

# 硼含量对 NiCrB 堆焊合金高温氧化性能的影响

王旭<sup>1</sup>, 贺定勇<sup>1,2</sup>, 邵蔚<sup>1</sup>, 周正<sup>1</sup>, 吴旭<sup>1</sup>, 张铁军<sup>3</sup>

(1.北京工业大学 材料与制造学部, 北京 100124;  
2.北京市生态环境材料及其评价工程技术研究中心, 北京 100124;  
3.中石化胜利石油工程有限公司 管具技术服务中心, 山东 东营 257000)

**摘要:** **目的** 探究硼含量对 NiCrB 堆焊合金高温氧化性能的影响。**方法** 以粉芯丝材为原材料, 利用氩弧焊工艺制备 5 种不同硼含量的 NiCrB (B 的质量分数为 0~3.5%) 堆焊合金, 在 800 °C 的温度下进行氧化试验, 总氧化时间为 200 h。通过 XRD 和 SEM 检测样品的物相组成和微观形貌, 并用 EDS 分析化学成分。堆焊合金氧化前后的硬度通过维氏硬度计测量。**结果** 随着硼含量的提高, 堆焊合金中硼化物的含量逐渐增加, 因此堆焊合金的硬度也逐渐升高。氧化后, 硼含量为 0 的 NiCr 堆焊合金表面生成致密的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜, 抗氧化性能为最佳。硼的质量分数 ≥ 0.8% 的堆焊合金表面形成含有 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CrBO<sub>3</sub> 的氧化膜, 其抗氧化性能因 CrBO<sub>3</sub> 含量的升高而降低。硼的质量分数为 0.8% 时, NiCrB 堆焊合金的抗氧化能力接近 NiCr 合金, 当硼的质量分数 ≥ 1.6% 后, 氧化膜逐渐变为疏松, 硼含量越高, 氧化膜剥落面积越大。硼的质量分数为 3.5% 时, 堆焊合金与氧化膜界面处的 CrB 和 Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> 优于铬发生氧化, 成为氧向内部扩散的通道。氧化后合金的硬度变化很小。**结论** 硼的质量分数为 0.8% 的 NiCrB 堆焊合金的硬度有明显提高, 并有较好的抗氧化性, 硼的质量分数 ≥ 1.6% 后, CrBO<sub>3</sub> 的大量产生降低了氧化膜的保护性。

**关键词:** NiCrB 合金; 粉芯丝材; 堆焊; 高温氧化; CrBO<sub>3</sub>; 硬度

中图分类号: TG174.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)08-0247-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.08.019

## Effect of Boron Content on High-temperature Oxidation Resistance of NiCrB Surfacing Alloy

WANG Xu<sup>1</sup>, HE Ding-yong<sup>1,2</sup>, SHAO Wei<sup>1</sup>, ZHOU Zheng<sup>1</sup>, WU Xu<sup>1</sup>, ZHANG Tie-jun<sup>3</sup>

(1. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;  
2. Beijing Engineering Research Center of Eco-Materials and LCA, Beijing 100124, China;  
3. Pipe Technology Service Center, Sinopec Shengli Petroleum Engineering Co., Ltd., Shandong Dongying 257000, China)

**ABSTRACT:** Ni-based surfacing alloys have the reliable oxidation resistance in protecting the steel tubes of coal-fired boilers operating in power plant. However, these conventional surfacing alloys are not hard enough to bear the wear from the sand particles in circulating fluidized bed boiler. Therefore, the protective surfacing alloys should possess both good oxidation

收稿日期: 2022-08-16; 修订日期: 2022-09-20

Received: 2022-08-16; Revised: 2022-09-20

作者简介: 王旭 (1989—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为热喷涂和焊接。

**Biography:** WANG Xu (1989-), Male, Doctoral candidate, Research focus: thermal spraying and welding.

通讯作者: 贺定勇 (1970—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面改性和焊接。

**Corresponding author:** HE Ding-yong (1970-), Male, Doctor, Professor, Research focus: material surface modification and welding.

引文格式: 王旭, 贺定勇, 邵蔚, 等. 硼含量对 NiCrB 堆焊合金高温氧化性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(8): 247-254.

WANG Xu, HE Ding-yong, SHAO Wei, et al. Effect of Boron Content on High-temperature Oxidation Resistance of NiCrB Surfacing Alloy[J]. Surface Technology, 2023, 52(8): 247-254.

resistance and high hardness. Researchers have shown that chromium (Cr) can enhance the oxidation resistance of Ni-based surfacing alloys while boron (B) can improve the hardness of the surfacing alloys. Thus, NiCrB surfacing alloys with different boron contents were designed in this work for tube protection. The oxidation resistance and hardness of the surfacing alloys were investigated.

Five NiCrB (Cr: 24.0%, B: 0~3.5% in mass) cored wires with different boron contents were produced, and then these cored wires were used to manufacture surfacing alloys by TIG process. The high-temperature oxidation behavior of the surfacing alloys was investigated after 200 hours of oxidation at 800 °C. An electronic scale with an accuracy of 0.01 mg was used to measure the mass of the samples during the high-temperature oxidation tests. The high-temperature oxidation kinetic curves were plotted based on the per unit area mass gain of the samples and the oxidation time. The hardness, phase compositions and microstructures of the surfacing alloys were analyzed by Vickers hardness tester, XRD and SEM-EDS, respectively.

Compared to NiCr surfacing alloy, the hardness of NiCrB surfacing alloys was significantly increased. The rise in boron content increased the boride content in the alloy, and thus the hardness was improved. In addition, the hardness of the alloys before and after oxidation changed slightly. The NiCrB surfacing alloys possessed NiCr solid solution and borides, which were mainly CrB and Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>. After oxidation tests, NiCr surfacing alloys showed the best oxidation resistance due to the formation of dense Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide scale. The oxidation products of NiCrB surfacing alloys were composed of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CrBO<sub>3</sub>. CrBO<sub>3</sub> was the reaction product of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The results showed that the oxidation resistance of NiCrB surfacing alloys was affected by the content of the CrBO<sub>3</sub>. When the boron content was 0.8 wt.%, the oxide scale formed was thin and adhered well to the NiCrB surfacing alloy. Therefore, the alloys had a similar oxidation resistance to the NiCr surfacing alloy. When the boron content was ≥1.6 wt.%, the oxide scale gradually became loose and presented a multi-layer structure. With the further increase in boron content, the oxide scale tended to peel off in the tests. CrBO<sub>3</sub> was formed in large quantities in the oxide scale, which led to the loosening of the scale. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was in liquid state at 800 °C when B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reacted with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to form CrBO<sub>3</sub>, resulting in a change in the volume of the oxide scale. As a result, the cracks and pores generated within the oxide scale, which contributed to the formation of a multi-layer structure of oxide scale. Moreover, the discontinuous formation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CrBO<sub>3</sub> also facilitated the loosening of the scale.

