

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180116002

Fe-Al-Cr 合金在含锌蒸汽的低氧压中预氧化后的表面形貌

严靖钰¹, 刘 亚^{1,2}, 吴长军¹, 彭浩平¹, 涂 浩¹, 苏旭平^{1,2}

(1. 常州大学 江苏省材料表面科学与技术重点实验室, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 江苏 常州 213164)

摘 要: 在 900、950 和 1 000 °C 含 Zn 蒸汽的低氧压下对 4 种 Fe-Al-Cr 合金进行了预氧化实验, 时间为 1~5 h。Zn/ZnO 粉末加热后提供的氧压在 10^{-21} ~ 10^{-18} MPa 之间。结果表明: 经 1 000 °C 预氧化 1 h, Fe-1.2Al-2Cr 合金表面的组织是 $\text{ZnM}_2\text{O}_4(\text{M}: \text{Al}+\text{Cr})+\text{ZnO}+\alpha\text{-Fe}$, Fe-2Al-3Cr 及 Fe-3Al-4Cr 合金的表面组织是 $\text{ZnM}_2\text{O}_4+\alpha\text{-Fe}$, Fe-3Al-6Cr 合金的组织是 $\text{ZnM}_2\text{O}_4+\text{M}_2\text{O}_3$ 。合金中随 Al、Cr 元素少量的增加, 表面氧化物增加, 其中的 Al 含量快速增加; 表面褶皱程度降低, 突出的 $\alpha\text{-Fe}$ 相数量减少, 向圆粒状转变。延长预氧化时间与提高预氧化温度都可以使表层的 $\alpha\text{-Fe}$ 相减少, 氧化物面积增加。Zn 在试样表面分布均匀, 会渗入 $\alpha\text{-Fe}$ 相, 会与表层的铝铬氧化物反应生成 ZnM_2O_4 相。

关键词: 预氧化; Fe-Al-Cr 合金; 氧化薄膜

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)03-0027-09

Surface Morphology of Fe-Al-Cr Alloy Pre-oxidized Under Low Oxygen Pressure with Zinc Vapor

YAN Jing-yu¹, LIU Ya^{1,2}, WU Chang-jun¹, PENG Hao-ping¹, TU Hao¹, SU Xu-ping^{1,2}

(1. Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu; 2. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu)

Abstract: Pre-oxidation of four Fe-Al-Cr alloys under low oxygen pressures with zinc vapor at 900, 950 and 1 000 °C for 1 h to 5 h was performed. The samples were pre-oxidized in Zn/ZnO Rhines packs. The packs produce oxygen pressures from 10^{-21} MPa to 10^{-18} MPa. The results show that the phases formed on surface are $\text{ZnM}_2\text{O}_4(\text{M}: \text{Al}+\text{Cr})+\text{ZnO}+\alpha\text{-Fe}$ for Fe-1.2Al-2Cr alloy, $\text{ZnM}_2\text{O}_4+\alpha\text{-Fe}$ for Fe-2Al-3Cr and Fe-3Al-4Cr alloys, $\text{ZnM}_2\text{O}_4+\text{M}_2\text{O}_3$ for Fe-3Al-6Cr alloy after pre-oxidation at 1 000 °C for 1 h. With the increase of Al and Cr elements in the alloy, the surface oxides and the Al content in the oxides increase rapidly. Additionally, the degree of surface folds decrease and the number of prominent $\alpha\text{-Fe}$ phases decreases; $\alpha\text{-Fe}$ turns into a round granular. Extending the pre-oxidation time and raising the pre-oxidation temperature can both reduce the surface $\alpha\text{-Fe}$ phase and promoting the growth of oxides area. Zn uniformly distributing on the surface can dissolve in the $\alpha\text{-Fe}$ phase and react with the oxides of aluminum and chromium on the surface layer to form the ZnM_2O_4 spinel.

Keywords: pre-oxidation; Fe-Al-Cr alloy; oxide film

收稿日期: 2018-01-16; 修回日期: 2018-04-09

网络出版日期: 2018-05-09 09:10; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180509.0909.002.html>

通讯作者: 苏旭平 (1961—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 合金热力学及材料设计, 材料表面处理; E-mail: sxping@cczu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51471037, 51671036); 江苏省教育厅高等学校自然科学研究重大项目 (17KJA430001); 江苏省“青蓝工程”

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51471037, 51671036), Major Projects of Natural Science Research of Jiangsu Provincial Department of Education (17KJA430001) and Qing Lan Project of Jiangsu Province

引文格式: 严靖钰, 刘亚, 吴长军, 等. Fe-Al-Cr 合金在含锌蒸汽的低氧压中预氧化后的表面形貌[J]. 中国表面工程, 2018, 31(3): 27-35.

YAN J Y, LIU Y, WU C J, et al. Surface morphology of Fe-Al-Cr alloy pre-oxidized under low oxygen pressure with zinc vapor[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(3): 27-35.

0 引言

金属是广泛应用的材料,通常加入大量合金元素(Cr、Al、Si、Mn、Re)来改善高温抗氧化和常温抗腐蚀性能^[1-3]。在大气中高温加热这些元素将会发生选择性氧化,在表面形成致密的氧化膜而使材料表面受到保护,这也是高温合金抗氧化的本质。但是,为了形成致密的选择性氧化膜,必须加入足够的合金元素,会导致其它性能恶化,也使材料成本上升。在低氧压的条件下,合金元素向表面富集,材料中少量的合金元素就可以形成致密选择性氧化膜,这层膜可有效阻止合金的进一步被腐蚀,对合金元素添加量要求大幅下降,使材料的设计更具有灵活性^[4-5]。如 Fe-Cr 合金,形成完整氧化膜的最低理论含量(质量分数,%)要求为 12%,而实际中由于富铬碳化物的作用,实际要求高于 17%,而在 10^{-22} MPa 氧压下 Fe-9Cr(质量分数,%)合金就可以形成连续氧化膜^[6-7]。利用选择性氧化原理形成的预氧化膜在后续工作环境中还有提高耐蚀性和抑制催化结焦的能力^[8-10],如 Fujio^[8]的研究发现在含 0.3 ppm 氧气的氩气中预氧化 50 h 的马氏体 9Cr(质量分数,%)钢在后续蒸汽氧化中具有更好的耐蚀性。且选择性氧化膜与基体结合优于在空气中形成的氧化膜,更平整、气密性更好^[11-12]。人工制造低氧压通常有 2 种方法,在真空容器中通过金属及其氧化物粉末或向真空容器中通入气体加热,如 H_2 、 H_2O 、 O_2 、 N_2 、 CO_2 和 CO^[13-15]等。选择性氧化又分为内氧化和外氧化,元素的扩散速度快于氧的扩散速度,先扩散至表面的合金元素和氧气发生反应,在表面生成氧化物为外氧化;氧气先到达亚表面层,与钢中的活性合金元素发生反应,在亚表面生成氧化物为内氧化。

