成分设计时, 本试验以Fe、Al为基础元素, 合金元素选择Cr和B。考虑到Al、Cr元素对高温抗氧化性能的交互作用, 故将Al元素亦作为变量与Cr、B元素一起进行试验优化, 从而确定各元素的优选含量。文献[2]指出, 高温合金中Cr含量约为10%时, Al含量达到5%即可形成稳定的具有良好保护作用的 Al_2O_3 氧化膜; 文献[6]指出, 对于Fe-Cr-Al铁基耐热合金, 在超过900 °C的工况温度下, Al含量达到4%~5%时, 可达到高温抗氧化性能要求; 文献[7], 添加1%B元素的FeAl合金较未添加B元素的FeAl合金, 其1 000 °C高温氧化条件下的抗氧化性能得到一定程度的改善。参考以上及其他铁基耐热合金文献, 在试验成分选取时, 考虑成本因素, 适度降低了Cr元素含量, 增加了Al元素含量以保证试验合金的高温抗氧化性能。最终,

作者简介:

张世杰(1969-), 男, 副教授, 工程师, 从事金属材料及机械加工的教學、試驗、加工等方面的研究。电话: 13103061835, E-mail: 919526884@QQ.com

中图分类号: TG143.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)

06-0661-06

收稿日期:

2022-06-20 收到初稿,

2022-09-07 收到修订稿。

试验合金Al、Cr和B元素含量按照表1选取，并进行正交试验，以确定此三元素含量的最佳配比。另外，考虑到试制耐热合金的耐磨损性能要求，C元素含量选取0.3%^[8]。

1.2 试验方案

为了提高试验效率，采用正交试验设计L9(34)^[9]。因素水平见表1。

表1 正交试验因素水平表
Table 1 Factor level table of orthogonal test w_B /%

水平	Al	Cr	B
1	5	5	0.5
2	7	6	1.5
3	9	7	2.5

2 试样制备与试验方法

本试验选用工业纯铁、铝铁、铬铁及硼铁为原材料，原料粒度介于20~60 mm，在ZG-0.025型真空感应炉中熔炼，具体成分见表2。熔炼浇注后，用线切割机加工成10 mm×10 mm×10 mm的试块，打磨、抛光后待用。高温氧化试验采用连续增重法，试验时将型号为SRJX-8-13的箱式电阻炉加热温度设定在1 000 ℃。当温度达到标定温度时，将试样放入焙烧后的瓷坩埚中，一并放入电阻炉中，氧化5 h。然后取出，冷却约30 min后用电子天平进行称重。采用PHILIPS X-Pert MPD型X射线衍射仪测定试样材料的物相组成。用OLYMPUS-BHM型金相显微镜做组织观察，用PHILIPS-XL30/TMP扫描电镜和能谱仪做合金形貌和成分分析。

表2 原材料的化学成分

Table 2 Chemical composition of the raw materials w_B /%

原料合金	化学成分	
工业纯铁	C≤0.003; Si≤0.13; S≤0.005; P≤0.014	Fe: 余量
铝铁	Al: 41.49 C≤0.06; Si≤2.00; B≤0.05; S≤0.05; P≤0.05	Fe: 余量
铬铁	Cr: 59.53 C≤7.90; Si≤2.24; S≤0.027; P≤0.03	Fe: 余量
硼铁	B: 18.37 C≤0.10; Si≤0.10; S≤0.007; P≤0.04	Fe: 余量

3 试验结果

3.1 正交试验结论

由表3中三种元素对高温抗氧化性能试验结果的极

表3 正交试验方案及试验结果
Table 3 Orthogonal test scheme and test results

试验号	A (Al)	B (Cr)	C (B)	氧化增重速率 /(10 ⁻⁵ g·mm ⁻² ·h ⁻¹)
①	1	1	1	32.41
②	1	2	2	14.82
③	1	3	3	27.88
④	2	2	3	28.94
⑤	2	3	1	7.67
⑥	2	1	2	20.24
⑦	3	3	2	2.19
⑧	3	1	3	6.13
⑨	3	2	1	4.98
K1	75.11	58.78	45.06	
K2	56.85	48.74	37.25	
K3	13.30	37.74	62.95	
k1	25.037	19.593	15.020	
k2	18.950	16.247	12.417	
k3	4.433	12.580	20.983	
极差R	20.604	7.013	8.566	
因素主次	A (Al) > C (B) > B (Cr)			
优方案	A ₃ B ₃ C ₂ (9Al-7Cr-1.5B)			

