

Fe-Cr-Al 合金氧化膜的形貌表征及性能

华脂亭, 韩丽平, 吕晓霞

(吉林大学 材料科学与工程学院, 吉林长春 130022)

摘要: 利用高温氧化处理Fe-24Cr-4Al合金表面, 制备了Fe-24Cr-4Al合金表面氧化膜。并采用X射线衍射仪、光学金相显微镜、扫描电镜及能谱检测等多种组织与形貌表征手段, 对Fe-24Cr-4Al合金表面氧化层进行了显微组织的表征以及显微硬度的测定。结果表明: Fe-24Cr-4Al合金最佳氧化温度为1 250 °C, 此温度下可得到平整性和致密度较好的氧化膜, 且氧化膜具有较高的硬度。

关键词: 高温氧化; Al₂O₃; 微观形貌; 硬度; Fe-Cr-Al合金

Fe-Cr-Al合金具有良好的高温抗氧化性^[1], 适用于环境温度在500~1 400 °C的电热元件, 因而被广泛应用于工业生产和生活领域中^[2]。高温下该合金表面可形成稳定、具有保护性且慢速生长的致密的与基体粘着性好的氧化铝薄膜^[3], 正常工作温度较高, 相较其他电热合金具有电阻率系数较大、良好的耐热性、较好的抗高温氧化性等优点^[4]。Fe-Cr-Al合金由于形成氧化膜后绝缘性较好, 氧化膜的耐磨性优良^[5], 而被应用于汽车焊接固定销零件的制作。但目前铁铬铝合金的研究大都集中在1 000 °C以下^[6-7], 1 200 °C以上合金氧化层的性能研究较少。由此本文研究了Fe-24Cr-4Al合金在1 100~1 300 °C范围内的氧化性行为, 最终揭示组织结构与表层性能之间的关系。

1 试验材料与方法

试验采用的真空熔炼Fe-Cr-Al合金材料的化学成分见表1。试验首先将熔炼后的铁铬铝棒料采用线切割机切成 $\Phi 6 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 所需规格的试样若干个, 清理干净, 对试样采用不同粗细程度的砂纸进行打磨, 然后在抛光机上进行抛光处理, 抛好的试样用超声波震荡洗涤, 吹干后待用。采用热重差热综合热分析仪测定合金的相变参数。

根据上述试验参数将合金试样置于坩埚中, 用设备为KF1600箱式炉进行加热氧化处理, 氧化温度分别为1 100 °C、1 250 °C、1 280 °C、1 300 °C、1 320 °C, 氧化时间为3 h。氧化后取出样品空冷至常温。用电子天平分别称量氧化试验前、后样品的质量 (m_1 , m_2), 计算出在不同温度下的氧化质量增量 Δm 。氧化试验后首先要观察样品宏观表面有无剥落, 氧化表面是否完整。然后分别采用扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱 (EDS) 分析样品表面氧化层形貌及成分, 用X射线衍射 (XRD) 确定样品氧化层的物相组成, 之后采用不同负荷测其氧化层硬度。

2 试验结果与分析

2.1 合金的氧化行为

本试验用热重差热综合热分析仪测氧化增重特性, 测量合金的相变转变参

表1 Fe-Cr-Al合金化学成分
Table 1 Chemical composition of Fe-Cr-Al alloy $w_B/\%$

C	Al	Cr	Fe	Zr	Ti	Mo	Ni
0.015	3.59	23.14	67.26	0.32	0.46	0.06	0.17

作者简介:

华脂亭 (1999-), 男, 本科, 研究方向为金属材料。电话: 16688206626, E-mail: 214809077@qq.com

中图分类号: TG132.2⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)09-1068-04

基金项目:

吉林大学“大学生创新创业训练计划”项目 (2018B1615); 吉林大学“大学生开放性创新实验”项目 (436OEP74)。

收稿日期:

2021-06-09 收到初稿, 2021-08-10 收到修订稿。

数。从图1的DTA曲线中看到在1 100 ℃以前没有热转化发生，其后出现的上升就是氧化放热的影响。从图1的TG曲线中看到在1 050 ℃开始增重，随温度升高增重加快，在1 200 ~ 1 300 ℃间增重比较缓慢稳定，超过1 300 ℃增重急剧增加。从图2中合金氧化重量变化来看，1 100 ℃时氧化刚刚开始，而且1 100 ~ 1 250 ℃增重速率比较快，1 250 ~ 1 280 ℃增重速率比较稳定，符合热重差热综合分析仪测试结果规律。这是由于随温度升高合金表面获得的Al₂O₃更多更均匀，因此抗氧化性能就越强。

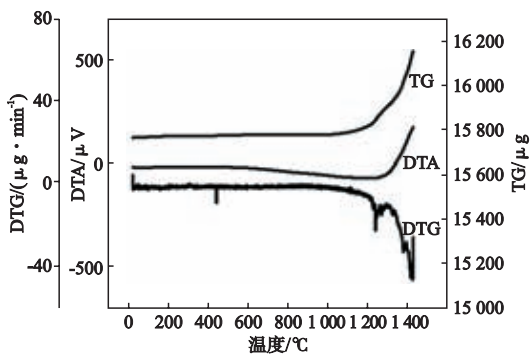


图1 Fe-Cr-Al合金的DTA、TG、DTG热重曲线
Fig. 1 DTA、TG、DTG thermogravimetric curves of Fe-Cr-Al alloy

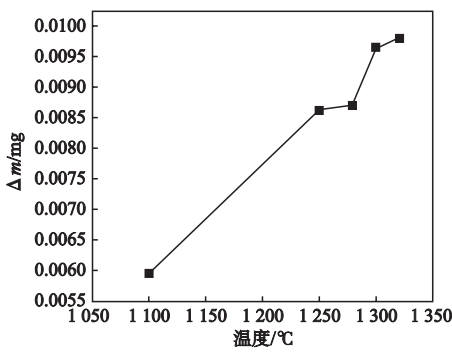


图2 温度对氧化增重的影响
Fig. 2 Weight gain by oxidation at different temperatures

2.2 组织形貌表征分析

2.2.1 X射线衍射 (XRD)

由图3a可以看出1 100 ℃氧化后，Fe-Cr衍射峰仍然很明显，Fe₂O₃峰值比较强，说明氧化层较薄，并没有完全覆盖表面，氧化层生长的不完整；从图3b可以看出，在1 250 ℃氧化后，Al₂O₃峰全面出现，氧化层主要由Al₂O₃组成；从图3c可以看出在1 300 ℃氧化后，Al₂O₃峰全部出现，强度急剧增加，在38° 衍射角左右Al₂O₃峰显著增加，Cr₂O₃和Fe₂O₃峰也在增强。因此，推测最佳热氧化处理温度应在1 250 ~ 1 280 ℃。

2.2.2 能谱分析 (EDS)

表2是在1 100 ℃、1 250 ℃、1 300 ℃氧化后表面的EDS化学成分检测结果。1 100 ℃时，表面的Al含量较高，Cr、Fe含量较低；在1 250 ~ 1 280 ℃时，Al含量明显下降，Zr含量增高，Ti含量略有下降，Cr含量减少，Fe含量减少；在1 300 ℃以上时，Al含量继续下降，Zr含量急剧增加，Ti含量增加，Cr含量增加，Fe含量急剧增加。在1 250 ~ 1 300 ℃范围内时，Ti、Cr能够参与到氧化层的形成中，而1 300 ℃以上可以发现，当有足够量的氧时，高温便会促进合金内部的Zr、Ti等元素向表面扩散，就会有ZrO₂和TiO₂的生成，此时表面形成较多孔洞，影响了力学性能。另外试验测试值也有

表2 不同温度氧化表面的EDS化学成分
Table 2 EDS element analysis of the Fe-Cr-Al alloy oxidized at different temperatures

氧化处理 温度/℃	化学成分 w _B /%					
	O	Al	Cr	Fe	Zr	Ti
1 100	43.45	42.52	2.69	3.98	1.79	0.26
1 250	45.55	41.12	1.26	2.86	1.87	0.23
1 280	48.43	40.64	1.17	3.18	2.60	0.19
1 300	48.56	42.37	1.38	3.02	3.20	0.22
1 320	49.42	35.96	1.57	3.45	5.67	0.30

