

# Cr 和 Al 对 Fe-Cr-Al 系耐热钢 1 100 °C 高温 间歇抗氧化性能影响

张世杰

(河北廊坊职业技术学院, 河北廊坊 065000)

**摘要:** 采用控制变量法研究了Fe-Cr-Al系耐热钢1 100 °C高温间歇抗氧化性能。结果表明,在以Cr、Al和Si为主要抗氧化合金元素配比的几种合金中,当Cr元素含量小于12%时,合金表面不能形成连续、致密及完整的氧化膜,表层氧化膜没有很好的附着性,氧化膜脱落明显,不能达到抗氧化性能要求;当Cr元素含量达到12%后,合金表面形成以 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $(Fe_{0.53}Al_{0.47})_2O_3$ 氧化物为主的结构复杂、错落的复合氧化膜。Cr元素含量的提高,增强了表层氧化膜的附着性,氧化膜致密、连续且分布均匀,达到了高温抗氧化性能的要求,同时也获得了很好的经济性。

**关键词:** 耐热钢; 高温抗氧化性能; 氧化膜; 氧化增重速率

在航空、动力机械、冶金等行业中,很多零件在高温下工作,除了满足高温抗氧化性能之外,还要求具备耐激冷激热、高温耐磨损性能等,比如:回转窑的窑口护板、干熄焦衬板等。耐热钢作为高温下工作的特殊性能钢种之一,目前仍然是最经济的耐热工程材料。在工况温度高于900 °C以上的钢种中,主要是以Fe-Cr-Al系与Fe-Cr-Ni系合金钢为主。Fe-Cr-Al钢通常不含有镍元素,相比较则更为经济。本文试验材料选用Fe-Cr-Al元素作为主要合金元素进行耐热钢的改良研究,在满足高温抗氧化、耐激冷激热与耐磨损性能的同时兼顾更好的经济性,从而达到控制生产成本的目的。

## 1 试验材料设计

试验材料考虑到零件的高温耐磨损性能要求,选择碳元素的含量为0.3%<sup>[1]</sup>,高温抗氧化性能以Cr、Al元素为主,在合金成分设计初期,以该两种抗氧化元素为主要变量设计试验材料,共配比九种合金成分<sup>[2-5]</sup>,如表1所示。适当添加抗氧化的辅助

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、学、试验、加工等方面的研究。E-mail: 919526884@qq.com

中图分类号: TG142.73  
文献标识码: A  
文章编号: 1001-4977(2022)06-0746-05

收稿日期:

2021-06-08 收到初稿,  
2021-07-25 收到修订稿。

表1 合金试样成分表

Table 1 Chemical compositions of the alloy samples

$w_B / \%$

编号	C	Al	Cr	Si	B
1	0.32	3.85	6.07	1.45	0.032
2	0.31	4.12	8.98	1.51	0.028
3	0.282	3.898	12.08	1.365	0.025
4	0.35	5.01	5.98	1.53	0.034
5	0.29	4.872	8.98	1.473	0.028
6	0.312	4.952	12.032	1.45	0.031
7	0.324	5.892	6.02	1.542	0.029
8	0.297	6.042	9.082	1.475	0.031
9	0.295	6.012	11.88	1.511	0.029

元素Si, 与Cr元素共同作用进一步提高高温抗氧化性能, 考虑到过高的Si含量会降低基体强度、降低塑性, 故选择1.5%的Si<sup>[6]</sup>。为了净化与强化晶界, 提高钢的热强性, 添加了0.03%的B元素<sup>[7]</sup>。

## 2 试验方法

熔炼设备选用ZG-0.025型真空感应炉, 试样熔炼过程中, 加入工业纯铁、铝铁、铬铁、硅铁及硼铁获得所需合金元素。对熔炼浇注后的合金, 切割成10 mm × 10 mm × 10 mm的样块, 并打磨、抛光。高温抗氧化试验设备选用SRJX-8-13箱式电阻炉与FA2004N的电子天平(感量为0.1mg)进行合金加热与称重, 采用氧化增重法, 加热温度选择1 100 ℃。选用D/MAX-2500型X射线衍射仪、PHLIPS-XL30/TMP扫描电镜和能谱仪对合金物相及高温氧化物进行观察和分析。