差R值可知，各元素对高温抗氧化性能影响程度的主次关系依次为Al>B>Cr。结合图1，Al、Cr和B元素含量对氧化增重速率的变化趋势图可知，最优元素配比为9Al-7Cr-1.5B。并通过比较表3中正交试验方案各配比元素试验合金的高温氧化增重速率，可知第⑦组试验合金的氧化增重速率数据值 $2.19 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{mm}^2 \times \text{h})$ 为所有试验合金中的最小值，与图1结果吻合，表明该配比试验合金抗氧化性能为最优。

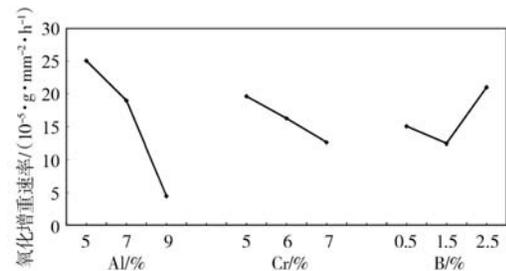


图1 氧化增重速率随Al、Cr、B元素含量的变化趋势图
Fig. 1 Variation trend diagram of oxidation weight gain rate with the contents of Al, Cr and B elements

3.2 最优元素配比试验合金成分

对熔炼好的最优元素配比试验合金9Al-7Cr-1.5B进行成分分析，其各元素实测成分值如表4所示。

表4 最优元素配比试验合金9Al-7Cr-1.5B合金化学成分表
Table 4 Chemical composition table of 9Al-7Cr-1.5B alloy with optimum element ratio

Al	Cr	B	C	Fe
9.09	7.28	1.39	0.31	81.93

4 Al、B、Cr元素对耐热合金组织与高温抗氧化性能的影响

4.1 最优元素配比试验合金组织及合金元素的分布

如图2与图3所示, 最优元素配比试验合金Fe-9Al-7Cr-1.5B的室温组织为铁素体和Fe₂B, 组织形态类似鱼骨状, 其中Fe₂B相沿晶界分布。合金中Al元素和Cr元

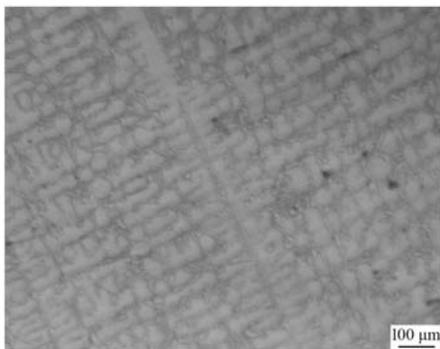


图2 Fe-9Al-7Cr-1.5B合金的金相组织
Fig. 2 Microstructure of Fe-9Al-7Cr-1.5B alloy

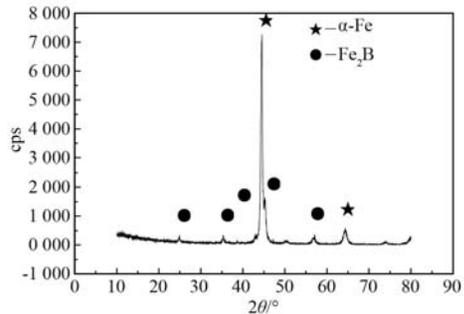


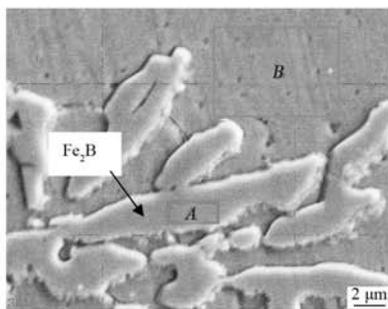
图3 Fe-9Al-7Cr-1.5B合金的XRD谱图
Fig. 3 XRD of Fe-9Al-7Cr-1.5B alloy