目前已有一些 Fe-Cr 与 Fe-Al 合金在低氧压下选择性氧化的研究^[3,16],而关于 Fe-Al-Cr 合金,仍是一些高 Al、Cr 元素的 Fe-Al-Cr 合金在纯氧中的氧化行为和添加其他元素提高高温耐蚀性的研究^[17-18],还有少量关于现有 Fe-Al-Cr 高温合金钢种预氧化后对 KCl 耐蚀性研究^[19],在低氧压下低 Al、Cr 含量的 Fe-Al-Cr 合金的氧化研究很少。文中在低氧压下 Fe-Al-Cr(Cr+Al<10%)合金的选择性氧化行为,通过分析在各种试验参数表层形成的选择性氧化物组织和形成规律,探索在低合金表

面致密全覆盖氧化物涂层,为设计和开发低合金、耐高温、耐腐蚀 Fe-Al-Cr 合金提供参考。

1 试验

所用合金由纯度为 99.99% 的 Fe、Cr、Al 金属粒配制,每份 15 g,设计成分为 Fe-1.2Al-2Cr、Fe-2Al-3Cr、Fe-3Al-4Cr 和 Fe-3Al-6Cr(质量分数,%)。经真空电弧炉熔炼 3 遍后在真空石英管中于 1 000 ℃ 均匀化退火 1 周,之后用电火花线切割将退火后的合金锭切成 1 mm 厚的薄片,分别经过 400、1 000 和 2 000 目(38、13 和 6.5 μm)的砂纸, Al_2O_3 抛光液、清水抛光。最后经丙酮、乙醇超声波震荡洗涤后吹干干燥。

参考 Ellingham 图^[20],选择 Zn/ZnO 粉堆来控制氧压,同时希望部分 Zn 能蒸镀在试样表面,起到阻隔和阴极保护的作用^[21],进一步提高样品的耐蚀性。Zn 和 ZnO 的纯度为 99.99%,研磨均匀后压制成块状,质量比为 1:2.1,可以提供足够的氧压和 Zn 蒸汽。在温度 900、950 和 1 000 ℃ 下,对应的氧压是 $10^{-21.2}$ 、 $10^{-19.7}$ 和 $10^{-18.1}$ MPa,试验时间为 1、2 和 5 h。制膜前将 Zn 和 ZnO 粉堆与合金试样分别放入干净的小坩埚中,然后放入石英管中,粉放置于底端,石英管中部加热使之轻微凹陷,冷却后放置样品,抽真空密封好。其制作过程参考 S Ranganathan^[15]的等压试验,加热后使合金处于 Zn/ZnO 粉堆产生的含 Zn 蒸汽的低氧压中,试样封装示意图如图 1 所示。将此装置竖直放入箱式炉中热处理对应的温度和时间,取出自然冷却至室温后砸碎石英管取出试样。用扫描电镜结合能谱 EDS 分析观察试样表面,经 X 射线衍射确认物相。

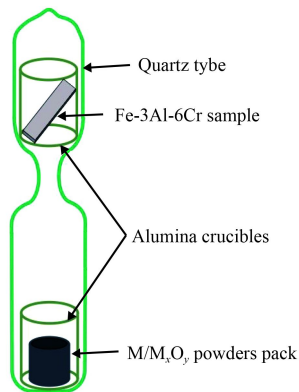


图 1 试样封装示意图

Fig.1 Schematic diagram of sample package

2 结果与讨论

2.1 合金元素对表面氧化产物的影响

运用 Factsage7.0 中的 Phase Diagramm 模块, 以 FSstel 数据库计算了在 1 000 ℃ 富 Fe 角的 Fe-Al-Cr 合金相图, 结果如图 2(a) 所示, 所配 4 种合金成分皆是在 bcc-Fe 相区。经 X 射线衍射分析, 确定是 α -Fe 相。图 2(b) 为 Fe-1.2Al-2Cr 合金退火

处理后的金相组织, 晶粒大小不均匀, 200~500 μm 不等, 均呈等轴状。图 2(b) 中出现的不同晶粒衬度是由晶粒取向差异引起的腐蚀深浅不一所致。由于 Al、Cr 元素作用, Fe-Al-Cr 系铁素体钢晶粒普遍比较粗大, 与大部分铁素体基体相似^[22-23]。

图 3 为 Fe-1.2Al-2Cr、Fe-2Al-3Cr、Fe-3Al-4Cr 和 Fe-3Al-6Cr 合金在 1 000 ℃、 $10^{-18.1}$ MPa 预氧化 1 h 后的表面形貌。表面由两种形貌组成,

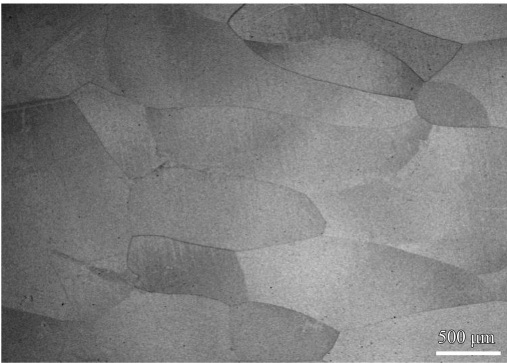
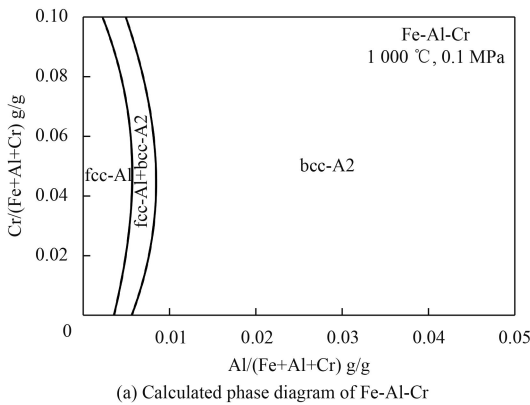


图 2 Fe-Al-Cr 合金的计算相图与退火后金相组织
Fig.2 Calculated phase diagram and microstructure of Fe-Al-Cr alloy after annealing