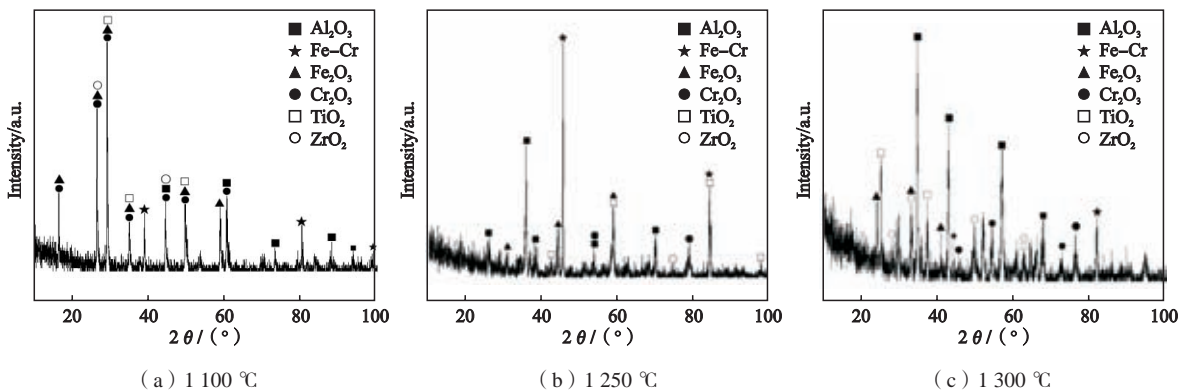


图3 不同温度氧化处理后合金表面氧化层的XRD图
Fig. 3 XRD patterns of oxide films on alloy surfaces after oxidation at different temperatures

一定的误差,可能测试的区域厚度不均匀。

2.2.3 扫描电子显微镜 (SEM)

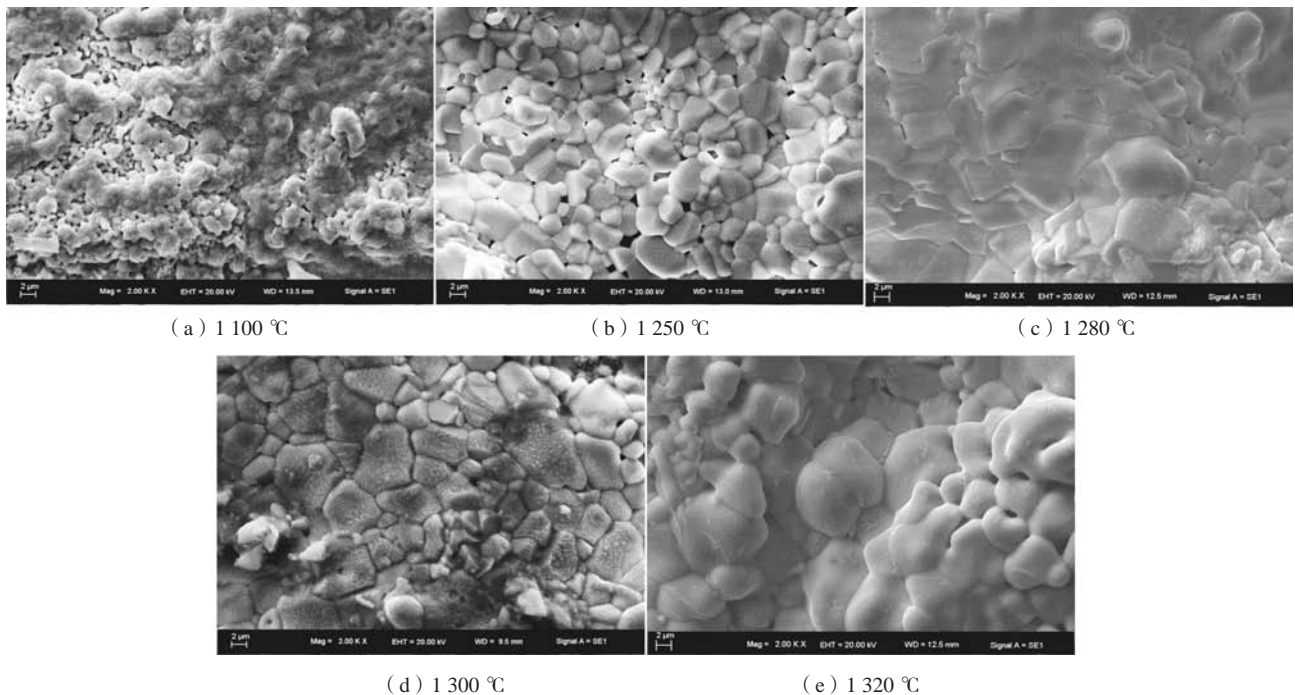
图4a-e分别是Fe-Cr-Al合金在1 100 °C、1 250 °C、1 280 °C、1 300 °C和1 320 °C温度下氧化的微观表面形貌图。1 100 °C时表面氧化层不连续且较薄,不能完全覆盖表面;1 250~1 280 °C时表面氧化层致密连续,能够完全覆盖住表面,而且片层结构细小;1 300~1 320 °C时片层结构粗大,表面生长不均匀性增加,表层组织出现颗粒化倾向。

