

Al含量对奥氏体不锈钢抗氧化性能的影响

王隆基¹ 王琳琳¹ 王 旻² 马颖澈² 王 平¹

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 沈阳 110819; 2. 中国科学院金属研究所核材料与安全评价重点实验室, 沈阳 110800)

摘 要 为探究 Fe-25Ni-15Cr-2Mo-(3.5, 4.0, 4.5)Al-0.5Nb 和 Fe-16Ni-15Cr-2Mo 合金在 600 °C 和 700 °C 干燥空气条件下的抗氧化性能, 开展了长期静态氧化试验, 采用氧化增重曲线评价合金的抗氧化性能。针对合金在 100、500 和 1 000 h 氧化后的表面、截面形貌和元素分布开展分析。结果显示, Fe-16Ni-15Cr-2Mo 合金在 600 °C 时短期能生成保护性 Cr₂O₃ 膜, 长期氧化则和 700 °C 时相似, 生成 Fe₂O₃ 外氧化膜和 Cr₂O₃ 内氧化膜。3 种含铝合金经长期氧化后具有较强的抗氧化性能, 表面生成 Al₂O₃ 膜。在 600 °C 时, Fe-25Ni-15Cr-2Mo-3.5Al-0.5Nb 合金氧化膜较薄, 生成氧化铝膜最优 Al 含量为 4.0%~4.5%。700 °C 时, Fe-25Ni-15Cr-2Mo-4.5Al-0.5Nb 合金氧化膜夹杂较多, 最优 Al 含量为 3.5%~4.0%。

关键词 AFA 钢; 氧化膜; 抗氧化性能; Al 含量

中图分类号 TG178; TG142.71

文献标志码 A

DOI: 10.15980/j.tzzz.T20240043

Influence of Al Content on the Oxidation Resistance of Austenitic Stainless Steel

WANG Longji¹, WANG Linlin¹, WANG Min², MA Yingche², WANG Ping¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819; 2. Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110800)

Abstract: Long-term static oxidation experiments were carried out to investigate the oxidation resistance of Fe-25Ni-15Cr-2Mo-(3.5, 4.0, 4.5)Al-0.5Nb and Fe-16Ni-15Cr-2Mo alloys under dry air conditions at 600 °C and 700 °C, and the oxidation resistance of the alloys was evaluated using the weight gain curve. The surface, cross-sectional morphology, and element distribution of alloys after oxidation for 100 h, 500 h, and 1 000 h were analyzed. The results reveal that a protective Cr₂O₃ film is formed on Fe-16Ni-15Cr-2Mo alloy during short-term oxidation at 600 °C, while long-term oxidation leads to an Fe₂O₃ outer oxide film and a Cr₂O₃ inner oxide film, which is similar to that of ones at 700 °C. The three kinds of aluminum-containing alloys exhibit strong oxidation resistance after long-term oxidation, with an alumina film formed on the surface. At 600 °C, the oxide film of Fe-25Ni-15Cr-2Mo-3.5Al-0.5Nb alloy is thinner, and the optimal Al content for forming an alumina film is 4.0%~4.5%. At 700 °C, large amounts of inclusions are observed in the oxide film of Fe-25Ni-15Cr-2Mo-4.5Al-0.5Nb alloy, and the optimal Al content is 3.5%~4.0%.

Key Words: AFA Steel, Oxide Film, Oxidation Resistance, Al Content

奥氏体不锈钢是能源和化工领域常用的结构材料, 其具备良好的高温力学性能和高温抗氧化性能, 且成本较低^[1-2]。常用奥氏体不锈钢的抗氧化性一般来源于在合金表面形成的保护性 Cr₂O₃ 膜, 其能够保证合金在 600~900 °C 范围内的良好使用。然而, 在火、电等能源生产领域中, 当存在水蒸气、C 或 S 时, Cr₂O₃ 氧化层会受到损害^[3]。尤其是在含水蒸气的高温环境, 奥氏体不

锈钢上形成的 Cr₂O₃ 保护层会转变为易挥发的 Cr(OH)₃, 导致结构材料被腐蚀而最终无法正常使用^[3]。为解决这一问题, 一种新型的 AFA (Alumina Forming Austenite) 奥氏体不锈钢在 21 世纪初开发成功, 其在高温下能形成 Al₂O₃ 保护层, 为合金提供了更强的抗氧化腐蚀性能。

近年来, 研究者针对 AFA 钢开展了诸多工作, 其

收稿日期: 2024-02-01; 修订日期: 2024-03-22

基金项目: 中国科学院战略先导专项资助项目 (XDA041030101)

第一作者简介: 王隆基, 男, 1998 年出生, 硕士研究生, E-mail: 1670588488@qq.com

通信作者: 王旻, 男, 1989 年出生, 副研究员, E-mail: minwang@imr.ac.cn

引用格式: 王隆基, 王琳琳, 王旻, 等. Al 含量对奥氏体不锈钢抗氧化性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(7): 1 032-1 042.

WANG L J, WANG L L, WANG M, et al. Influence of Al content on the oxidation resistance of austenitic stainless steel[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(7): 1 032-1 042.

中包含合金元素对材料在不同介质环境中的氧化行为。YAMAMOTO Y等^[4-7]通过在强化钢(HUTP, Fe-14Cr-16Ni-2.5Mo-2Mn-0.5Ti-0.3V)中添加元素Al、Nb、B和Ti,开发出了含Al奥氏体钢作为候选蒸汽轮机管道。研发的新型AFA钢基于Fe-(12~35)Ni-(12~15)Cr-(2.5~4.0)Al-(0.6~3.0)Nb-0.1C,通过平衡Al、Cr和Ni的含量保持合金的单相奥氏体结构^[5],并把上述多种成分的合金在空气或水蒸气环境、650~1 000℃温度范围内进行了系统研究,发现当合金在850~950℃空气环境下,合金表面未生成完整的Al₂O₃保护层,反而转变为Al的内氧化和Fe基氧化物的快速生长,使合金丧失抗氧化性;在水蒸气环境下,AFA钢的内氧化转变温度至少降低100℃。有研究发现,在AFA钢中至少添加2.5%(质量分数,下同)的Al才能获得完整的保护性氧化铝层,虽然较低的Al含量有利于提高AFA钢的高温蠕变性能,但只能在较低温度下形成致密的Al₂O₃层^[7]。Al含量的添加可使合金在更高温度范围内形成Al₂O₃层。有研究者在22Cr-25Ni钢的基础上制备了不同Al含量(1.5%、2.5%和3.5%)的AFA钢,在干燥空气环境下的抗氧化性能优于HR3C奥氏体钢^[8-9]。另外有研究者也在NF709合金的基础上开发一种新型含3.0%(质量分数)Al的AFA不锈钢,发现在800℃干燥空气或含有10%水蒸气的空气环境中,各成分合金均能形成稳定且单一的Al₂O₃层,从而使AFA钢表现出良好的高温抗氧化性^[10-11]。因此,Al含量对AFA钢的氧化膜形成和抗氧化性能具有关键影响。

本研究在Fe-15Cr-15Ni-1.4Mn-2Mo合金的基础上,开发一种新型含Al奥氏体不锈钢。拟通过高温静态氧化试验,研究Al含量对合金不同温度下的氧化动力学、氧化层表面形貌、截面形貌和组成的影响,旨在为含Al奥氏体不锈钢的应用提供参考。

1 试验材料及方法

设计了4种合金:Fe-15Ni-16Cr-2Mn和Fe-25Ni-16Cr-*x*Al(*x*=3.0、4.0、4.5,质量分数,%)的合金,分别命名为0Al、3.5Al、4.0Al和4.5Al。其主要的制备工艺流程如下:经真空感应、真空自耗重熔双联冶炼成50 kg钢锭合金,实际成分见表1。自耗锭经拔长锻造、热轧成10 mm厚的板材,随后经多道次的退火处理及热轧,制备成截面尺寸为50 mm×110 mm的热轧成品板材。

在成品板材上截取400 mm×50 mm×110 mm的

表1 4种合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of alloys												%
合金	w_b											
	Cr	Ni	Al	Nb	Mn	Mo	Ti	Si	V	C	Fe	
0Al	16.03	14.90	—	—	1.44	2.06	0.35	0.40	0.19	0.056	余量	
3.5Al	15.97	24.90	3.48	0.50	1.42	2.04	0.060	0.11	0.060	0.057	余量	
4.0Al	15.98	25.00	3.96	0.51	1.42	2.07	0.058	0.11	0.059	0.056	余量	
4.5Al	15.96	24.90	4.48	0.51	1.41	2.08	0.060	0.11	0.059	0.056	余量	

试样,氧化试验前,将4种成分合金分别进行封管真空处理,在电阻炉中进行1 250℃×0.5 h的固溶处理。随后取样,观察垂直于轧制方向截面的晶粒尺寸。分别在固溶后板材上用线切割制取10 mm×10 mm×2.5 mm的试样,依次用240~2 000号水磨砂纸打磨表面直至光滑,然后将试样放置于乙醇溶液中,并进行超声波清洗,去除表面油污和氧化层。

