# Cr、V 元素对高硅钼球墨铸铁抗氧化性能的影响

## 韩 $\pm^1$ ,徐锦锋<sup>1</sup>,吴晓明<sup>1</sup>,朱 铭<sup>2</sup>,高 军<sup>2</sup>

(1. 西安理工大学材料科学与工程学院,陕西西安 710048; 2. 江苏多为泵业股份有限公司,江苏大丰 224115)

**摘要:**采用增重法研究了单一添加和复合添加铬、钒元素对高硅钼球铁抗氧化性能的影响。 结果表明:在高温氧化过程中,合金单位面积的氧化增重量皆随氧化时间的增长而增多, Si、Cr氧化形成的SiO<sub>2</sub>薄膜和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜均可较好地阻碍氧化性气体的侵入。V元素的添加会 削弱Cr元素的抗氧化性能。同时,在合金的氧化层与母材基体区之间都存在一个贫碳层。对 比分析表明,单一添加Cr元素对提高高硅钼球铁抗氧化性能的效果最佳。 关键词:高硅钼球铁;铬;钒;抗氧化性能

高温氧化是高温下金属材料与环境中的氧化性气体发生化学反应而形成氧化 皮,并使氧原子不断侵入基体内部而导致材料变质和使用性能被破坏的过程。随着 工程制备领域对材质高耐热性的不断追求,关于金属高温氧化特性的研究也随之发 展起来<sup>[1-2]</sup>。排气歧管作为汽车排气系统中距离发动机最近、工作温度最高且外部直 接与空气接触的部件<sup>[3]</sup>,其优良的抗氧化性能是决定排气歧管材质优劣的关键因素之 一<sup>[4]</sup>。迄今,关于汽车排气歧管用高硅钼球铁的组织与性能的研究已有很多<sup>[5-8]</sup>,但关 于合金化处理对高硅钼球铁高温性能影响规律的研究相对较少,尤其对合金化元素 与高硅钼球铁抗氧化性能之间相关性的研究更少<sup>[9]</sup>。本研究拟对牌号为QTRSi4Mo1 的高硅钼球铁进行单一添加和复合添加铬、钒元素进行低合金化处理,探索铬、钒 元素对高硅钼球铁高温抗氧化性的影响规律,以期为进一步提高高硅钼球铁的热疲 劳性能提供理论依据。

# 1 材料与方法

#### 1.1 材质与样品

选用500 kg高频感应炉熔制铁液。通过单一添加和复合添加Cr、V元素对铁液进 行低合金化处理。采用包内冲入法进行球化处理,球化处理温度为1 500~1 520 ℃。 球化剂牌号为Mg6RE2,粒度为5~10 mm,加入量为1.4%。孕育工艺为包内孕育+随 流孕育,孕育剂为75<sup>#</sup>Fe-Si合金,包内孕育剂粒度为3~5 mm,加入量为1.0%,随流孕 育剂粒度为0.3~0.7 mm,加入量为0.1%。浇注温度为1 380~1 400 ℃。普通粘土砂造 型,每组化学成分的铁液分别浇注8个Y型试块,试块结构和尺寸如图1所示。用直读 光谱仪测试四种合金的化学成分,其检测结果列入表1。同时,四种合金所对应的铸 态组织与力学性能见表2。

#### 1.2 抗氧化性测试

依据GB/T 9437—2009中耐热铸铁的抗氧化试验规范,采用增重法来表征合金的抗氧化性。选用MX×1200-30A箱式电阻炉对合金样品进行升温。样品从Y型试块上截取而来,尺寸为Φ10 mm×20 mm。具体试验过程为:试验前,先将试样表面用1000<sup>\*</sup>碳化硅砂纸磨光,然后用酒精将试样清洗干净,用吹风机烘干后,测量并计算出试样的表面积,而后放入干燥器中,待到测试时取出。试验时,先将加盖瓷坩埚

