



## 稀土 Ce 与 Y 对奥氏体耐热钢抗高温氧化性能的影响

杜晓建<sup>1</sup>, 李涛涛<sup>1</sup>, 周琬玉<sup>2</sup>

(1 中北大学机械工程学院, 太原 030051; 2 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

**摘要:** 微量稀土元素可显著提升合金的抗氧化性能, 但不同稀土元素的作用机理存在差异, 目前尚未得到广泛认知。利用差热分析仪, 对耐热钢开展连续升温氧化、恒温氧化和循环氧化等试验, 结果表明, 添加稀土  $w[\text{Ce}]$  0.056% 与稀土  $w[\text{Y}]$  0.048% 均能显著增强耐热钢的抗高温氧化性能。结合 X 衍射、扫描电镜及能谱等分析方法的结果显示, 在外氧化层中, 含稀土元素的耐热钢形成了致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层和  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  尖晶石外氧化物层; 在内氧化层中, 主要成分为  $\text{SiO}_2$ , 而含稀土 Y 的耐热钢内氧化层中同时存在  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。因此, 稀土 Ce 与 Y 对奥氏体耐热钢抗高温氧化性能的影响机理为: 稀土元素 Ce、Y 均能促进铬元素向氧化层扩散, 形成致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层; 稀土 Y 在内氧化层中生成  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 与  $\text{SiO}_2$  共同发挥钉扎作用。

**关键词:** 奥氏体耐热钢; 稀土元素 Ce 与 Y; 抗高温氧化性能; 钉扎效应

**DOI:** 10.20057/j.1003-8620.2025-00095 **中图分类号:** TG113.23+3

## Effect of Rare Earth Cerium and Yttrium on the High Temperature Oxidation Resistance of Austenitic Heat-resistant Steel

Du Xiaojian<sup>1</sup>, Li Taotao<sup>1</sup>, Zhou Diaoyu<sup>2</sup>

(1 School of Mechanical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2 School of Materials science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** The addition of trace rare earth elements can significantly enhance the oxidation resistance of alloys, but the action mechanisms of different rare earth elements vary and have not been widely understood. In this paper, a differential thermal analyzer was used to carry out continuous heating oxidation, isothermal oxidation, and cyclic oxidation tests on heat-resistant steel. The results showed that the addition both rare earth elements  $w[\text{Ce}]$  0.056% and  $w[\text{Y}]$  0.048% can significantly improve the high-temperature oxidation resistance of heat-resistant steel. Combined with the results of analytical methods such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy-dispersive spectroscopy, it was found that: in the outer oxidation layer, the heat-resistant steel containing rare earth elements formed a dense  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  layer and  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  spinel outer oxide layer; In the inner oxidation layer, the main component was  $\text{SiO}_2$ , while  $\text{Y}_2\text{O}_3$  coexisted in the inner oxidation layer of heat-resistant steel containing rare earth Y. Therefore, the influence mechanisms of rare earth Ce and Y on the high-temperature oxidation resistance of austenitic heat-resistant steel are as follows: rare earth elements Ce and Y can both promote the diffusion of chromium elements to the oxidation layer to form a dense  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  layer; rare earth Y generates  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in the inner oxidation layer, which jointly exerts a pinning effect with  $\text{SiO}_2$ .

**Key Words:** Austenitic Heat-resistant Steel; Rare Earth Elements Ce and Y; High-temperature Oxidation Resistance; Pinning Effect

奥氏体耐热钢凭借其卓越的热加工性能, 在各类高温结构组件中获得了广泛的应用。耐热钢能够满足高温环境下动力机械的多种需求, 例如, 火力发电厂的蒸汽锅炉、高温作业管道以及汽车、飞机发动机等关键部件<sup>[1-4]</sup>。在不断提升材料高温承载能力的同时, 其在高温服役期间的抗氧化稳定性亦成为了一个不可忽视的关键性能指标。

研究揭示, 通过在合金基体中添加微量稀土元

素, 可以显著增强材料的抗氧化性能, 此现象在材料科学领域内被称之为“活性元素效应”<sup>[5-8]</sup>。稀土元素之所以能够有效改善抗氧化性能, 主要归因于两大机制<sup>[9-12]</sup>: 一是增强了氧化物保护层与金属基体之间的界面黏附力, 二是降低了氧化物层的生长速率。

稀土元素因原子结构、化学性质和晶体化学性质相近, 常共生在同一矿物中, 在耐热钢中广泛应

**基金项目:** 山西省基础研究计划 202403021211063、202403021221129 和山西省留学基金资助项目 2023-145

**作者简介:** 杜晓建(1979—), 男, 博士, 高级工程师; **E-mail:** defdxj@163.com; **收稿日期:** 2025-04-13

**通信作者:** 李涛涛(1988—), 男, 博士, 副教授; **E-mail:** 20190066@nuc.edu.cn

用。不过,稀土元素并非完全相同,尤其是稀土元素 Ce 和稀土元素 Y 很少共生,因此,在应用时需加以区别。

焦军红等<sup>[13]</sup>研究稀土 Ce 对 310S 奥氏体耐热不锈钢高温氧化的影响。结果发现,Ce 的加入促进了 Cr 的选择性氧化,抑制 Cr 元素的向外扩散;同时,Ce 能促进氧化物/基体界面处应力的释放,从而提高氧化膜的抗剥落性。Wang 等<sup>[14]</sup>研究稀土 Ce 对 Cr20Ni30 耐热钢的影响。结果显示,稀土元素 Ce 可以在氧化早期抑制氧化物的生长速率,并优先促进尖晶石氧化物的形成。表面活性尖晶石氧化物(Fe、Cr、Ni、Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、中间含 Cr 层的富集以及内层富硅氧化物的形成都影响了稀土钢的高温抗氧化性能。蔡文军等<sup>[15]</sup>在 AISI430 合金表面注入剂量稀土 Y,结果显示,稀土 Y 注入到合金表面后优先形成 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物,增加了氧化膜的形核点,加快合金初期的氧化速率。同时氧化膜生长过程中晶粒相互抑制,阻碍了晶粒的生长。Zhang 等<sup>[16]</sup>研究比较了不同稀土元素对超奥氏体不锈钢 S32654 在 1 200 °C 下氧化行为的影响。结果表明,Y 促进了 Cr 向钢表面的偏析以及 Cr 和 O 的结合,促进了 Cr 的选择性氧化,从而形成了保护性的富 Cr 氧化层。

