

## 腐蚀与防护

定向凝固 Fe-18%Cr-3%B-Si 合金组织  
及高温抗氧化性能王天元<sup>1</sup>, 马胜超<sup>2</sup>, 程霜<sup>1</sup>, 陈翰韬<sup>1</sup>, 吕萍<sup>1</sup>,  
王嘉琪<sup>1</sup>, 邢建东<sup>1</sup>, 马胜强<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, 西安 710049;  
2.中航工业陕西航空电气有限责任公司, 陕西 兴平 713165)

**摘要:** **目的** 研究 Si 对 Fe-18%Cr-3%B 合金高温抗氧化性能的影响, 并开发新型抗氧化轧辊材料。**方法** 采用定向凝固技术制备出 Si 质量分数分别为 0.0%、1.0%、2.0%、3.0% 的 Fe-Cr-B 定向凝固合金, 并用增重法表征合金的氧化动力学, 通过 SEM、XRD 等手段分析定向合金氧化膜表面和截面形貌、结构和物相组成, 并评价 Si 对定向合金抗氧化性能的作用。**结果** Si 的加入明显细化了定向凝固 Fe-Cr-B 合金的组织, 有利于合金中硬质相  $M_2B$  硼化物的定向生长。氧化结果表明, 经 800 °C 氧化 100 h 后, Si 的加入可使合金氧化速率从 0.052 28 g/(m<sup>2</sup>·h) 降至 0.009 28 g/(m<sup>2</sup>·h), 抗氧化性能提升 5 倍以上。Si 的加入使定向合金表面氧化膜变得光滑平整、致密连续且无开裂和剥落。表面膜结构分析表明, 该定向合金氧化膜从合金基体到表面依次为  $Cr_2O_3$ 、 $FeCr_2O_4$ 、 $Fe_3O_4$  尖晶石和最外层的  $Fe_2O_3$  复合氧化物, 而 Si 的加入促进了最内层  $SiO_2$  氧化膜的形成, 该层呈连续曲折形态存在于定向合金与  $Cr_2O_3$  的界面。同时, 定向合金中取向排列的  $M_2B$  硬质相与内氧化层  $SiO_2$  呈现出“嵌入式”的嵌合界面, 改变了界面结合形态和内界面结构, 显著提高了复合氧化膜与定向合金界面的附着力。定向合金的氧化过程中, 相对粗大的初生硼化物失效主要源于初生硼化物的剥落与氧内扩散诱致  $M_2B$  开裂。**结论** Si 显著提高定向 Fe-Cr-B 合金的抗氧化性, 主要机制为 Si 促进内氧化层  $SiO_2$  的形成, 并导致“互嵌入式”的  $SiO_2/M_2B$  双向嵌合界面结构的产生, 这种氧化膜/合金界面“取向性互嵌型钉扎膜结构”可有效提高膜基界面附着力。

**关键词:** Fe-Cr-B 合金; 定向凝固; 界面形貌; 钉扎结构; 内氧化; 硼化物**中图分类号:** TG132.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)11-0270-09**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.11.028Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of  
Directionally Solidified Fe-18wt.%Cr-3wt.%B-Si AlloyWANG Tian-yuan<sup>1</sup>, MA Sheng-chao<sup>2</sup>, CHENG Shuang<sup>1</sup>, CHEN Han-tao<sup>1</sup>, LYU Ping<sup>1</sup>,

收稿日期: 2021-01-08; 修订日期: 2021-05-12

Received: 2021-01-08; Revised: 2021-05-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51771143, 52071254); 省级大学生创新创业项目资助 (SJ202010698167)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51771143, 52071254) and Provincial College Student Innovation and Entrepreneurship Project (SJ202010698167)

作者简介: 王天元 (1996—), 男, 硕士生, 主要研究方向为合金高温氧化与腐蚀。

Biography: WANG Tian-yuan (1996—), Male, Master, Research focus: high temperature oxidation and corrosion of alloys.

通讯作者: 马胜强 (1982—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为抗氧化合金设计、表面防护技术。

Corresponding author: MA Sheng-qiang (1982—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: anti-oxidation alloy design, surface protection technology.

引文格式: 王天元, 马胜超, 程霜, 等. 定向凝固 Fe-18%Cr-3%B-Si 合金组织及高温抗氧化性能[J]. 表面技术, 2021, 50(11): 270-278.

WANG Tian-yuan, MA Sheng-chao, CHENG Shuang, et al. Microstructure and high temperature oxidation resistance of directionally solidified Fe-18wt.%Cr-3wt.%B-Si alloy[J]. Surface technology, 2021, 50(11): 270-278.

WANG Jia-qi<sup>1</sup>, XING Jian-dong<sup>1</sup>, MA Sheng-qiang<sup>1</sup>

(1.State Key Laboratory for Mechanical Behaviour of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2.Avic Shaanxi Aero Electric Co., Ltd., Xingping 713165, China)

**ABSTRACT:** The aims is to study the effect of Si on the high temperature oxidation resistance of Fe-18wt.%Cr-3wt.%B alloy and develop a new type oxidation-resistant roll material. Fe-Cr-B directional solidification alloys with Si content of 0.0wt.%, 1.0wt.%, 2.0wt.%, and 3.0wt.% were prepared by directional solidification technology and the oxidation kinetics of the alloys were characterized by the weight gain method. Analyze the surface and cross-sectional morphology, structure and phase composition of the oriented alloy oxide film by means of SEM, XRD and other means and evaluate the effect of Si on the oxidation resistance of the oriented alloy. The addition of Si significantly refines the structure of the directionally solidified Fe-Cr-B alloy, which is beneficial to the directional growth of the hard phase  $M_2B$  boride in the alloy. The oxidation results show that the addition of Si can reduce the oxidation rate of the alloy from 0.052 28 g/(m<sup>2</sup>·h) to 0.009 28 g/(m<sup>2</sup>·h) after being oxidized at 800 °C for 100 h, and the oxidation resistance is increased by more than 5 times. The addition of Si makes the surface oxide film of the oriented alloy smooth, compact and continuous without cracking and peeling. The analysis of the surface film structure shows that the oriented alloy oxide film is composed of  $Cr_2O_3$ ,  $FeCr_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$  spinel and the outermost  $Fe_2O_3$  composite oxide from the alloy matrix to the surface. The addition of Si promotes the formation of the innermost  $SiO_2$  oxide film. The layer is in a continuous tortuous form at the interface between the oriented alloy and  $Cr_2O_3$ . At the same time, the oriented  $M_2B$  hard phase and the internal oxide layer  $SiO_2$  in the oriented alloy present an “embedded” intercalation interface, which changes the interface bonding morphology and internal interface structure, and significantly improves the adhesion between the composite oxide film and the oriented alloy interface force. The failure of relatively coarse primary borides in the oxidation process of oriented alloys is mainly caused by the spalling of primary borides and the internal diffusion of oxygen inducing  $M_2B$  cracking. Si significantly improves the oxidation resistance of the oriented Fe-Cr-B alloy. The main mechanism is that Si promotes the formation of the internal oxide layer  $SiO_2$  and leads to the production of the “inter-embedded”  $SiO_2/M_2B$  bidirectional intercalation structure. This film/alloy interface which is composed by “oriented inter-embedded pinned film structure” can effectively improve the adhesion of the film/matrix interface.