每种合金各温度分别准备6个试样,氧化试验前测量试样的表面尺寸和质量,使用精度为0.01 mg的电子天平,测量后的试样在乙醇溶液中清洗,在50℃下干燥10 h。为了消除氧化试验中坩埚质量变化的影响,刚玉坩埚在试验前需在1 000℃下煅烧多次,直到坩埚质量不再发生变化。试样放在坩埚中并与坩埚保持点线接触。随后放入经过900℃烘烧24 h,内部干燥箱式电阻炉中进行氧化增重试验,试验温度为600℃和700℃,每种合金选取3个平行试样,并分别于20、50、100、200、500和1 000 h时进行称重,多次称量取平均值。分别于100、500和1 000 h取样进行氧化产物观察。合金的宏观组织和氧化产物采用Axio Observer ZI m光学显微镜观察;利用S-4800场发射扫描电镜以及自带的能量X射线色散光谱(EDS;12 kV)和背散射探测器对氧化试验前后合金的微观结构、氧化层的表面和截面形貌进行表征;使用Bruker/D8型掠入射X射线衍射仪(GIXRD)分析氧化后氧化层的物相结构及组成。测试条件,掠入射角度为1°,扫描速率为4(°)/min,测试角度范围为20°~80°。

2 试验结果及分析

2.1 热处理组织

图1为4种合金的固溶态金相组织。可以看出,4种合金经固溶处理后均获得了均匀的粗晶组织,添加Al元素并未改变合金固溶后的组织形貌。有研究报道,合金中抗蠕变强化相主要是Laves、MC(*M*为Nb, Ti)相,额外添加的Nb元素使合金析出较多的NbC相,改善了合金的力学性能^[12-15]。

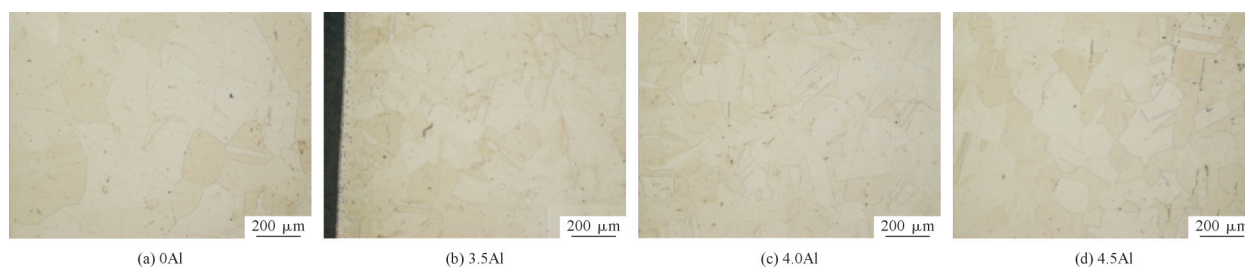


图 1 4 种合金 1 250 °C 固溶处理 0.5 h 后的显微组织

Fig.1 Microstructure of alloys after solid solution treatment at 1 250 °C for 0.5 h

2.2 氧化宏观形貌分析

4 种合金在 600 °C 和 700 °C 空气中氧化 20、100 和 1 000 h 后的宏观形貌分别见图 2 和图 3。可以看出, 0Al 合金在氧化初期阶段表面未形成黑色氧化物, 但在氧化 100 h 后, 合金表面的黑色氧化物开始出现, 当氧化 1 000 h 后, 合金表面完全被黑色氧化物覆盖。结果表明, 随着氧化时间延长, 0Al 合金黑色氧化物也逐渐生成。但是 3.5Al、4.0Al 和 4.5Al 合金在氧化不同时间后表面保持初始的颜色, 未发生明显变化。

可以看出, 0Al 合金在氧化初期表面生成少量的黑色氧化物, 并产生脱落物; 氧化 1 000 h 后, 合金表面完

全被黑色氧化物覆盖, 坩埚内有大量脱落的氧化皮, 而 3.5Al、4.0Al 和 4.5Al 合金在氧化初期表面氧化不明显; 1 000 h 后, 3.5Al 合金表面产生金黄色氧化膜, 随着 Al 含量增加, 金黄色逐渐加深, 而 4.5Al 合金表面的金黄色最深。

4 种合金在 600 °C 和 700 °C 的氧化形貌有显著差异。0Al 合金在 600 °C 氧化时, 相较于 700 °C, 表面生成黑色氧化物时间较晚, 并且在 700 °C 时氧化程度较为剧烈, 氧化初期就生成黑色氧化物, 伴随着氧化皮的脱落。3.5Al、4.0Al 和 4.5Al 合金在 600 °C 时表面呈现蓝色, 并随氧化时间增加未发生变化; 而在 700 °C 氧化初

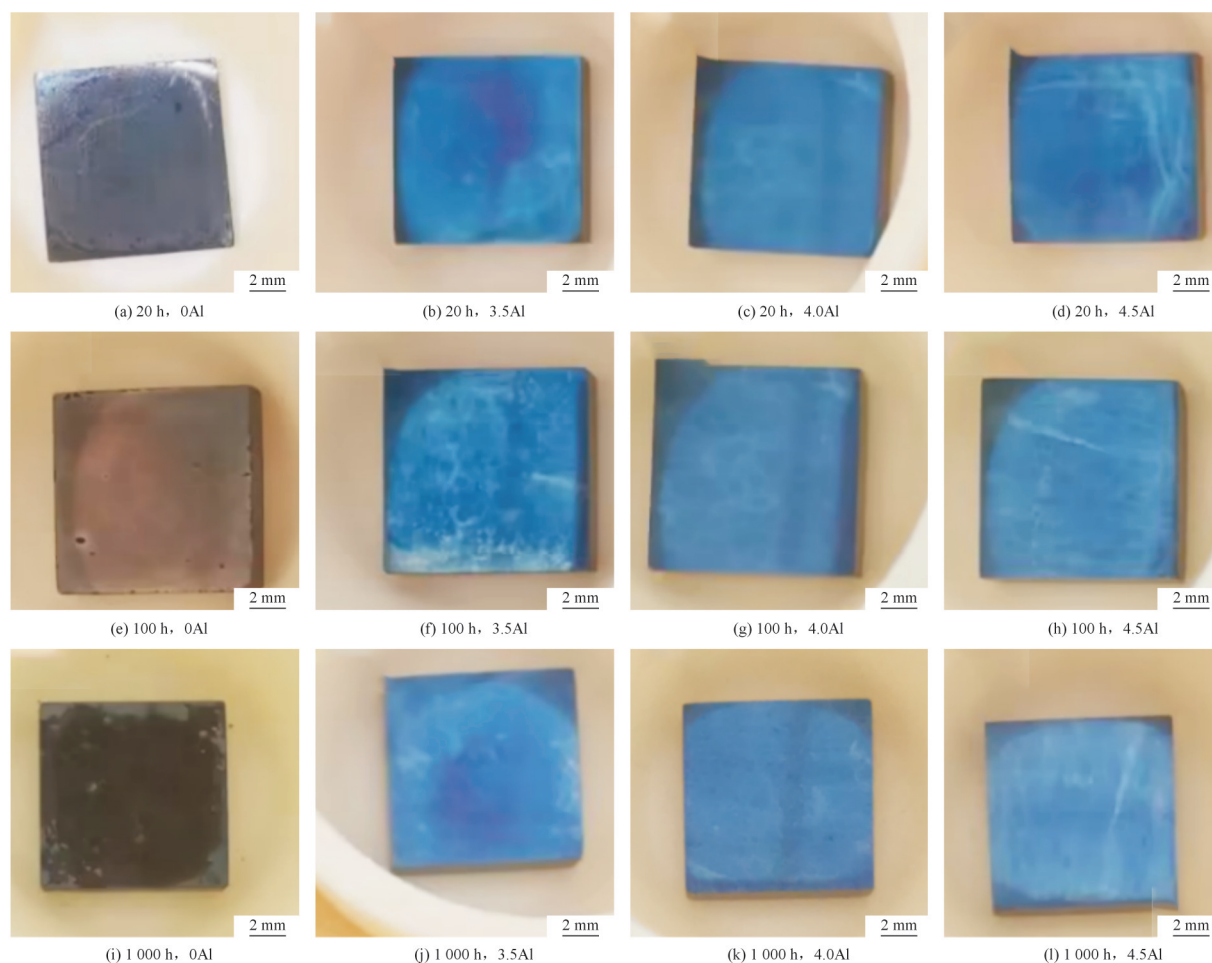


图 2 4 种合金在 600 °C 空气条件下氧化 20、100 和 1 000 h 的宏观形貌

Fig.2 Macro morphologies of alloys after oxidation in air at 600 °C for 20、100 and 1 000 h