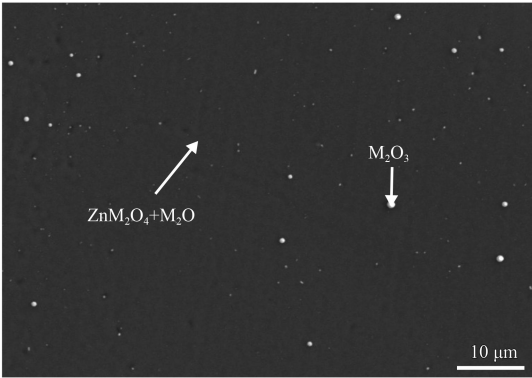
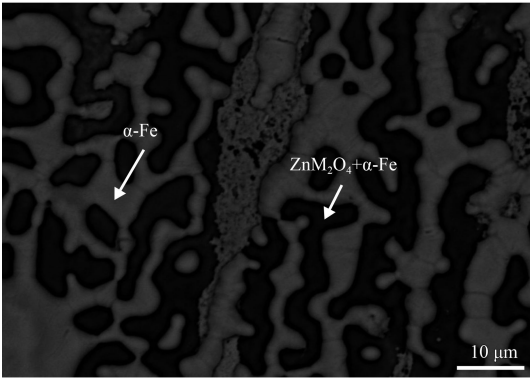
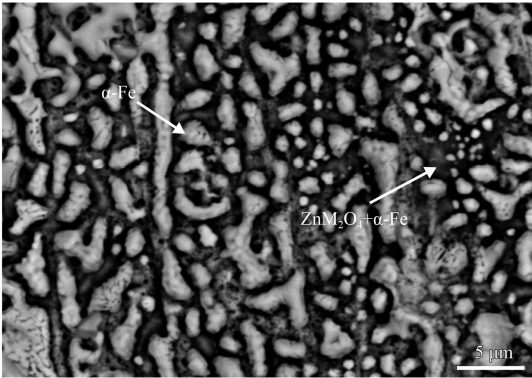
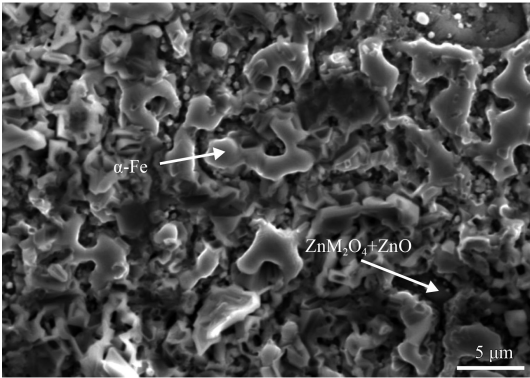


图 3 4 种合金 1 000 ℃ 预氧化 1 h 后的表面氧化物形貌
Fig.3 Surface oxide morphologies of the four alloys pre-oxidized at 1 000 ℃ for 1 h

呈黑色物相上分布有白色相。经 X 射线衍射分析, Fe-1.2Al-2Cr 合金只出现了 α -Fe 的三强峰, 其他氧化物的波峰没有出现。Fe-3Al-6Cr 合金的 X 射线衍射出现了 α -Fe 和氧化物 Al_2O_3 、 ZnM_2O_4 ($\text{M}:\text{Al}+\text{Cr}$, 下同) 的衍射峰, 如图 4 所示。

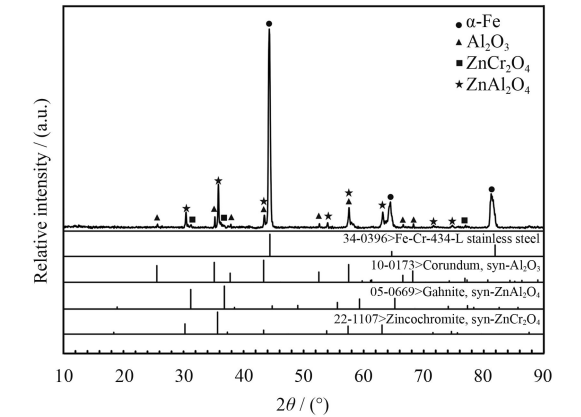


图 4 在 1 000 °C 预氧化 1 h 后的 Fe-3Al-6Cr 合金表层 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of Fe-3Al-6Cr alloy surface pre-oxidized at 1 000 °C for 1 h

表 1 显示了图 3 中各试样组织的元素含量, 前 3 个试样中的白色相主要包含 Fe 和 Zn 元素, 77%~84% Fe, 15%~21% Zn, 根据 Fe-Zn 相图该成分处于 α -Fe 相区内, 应是 α -Fe 相。黑色区域含 O 量很大, 为氧化物。Fe-1.2Al-2Cr 合金表层的氧化物中没有 Al 元素, 根据表 1 中图 3(a) 的成分, 运用 Factsage7.0 中的 Phase Diagramm 模块, 以 FToxid 和 FSstel 数据库对 Fe-Cr-Zn-O₂ 体系进行热力学计算。结合 Fe-1.2Al-2Cr 合金表面黑色氧化物的能谱数据, 计算的初始条件为: 0.1 MPa, 温度 1 000 °C, 氧分压从 10^{-26} MPa 到 10^{-10} MPa, Cr 含量从 0 到 0.35, Fe 含量为固定值 0.43。计算结果如图 5 所示, 图中虚线为 ZnO 和 Zn 蒸汽共存的氧压。在试验氧压条件下, Fe-1.2Al-2Cr 合金表面处于 $\text{Fe}(\text{bcc})+\text{ZnCr}_2\text{O}_4+\text{ZnO}$ 相区内, ZnCr_2O_4 可以稳定存在, ZnO 在合金表面可以形成, Fe 不会氧化。虽然 Cr_2O_3 在此氧压下可以形成, 但在 ZnO 存在的条件下, 温度高于 700 °C

表 1 在 1 000 °C 预氧化 1 h 后 4 种合金表面组织的能谱元素分析

Table 1 EDS element analysis of the phases on the four alloys pre-oxidized at 1 000 °C for 1 h							(a / %)
Alloy	Area	Phases	O	Al	Cr	Fe	Zn
Fe-1.2Al-2Cr	White	α -Fe		0	2.0	83.3	14.7
	Dark	$\text{ZnM}_2\text{O}_4+\text{ZnO}+\alpha$ -Fe	42.2	0.1	18.8	24.9	14.0
Fe-2Al-3Cr	White	α -Fe		0.2	1.5	77.6	20.6
	Dark	$\text{ZnM}_2\text{O}_4+\alpha$ -Fe	48.4	14.6	8.4	17.3	12.1
Fe-3Al-4Cr	White	α -Fe		0.3	0	81.9	17.8
	Dark	$\text{ZnM}_2\text{O}_4+\alpha$ -Fe	50.1	18.9	7.1	12.0	11.9
Fe-3Al-6Cr	White	M_2O_3	49.2	19.5	13.2	12.8	5.4
	Dark	$\text{ZnM}_2\text{O}_4+\text{M}_2\text{O}_3$	49.7	25.5	8.2	8.3	8.3