由图4可以看出,随着氧化处理温度升高,氧化层覆盖率增加,表面凹陷面积减少。合金表面氧化层由颗粒状氧化物与细小球状氧化物构成,随温度增加颗粒状氧化物尺寸增大,至1 300 °C时,局部区域出现氧化物颗粒显著长大的现象,并在该部位致密度明显下降;球状氧化物也是随着氧化温度增加尺寸增大、数量增加。图4a为合金在1 100 °C时的微观形貌,可以看出此时氧化层覆盖率较少,经表面元素扫描检测,合金元素中Al元素分布最广,说明氧化层主要由 Al_2O_3 构成,其次为Cr、Fe元素,证实了氧化层组织是 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 的混合物。并且当表面大量形成 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 后,其与合金界面处的氧化趋势会降低,不利于新的 Fe_2O_3 的形成。EDS还显示,部分微小区域Fe元素富集而贫铝,说明该区域表面形成了以 Fe_2O_3 为主的氧化物,会导致氧化膜结构疏松,因而不具有良好的保

护作用。图4b为1 250 °C时的微观形貌,随温度升高,表面Fe集中区域减少,合金表面氧化层覆盖较好,表面元素扫描图像发现Al元素分布也较为均匀,是形成良好的氧化膜的最佳温度。图4d为1 300 °C氧化时的微观形貌,可观察到颗粒状氧化物和球状氧化物已明显增大,且表面出现起伏现象,说明氧化层厚度变得不均匀。从表面元素扫描图像分析,球状氧化物富含Zr元素,推测为 ZrO_2 组成物。而在1 300~1 320 °C时,部分颗粒状氧化物发生显著长大,片层结构粗大,表面生长不均匀性增加,且在氧化层表面元素扫描图像中发现 Fe_2O_3 的形成区域变大,说明1 300 °C以上氧化时氧化层主要组成物发生了变化,生成了以 Fe_2O_3 为主的氧化层,这将对氧化层的致密度、力学性能及物理性能不利。

2.3 氧化层的性能测试

由图5给出的试样氧化层硬度与氧化处理温度的动力学曲线可知,随氧化处理温度升高,硬度呈现出上升的趋势。而在同一试验温度下,随试验力的增大,硬度随之降低。当温度较低时,500 g试验力时硬度已发生显著降低,可认为氧化层已被打穿。由图5还可以看出,在1 300 °C以上氧化并且试验力为500 g时,其氧化层硬度仍然保持在较高水平,这可以由能谱及X射线衍射分析知道,其微观组织已经发生了变化,氧化层由保护性的 Al_2O_3 膜转变为Fe、Ti等元素的氧化物