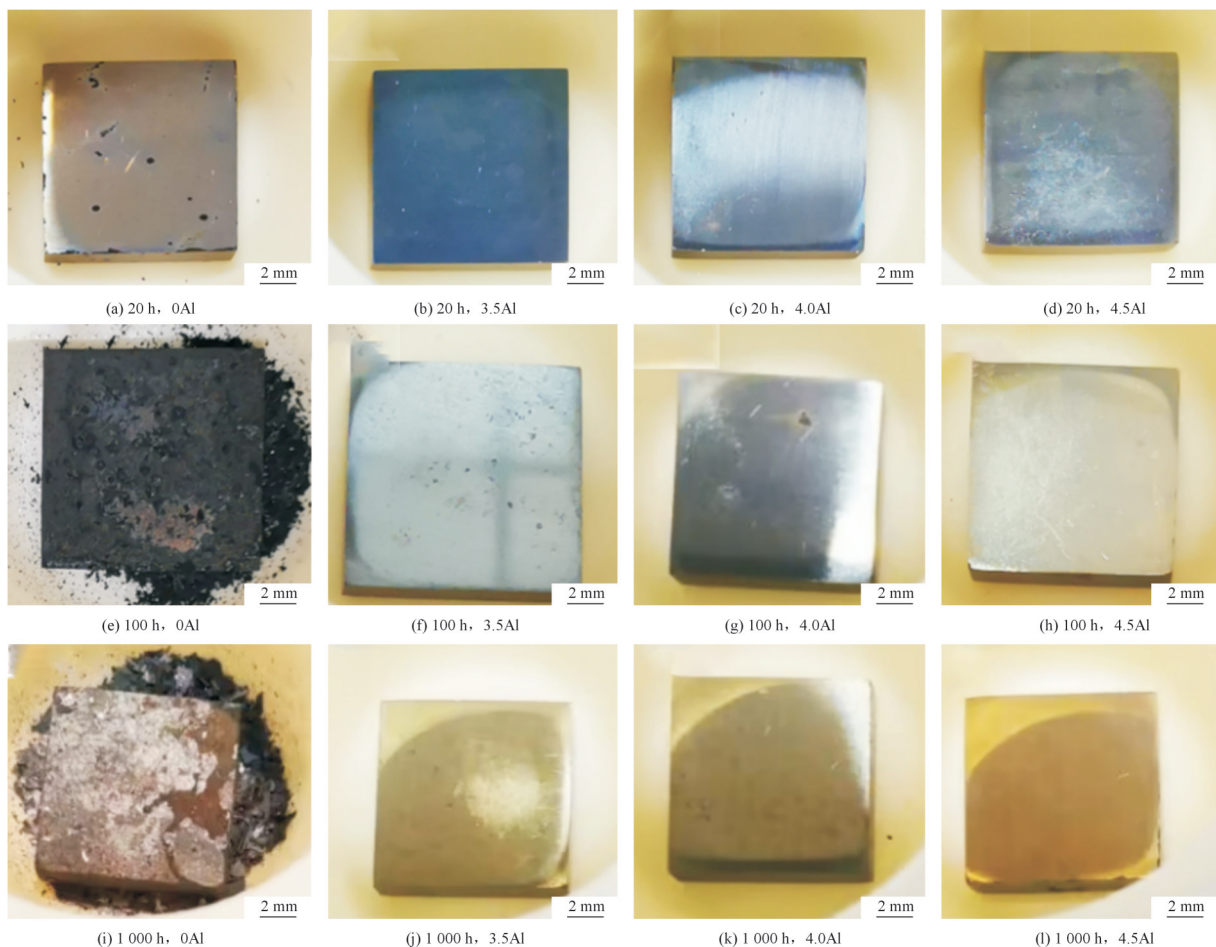


图3 4种合金在700℃空气条件下氧化20、100和1 000 h时的宏观形貌

Fig. 3 Macro morphologies of alloys after oxidation in air at 700 °C for 20, 100 and 1 000 h

期表面呈蓝色(表述基于原彩色图,下同),随氧化时间延长,氧化表面逐渐变为金黄色。

2.3 氧化动力学曲线分析

图4为4种合金在600℃和700℃氧化1 000 h的氧

化动力学曲线。从图4a和图4b可见,在600℃和700℃下,0Al合金的氧化增重远高于其他含铝合金,而3.5Al、4.0Al和4.5Al合金氧化增重极低,几乎呈一条与横坐标平行的直线。

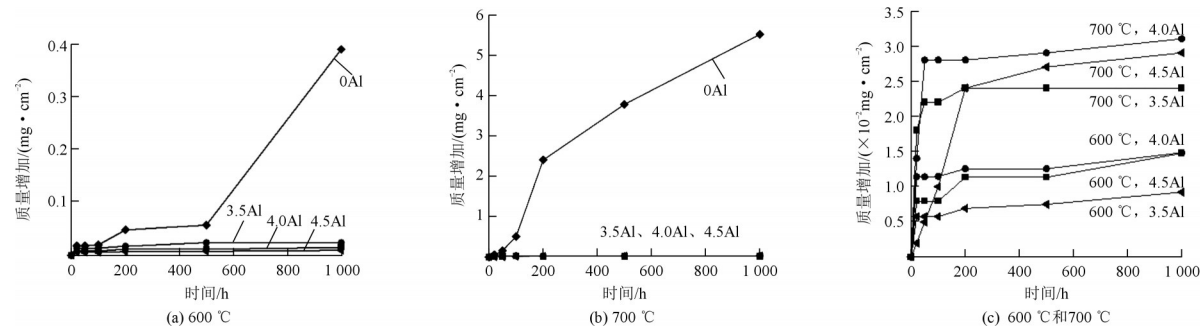


图4 4种合金在600℃和700℃干燥空气下氧化动力学曲线

Fig. 4 Oxidation kinetics curves of alloys in dry air at 600 °C and 700 °C

随氧化时间延长,0Al合金氧化增重在1 000 h后达到最大值,600℃最大氧化增重为0.39 mg/cm²,700℃最大氧化增重为5.5 mg/cm²,700℃氧化增重远高于600℃。

为了进一步比较3.5Al、4.0Al和4.5Al合金氧化增

重的差异,将合金氧化动力学曲线纵坐标轴放大100倍,见图4c。可以看出,在600℃和700℃氧化时,3.5Al、4.0Al和4.5Al合金在氧化动力学曲线呈现出“先快速增长,后呈平台状”的趋势。在氧化前50 h,氧化增重快速增加,随后趋于稳定。当氧化1 000 h时,发现

4.0Al 在两个温度下的氧化增重都高于 3.5Al 和 4.5Al 合金。4.0Al 合金在 600 °C 和 700 °C 氧化增重分别为 3.1×10^{-2} 、 1.5×10^{-2} mg/cm², 700 °C 的氧化增重约为 600 °C 的 2 倍, 这表明温度升高会增加合金表面氧化程度。

2.4 氧化膜相和表面形貌分析

合金的抗氧化性能取决于合金表面氧化膜的种类和致密性。为了揭示添加 Al 元素和氧化温度对合金氧化膜的微观结构影响, 对不同 Al 含量下合金在 600 °C 和 700 °C 干燥空气氧化 1 000 h 后的合金表面进行了 GIXRD 表征, 见图 5。根据图 5a 和图 5c 可知, 0Al 合金在氧化后表面氧化膜主要含有 Fe₂O₃, 少量的 Cr₂O₃ 以及尖晶石相。在氧化温度为 600 °C 时, 0Al 合金表面的 Fe₂O₃ 衍射峰强度比在 700 °C 时强, 这可能是在 700 °C 时合金表面的氧化皮脱落导致的。

从图 5b 可知, 氧化温度为 600 °C 时, 合金表面有少量的 Al₂O₃、Fe₂O₃ 和少量的尖晶石相。经对比发现, 3.5Al 合金的 Al₂O₃ 衍射峰强度较弱, Fe₂O₃ 衍射峰强度明显高于 Al₂O₃ 和尖晶石相。由图 5d 可知, 氧化温度为 600 °C 时, 合金表面有 Al₂O₃、Fe₂O₃ 和少量的尖晶石相。其中, 3.5Al 合金较 4.0Al 和 4.5Al 合金中的 Al₂O₃ 的衍射峰强度更弱。

经对比图 5b 和图 5d 可知, 含 Al 合金在 700 °C 时 Fe₂O₃ 衍射峰强度较弱, Al₂O₃ 的衍射峰强度较强, 说明

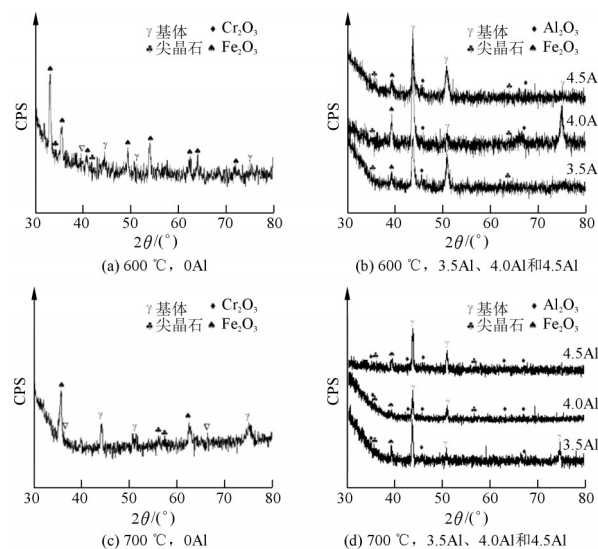


图 5 不同 Al 含量合金分别在 600 °C 和 700 °C 氧化 1 000 h 时的 GIXRD 谱

Fig.5 GIXRD spectra of alloys with different aluminum contents after oxidation at 600 °C and 700 °C for 1 000 h