Additionally, selective oxidation of CrB and Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> was happened prior to chromium, resulting in the internal oxidation of NiCrB surfacing alloy with the boron content of 3.5 wt.%.

**KEY WORDS:** NiCrB alloy; cored wire; surfacing; high-temperature oxidation; CrBO<sub>3</sub>; hardness

我国电能的生产主要依靠燃煤等火力发电,发电厂锅炉向火侧炉管在烟气的长期冲刷下壁厚不断减薄,特别是在循环流化床锅炉中,高温、高速的燃料颗粒持续地冲刷部件表面,致使其壁厚加速减薄,最终强度降低,造成爆管<sup>[1-5]</sup>。此外,炉管在高温下的氧化也加速了管壁的减薄,疏松的氧化膜比合金自身更易被冲刷掉,炉管的服役寿命在磨损和氧化的共同作用下进一步被降低<sup>[6-8]</sup>。在炉管表面制备抗磨、抗氧化性能优异的防护层可以提高其使用寿命<sup>[9-11]</sup>。镍基合金堆焊层是常用的抗磨和抗氧化层,具有结合强度高、组织均匀、内部缺陷少等优点,可以有效延长易损部件的寿命<sup>[12]</sup>。但是,工程中常用的 Inconel 625 等镍基合金硬度较低<sup>[11]</sup>,在磨损和氧化共存的工况下,失效时间也会加快<sup>[13]</sup>。镍基合金优异的抗氧化性与连续 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的生成紧密相关,这 2 种氧化物结构致密,热力学稳定,能有效阻碍金属的进一步氧化<sup>[14]</sup>,为形成这类氧化膜,铬、铝是镍基合金中的主要添加元素<sup>[15-16]</sup>。

硼(B)对合金的硬度提升作用明显,王国红等<sup>[17]</sup>

和 Zhou 等<sup>[18]</sup>制备了硼的质量分数约 2% 的 NiCrB 涂层,其硬度是 NiCrTi 涂层的 1.4 倍,耐磨性也优于后者<sup>[18]</sup>,而且硼含量越高,涂层的硬度越大<sup>[17]</sup>。铬和镍的硼化物硬度高<sup>[19-21]</sup>,对提高基体的耐磨性非常有利。此外,硼的添加会降低合金的熔点<sup>[21]</sup>,拓宽了合金应用时的加工方式 and 应用领域,如 NiCrB 合金因其熔点低在高温合金<sup>[22]</sup>和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[23]</sup>的钎焊中作为钎料。但硼的氧化物 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 热力学稳定性不如 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物,在 480 °C 以上时会发生熔化,形态转变引起的体积变化增加了氧化膜的内部应力,容易形成裂纹,对抗氧化性能不利<sup>[24]</sup>。同时也有研究表明,添加了硼的奥氏体钢在 850 °C 表现出更好的抗氧化性<sup>[25]</sup>。Wang 等<sup>[26]</sup>也指出,NiCrB 涂层在 800 °C 的熔盐中表现出比 NiCr 涂层更优的耐热腐蚀性能。

NiCrB 涂层的高温氧化和高温腐蚀行为研究较多<sup>[17-18,26-27]</sup>,但 NiCrB 堆焊层在这些方面的研究鲜有报道。为研究硼的添加对镍基合金高温氧化性能的影响,本文设计了 5 种不同硼含量(质量分数为 0~3.5%)的 Ni 基粉芯丝材,利用氩弧焊工艺(TIG)制备 NiCrB

堆焊合金, 对 Ni 基合金在 800 °C 温度下的氧化行为开展研究。

### 1 试验

选用光亮退火态 NiCr20 合金长带制备粉芯丝材, 带材厚 0.3 mm, 宽 12 mm。填充用金属铬粉 (Cr>99.9%)、金属镍粉 (Ni>99.9%) 和镍硼合金粉 (B 19.0%, 其他<4.0%, Ni 余量) 的粒径为 80~150 目。5 种 NiCrB 粉芯丝材的名义成分见表 1, 分别以 B0、B1、B2、B3、B4 对样品命名。粉芯丝材经轧制-拉拔成形的直径为 2.0 mm, 填充率为 32%。采用 Fronius MW 4000 型焊机在经过打磨清理的 15CrMoV 钢板表面进行 TIG 堆焊, 母材尺寸为 50 mm×50 mm×15 mm, 3 层多道搭接堆焊合金层尺寸约为 45 mm×45 mm×8 mm。堆焊工艺参数: 电弧电压为 26~28 V, 工作电流为 260~280 A, 氩气流量为 10 L/min。高温氧化试验及焊态性能分析用样品尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm, 从距焊层底部 20 mm 以上的堆焊层中采用线切割方法取得。

表 1 NiCrB 粉芯丝材的名义成分  
Tab.1 Nominal chemical compositions of NiCrB cored wires

	wt. %			
	Cr	B	C, Si, Mn, Fe	Ni
B0	24.0	0	<0.8	Bal.
B1	24.0	0.8	<0.8	Bal.
B2	24.0	1.6	<0.8	Bal.
B3	24.0	2.5	<0.8	Bal.
B4	24.0	3.5	<0.8	Bal.

进行高温氧化试验前, 采用 800# SiC 水磨砂纸打磨样品表面, 去除表面杂质, 随后用去离子水和丙酮清洗, 将清洗后的样品置于 120 °C 的干燥箱中 2 h 去除水分。将氧化铝坩埚放在 800 °C 电阻炉中加热 10 h 去除水分。采用精确度为 0.01 mg 的 Sartorius ME235S 电子天平在室温下称量坩埚与样品的总质量, 作为氧化前的原始质量。将盛有样品的坩埚置于 800 °C 的电阻炉中进行氧化试验, 每隔 20 h 将坩埚从炉中取出, 冷却到室温后称量, 再把坩埚和样品放入电阻炉中继续氧化, 以此循环, 总氧化时间为 200 h。氧化试验结束后, 将样品单位面积的质量增量与测试时间绘制成氧化动力学曲线, 每种样品单位面积的质量增量均为 2 个平行样品测试结果的平均值。

使用以 Cu 为靶材的 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 Advance) 来分析样品的相组成。样品氧化前后的微观结构和化学成分使用扫描电子显微镜 (SEM, FEI Quanta 650) 和能量色散光谱仪 (EDS) 进行表征。采用维氏硬度计 (上海泰明 HXD-1000TMC/LCD) 测

