

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20210224002

低氧压预氧化对 Fe-3Al-6Cr 合金表面显微组织和耐蚀性影响*

王坤¹ 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 常州 213164;

2. 常州大学江苏省光伏科学与工程协同创新中心 常州 213164)

摘要: 在 950 °C、 10^{-23} 、 10^{-16} 和 0.2 atm. 3 种氧压下对 Fe-3Al-6Cr 合金进行了预氧化试验, 时间为 10 min~1200 min。并在 5% NaCl 气氛中做了耐蚀性测试。结果表明: Fe-3Al-6Cr 合金在 950 °C、 10^{-23} atm. 氧压下氧化得到的是 (Al, Cr)₂O₃ 外氧化膜, 在 0.2 atm. 氧压下获得的是 Fe₂O₃ 与 (Al, Cr)₂O₃ 的混合氧化层, 研究结果完全符合 Factsage 软件的计算结果。在 10^{-16} atm. 氧压下, 氧化 10 min 的外氧化物为 FeO, 合金内层存在内氧化物 Fe(Al, Cr)₂O₄ 与 FeAl 化合物。随氧化时间的延长, 外层氧化物变为 FeO+Fe(Al, Cr)₂O₄, 内氧化物为 Fe(Al, Cr)₂O₄+Al₂O₃。Factsage 计算出了稳定后的表面氧化物种类, 但没有计算出内氧化 Al₂O₃。在盐雾腐蚀测试中, Fe-3Al-6Cr 合金在 950 °C、 10^{-23} atm. 氧压中氧化 30~60 min 制备的 (Al, Cr)₂O₃ 氧化膜具有最好的耐蚀性。

关键词: 预氧化; Fe-3Al-6Cr; 氧化薄膜; 盐雾腐蚀

中图分类号: TG174

Effects of Low Oxygen Pressure Pre-oxidation on Surface Microstructure and Corrosion Resistance of Fe-3Al-6Cr Alloy

WANG Kun¹ YAN Jingyu¹ LIU Ya^{1,2} WU Changjun¹ PENG Haoping¹

TU Hao¹ SU Xuping^{1,2}

(1. Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology,

Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering,

Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Pre-oxidation of Fe-3Al-6Cr alloys under three oxygen pressures of 10^{-23} , 10^{-16} and 0.2 atm. at 950 °C for 10 min to 1200 min was performed. Then the corrosion resistance test was done in a 5% NaCl atmosphere. Results show that the Fe-3Al-6Cr alloy was oxidized at 950 °C and 10^{-23} atm. oxygen pressure to obtain (Al, Cr)₂O₃ outer oxide film. Under 0.2 atm. oxygen pressure, a mixed oxide layer of Fe₂O₃ and (Al, Cr)₂O₃ was obtained, which was in full compliance with the calculation results of Factsage software. After 10 min of oxidation under 10^{-16} atm. oxygen pressure, the outer oxide was FeO, and the inner layer of the alloy was Fe(Al, Cr)₂O₄ oxide and FeAl compound. With the extension of the oxidation time, the outer oxide transformed into FeO + Fe(Al, Cr)₂O₄, and the internal oxide transformed into Fe(Al, Cr)₂O₄+Al₂O₃. Factsage calculated the type of surface oxide after stabilization, but did not calculate the internal oxide Al₂O₃. In the salt spray corrosion test, the (Al, Cr)₂O₃ oxide film formed by the Fe-3Al-6Cr alloy annealing at 950 °C and 10^{-23} atm. oxygen pressure for 30 min to 60 min had the best corrosion resistance.

Keywords: pre-oxidation; Fe-3Al-6Cr alloy; oxide film; salt spray corrosion

* 国家自然科学基金(51871030)和江苏省教育厅高等学校自然科学研究重大项目(17KJA430001)资助项目。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51871030), Major Projects of Natural Science Research of Jiangsu Provincial Department of Education(17KJA430001).

20210226 收到初稿, 20210321 收到修改稿

0 前言

铁基合金材料以优秀的强韧性、成型性和高性价比等性能被广泛应用于航空、航天、石油、化工、冶金等工业领域;由于工作环境严苛,要求铁基合金材料兼具各种优异性能,尤其是抗腐蚀性能。目前提高铁基合金的抗腐蚀等性能的方法是在合金表层沉积、喷涂、镀上或渗入各种合金元素(Cr、Al、Si、Ni、Zn、RE)以在表层形成保护层或牺牲层保护基体^[1-3]。铁基合金加入足够多的Cr、Al、Si、Ti等合金元素,则会形成 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、Spinel(尖晶石)等保护性氧化膜,从而提高抗腐蚀性能。已有学者探索了Fe-Cr及Fe-Al合金形成氧化膜的最低含量要求^[4-5]。Fe-Cr合金在常压下形成保护膜的最高理论含量为12%,实际中因为富铬碳化物的作用,实际要求高于17%^[6]。AHMED^[7]发现在600℃,Fe-(10~12)Al合金可以形成具有保护性的外氧化膜。至于Fe-Al-Cr合金,为了平衡合金的机械性能与耐蚀性能,元素含量控制在Al:8%~12%,Cr:18%~27%。过多的合金元素会使合金的机械性能恶化,成本上升^[4]。

预氧化处理工艺具有实施高效环保和保护层抗腐蚀能力强的特点,在工业界逐步得到重视。例如,预氧化对提升FeCrAl合金在含KCl的 $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ 气氛中的抗腐蚀能力有极大的益处^[8],预氧化可以显著改善Fe-21Cr-9Mn合金的抗腐蚀能力^[9]。低氧压选择性氧化膜与基体间的黏附性强于在空气中形成的氧化膜,膜更平整、气密性更好^[10-11]。JANG等^[5]的研究证实了Fe-5Al合金在800~900℃低氧分压下可以形成 Al_2O_3 保护层,且Fe基体不发生氧化。NAKAYAMA等^[12]同样发现在 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 控制的恒定低露点20℃下,Fe-5Al合金700~900℃形成含少量Fe的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层,当温度高于920℃时形成含Fe的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层。对于FeCr合金而言,在低氧压 10^{-22} MPa下,9%的Cr含量合金就足以形成保护膜^[13]。UNOCIC等^[14]研究了Fe-Al-Cr-Y合金在1200~1475℃的氧化行为,发现Al含量为5%~6%,Cr含量为10%~12%时,合金在125ppm氧压下可以形成保护层。最新研究结果显示FeAlCr合金在 $10^{-21.2}\sim 10^{-19.7}$ MPa下就拥有形成保护膜的能力^[15]。由此可见,而在低氧压下,合金中少量的Al、Cr、Si等活泼元素可以表面富集,形成均匀致密氧化膜;添加少量合金元素就可提高材料的抗腐蚀能力。