**KEY WORDS:** Fe-Cr-B alloy; directionally solidified; interface morphology; pinning structure; internal oxidation; boride

高速钢及工具钢是一种重要的耐磨合金, 由于其具有高耐磨、高红硬性及抗热疲劳和氧化性能, 广泛应用于航空、航天、能源、冶金和石化等领域的工业生产中(如高端轴承、关键模具、热作工具及冶金轧辊等)。但此类材料消耗量巨大, 易造成资源和能源浪费。因此, 长寿命、高硬韧性、低成本及优异的抗氧化性和抗热疲劳性能的先进合金是未来轧辊材质的发展方向。

研究表明<sup>[1-4]</sup>, 在高速钢及工具钢基础上开发出的 Fe-Cr-B 合金, 用廉价的硼替代昂贵的 W、Mo、Cr、V 合金元素, 来获得大量均匀弥散分布的高硬度硼化物, 形成了  $M_3(B,C)$ 、 $M_{23}(B,C)_6$ 、 $M_2(B,C)$  等多类型的复杂多相结构硼碳化合物。Fe-Cr-B 合金由具有高热稳定性的硼化物及富含一定量合金元素(Cr、Si 等)的韧性基体构成, 其抗氧化性明显高于 M2 高速钢 2 个数量级<sup>[5]</sup>。目前, 有关合金元素对 Fe-Cr-B 合金的力学性能和抗氧化性能的影响及其组织结构变化规律了解并不十分清楚。此外, Si 的加入有利于钢表面保护性氧化膜的形成, 可提高其与基体间的附着力<sup>[5-8]</sup>, 但涉及 Si 对 Fe-Cr-B 合金的高温抗氧化作用机理及氧化膜的形成规律的研究较少。实际上,

Fe-Cr-B 合金在高温氧化过程中, 由于鱼骨状或者块状硼化物的存在<sup>[9]</sup>, 导致表面形成的氧化膜容易在力、热交替损伤下出现剥落和开裂, 究其原因是表面膜与合金母体的界面结合不良所致。研究表明, 采用定向技术获得柱状晶, 对合金的氧化性能和电化学性能有显著影响<sup>[10]</sup>。因此, 本论文通过在 Fe-18wt.%Cr-3wt.%B 合金中添加一定量的 Si, 并采用定向凝固获得柱状结构组织, 探究 Si 元素的内氧化作用以及柱状晶对合金抗氧化性能的影响, 为工业生产和理论研究奠定基础。

## 1 试验

### 1.1 材料

试验用钢以工业纯铁、低碳铬铁、硼铁、硅铁和纯铝等为原料, 在额定熔化量为 10 kg 的真空感应炉中熔炼, 采用自制 S 型流道高压水冷铜模-底部冷铁单向散热强激冷定向装置(流道内径 35 mm), 浇注 10 kg 的 Y-型铸锭, 如图 1 所示。试验材料的名义化学成分如表 1 所示。

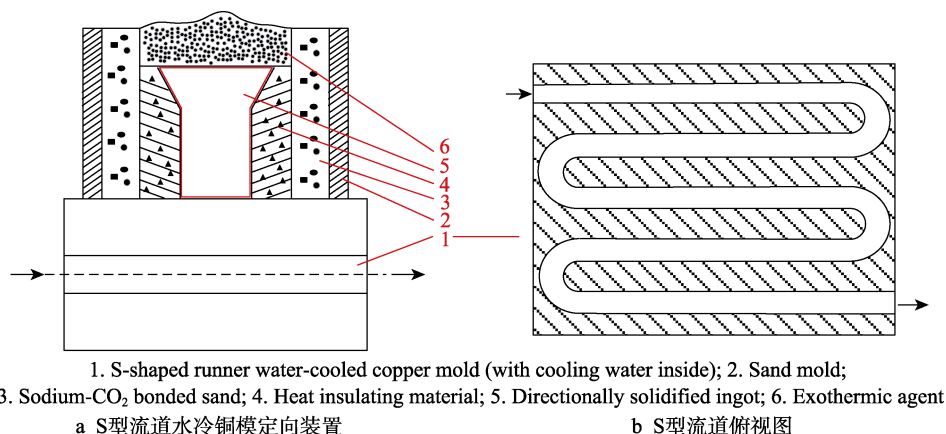


图1 定向凝固装置设计图

Fig.1 Design diagram of directional solidification equipment: a) S-shaped runner water-cooled copper mold orientation device; b) top view of S-shaped runner

表1 试验材料的名义化学成分  
Tab.1 Nominal chemical composition of test material  
wt. %

Sample	Si	Cr	B	C	Fe
0Si	0.0	18.0	3.0	0.2	Bal.
1Si	1.0	18.0	3.0	0.2	Bal.
2Si	2.0	18.0	3.0	0.2	Bal.
3Si	3.0	18.0	3.0	0.2	Bal.

