

## 硼对奥氏体不锈钢高温氧化性能的作用机理

曾莉,王斌,徐梅,张威

(太原钢铁(集团)有限公司先进不锈钢材料国家重点实验室,太原030003)

**摘要:**采用氧化增重法研究了B对0Cr25Ni20B钢的高温抗氧化性能的影响,通过透射电子显微镜、扫描电子显微镜、能谱分析和X射线衍射等方法分析了0Cr25Ni20B钢高温氧化膜的形貌、组成结构及元素分布等,揭示了B对其高温氧化性能的作用机理。结果表明,在高温氧化过程中,加入0.4%的B可以促使耐热钢板表面形成致密的氧化物薄膜,形成的硼酸盐( $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ )能够抑制氧化行为的深入发展,对材料的抗高温氧化性能有增益作用。

**关键词:**含硼奥氏体不锈钢;高温氧化机理;恒温动力学

## Effect Mechanism of Boron on High Temperature Oxidation Properties of Austenitic Stainless Steel

Zeng Li, Wang Bin, Xu Mei, Zhang Wei

(State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel Materials, Taiyuan Iron & Steel (Group) Co., Ltd., Taiyuan 030003)

**Abstract:** The effect of B on the high temperature oxidation resistance of 0Cr25Ni20B was studied by oxidation weight gain method. The morphology, composition and element distribution of the high temperature oxidation film of 0Cr25Ni20B was analyzed by TEM, SEM, EDS and XRD, and the mechanism of B on its high temperature oxidation resistance was revealed. The results show that the addition of 0.4% B can promote the formation of dense oxide film on the surface of heat-resistant steel plate, and the formation of borate ( $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ ) can inhibit the further development of oxidation behavior, thereby improving the high temperature oxidation performance of the material.

**Key Words:** Austenitic Stainless Steel Containing Boron; High Temperature Oxidation Mechanism; Constant Temperature Dynamics

随着科学技术的发展以及对耐高温材料研究的深入,越来越多的耐高温合金应用到能源系统,在燃气轮机,热交换器,航空发动机,反应堆包壳中广泛使用,对有关机械零部件在高温下的使用性能要求越来越高<sup>[1-3]</sup>。高温氧化带来的危害很多,表面形成氧化皮,引起使用部件的尺寸发生变化,影响使用功能。当氧化皮破坏以后,材料母体进一步氧化。在高温下,氧化皮还会蒸发掉,促进零件的破损报废。耐热钢具有抗高温氧化性、抗高温腐蚀性和很好的室温、高温力学性能<sup>[4-6]</sup>。

硼作为一种微合金化的元素,在不锈钢、低合金高强度钢、高温合金冶炼中进行了大量的应用和研究<sup>[7-10]</sup>,但是在0Cr25Ni20B耐热钢方面报道较少,缺乏系统性研究。本文主要研究奥氏体不锈钢0Cr25Ni20B的高温抗氧化性能,探索B对其高温氧化性能的作用机理,为耐热钢产品的升级和推广应用提供有力的技术支持。

### 1 实验材料与方法

本试验用料取自不同B含量的0Cr25Ni20B钢热轧板,热轧板采用真空冶炼+热轧工艺制备,热轧板厚度为4 mm,化学成分见表1。试样规格为4 mm×30 mm×60 mm。氧化试样采用水切割方式加工,表面用砂纸修磨,表面粗糙度Ra为0.8 μm,平行试样数量为3个/每组。

通过高温长时间保温试验研究0Cr25Ni20B钢的高温氧化性能。因0Cr25Ni20B钢热轧板主要用于高温炉,工作温度在700~900℃,故本试验温度选取为800℃,受试验设备限制,本试验保温时间为24~288 h,超过288 h的氧化行为通过外推法进行分析,冷却方式为空冷。试验设备为无气氛保护箱式热处理炉,温控精度±10℃。实验用坩埚材料为刚玉,天平精度0.0001 g。