因此,本研究通过分析各试验参数下的低氧压氧化现象,厘清Fe-3Al-6Cr合金在不同氧压下的氧化产物及氧化膜的耐腐蚀性能,为设计和开发耐腐蚀的Fe-Al-Cr合金提供参考。

1 试验准备

试验中使用的合金是Fe-3Al-6Cr(w%)。通过真空电弧炉熔炼铸造合金锭,然后在真空中于1000℃退火1周,以消除残余的机械应力并达到平衡。使用线切割机从合金锭上切下10mm×10mm×1mm的样品,然后用碳化硅纸研磨,金刚石悬浮液抛光。抛光后的样品用丙酮和酒精超声清洗。最终将样品在流动的空气中吹干。在真空容器中加热金属及其氧化物粉末来获得平衡氧压^[16-18],是目前普遍人工制造低氧压的方法。试验装置如图1所示。其制作过程参考Ranganathan的试验方法。将Cr/Cr₂O₃粉、Fe/FeO粉混合物按原子比分别为2:1、1:1配制、均匀研磨并压成块。制膜前将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,粉末放置于底端,石英管中部加热使之轻微凹陷,冷却后放置样品,随后用氦气洗气三次,待真空度为 1.9×10^{-3} Pa,抽真空密封好。试验前将粉末端预热20min,待Cr/Cr₂O₃粉、Fe/FeO粉混合物达到平衡时,装置垂直放入箱式炉中,进行热处理。Cr/Cr₂O₃粉、Fe/FeO粉混合物在950℃下相应的平衡氧压分别为 10^{-23} 、 10^{-16} atm。样品在950℃、 10^{-16} 、 10^{-23} 和0.2atm的3种氧压下对Fe-3Al-6Cr合金进行了预氧化试验,预氧化时间为10min、30min、60min、300min、600min和1200min。试验结束后,取出石英管空冷至室温后取出试样。使用扫描电镜(SEM,FE-SEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)等手段对样品进行观察和分析。

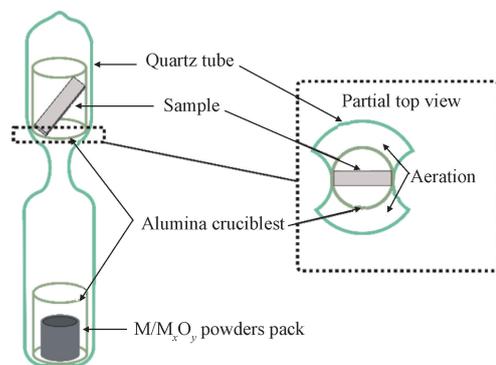


图1 试验装置示意图

Fig. 1 Experimental device schematic

试验运用 Factsage7.0 中的 Phase Diagramm 模块,以 FToxid 和 FSstel 数据库计算得到的 Fe-3Al-6Cr 合金在 600~1 000 °C, $10^{-30} \sim 10^{-10}$ atm. 氧压下基体与氧化物的平衡相图。

试验采用中性盐雾试验测试 Fe-Al-Cr 合金进行选择性氧化前后的试样在盐雾条件下的耐腐蚀性能。盐雾箱内的 NaCl 溶液质量分数为 5%, PH = 6.5~7.2,箱内温度保持在 35 °C ± 1 °C。初期每隔 24 h 测试增重,后期每隔 48 h 测试增重。

2 结果与讨论

2.1 选择性氧化的热力学分析

图 2 为 Fe-3Al-6Cr 合金不同氧压和温度的计算氧化物相图,图 2 中红线以下区域稳定的氧化物是 M_2O_3 ,代表 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 混合,基体 Fe 不发生氧化。蓝线与红线围成的区域间出现了一个新的氧化相 Spinel,代表 FeM_2O_4 ($M: Al+Cr$,下同)。此区域内虽然 Fe 发生了氧化,但形成的 FeM_2O_4 氧化层十分致密,粘附性好,可以抑制 O 的向内扩散,表现出优秀的耐腐蚀性能^[19]。蓝线以下区域形成的氧化物 M_2O_3 、 FeM_2O_4 致密,具有抵抗腐蚀的能力,是制备氧化膜的理想候选区。而蓝线以上形成的氧化物是 FeO (Monoxide)、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 结构疏松,没有耐蚀性能。选取了 950 °C 作为固定温度,研究了 Fe-3Al-6Cr 合金在 10^{-23} atm.、 10^{-16} atm. 与空气下即 0.2 atm. 氧分压下氧化物随时间的变化以验证计算结果。

2.2 氧压对氧化行为的影响

Fe-3Al-6Cr 合金在 950 °C 不同氧压中氧化 10 min 后的表面形貌如图 3 所示。图 3a 所用的是 Cr/ Cr_2O_3 粉末组,平衡氧压为 10^{-23} atm.。试样表面表现为底部黑色组织上分布着大量白色蠕虫状组织,但是根据能谱分析,两者成分大致相同,底部黑色组织成分为 O:22.7%,Al:14.3%,Cr:4.8%,Fe:

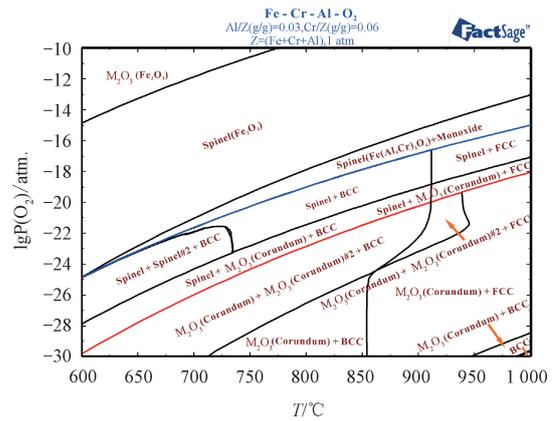
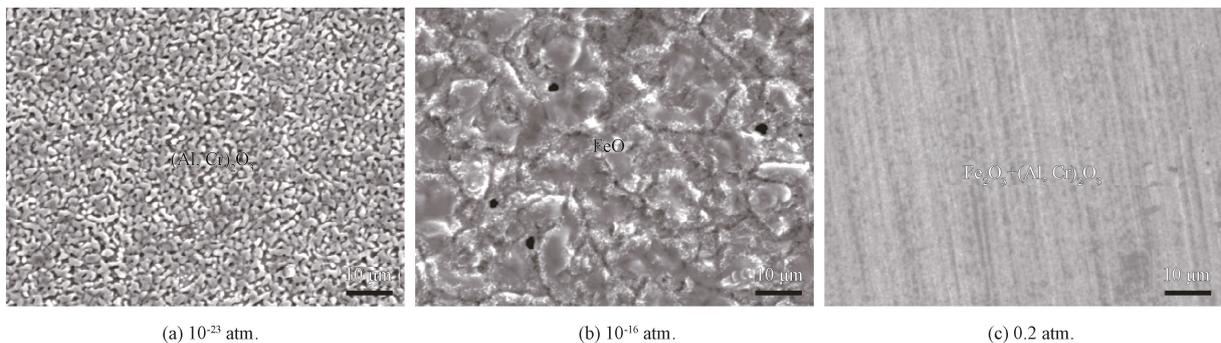