作者简介: 韩 非(1994-),男,硕 士生,主要研究球墨铸 铁组织与性能。E-mail: hanfei9412@163.com 通讯作者: 徐锦锋,男,教授。E-mail: jinfengxu@xaut.edu.cn

中图分类号:TG143.5 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2021) 04-0420-07

收稿日期: 2020-09-08 收到初稿, 2020-12-31 收到修订稿。 放入电阻炉中,在试验温度下焙烧至恒重,然后放入 合金试样,再升温至150~200 ℃烘烤1.5~2 h后,对样品 进行首次称量,继续升温至规定温度时,开始计时; 当保温时间达到规定时间时,停止加热,随后取出试 样,待其冷却后进行称重。按照式(1)计算出在规定 时间内与规定温度下合金的平均氧化速度。其中,本 次试验的抗氧化温度为870 ℃,高温下氧化总时长为 50 h,测量点取10 h、20 h、30 h、40 h、50 h。

$$V = \frac{g_2 - g_1}{S \times t} \tag{1}$$

式中: V为平均氧化速率,  $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ;  $g_2$ 为试验后的 试样质量, g;  $g_1$ 为试验前的试样质量, g; S为试样表 面积,  $m^2$ ; t为高温下保温时间, h。

# 2 结果及讨论

#### 2.1 铬、钒对合金高温氧化速率的影响

图2为四种合金在870 ℃高温氧化时单位面积增重



Fig. 1 Size of Y-block

随氧化时间的变化。由图可知,四种合金在高温条件下,单位面积上的氧化增重量皆随氧化时间的增长而增多。相同时间内,添加Cr元素的高硅钼球铁单位面积氧化增重量最小;普通高硅钼球铁次之;添加V元素的高硅钼球铁再次之;复合添加Cr、V的高硅钼球铁单位面积氧化增重量最大。图3为四种合金的高温氧化平均速率。由图可知,四种合金在870℃高温下的平均氧

		表1	L	高硅钼球铁的化学成分				
 			_		_	-		

	Table 1 Chemical composition of high Si-Mo ductile irons									<i>w</i> <sub>B</sub> /%	
球铁合金	С	Si	Mo	Mn	Р	S	Mg	Cr	V	Fe	
Si-Mo	3.35	4.33	1.109	0.251	0.015	0.012	0.031				
Si-Mo-Cr	3.37	4.36	1.139	0.249	0.015	0.012	0.039	0.473		全昰	
Si-Mo-V	3.35	4.33	1.147	0.255	0.015	0.011	0.037		0.33	小里	
Si-Mo-Cr-V	3.29	4.29	1.121	0.253	0.015	0.011	0.033	0.43	0.36		

表2 铸态高硅钼球铁的微观组织与力学性能 Table 2 Microstructure and mechanical properties of as-cast high Si-Mo ductile irons

	球铁合金	球化级别	石墨球数/(个・mm <sup>-2</sup> )	球径级别	珠光体数量/%	抗拉强度R <sub>m</sub> /MPa	伸长率A/%	布氏硬度HBW
	Si-Mo	2	126	7	15.20	617	6.5	219
	Si-Mo-Cr	2	104	6	28.81	667	1.0	306
	Si-Mo-V	2	121	7	2.93	715	1.2	234
	Si-Mo-Cr-V	2	119	7	9.84	672	1.1	229



图2 870 ℃氧化时合金单位面积增重随氧化时间的变化关系 Fig. 2 Change of gained weight per unit area of alloys with oxidation time at 870 ℃



图3 四种合金的高温氧化平均速率 Fig. 3 Average oxidation rates of four alloys at high temperature

化速率由高到低依次为复合添加Cr、V的高硅钼球铁→ 添加V元素的高硅钼球铁→普通高硅钼球铁→添加Cr元 素的高硅钼球铁。这说明,添加Cr元素的高硅钼球铁 抗氧化性能最好,复合添加Cr、V的高硅钼球铁抗氧化 性能最差。