为探索稀土 Ce 与稀土 Y 在耐热钢抗高温氧化中的作用,参考 253MA 奥氏体耐热钢,在其基础上调整稀土 Ce 和稀土 Y 的元素成分范围,冶炼出不同成分配比的试验钢。采用不同的氧化试验,观察试样氧化后的宏观形貌,用 X 射线衍射仪分析氧化产物的物相组成,用扫描电子显微镜和能谱仪分析氧化层的表面、截面形貌和因素分布,深入分析稀土的影响规律和相关机理,为科学使用稀土元素提供理论指导。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 化学成分

在 50 kg 真空感应炉内冶炼耐热钢(1#不添加稀土、2#添加稀土 Ce 和 3#稀土 Y),再经过热轧成板材,三炉试验钢的化学成分见表 1。

表 1 试验钢的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of test steel									
试样	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	RE
1#	0.083	1.35	0.70	0.018	0.001	20.67	11.13	0.17	-
2#	0.089	1.36	0.68	0.021	0.001	20.78	11.07	0.18	0.056 (Ce)
3#	0.091	1.33	0.69	0.017	0.001	20.82	11.09	0.17	0.048 (Y)

### 1.2 氧化试验

从固溶后的热轧板上取样,机加工成  $\phi 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  的圆棒试样,全部试样经精加工,磨光,直至表面粗糙度 Ra0.8  $\mu\text{m}$  以上,同时,所有边棱打磨圆滑,随后用无水乙醇清洗,放入干燥器中冷却备用。

在类似的钢种上已做过每次 24 h 共 7 次循环的 7×24 h 循环氧化试验<sup>[17]</sup>,本次实验采用德国 NETZSCHSTA 449C 型热分析仪,天平精度  $10^{-6} \text{ g}$ ,在按空气的比例,在吹扫气体 1 中吹氧,吹扫气体 2 和保护气中吹氮。

(1)连续升温氧化试验,以  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升温至  $1\ 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 。(2)恒温氧化试验,以  $40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升温至  $1\ 100$ 、 $1\ 150$ 、 $1\ 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,升至试验温度后,保温 2 h。(3)循环氧化试验,以  $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升温至  $1\ 100$ 、 $1\ 150$ 、 $1\ 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 1 min,以相同的速度  $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  降温至  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 3 min,这为一次循环,共循环六次。

### 1.3 表征分析

(1)氧化粉末 XRD(X-Ray Diffraction)分析,采用 X 衍射方法分析氧化过程中自脱落的氧化粉末物相。仪器为荷兰 Panalytical 公司产品,阳极材料为 Cu 靶,扫描范围从  $20^\circ$  到  $100^\circ$ 。(2)氧化表面 SEM 及 EDS 分析,采用扫描电镜观察氧化后的试样表面,观察氧化物的结晶形态和分析氧化物的成分。试验仪器为 Quanta 400 扫描电镜。(3)氧化层横截面 SEM (Scanning Electron Microscope) 及 EDS (Energy Dispersive Spectrometer) 分析,将试样切开,采用扫描电镜观察氧化后的试样横截面,观察氧化层结构,分析氧化层的成分。试验仪器为 Quanta 400 扫描电镜。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 氧化试验结果

连续升温氧化、恒温氧化和循环氧化等试验中氧化增重为瞬时的增重,是在某一时刻下试样的增重量除以试样的表面积的结果。差热分析仪可以连续记录样品的重量,因而数据均来源于差热分析仪,其中,恒温氧化和循环氧化试验采用平滑后的数据。

试样在空气中以  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度连续升温至  $1\ 300 \text{ }^\circ\text{C}$  的氧化试验结果如图 1 所示。由图 1 可知,随着温度升高,试样的氧化程度加剧。从图 1 中我们还可以发现,在  $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$  以上,三个试样的曲线都出现了拐点。氧化速率是氧化增重和时间的比值,

可以从曲线上发现氧化速率显著增加的临界点。根据切线外推法,计算了三个试样氧化加剧时的起始点,分别为 1 143.4、1 230.9、1 178.4 °C。与 1# 相比,2#,3#在它的基础上提高了 87.5、35 °C。2#样的临界点最高。

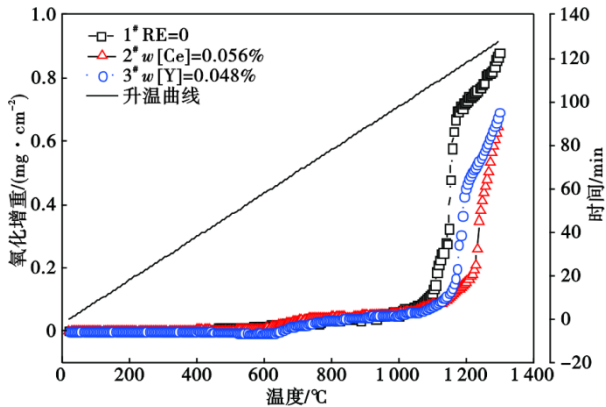


图 1 连续升温过程中的氧化曲线

Fig. 1 Oxidation curve during continuous heating process

试样在空气中分别在 1 100、1 150、1 200 °C 恒温 2 h 的氧化试验结果如图 2 所示。可以看出,在三个温度下,均为 2# 样氧化增重最少。在 1 150、

1 200 °C 的更高温下,未加稀土试样的氧化增重与加入稀土试样的差距更大。

试样在空气中分别在 1 100、1 150、1 200 °C 六次循环的氧化试验结果如图 3 所示。由图 3 中增重曲线可以看出,一个循环过程可分为五个阶段:(1)在升温初期由于浮力和对流的影响,出现了失重现象;(2)随着温度升高,试样被氧化,重量显著增加;(3)在温度最高点继续增重;(4)当温度开始下降时,氧化皮开裂,脱落,部分氧化粉末由气体带走,重量下降,同时仍有部分被氧化,重量增加,但是总体表现为重量下降;(5)当温度下降至最低点,重量降至最低。在本循环氧化试验过程中,2# 样(含  $w[\text{Ce}]0.056\%$ )显示了较好的抗氧化性能。

## 2.2 XRD

在氧化过程中自脱落在坩埚内的氧化粉末的 X 衍射分析结果如图 4 所示(为 1 150 °C 时的分析结果)。从图 4 中可以看出,在三个温度下,氧化粉末的物相主要为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;该氧化粉末是在循环氧化过程中,由于温度变化等原因导致氧化膜破裂脱落而形成的,且脱落的氧化粉末属于氧化层的外层,其中含有少量的  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 。