素的加入没有形成新的相。

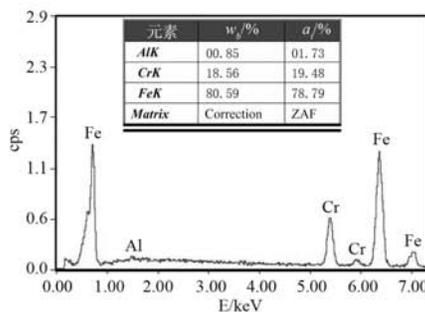
为了进一步分析各元素的分布情况, 选取该合金中的A点和B点进行能谱分析, 如图4所示, Al、Cr元素其中一部分固溶于基体中形成α相, 另一部分存在于Fe₂B中。两种元素分布的区别是Al元素在Fe₂B中含量少, 且远少于其在α相的含量; 而Cr元素的分布与Al元素的分布正好相反, 即存在于Fe₂B中的Cr元素含量多于固溶于基体α相中的Cr元素含量。

4.2 合金元素Al、B、Cr对试验合金高温抗氧化性能的影响

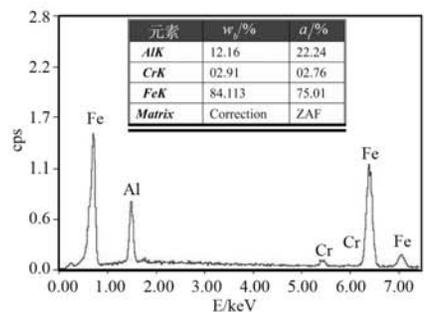
为了探讨合金元素Al、B、Cr对试验合金高温抗氧化性能的影响, 现将最优元素配比试验合金的某一合金元素在一定范围内进行变量选取, 进行高温抗氧化



(a) SEM图



(b) A点能谱



(c) B点能谱

图4 Fe-9Al-7Cr-1.5B合金的金相组织及能谱图

Fig. 4 Microstructure and energy spectra of Fe-9Al-7Cr-1.5B alloy

试验, 获取该单一合金元素对高温抗氧化性能的影响变化规律。

4.2.1 元素Al对最优元素配比试验合金高温抗氧化性能的影响

对元素Al进行变量选取, 即对Fe-xAl-7Cr-1.5B合金进行试验, 其中x取5、6、7、8、9、10、11、12, 探讨单一因素Al对试验合金高温抗氧化性能的影响。

试验结果如图5所示, Al元素含量由5%增加到9%

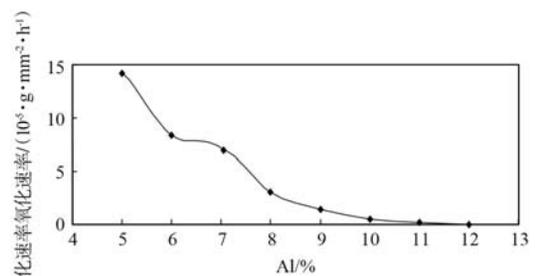


图5 Al元素含量对试验合金高温氧化速率的影响

Fig. 5 Effect of Al content on high temperature oxidation rate of test alloy

的过程中, 试验合金的高温氧化速率迅速降低, 其高温氧化速率数值减低至 $2.19 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{mm}^2 \times \text{h})$ 。在此基础上再次增加Al元素含量, 高温氧化速率减低的速率趋于平缓, 即对高温抗氧化性能降低逐渐减弱。

结合对试验合金高温氧化后试样的外观观察, 如图6所示, Al元素含量为9%时, 试验合金氧化后表面没有剥落或者起皮, 表面光洁。再结合图7所对应的三种合金的氧化膜表面SEM形貌也可以看出, Al元素含量为9%的试验合金氧化膜表面平坦, 氧化物颗粒排布紧密, 颗粒大小均匀, 表现为较好的抗氧化性能; 而Al元素低于9%时的试验合金, 高温氧化后试样的外观或

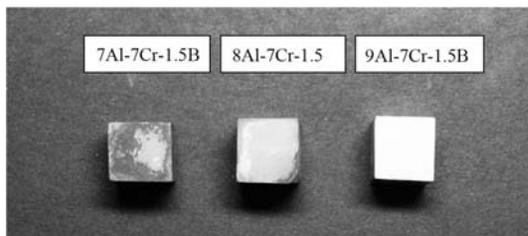
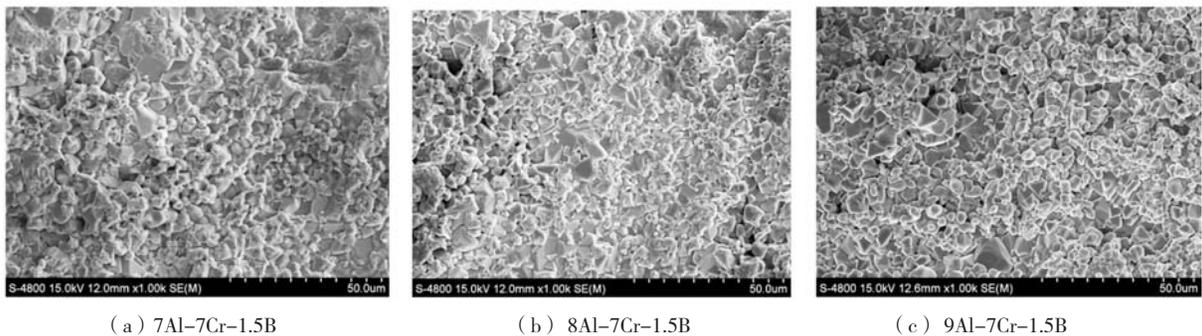