图 2 Fe-3Al-6Cr 合金的计算氧化物相图

Fig. 2 Calculated Oxide phase diagram of Fe-3Al-6Cr

58.3%。白色组织成分为 O:20.7%,Al:10.6%,Cr:10.2%,Fe:58.5%。根据能谱成分推断,结构都为 $(Al,Cr)_2O_3$,唯一的区别是 Cr 含量的多少,由于 Cr 的扩散速度快于 Al,所以上层的 $(Al,Cr)_2O_3$ 中含有较多的 Cr 含量。图 4 为 Fe-3Al-6Cr 合金在 10^{-23} atm.、950 °C 氧化 10 min 的表面 XPS 分析,Al 2p_{3/2} 峰值处于 74.1 eV,通过对照 X 射线光电子能谱数据库可以找出对应的氧化物是 Al_2O_3 。Cr 的 XPS 谱图与 WANG 等^[20] 的试验数据相似,分为两个峰。Cr 2p 在 576.1 eV 处出现了 2p_{1/2} 峰,在 585.0 eV 处出现了 2p_{3/2} 峰,和已有公开的 Cr_2O_3 数据相近。因此,EDS 与 XPS 数据共同确认了表面氧化物为 $(Al,Cr)_2O_3$ 。

图 3b 所用的是 Fe/FeO 粉末组,平衡氧压为 10^{-16} atm.。表面氧化物颗粒粗大且可以清晰的看到表面上的小孔。表面的能谱成分为 O:45.0%,Al:0.3%,Cr:0.7%,Fe:54.0%,表面几乎没有 Al、Cr 元素,氧化物为 FeO。图 3a 试样的 XRD 图谱,确认氧化物有 FeO 和 $Fe(Al,Cr)_2O_4$,由于在表面没有发现 $Fe(Al,Cr)_2O_4$,所以推断应该存在于内层。



(a) 10^{-23} atm.

(b) 10^{-16} atm.

(c) 0.2 atm.

图 3 Fe-3Al-6Cr 合金在不同氧压下 950 °C 氧化 10 min 的表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of Fe-3Al-6Cr alloy oxidized at 950 °C for 10 min under different oxygen pressures

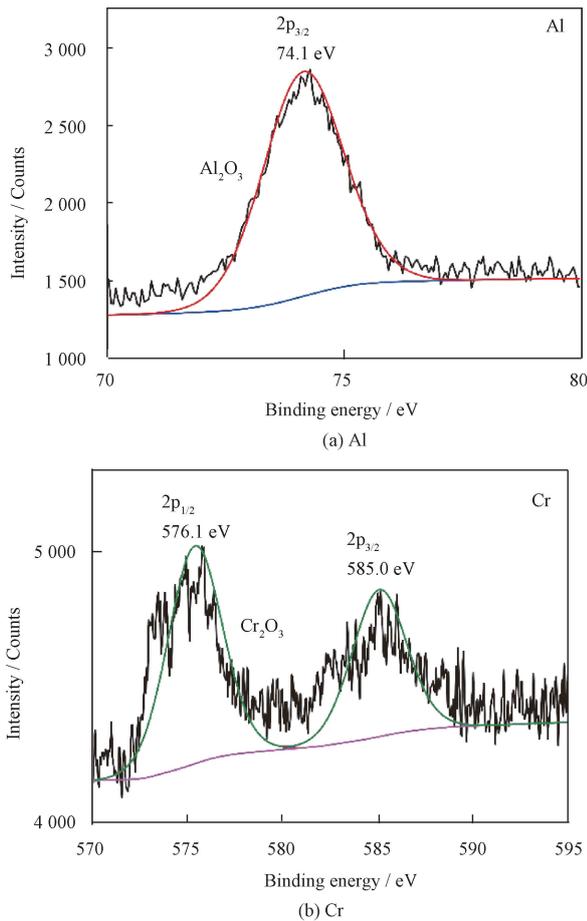


图4 Fe-3Al-6Cr合金在 10^{-23} atm.、 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化10 min的表面XPS图谱

Fig. 4 Surface XPS patterns of Fe-3Al-6Cr alloy oxidized at 10^{-23} atm., $950\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min

图3c是Fe-3Al-6Cr合金在空气中即标准大气压1 atm.，氧分压0.2 atm.下， $950\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化10 min后的表面形貌。表层平坦，氧化膜完整覆盖基体表面，根据图5b的XRD能谱，确认氧化物主体为 Fe_2O_3 ，含有少量 $(Al, Cr)_2O_3$ 。

2.3 氧化时间对表面氧化产物的影响

2.3.1 Cr/ Cr_2O_3 控制气氛

Fe-3Al-6Cr合金在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 、Cr/ Cr_2O_3 粉末组控制的 10^{-23} atm.氧压下氧化不同时间后的表面形貌如图6所示。图6a与图6b都是由场发射扫描电镜拍摄，放大倍数都是15 000倍，图6c~6f是由普通扫描电镜拍摄，放大倍数都是2 000倍。从图6可以看出，随氧化时间的延长，白色颗粒由蠕虫状变为圆形再逐渐减少至消失。部分试样组织成分如图6所示，随氧化时间延长，表面氧化物由 $(Al, Cr)_2O_3$ 向 Al_2O_3 转变。在足够低的氧压下，不足以让所有Al、Cr元素发生氧化时，在氧化前期由于Cr的扩散速度快，先形成 Cr_2O_3 ，但是进行到氧化后期时，Al

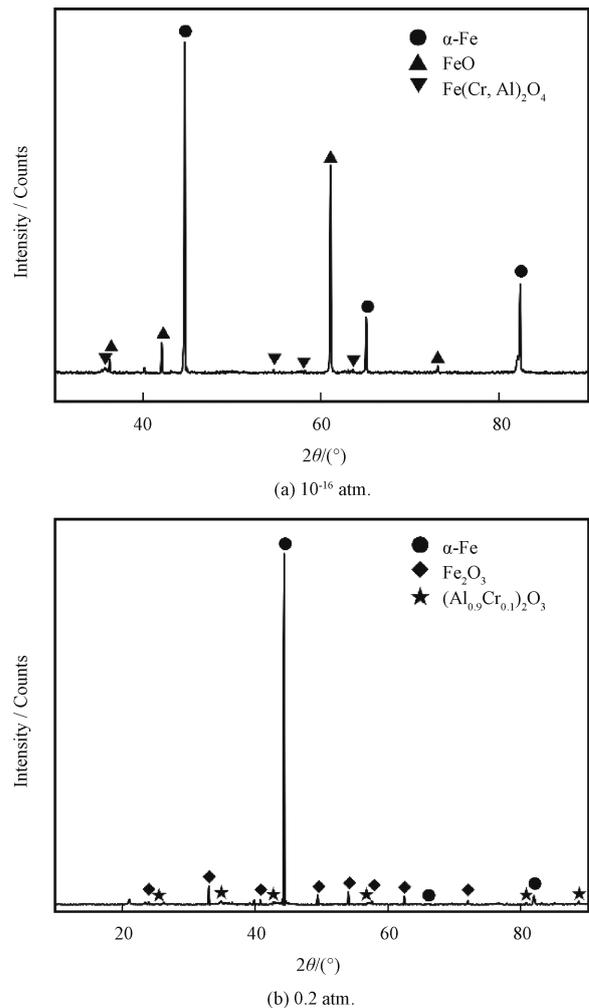


图5 Fe-3Al-6Cr合金在不同氧压下 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化10 min的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of Fe-3Al-6Cr alloy oxidized at $950\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min under different oxygen pressures