0Cr25Ni20B钢热轧板高温氧化性能用单位面积上的增重 $\Delta W$ (mg/cm<sup>2</sup>)来表示。恒温动力学曲

线是指在一定温度条件下材料表面的氧化膜的增重  $\Delta W$  与氧化时间  $t$  的关系曲线。

利用透射电子显微镜 (TEM, Transmission Electron Microscope)、X 射线衍射 (XRD, X-Ray Diffraction)、扫描电镜 (SEM, Scanning Electron Microscope) 和能谱分析 (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) 等方法,分析 0Cr25Ni20B 钢中硼化物的存在形式,以及不同硼含量耐热钢板材高温氧化膜的形貌、组成结构、元素分布等。TEM 试样通过电解双喷减薄,SEM 试样用于氧化试验后的表面形貌观察,不经过研磨。

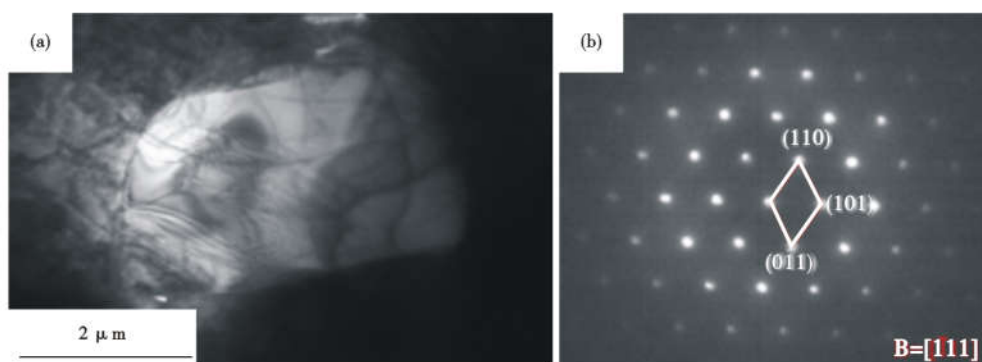


图 1 硼化物电子衍射图谱

Fig. 1 Electron diffraction pattern of boride

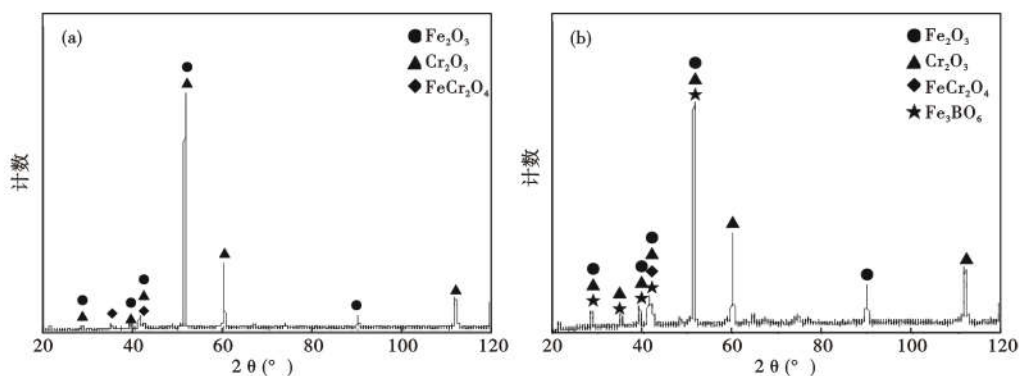


图 2 氧化皮组成 XRD 分析:(a)48 h;(b)216 h

Fig. 2 XRD analysis of oxide scale composition: (a) 48 h; (b) 216 h

从图 2 可以看出,0Cr25Ni20B 钢在高温氧化过程中形成的氧化产物包含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ 。在高温氧化初期形成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,随着保温时间的延长,氧化产物增加了  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ 。

B 在氧化物层中能够减少氧化层的破碎和剥落,并抑制氧化物膜结构的多孔倾向。

在氧化过程中,0Cr25Ni20B 钢中的 B 在材料基体与氧化物膜界面处会形成  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ ;硼酸盐分布

表 1 0Cr25Ni20B 钢化学成分/%

Table 1 Chemical Composition of 0Cr25Ni20B steel/%

C	Si	Mn	Cr	Ni	B	Fe
0.05	0.60	1.00	25.50	19.20	0~1.00	Bal.