图6 $x\% \text{Al}-7\% \text{Cr}-1.5\% \text{B}$ ($x=7, 8, 9$) 试验合金 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化5 h后氧化膜外观照片

Fig. 6 Appearance photos of oxide film on $x\% \text{Al}-7\% \text{Cr}-1.5\% \text{B}$ ($x=7, 8, 9$) test alloy after oxidation at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h



(a) 7Al-7Cr-1.5B

(b) 8Al-7Cr-1.5B

(c) 9Al-7Cr-1.5B

图7 $x\% \text{Al}-7\% \text{Cr}-1.5\% \text{B}$ ($x=7, 8, 9$) 试验合金 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化5 h后氧化膜表面SEM图

Fig. 7 SEM of oxide film on $x\% \text{Al}-7\% \text{Cr}-1.5\% \text{B}$ ($x=7, 8, 9$) test alloy after oxidation at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h

含量的增加, 试验合金的氧化增重速率小幅度上升, 影响的数量级在10以内。但当B元素增加到2%以上时, 氧化增重速率则急剧上升, 严重降低试验合金的高温抗氧化性能。结合B元素含量为2.5%试验合金高温

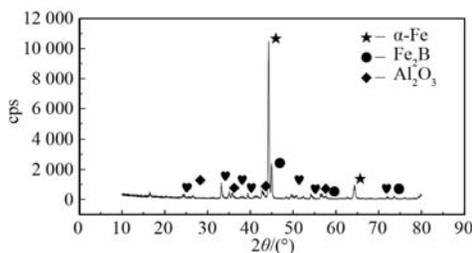


图8 Fe-9Al-7Cr-1.5B高温氧化后的XRD谱图

Fig. 8 XRD of Fe-9Al-7Cr-1.5B after high temperature oxidation

多或少都可见黑色的氧化产物, 氧化膜表面局部高低不平, 氧化物颗粒局部堆垛、局部稀疏, 颗粒大小也不十分均匀, 不能获得很好的抗氧化性能。

针对Fe-9Al-7Cr-1.5B试验合金进一步分析其高温氧化后的氧化物成分如图8, 显示氧化物成分有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 。再根据该合金高温氧化后氧化膜截面形貌图9可见, 在表层形成的氧化膜元素成分主要为Al元素和O元素, 其次是Fe元素, 与图8该合金表面氧化膜XRD一致, 表面氧化膜的主要的抗氧化成分为 Al_2O_3 。这说明该试验合金的高温抗氧化性能关键在于 Al_2O_3 保护膜的形成, 只有形成了连续、稳定的具有较好保护作用的 Al_2O_3 氧化膜, 才能获得较低的高温氧化速率, 才能达到良好的抗氧化效果。

4.2.2 元素B对最优元素配比试验合金高温抗氧化性能的影响

对元素B进行变量选取, 即对Fe-9Al-7Cr-YB合金进行试验, 其中Y取0.1、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5, 探讨单一因素B对试验合金高温抗氧化性能的影响。

如图10所示, 当B元素含量小于2%时, 随着B元素

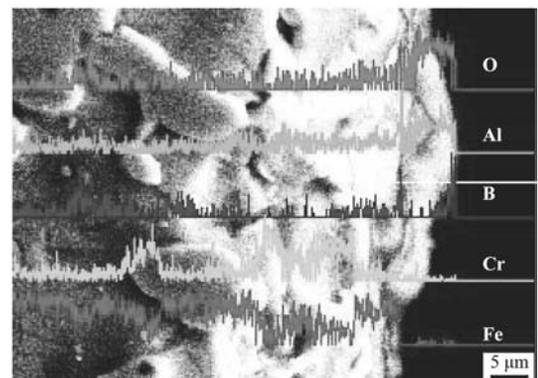


图9 Fe-9Al-7Cr-1.5B高温氧化后的氧化膜截面SEM图

Fig. 9 SEM of the oxide film cross section after high temperature oxidation of Fe-9Al-7Cr-1.5B