## 1.2 方法

铸锭充分打磨后,用线切割机把铸锭样品切割为尺寸均为 20 mm×10 mm×4 mm 的试样。对所有试样每个面去除氧化皮,经磨床打磨后机械抛光,再采用无水酒精进行清洗,并预先用千分尺测出试样的长宽高,计算出其表面积,最后放入干燥箱进行充分烘干。高温抗氧化性能试验在 CR-ZQ 高温真空气氛炉中进行,恒温氧化温度为 800 ℃,氧化时间分别为 20、40、60、80、100 h。在氧化过程中,试样斜放在洁净的陶瓷坩埚内,且为了与空气充分接触,在氧化结束随炉冷却时加上坩埚盖,防止降温阶段试样表面氧化皮可能开裂迸溅,引起测量误差。氧化速率表征采用增重法,用精度为 0.01 mg 的电子天平多次称量并取平均值,计算获得单位面积氧化增量及平均氧化速率,以 HB5258-2000 标准评定试样抗氧化性能。

## 2 结果及讨论

### 2.1 铸态组织

图2和图3分别是不同硅含量下 Fe-Cr-B 合金的铸态组织及 XRD 结果。结果表明,不添加硅的合金由 (Fe-Cr) 固溶体、杆状共晶 M<sub>2</sub>B、少量杆状及四角状初生硼化物组成,柱状硼化物定向效果良好,组织为马氏体、少量珠光体和定向分布的共晶和初生硼

化物组成。1%Si 的加入使马氏体基体逐渐转变为铁素体,杆状初生硼化物显著细化,数量有所减少。同时 Si 的进一步加入促使合金中共晶硼化物取向性更加明显。这些结果表明,作为非硼化物形成元素, Si 在凝固过程中富集在初生相硼化物周围并抑制其横向生长,促使其沿优先生长面(即(002)面的[002]方向)生长,并造成初生硼化物小晶面向的生长前沿成分过冷,进而细化并促使其取向性生长。从图2可以明显看出, Si 细化合金组织,并促使硼化物规则地定向排布,随 Si 含量的增加,层片状分布的 M<sub>2</sub>B 杆状硼化物平均间距明显降低,并在 2%Si 时最小。从图3的 XRD 结果还可推知,随着 Si 含量提高,固溶于 γ-Fe 中的 Si 量增加,对基体中的 C 原子起到排斥作用。因此,扩散到 α-Fe 晶界处的 C 原子数量增多,沿 α-Fe 晶界生长的硼碳化物从骨架状和网状转变为离散的杆状和纤维状<sup>[11]</sup>。显然, Si 强烈地影响合金的定向效果,并可能偏聚在合金中的 α-Fe/硼化物相界面处。随着 Si 含量的增加,合金中亮白色铁素体区域增多,依附在初生相硼化物附近生长的共晶硼化物增多。而加入了 2%Si 的合金的 M<sub>2</sub>B 杆状共晶硼化物平均厚度从约 10 μm 下降到 2 μm 以内,表现出明显的细化作用。

### 2.2 恒温氧化动力学

大气气氛下的合金在 800 ℃中的恒温氧化动力学曲线如图4所示。由曲线可以推测,对于 0%Si 和 1%Si 合金,当合金在氧化初期时,氧化膜形成较快,而在后续阶段,氧化膜的增长逐渐稳定,形成了如图4所示的抛物线规律(见图4中 0%Si 和 1%Si 曲线)。当合金中硅含量超过 1%Si 后,定向合金除了保持原来特有的定向组织特征外,硅元素的固溶量和组织细化作用使得其内氧化特征逐渐凸显,因而合金在初始氧化阶段,总体的氧化增量十分缓慢,基本处于低速率的线增长特点(如 20 h 氧化前)。随着氧化增量的增加,逐渐地形成表面氧化膜,但当表面氧化膜一旦形成后(如氧化 20 h 后),氧化增量较大(如 20~40 h