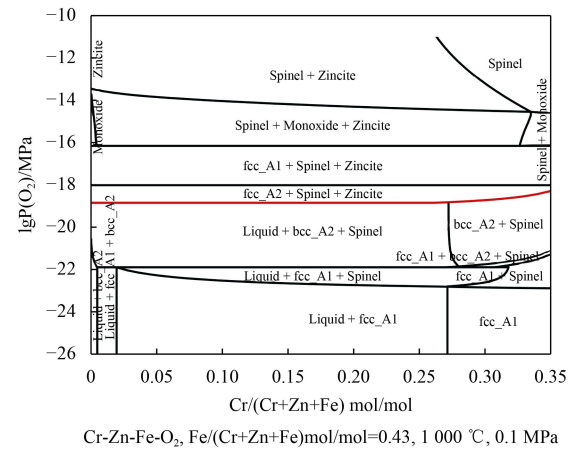


图 5 Fe-1.2Al-2Cr 合金在 1 000 °C 预氧化 1 h 后的计算氧化产物
Fig.5 Calculated oxidation products of Fe-1.2Al-2Cr alloy pre-oxidized at 1 000 °C for 1 h

时, Cr_2O_3 和 ZnO 可以继续发生反应形成 ZnCr_2O_4 [24]。

图 6 是 Cr_2O_3 或 Al_2O_3 与 ZnO 在 900~1 000 °C 的计算平衡相图, 可以发现 Cr_2O_3 或 Al_2O_3 和 ZnO 不能共存, 在 Cr_2O_3 或 Al_2O_3 含量较少的情况下, 稳定存在的是 ZnO, 反之稳定存在的是 Cr_2O_3 或 Al_2O_3 。在 Fe-1.2Al-2Cr 合金中, 稳定存在的是 ZnO。

图 7 是结合表 1 中的另 3 中合金的氧化物成分, 固定 Cr 元素计算的 Fe-Cr-Al-Zn-O₂ 体系在 1 000 °C 的计算氧化产物, 在 Fe-2Al-3Cr 合金中 $\text{Cr}/(\text{Fe}+\text{Al}+\text{Zn})=0.19$, 计算结果如图 7(a) 所示, Fe-3Al-4Cr 和 Fe-3Al-6Cr 合金中都为 0.16, 如

图 7(b) 所示。发现 Fe-2Al-3Cr 及 Fe-3Al-4Cr 合金都处于 $\text{ZnM}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}$ 和 $\text{ZnM}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe} + \gamma\text{-Fe}$ 相区边界, 更靠近 $\text{ZnM}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}$ 相区, 符合能谱中的元素配比。

Fe-3Al-6Cr 合金试样表面的小颗粒中富 Al、Cr, Zn 溶解度很小; 根据 X 射线衍射结果和能谱分析, 该颗粒组织是 M_2O_3 。黑色氧化层主要含 ZnM_2O_4 , 而 M 和 O 含量还有多余, 判断还有 M_2O_3 。在图 7 中成分处于 $\text{ZnM}_2\text{O}_4 + \text{M}_2\text{O}_3$ 相区, X 射线衍射结果中出现的 Al_2O_3 与 ZnO 不能共存, 说明 ZnO 不能在试样表面出现。在 Fe-3Al-6Cr 合金中, 由于 X 射线衍射分析表明了 Al_2O_3 存在, 结合图 6 中说明其稳定存在。所以, 试验

条件下稳定存在的氧化物是 ZnM_2O_4 和 M_2O_3 , 热力学计算符合 X 射线衍射分析结果。

图 8 是 Fe-3Al-6Cr 合金在 1 000 °C 预氧化 1 h 后的截面。整个氧化层深达 6 μm 。截面灰色相为 ZnM_2O_4 , 黑色相为 Al_2O_3 , 白色相为 $\alpha\text{-Fe}$ 。灰色 ZnM_2O_4 相呈栅栏状, 内部包围着含 Zn 的 $\alpha\text{-Fe}$ 相。如表 2 所示, 距表层 1.4~6 μm 处的 $\alpha\text{-Fe}$ 相中 Zn 的溶解度为 16.9%, Zn 的扩散距离达到了 6 μm 。长条黑色相 Al_2O_3 中的 Cr、Zn 含量较少, Cr 主要存在于表层氧化膜中。深度达 6 μm 之后为合金基体成分。

所以在 1 000 °C, Fe-1.2Al-2Cr 合金的组织是 $\text{ZnM}_2\text{O}_4 + \text{ZnO} + \alpha\text{-Fe}$, Fe-2Al-3Cr 及 Fe-3Al-4Cr 合

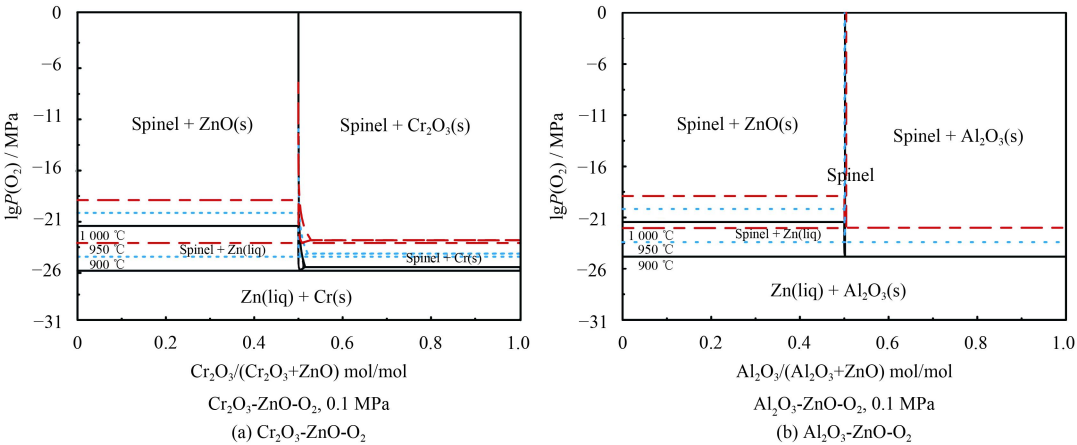


图 6 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 与 ZnO 在 900~1 000 °C 的计算平衡相图