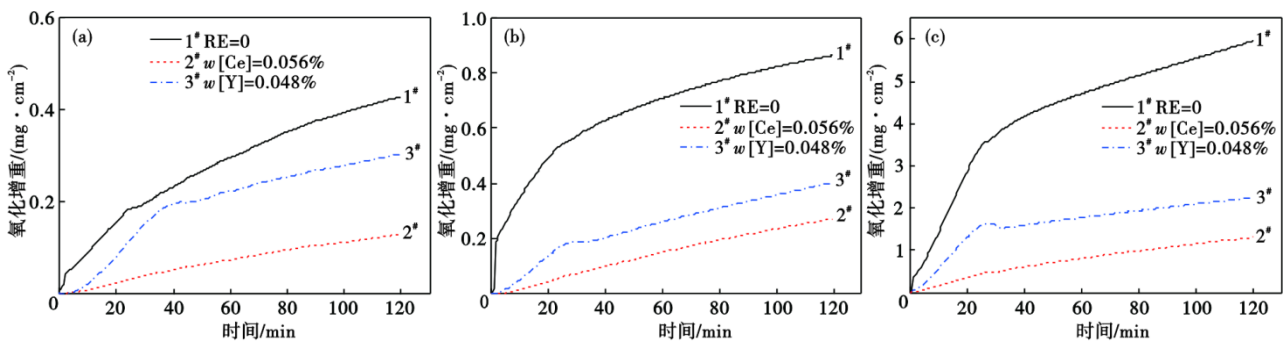


图 2 温度下的恒温氧化增重曲线:(a)1 100 °C,(b)1 150 °C,(c)1 200 °C

Fig. 2 Constant temperature oxidation weight gain curve at temperatures:(a)1 100 °C,(b)1 150 °C,(c)1 200 °C

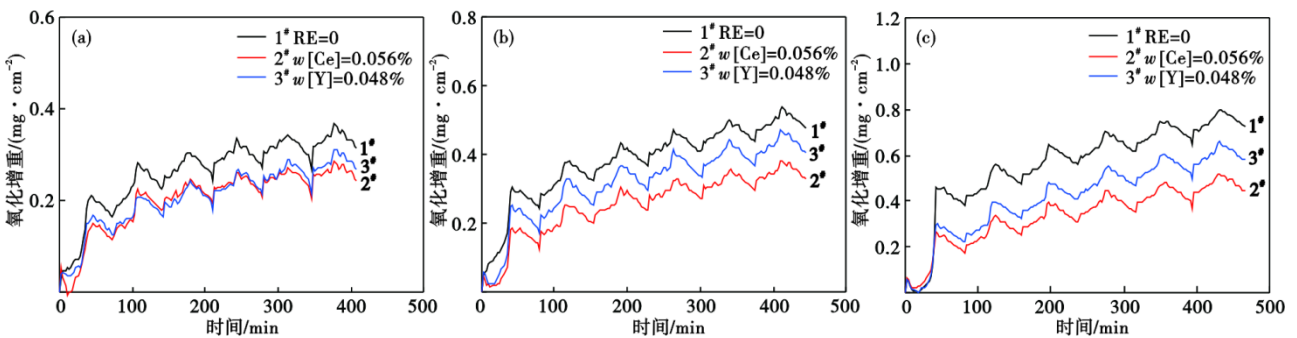


图 3 循环氧化增重曲线:(a)1 100 °C,(b)1 150 °C,(c)1 200 °C

Fig. 3 Weight gain curves during cyclic oxidation:(a)1 100 °C,(b)1 150 °C,(c)1 200 °C

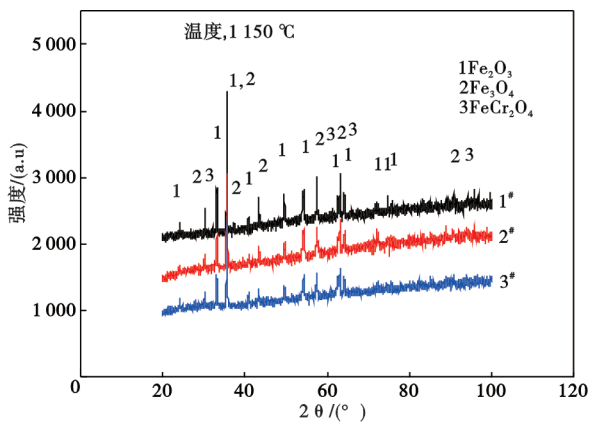


图 4 1 150 °C 循环氧化后自脱落在坩埚内的氧化粉末的衍射图谱

Fig. 4 Diffraction pattern of the oxide powder that falls off the crucible after 1 150 °C cyclic oxidation

### 2.3 表面氧化膜

对在 1 150 °C 温度下经过循环氧化后的试样表面氧化膜进行扫描电镜观察,图 5 显示了氧化膜中氧化物的颗粒及形貌。由图 5 可知,不加稀土的 1# 试验钢上的氧化物颗粒较小,松散;而加入稀土的试验钢上氧化物颗粒较大,致密,为带棱角的晶体形状。

在循环氧化过程中,氧化膜经历生成、开裂、剥落的过程,随后新的氧化膜再次生成。未添加稀土的 1# 试验钢在循环氧化时,其生成的氧化皮与金属基体粘附性较差,容易发生开裂和剥落。氧化皮剥落后,沿金属基体方向会再次生成新的氧化物,开裂、剥落、生成新氧化物的过程循环进行,导致试验钢不断被侵蚀。由于新生成的氧化物尚未充分长大便发生开裂剥落,因此,图 5 中 1# 试验钢表面的氧化物颗粒显得较小。相比之下,含有稀土的 2#、3# 试

验钢表面的氧化物与基体粘附性较好,不易开裂剥落,氧化物有足够时间长大,长大的氧化物覆盖整个表面,使氧化物颗粒的致密程度显著提高。

### 2.4 氧化层横截面

对在 1 200 °C 温度下经过循环的氧化试样的氧化层横截面采用扫描电镜进行了观察,并进行了能谱分析。其结果依次列出。

图 6 是 1# 不加稀土试样的横截面,从图 6 中可以看出,大部分剥落后剩下的氧化层厚度仅为 10~15 μm,只有一个外氧化层。1 点在外氧化层上,可以看出外氧化层主要是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,含有少量 Fe、Si 的氧化物。2 点在内氧化层上,主要成分是 SiO<sub>2</sub>。

图 7 是 2# 试样的氧化层横截面,从图 7 中可以看出,外氧化层厚度 15~20 μm,有两个外氧化层。1 点在外氧化层的第一层上(由基体向外的第一层),可以看出氧化层主要是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,含有微量 Si 的氧化物;2 点在内氧化层上,主要成分是 SiO<sub>2</sub>;3 点在外氧化层的第二层上,为 Cr、Fe、Ni、Mn 的复合氧化物,可能是 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石氧化物。与 1# 外氧化层不同的是,2# 试样有两个外氧化层。在纯铁的氧化过程中,通常会形成多层氧化膜,靠近基体的为 FeO,向外依次是 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。这是因为离气体越近,氧化层中氧化物含氧的比例越高,而离基体越近,氧化物中金属的比例越高。