元素会还原 Cr_2O_3 形成 Al_2O_3 。从图6中可以看到在黑色 $(Al, Cr)_2O_3$ 膜(图6中以D- $(Al, Cr)_2O_3$ 表示)上的同物种白色颗粒 $(Al, Cr)_2O_3$ (图6中以W- $(Al, Cr)_2O_3$ 表示)中的Cr含量较高，随着氧化时间的延长，所有组织中的Cr含量都在逐渐降低而Al含量增加。

Fe-3Al-6Cr合金在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 、Cr/ Cr_2O_3 粉末组控制的 10^{-23} atm.氧压下氧化10 min和1 200 min后的截面如图7所示。氧化膜极薄，难以看清氧化膜厚度。因此，对氧化10 min后的样品进行了XPS深度剖析，元素含量随深度变化如图8所示，元素含量精确度远高于表1中的EDS数据。刻蚀时间为200 s，数据基本稳定，代表表层氧化膜厚度至少为50 nm。氧化膜的主要组成为 Al_2O_3 ，少量 Cr_2O_3 。 Cr_2O_3 没有在表层发生富集，仅基体中6%的Cr形成了稳定的 Cr_2O_3 。此外，在 10^{-23} atm.氧压下，Fe不能发生

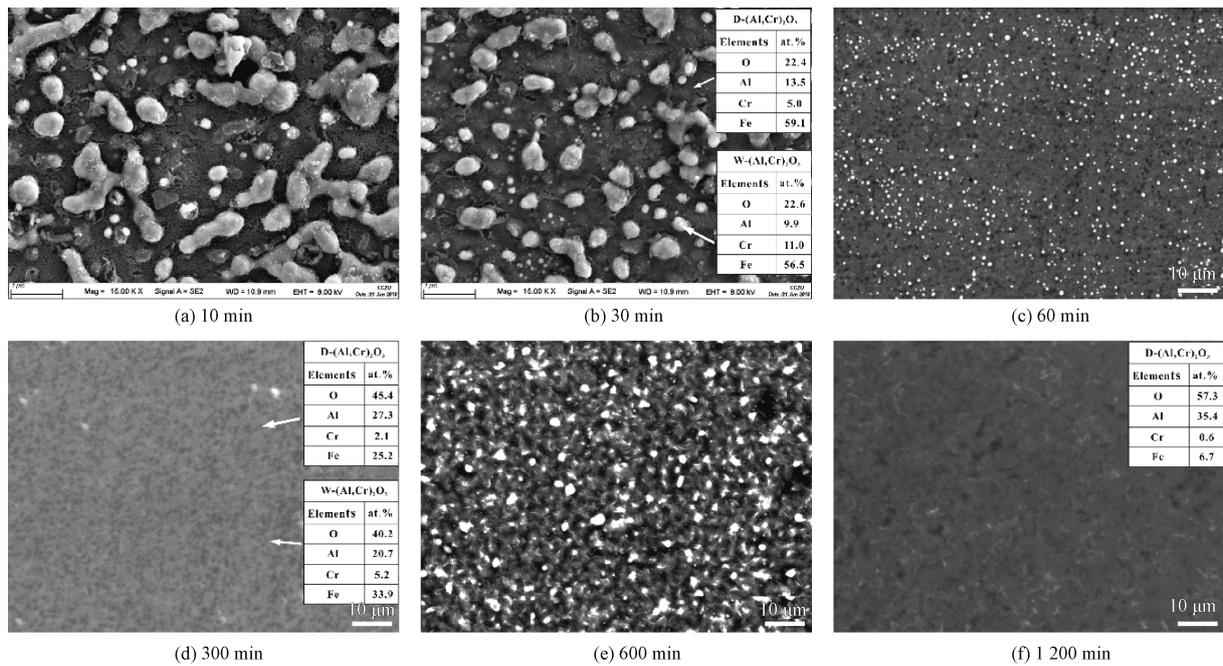


图 6 Fe-3Al-6Cr 合金在 950 °C、10⁻²³ atm. 氧化不同时间后的表面形貌

Fig. 6 Surface morphologies of Fe-3Al-6Cr alloy oxidized at 950 °C and 10⁻²³ atm. for different times

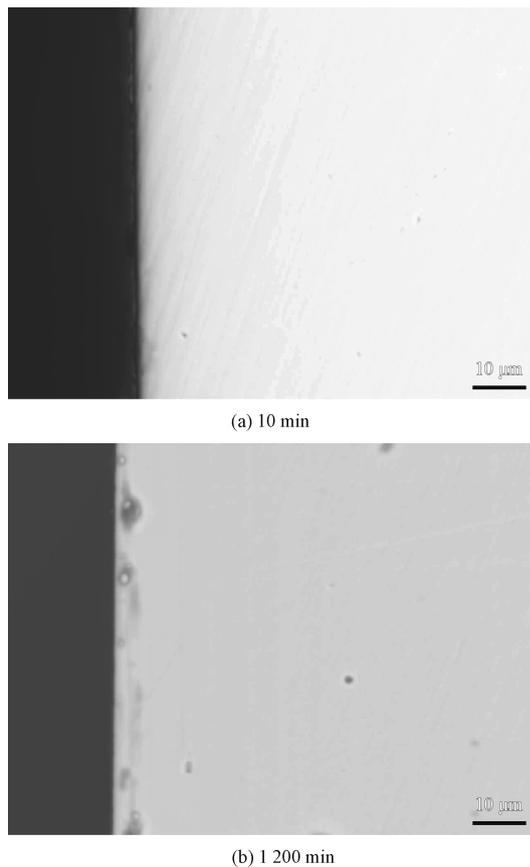


图 7 Fe-3Al-6Cr 合金在 950 °C、10⁻²³ atm. 氧化不同时间后的截面

Fig. 7 Cross section morphologies of Fe-3Al-6Cr alloy oxidized at 950 °C and 10⁻²³ atm. for different times