## 3 试验结果与分析

### 3.1 合金成分的确定

初步筛选9个合金的1 100 ℃高温间歇抗氧化性能, 结果如图1所示。图中可见, Cr元素含量约为6%、9%的6个合金氧化增重速率明显不满足抗氧化性能要求。而Cr元素含量为约12%、Al含量分别约为4%、5%、6%, 编号为3、6、9的3个合金保持着低的氧化增重速率。通过观察3个合金1 100 ℃下间歇氧化5 h后的氧化膜形貌照片, 如图2所示。3个合金形成的表面氧化膜连续、完整、致密, 在5 h循环氧化后, 外观依然显现金属光泽, 未出现氧化膜的开裂和脱落, 表现为较好的抗氧化性能。且该3个合金氧化增重速率没有明显差异, 说明在Cr含量为12%时, Al含量的适度增加,

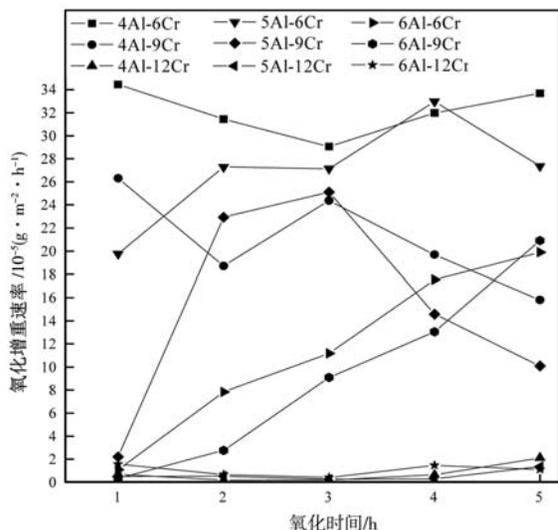


图1 9种合金试样1 100 ℃ 5 h间歇氧化增重速率曲线图

Fig. 1 Intermittent oxidation rate curves of 9 kinds of alloy samples at 1 100 ℃ for 5 h

没有使氧化增重速率明显改善。

为了进一步精确确定Cr元素的配比, 根据初筛结果并依据参考文献[3], Al元素含量取低值4%, Cr元素选取10%、11%、12%、14%再次进行高温抗氧化性能初筛对比, 结果如图3所示。图中可见, Cr元素含量为10%、11%的2个合金氧化增重速率在间歇氧化1~2 h后加速上行。并结合图5, 该两种成分合金间歇氧化5 h后的氧化膜形貌, 显示试样表面氧化膜有明显脱落, 氧化膜不连续、不完整, 不能满足抗氧化性能要求。Cr元素含量为12%与14%的2个合金的氧化增重速率十分接近, 均表现为较好的抗氧化性能。这说明当Al元素为4%时, Cr元素含量至少要达到12%以上才能满足1 100 ℃高温间歇抗氧化性能的要求。

为了对比4%Al-12%Cr及4%Al-14%Cr的两种合金的1 100 ℃高温间歇抗氧化性能, 对初筛满足高温抗氧化性能的两种合金进行100 h高温抗氧化性能对比试验, 氧化增重取样定在2、4、6、8、10、16、27、32、50、64、81、100 h, 结果如图4所示。两种合金的氧化增重速率十分接近, 均表现为较好的高温抗氧化性能。说明当Cr元素含量达到12%后, Cr元素含量的适度增加, 合金的抗氧化性能没有得到大幅提高。

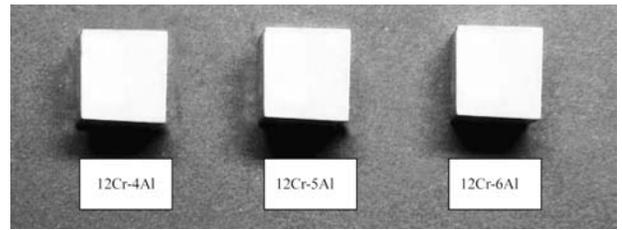


图2 12%Cr-X%Al (X=4, 5, 6) 合金试样1 100 ℃下间歇氧化5 h后氧化膜外观照片

Fig. 2 Appearance photos of the oxide film after intermittent oxidation of 12%Cr-X%Al (X=4, 5, 6) alloy samples at 1 100 ℃ for 5 h