图 8 是 3# 试样的横截面,从图 8 中可见,氧化层厚度为 18~25 μm,包含两个外氧化层。1 点位于外氧化层的第一层,主要成分为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;2 点处于颜色较深的内氧化层,其主要成分为 SiO<sub>2</sub>;3 点在外氧化层的第二层,为 Cr、Fe、Ni、Mn 的复合氧化物;4 点位于颜色较浅的内氧化层,该层是以 Y 为主的氧化物。

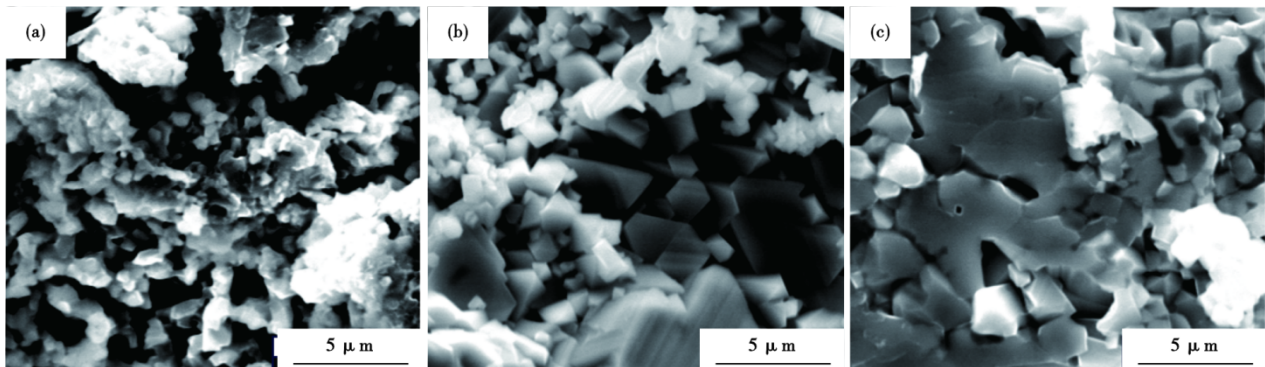


图 5 1 150 °C 循环氧化后试样的氧化层表面形貌:(a) 1#, RE=0; (b) 2#, w[Ce]=0.056%; (c) 3#, w[Y]=0.048%

Fig. 5 SEM images of surface morphology of the oxide layer after 1 150 °C cyclic oxidation : (a) 1#, RE=0; (b) 2#, w[Ce]=0.056%; (c) 3#, w[Y]=0.048%

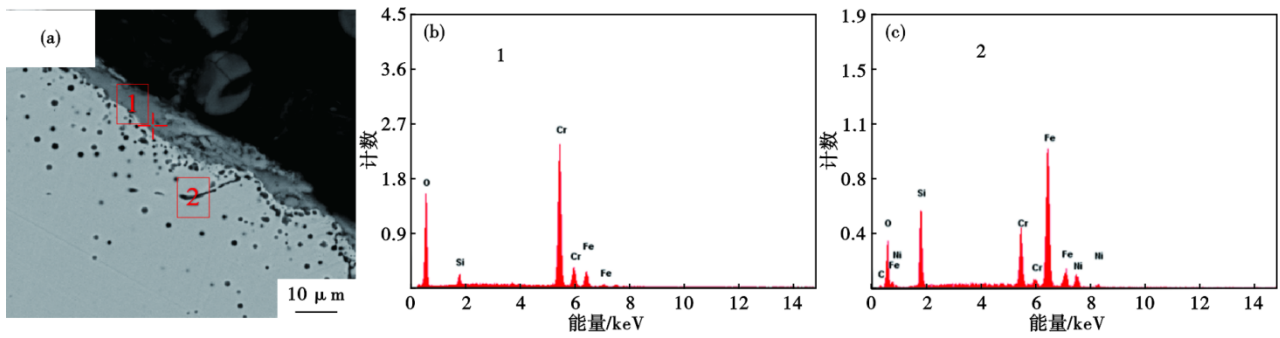


图 6 1#试样(不含稀土)循环氧化后横截面的SEM和EDS分析结果,1 200 °C:(a)SEM;(b)(c)EDS

Fig. 6 SEM and EDS analysis results of the cross-section of sample 1# (without rare earth) after cyclic oxidation, 1 200 °C:(a) SEM;(b) (c) EDS

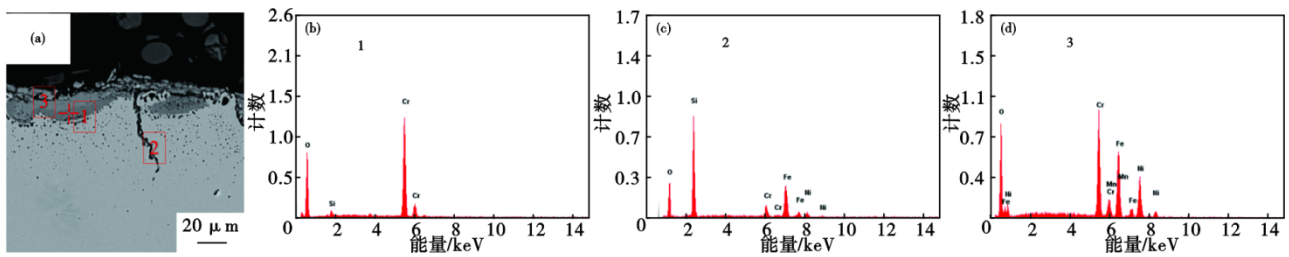


图 7 2#试样( $w[\text{Ce}]=0.056\%$ )循环氧化后横截面的SEM和EDS分析结果,1 200 °C:(a)SEM;(b)(c)(d)EDS

Fig. 7 SEM and EDS analysis results of the cross-section of sample 2# ( $w[\text{Ce}]=0.056\%$ ) after cyclic oxidation, 1 200 °C:(a) SEM;(b) (c) (d) EDS