量显微硬度, 施加载荷为 2 N, 保压时间为 15 s, 每种样品选取任意 15 个点进行测量, 取平均值作为合金的硬度。采用 Varian725ES 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 检测堆焊合金中的硼含量。

### 2 结果与讨论

NiCrB 堆焊合金的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。5 种 NiCrB 堆焊合金以 NiCr 固溶体为主相, 在添加硼的合金中有 CrB 和 Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> 相形成。随着硼含量的增加, 物相的衍射峰强度也逐渐增大。镍和铬的常见硼化物的一些性质见表 2。可以看出, 1 mol 硼参与反应生成 Ni<sub>3</sub>B 的反应吉布斯自由能略低于 CrB 的反应吉布斯自由能, 而且 Ni<sub>3</sub>B 和 Ni<sub>2</sub>B 形成时需要的硼含量低于 CrB 和 Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub><sup>[28]</sup>。因此, 从理论上讲, 镍的硼化合物更易生成, 但是 XRD 中显示, 只有铬的硼化物生成, 这是因为 Ni<sub>3</sub>B 和 Ni<sub>2</sub>B 的熔点均低于 CrB 和 Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub><sup>[29]</sup>, 铬的硼化合物在凝固过程中会优先形成并析出, 液态金属中硼含量被降低, 镍硼化合物形成量明显被降低。

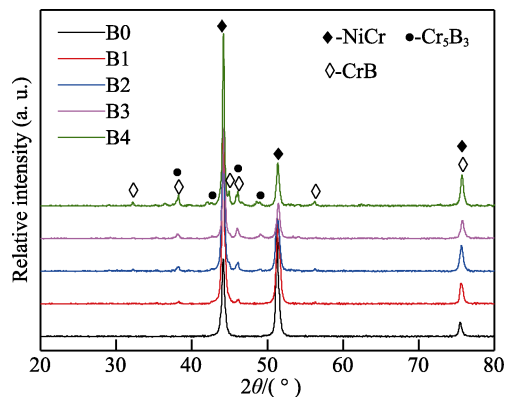


图 1 NiCrB 堆焊合金的 X 射线衍射图谱  
Fig.1 XRD patterns of as-welded NiCrB surfacing alloys

表 2 4 种硼化物的相关性质  
Tab.2 Several properties of four borides

Borides	Chemical equations	Reaction Gibbs free energy for the formation of borides at 800 °C ΔG/kJ	The amount of boron required for the formation of borides <sup>[28]</sup> /%	Melting point of borides <sup>[29]</sup> /°C
CrB	Cr+B=CrB	-70.4	17.2	2 100
Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	$\frac{5}{3}Cr + B = \frac{1}{3}Cr_5B_3$	-82.4	11.1	1 900
Ni <sub>3</sub> B	3Ni+B=Ni <sub>3</sub> B	-76.1	6.0	1 156
Ni <sub>2</sub> B	2Ni+B=Ni <sub>2</sub> B	-60.7	8.4	1 125

NiCrB 堆焊合金焊态的金相照片如图 2 所示, 图中数字为箭头指向区域的 EDS 结果。其中, B0 合金

为 NiCr 合金，铬溶入镍的晶格中形成了稳定的固溶体，由于不添加硼，没有硼化物析出相。在 NiCr 合金中添加硼以后，B1—B4 合金中出现了硼化物析出相，析出相较为均匀地分布在 NiCr 合金中，如图 2 中标记的灰黑色区域，硼化物主要为 CrB 和 Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> 相。在铬的硼化物形成过程中，仍有少量镍的硼化物形成，但后者含量低未能在 XRD 图谱中有显著的衍射峰。ICP-AES 结果显示，B2—B4 中硼的质量分数分别为 0.74%、1.53%、2.40%、3.41%，随着硼的添加量逐渐增大，硼化物的尺寸和含量都在增加。

NiCrB 堆焊合金的硬度如图 3 所示，其中 B0 合金的平均硬度最低，为 176HV0.2，硬度值分布较均匀。随着硼含量的增加，堆焊合金的硬度明显上升，B 的质量分数为 3.5% 时，堆焊合金的平均硬度为 490HV0.2，说明 B 元素的添加可显著提高 Ni 基堆焊

合金的硬度。由于含硼堆焊合金中有硬质相的生成，合金的硬度值分布范围变大。另外，通过对比发现，堆焊合金氧化前后的平均显微硬度值变化不大，说明在 800 °C 下合金的热稳定性良好，合金内部没有发生相变和氧化现象。

NiCrB 堆焊合金在 800 °C 下氧化 200 h 的氧化动力学曲线如图 4 所示。随着氧化时间的延长，5 种合金的氧化质量增量都逐渐增大。B0、B1、B2 合金质量增量的变化趋势基本一致，其质量增量都很小，约为 0.11 mg/cm<sup>2</sup>。相较而言，B3 和 B4 合金的氧化质量增量显著增大，氧化 200 h 后，B3 合金的氧化质量增量为 0.26 mg/cm<sup>2</sup>，而 B4 合金的氧化质量增量为 0.56 mg/cm<sup>2</sup>。结果表明，当硼元素的添加量小于 1.6% 时，NiCrB 合金的高温抗氧化性能良好，而当硼元素的添加量大于 2.5% 时，NiCrB 合金的高温抗氧化性