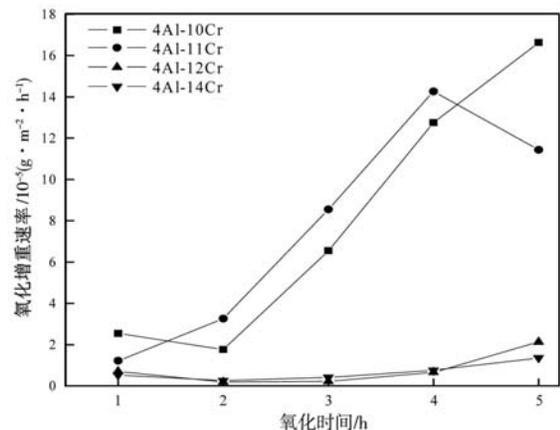


图3 4%Al- (10, 11, 12, 14) %Cr 合金试样1 100 ℃ 5 h间歇氧化增重速率曲线图

Fig. 3 Intermittent oxidation rate curves of the 4%Al- (10, 11, 12, 14) %Cr alloy samples at 1 100 ℃ for 5 h

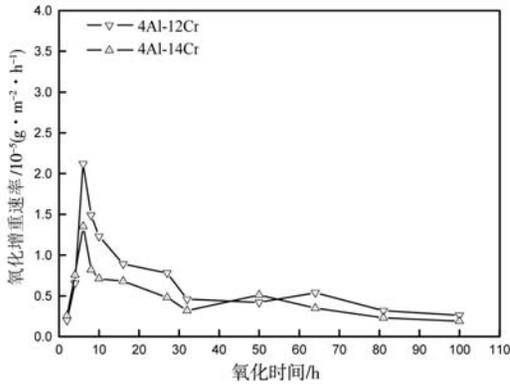


图4 4%Al-(12, 14)%Cr合金试样1100 °C氧化增重速率曲线图  
Fig. 4 Oxidation rate curves of the 4%Al-(12, 14)%Cr alloy samples at 1100 °C

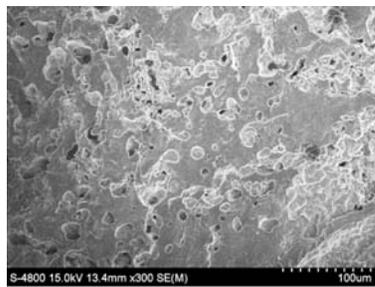
考虑蠕变强度、塑性及合金的经济性，确定Cr元素含量为12%的试样合金Fe-0.3%C-12%Cr-4%Al-1.5%Si-

0.03%B为满足基本性能要求的试验合金。

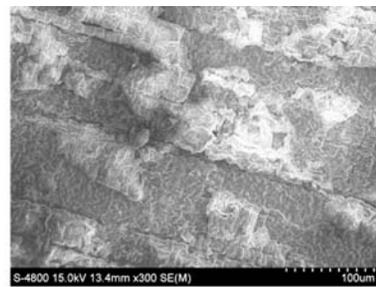
### 3.2 试样合金高温抗氧化性能机理分析

#### 3.2.1 4%Al-10%Cr与4%Al-11%Cr高温抗氧化性能机理分析

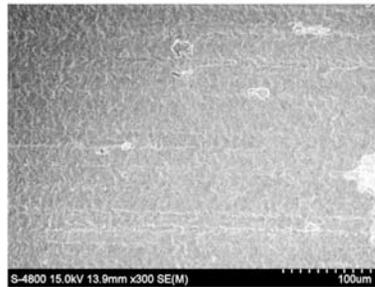
图5是Al元素含量为4%，Cr元素含量为10%与11%的两种合金表面氧化膜的SEM图，照片显示，两种合金氧化膜脱落严重，从图5a和图5c可以看出，基体表面表现为多孔状，氧化膜完全脱落部位的表面非常顺滑，没有表现出氧化膜与基体很好的附着性。在图5b和图5d氧化膜部分脱落部位的照片中，显示仅存的部分氧化膜表现为块状，且并不连续，也不细密，不能起到对基体很好的保护。结合图6可知，A点为5d图中氧化膜残留部分的能谱成分，显示Al元素和O元素含量高，Fe元素和Cr元素含量低，说明表面氧化膜主要