#### 2.2 铬、钒对合金高温氧化层厚度的影响

铸铁高温氧化过程的实质是金属基体的氧化增重 与石墨燃烧的脱碳失重的结合,且金属基体的氧化增 重量总是较石墨燃烧的脱碳失重量高,是表征铸铁材 质高温氧化程度的关键参数。图4为四种合金在870 ℃ 下高温氧化50 h后氧化层的微观形貌。由图可知,四种 合金的氧化层厚度由厚到薄依次为复合添加Cr、V的高 硅钼球铁860 μm→添加V的高硅钼球铁840 μm→普通 高硅钼球铁640 μm→添加Cr的高硅钼球铁600 μm。 同时,四种合金的氧化层与母材基体区之间均存在一 个贫碳层。其中,贫碳层中石墨球的减少情况由轻到 重依次为添加Cr的高硅钼球铁→普通高硅钼球铁→添 加V的高硅钼球铁→复合添加Cr、V的高硅钼球铁。根 据Barin和Knacke<sup>[10]</sup>提供的热力学数据,在铸铁之中, RE、Mg、Al、Si、Mn、C与氧的亲和力均比Fe大很 多,而Cr、V、Mo和Fe与氧之间的亲和力相对较小。 因此,球铁的高温氧化首先是RE、Mg、Al、Si、Mn、 C元素的按次氧化,由于RE、Mg、Al元素含量甚微,

其对铸铁的氧化行为几乎不产生影响,因而Si、Mn、 C是优先被氧化的元素,其次是Cr、V、Mo和Fe。在氧 化过程中,归因于氧化产物状态的不同及动力学因素 的制约,氧化过程以C元素的氧化(脱碳)、基体SiO, 保护膜和晶间Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>保护膜的形成以及氧的热扩散为基 本特征,形成以氧化铁为主的由多种元素氧化物组成 的复合氧化物。随着氧化过程的加剧,复合氧化物逐 步长大增厚,并在相变应力下与金属基体之间发生剥 离。其中,脱碳反应对基体的氧化影响十分显著,由 于碳原子半径小,在高温下扩散速度快,加之碳在基 体中浓度梯度大,很容易与氧反应形成CO而逸出基 体,这一反应过程又加速了石墨球的溶失速度,从而在 基体中留下一个个微孔,这便是氧化层与内层之间产生 贫碳层的原因所在。这些微孔区(贫碳层)无疑会加速 氧在基体中的扩散,并且石墨越粗大、数量越多,侵入 试样内部的氧气就越多,氧化程度便越严重<sup>[11]</sup>。正是由 于碳与氧优先反应并消耗了较多的氧原子,使得铸铁中 的石墨对材料的高温氧化具有一定的保护作用。据此可 知,铸铁的氧化过程,首先表现为石墨中碳原子和活泼 金属原子的消耗过程,随之发生基体金属的氧化,形成 表面氧化层,同时,在内部基体与氧化层之间形成一定 厚度的贫碳层。后续的氧化过程则是贫碳层/氧化层界面 向贫碳层渐次推移及氧化层增厚的过程,同时也是氧原



(a)高Si-Mo DCI; (b)高Si-Mo DCI加Cr; (c)高Si-Mo DCI加V; (d)高Si-Mo DCI加V、Cr 图4 四种合金高温氧化50 h后的微观组织 Fig. 4 Microstructure of four alloys oxidized at high temperature for 50 h

子由表及里发生热扩散的过程。在氧的扩散路径上,由 于氧的浓度渐次降低,氧化时间变短,使得对基体的氧 化程度逐次减轻,外层氧化程度最为严重,形成的氧化 物最多,其在腐蚀断面上的表现特征是,最外层颜色较 深,而朝向内部的氧化层颜色逐渐变浅。这说明,通过 合金化使基体表面形成连续致密的SiO<sub>2</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>保护膜, 可有效地阻止氧原子的热扩散,减缓氧原子在基体中的 溶入速度,是提高和改善球铁件高温抗氧化性的关键因 素所在。