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 B 在耐热钢板材中的存在形式

根据晶体学硼元素和铁元素的尺寸因素以及 X 射线的结构分析<sup>[11-12]</sup>,B 在 0Cr25Ni20B 钢中主要的三种存在形式:间隙固溶、内部硼化物  $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{B}$  (如图 1 所示),表面 B 腐蚀产物(如图 2 所示)。

广泛,对形成致密的氧化物薄膜非常有利,从而抑制氧化行为的深入发展。

### 2.2 恒温动力学规律

金属材料的氧化动力学规律取决于氧化温度与时间<sup>[13-16]</sup>。0Cr25Ni20B 钢的氧化速率遵从抛物线规律,但在某些条件下氧化膜出现破损时,氧化动力学曲线上会出现陡跃。

为研究不同 B 含量对 0Cr25Ni20B 钢高温氧化的作用机理,对不含 B 的 0Cr25Ni20B 钢和 B 加入

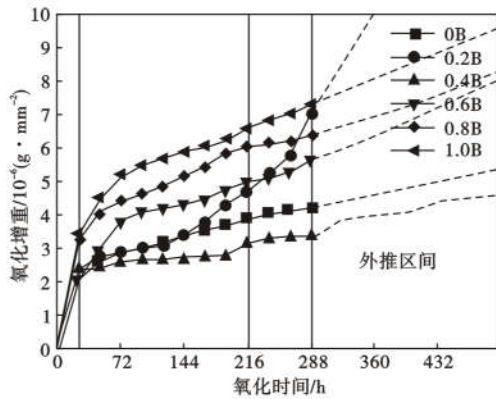


图 3 800 °C 不同 B 含量的 0Cr25Ni20B 钢的恒温动力学曲线  
Fig. 3 Constant temperature dynamic curve of 0Cr25Ni20B steel with different B content at 800 °C

量分别为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0% 的 0Cr25Ni20B 钢热轧板进行高温氧化试验。

从图 3 可以看出,在 800 °C 高温条件下保温,不同保温时间的动力学规律不同。保温时间低于 48 h,动力学曲线呈现直线规律。此时,试样表面氧化现象不明显,氧化膜没有保护作用,表面氧化物的形成速度与化学反应的速度呈直线关系。第二阶段,保温时间为 48 ~ 216 h,此时试样表面逐渐形成完整紧密的固态氧化膜,它能阻滞离子的扩散,从而降低氧化速度。因此,氧化速度与膜的厚度成反比,氧化过程遵循抛物线速度规律。第三阶段,保温时间超过 216 h 后,试样表面形成的保护性氧化膜出现不同程度的破裂和脱落,氧化膜的保护性下降,使

得高温氧化性能下降。B 的加入量为 0.4% 时,0Cr25Ni20B 钢在 800 °C 条件下呈现出的抗氧化性能优于其他 B 含量的材料,其氧化增重随保温时间的延长而缓慢增加,且呈现阶段循环的现象,这是由于加入了 0.4% B 之后,在 800 °C 长时间氧化过程中,0Cr25Ni20B 钢的表面形成了一层氧化膜,该组织致密且均匀分布,对材料表面产生了很强的保护作用,随着保温时间的延长,存在着氧化膜破裂加速氧化→迅速修复→继续破裂的循环过程,抑制了氧化行为的深入发展。

### 2.3 氧化膜分析

图 4(a,b,c,d) 分别为不含 B 的 0Cr25Ni20 钢热轧板在 800 °C 条件下经过 24、72、216、288 h 保温后热轧板表面氧化情况。从图中可以看出,不含硼 0Cr25Ni20 钢高温氧化过程遵循抛物线规律,长期保温后氧化膜破裂脱落,且保温时间越长,氧化现象越严重。

图 5(a,b,c,d) 分别为 B 含量为 0.4% 的 0Cr25Ni20B 钢热轧板在 800 °C 条件下经过 24、72、216、288 h 保温后热轧板表面氧化情况。从图中可以看出,适量 B 形成均匀致密的氧化膜,提高材料的高温氧化性能。虽然存在破裂加速氧化这一过程,但是修复迅速,从而抑制氧化行为的深入发展。

图 6(a,b,c,d) 分别为 B 含量为 1.0% 的 0Cr25Ni20B 钢热轧板在 800 °C 条件下经过 24、72、216、288 h 保温后热轧板表面氧化情况。从图中可