含 Al 合金在 700 °C 时生成的氧化膜中 Fe₂O₃ 的含量较低, 在较高温度下, 快速生成 Al₂O₃ 膜能抑制 Fe₂O₃ 的形成。

为了观察合金在不同时间内氧化表面形貌, 对合金在 100、500 和 1 000 h 进行了 SEM 表征。图 6 为不同 Al 含量下合金在 600 °C 氧化不同时间后的 SEM 图。可以看出, 0Al 合金在 100 h 表面生成少量的针状氧化物, 当氧化时间延长到 1 000 h 时, 合金表面完全覆盖一层

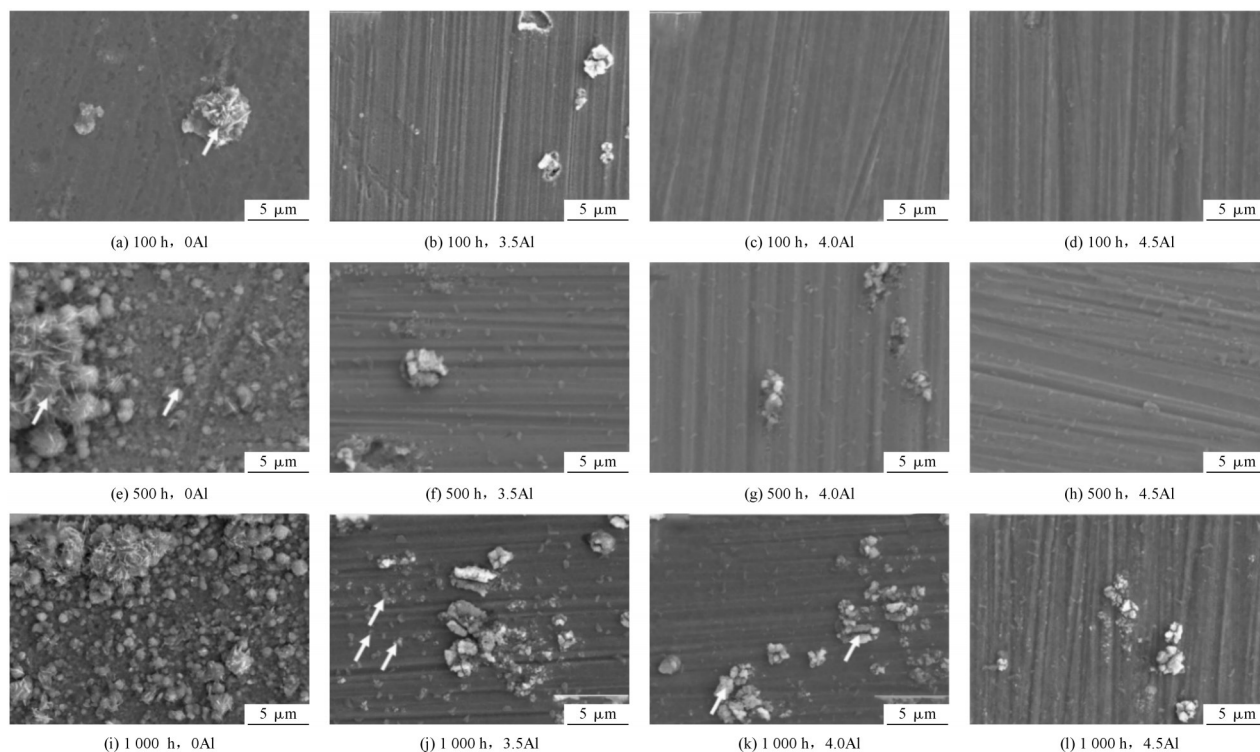


图 6 不同 Al 含量合金在 600 °C 氧化 100~1 000 h 后的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of alloys with different aluminum contents after oxidation at 600 °C for 100 h to 1 000 h

针状和球状氧化物。含Al的合金在氧化100 h时表面生成的氧化物较为平整,同时含有少量的瘤状氧化物。当氧化500 h时,能够发现表面生成较为明显的尖晶石状氧化物。当氧化1 000 h时,尖晶石进一步长大,同时瘤状氧化物也随着氧化时间延长而逐渐长大。

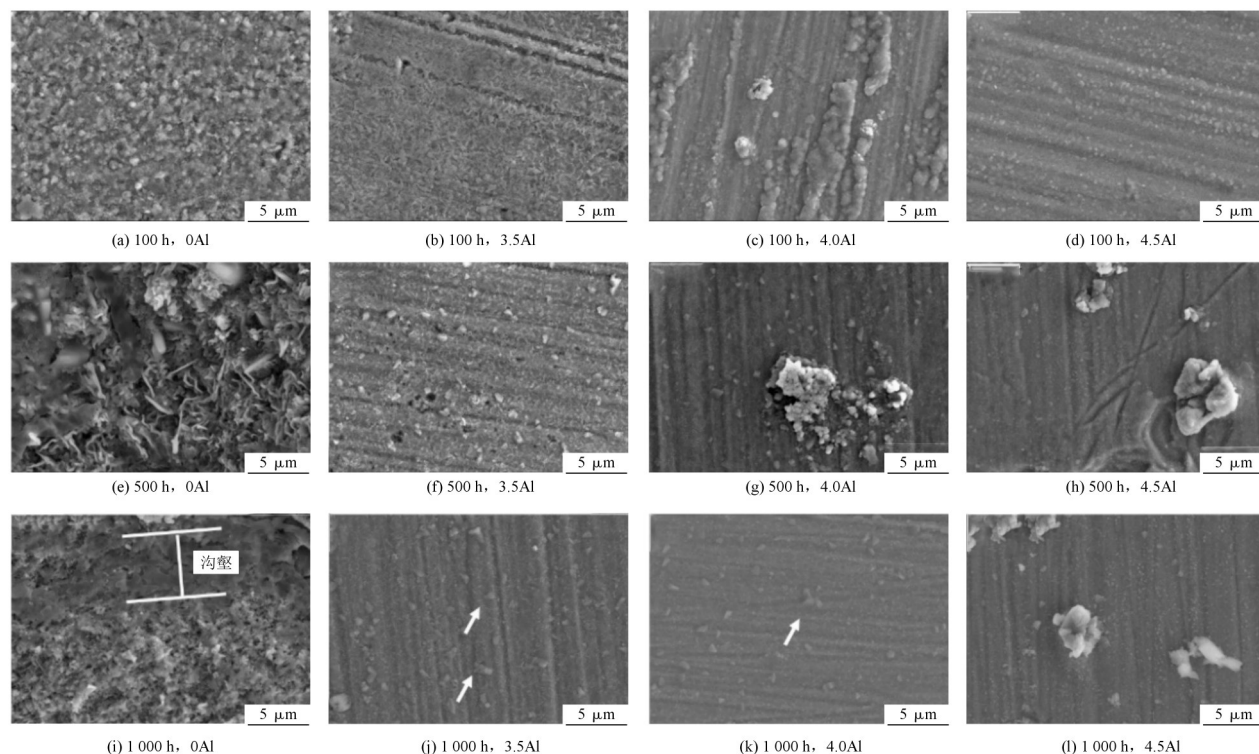


图7 不同Al含量合金在700 °C氧化100~1 000 h后的表面形貌

Fig.7 Surface morphologies of alloys with different aluminum contents after oxidation at 700 °C for 100 h to 1 000 h

同时,3.5Al合金的表面生成了条状氧化物,随着氧化时间增加,表面出现了尖晶石状的氧化物。当氧化时间增加到1 000 h时,表面氧化层逐渐形成了相对致密的氧化膜。4.0Al和4.5Al合金氧化100 h时,其表面氧化层生成了颗粒状的氧化物,4.0Al合金表面有尖晶石状氧化物生成,当氧化1 000 h时,合金表面尖晶石数量增多。对比发现,4.5Al合金表面尖晶石数量较少,主要有颗粒状氧化物组成,说明在此温度下,Al含量的提高能抑制尖晶石生长。

2.5 氧化膜截面形貌和成分分析

为更深入分析合金的氧化膜,使用BSE对4种合金的截面形貌进行了表征。图8为4种合金在600 °C下氧化100、500和1 000 h的截面形貌,最上层为镀镍层。

可以看出,0Al合金在100 h时合金表面能生成一层氧化膜,随着氧化时间增加,氧化膜厚度增加;当氧化时间为1 000 h时,生成较厚的氧化膜,且发生内氧化。3.5Al合金氧化膜较薄,与0Al合金相似,当氧化时间增加到1 000 h时,氧化膜变厚,且氧化膜中出现灰色衬度氧化物。而4.0Al和4.5Al合金氧化层较厚,其中

图7为4种合金在700 °C氧化100至1 000 h期间的SEM图像。可以看出,0Al合金在氧化100 h时表面完全覆盖了一层较为疏松的氧化物。随着氧化时间延长到1 000 h,由于表面氧化皮逐渐脱落,表面氧化膜呈层片状分布,有厚度差别。