#### 2.3 合金高温氧化层中各微区元素的分布特征

铸铁基体组织在氧化过程中会产生相应的氧化 膜,当氧化膜达到一定的厚度时,便会对母材有一定 的保护作用,氧化的速率就会减慢。金属氧化膜具有 保护性的必要条件是,氧化膜的体积(V<sub>MO2</sub>)比生成 该氧化膜所消耗的金属体积(V<sub>M</sub>)要大,该比值称PB 比,用γ表示,即:

$$\gamma = \frac{V_{\rm MO_2}}{V_{\rm M}} = \frac{\frac{M}{n\rho_1}}{\frac{A}{\rho_2}} = \frac{M\rho_2}{An\rho_1}$$
(2)

式中:  $\rho_2$ 为金属密度; *M*为氧化物的相对分子质量; *A*为金属的相对原子质量;  $\rho_1$ 为氧化物密度; *n*为氧化物分子式中金属原子的数量。

式(2)即为表述氧化膜完整性的毕林-彼得沃尔

斯(Pilling-Bedworth)原理。由式(2)可知,只有 当 $\gamma > 1$ 时,金属氧化膜才可能具有保护性;当 $\gamma < 1$ 时,所生成的氧化膜疏松、多孔,不可能完全覆盖整 个金属表面<sup>[10]</sup>。

2.3.1 普通高硅钼球铁氧化层中各微区元素的分布规律

普通高硅钼球铁在870 ℃下高温氧化50 h后氧化层 的EDS面扫描和线扫描分析结果分别如图5和图6所示。 结合图5和图6可知, 高硅钼球铁经高温氧化后, C元素 在母材基体区仍以石墨形态存在,而在贫碳层的C元素 损失严重,含量极低。这主要是由于铸铁在高温氧化 过程中,石墨被氧化生成气体而逸出金属表面,发生 不同程度的脱碳。然而,在氧化速率不高的情况下, 脱碳对铸铁的氧化有某些保护作用<sup>[12]</sup>。O元素主要富集 在氧化层内,而在基体区与贫碳层分布较为稀疏,这 表明氧气得到了氧化层中产生的氧化物的有效隔离。 Si元素在基体区和贫碳层分布较为均匀,而在氧化层 临近于贫碳层处富集,在氧化层的外侧含量极少,这 是由于当Si溶入铁素体后,在高温下形成一层致密的 SiO,氧化膜而覆盖在组织的表面,SiO,氧化膜的PB比 为1.88,阻止了氧原子的继续侵入,使得贫碳层及其 内侧不被氧化。Fe元素在基体区与贫碳层中含量高且 稳定,而在氧化层中含量较低,表明Fe在合金的表面 被氧化形成了铁的氧化物,虽然FeO氧化膜的PB比为 2.16,属于连续致密的氧化膜,但其导电率高,对合金



(a)氧化层SEM;(b)-(e)主要元素分布
图5 高硅钼球墨铸铁高温氧化50 h后氧化层中元素的分布
Fig. 5 Distribution of elements in oxide layer of high Si-Mo ductile iron after high temperature oxidation of 50 h

424 **转造** FOUNDRY 铸钢 · 铸铁

的保护性较低<sup>[11]</sup>; Mo元素在铁液凝固过程中主要以其 碳化物的形式沉积于铁素体晶界上,在发生高温氧化 后,则以Mo的氧化物形式存在,且在各区域的分布较 为均匀,但氧化层的Mo含量稍高于贫碳层和基体区, 且在氧化层内侧的Mo含量最高,这表明Mo的氧化物主 要存在于氧化层的内侧。