Fig.6 Calculated equilibrium phase diagrams of Cr_2O_3 , Al_2O_3 and ZnO at 900–1 000 °C

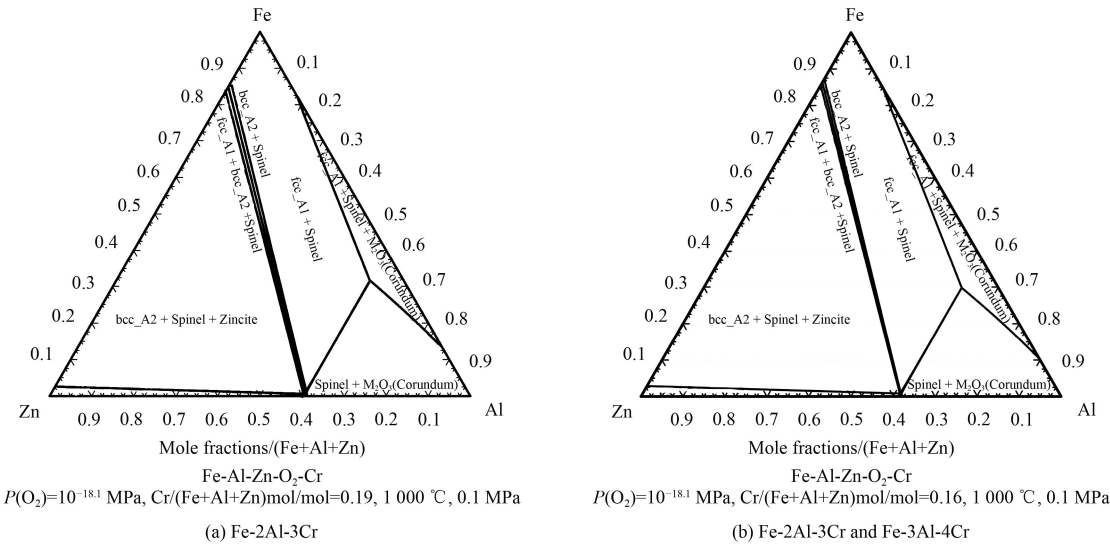


图 7 不同合金在 1 000 °C 预氧化后的计算氧化产物

Fig.7 Calculated oxidation products of different alloys pre-oxidized at 1 000 °C

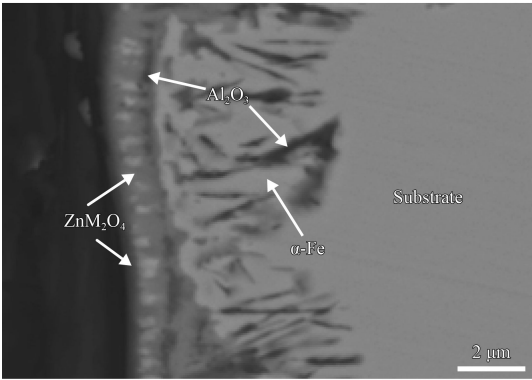


图 8 Fe-3Al-6Cr 合金在 1 000 °C 预氧化 1 h 后的截面形貌
Fig.8 Cross section morphology of Fe-3Al-6Cr alloy pre-oxidized at 1 000 °C for 1 h

表 2 Fe-3Al-6Cr 合金在 1 000 °C 预氧化 1 h 后截面组织的能谱元素分析

Table 2 Energy spectra analysis of cross sectional structure of Fe-3Al-6Cr alloy pre-oxidized at 1 000 °C for 1 h (a / %)					
Phase	O	Al	Cr	Fe	Zn
ZnM ₂ O ₄	47.4	24.7	7.0	9.0	11.9
Al ₂ O ₃	55.5	32.4	2.2	6.8	3.1
α-Fe		1.3	3.3	78.5	16.9

金的组织是 ZnM₂O₄+α-Fe，Fe-3Al-6Cr 合金的组织是 ZnM₂O₄+M₂O₃。分析发现，随合金元素少量的增加，氧化物的面积逐渐增大。从表 1 中氧化物的元素分布可以看出，虽然合金基体中的 Al 含量相差细微，但氧化物中的 Al 含量快速增加；表面褶皱程度降低，α-Fe 相向圆粒状转变，数量逐渐减少。在 Fe-1.2Al-2Cr 合金中 ZnM₂O₄ 相中 ZnCr₂O₄ 占主体，Cr 元素容易发生外氧化，这是因为 Cr³⁺的扩散系数是 O²⁻扩散系数的数倍大^[25-26]。

随着合金内 Al 元素的增加，Al 离子扩散能力增强，在低氧压下发生外氧化。值得注意的是在前 3 个试样中，有大量的 α-Fe 相位于氧化膜之上，Al、Cr 含量<2%。Gao^[27]等人也发现这种情况，他们认为在较高的低氧压下，氧气的扩散速度比合金元素扩散快，活泼的溶质元素发生内氧化，并随着氧原子的扩散不断深入基体。这会导致试样体积和压应力的明显增大，为了释放压力，溶剂元素会被推出。之后表面的 Zn 溶入了被推出的 α-Fe 相。α-Fe 相转变为圆形，这是试样在高温下 α-Fe 颗粒减少界面能的作用。随着 Al、Cr 元素含量的增多，扩散偏聚至表面的元素增多，且优先发生氧化，在表面形成的氧化膜更完整。形成氧化膜后表层的氧压降低，且氧化层阻碍氧的扩散，在次表面形成的内氧化物减少，内压力减少，所以总体的褶皱程度降低，推出的 α-Fe 减少。

2.2 预氧化温度对表面氧化产物的影响

图 9 是 Fe-3Al-4Cr 合金在 900 °C 和 950 °C 预氧化 1 h 后形成的表面氧化物形貌。结合图 1(c) 可以发现，随预氧化温度的升高，表面 α-Fe 相的总体数量减少而单个面积增大，黑色氧化物面积总体扩大。表 3 显示了 Fe-3Al-4Cr 合金在不同温度预氧化后表面各相的能谱元素分析结果，图 10 是根据 Fe-3Al-4Cr 合金氧化物内的元素含量计算得到的氧化产物。根据计算结果，Fe-3Al-4Cr 合金的组织都是 ZnM₂O₄+α-Fe。随温度的升高，α-Fe 相不变，但聚集长大，数量减少，向圆粒状转变。这是由于温度提高，Al、Cr 元素的扩散能力增强，向表面扩散偏聚更剧烈，在表面形成的选