氧化后的XRD,如图11所示。与图8比较发现,合金中的 Al_2O_3 氧化物消失,取而代之的是 AlBO_3 和 B_6O 。即当B元素增加到2%以上时,B元素会优先和O及Al元素反应,阻碍了Al与O形成致密的 Al_2O_3 氧化膜。由于形成的 AlBO_3 和 B_6O 的氧化物,与基体附着性很差,且不能形成连续、致密、稳定的氧化膜,不具备对基体很好的保护作用。从而使基体不断被氧化,高温氧化速率急剧上升,抗氧化性能大幅减低,故B元素含量选取数值应严格限制其超过2.0%。

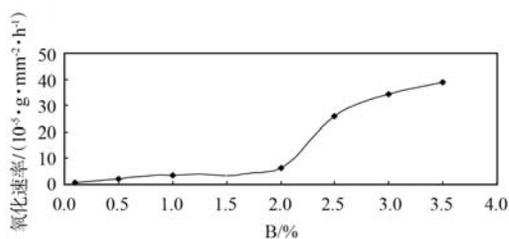


图10 B元素的含量对试验合金高温氧化速率的影响

Fig. 10 Effect of B content on high temperature oxidation rate of test alloy

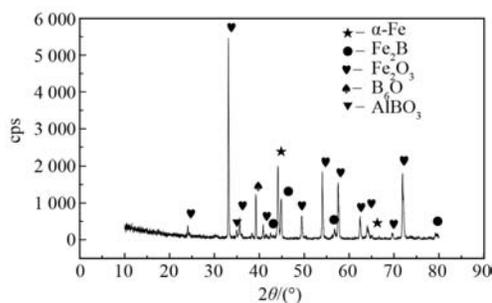


图11 Fe-9Al-2.5B-7Cr高温氧化后的XRD谱图

Fig. 11 XRD of Fe-9Al-2.5B-7Cr after high temperature oxidation

4.2.3 元素Cr对最优元素配比试验合金高温抗氧化性能的影响

对元素Cr进行变量选取,即对Fe-9Al-ZCr-1.5B合金进行试验,其中Z取1、2、3、4、5、6、7、8,探讨单一因素Cr对试验合金高温抗氧化性能的影响。

如图12所示,随着Cr元素含量的增加,高温氧化速率逐渐降低。Cr元素含量超过5%时,高温氧化速率降低幅度趋缓。当Cr元素含量达到约7%时,达到氧化速率的低值。此时,获得比较好的高温抗氧化性能。分析Cr元素含量为4%时的试验合金高温氧化后的XRD,见图13所示。并与图8对比,发现试验合金中生成 B_7O 、 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 及 $(\text{Fe}_{0.793}\text{Al}_{0.207})(\text{Al}_{1.793}\text{Fe}_{0.207})\text{O}_4$ 氧化物,没有生成抗氧化性能优异的 Al_2O_3 氧化物。所以,氧化速率数值处于高位。只有当Cr元素的含量超