# 2.3.2 添加Cr的高硅钼球铁氧化层中各微区元素的分 布规律

添加Cr高硅钼球铁氧化层的EDS线扫描分析结果 如图7所示。由图可以看出,添加Cr的高硅钼球铁经高 温氧化后的氧化层中氧含量较高,Si、Fe以及Mo元素 在各区域的分布规律与普通高硅钼球铁的基本一致;Cr 元素在基体区与贫碳层含量较高且稳定,而在氧化层含 量较低,这主要是由于Cr元素被氧化生成了Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化 膜,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的PB比为2.07,电导率为0.1 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,电导 率较小,因此Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜的晶格缺陷较少,离子扩散运 动缓慢,在氧化过程中起到了较好的保护效果。 2.3.3 添加V的高硅钼球铁氧化层中各微区元素的分布 规律

添加V高硅钼球铁氧化层的EDS线扫描分析结果如 图8所示。由图可以看出,O、Si、Fe以及Mo元素在氧 化层的分布规律与普通高硅钼球铁基本一致;V元素在 基体区、贫碳层和氧化层的含量均较低,这是由于V元 素与氧的亲和力强,可以与氧反应生成不同价位的V的 氧化物颗粒,破坏SiO<sub>2</sub>保护膜的连续性,削弱合金的抗 氧化性。

## 2.3.4 复合添加Cr、V的高硅钼球铁氧化层中各微区元 素的分布情况

复合添加Cr、V高硅钼球铁氧化层的EDS线扫描 分析结果如图9所示。由图可以看出,O、Si、Fe以及 Mo元素在氧化层的分布规律与普通高硅钼球铁基本一 致;Cr元素在氧化层外侧的含量较低,这主要是由于 试样表层的Cr元素被氧化生成了Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;V元素在基体 区、贫碳层和氧化层的含量均较少,其原因是V元素与



图6 高硅钼球铁高温氧化50h后氧化层EDS能谱

Fig. 6 The corresponding EDS spectra of high Si-Mo ductile iron after high temperature oxidation of 50 h



图7 添加Cr高硅钼球铁高温氧化50 h后氧化层EDS能谱 Fig. 7 The corresponding EDS spectra of high Si-Mo ductile iron with Cr after high temperature oxidation of 50 h

氧的亲和力较Cr元素强,率先与氧反应生成的V的氧化物颗粒破坏了Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>保护膜的连续性,削弱合金的抗氧化性。

需要说明的是,在图6-9的EDS线扫描结果中,除 了氧含量明显增多之外,氧化层中Si、Fe、Mo、Cr元 素的含量均与基体发生了一定程度的偏离,其原因可 能与各元素在氧化过程中发生了扩散迁移及氧化产物 脱落损耗有关,也可能与氧化层及球铁基体的物相构 成差异大所带来的测试误差有关,对此仍需做进一步 的考证。



图8 添加V高硅钼球铁高温氧化50h后氧化层EDS能谱

Fig. 8 The corresponding EDS spectra of high Si-Mo ductile iron with V after high temperature oxidation of 50 h



图9 添加铬、钒高硅钼球铁高温氧化50h后氧化EDS能谱

Fig. 9 The corresponding EDS spectra of high Si-Mo ductile iron with Cr and V after high temperature oxidation of 50 h

# 3 结论

(1)在高温氧化过程中,四种合金单位面积的氧化增重量皆随氧化时间的延长而增多。其中,合金的单位面 积氧化增重量和高温氧化平均速率由低到高均依次为添加Cr的高硅钼球铁→普通高硅钼球铁→添加V的高硅钼球铁 →复合添加Cr、V的高硅钼球铁。

(2)四种合金的氧化层与母材基体区之间都存在一个贫碳层,且贫碳层中石墨球的减少情况由轻到重依次为添加Cr的高硅钼球铁→普通高硅钼球铁→添加V的高硅钼球铁→复合添加Cr、V的高硅钼球铁。同时,氧化层厚度由厚到薄依次为复合添加Cr、V的高硅钼球铁860 μm→添加V的高硅钼球铁840 μm→普通高硅钼球铁640 μm→添加Cr的高硅钼球铁600 μm。对比分析发现,单一添加Cr元素对提高高硅钼球铁抗氧化性能的效果最佳。