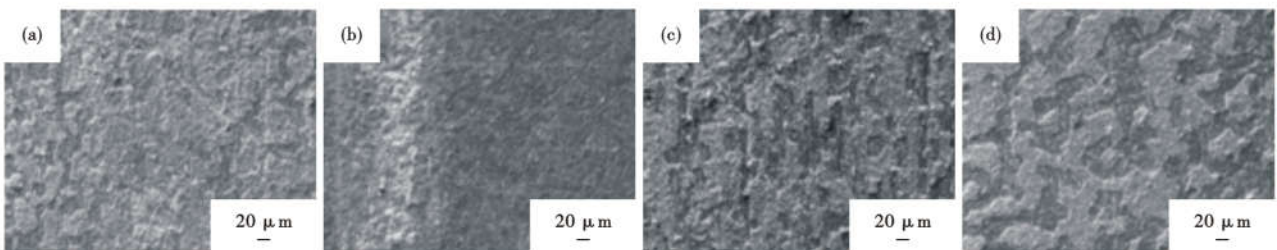


图 4 800 °C, 不含 B 的 0Cr25Ni20 钢表面氧化形貌:(a)24 h;(b)72 h;(c)216 h;(d)288 h

Fig. 4 Surface oxidation morphology of 0Cr25Ni20 steel without B at 800 °C : (a) 24 h; (b) 72 h; (c) 216 h; (d) 288 h

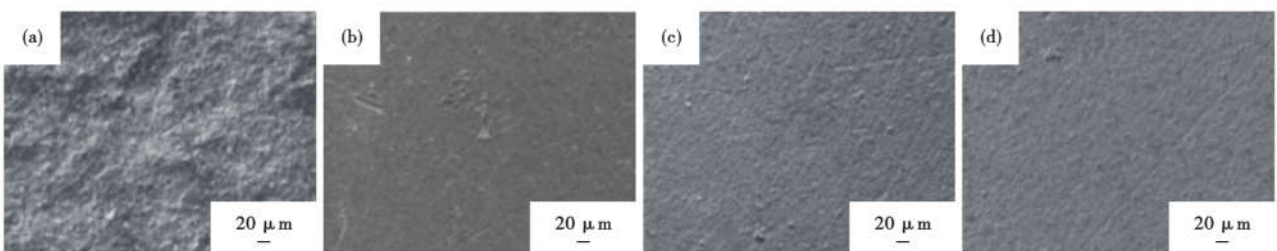


图 5 800 °C, B 含量为 0.4% 的 0Cr25Ni20B 钢表面氧化形貌:(a)24 h;(b)72 h;(c)216 h;(d)288 h

Fig. 5 Surface oxidation morphology of 0Cr25Ni20B steel with 0.4% B at 800 °C : (a) 24 h; (b) 72 h; (c) 216 h; (d) 288 h

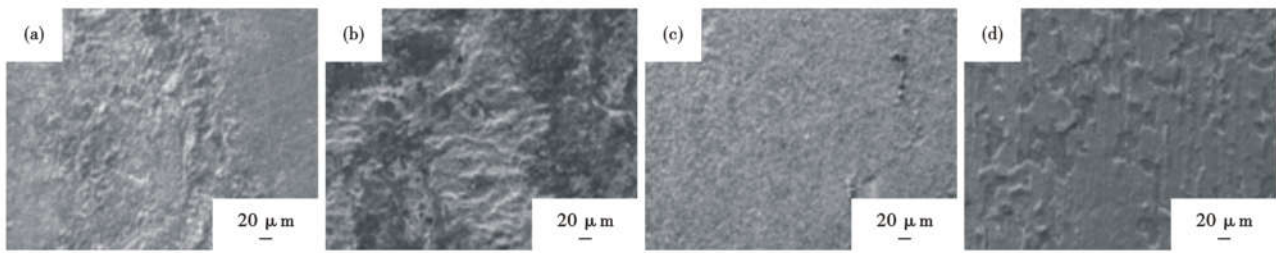


图 6 800℃, B 含量为 1.0% 的 0Cr25Ni20B 钢表面氧化形貌: (a) 24 h; (b) 72 h; (c) 216 h; (d) 288 h

Fig. 6 Surface oxidation morphology of 0Cr25Ni20B steel with 1.0% B at 800 °C: (a) 24 h; (b) 72 h; (c) 216 h; (d) 288 h