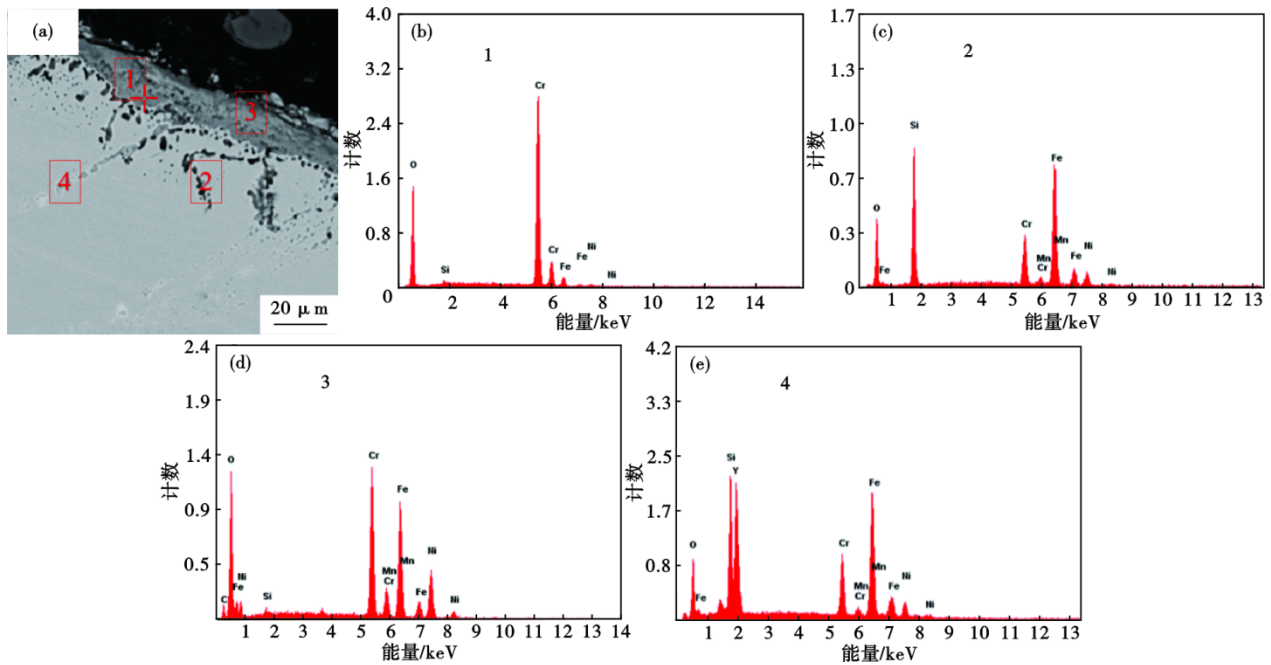


图 8 3#试样( $w[\text{Y}]=0.048\%$ )循环氧化后横截面的SEM和EDS分析结果,1 200 °C:(a)SEM;(b)(c)(d)(e)EDS

Fig. 8 SEM and EDS analysis results of cross-section of sample 3# ( $w[\text{Y}]=0.048\%$ ) after cyclic oxidation, 1 200 °C:(a) SEM;(b); (c); (d); (e) EDS

### 3 讨论

#### 3.1 氧化常数

质量与面积的比值的平方与时间为直线关系, 其中有部分直线存在转折点, 转折点说明氧化机制不同, 计算氧化常数的公式如式(1)。

$$\left(\frac{m}{A}\right)^2 = kt \quad (1)$$

式中,  $m$  为质量变化, mg;  $A$  为试样的面积,  $\text{cm}^2$ ;  $t$  为时间, min;  $k$  为氧化常数。

计算各直线的斜率, 即氧化常数, 其中存在转折点的直线计算两个氧化常数, 取氧化常数单位为  $\text{mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{min})$ 。

根据图 2, 计算氧化常数的结果见表 2, 恒温氧化曲线若分成两段, 则前一段为氧化初期, 其氧化速度较快, 第二段氧化速度变慢, 直至稳定; 曲线若

只有一个氧化常数, 则氧化很快进入稳定期, 表示有较好的抗氧化性能。1# 样在三个温度下都有两个氧化常数, 抗氧化性能较弱; 在较高温度 1 150、1 200  $^{\circ}\text{C}$  下, 多个试样出现了两个氧化常数, 表明高温下, 试样的抗氧化性能降低。

#### 3.2 氧化层结构

(a) 表面氧化膜

对在 1 150  $^{\circ}\text{C}$  循环氧化后自脱落的氧化粉末进行 X 衍射分析, 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  的含量比例进行了半定量分析, 结果见表 3。由表 3 可知, 不加稀土的 1# 试样,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  的含量比例较低。

同时根据 1 150  $^{\circ}\text{C}$  循环氧化后的氧化膜进行的 SEM 及 EDS 分析结果, 分析氧化膜表面较高处, 如图 9 所示。

由图 9 中分析可知, 1# 试样上该处的 Fe 含量较高, 而 2#、3# 试样中的 Cr 含量较高, 表明稀土能促进

表 2 各温度下的氧化常数

Table 2 Oxidation constants at different temperatures

样号	温度/ $^{\circ}\text{C}$	氧化常数 1	相关系数	时间/s	常数 2	相关系数	时间/s
1#	1 100	107.25	1.000	0~1 500	43.70	0.987	1 501~7 200
2#		-	-	-	18.34	0.989	0~7 200
3#		104.24	0.995	0~2 400	22.23	0.996	2 401~7 200
1#	1 150	261.67	0.990	0~1 500	53.10	0.977	1 501~7 200
2#		-	-	-	39.26	0.995	0~7 200
3#		137.14	0.998	0~1 500	41.72	0.998	1 501~7 200
1#	1 200	2 299.98	0.998	0~1 500	353.76	0.999	1 501~7 200
2#		1 191.57	0.998	0~1 500	136.94	0.999	1 501~7 200
3#		307.11	0.995	0~1 500	149.53	0.996	1 501~7 200