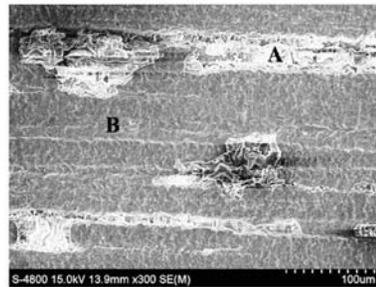
(a) 4%Al-10%Cr氧化膜完全脱落部分



(b) 4%Al-10%Cr氧化膜部分脱落部分

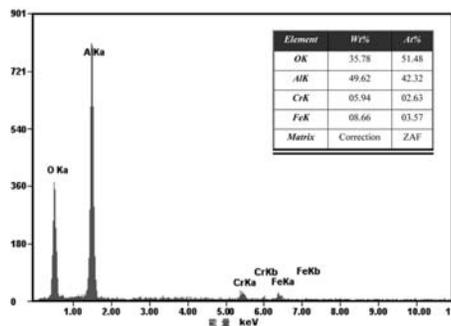


(c) 4%Al-11%Cr氧化膜完全脱落部分

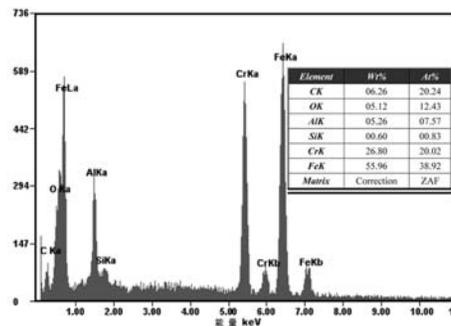


(d) 4%Al-11%Cr氧化膜部分脱落部分

图5 4%Al-10%Cr和4%Al-11%Cr合金试样氧化膜表面SEM图  
Fig. 5 SEM images of the oxidation films of the 4%Al-10%Cr and 4%Al-11%Cr alloy samples



(a) A点能谱



(b) B点能谱

图6 4%Al-11%Cr合金试样氧化表面能谱

Fig. 6 EDS analyses of the oxidation films of the 4%Al-10%Cr and 4%Al-11%Cr alloy samples

以Al的氧化物为主,由图7脱落的氧化膜的XRD分析也得到了验证;B点为5d图中氧化膜脱落后合金表面的能谱成分,显示Fe元素和Cr元素含量高,而O元素含量低。可见,表面氧化膜脱落后,没有形成新的大量氧化物。由图8可知,4%Al-11%Cr合金间歇氧化后氧化膜脱落部位的成分为FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe+2Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等氧化物,显示没有Al的氧化物。说明Al元素在反复氧化过程中,由于其氧化物附着性不好,经历了多次生成与脱落,使得表面Al元素严重缺失。

综上所述,当Al元素含量为4%,Cr元素含量低于12%时,由于Cr元素含量过低,降低了表面氧化膜与基体的附着力,造成表面氧化成分的剥落。另外,由于Cr元素有很强的吸碳性,会形成含铬碳化物,一定程度上出现贫铬,减少了Cr的氧化物的生成,削弱了抗氧化能力。这说明Cr元素含量对保证氧化膜的附着性有关键的作用,Cr元素必须匹配到一定含量才能与Al元素及其他抗氧化元素共同作用,达到更好的抗氧化效果。