(a) 1 100 °C

(b) 1 250 °C

(c) 1 280 °C

(d) 1 300 °C

(e) 1 320 °C

图4 不同温度氧化下合金表面氧化层的微观形貌

Fig. 4 Microstructure of oxide film on alloy surface by oxidation at different temperatures

膜,造成材料抗氧化性能下降,影响材料使用寿命。因此,即使较高温度时硬度有所提高,但建议实际使用温度还是最好不要超过1 300 ℃。

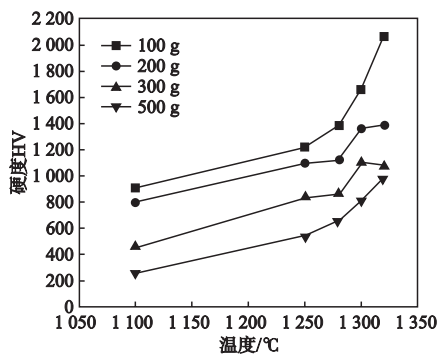


图5 试样氧化层硬度与氧化处理温度的动力学曲线
Fig. 5 Kinetics curves between hardness and oxidation temperature of the Fe-Cr-Al alloy

3 结论

(1) 随氧化处理温度升高,氧化层覆盖率增加,表面凹陷面积减少。合金表面氧化层由颗粒状氧化物与细小球状氧化物构成。1 100 ℃时表面氧化层不连续且较薄,不能完全覆盖表面;1 250~1 280 ℃时表面氧化层致密连续,能够完全覆盖住表面,而且片层结构细小;1 300~1 320 ℃时,部分颗粒状氧化物发生显著长大,片层结构粗大,表面生长不均匀性增加,表层组织出现颗粒化倾向。

(2) 随氧化处理温度升高,氧化层硬度呈现出上升的趋势,氧化层逐渐变得耐磨,1 250 ℃最耐磨,若再升高温度至1 300 ℃,会开始发生氧化膜的剥落,同时有一定量的 Fe_2O_3 生成,造成氧化层出现孔洞,降低氧化膜的致密性。

(3) Fe-24Cr-4Al合金最佳氧化温度为1 250 ℃,此温度下可得到平整性和致密度较好的氧化膜,且氧化膜具有较高的硬度。

参考文献:

- [1] 杨华兴. Fe-Cr-Al电热合金制备工艺及性能研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2020.
- [2] 褚冉. Fe-Cr-Al合金高温氧化及影响机理研究 [D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2013.
- [3] 李广忠, 李纲, 汤慧萍, 等. Fe-Cr-Al合金纤维表面制备致密 Al_2O_3 薄膜的研究 [J]. 金属热处理, 2014, 39(4): 41-44.
- [4] 杨佳霖. 高性能Fe-Cr-Al合金阳极氧化膜的电化学制备及组织性能的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [5] 叶逢春. 铁铬铝电热合金表面绝缘及抗氧化机理研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2011.
- [6] 张志刚, 侯嫣. 两种Fe-Cr-Al合金在1 000 ℃纯氧气中的氧化 [C]//第四届全国腐蚀大会论文集. 北京: 中国腐蚀与防护学会, 2003, 143-145.
- [7] 梁艳. 机械合金化Fe-Cr及Fe-Cr-Al合金的高温氧化研究 [D]. 沈阳: 沈阳化工学院, 2004.

Morphology Characterization and Properties of Oxide Film for Fe-Cr-Al Alloy

HUA Zhi-ting, HAN Li-ping, LÜ Xiao-xia

(School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, Jilin, China)

Abstract:

The surface oxide film of Fe-24Cr-4Al alloy was prepared by high temperature oxidation treatment. By means of X-ray diffraction, optical metallographic microscope, scanning electron microscope and energy spectrum analysis, the microstructure and hardness of the oxide layer on the surface of Fe-24Cr-4Al alloy were characterized. The results show that the optimal oxidation temperature of Fe-24Cr-4Al alloy is 1 250 ℃. At this temperature, a smooth and dense oxide film can be obtained, and the film has a high hardness.

Key words:

high temperature oxidation; Al_2O_3 ; microstructure; hardness; Fe-Cr-Al alloy