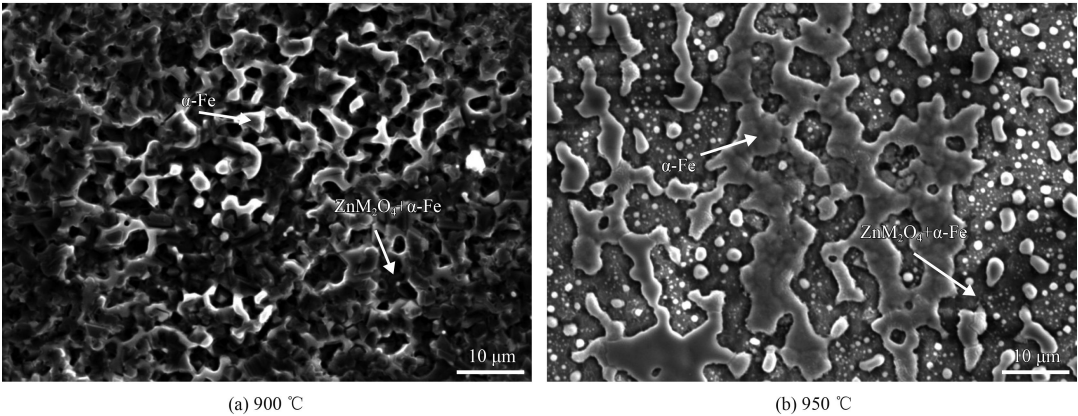


图 9 Fe-3Al-4Cr 在不同温度保温 1 h 后的表面氧化物形貌
Fig.9 Surface oxide morphologies of Fe-3Al-4Cr alloy pre-oxidized at different temperatures for 1 h

表 3 Fe-3Al-4Cr 合金在不同温度预氧化 1 h 后表面组织的能谱元素分析

Table 3 Energy spectra analysis of Fe-3Al-4Cr alloy pre-oxidized at different temperatures for 1 h (a / %)

Temperature / °C	Phases	O	Al	Cr	Fe	Zn
900	α -Fe		0.1	1.4	87.5	11.0
	ZnM ₂ O ₄ + α -Fe	43.7	2.0	16.9	22.3	15.1
950	α -Fe		0.1	1.1	88.2	10.6
	ZnM ₂ O ₄ + α -Fe	48.1	14.2	8.6	17.1	12.0
1 000	α -Fe		0.3	1.5	77.6	20.6
	ZnM ₂ O ₄ + α -Fe	50.1	18.9	7.1	12.0	11.9

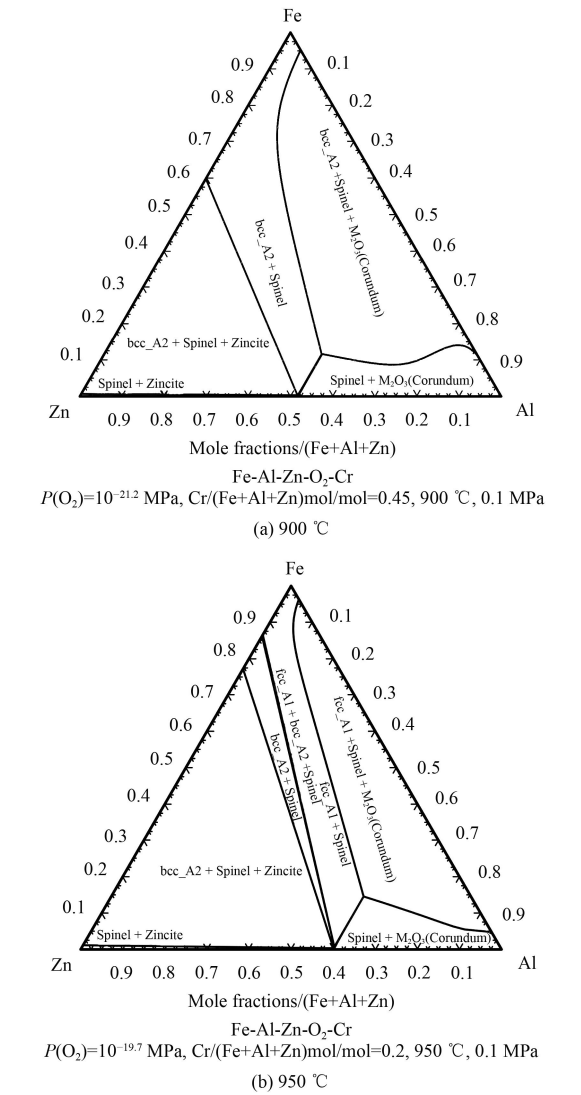


图 10 Fe-3Al-4Cr 合金在不同温度预氧化 1 h 后的计算氧化产物
Fig.10 Calculated oxidation products of alloy pre-oxidized at different temperatures for 1 h

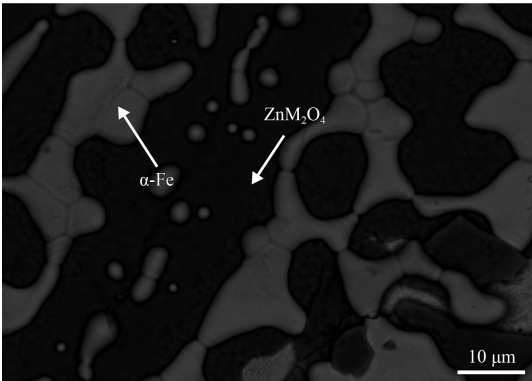
择性氧化膜更完整，次表面形成的内氧化物减少使内压力减少，推出的 α -Fe 相减少。从表 3 氧化物的能谱元素可以看出，氧化物中的 Al 含量随温