### 3.2.2 4%Al-12%Cr高温抗氧化性能机理分析

图9为满足基本性能要求的试验合金Fe-0.3%C-12%Cr-4%Al-1.5%Si-0.03%B的SEM图及元素分布情况,从图中可见,最外层Al元素、Si元素、Fe元素和O元素含量最高,Cr元素含量极少。在合金试样表层形成的主要是含有Al、Si、Fe的氧化物及极少量Cr的氧化物,这与图10表层氧化膜XRD分析一致。在最内侧的基体中,主要元素为Fe元素, Si元素亦有一定量的聚集。在最外层与基体之间,表现为Cr元素的大量聚集,其含量大于最外层也大于基体,而抗氧化元素Al元素、Si元素的含量都较低。由于在Cr、Al、Si三种抗氧化元素中,Al元素和Si元素相比较Cr元素与氧的亲和力更强,优先在合金的最外层形成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和少量的SiO<sub>2</sub>氧化膜,对基体起到保护作用。此时,因表层Al元素的大量氧化,会使得Al元素逐渐向表层聚集,而距离表层一定深度的局部Al元素减少。Cr元素作为重要的抗氧化元素,由于其与氧的亲和力弱于Al元素,在Al元素向表层聚集的过程中,会补充由于Al元素减少而吸收进入的氧,形成Cr的氧化物,进一步阻止内

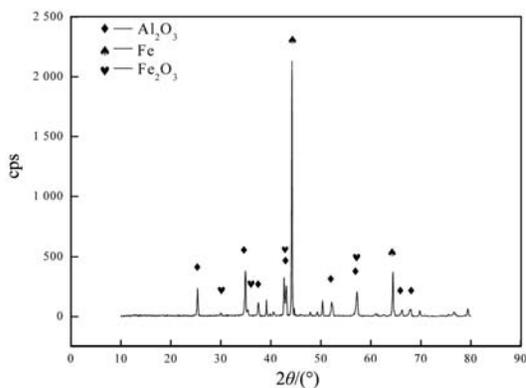


图7 4%Al-11%Cr合金试样间歇氧化5次脱落氧化膜XRD图  
Fig. 7 XRD pattern of the oxidation film of the 4%Al-11%Cr alloy sample after 5 times intermittent oxidation

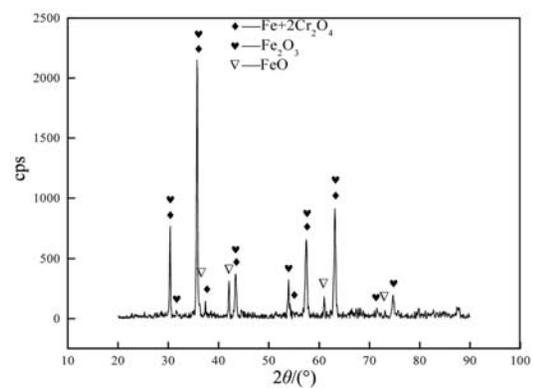


图8 4%Al-11%Cr合金试样间歇氧化5次氧化膜脱落部位XRD图  
Fig. 8 XRD pattern of the shedding position of the oxide film of the 4%Al-11%Cr alloy sample after 5 times intermittent oxidation

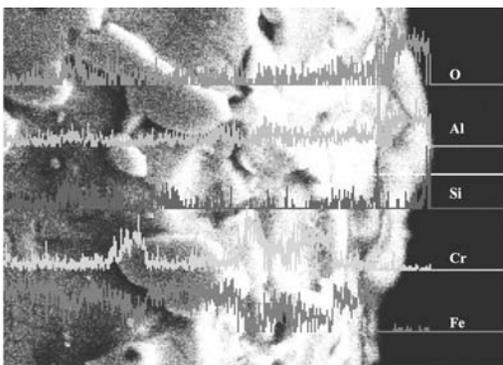


图9 Fe-0.3%C-12%Cr-4%Al-1.5%Si-0.03%B合金试样氧化膜截面SEM图

Fig. 9 SEM image of the cross section of the oxidation film of the Fe-0.3%C-12%Cr-4%Al-1.5%Si-0.03%B alloy sample

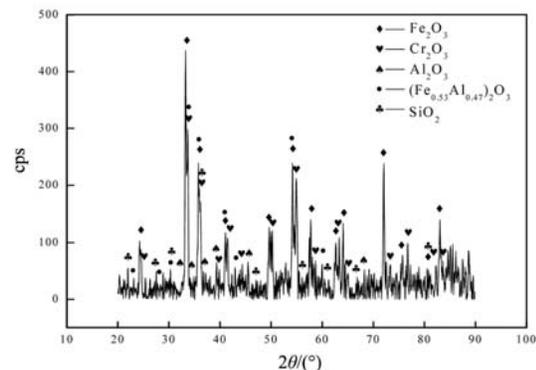


图10 Fe-0.3%C-12%Cr-4%Al-1.5%Si-0.03%B合金试样氧化膜XRD图

Fig. 10 XRD pattern of the oxidation film of the Fe-0.3%C-12%Cr-4%Al-1.5%Si-0.03%B alloy sample