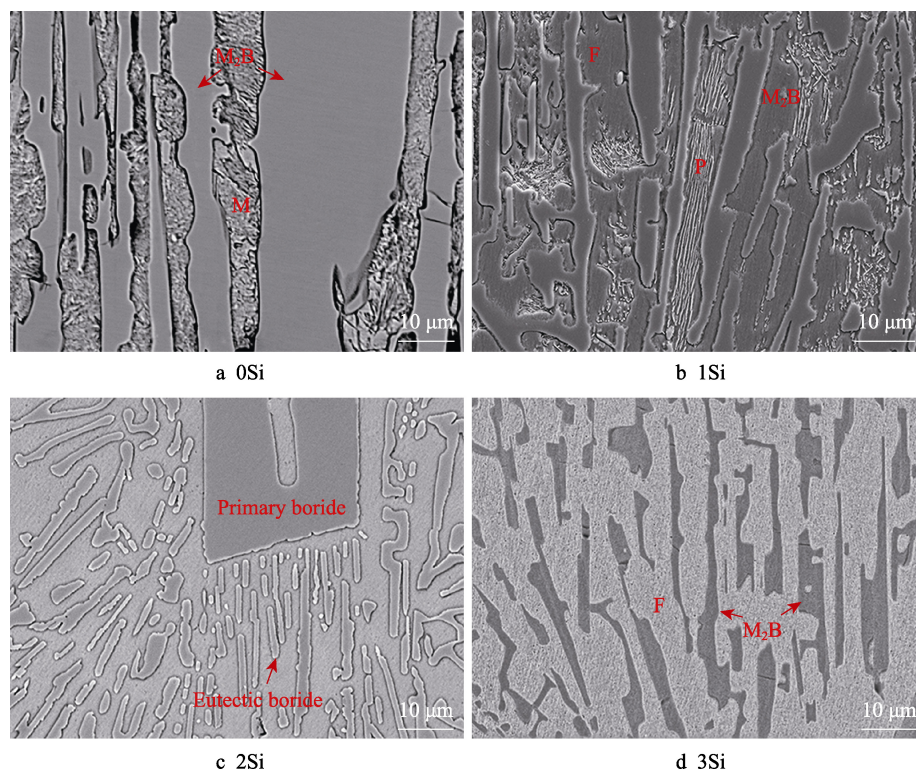


图 2 不同 Si 含量的合金铸态 SEM 图

Fig.2 SEM images of as-cast alloys with different Si content

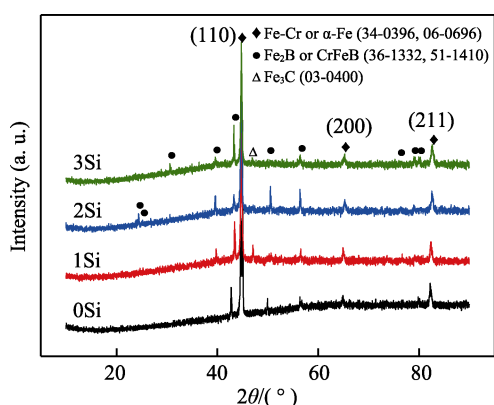


图 3 不同 Si 含量的铸态 Fe-Cr-B 合金 XRD 谱图

Fig.3 XRD spectra of as-cast Fe-Cr-B alloys with different Si contents

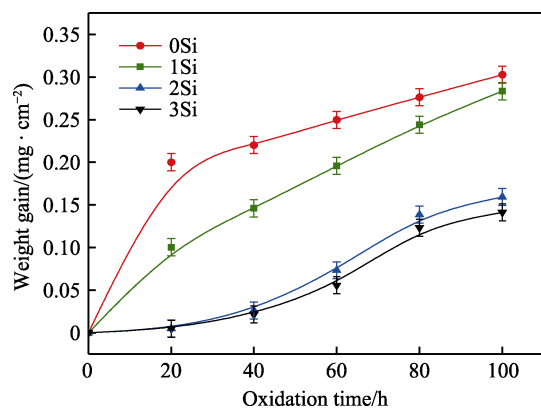


图 4 合金恒温氧化动力学曲线

Fig.4 Alloy isothermal oxidation kinetics curve

之间), 继续氧化时, 氧化增量曲线呈现出抛物线的氧化特征 (如 40 h 后)。随着合金中硅含量的增加, 氧化速度明显降低。在添加了 1%Si 后, 合金平均单位面积氧化增量有所下降, 而加入 2%~3% 的 Si 后, 合金单位面积氧化增量明显下降。

根据 Wagner 氧化膜理论, 在氧化稳定阶段, 本实验结果的氧化增量近似符合抛物线规律时, 其动力学方程可以表示为<sup>[12-13]</sup>:

$$W^2 = K_p t + C \quad (1)$$

其中,  $W$  是试样单位氧化面积增量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ),  $K_p$  为氧化速率常数,  $t$  为氧化时间 (h),  $C$  为常数。由 Arrhenius 可知, 氧化速率常数与钢种激活能之间满足如下关系:

$$K_p = K_0 \exp \left( \frac{-Q}{RT} \right) \quad (2)$$

式中,  $K_0$  为模型常数,  $Q$  为激活能 ( $\text{kJ}/\text{mol}$ ),  $R$  为气体常数,  $T$  为热力学温度 ( $\text{K}$ )。

在对 4 种不同成分合金的氧化增量数据分别进行拟合后, 可以得到对应的氧化速率常数。再根据公式(2)两边取对数, 将不同合金的  $\ln K_p$  和  $1/T$  进行拟合, 得到氧化激活能  $Q$ 。图 5 是不同成分合金在  $800^\circ\text{C}$  下恒温氧化动力学拟合曲线, 氧化速率常数见表 2。可以看出, 4 种成分合金氧化速率常数大小为  $K_{1\text{Si}} > K_{0\text{Si}} > K_{2\text{Si}} > K_{3\text{Si}}$ , 这说明 Si 含量对提高合金抗氧化性能并不是不断促进的, 而是存在最佳的 Si 含量。由结果可知, Si 质量分数为 3% 时, 氧化速率常数最小,



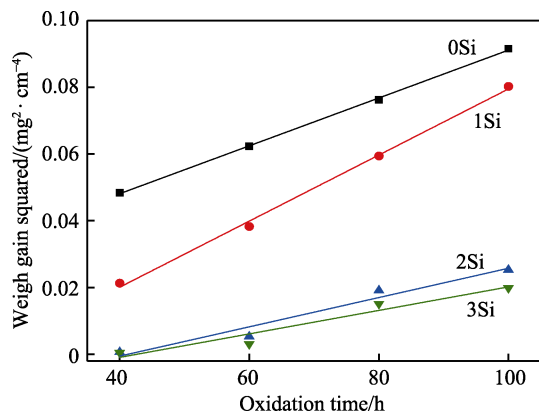


图5 不同Si含量Fe-18Cr-3B合金在800℃中的恒温氧化动力学拟合曲线

Fig.5 Isothermal oxidation kinetics fitting curve of Fe-18Cr-3B alloy with different Si contents at 800 °C

表2 不同Si含量合金800℃下的氧化速率常数

Tab.2 Oxidation rate constant of alloys with different Si contents at 800 °C

Si contents /wt. %	$y^2=at+b$		$K_p$ /( $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$R^2$
	$a$	$b$		
0	$7.17 \times 10^{-4}$	0.0194	$7.17 \times 10^{-4}$	0.99
1	$9.90 \times 10^{-4}$	-0.0195	$9.90 \times 10^{-4}$	0.99
2	$4.39 \times 10^{-4}$	-0.0181	$4.39 \times 10^{-4}$	0.96
3	$3.52 \times 10^{-4}$	-0.0150	$3.52 \times 10^{-4}$	0.94

抗氧化性能最佳,其次是2%Si,而0%、1%Si合金的氧化速率较大。

可以推断,Si的加入一方面具有细化组织中硼化物的作用,促进合金抗氧化性能的提升;另一方面,Si不仅主要固溶到基体中,提高基体的抗氧化性能,

而且Si在基体中的固溶也直接导致基体组织从马氏体基体向珠光体+马氏体+铁素体以及最终单一的铁素体基体转变,这也导致基体抗氧化性能的改变。此外,固溶的Si元素也可能直接参与了合金的氧化过程,生成含Si的保护性氧化物,这些都会促进合金抗氧化性能的提高,进而协同改变合金的氧化速率常数。

## 2.3 Si对恒温氧化100 h后合金的表面形貌影响

结合图6可以看出,在恒温氧化100 h后,未添加Si的合金氧化表面出现少量隆起的瘤状氧化物,氧化表面局部出现起皱剥落,氧化膜表面较为粗糙、起伏。这些结果表明,试样表面的氧化膜结构不均匀,不同区域的氧化呈现出过度氧化现象,其抗氧化性较差(如图6a)。可以看出,加入Si后,合金氧化表面变得光滑平整,瘤状氧化区特征基本消失,氧化膜表面呈现出轻度均匀氧化特征(如图6b)。与此同时,观察发现,在合金的基体和硼化物界面处,出现了一些沿 $\alpha/\text{M}_2\text{B}$ 相界氧化的现象,这表明,此时的合金氧化可能在晶界及相界处氧化较为严重,尤其在初生硼化物相与基体间形成长条状氧化带(如图6c、图6d所示)。