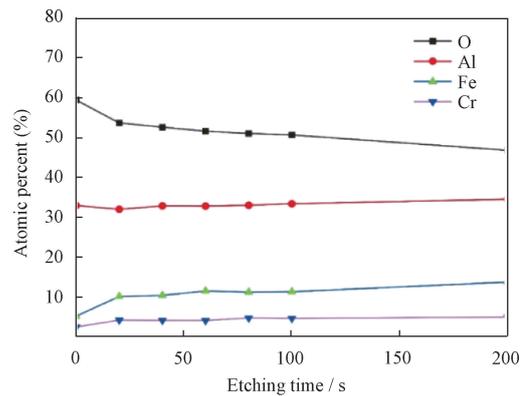


图 8 Fe-3Al-6Cr 合金在 950 °C、10⁻²³ atm. 氧化 10 min 后的 XPS 深度剖析

Fig. 8 XPS depth analysis of Fe-3Al-6Cr alloy oxidized at 950 °C and 10⁻²³ atm. oxidation for 10 min

氧化,以固溶方式存在于氧化膜中,含量为 10% 左右。因此,Factsage 计算的氧化相图结果与试验研究结果完全符合。

2. 3. 2 Fe/FeO 控制气氛

Fe-3Al-6Cr 合金在 950 °C、Fe/FeO 粉末组控制的 10⁻¹⁶ atm. 氧压下氧化不同时间后的表面形貌如图 9 所示。图 9a 由场发射扫描电镜拍摄,放大倍数为 15 000 倍,图 9b~9f 是由普通扫描电镜拍摄,放大倍数都是 2 000 倍。在 10⁻¹⁶ atm. 氧压下氧化 10 min 的 2 000 倍图片在上图 3b 中已提及,表面的 FeO 形貌放大后如图 9a 所示,可以发现毛绒团块装

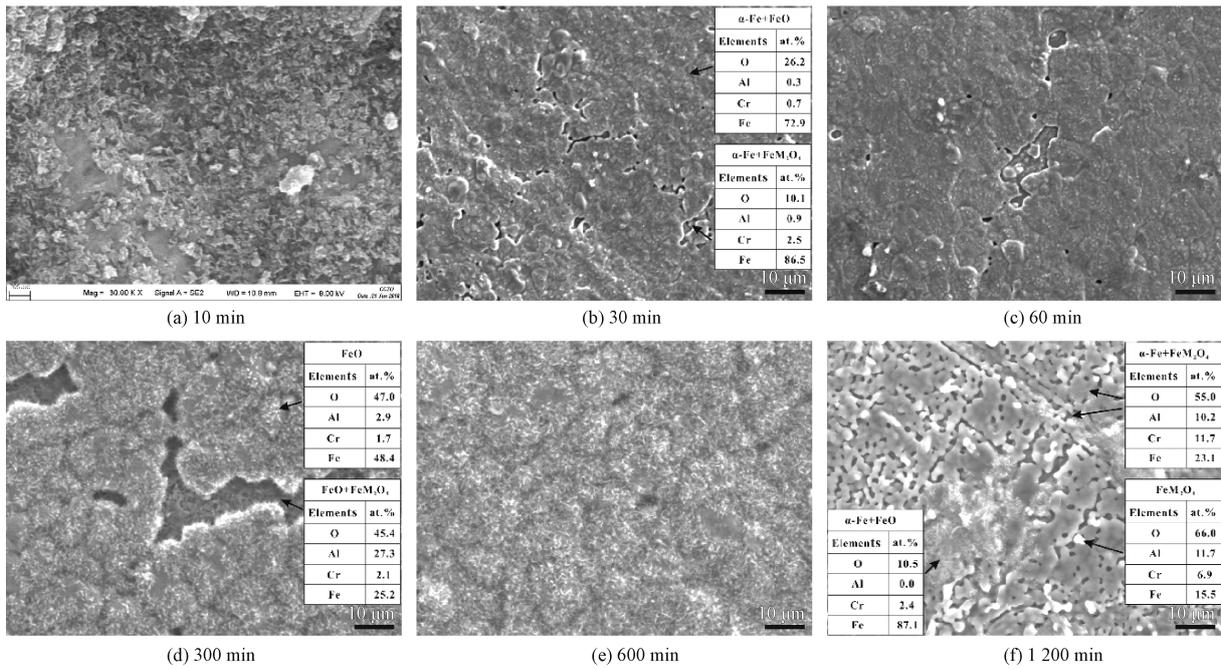


图9 Fe-3Al-6Cr合金在950℃、10⁻¹⁶atm.氧化不同时间后的表面形貌

Fig. 9 Surface morphology of Fe-3Al-6Cr alloy oxidized at 950 °C and 10⁻¹⁶ atm. for different times

的FeO是由无数细小碎片状的FeO组成的,且这些碎片状的FeO没有完全连成一片,堆叠处也显疏松。当氧化时间延长到30min时,FeO被部分还原,表面组织变为α-Fe+FeO,具体成分如图9所示,局部出现了FeM₂O₄从裂缝处生长出来。当氧化时间为300min时,表面的α-Fe再次氧化为大片的毛毡FeO,下层氧化物为FeO+FeM₂O₄。当氧化时间延长至1200min后,表面大片的FeO再次被还

原,只余少量存在。覆盖了整个表面的灰色网格状组织与底下黑色组织都为α-Fe+FeM₂O₄,其中上层组织中含Al:10.2%、Cr:11.7%,下层组织中Al:7.8%、Cr:10.4%。其上分布着许多白色细小FeM₂O₄颗粒。