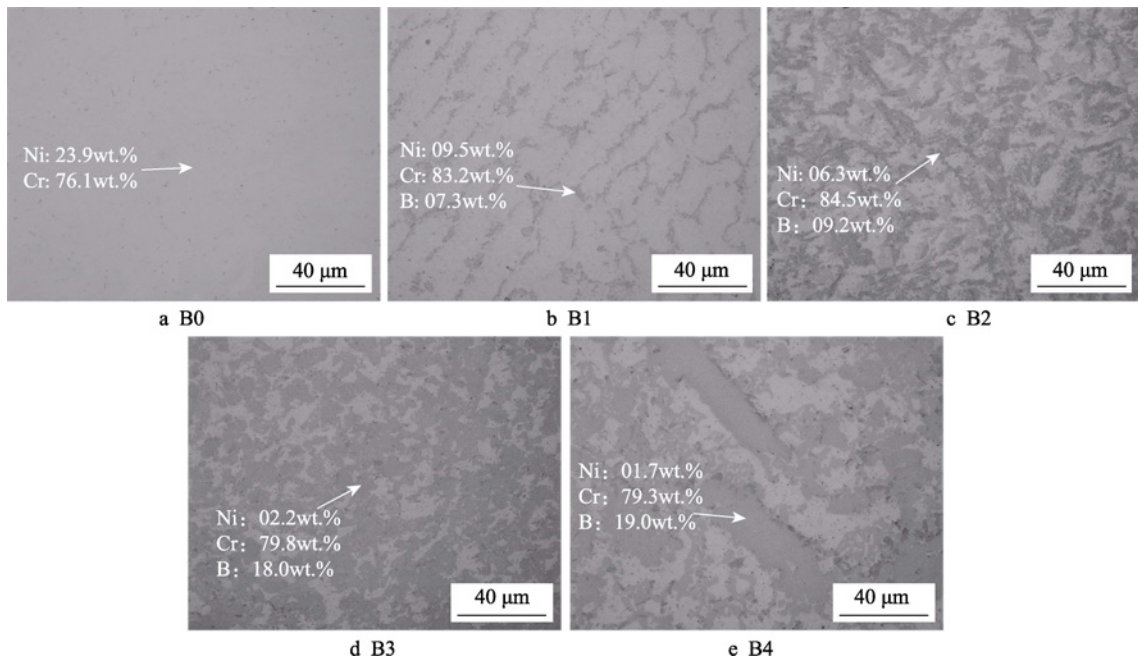


图 2 焊态 NiCrB 堆焊合金的金相照片  
Fig.2 Metallographic photographs of as-welded NiCrB surfacing alloys

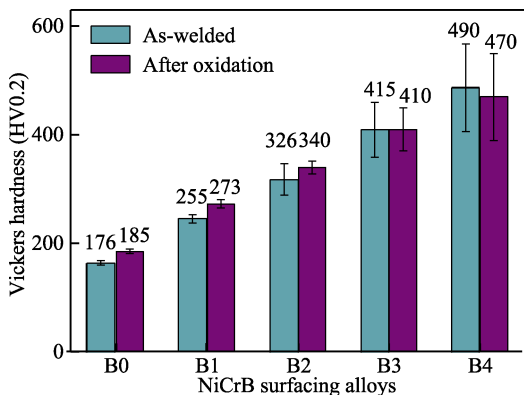


图 3 NiCrB 堆焊合金 800 °C 氧化前后的显微硬度及标准方差值  
Fig.3 Vickers hardness and standard deviation of NiCrB surfacing alloys before and after oxidation at 800 °C

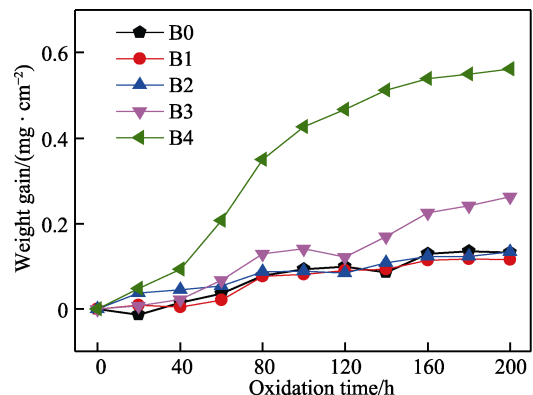


图 4 NiCrB 堆焊合金在 800 °C 的氧化动力学曲线  
Fig.4 Kinetic curves of NiCrB surfacing alloys oxidized at 800 °C

能显著降低。

NiCrB 堆焊合金氧化后的物相组成如图 5 所示。800 °C 下氧化 200 h 后的 NiCrB 堆焊合金还是以 NiCr 固溶体为主, 并形成了含有 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CrBO<sub>3</sub> 的氧化物。B0 合金形成的氧化物只有 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 当硼添加后, 除了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外, B1—B4 合金中形成了 CrBO<sub>3</sub> 和 Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>, CrBO<sub>3</sub> 是由 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应形成的<sup>[30-31]</sup>。根据 CrBO<sub>3</sub> 相的衍射峰变化可知, 随硼含量的增加, 所形成的铬硼酸 CrBO<sub>3</sub> 也增多。相较而言, B3 和 B4 合金

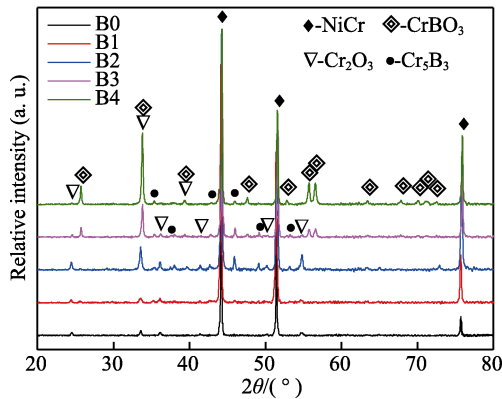


图 5 NiCrB 堆焊合金在 800 °C 氧化 200 h 后的 X 射线衍射图谱  
Fig.5 XRD patterns of NiCrB surfacing alloys after oxidation at 800 °C for 200 hours

的氧化质量增量较高, 应与生成 CrBO<sub>3</sub> 的含量高有关。

NiCrB 堆焊合金氧化后表面的 SEM 形貌和 EDS 结果如图 6 所示。B0 合金样品的氧化膜呈较为规则的褶皱状, 结合 XRD 结果可知是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。这种形貌主要是由打磨痕迹引起的<sup>[32]</sup>, 氧化膜依附打磨后的沟痕而生长。另一个原因是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对应于铬的 PBR (Pilling-Bedworth Ratio) 约为 2<sup>[33]</sup>, 铬氧化后, 体积变大, 并且新生长的氧化物在 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶界生成<sup>[34-35]</sup>, 氧化膜内部形成了压应力, 使其形成了褶皱的形貌。生长应力影响了氧化膜的形貌, 但过大的生长应力容易导致其发生开裂和脱落, 而 B0 合金的氧化动力学曲线中没有突增的拐点出现, 表明氧化膜与基体结合良好。B1 合金样品与 B0 合金样品类似, 表面氧化膜也具有褶皱的形貌。其 EDS 面扫描结果显示, 隆起部分是富铬且贫镍的, 氧化膜的元素分布也与 B0 合金一致, 少量硼的添加没有改变氧化膜的结构。B1 合金的硼含量较低, EDS 面扫描无法检测出硼元素的分布情况。

当硼的质量分数超过 0.8% 后, B2—B4 合金表面的氧化膜形貌发生明显改变, 逐渐出现多层的结构, 如图 6c—e 所示。从图 6c 中能观察到, 在 B2 合金表面附着轮廓清晰的片状产物, 但是没有发生明显的剥落现象。硼含量继续升高后, B3 合金表面氧化膜出现分层现象, 且局部发生脱落, 脱落的区域在 B4 合