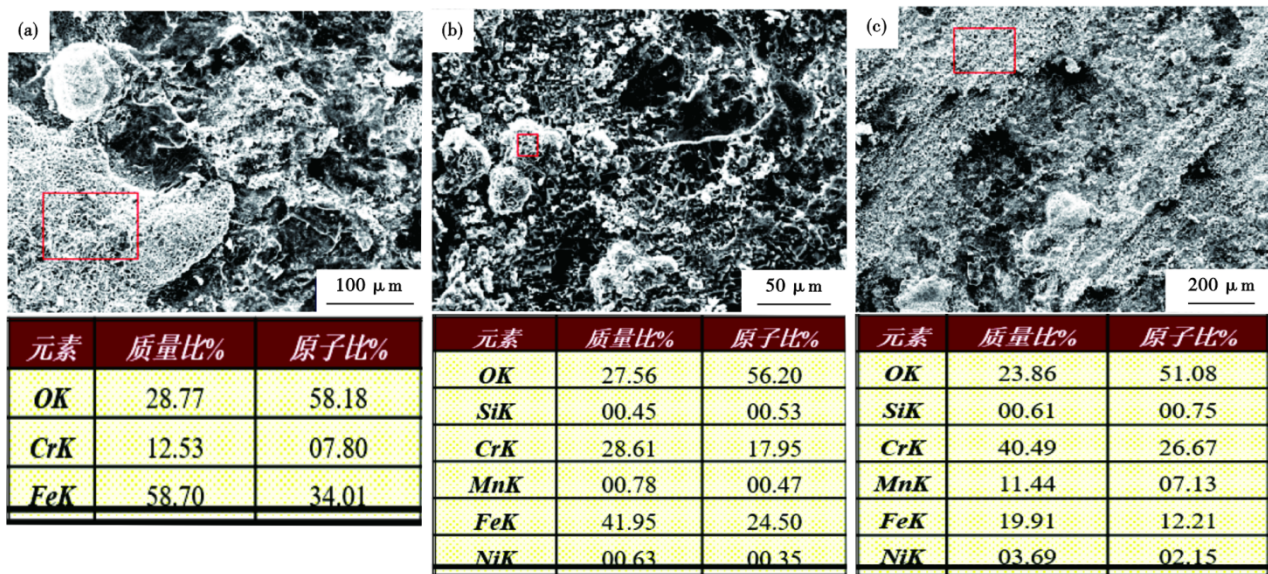


图 9 氧化表面 SEM 图及 EDS 分析: (a) 1#, RE=0; (b) 2#,  $w[\text{Ce}]=0.056\%$ ; (c) 3#,  $w[\text{Y}]=0.048\%$   
 Fig. 9 SEM images and EDS analysis of oxidation surface: (a) 1#, RE=0; (b) 2#,  $w[\text{Ce}]=0.056\%$ ; (c) 3#,  $w[\text{Y}]=0.048\%$

表3 1150 °C各试样的半定量分析结果(质量分数)

Table 3 Semi-quantitative analytical results of each samples, 1150 °C

样号	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
1 <sup>#</sup> (RE=0)	48	43	9
2 <sup>#</sup> (w[Ce]=0.056%)	40	44	16
3 <sup>#</sup> (w[Y]=0.048%)	55	33	12

Cr向外扩散。

由图9成分分析结果推测试样表面的氧化物为FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、NiO、MnO,根据原子百分比计算氧化物的比例见表4。

表4 试样表面氧化层中的氧化物比例(质量分数)

Table 4 Proportion of oxides in the oxide layer on the surface of samples

样号	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	NiO	MnO
1 <sup>#</sup> (RE=0)	50	36.01	13.99	-	-	-
2 <sup>#</sup> (w[Ce]=0.056%)	47.76	18.04	29.72	1.76	1.56	1.16
3 <sup>#</sup> (w[Y]=0.048%)	38.1	6.45	31.65	1.78	5.1	16.92

根据试验的分析可知,试样氧化后的表面为尖晶石氧化物层,分析后认为尖晶石氧化物为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,由成分分析结果计算尖晶石氧化物的比例见表5。

表5 试样表面氧化层中的尖晶石氧化物比例(质量分数)

Table 5 The proportion of spinel oxide in the oxide layer on the surface of the sample

样号	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
1 <sup>#</sup> (RE=0)	72.02	27.98	-	-
2 <sup>#</sup> (w[Ce]=0.056%)	37.77	56.54	2.43	3.26
3 <sup>#</sup> (w[Y]=0.048%)	16.93	25.26	13.39	44.41

由表5可知,在1<sup>#</sup>表面形成的尖晶石氧化物主要是Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,其抗氧化能力低于FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石氧化物,因而在氧化过程中显示了1<sup>#</sup>试验钢的抗氧化性差。

#### (b)外氧化层

对比三个试样外氧化层:1<sup>#</sup>试样外氧化层无明显分层、厚度较薄,由Cr、Fe、Si氧化物组成。能谱显示,除少量SiO<sub>2</sub>外,w[O]:w[Fe+Cr]比值约1.5,推测外氧化层以Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为主,成分为(Fe、Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>试样外氧化层呈双层结构:靠近基体的深色层为Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(w[O]:w[Cr]≈1.5%);外层浅色区域为Cr、Fe、

Ni、Mn复合氧化物,w[O]:w[Fe+Cr+Mn+Ni]比值(2<sup>#</sup>为1.118、3<sup>#</sup>为1.176)接近Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等尖晶石氧化物的氧/金属离子原子比(1.33)。氧化粉末分析表明,1<sup>#</sup>试样脱落氧化粉末量最大。其仅形成Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层,未生成尖晶石相,因未加稀土的1<sup>#</sup>试样初期Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层不够致密连续,氧化层易剥落;含稀土试样的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层可有效保护基体,并与Fe氧化物结合形成尖晶石氧化物层。

因为不加稀土试样没有尖晶石氧化物层,因此,对三个试样上的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层进行对比分析,见表6,由表6可知,1<sup>#</sup>试样上的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层的Cr含量最低,而含稀土试样上的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层的Cr含量高,加稀土的2<sup>#</sup>(w[Ce]=0.056%),3<sup>#</sup>(w[Y]=0.048%)Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层中的w[Cr]占比不加稀土的1<sup>#</sup>试样的分别提高了17.6%、12.6%,强化了Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层,可见稀土促进了耐热钢基体中Cr离子的向外扩散。

表6 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化层中的元素含量比较(质量分数)Table 6 Comparison of element contents in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide layer

样号	Cr	O	Fe	Si	Ni
1 <sup>#</sup> (RE=0)	32.84	59.29	4.89	2.98	-
2 <sup>#</sup> (w[Ce]=0.056%)	38.41	59.49	-	2.09	-
3 <sup>#</sup> (w[Y]=0.048%)	38.57	57.12	2.92	0.70	0.69

在试验中,由于稀土的作用,促进了Cr的扩散,在耐热钢的表面迅速形成了致密的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜,该Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜与在其更外层的FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石氧化膜之间分层明显,因为是两层氧化膜,对基体的保护作用更强,提高了耐热钢的抗氧化性能。而不加稀土的1<sup>#</sup>试样,形成的是Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与较少的FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>混合的外氧化层,其抗氧化性能比含有稀土试样上由两层氧化膜组成的外氧化层的低。

#### (c)内氧化层

经内氧化层SEM与EDS分析,内氧化层主要成分为SiO<sub>2</sub>,起钉扎作用。对比显示,未加稀土的1<sup>#</sup>试样中,SiO<sub>2</sub>基钉扎物的长度、粗度及弥散质点密度均显著低于加稀土试样。致密SiO<sub>2</sub>可抑制外氧化层裂缝和孔洞形成扩展。添加稀土Y的3<sup>#</sup>试样中,钉扎物由SiO<sub>2</sub>与Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>构成,证实Y的钉扎作用;2<sup>#</sup>试样(加Ce)未检测到混合稀土的钉扎作用。