图7是2%Si合金在不同氧化时间下氧化后的表面XRD测试结果。由于氧化膜整体平均厚度均在50  $\mu\text{m}$ 以内,因此特征X射线是完全可以检测到氧化层的物相组成的。由XRD衍射结果可知,合金氧化后的氧化层物相主要是 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_{0.6})\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{M}_3\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Si}$ )尖晶石,而且随着氧化时间的增加, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_{0.6})\text{O}_3$ 峰数量增加。这表明,

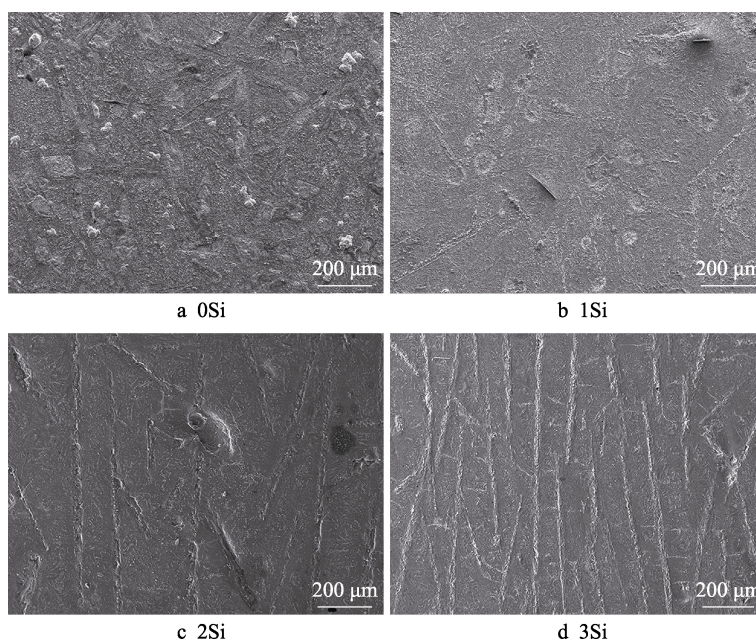


图6 800℃下恒温氧化100 h后合金SEM图

Fig.6 SEM of the alloy after isothermal oxidation at 800 °C for 100 h

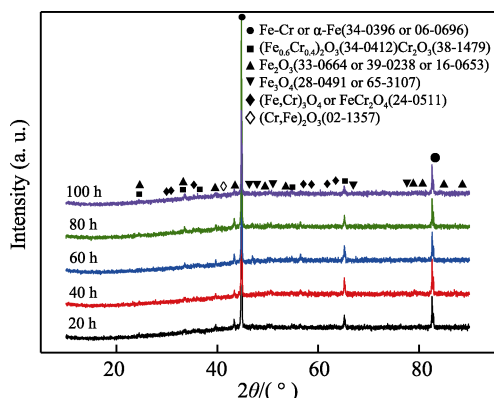


图 7 2%Si 合金恒温氧化后的物相组成

Fig.7 Phase composition of 2%Si alloy after isothermal oxidation

氧化时间的增加促使合金中的 Cr 参与氧化, 形成了保护性的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_{0.6})\text{O}_3$  和  $\text{M}_3\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Si}$ ) 尖晶石等富铬氧化物。由于合金中加入了 18% (质量分数) Cr, 少部分 Cr 固溶到基体中直接参与基体氧化, 而大部分 Cr 置换固溶到  $\text{Fe}_2\text{B}$  硼化物中, 形成  $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$  或  $\text{M}_2\text{B}$  硼化物 (特别是初生  $\text{M}_2\text{B}$  硼化物中固溶大量的

Cr 原子), 这些 Cr 的固溶造成硼化物晶格畸变, 在后续的氧化过程中, Cr 很可能以选择性氧化的形式从固溶体中逸出而进行氧化, 形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  保护性氧化膜。

为了清楚地了解 Si 在合金氧化后的存在形式及分布状态, 选择 3%Si 的合金进行元素分布分析。图 8 是 3%Si 试样氧化后的表面元素分布分析结果。从图 8 可以看出, Si 在基体中分布均匀, 为基体提供了均匀的氧化层, 使基体氧化膜变得平滑, 氧化膜连续致密, 同时, Si 在靠近硼化物的区域呈现明显的浓度增高特征, 表明 Si 很可能偏聚于  $\alpha/\text{M}_2\text{B}$  相界区域。氧化表面的面扫描结果表明, Si 在晶界处明显偏聚, 这很容易促使在相界处形成向内生长的  $\text{SiO}_2$  膜。实际上, 在不添加 Si 时, 初生硼化物周围存在一定程度的氧化, 这主要是初生相 (即  $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ ) 中含有大量的 Cr, 这种畸变的、固溶大量 Cr 的初生硼化物极有可能发生 Cr 的阳离子渗出及优先氧化。随着合金中硅的加入量增多, 硅在硼化物周围偏聚增多, 与氧离子亲和力更强的硅优先氧化, 形成保护性二氧化硅, 抑制了初生硼化物的继续氧化。此外, 硅细化了初生硼化物和共晶组织, 一定程度上也可以抑制合金氧化。

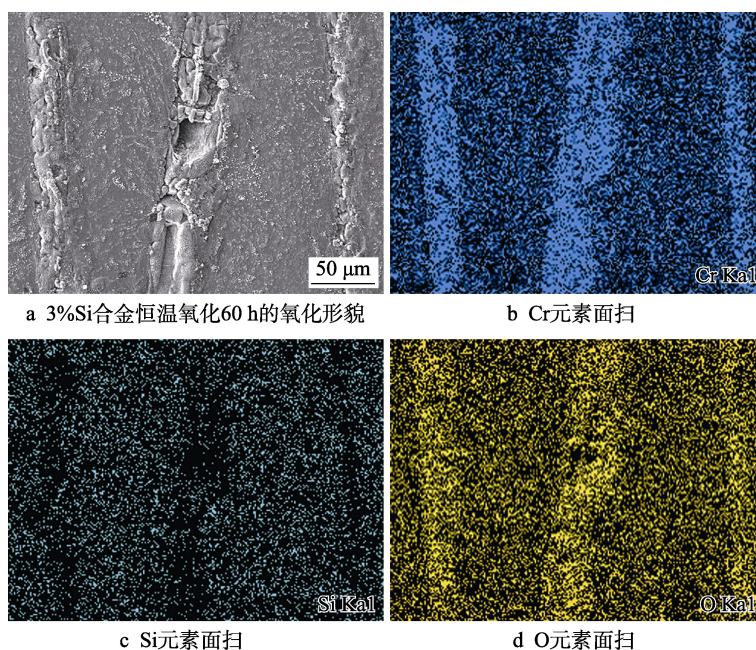


图 8 3%Si 合金恒温氧化 60 h 的氧化膜形貌及 EDS 面扫谱图

Fig.8 The morphology of the oxide film and EDS surface scan spectrum of the 3wt.% Si alloy after isothermal oxidation for 60 h