图10为图9中各试样的截面,可以发现明显的内氧化现象。图10a为Fe-3Al-6Cr合金氧化10min后的截面,出现了在表层没有发现的FeM₂O₄相,

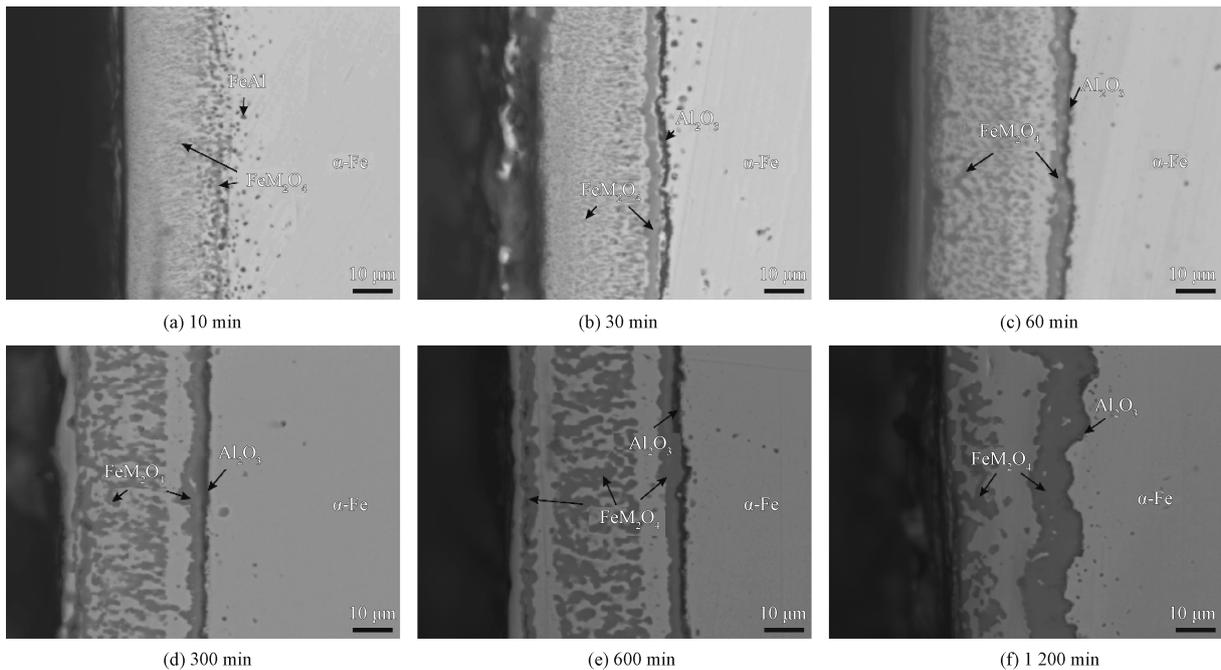


图10 Fe-3Al-6Cr合金在950℃、10⁻¹⁶atm.氧化不同时间后的截面

Fig. 10 Cross section morphologies of Fe-3Al-6Cr alloy oxidized at 950 °C and 10⁻¹⁶ atm. for different times

与图 5a 的 XRD 图谱结果相符合。在截面中可以看到丝状的 FeM_2O_4 相横向分布在距表面 0 ~ 25 μm 的深度范围,在距表层 25 μm 处有连成带状的趋势。而在氧化层与基体的交界处,发现了大量黑色点状相,其能谱结果如表 1 所示,O 含量极少,富 Al、Fe,查看 Fe-Al 二元相图,确认为 FeAl 相。FeAl 相的出现体现出基体中的 Al 元素向表层扩散偏聚而未与氧反应时会与 Fe 形成化合物。

表 1 图 10 中试样组织成分 ($a/\%$)

Table 1 Part of the sample structure in Figure 10 ($a/\%$)

Oxidation time/min	Phases	O	Al	Cr	Fe
10	FeM_2O_4	48.7	3.8	17.1	30.4
	FeAl	4.1	27.0	3.1	65.8
30	FeM_2O_4	57.4	4.4	21.0	17.2
	Al_2O_3	47.8	29.2	3.0	20.0
60	FeM_2O_4	57.5	5.6	22.1	14.8
	Al_2O_3	54.7	39.0	1.3	5.0
300	FeM_2O_4	56.0	12.9	10.9	16.3
	Al_2O_3	54.4	27.5	5.0	13.1
600	FeM_2O_4	58.5	13.9	9.6	17.9
	Al_2O_3	53.8	31.0	3.5	11.7
1 200	FeM_2O_4	58.0	17.6	6.1	18.3
	Al_2O_3	50.9	26.6	2.4	20.1

随氧化时间的延长,O 原子向基体内部扩散的深度增大,氧化层与基体交界处的 FeAl 相与 O 接触反应形成了带状 Al_2O_3 相。致密的 Al_2O_3 层抑制了 O 原子的继续扩散,氧化层深度没有受氧化时间继续延长的影响,氧化物种类保持不变,为 FeM_2O_4 与 Al_2O_3 。只有 FeM_2O_4 相形态、成分随氧化时间延长发生了明显变化。在 30~60 min 氧化时间内,与最内层 Al_2O_3 层左侧接触的 FeM_2O_4 层快速增厚,外层

的丝状 FeM_2O_4 相没有发生明显变化。当氧化时间延长到 300 min 后,最内层的 FeM_2O_4 相已生长至饱和,与氧化 60 min 后的最内层相似,而开始外层的丝状 FeM_2O_4 相生长增大。氧化时间为 1 200 min 时,最内层 Al_2O_3 层变得极薄, FeM_2O_4 分为两层,中间隔着 $\alpha\text{-Fe}$ 层,此 $\alpha\text{-Fe}$ 层没有探测到 Al、Cr 元素,可以证明是 0~25 μm 深度范围的 Al、Cr 元素不断向外层与内层形成 FeM_2O_4 相,但基体中的活泼元素含量不足以形成连续的外氧化层。Factsage 计算的氧化相图显示 Fe-3Al-6Cr 合金在 950 $^\circ\text{C}$ 、 10^{-16} atm. 氧化所得产物为 FeO 与 FeM_2O_4 。而在试验研究中,氧化初期(10 min)氧化物为 FeO 与 FeM_2O_4 ,此外内层出现了 FeAl 化合物,随氧化时间的延长,氧化物稳定为 FeO、 FeM_2O_4 、 Al_2O_3 。因此,试验结果与理论结果略有不同,理论结果计算出了表面氧化物种类,而内氧化物 Al_2O_3 没有计算出。

2.3.3 空气气氛

Fe-3Al-6Cr 合金在 950 $^\circ\text{C}$ 、空气中氧化 10~60 min 后的表面形貌相似,氧化 10 min 的表面在上图 3c 中已有显示,氧化 30 min 和 60 min 的表面形貌如图 11 所示,不同之处是氧化 30~60 min 后的试样表面混合氧化物 Fe_2O_3 与 $(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$ 的起伏程度轻微增加,且表面上出现了一些细小孔洞,这些孔洞意味着 O 原子能继续扩散进合金基体,这层氧化膜的耐蚀性是不够的。氧化 300~1 200 min 后的试样表面形貌相同,以氧化 300 min 的试样为例,在氧化膜上出现了大颗毛绒球状的 Fe_2O_3 。图 11c 右上角为矩形框内氧化膜的放大图,起伏程度明显增加。