可以看出,当 B 含量 > 0.4%, 随着氧化时间的延长,大量  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  氧化膜脆裂脱落,减少了保护作用,降低了材料的高温氧化性能。

### 3 结论

(1) 高温下 B 在 0Cr25Ni20B 钢中的三种存在形式: 间隙固溶、内部硼化物  $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{B}$ , 表面 B 腐蚀产物。

(2) 0Cr25Ni20B 钢的氧化速率遵从抛物线规

律,其氧化增重随保温时间的延长而缓慢增加,在某些条件下,呈现阶段循环的现象。

(3) 在高温氧化过程中, B 的加入可以促使耐热钢板材表面形成致密的氧化物薄膜,形成的硼酸盐 ( $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ ) 能够抑制氧化行为的深入发展,对材料的抗高温氧化性能有增益作用。

(4) 加入量为 0.4% B 的 0Cr25Ni20B 钢其高温氧化性能最佳。

### 参考文献

- [1] Ren W L, Yang F F, Ding B, et al. The influence of  $\text{CrTaO}_4$  layer on the oxidation behavior of a directionally-solidified nickel-based superalloy at 850-900 °C [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 724: 565-574.
- [2] Qin L, Pei Y, Li S S, et al. Role of volatilization of molybdenum oxides during the cyclic oxidation of high-Mo containing Ni-based single crystal superalloys [J]. Corrosion Science, 2017, 129: 192-204.
- [3] Liu C T, Ma J, Sun X. F. Oxidation behavior of a single-crystal Ni-base superalloy between 900 and 1 000 °C in air [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 491: 522-526.
- [4] Pei H Q, Wen Z X, Yue Z F. Long-term oxidation behavior and mechanism of DD6 Ni-based single crystal superalloy at 1 050 °C and 1 100 °C in air [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 704: 218-226.
- [5] Dudziak T, Lukaszewicz M, Simms N, et al. Analysis of High Temperature Steam Oxidation of Superheater Steels Used in Coal Fired Boilers [J]. Oxidation of Metal, 2016, 85: 179-187.
- [6] Zhang N, Cao Q, Gui J, et al. Oxidation and Chromia Evaporation of Austenitic Steel TP347HFG in Supercritical Water [J]. Materials at High Temperatures, 2018, 35(5): 461-468.
- [7] Zhou X, Wang M J, Zhao H C. Microstructure characteristics of high borated stainless steel fabricated by hot-pressing sintering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 665: 100-106.
- [8] Ying Lu, Andrea Peer, Tim Abke, et al. Subcritical heat affected zone softening in hot-stamped boron steel during resistance spot welding [J]. Materials and Design, 2018, 155: 170-184.
- [9] Ma S Q, Xing J D, He Y L, et al. Effect of heat treatment on microstructures and mechanical properties of Al-modified boron high speed steel [J]. Key Engineering Materials, 2017, 732: 24-31.
- [10] 仝启亮, 郑文杰, 宋志刚, 等. 固溶处理对含硼不锈钢组织和性能的影响. 热加工工艺, 2013, 42(10): 212-215.
- [11] 惠枝. 硼元素对 1Cr17 不锈钢在酸性介质中腐蚀行为的影响. 兰州理工大学硕士学位论文, 2013, 4.
- [12] 李克俭, 蔡志鹏, 李铁非, 等. B 元素对 FB2 马氏体耐热钢热影响区组织和高温断裂韧度的影响 [C]. 机械工程学报, 2015, 51(24): 69-74.
- [13] Pei H, Q M Wen Z X, Zhang Y M, et al. Oxidation behavior and mechanism of a Ni-based single crystal superalloy with single  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  film at 1 000 °C [J]. Applied Surface Science, 2017, 411: 124-135.
- [14] Mallikajuna H T, Richards N L, Caley W F. Effect of alloying elements and microstructure on the cyclic oxidation performance of three nickel-based superalloys [J]. Materials 2018, 4: 487-499.
- [15] Zhao K, Yang S H, Liu Y, et al. Isothermal oxidation behavior of TiAl intermetallics with different oxygen contents [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(3): 526-533.
- [16] Li H, Cao Q, Zhu Z. High Temperature Oxidation Behavior of Ferritic Steel in Supercritical Water at 550-700 °C [J]. Materials at High Temperatures, 2018, 1-6.