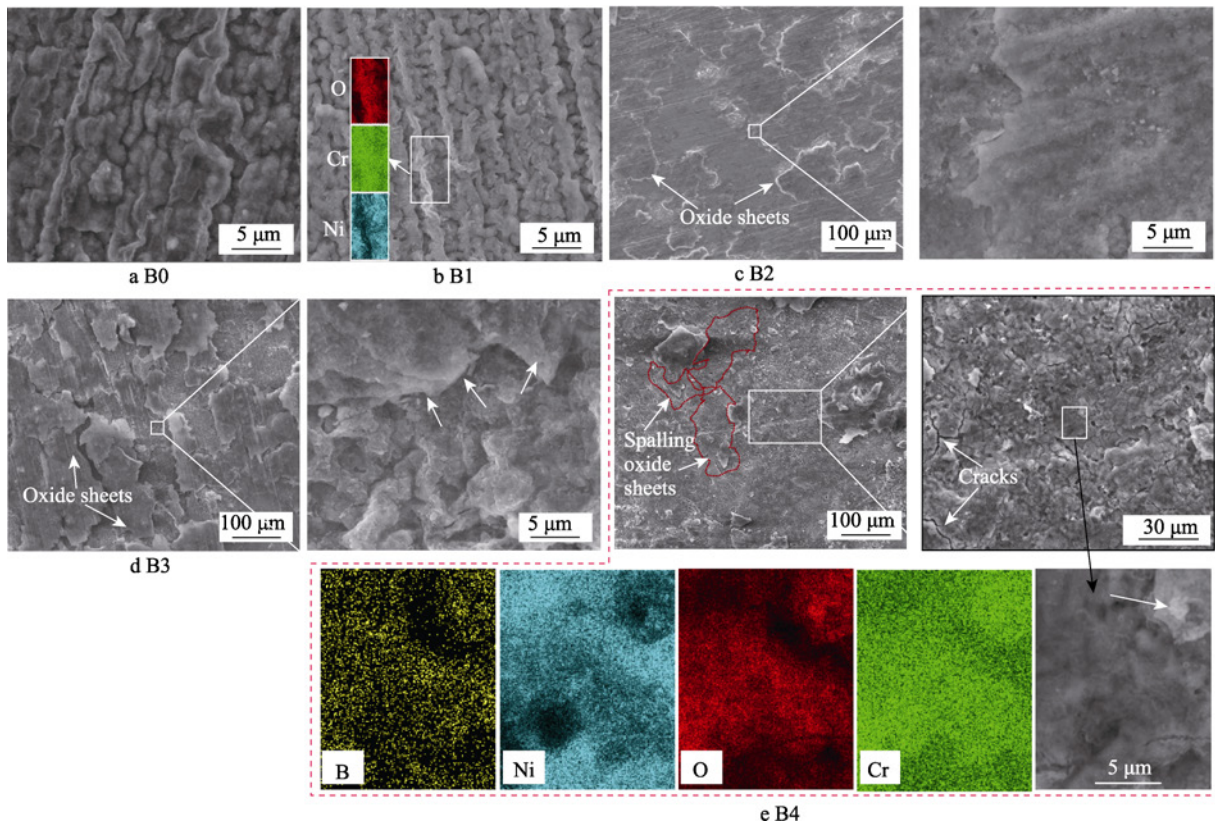


图 6 NiCrB 堆焊合金在 800 °C 氧化 200 h 后表面的 SEM 形貌及 B1 和 B4 合金的面扫描结果  
Fig.6 Surface morphologies of NiCrB surfacing alloys and the mapping results of B1 and B4 after oxidation at 800 °C for 200 hours

金中明显提高,分别如图6d、e所示。图6d中箭头指向的边缘即是由氧化产物脱落导致的,脱落后露出的氧化膜呈褶皱状,与B0和B1合金表面氧化膜形貌类似。对图6e中产物剥落后残留的区域进行成分分析发现,剥落层铬、硼和氧含量较高,如图6e EDS扫描结果中箭头所示位置。根据试验结果可知,当硼的质量分数超过0.8%后,氧化膜的保护效果变差,样品表面的氧化反应仍不断进行,新生氧化产物的体

积增大使上层产物破裂,形成裂纹,裂纹的形成又加快了样品的氧化。裂纹不断扩展、交汇,合围的区域逐渐与样品分离,最终从样品表面脱落,这些过程在试验中不断重复,导致了B3和B4合金的质量显著增加。