包含了其他衬度的氧化物,特别是当氧化时间到1 000 h时,氧化膜中出现了其他氧化物(箭头处),此种氧化物体积较大,但在其下方仍有一层较薄的氧化膜,未发现合金发生内氧化。

图9为4种合金在700 °C氧化100、500和1 000 h的BSE截面形貌。可以看出,0Al合金外氧化层较厚,与基体附着性较差,当外氧层达到一定厚度后将会发生脱落(见图9e),且合金发生强烈的内氧化,即0Al合金在700 °C时的抗氧化性较差。当氧化时间达到100 h时,含Al的合金表面能够生成一层致密的氧化膜,在氧化膜与基体界面未观察到内氧化的现象。随着氧化时间延长,氧化膜逐渐变厚。由图9c可知,4.0Al合金氧化膜中掺杂其他氧化物;由图9d可知,4.5Al合金氧化膜与镀镍界面有其他氧化物产生。

显然,添加Al元素可以明显提高合金的抗氧化性能。为了研究氧化膜的元素成分和分布,对氧化膜的截面进行EDS面扫描分析。图10~图13为不同Al含量合金在600 °C氧化1 000 h后截面SEM和EDS元素分布图。从图10可见,0Al合金氧化层分为A层和B层

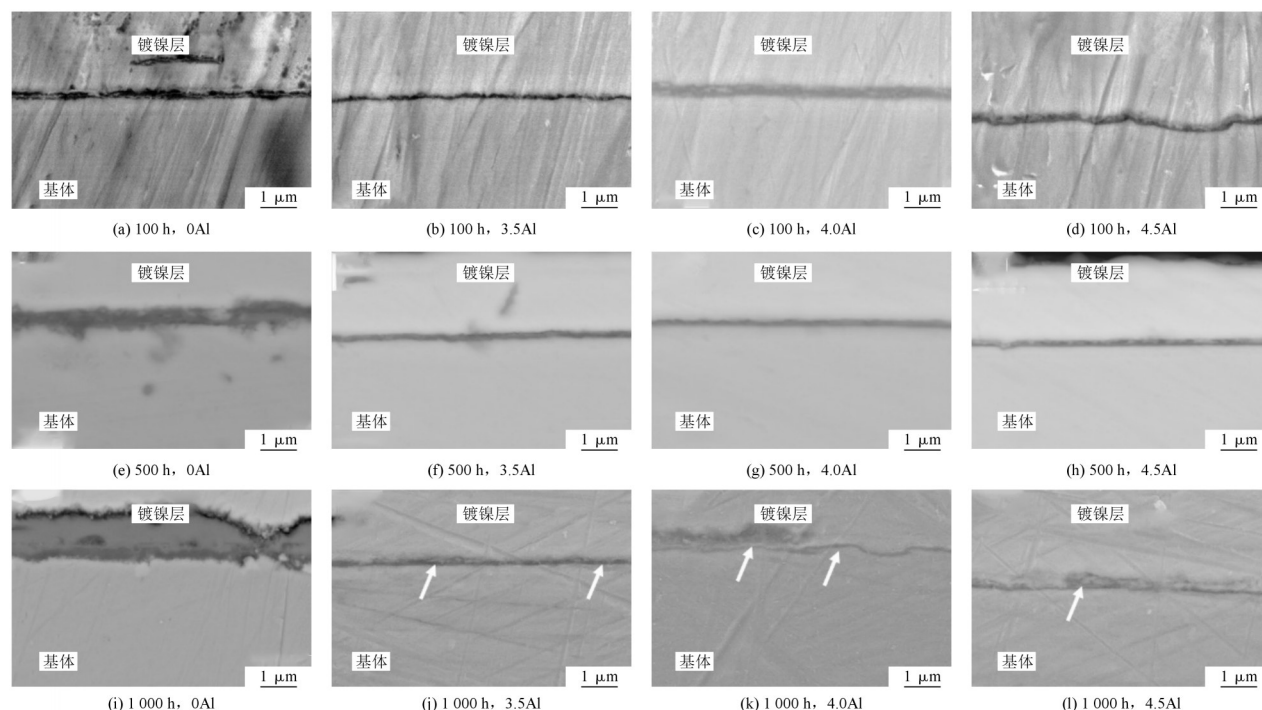


图 8 不同 Al 含量合金在 600 °C 氧化 100~1 000 h 后的截面 BSE 形貌

Fig.8 Cross-sectional BSE morphologies of alloys with different aluminum contents after oxidation at 600 °C for 100 h to 1 000 h

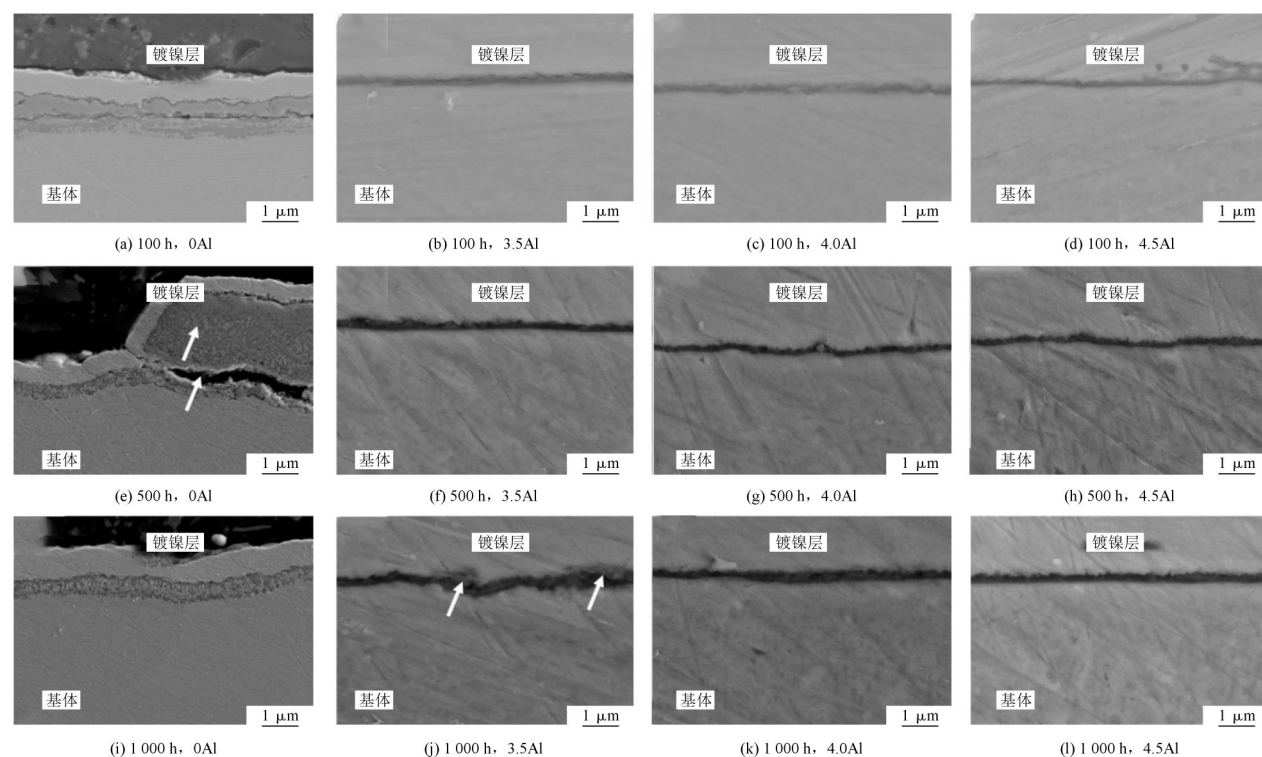


图 9 不同 Al 含量合金在 700 °C 氧化 100~1 000 h 后的截面 BSE 形貌

Fig.9 Cross-sectional BSE morphologies of alloys with different aluminum contents after oxidation at 700 °C for 100 h to 1 000 h

两层结构, A 层是与空气接触的外表面层, 其中金属元素分布主要是 Fe, 而 B 层是在基体内部的内氧化层, 金属元素分布主要包括 Cr 和少量的 Mo、Mn。由于氧化膜部分位置致密性较差, 化学镀镍过程中 Ni 会渗入到氧化膜的缝隙中, 所以需要排除 Ni 元素的影响。

从图 11 可以看出, 3.5Al 合金氧化膜中能够观察到

少量的 Al 元素分布, 且呈带状分布, 在氧化膜中能观察到元素 Fe、Cr 的少量分布(点 C 处), 且厚度相较于其他位置较大。从图 12 元素分布图可以看出, 4.0Al 合金的 Al 元素的分布较为明显, 并且与 SEM 图分布相符, 完全完整分布在氧化膜位置处, 与 3.5Al 相似, 突出位置主要分布 Fe、Cr 元素; 在氧化膜与镀镍层界面处的亮色