高温下离子扩散速率的大小顺序为晶界扩散>亚晶界扩散>体扩散<sup>[14]</sup>, 这可以说明有较多的金属离子向晶界处扩散, 从而造成了晶界处氧化更为严重, 而基体氧化均匀平滑。实际上, 在高温 1000 °C 下的复合氧化膜中,  $\text{Si}^{4+}$  拥有极低的自扩散系数 ( $\text{Si}^{4+}$  自扩散系数小于  $1.3 \times 10^{-18}$ , 而  $\text{Cr}^{3+}$  的自扩散系数也仅为  $1 \times 10^{-14}$ , 其余大部分离子自扩散系数均高于  $10^{-14}$  数量级), 可以形成非常稳定的氧化膜, 进而阻止其他阳离子与氧离子 ( $\text{O}^{2-}$  自扩散系数为  $1.3 \times 10^{-18}$ ) 的扩

散反应。同时, Si 元素参与氧化形成的氧化硅颗粒可以充当  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的形核位点, 促进  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜进一步生长, 二者相互促进形成扩散障碍层, 阻碍其他金属阳离子的向外扩散<sup>[15]</sup>。

## 2.4 恒温氧化界面形貌

图 9 是 3%Si 合金恒温氧化 100 h 的截面形貌, 对其中不同氧化区域进行 EPMA 点分析, 各区域不同元素的原子数分数如表 3 所示。由点分析结果可



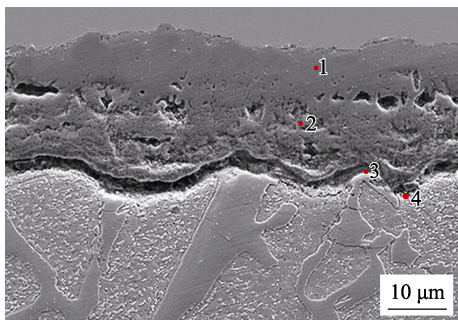


图 9 3%Si 合金恒温氧化 100 h 的截面形貌

Fig.9 Cross-section morphology of 3wt.%Si alloy after isothermal oxidation for 100 h

表 3 3%Si 合金恒温氧化 100 h 的截面 EPMA 点分析  
Tab.3 Cross-section EPMA point analysis of 3wt.%Si alloy after isothermal oxidation for 100 h

Point	at. %					Phase
	O	B	Fe	Cr	Si	
1	57.24	0	39.86	2.13	0.77	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	52.31	0.17	31.62	14.83	1.07	(Fe,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
3	51.15	0.04	9.01	33.49	6.31	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	58.35	0.14	8.61	16.94	15.96	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub>

知, 1 处原子比 Fe : O = 2 : 2.87 ≈ 2 : 3, 氧化膜的结构最上层是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 处原子比 (Fe,Cr) : O = 3 : 3.38 ≈ 3 : 4, 中间主要存在部分 M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); 3 处原子比 Cr : O = 2 : 3.05 ≈ 2 : 3, 界面上层主要是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 处 Si 含量突然增高, 而 Fe 的原子比较低, 可以推断此处是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和部分 SiO<sub>2</sub>。实际上, 氧化膜

的形成是 Gibbs 自由能降低的过程, 由于组元通过选择性氧化优先形成生长速率低的保护性氧化膜, Si<sup>4+</sup> 率先参加了氧化反应, 膜基界面亚表层基体中的 Si 以 Si<sup>4+</sup> 的形式迁移到氧化膜并与基体界面处与 O<sup>2-</sup> 发生反应 (见式(3))。



这种定向效果良好的合金进行氧化时, 内氧化层和柱状硼化物在氧化界面存在一定的协同氧化效果, 有利于表面氧化膜附着力的提高和剥落性能的抑制。在凹凸不平的界面氧化膜形成过程中, 界面前沿部分微凸 M<sub>2</sub>B 硼化物通过与 SiO<sub>2</sub> 氧化膜双向钉扎, 可以增强膜基界面的结合强度, 提高氧化膜的稳定性, 改善合金抗氧化能力<sup>[5]</sup>。在基体附近, Cr 元素含量突然增高, 这说明外部阴离子扩散至界面处时与基体金属元素形成了很薄的氧化层, 合金发生了内氧化, 而界面处 Si 元素增加, 可以判断在界面处生成了一层很薄的 SiO<sub>2</sub> 氧化层, 由于 Si<sup>4+</sup> 的低扩散率, SiO<sub>2</sub> 具有很高的稳定性, 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 一样可以阻碍外部 O<sup>2-</sup> 向内扩散和内部金属离子的向外扩散, 成为保障合金抗氧化性的关键, 这表明阳离子的向外扩散可能参与了氧化膜生长的控制<sup>[16-20]</sup>。

## 2.5 氧化机理

通过本研究结果, 可以认为, Si 对定向凝固 Fe-Cr-B 合金的抗氧化机制为: 氧化过程中离子扩散模型如图 10a 所示。首先, 在氧化初期, 气相氧分子通过范德华力与基体形成物理吸附, 接着氧分子分解