度升高而升高，而 Cr 和 Fe 含量减少。

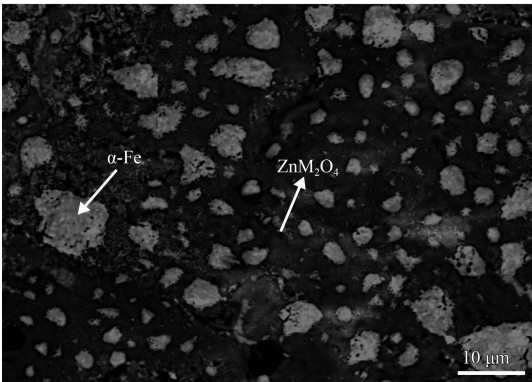
2.3 预氧化时间对表面氧化产物的影响

Fe-1.2Al-2Cr、Fe-2Al-3Cr 和 Fe-3Al-4Cr 合金的变化趋势相似，以 Fe-3Al-4Cr 合金为例，相同温度下随着时间的延长，表面的白色相都是含 12%~20%Zn 的 α -Fe 相，此相 1 h 和 2 h 的形状类似，不同的是 2 h 时 α -Fe 相的面积更大而数量减少，且有圆粒状开始出现 (见图 11(a))。到达 5 h 后全部变为圆粒状而面积减小 (见图 11(b))。2 h 后黑色的氧化物由能谱分析为 ZnM₂O₄，Fe 含量小于 6%。延长预氧化时间与提高预氧化温度具有相同的作用，ZnM₂O₄ 相中的 Al 含量随时间延长而升高，而 Cr 和 Fe 含量减少。

Fe-3Al-6Cr 合金与前 3 种不同，表面已经形成了完整的预氧化膜且表面的 α -Fe 相基本消失。如预氧化 1 h 的试样 (图 3(d))，ZnM₂O₄ 氧化膜上分布着一些细小的 M₂O₃ 颗粒，ZnM₂O₄ 氧化物致密，热膨胀系数小，同时对酸碱都有较强的抵抗



(a) 2 h

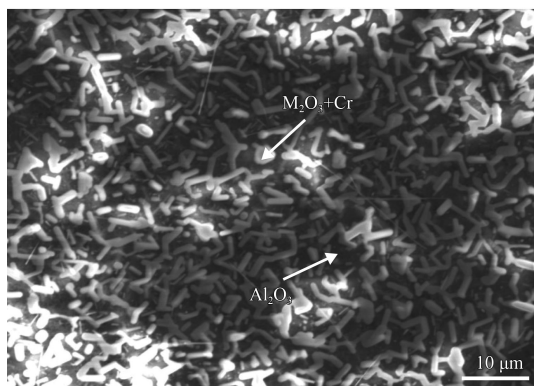


(b) 5 h

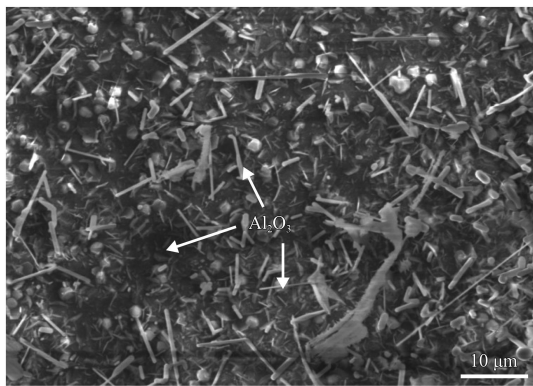
图 11 Fe-3Al-4Cr 合金在 1 000 °C 保温不同时间后的表面氧化物形貌

Fig.11 Surface oxide morphologies of Fe-3Al-4Cr alloy pre-oxidized at 1 000 °C for different time

作用,具有良好的耐蚀性、耐磨性和热稳定性^[28-29]。而预氧化 2 h 后表面的 Zn 含量只有 1.8%~3.8%,出现了 Al_2O_3 晶须和长棍状的 M_2O_3 相,其中还有许多未得到 O 的 Cr、Fe 原子,黑色氧化层为 Al_2O_3 (见图 12(a))。预氧化 5 h 后表层全是 Al_2O_3 ,形态各异(见图 12(b))。



(a) 2 h



(b) 5 h

图 12 Fe-3Al-6Cr 合金在 1 000 °C 预氧化不同时间后的表面氧化物形貌

Fig.12 Surface oxide morphologies of Fe-3Al-6Cr alloy pre-oxidized at 1 000 °C for different time

3 结 论

(1) Fe-Al-Cr 合金在含锌蒸汽的低氧压中预氧化后, Zn 在试样表面分布均匀, 会渗入 α -Fe 相, 并与表层的铝铬氧化物反应生成 ZnM_2O_4 相。

(2) 合金元素的含量会影响表层氧化物的组织与形貌。在 1 000 °C 预氧化 1 h, Fe-1.2Al-2Cr 的组织是 $\text{ZnM}_2\text{O}_4+\text{ZnO}+\alpha$ -Fe, Fe-2Al-3Cr 及 Fe-3Al-4Cr 的组织是 $\text{ZnM}_2\text{O}_4+\alpha$ -Fe, Fe-3Al-6Cr 的组织是 $\text{ZnM}_2\text{O}_4+\text{M}_2\text{O}_3$ 。随 Al 和 Cr 元素少量增加, 表面氧化物增加, 氧化物中 Al 和 Cr 含量快速增加, 表层褶皱程度降低。

(3) 延长预氧化时间与提高预氧化温度都可以使表层的 α -Fe 相减少, 氧化物面积增加, 氧化物内的 Al 含量升高而 Cr、Fe 含量减少。

参考文献

- [1] PRESCOTT R, GRAHAM M J. The oxidation of iron-aluminum alloys[J]. Oxidation of Metals, 1992, 38(1-2): 73-87.
- [2] SADIQUE S E, MOLLAH A H, ISLAM M S, et al. High-temperature oxidation behavior of iron-chromium-aluminum alloys[J]. Oxidation of Metals, 2000, 54(5-6): 385-400.
- [3] ZHANG Y D, ZHANG C, LAN H, et al. Improvement of the oxidation resistance of Tribaloy T-800 alloy by the additions of yttrium and aluminium[J]. Corrosion Science, 2011,

Al_2O_3 薄膜以其高强度、耐磨和抗腐蚀等优异特性著名^[30]。在 Fe-3Al-6Cr 合金中可以看出, 在 1 000 °C 预氧化 1 h 后可以制备完整致密具有保护性的 ZnM_2O_4 氧化膜, 随预氧化时间的延长, 可以获得完整的 Al_2O_3 氧化膜, 但表层的起伏程度又逐渐增加, 不利于氧化膜与基体间的粘附性。

53(3): 1035-1043.