氧化的继续。由图9可知,在合金表面形成了以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Fe}_{0.53}\text{Al}_{0.47})_2\text{O}_3$ 为主的多层次的复合氧化膜,起到了对基体很好的保护作用。而在Cr元素含量低于12%的4%Al-10%Cr与4%Al-11%Cr的另外两个合金中,由于Cr元素含量较低,表层氧化膜大量剥落,没有形成完整的氧化膜。这充分说明,当Cr元素含量达到一定值时,增强了表层氧化膜与基体的附着力,保证了合金表面形成连续、致密、抗剥落性能好的复合氧化膜,起到了对基体的保护作用。

## 4 结论

(1) 在Fe-Cr-Al为主要元素的耐热合金中,Cr元

素含量必须达到一定含量才能保证表层氧化膜与基体的附着力,增强表层氧化膜的抗剥落性,与Al元素共同作用,满足高温间歇抗氧化性能要求。

(2) 配比的几种试验合金中,当Al元素含量为4%,Si元素含量为1.5%,Cr元素含量只有达到12%以上时,才能保证表层氧化膜有很好的附着性,在1 100 °C高温间歇抗氧化时,才能形成连续且致密的氧化膜。

(3) 在氧化膜形成过程中,Al、Si元素形成的氧化膜位于最外层,Cr元素形成的氧化膜位于最外层与基体之间,形成了结构复杂、错落的复合氧化膜,达到了更好的抗氧化效果。

### 参考文献:

- [1] 陈华,符寒光. 耐磨铸铁筛板的研究和应用[J]. 钢铁研究, 2002(1): 36-39.
- [2] 张志刚,牛焱,张学军. 铁-铬-铝合金中铬的第三组元作用[J]. 钢铁研究学报, 2007, 19(7): 46-49.
- [3] 王海涛,张国玲,于化顺,等. 铬、铝、硅对铁基高温合金抗氧化性能的影响[J]. 材料工程, 2008(12): 73-77.
- [4] ENNIS P J, CZYRSKA F A. Recent advances in creep-resistant steels for power plant applications[J]. Sadhana, 2003, 28(3): 709-730.
- [5] KLUEH R L. Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors[J]. Int.Mater Rev, 2005, 50(5): 287-310.
- [6] BAMBAG, WOUTERS Y, GALERIE A, et al. Thermal oxidation kinetics and oxide scale adhesion of Fe-15Cr alloys as a function of their silicon content[J]. Acta Materialia, 2006, 54(15): 3917-3922.
- [7] EMAD EL-KASHIF, ASAKURA Kentaro, KOSEKI Toshihiko, et al. Effects of boron, niobium and titanium on grain growth in ultra high purity 18% Cr ferritic stainless steel[J]. ISIJ International, 2004, 44(9): 1568-1575.

## Effect of Cr and Al on the Intermittent Oxidation Resistance of the Fe-Cr-Al Heat-Resistant Steel at 1 100 °C

ZHANG Shi-jie

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

### Abstract:

The intermittent oxidation resistance of Fe-Cr-Al heat resistant steel at 1 100 °C was studied by control variate method. The results showed that when the content of Cr was less than 12%, the continuous, dense and complete oxide film could not be formed on the surfaces of several alloys with Cr, Al and Si as the main anti-oxidation elements. The surface oxide film had no good adhesion, and the oxide film fell off obviously, which could not meet the requirements of anti-oxidation performance; When the content of Cr reached 12%, the complex and scattered oxide films were formed on the surface of the alloy, which were mainly composed of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Fe}_{0.53}\text{Al}_{0.47})_2\text{O}_3$  oxides. With the increase of the Cr content, the adhesion of surface oxide film was enhanced. The oxide film was compact, continuous and evenly distributed, which met the requirements of high temperature oxidation resistance and obtained good economy at the same time.

### Key words:

heat resistant steel; high temperature oxidation resistance; oxide film; oxidation rate of weight gain