稀土在内氧化中的作用,前人提出了几种模型来解释稀土的作用。Lustman在20世纪50年代就提出了稀土元素作用的钉扎模型<sup>[18]</sup>;稀土在耐热钢中发生内氧化时,可以形成楔形钉扎物。Tien和

Pettit 提出了空腔模型<sup>[19]</sup>: 当一个金属离子向外扩散时, 会形成一个空位, 当空位沉积, 聚集在一起时, 会形成比空位大很多的空腔, 稀土内氧化物作为可以阻止空腔的形成。在试验的结果中, 稀土 Y 元素体现出钉扎模型特点, 稀土 Ce 则倾向于空腔模型。罗杰斌等<sup>[20]</sup>在 Fe-24Cr-32Ni 型耐热钢中发现了稀土 Y 的钉扎作用。

对三个试样中同样含有的 SiO<sub>2</sub> 内氧化层进行对比分析, 见表 7。由表 7 结果可知, 尽管含稀土试样上内氧化层中 SiO<sub>2</sub> 更致密, 但是与不加稀土的试样上内氧化层中的 Si、O 元素的比例相比, 含稀土试样上内氧化层中 O 元素的比例降低, Si 元素的比例提高。O/Si 的比值计算结果显示, 含稀土试样上 O/Si 的比值和不加稀土的相比, 分别降低 0.358, 0.311, 0.236。

表 7 SiO<sub>2</sub> 氧化层中的元素含量比较

Table 7 Comparison of element contents in SiO<sub>2</sub> oxide layer

样号	w[O]/%	w[Si]/%	w[O]/w[Si]
1 <sup>#</sup> (RE=0)	34.32	18.56	1.849
2 <sup>#</sup> (w[Ce]=0.056%)	48.22	32.33	1.491
3 <sup>#</sup> (w[Y]=0.048%)	39.52	25.70	1.538

内氧化层中, O 元素从气体经氧化层扩散至基体, Si 元素从基体向氧化层扩散, 且 O 扩散难度大于 Si。氧化后期, 外氧化层可阻碍氧离子向基体扩散, 此时, 氧离子扩散常为抗氧化性好的合金氧化控制环节。内氧化层氧离子比例可反映外氧化层作用能力, 含稀土试样 O 元素比例低, 表明其外氧化层更致密、抗氧化能力更强。

由此可见, 内氧化层与外氧化层相互影响、相互保护。致密的内氧化层阻碍金属离子从基体内部向外氧化层扩散, 降低外氧化层上裂缝和空洞形成长大的概率; 致密的外氧化层阻碍氧离子从氧化层向基体的扩散, 减缓了氧化向基体内部延伸。

### 3.3 氧化机理

根据前面的结果与分析, 归纳总结本试验钢表面的氧化层, 氧化粉末中的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 是由于氧化层的破裂而产生的, 它们是氧化层的最外两层, 根据离气体内部越近, 氧化层中氧化物含氧的比例越高的原则, 所以, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在最外层, 第二层是 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 第三层是复杂的尖晶石结构氧化物, FeO 可以和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 这是主要成分, 同时, 耐热钢中 Ni、Mn

合金元素, 被氧化后形成 NiO、MnO, 它们也可以和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等尖晶石氧化物; 第四层是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外氧化层, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的标准生成自由能低, 极易生成, 同时, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成的氧化层致密连续, 能起到很好的抗氧化性; 未含稀土的 1<sup>#</sup> 试样第三层和第四层共为一层, 是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和较少的 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 混合的氧化层; 第五层是 SiO<sub>2</sub> 内氧化层, 在 3<sup>#</sup> 试样中还有 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。对三个试样的观察分析, 认为对稀土耐热钢的抗氧化性作用最大的是第四层 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层。

通过对氧化层的分析, 认为不加稀土和添加稀土耐热钢氧化层的形成过程如下:

(1) 氧化初期, 随温度升高, 耐热钢表面开始氧化, 金属与氧的化学反应为氧化控制环节, 钢因氧化增重且速度加快。由于 Fe 含量高, 其氧化物在金属氧化物中占比高; Cr 含量次之, 且 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜致密均匀连续, 能形成保护性氧化膜, 故初期能否快速形成该膜对耐热钢抗氧化性至关重要。稀土因细化晶粒增加晶界<sup>[21-22]</sup>, 而元素晶界扩散快于晶格, 可促进 Cr 扩散、缩短 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜形成时间。分析表明, 加稀土试样的氧化粉末和表面氧化层中 Cr 含量更高。

(2) 氧化中期, 随氧化进行, 氧化层增厚, 金属离子与氧离子扩散变缓。因氧离子半径大于金属离子, 金属离子从基体向氧化层的扩散快于氧离子逆向扩散, 成为氧化控制环节, 氧化速度减小。试验为循环氧化, 温度大幅变化易致氧化层脱落、失去保护, 初始氧化层剥落也是外表面氧化层中 Cr、Fe 外其他合金元素含量少的原因。分析显示, 未加稀土的 1<sup>#</sup> 试样表面氧化层脱落严重, 而添加稀土试样脱落少, 形成了致密且与基体黏附力强的氧化层, 持续有效保护基体。这主要因稀土增强内氧化层作用, 内氧化物的钉扎使 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜与基体黏附力强, 同时阻碍金属离子扩散。

(3) 氧化后期, 在形成了连续、致密的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜后, 由于内氧化层的作用, 金属离子从基体向氧化层扩散的速度降低, 在加稀土的试样中氧离子从氧化层向基体的扩散成为氧化过程的控制环节, 氧化趋于平缓。而不加稀土的试样, 未形成有效的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜, 其氧化过程的控制步骤是金属离子从基体向氧化层扩散, 甚至可能是金属与氧的化学反应, 所以氧化速度仍然较快, 即不加稀土试样的抗氧化能力较弱。

在高温氧化过程中,三类试样不加稀土、含稀土 Ce 和含稀土 Y 的氧化层的示意图如图 10 所示。

### 4 结论

1) 经过连续氧化,未加稀土,加稀土  $w[\text{Ce}]$  0.056% 与加稀土  $w[\text{Y}]$  为 0.048% 的耐热钢氧化临界点分别是 1 143.4、1 230.9、1 178.4 °C,加稀土 Ce 与加稀土 Y 的试样提高了 87.5、35 °C。恒温氧化和循环氧化试验结果显示,稀土 Ce 与稀土 Y 元素均能显