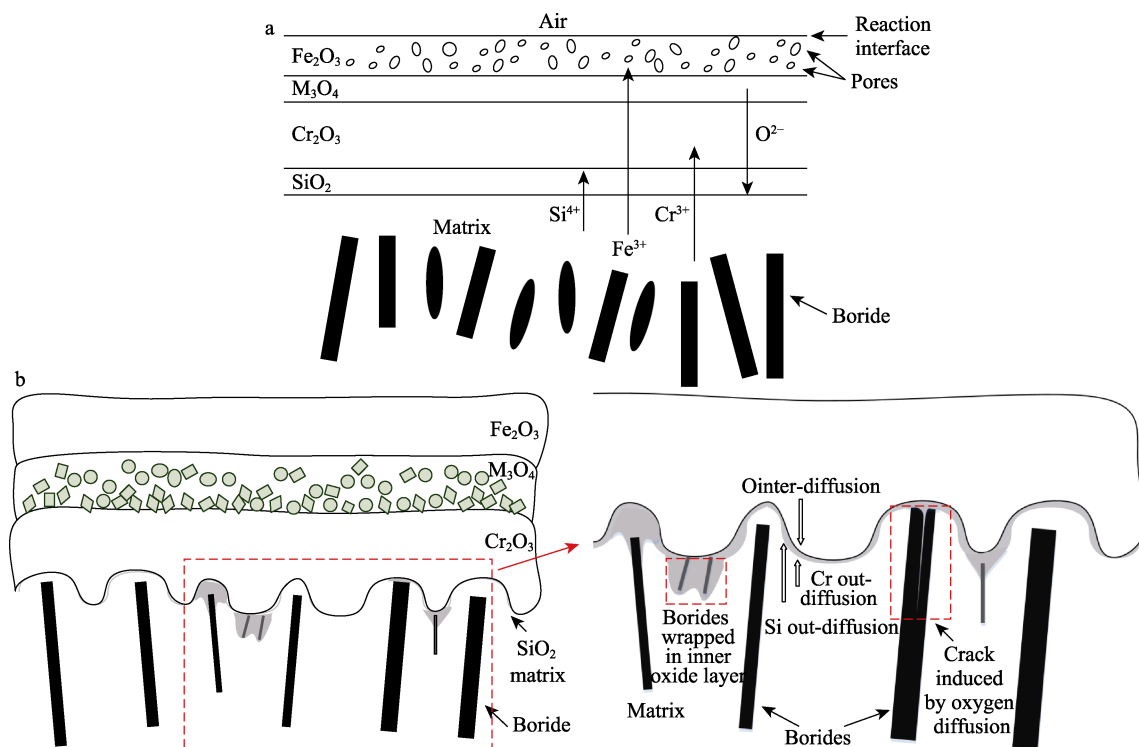


图 10 氧化过程原理图

Fig.10 Schematic diagram of oxidation process

为氧原子, Si、Cr 作为活性元素优先氧化, 形成生长速率低的保护性氧化膜, 这个过程以氧的吸附为主, 是初期氧化动力学曲线呈直线的原因。Cr 主要固溶到  $M_2B$  中, 还有少部分 Cr 参与氧化, 形成保护性  $Cr_2O_3$  氧化膜, Fe 通过  $SiO_2$  和  $Cr_2O_3$  组成的双层氧化膜向外扩散时, 有一部分与  $SiO_2$  和  $Cr_2O_3$  形成了 Fe-Cr 和 Fe-Si 的尖晶石。Si 和 Cr 的优先氧化使得 Fe 和 O 元素的双向扩散受到了阻碍, 所以在中间阶段, 氧化速率会出现明显下降。合金中 Si 含量较少,  $SiO_2$  主要以横向生长为主, 分布于界面,  $Cr_2O_3$  则以  $SiO_2$  作为形核位点, 形成致密连续的氧化层, 离子的扩散将进一步受阻, 所以最终阶段的氧化曲线变得平缓。

另一方面, 如图 10b 所示, Si 通过促进共晶硼化物的定向生长, 在界面前沿的微凸硼化物使氧化膜与基体相互嵌合形成“锁界面”, Si 对初生相的细化减少了因氧扩散导致的硬质相裂纹萌生, 且由于晶界处的晶格缺陷较多, 氧原子沿晶界扩散比在晶粒内部扩散更快, 氧化膜优先沿着硼化物品界处生长, 增强“锁界面”的结构稳定性, 从而提高合金的高温力学性能。

### 3 结论

1) Si 的加入可以细化初生相硼化物, 一定程度上促进初生相及共晶硼化物定向生长。

2) 不同 Si 含量 Fe-18Cr-3B 合金在 800 °C 大气中的恒温氧化稳定阶段近似呈抛物线型, 合金氧化速率常数大小为  $K_{1Si} > K_{0Si} > K_{2Si} > K_{3Si}$ , 在 Si 质量分数达到 3% 时, 合金氧化速率常数最小, 为  $3.52 \times 10^{-4} \text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$ 。

3) 随着 Si 含量的提高, 氧化膜表面变得更加平滑, 基体形貌更加平整, 同时可以改善氧化膜的组织结构, 减少氧化膜变形开裂和脱落。

4) 添加了 Si 的合金发生了内氧化, 形成了  $SiO_2$ , 并连续致密地分布于界面处, 氧化膜与定向硼化物在界面存在良好的协同抗氧化作用, 氧化膜成分主要为  $Fe_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $M_3O_4$  ( $M=Fe, Cr$ ) 尖晶石和少量  $SiO_2$ ,  $SiO_2$  氧化层主要位于  $Cr_2O_3$  和基体界面处, 与基体结合紧密, 抑制了合金氧化。

5) 在结构上, 定向  $M_2B$  由于内氧化被以  $SiO_2$  和  $Cr_2O_3$  为主的氧化物包裹, 有效提高了氧化膜与基体的界面结构强度, 进而提高了高温力学性能。