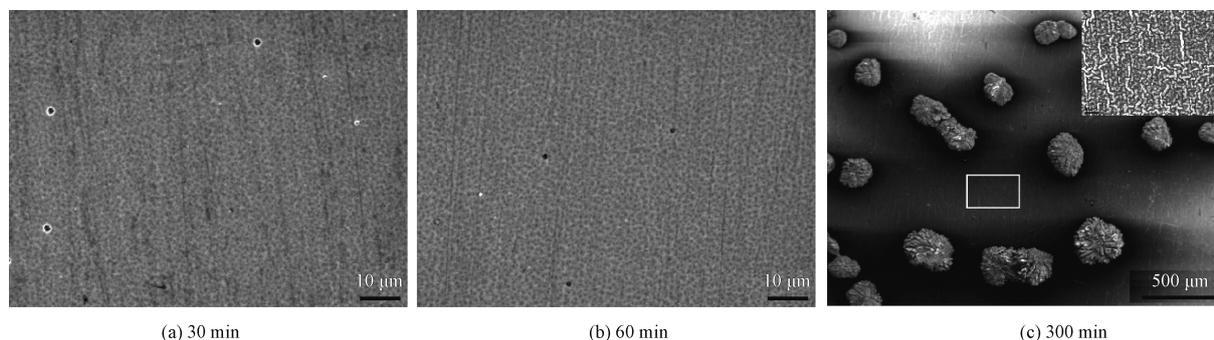


图 11 Fe-3Al-6Cr 合金在 950 $^\circ\text{C}$ 、0.2 atm. 氧化不同时间后的表面形貌

Fig. 11 Surface morphology of Fe-3Al-6Cr alloy oxidized at 950 $^\circ\text{C}$ and 0.2 atm. for different times

图 12 中显示了 Fe-3Al-6Cr 合金在空气中氧化 30 min 和 300 min 的试样截面。从图 12a 中难以看到氧化膜的厚度,图 13 显示了表层氧化膜的元素

分布情况,当刻蚀时间为 20~80 s 即刻蚀深度为 6~24 nm 时, Fe_2O_3 在氧化膜中的占比较高, Fe_2O_3 与 $(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$ 的占比约为 7:3。刻蚀时间在

100~200 s 范围时, Fe_2O_3 含量减少, $(Al, Cr)_2O_3$ 含量略有增长, 比值为 3:2。当 Fe-3Al-6Cr 合金在空气中氧化超过 300 min 后, 大颗粒 Fe_2O_3 会破坏 Fe_2O_3 与 $(Al, Cr)_2O_3$ 的混合氧化层, 向基体内部继续扩展生长。

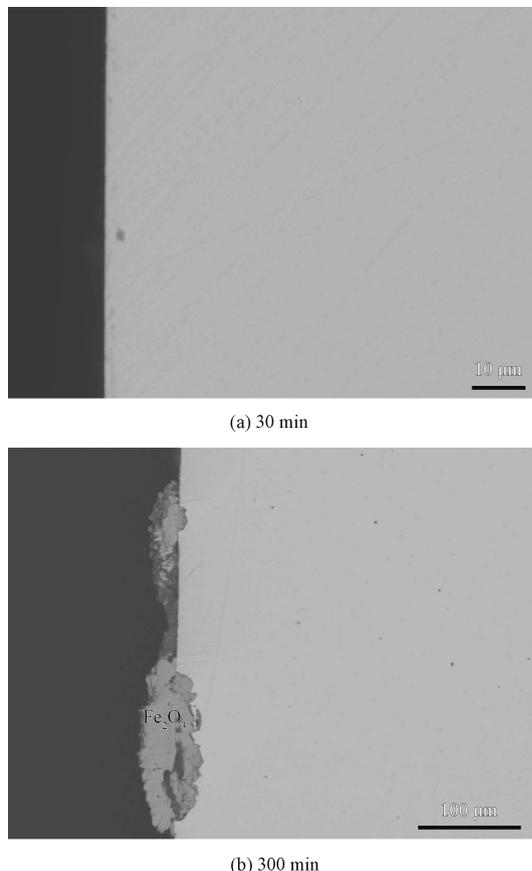


图 12 Fe-3Al-6Cr 合金在 950 °C、0.2 atm. 氧化不同时间后的截面

Fig. 12 Cross section morphologies of Fe-3Al-6Cr alloy oxidized at 950 °C and 0.2 atm. for different times

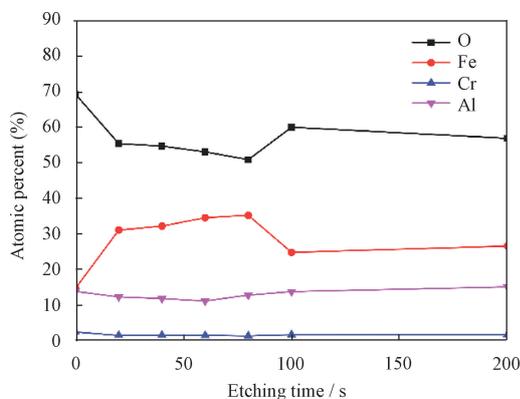


图 13 Fe-3Al-6Cr 合金在 950 °C、0.2 atm. 中氧化 30 min 后的 XPS 深度剖析

Fig. 13 XPS depth analysis of Fe-3Al-6Cr alloy oxidized at 950 °C and 0.2 atm. oxidation for 30 min

2.4 氧化膜的耐蚀性能能力

图 14 揭示了 Fe-3Al-6Cr 合金在 950 °C 的 Cr/ Cr_2O_3 气氛下氧化 10~600 min 的试样在盐雾测试中的耐腐蚀性能, 由于氧化 1200 min 的试样氧化膜易剥落, 所以没有参与测试。从图 14 中可以发现, 耐蚀性最强的为在 Cr/ Cr_2O_3 气氛下氧化 30 和 60 min 的试样, 其次是原始试样, 为经过抛光而未进行氧化的 Fe-3Al-6Cr 合金片, 此试样腐蚀 480 h 后在边缘出现了大量的铁锈, 但增重并不明显。在 Cr/ Cr_2O_3 气氛下氧化 10 min 制备的 $(Al, Cr)_2O_3$ 膜增重略高, 说明此条件下制备的氧化膜并不完整, 耐蚀性较差。当试样在 Cr/ Cr_2O_3 气氛下氧化时间超过 300 min 后氧化膜又会发生剥落现象, 也不利于氧化膜的耐蚀性。

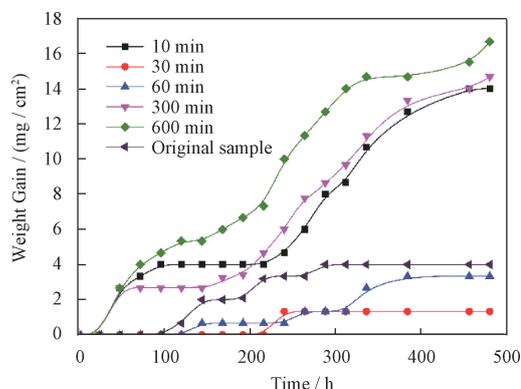


图 14 Fe-3Al-6Cr 合金在 950 °C、 10^{-23} atm 下氧化的试样在盐雾环境内的增重

Fig. 14 Weight gain of Fe-3Al-6Cr alloy samples oxidized at 950 °C and 10^{-23} atm in a salt spray environment

图 15 为 Fe-3Al-6Cr 合金在 Fe/FeO 和空气气氛下氧化 30、60 min 后在盐雾测试中的增重曲线,

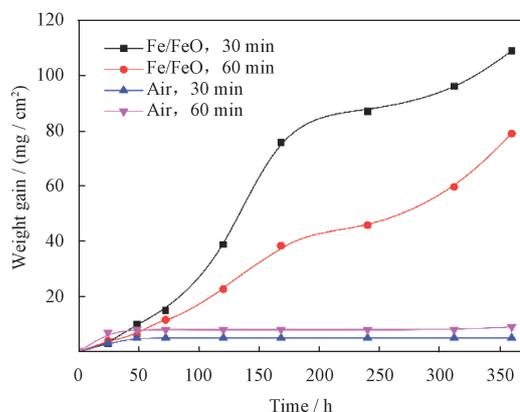


图 15 Fe-3Al-6Cr 合金在 950 °C 下 10^{-16} atm.