NiCrB堆焊合金氧化后的截面形貌如图7所示,堆焊合金表面形成了1层或者多层的氧化膜,同时观察到B1—B4合金内部的硼化物。B0和B1合金的氧

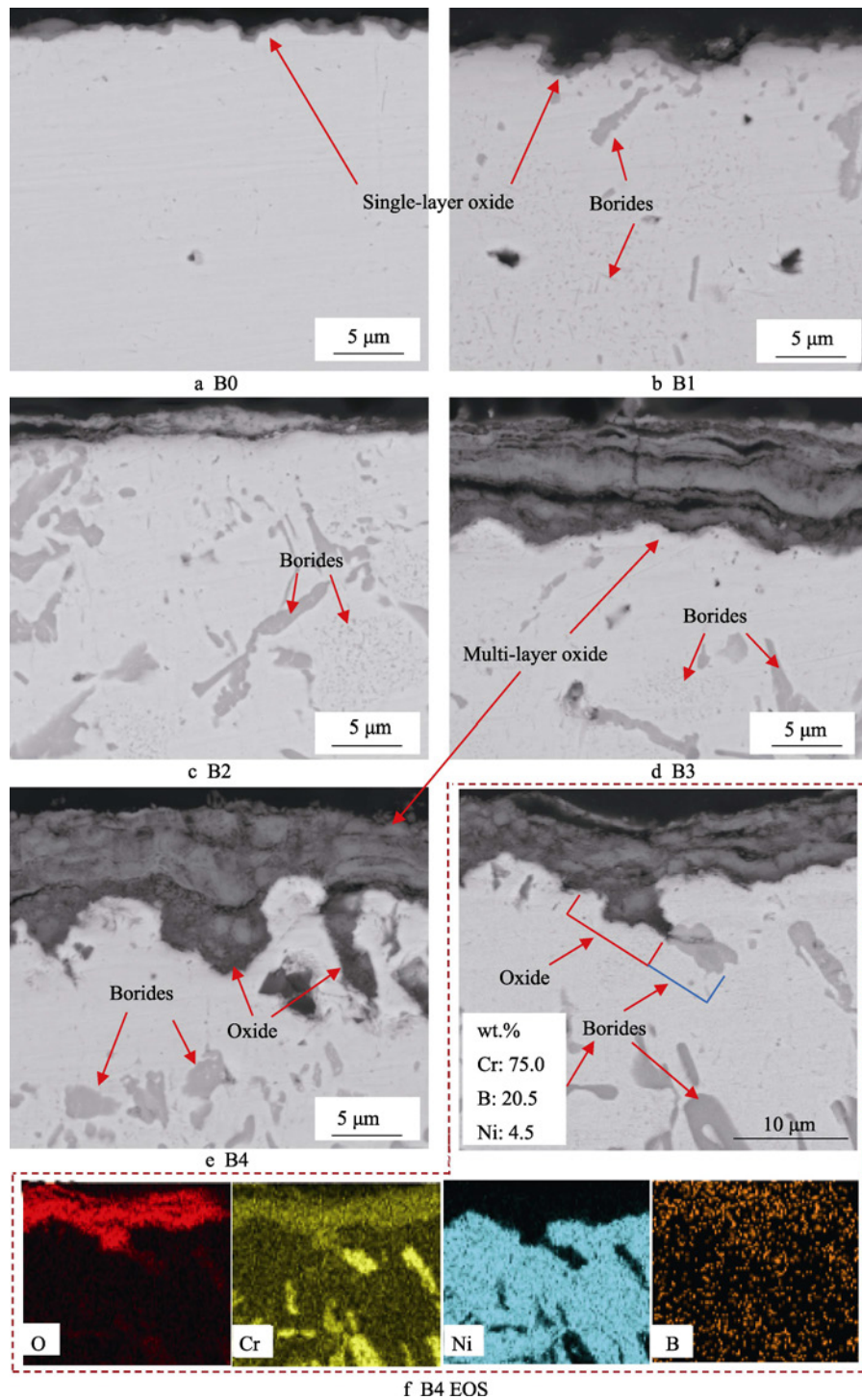


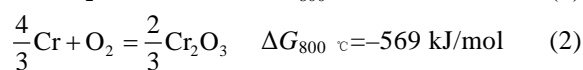
图7 NiCrB堆焊合金在800 °C氧化200 h后截面的SEM形貌及B4合金的EDS结果

Fig.7 Cross-sectional morphologies of NiCrB surfacing alloys and EDS results of B4 after oxidation at 800 °C for 200 hours

化膜为单层结构, 与基体结合好, 界面处没有明显的孔洞和裂纹等缺陷。结合 XRD 结果可知, B0 合金表面形成了致密连续的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层, 厚度约  $1\ \mu\text{m}$ , 而 B1 合金的氧化膜中除了含有  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  还有  $\text{CrBO}_3$ , 平均厚度略大于 B0。从图 7c—e 可以看出, B3 和 B4 合金的氧化膜厚度比 B2 合金的氧化膜大, 而且 B3 合金中氧化膜出现明显的层状结构。堆焊合金的截面形貌与表面形貌相对应, 没有脱落的氧化产物在图 7d、e 中呈现出明显的疏松多层结构, 与基体结合力减弱。

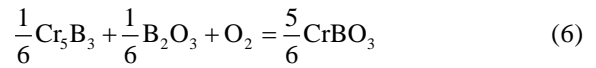
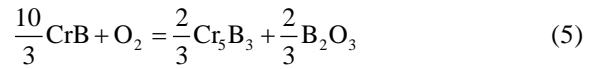
如图 7e 所示, B4 合金表面的氧化物选择性地由内部生长, 在其高倍显微形貌中也可以观察到类似现象, 而且氧化产物与堆焊合金中第二相的边界紧密相连。结合 EDS 结果可以推断, 内向生长的氧化产物由合金中硼化物转变而来。B4 堆焊合金内部硼化物以 CrB 为主, 在界面处被择优氧化, 成为氧向合金内部扩散的通道。B4 合金中硼化物尺寸大, 分布密度高, 比其他堆焊合金更易发生择优氧化现象。

从热力学角度分析, 在相同氧分压情况下, 生成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的反应吉布斯自由能低于 NiO, 因此铬优于镍发生氧化反应, 如式 (1) 和 (2) 所示。B0 合金中铬的质量分数大于 20%, 铬的选择性氧化使其表面上形成了致密连续的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜, 有效地阻碍了合金的进一步氧化, 因而氧化膜厚度很薄。同理, 如式 (1) — (3) 所示, 反应生成  $\text{B}_2\text{O}_3$  的吉布斯自由能小于反应生成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和 NiO 的吉布斯自由能, 因此硼优先发生氧化。 $\text{B}_2\text{O}_3$  的形成阻断了  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的连续性。随后  $\text{B}_2\text{O}_3$  与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  快速发生如式 (4) 所示的界面反应<sup>[30-31]</sup>, 形成  $\text{CrBO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  在试验温度下为液态。式 (4) 发生后, 反应物和生成物的体积会有变化, 导致  $\text{CrBO}_3$  连续性低, 结构较为疏松, 氧化膜的致密性降低, 铬离子和硼离子仍能在 B3 和 B4 合金的氧化膜中以相对较高的速率向表面扩散, 甚至氧能沿 B4 合金氧化膜中的裂纹向内部快速扩散, 内部金属的氧化没有得到有效抑制, 样品的质量增量不断增加。



相比于铬含量, 硼添加量较低, 尽管  $\text{B}_2\text{O}_3$  会优先生成, 但氧化初期的氧化膜中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的占比依然很高。当硼含量不断提高, 以及其持续扩散到表面后,  $\text{CrBO}_3$  形成量逐渐增大。在  $\text{CrBO}_3$  生成后, 该区域合金中的硼含量明显降低, 再次氧化时的产物主要是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 如图 6d 所示。但其在合金中不能连续生成, 尤其是在 B4 合金中, 因为氧化膜和金属界面处的 CrB 和  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  优于铬发生如式 (5) 和 (6)<sup>[36]</sup> 的反应, 并留下疏松的反应产物, 破坏了  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的连续性, 因

此堆焊合金氧化后, CrB 物相消失了。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  与  $\text{CrBO}_3$  的交替形成促进了氧化膜的层状结构产生, 疏松的结构使其内部应力增大萌生裂纹。氧化膜中的物相热膨胀系数不同, 在循环氧化过程中, 不同物相间的分离程度再次加大, 氧化膜分层现象更加显著。



B1 合金的硼含量较低, 因而  $\text{CrBO}_3$  含量也低, 氧化膜连续致密, 具有良好的抗氧化性能。同理, 硼含量越高, 氧化膜疏松程度越大, B4 合金的抗氧化性能最差。