- [4] GORR B, BURK S, TRINDADE V B, et al. The effect of pre-oxidation trempaent on the high-temperature oxidation of Co-Re-Cr model alloys at laboratory air[J]. Oxidation of Metals, 2010, 74(5-6): 239-253.
- [5] GAO W, LI Z, HE Y. High temperature oxidation protection using nanocrystalline coatings[J]. Corrosion Protection And Control Using Nanomaterials, 2012: 146-166.
- [6] 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.
WANG H T, ZHANG G L, YU H S, et al. Effects of chromium, aluminium and silicon on oxidation resistance of Fe-base superalloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2008(12): 73-77 (in Chinese).
- [7] SHEN J, LIU S, GUO X H, et al. Simultaneous oxidation and carburization of a Fe-9Cr alloy under different oxygen pressures at 800 °C[J]. Corrosion Science, 2017, 129: 1-15.
- [8] ABE F, KUTSUMI H, HARUYAMA H, et al. Improvement of oxidation resistance of 9 mass% chromium steel for advanced-ultra supercritical power plant boilers by pre-oxidation treMPaent[J]. Corrosion Science, 2016, 114: 1-9.
- [9] 彭晓, 周龙江, 李铁藩, 等. 低氧分压系统及其在二元合金选择性氧化中的应用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(2): 143-144.
PENG X, ZHOU L J, LI T F, et al. A low oxygen partial pressure apparatus and its application to the study of select-

- ive oxidation of binary alloys[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion & Protection, 1996, 16(2): 143-144 (in Chinese).
- [10] 邵明增, 崔立山, 郑雁军, 等. 用低氧分压法在 35Cr45Ni 合金表面制备防结焦氧化膜[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2010, 34(4): 127-130.
- SHAO M Z, CUI L S, ZHENG Y J, et al. Synthesis of anti-coking oxide film on surface of 35Cr45Ni alloy by low oxygen partial pressure[J]. Journal of China University of Petroleum, 2010, 34(4): 127-130 (in Chinese).
- [11] MIKKELSEN L, LINDEROTH S. High temperature oxidation of Fe-Cr alloy in O_2 - H_2 - H_2O MPaospheres; microstructure and kinetics[J]. Materials Science & Engineering A, 2003, 361(1-2): 198-212.
- [12] 罗大为, 沈卓身. 可伐合金的可控氧化对对接质量的影响[J]. 电子元件与材料, 2011, 30(5): 61-64.
- LUO D W, SHEN Z S. Effect of control oxidation of Kovar alloy on its sealing quality with glass[J]. Electronic Components & Materials, 2011, 30(5): 61-64 (in Chinese).
- [13] BOTT J H, YIN H, SRIDHAR S, et al. Theoretical and experimental analysis of selective oxide and nitride formation in Fe-Al alloys[J]. Corrosion Science, 2015, 91: 37-45.
- [14] GULSOY G, WAS G S. Mechanism of Internal Oxidation of Alloy 617 in He-CO-CO₂ Environments at 1123 K (850°C)[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46(1): 525-535.
- [15] RANGANATHAN S, HAJRA J P. Alloy oxide equilibria in the Cr-Mn-O system[J]. Bulletin of Materials Science, 1987, 9(2): 149-158.
- [16] JANG P, SHIN S C. Formation of particulate Fe-Al films by selective oxidation of aluminum[J]. Metals & Materials International, 2013, 19(5): 1163-1166.
- [17] 张志刚, 牛焱. Fe-xCr-10Al(x=0, 5, 10) 合金在 900℃ 的氧化: 第三组元作用的新例子[J]. 金属学报, 2005, 41(6): 649-654.
- ZHANG Z G, NIU Y. Oxidation of Fe-xCr-10Al (x=0, 5, 10) alloys at 900°C: A novel example of the third element effect[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(6): 649-654 (in Chinese).
- [18] HUANG J, FANG H, FU X, et al. High-temperature oxidation behavior and mechanism of a new type of wrought Ni-Fe-Cr-Al superalloy up to 1300°C[J]. Oxidation of Metals, 2000, 53(3-4): 273-287.
- [19] ISRAELSSON N, ENKGVIST J, HELLSTRÖM K, et al. KCl-induced corrosion of an FeCrAl alloy at 600°C in O_2 + H_2O environment: The effect of pre-oxidation[J]. Oxidation of Metals, 2015, 83(1-2): 29-53.
- [20] ELLINGHAM H J T. Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes[J]. Chemistry & Industry, 1944, 63: 125-133.
- [21] ASGARI H, TOROGHINEJAD M R, GOLOZAR M A. On texture, corrosion resistance and morphology of hot-dip galvanized zinc coatings[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(16): 6769-6777.
- [22] 许旭鹏, 刘守平, 韩校宇, 等. Fe-Cr-Al-Si 铁素体耐热钢组织结构与抗氧化性[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(1): 106-111.
- XU X P, LIU S P, HAN X Y, et al. Microstructure and anti-oxidation mechanism of a Fe-Cr-Al-Si heat resistant steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2017, 38(1): 106-111 (in Chinese).
- [23] 刘勇, 朱景川, 王慧, 等. Fe-24Al-1Cr 合金固溶时效处理的组织和力学性能[J]. 金属热处理, 2013, 38(1): 84-87.
- LIU Y, ZHU J C, WANG H, et al. Microstructure and mechanical properties of Fe-24Al-1Cr alloy treated by solid solution and aging treatment[J]. Heat Treatment of Metals, 2013, 38(1): 84-87 (in Chinese).
- [24] STANOJEVIĆ Z V M, ROMČEVIĆ N, STOJANOVIĆ B. Spectroscopic study of spinel $ZnCr_2O_4$, obtained from mechanically activated ZnO - Cr_2O_3 , mixtures[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2-3): 903-907.
- [25] HAGEL W C, SEYBOLT A U. Cation diffusion in Cr_2O_3 [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1961, 108(12): 1146-1152.
- [26] HAGEL W C. Anion diffusion in α - Cr_2O_3 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1965, 48(2): 70-75.
- [27] GAO W, LI Z, WU Z, et al. Oxidation behavior of Ni_3Al and FeAl intermetallics under low oxygen partial pressures[J]. Intermetallics, 2002, 10(3): 263-270.
- [28] NAOHITO K, HIDEKI M, YUKIO H. Dynamics of the cation mixing of $MgAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ spinel[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 82(7): 1844-1848.
- [29] WU Y, JING D, CHOY K L, et al. Formation of interconnected microstructural $ZnAl_2O_4$, films prepared by sol-gel method[J]. Thin Solid Films, 2005, 472(1-2): 150-156.
- [30] PATNAIK P. Handbook of inorganic chemicals[M]. New York: McGraw-Hill, 2003: 1-15.