#### 参考文献:

- [1] GUO Chang-qing, KELLY P M. Modeling of spatial distribution of the eutectic  $M_2B$  borides in Fe-Cr-B cast irons[J]. Journal of materials science, 2004, 39(3): 1109-1111.
- [2] 符寒光, 胡开华. 高硼铸造耐磨合金研究的进展[J]. 现代铸铁, 2005, 25(3): 32-37.
- [3] GUO Chang-qing, KELLY P M. Boron solubility in Fe-Cr-B cast irons[J]. Materials science and engineering: A, 2003, 352(1-2): 40-45.
- [4] 万国力. Fe-Cr-B 系耐磨堆焊合金组织与性能研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2012.
- [5] 吕萍, 高义民, 马胜强, 等. 含硅高硼高速钢高温抗氧化及热震性能研究[J]. 热加工工艺, 2020, 49(6): 40-43.
- [6] LYU Ping, GAO Yi-min, MA Sheng-qiang, et al. Study on high-temperature oxidation resistance and thermal shock resistance of high boron high speed steel containing silicon[J]. Hot working technology, 2020, 49(6): 40-43.
- [7] BECQUERELLE P, HUBERT M, SAVAGE B, et al. Effects of aluminium and silicon on the oxidation resistance of 13%Cr-Ti ferritic stainless steel[J]. Materials science and engineering, 1987, 87: 137-143.
- [8] MOSSER A, SRIVASTAVA S C, CARRIÈRE B. AES study of the segregation behaviour of silicon in high-silicon steel during oxidation[J]. Surface science, 1983, 133(1): L441-L446.
- [9] HSU H W, TSAI W T. High temperature corrosion behavior of siliconized 310 stainless steel[J]. Materials chemistry and physics, 2000, 64(2): 147-155.
- [10] 田野, 符寒光. Fe-Cr-B 耐磨合金研究进展[J]. 中国铸造装备与技术, 2018, 53(3): 5-11.
- [11] TIAN Ye, FU Han-guang. Development of Fe-Cr-B wear-resistant alloys[J]. China foundry machinery & technology, 2018, 53(3): 5-11.
- [12] 马洛宁, 王天佑, 张峥. 短时氧化对定向凝固高温合金不同取向腐蚀性能的影响[J]. 材料工程, 2016, 44(7): 78-87.
- [13] MA Luo-ning, WANG Tian-you, ZHANG Zheng. Influence of short-time oxidation on corrosion properties of directionally solidified superalloys with different orientations[J]. Journal of materials engineering, 2016, 44(7): 78-87.
- [14] 张立成, 龚建勋, 姚惠文. Si 元素对明弧堆焊奥氏体合金组织及耐磨性的影响[J]. 材料保护, 2018, 51(3): 26-30.
- [15] ZHANG Li-cheng, GONG Jian-xun, YAO Hui-wen. Effect of silicon element on microstructure and abrasion resistance of open arc hardfacing austenitic matrix alloys[J]. Materials protection, 2018, 51(3): 26-30.
- [16] WEI L L, CHEN L Q, MA M Y, et al. Oxidation behavior of ferritic stainless steels in simulated automotive exhaust gas containing 5 vol.% water vapor[J]. Materials chemistry and physics, 2018, 205: 508-517.
- [17] BUSCAIL H, MESSKI S E, RIFFARD F, et al. Characterization of the oxides formed at 1000 °C on the AISI



- 316L stainless steel—Role of molybdenum[J]. Materials chemistry and physics, 2008, 111(2-3): 491-496.
- [14] NITTA H, IJIMA Y, TANAKA K, et al. Grain boundary self-diffusion in directionally solidified equiatomic Fe-Co alloy[J]. Materials science and engineering: A, 2004, 382(1-2): 250-256.
- [15] ESLEBEN K, GORR B, CHRIST H J, et al. The effect of Ni and Si additions on the oxidation behaviour of Co-17Re-18Cr alloys[J]. Corrosion science, 2019, 159: 108135.
- [16] DOYCHAK J, SMIALEK J L, MITCHELL T E. Transient oxidation of single-crystal  $\beta$ -NiAl[J]. Metallurgical transactions A, 1989, 20(3): 499-518.
- [17] PINT B A, MARTIN J R, HOBBS L W. The oxidation mechanism of  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales[J]. Solid state ionics, 1995, 78(1-2): 99-107.
- [18] RYBICKI G C, SMIALEK J L. Effect of the  $\theta$ - $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation on the oxidation behavior of  $\beta$ -NiAl+Zr[J]. Oxidation of metals, 1989, 31(3-4): 275-304.
- [19] TOLPYGO V K, CLARKE D R. Microstructural study of the theta-alpha transformation in alumina scales formed on nickel-aluminides[J]. Materials at high temperatures, 2000, 17(1): 59-70.
- [20] ZHAO Chun-shan, ZHOU Yu-hua, ZOU Zhong-hua, et al. Effect of alloyed Lu, Hf and Cr on the oxidation and spallation behavior of NiAl[J]. Corrosion science, 2017, 126: 334-343.

(上接第 217 页)

- [22] CHIH A, ANSÓN-CASAOS A, PUÉRTOLAS J A. Frictional and mechanical behaviour of graphene/UHMWPE composite coatings[J]. Tribology international, 2017, 116: 295-302.
- [23] ZHAO Jun, MAO Jun-yuan, LI Ying-ru, et al. Friction-induced nano-structural evolution of graphene as a lubrication additive[J]. Applied surface science, 2018, 434: 21-27.
- [24] 窦宝捷, 付英奎, 高秀磊, 等. 氟化石墨烯对环氧树脂涂层耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 241-248.
- DOU Bao-jie, FU Ying-kui, GAO Xiu-lei, et al. Effect of fluorographene on corrosion resistance of epoxy resin coating[J]. Surface technology, 2020, 49(8): 241-248.
- [25] RASHEED A K, KHALID M, RASHMI W, et al. Graphene based nanofluids and nanolubricants - Review of recent developments[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2016, 63: 346-362.
- [26] JIA Zheng-feng, PANG Xian-juan, LI Huai-yong, et al. Synthesis and wear behavior of oleic acid capped calcium borate/graphene oxide composites[J]. Tribology international, 2015, 90: 240-247.

(上接第 232 页)

- [17] WU Yan-ping, LI Zheng-yang, YANG Wen-jin, et al. Fretting wear behavior of Ti/TiN multilayer film on uranium surface under various displacement amplitudes[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(8): 1593-1601.
- [18] 古柏林, 刘捍卫, 朱旻昊, 等. TiN/Ti 复合涂层高温微动磨损特性研究[J]. 中国表面工程, 2010, 23(3): 89-94.
- GU Bai-lin, LIU Han-wei, ZHU Min-hao, et al. Fretting wear behavior of TiN/Ti composites formed at elevated temperature[J]. China surface engineering, 2010, 23(3): 89-94.
- [19] 黄丽满, 张亚龙, 屈盛官, 等. 25CrNi2MoV 钢的微动磨损性能[J]. 机械工程材料, 2020, 44(3): 36-41.
- HUANG Li-man, ZHANG Ya-long, QU Sheng-guan, et al. Fretting wear property of 25CrNi2MoV steel[J]. Materials for mechanical engineering, 2020, 44(3): 36-41.
- [20] XU Run-zhou, QIN Hong-ling, ZHAI Wen-zheng, et al. Comparative study on aromatic thermosetting co-polyester (ATSP) coating and nickel-aluminum bronze on under torsional fretting wear[J]. Wear, 2020, 454-455: 203290.