### 3 结论

1) 以粉芯丝材为原材料, 利用 TIG 技术制备了硼质量分数为 0~3.5% 的 NiCrB 堆焊合金。硼元素的添加使合金中形成了 CrB 和  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ , 硼化物的含量随硼含量的增加而增加。

2) NiCrB 堆焊合金的硬度随硼含量的升高而升高, 而硬度的均匀性在降低。堆焊合金氧化前后硬度的变化很小, 氧化后合金的硬度范围是 273HV0.2~470HV0.2。

3) 在 800 °C 下氧化 200 h 后, NiCr 堆焊合金表面生成致密、连续的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜, NiCrB 堆焊合金生成了由  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{CrBO}_3$  组成的氧化膜,  $\text{CrBO}_3$  含量随硼含量的升高而升高。硼质量分数为 0.8% 的堆焊合金的抗氧化性接近 NiCr 合金, 当硼的质量分数  $\geq 1.6\%$  后, 氧化膜变得疏松且分层, 保护效果降低, 导致氧化膜厚度越来越大, 并出现局部剥落的现象。

#### 参考文献:

- [1] ORUMBAYEV R K, BAKHTIYAR B T, UMYSHEV D R, et al. Experimental Study of Ash Wear of Heat Exchange Surfaces of the Boiler[J]. Energy, 2021, 215: 119119.
- [2] PRISS J, KLEVTSOV I, DEDOV A, et al. High Temperature Cyclic Impact/Abrasion Testing of Boiler Steels[J]. Key Engineering Materials, 2014, 604: 289-292.
- [3] TIAN Qi-fa, SUN Hong-fei. Microstructures and Properties of Fe/B-Fe Coating Used in Circulating Fluidized Bed Boiler[J]. Applied Mechanics and Materials, 2011, 66-68: 1528-1532.
- [4] WU Wen-ya, WEI Bo, LI Guang-hui, et al. Study on Ammonia Gas High Temperature Corrosion Coupled Erosion Wear Characteristics of Circulating Fluidized Bed Boiler[J]. Engineering Failure Analysis, 2022, 132: 105896.

- [5] XIA Yun-fei, CHENG Le-ming, YU Chun-jiang, et al. Anti-Wear Beam Effects on Gas-Solid Hydrodynamics in a Circulating Fluidized Bed[J]. *Particology*, 2015, 19: 173-184.
- [6] KUMAR A, SRIVASTAVA V, MISHRA N K. Analysis of Oxidation Behavior on T-22 Boiler Steel at 800 °C[J]. *Journal of Polymer & Composites*, 2020, 8(1): 18-25.
- [7] ANTONOV M, VEINTHAL R, HUTTUNEN-SAAIRIVIRTA E, et al. Effect of Oxidation on Erosive Wear Behaviour of Boiler Steels[J]. *Tribology International*, 2013, 68: 35-44.
- [8] VISWANATHAN R, SARVER J, TANZOSH J M. Boiler Materials for Ultra-Supercritical Coal Power Plants—Steamside Oxidation[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2006, 15(3): 255-274.
- [9] LI Dong-sheng, CHEN Guang, LI Dan, et al. Oxidation Resistance of Nickel-Based Superalloy Inconel 600 in Air at Different Temperatures[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(11): 3235-3240.
- [10] SEQUEIRA C A C, CARDOSO D S P, AMARAL L, et al. On the Performance of Commercially Available Corrosion-Resistant Nickel Alloys: A Review[J]. *Corrosion Reviews*, 2016, 34(4): 187-200.
- [11] 孙焕焕, 刘爱国, 孟凡玲. 堆焊 Inconel625 合金的锅炉膜式水冷壁组织和性能[J]. *材料热处理学报*, 2013, 34(S2): 96-99.  
SUN Huan-huan, LIU Ai-guo, MENG Fan-ling. Microstructure and Properties of the Membrane Water-Walls of Boiler with Inconel 625 Alloy Surfacing Layer[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2013, 34(S2): 96-99.
- [12] KAWAHARA Y. An Overview on Corrosion-Resistant Coating Technologies in Biomass/Waste-to-Energy Plants in Recent Decades[J]. *Coatings*, 2016, 6(3): 34.
- [13] HERNANDEZ S, LEIRO A, RIPOLL M R, et al. High Temperature Three-Body Abrasive Wear of 0.25C 1.42Si Steel with Carbide Free Bainitic (CFB) and Martensitic Microstructures[J]. *Wear*, 2016, 360-361: 21-28.
- [14] MA Y C, ZHAO X J, GAO M, et al. High-Temperature Oxidation Behavior of a Ni-Cr-W-Al Alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2011, 27(9): 841-845.
- [15] NGUYEN T D, XIE Yun, DING Shi-jie, et al. Oxidation Behavior of Ni-Cr Alloys in CO<sub>2</sub> at 700 °C[J]. *Oxidation of Metals*, 2017, 87(5): 605-616.
- [16] PENG Jian, FANG Xu-fei, QU Zhe, et al. Isothermal Oxidation Behavior of NiAl and NiAl-(Cr, Mo) Eutectic Alloys[J]. *Corrosion Science*, 2019, 151: 27-34.
- [17] 王国红, 姚海华, 周正, 等. NiCrB 电弧喷涂层的微观组织与高温氧化行为[J]. *材料热处理学报*, 2017, 38(3): 154-158.  
WANG Guo-hong, YAO Hai-hua, ZHOU Zheng, et al. Microstructure and High-Temperature Oxidation Behavior of NiCrB Coating by Arc Spraying[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2017, 38(3): 154-158.
- [18] ZHOU Zheng, HE Ding-yong, ZHAO Xiao-zhou, et al. Wear and High-Temperature Corrosion Behavior of a Wire-Arc Sprayed NiCrB Coating[J]. *Thermal Spray Bulletin*, 2013(1): 48-54.
- [19] ŠIMŮNEK A, DUŠEK M. Generalized Bond-Strength Model of Vickers Hardness: Application to Cr<sub>4</sub>B, CRB, CrB<sub>2</sub>, CrB<sub>4</sub>, Mo<sub>2</sub>B, MoB<sub>2</sub>, OsB<sub>2</sub>, ReB<sub>2</sub>, WB<sub>2</sub>, WB<sub>3</sub> and Ti<sub>1.87</sub>B<sub>50</sub>[J]. *Mechanics of Materials*, 2017, 112: 71-75.
- [20] GUNES I, KEDDAM M, CHEGROUNE R, et al. Growth Kinetics of Boride Layers Formed on 99.0% Purity Nickel [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2015, 38(4): 1113-1118.
- [21] CONDE A, ZUBIRI F, DE DAMBORENEA Y J. Cladding of Ni-Cr-B-Si Coatings with a High Power Diode Laser[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2002, 334(1/2): 233-238.
- [22] 李文, 金涛, 孙晓峰, 等. 急冷 Ni-Cr-B 合金箔带钎料的制备及其可焊性[J]. *焊接学报*, 2002, 23(6): 82-84.  
LI Wen, JIN Tao, SUN Xiao-feng, et al. Preparation of Rapidly Quenched Ni-Cr-B Alloy Ribbon and Its Weldability[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2002, 23(6): 82-84.
- [23] OSENDI M I, MIRANZO P. Joining of Silicon Nitride by Interposing Metal Foils: Effects of Temperature and Bonding Pressure[J]. *Materials Science Forum*, 2003, 426-432: 4075-4080.
- [24] RIZZO H F. *Boron Synthesis, Structure, and Properties* [M]. Boston: Springer US, 1960: 175-189.
- [25] 王志胜, 陈祥, 李言祥, 等. B 对高硼奥氏体钢高温抗氧化性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2015, 35(9): 916-919.  
WANG Zhi-sheng, CHEN Xiang, LI Yan-xiang, et al. Effects of Boron on High Temperature Oxidation Resistance Properties of High-Boron Austenite Steel[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2015, 35(9): 916-919.
- [26] WANG Xu, HE Ding-yong, GUO Xing-ye, et al. Hot Corrosion Behavior of Wire-Arc Sprayed NiCrB Coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 367: 173-178.
- [27] 赵晓舟, 周正, 贺定勇, 等. 电弧喷涂镍基涂层腐蚀及磨损行为[J]. *焊接学报*, 2013, 34(4): 48-52.  
ZHAO Xiao-zhou, ZHOU Zheng, HE Ding-yong, et al. Corrosion and Wear Behavior of Wire-Arc Sprayed Ni-Based Coatings[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2013, 34(4): 48-52.
- [28] BAKER H. *ASM Handbook*[M]. Materials Park: ASM International, 1992.
- [29] LIDE D R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*[M]. Cleveland: CRC Press, 1998.
- [30] BITHER T A, FREDERICK C G, GIER T E, et al. Ferromagnetic VBO<sub>3</sub> and Antiferromagnetic CrBO<sub>3</sub>[J]. *Solid State Communications*, 1970, 8(2): 109-112.
- [31] ÖZTÜRK Ö F, ZÜMREOĞLU-KARAN B, CAN M M. Synthetic, Structural and Magnetic Studies on Chromium Orthoborate[J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2008, 634(6/7): 1127-1132.