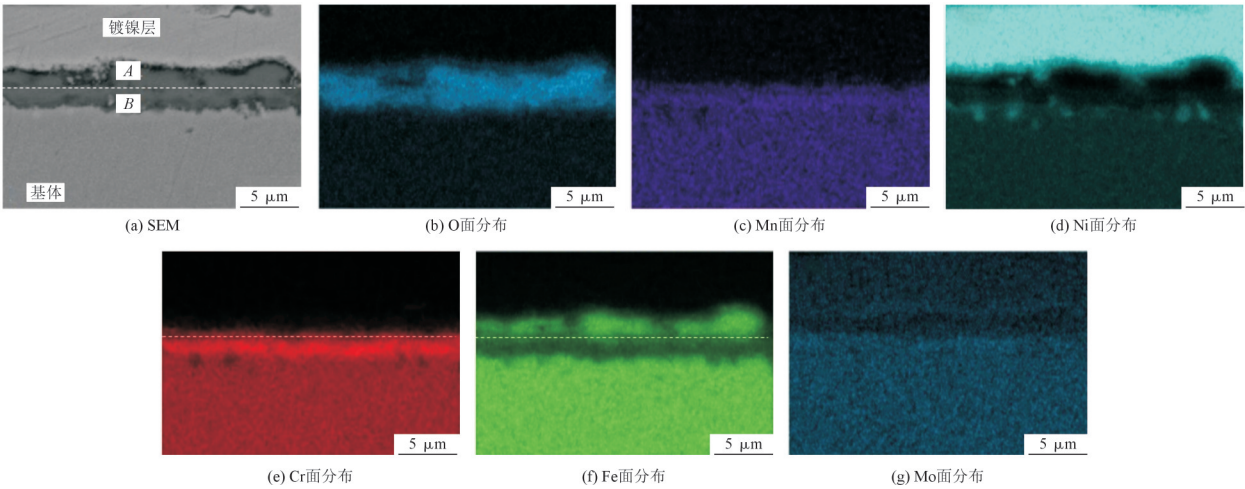


图 10 0Al合金在 600 °C氧化 1 000 h后的截面SEM图像及对应的EDS元素面分布

Fig.10 SEM images of cross-sections and corresponding EDS elemental mapping of 0Al alloys after oxidation at 600 °C for 1 000 h

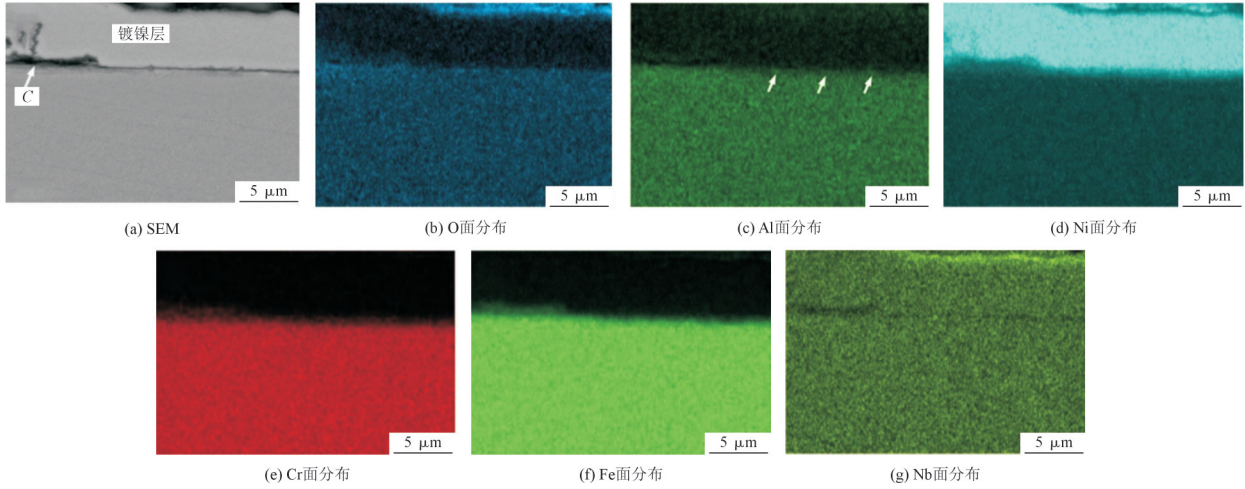


图 11 3.5Al合金在 600 °C氧化 1 000 h后的截面SEM图像及对应的EDS元素面分布

Fig.11 SEM images of cross-sections and corresponding EDS elemental mapping of 3.5Al alloy after oxidation at 600 °C for 1 000 h

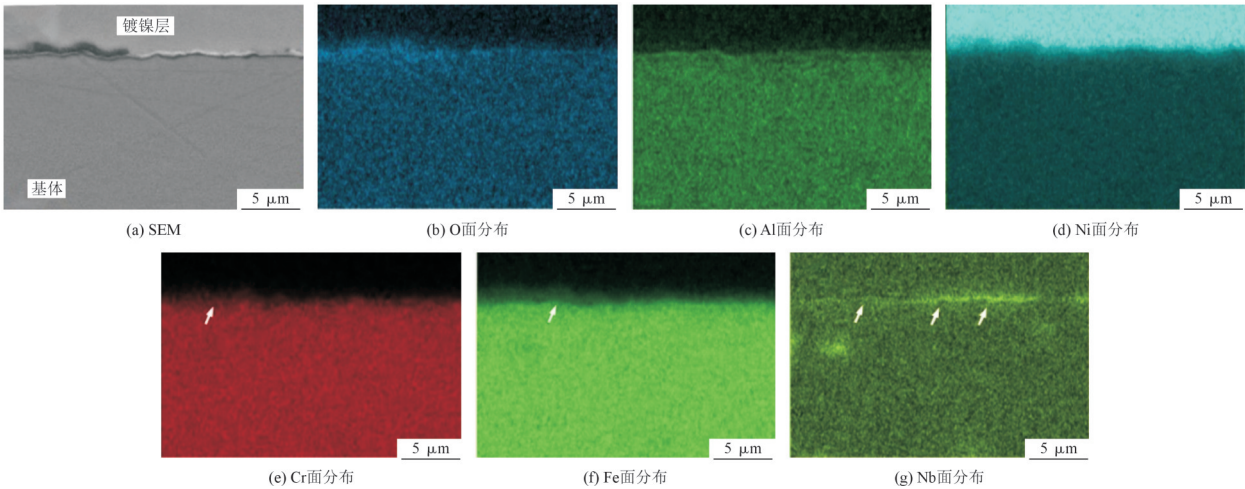


图 12 4.0Al合金在 600 °C氧化 1 000 h后的截面SEM图像及对应的EDS元素面分布

Fig.12 SEM images of cross-sections and corresponding EDS elemental mapping of 4.0Al alloys after oxidation at 600 °C for 1 000 h

条带区域,有大量的元素Nb分布覆盖在Al元素的上方位置。

从图 13可以看出,氧化层与基体界面分布大量的Al元素,同时在点D处出现大块状的瘤状氧化物,含有Nb、Al,Al分布在氧化瘤基体的范围内,Nb分布在整個氧化瘤范围内,在氧化膜与镀镍层界面位置,生成的氧化物主要含有Fe、Cr,可见氧化瘤的形成主要由NbC高温氧化形成,同时Al、Fe、Cr等元

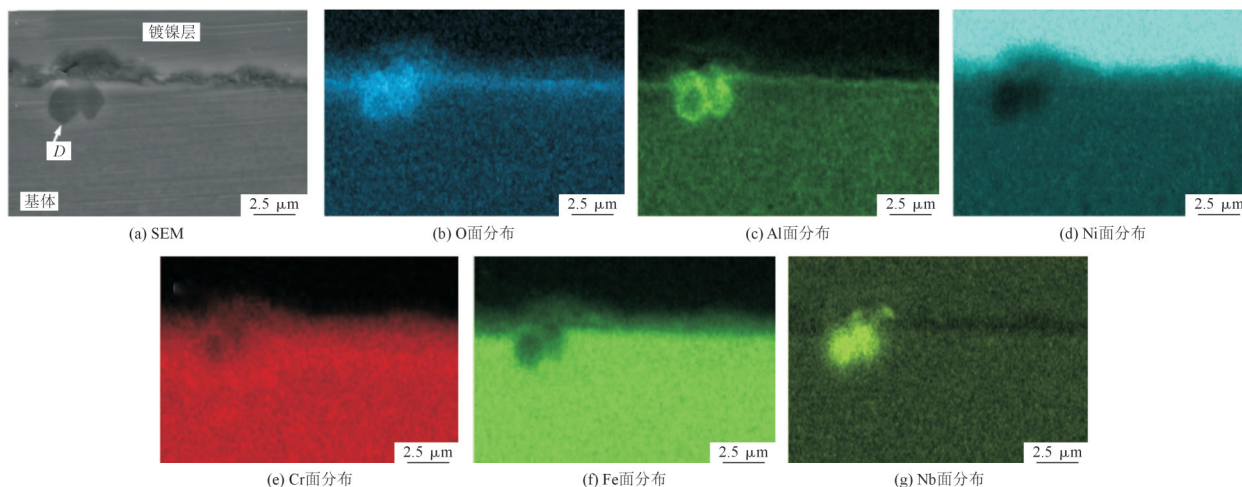


图 13 4.5Al 合金在 600 °C 氧化 1 000 h 后的截面 SEM 图像及对应的 EDS 元素面分布

Fig.13 SEM images of cross-sections and corresponding EDS elemental mapping of 4.5Al alloys after oxidation at 600 °C for 1 000 h