和 0.2 atm. 氧压下氧化的试样在盐雾环境内的增重

Fig. 15 Weight gain of Fe-3Al-6Cr alloy samples oxidized at 950 °C, 10^{-16} atm. and 0.2 atm. oxygen pressure in a salt spray environment

从图 15 中可以看出在空气中氧化后 30 min、60 min 形成的 Fe_2O_3 与 $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 混合氧化膜的耐蚀性能优于在 Fe/FeO 气氛下形成的 $\alpha\text{-Fe}+\text{FeO}+\text{Fe}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 。但与图 14 比较,可以得出没有 $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 氧化膜的耐蚀性强。

盐雾测试中, Fe-3Al-6Cr 合金在 950 °C、Cr/ Cr_2O_3 气氛中氧化 30~60 min 后获得的 $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 氧化膜具有最强的耐蚀性。

3 结论

(1) Fe-3Al-6Cr 合金在 950 °C、Cr/ Cr_2O_3 控制的 10^{-23} atm. 氧压下制备的外氧化膜为 $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$, 在空气中 0.2 atm. 氧压下获得的是 Fe_2O_3 与 $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 的混合氧化层, 研究结果完全符合 Factsage 计算结果。

(2) 在 Fe/FeO 控制的 10^{-16} atm. 氧压下, 氧化 10 min 的外氧化物为 FeO , 合金内层存在内氧化物 $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 与 FeAl 化合物。随氧化时间的延长, 外层氧化物变为 $\text{FeO}+\text{Fe}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$, $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 的体积比逐渐增大, 内氧化物为 $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$ 。Factsage 计算出了稳定后的表面氧化物种类, 但没有计算出内氧化 Al_2O_3 。

(3) Fe-3Al-6Cr 合金在 950 °C、Cr/ Cr_2O_3 气氛中氧化 30~60 min 制备的 $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 氧化膜具有最好的耐蚀性。

参 考 文 献

- [1] 姜超平, 刘王强. 热喷涂 Fe 基非晶涂层耐腐蚀性与孔隙率研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(5): 238-243.
JIANG C P, LIU W Q. Porosity and corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings prepared by thermal spraying [J]. Surface Technology, 2017, 46(5): 238-243. (in Chinese)
- [2] 于金库, 廖波, 冯皓. 电沉积 Ni-Fe 合金及其耐蚀性的研究 [J]. 材料保护, 2002, 35(2): 30-31.
YU J K, LIAO B, FENG H. Corrosion resistance for electrodepositing Ni-Fe alloys [J]. Journal of Materials Protection, 2002, 35(2): 30-31. (in Chinese)
- [3] YAO C Z, LV H B, ZHU T P, et al. Effect of Mg content on microstructure and corrosion behavior of hot dipped Zn-Al-Mg coatings [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 670 (15): 239-248.
- [4] ABE F J, 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 treatment [J]. Corrosion Science, 2017, 114: 1-9.
- [5] JANG P, SHIN S C. Formation of particulate Fe-Al films by selective oxidation of aluminum [J]. Metals and Materials International, 2013, 19(5): 1163-1166.
- [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] AHMED H A, UNDERBILL R P, SMELTZER W W, et al. The use of mössbauer and auger spectroscopy for analysis of oxide layers on Fe-Al alloys [J]. Oxidation of Metals, 1987, 28 (5-6): 347-351.
- [8] ISRAELSSON N, ENKVIST J, HELLSTROM K, et al. KCl-induced corrosion of an FeCrAl alloy at 600 °C in $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ environment: The effect of pre-oxidation [J]. Oxidation of Metals, 2015, 83(1-2): 29-53.
- [9] FANG X W, WANG Y, ZHANG Y, et al. Improving the corrosion resistance of Fe-21Cr-9Mn alloy in liquid zinc by heat treatment [J]. Corrosion Science, 2016, 111: 362-369.
- [10] MIKKELSEN L, LINDEROTH S. High temperature oxidation of Fe-Cr alloy in $\text{O}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ atm. spheres; microstructure and kinetics [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 361 (1-2): 198-212.
- [11] 罗大为, 沈卓身. 可伐合金的可控氧化对封接质量的影响 [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 and Materials, 2011, 30(5): 61-64.
- [12] NAKAYAMA T, KANEKO K. Selective oxide films of a 5% aluminum-iron alloy in a low oxygen potential atmosphere [J]. Corrosion, 1970, 26(7): 187-188.
- [13] 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.
- [14] UNOCIC K A, YAMAMOTO Y, PINT B A. Effect of Al and Cr content on air and steam oxidation of FeCrAl alloys and commercial APMT alloy [J]. Oxidation of Metals, 2017, 87(3-4): 431-441.
- [15] 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. (in Chinese)
- [16] KRUSKA K, SCHREIBER D K, OLSZTA M J, et al. Temperature-dependent selective oxidation processes for Ni-5Cr and Ni-4Al [J]. Corrosion Science, 2018, 139: 309-318.
- [17] 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.
- [18] YAMAMOTO K, KIMURA Y, MISHIMA Y. Phase constitution

- and microstructure of the Fe-Si-Cr ternary ferritic alloys [J]. Scripta Materialia, 2004, 50(7): 977-981.
- [19] 付广艳, 王妍妍, 刘群, 等. Fe-5Y-1Al 和 Fe-5Y-2Al 合金在 800 °C 空气中的氧化行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011 (3): 219-222.
FU G Y, WANG Y Y, LIU Q, et al. Air oxidation of Fe-5Y-1Al and Fe-5Y-2Al alloys at 800 °C [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2011, 23(3): 219-222. (in Chinese)
- [20] WANG J, GUPTA A, KLEIN T. Plasma enhanced chemical vapor deposition of Cr₂O₃ thin films using chromium hexacarbonyl (Cr(CO)₆) precursor[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(21): 7366-7372.
-
- 作者简介: 王坤, 男, 1996 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为合金材料表面处理。
E-mail: 2351292720@qq.com
- 苏旭平(通信作者), 男, 1961 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为合金热力学及材料设计, 材料表面处理。
E-mail: sxping@cczu.edu.cn