(3)四种合金在高温氧化过程中,Si、Cr元素分别被氧化形成的SiO<sub>2</sub>薄膜和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜均可较好地阻碍氧原子的侵入,而V元素的添加则会削弱Cr元素的抗氧化性能。



#### 参考文献:

- [1] 于海侠,杨云龙,曹占义,等.汽车排气歧管用耐热球墨铸铁的抗氧化性研究 [J]. 热加工工艺, 2014,43(8):43-45,49.
- [2] 哈胜男,任颂赞,谢春生,等.高硅钼球铁排气歧管高温氧化开裂原因分析 [J].金属热处理,2009,34(2):99-102.
- [3] 夏兰廷,李晓琴,韦华.汽车发动机排气岐管的优良材质-高硅钼球墨铸铁 [J].太原重型机械学院学报,2000,21(4):279-282, 288
- [4] KIM B, LEE S B, LEE E. Effect of a fastener hole design of inlet flanges on the durability of the exhaust manifold for a turbo-diesel engine [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D Journal of Automobile Engineering, 2007, 221 (3): 327–333.
- [5] 崔晓鹏,刘海峰,王成刚,等.汽车用排气歧管材料的应用现状及发展方向 [J].铸造,2008,57(10):1001-1004.
- [6] 郭全领,吴大春,庞争群,铸态耐热球墨铸铁排气歧管的研发[J].金属加工(热加工),2011,13(5):21-25.
- [7] 钱坤才,高顺,范建华.铬、钒对中硅钼球铁组织和力学性能的影响[J].铸造,2014,63(12):1250-1253.
- [8] SERTUCHA J, LACAZE J, SERRALLACH J, et al. Effect of alloying on mechanical properties of as cast ferritic nodular cast irons [J]. Materials Science and Technology, 2012, 28 (2): 184–191.
- [9] 于思荣,朱先勇,高乾,等.合金元素对球墨铸铁抗高温氧化性能的影响[J].现代铸铁,2010,30(3):42-45.
- [10] BARIN I, KNACKE O. Thermochemical properties of inorganic substances [M]. Dusseldorf: Springer-Verlag, Berlin-Verlag Stahleisen, 1973.
- [11] 陆文华,李隆盛,黄良余.铸造合金及其熔炼 [M].北京:机械工业出版社,2002.
- [12] 李秀真,刘太强,于化顺,等. 耐热铸铁的氧化与脱碳 [J]. 山东工业大学学报, 1996, 26 (2): 155-160.

# Effects of Vanadium and Chromium Elements on Oxidation Resistance of High Si-Mo Ductile Iron

HAN Fei<sup>1</sup>, XU Jin-feng<sup>1</sup>, WU Xiao-ming<sup>1</sup>, ZHU Ming<sup>2</sup>, GAO Jun<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, Shaanxi, China; 2. Jiangsu Pump Duowei Co., Ltd., Dafeng 224115, Jiangsu, China)

#### Abstract:

The effect of single addition and compound addition of chromium and vanadium on the oxidation resistance of high-silicon-molybdenum ductile iron was studied by the weight gain method. The results showed an increase in the gained weight per unit area with the prolongation of exposure time of alloy during the process of high temperature oxidation. This is because  $SiO_2$  film and  $Cr_2O_3$  film formed due to the oxidation of Si and Cr elements were good barriers to the invasion of oxidizing gas. However, the addition of V element weakened the oxidation resistance of Cr element. At the same time, there was a poor-carbon layer between the oxide layer and the base material matrix area of the alloy. The comparative analysis shows that the single addition of Cr element is the best to improve the oxidation resistance of high-silicon-molybdenum ductile iron.

#### Key words:

high Si-Mo ductile iron; chromium; vanadium; oxidation resistance