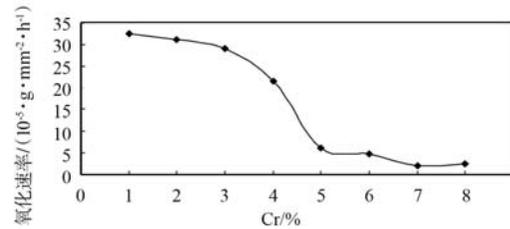


图12 Cr元素的含量对试验合金高温氧化速率的影响

Fig. 12 Effect of Cr content on high temperature oxidation rate of test alloy

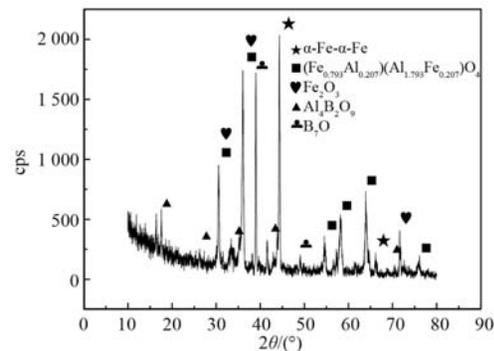


图13 Fe-9Al-4Cr-1.5B高温氧化后的XRD谱图

Fig. 13 XRD of Fe-9Al-4Cr-1.5B after high temperature oxidation

过5%时,才会促进 Al_2O_3 氧化膜生成,氧化速率降低明显,获得较好的高温抗氧化性能。

5 结论

(1) 试验合金室温组织为铁素体和 Fe_2B ,添加的元素B生成新相 Fe_2B ,沿晶界分布。元素Al、Cr一部分固溶于基体,另一部分存在于 Fe_2B 中。元素Al在 Fe_2B 中含量少,且远少于其在基体的含量,而元素Cr的分布则与元素Al的分布恰恰相反。

(2) 三种合金元素对高温抗氧化性能影响程度的次序为 $\text{Al} > \text{B} > \text{Cr}$,其中元素Al是对试验合金高温抗氧化性能影响程度最大的合金元素。当元素Al的含量达到9%时,试验合金可以获得连续、稳定的 Al_2O_3 保护膜,表现为较好的抗氧化性能。

(3) 添加的元素B含量超过2.0%时,高温氧化过程中会生成 AlBO_3 和 B_6O 等硼氧化物,

抑制了 Al_2O_3 氧化膜的生成,使得高温氧化速率大幅上升,抗氧化性能显著下降。

(4) 添加的元素Cr含量超过5%时,随着Cr元素含量的增加,会促进 Al_2O_3 氧化膜生成,从而使得高温抗氧化性能逐步提高。

参考文献:

- [1] WU Y, NARITA T. Oxidation behavior of the single crystal Ni-based super alloy at 900 °C in air and water vapor [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202 (1): 140-145.
- [2] 黄乾尧, 李汉康. 高温合金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [3] 郑群. Fe-Cr基耐热合金的氧化及电导特性研究 [D]. 成都: 四川大学, 2006.
- [4] 尹衍升, 张金升, 李嘉, 等. 新型半陶瓷材料—金属间化合物及其应用 [J]. 中国陶瓷, 2002, 38 (1): 39-42.
- [5] GEDEVANISHVILI S, DEEVI S C. Processing of iron aluminides by pressureless sintering through Fe+Al elemental route [J]. Materials Science and Engineering, 2002, A325 (1-2): 163-176.
- [6] 刘致远. 铝元素对HP40耐热铸造合金组织和性能影响研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2008.
- [7] 谭明晖, 郭建亭, 孙超, 等. 长程有序金属间化合物FeAl和Fe₃Al合金的高温氧化行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1991, 3 (4): 10-13.
- [8] 陈华, 符寒光. 耐磨铸铁筛板的研究和应用 [J]. 钢铁研究, 2002, 1 (Sum124): 36-39.
- [9] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 128-132.

Effects of Al, Cr and B Elements on Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of Fe-Al Based Heat Resistant Alloy

ZHANG Shi-jie, LIU Xiao-dan

(Langfang Technical College of Profession, Langfang 065000, Hebei, China)

Abstract:

The effects of Al, Cr, B alloy elements on the microstructure and high temperature oxidation resistance of the tested alloy were studied by orthogonal test. The results showed that the room temperature microstructure of the alloy consisted of ferrite and Fe₂B, and the new phase Fe₂B was formed from element B and distributed along the grain boundary. Part of Al and Cr elements were solidly dissolved in the matrix, while the other part existed in Fe₂B, and no new phase was formed. The effects of the three alloying elements on the oxidation resistance at high temperature were as follows: increasing the content of element Al, the high temperature oxidation rate of the test alloy decreased. When the content of Al element reached 9%, the Al₂O₃ protective film formed by the experimental alloy had a good protective effect on the matrix, showing a good oxidation resistance at high temperature. Increasing the content of element B increased the oxidation rate at high temperature. When the content exceeded 2.0%, boron oxides such as AlBO₃ and B₆O would be formed, which inhibited the formation of Al₂O₃ oxide, making the high temperature oxidation performance of the test alloy worse and worse. Increasing the content of element Cr, the value of high-temperature oxidation rate gradually decreased. When the content of element Cr reached or exceeded 5%, the formation of Al₂O₃ oxide film would be promoted, and the high temperature oxidation resistance would be improved gradually.

Key words:

heat resistant alloy; orthogonal test; high temperature oxidation resistance; oxidation weight gain rate; oxide film