- Fabrication and Characterisation of Electro-Brush Plated Nickel-Graphene Oxide Nano-Composite Coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 644: 106-114.
- [17] ZHOU Y, XIE F Q, WU X Q, et al. A Novel Plating Apparatus for Electrodeposition of Ni-SiC Composite Coatings Using Circulating-Solution Co-Deposition Technique[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 699: 366-377.
- [18] BALAJI KRISHNA BHARATHI A, DIYAVASANTH P, SRIHARI S A, et al. Study of Graphene Coating with Metals and Metal Nano Composites[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 923(1): 012043.
- [19] 王云强, 雷卫宁, 沈宇, 等. 氧化石墨烯质量浓度对超临界镍基石墨烯复合电铸层性能的影响[J]. *机械工程材料*, 2017, 41(8): 12-17.  
WANG Yun-qiang, LEI Wei-ning, SHEN Yu, et al. Effect of Graphene Oxide Mass Concentration on Properties of Nickel-Based Graphene Composite Electroforming Layer under Supercritical Condition[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2017, 41(8): 12-17.
- [20] 魏广宁. 石墨烯含量对 Ni-Co-石墨烯复合镀层微观结构和性能的影响[D]. 长春: 长春工业大学, 2020.  
WEI Guang-ning. Effects of Graphene Content on Microstructure and Properties of Ni-Co-Graphene Composite Coatings[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2020.
- [21] YASIN G, ARIF M, SHAKEEL M, et al. Exploring the Nickel-Graphene Nanocomposite Coatings for Superior Corrosion Resistance[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(7): 1701166.
- [22] 李优. 氧化石墨烯增强镍基纳米材料制备及微成形规律研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.  
LI You. Preparation and Micro-Forming of Ni-Based Nanomaterials Reinforced by Graphene Oxide[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [23] 王晓春, 张希艳. 材料现代分析与测试技术[M]. 第 2 版. 北京: 国防工业出版社, 2022.  
WANG Xiao-chun, ZHANG Xi-yan. *Modern Materials Analysis and Testing Technology*[M]. 2nd ed. Beijing: National Defense Industry Press, 2022.
- [24] GB/T 13825—2008, 金属覆盖层 黑色金属材料热镀锌层 单位面积质量称量法[S].  
GB/T 13825—2008, *Metallic coatings—Hot Dip Galvanized Coatings on Ferrous Materials—Gravimetric Determination of the Mass per Unit Area*[S].
- [25] LI Xue-sha, SHEN Qian-qian, ZHANG Yu, et al. Wear Behavior of Electrodeposited Nickel/Graphene Composite Coating[J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 119: 108589.

责任编辑: 刘世忠

(上接第 254 页)

- [32] ECER G M, MEIER G H. Oxidation of High-Chromium Ni-Cr Alloys[J]. *Oxidation of Metals*, 1979, 13(2): 119-158.
- [33] OHASHI T, HARADA T. High-Temperature Oxidation of Fe-Cr-Al-Si Alloys Extruded into Honeycomb Structures [J]. *Oxidation of Metals*, 1996, 46(3): 235-254.
- [34] LILLERUD K P, KOFSTAD P. On High Temperature Oxidation of Chromium: I. Oxidation of Annealed, Thermally Etched Chromium at 800-1100 °C[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1980, 127(11): 2397-2410.
- [35] GOLIGHTLY F A, STOTT F H, WOOD G C. The Relationship between Oxide Grain Morphology and Growth Mechanisms for Fe-Cr-Al and Fe-Cr-Al-Y Alloys [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1979, 126(6): 1035-1042.
- [36] YAMAMOTO H, TANIGUCHI Y, NISHIYAMA K, et al. Composition-Oxygen Partial Pressure Diagram of the Cr-B-O Ternary System Based on the Standard Gibbs Energies of Formation of CrB<sub>4</sub>, CrB<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> and CrBO<sub>3</sub> Determined by Solid Electrolyte[J]. *Materials Transactions*, 2021, 62(6): 821-828.

责任编辑: 刘世忠