素容易沿着氧化瘤向外扩散形成多种氧化物聚集。其他含铝合金同样含有大块状的氧化瘤,具有相同的特点。

图 14~图 17 为不同 Al 含量合金在 700 °C 氧化

1 000 h 后的截面 SEM 和 EDS 元素分布图。由图 14 可以看出,0Al 合金在 700 °C 时的氧化膜与 600 °C 相似,氧化膜分为两层,外氧化层(E 处)主要含有 Fe,内氧化层(F 处)主要有 Cr。

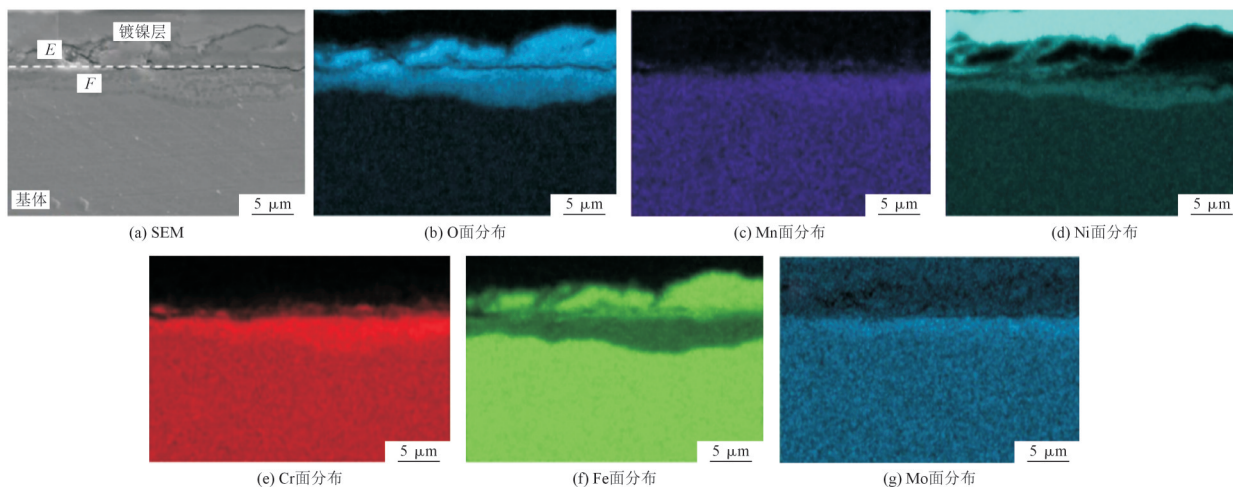


图 14 0Al 合金在 700 °C 氧化 1 000 h 后的截面 SEM 图像及对应的 EDS 元素面分布

Fig.14 SEM images of cross-sections and corresponding EDS elemental mapping of 0Al alloys after oxidation at 700 °C for 1 000 h

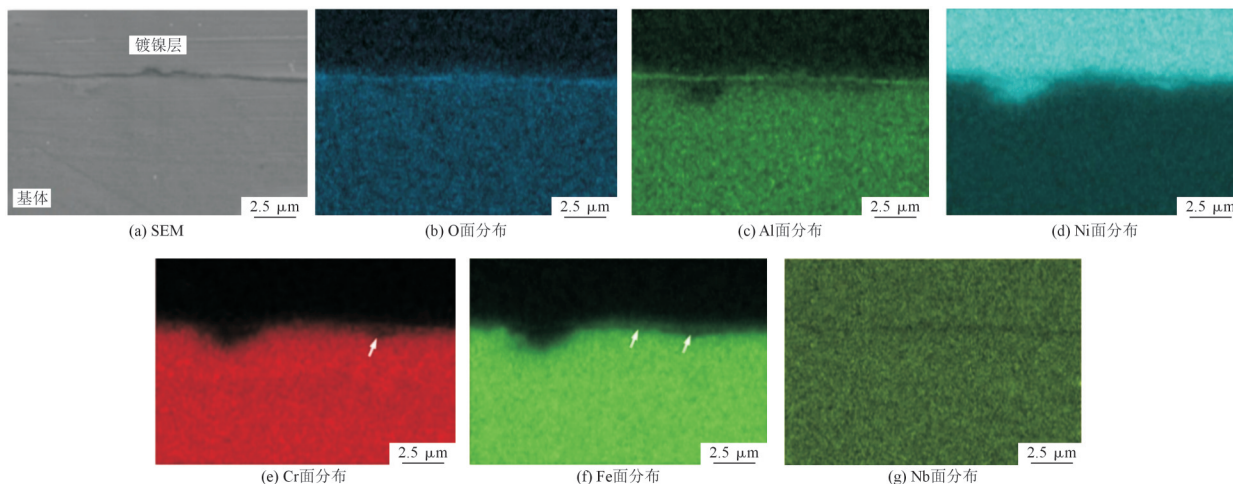


图 15 3.5Al 合金在 700 °C 氧化 1 000 h 后的截面 SEM 图像及对应的 EDS 元素面分布

Fig.15 SEM images of cross-sections and corresponding EDS elemental mapping of 3.5Al alloys after oxidation at 700 °C for 1 000 h

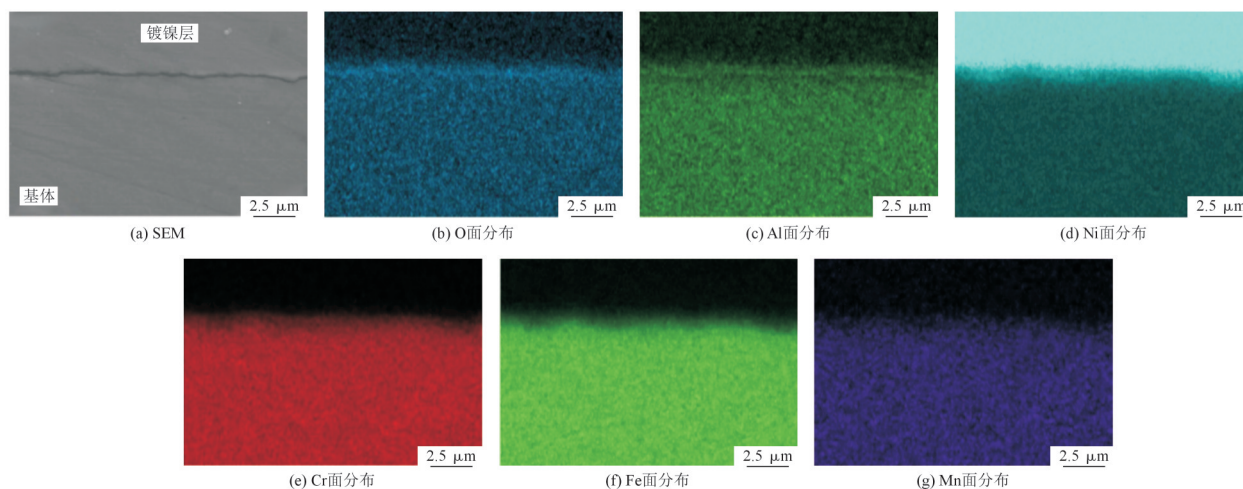


图 16 4.0Al合金在700 °C氧化1000 h后的截面SEM图像及对应的EDS元素面分布

Fig.16 SEM images of cross-sections and corresponding EDS elemental mapping of 4.0Al alloys after oxidation at 700 °C for 1000 h

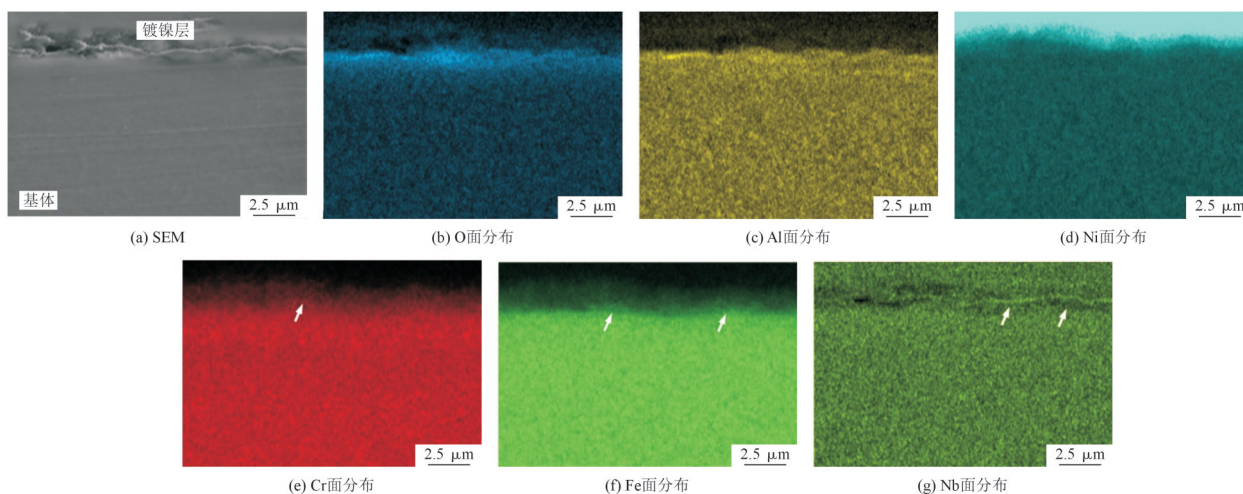


图 17 4.5Al合金在700 °C氧化1000 h后的截面SEM图像及对应的EDS元素面分布

Fig.17 SEM images of cross-sections and corresponding EDS elemental mapping of 4.5Al alloys after oxidation at 700 °C for 1000 h

由图 15 可知,3.5Al合金氧化膜主要含有元素 Al,并且能够均匀分布在氧化膜中,但氧化膜中也含有少量的 Fe、Cr 元素,这表明氧化膜中夹杂着少量的 Fe、Cr 氧化物。从图 16 观察到,4.0Al合金氧化膜中主要含有元素 Al、O,能均匀分布在氧化膜中,相较于 3.5Al 合金,Fe、Cr 元素分布较少。由图 17 可知,4.5Al 合金中氧化膜较厚,且主要有 Al 富集,在氧化膜亮白色条带中主要有 Nb 元素富集,且分布范围较广。同时在 Al 元素富集的氧化膜中有少量 Fe、Cr。

3 讨 论

3.1 不同 Al 含量合金氧化层讨论分析

比较发现,0Al 合金在 600 °C 和 700 °C 时抗氧化性相对较差,但生成的氧化膜有较大的差别。结合 GIXRD 和 EDS 面扫描分析发现,0Al 合金外氧化层为 Fe_2O_3 ,内氧化层主要为 Cr_2O_3 ,不同的是在 600 °C 时氧化

层未发生脱落,能生成保护性 Cr_2O_3 膜,在 700 °C 时氧化层容易出现开裂现象,内氧化层也会逐层脱落。分析表明,内外氧化层 $P-B$ (Pilling-Bedworth ratio) 值不同^[16],导致氧化膜与基体的附着性较差,容易产生与氧化层平行的横向裂纹;当氧化膜较厚时,内应力增加,当内部应力过大无法释放时,就会导致氧化膜开裂脱落。

研究发现,含 Al 合金在 600 °C 和 700 °C 时抗氧化性较强,结合 GIXRD 和 EDS 面扫描分析得知,在合金表面生成 Al_2O_3 薄膜,也生成部分尖晶石和 Fe_2O_3 ,但未产生内氧化现象,说明添加 Al 元素能显著提高合金的抗氧化性。

含 Al 合金在 600 °C 时能生成完整的氧化铝层,经过比较,发现 3.5Al 合金生成的氧化铝膜较薄,4.0Al 和 4.5Al 合金能生成较为完整的氧化铝膜。含 Al 的合金在 700 °C 时能生成较为完整的氧化铝膜,并且厚度比 600 °C 时生成的氧化铝膜更厚。观察发现,3.5Al 和 4.0Al 合金界面氧化铝膜生长较为完整,而 4.5Al 合金氧

化膜夹杂物较多,部分位置未能形成较好的氧化铝膜。

比较含Al合金在600℃和700℃氧化膜与空气界面氧化物发现,在600℃时含铝合金表面的氧化瘤数量较多,氧化瘤主要氧化物包括 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 。较多的 Fe_2O_3 说明合金不完全能阻碍元素Fe向外扩散,合金形成氧化铝的能力较差。同时,在含铝合金长期氧化后,在 Fe_2O_3 与基体界面能生成一层氧化铝膜,保护合金不受内氧化。虽然700℃时含铝合金的氧化增重较大,但从实际应用角度来说,完整的氧化铝膜能更好地保护合金基体。

3.2 富Nb氧化层讨论分析

含Al合金在600℃和700℃氧化膜中都发现了元素Nb富集。XU Y X等^[17]发现,Nb以NbC的形式弥散分布在奥氏体不锈钢中,在高温下抑制Fe、Cr向往外扩散,提高合金的抗氧化性。有研究指出,Mo能够促进NbC中的Nb向外扩散^[18],主要机制是Mo能够与Nb结合,把Nb从基体中“运输”到基体和氧化层界面,随后Mo会逐渐分离挥发,这导致了在氧化膜中形成一条富Nb层。然而,富Nb层生成与Al元素是否有关还需要进一步的研究。

4 结 论

(1)Fe-16Ni-15Cr-2Mo合金在600℃和700℃时的抗氧化性较差且相近,氧化膜结构相同,包括 Fe_2O_3 外氧化层和 Cr_2O_3 内氧化层。然而,在600℃时能成具有保护性的 Cr_2O_3 ,在700℃时,合金氧化程度剧烈,氧化皮会大面积脱落。

(2)Al含量在3.5%~4.5%时合金在600℃和700℃时分别氧化1 000 h后,表面都能生成一层氧化铝膜,使合金具有较强的抗氧化性。在600℃时氧化层表面生成氧化铝膜较薄,表面生成较多的 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 ;在700℃时合金氧化膜较厚,且更加均匀。

(3)氧化温度为600℃时,最优Al含量为4.0%~4.5%,合金氧化膜较厚且更为完整,3.5%的Al时氧化层较薄,在700℃时,最优Al含量为3.5%~4.0%,4.5%的Al含量时合金中氧化膜容易出现其他氧化物夹杂。

(4)Nb元素在合金表面形成的NbC经长期氧化后形成了氧化物破坏氧化膜完整性,使Fe、Cr元素扩散至表面,形成多种氧化物聚集形成氧化瘤。同时基体中的Nb元素受多种影响扩散至表面,形成条状富Nb氧化层。

参 考 文 献

- [1] SOURMAIL T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels[J]. Materials Science and Technology, 2001(1):17-22.
- [2] LO K H, SHEK C H, LAI J K L. Recent developments in stainless

steels[J]. Materials Science and Engineering, 2009, R65(4-6):39-104.

- [3] KOFSTAD P, BREDESEN R. High Temperature Corrosion in SOFC environments[J]. Solid States Ionics, 1992,52(1-3):69-75.
- [4] YAMAMOTO Y, BRADY P M, LU P Z, et al. Creep-resistant, Al_2O_3 -forming austenitic stainless steels[J]. Science, 2007, 316(5 823):433-436.
- [5] YAMAMOTO Y, BRADY P M. Overview of strategies for high-temperature creep and oxidation resistance of alumina-forming austenitic stainless steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2011, A42(4):922-931.
- [6] YAMAMOTO Y, BRADY P M, LU P Z, et al. Alumina-forming austenitic stainless steels strengthened by laves phase and MC carbide precipitates[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2007, A38(11):2 737-2 746.
- [7] BRADY P M, YAMAMOTO Y, SANTELLA L M, et al. Composition, microstructure, and water vapor effects on internal/external oxidation of alumina-forming austenitic stainless steels[J]. Oxidation of Metals, 2009, 72(5-6):311-333.
- [8] QIAO Y F, WANG J, ZHANG Z X, et al. Improved oxidation resistance of a new aluminum-containing austenitic stainless steel at 800℃ in air[J]. Oxidation of Metals, 2017, 88:3a4.
- [9] NAN D, YONGFENG Q, CAILI Z, et al. Combined experiment and first-principles study of the formation of the Al_2O_3 layer in alumina-forming austenitic stainless steel[J]. RSC Advances, 2017, 7(26):15 727-15 734.
- [10] XU X, ZHANG X, CHEN G, et al. Improvement of high-temperature oxidation resistance and strength in alumina-forming austenitic stainless steels[J]. Materials Letters, 2011, 65(21-22):3 285-3 288.
- [11] ZHOU D Q, et al. Precipitate characteristics and their effects on the high-temperature creep resistance of alumina-forming austenitic stainless steels[J]. Materials Science and Engineering, 2014, A622:91-100.
- [12] YANG W U, ANG X, QING H C, et al. Corrosion behavior of NbC and its effect on corrosion layer formation in liquid lead-bismuth eutectic of Nb-containing austenitic stainless steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2025, 61(2):287-296.
- [13] 刘天增,李具仓,潘吉祥,等.一种含铌奥氏体不锈钢的热处理方法:CN202210608738.0[P].2023-12-20.
- [14] 邵建峰,厉文墨,张华伟,等.Ti, C质量比对固溶态1515Ti奥氏体不锈钢显微组织的影响[J].材料与冶金学报, 2020, 19(2):113-118.
- [15] 乔羽飞,陈思含,任媛媛,等.Nb对钠冷快堆包壳用15-15Ti奥氏体不锈钢组织和拉伸性能的影响[J].稀有金属材料与工程, 2021, 50(11):4 079-4 088.
- [16] 上官晓峰,王正品,耿波,等.T91钢高温空气氧化动力学及层脱落机理[J].铸造技术, 2005, 26(7):578-580.
- [17] XU Y X, LU J T, YANG X W, et al. Effect and role of alloyed Nb on the air oxidation behaviour of Ni-Cr-Fe alloys at 1 000℃[J]. Corrosion Science, 2017, 127:10-20.
- [18] CHEN H, KIM H S, LONG C, et al. Oxidation behavior of high-strength FeCrAl alloys in a high-temperature supercritical carbon dioxide environment[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2018, 28(6):731-739.

(编辑:张正贺)