著提高耐热钢的抗高温氧化性能。

2) 在氧化过程中,稀土 Ce 元素能促进铬元素向氧化层的扩散,形成致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层,并形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  尖晶石的两层外氧化物层,在内氧化层中,稀土 Ce 加强了  $\text{SiO}_2$  钉扎作用。

3) 在氧化过程中,稀土 Y 元素与 Ce 一样,促进铬元素向氧化层的扩散,形成两层外氧化物层,在内氧化层中,稀土 Y 形成了  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,与  $\text{SiO}_2$  共同起到钉扎作用。

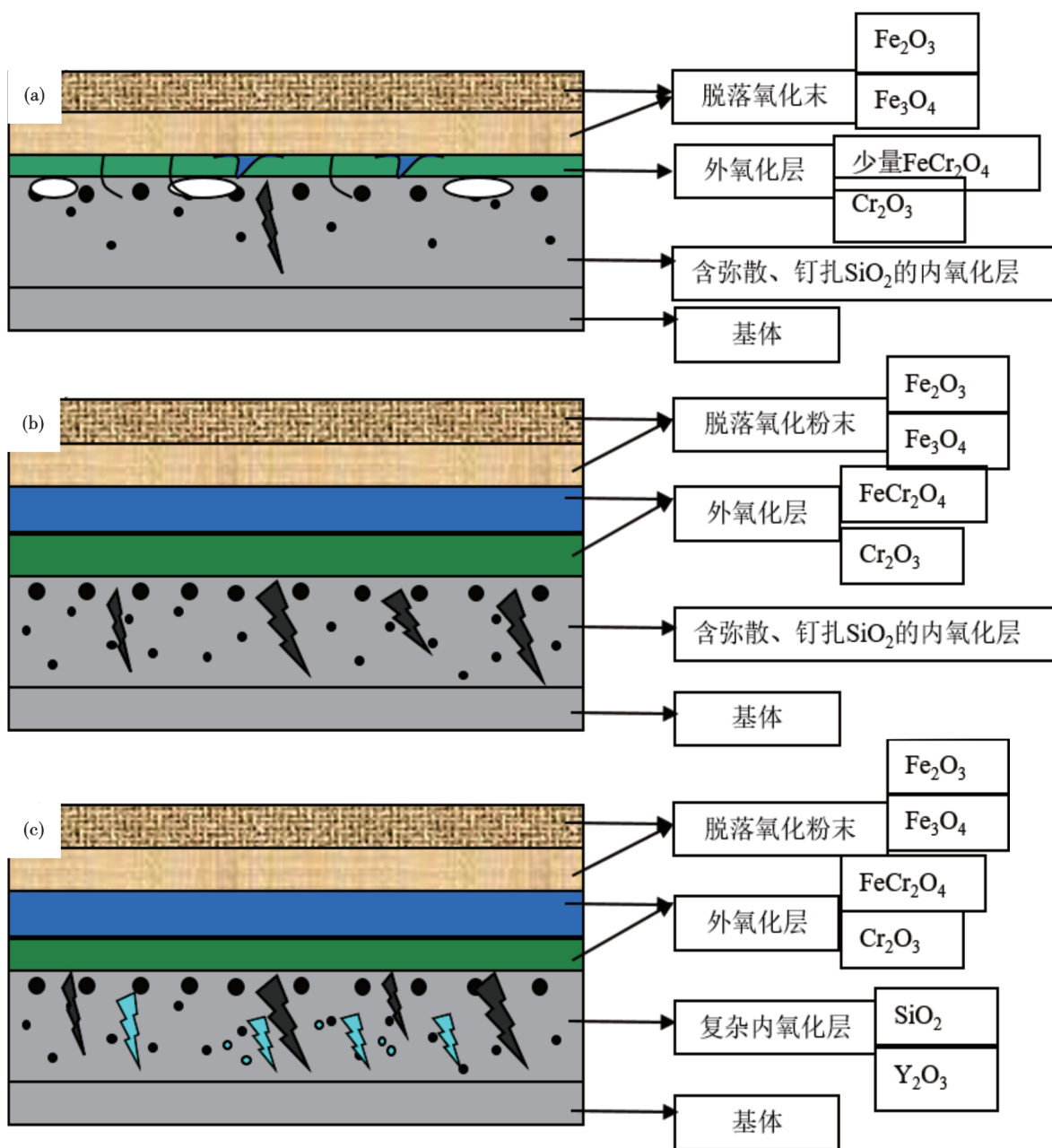


图 10 奥氏体耐热钢氧化层示意图:(a)1<sup>#</sup>,RE=0;(b)2<sup>#</sup>, $w[\text{Ce}]=0.056\%$ ;(c)3<sup>#</sup>, $w[\text{Y}]=0.048\%$ ;

Fig. 10 Schematic diagram of oxide layer in the austenitic heat-resistant steel:(a)1<sup>#</sup>,RE=0;(b)2<sup>#</sup>, $w[\text{Ce}]=0.056\%$ ;(c)3<sup>#</sup>, $w[\text{Y}]=0.048\%$

## 参考文献

- [1] Chai G C, Nilsson J O, Boström M, et al. Advanced heat resistant austenitic stainless steels [C]. *Advanced Steels*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011: 385-397.
- [2] Maziasz P J. Development of creep-resistant and oxidation-resistant austenitic stainless steels for high temperature applications [J]. *JOM*, 2018, 70(1): 66-75.
- [3] 丁以林, 李杰, 杨志春, 等. 含稀土节镍耐热奥氏体不锈钢 S30815 缺陷的分析[J]. *冶金与材料*, 2023, 15(1): 110-112.
- [4] 赵磊, 李杰, 丁以林, 等. 节镍奥氏体耐热不锈钢的高温性能研究[J]. *冶金与材料*, 2023, 43(1): 53-55.
- [5] 杨珍, 鲁金涛, 赵新宝, 等. 稀土元素对合金高温氧化的影响[J]. *中国稀土学报*, 2014, 32(6): 641-649.
- [6] 张恒, 向军淮, 肖伯涛, 等. 稀土元素对合金高温氧化行为影响的研究进展[J]. *稀有金属*, 2024, 48(12): 1755-1765.
- [7] Amano T. Rare earth application for heat-resisting alloys[J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28: 12-21.
- [8] 王龙妹, 叶晓宁, 江来珠, 等. 稀土在新型节镍奥氏体耐热不锈钢中的应用研究[C]. 2010年全国冶金物理化学学术会议专辑(上册). 马鞍山, 2010: 439-441.
- [9] 任雷. 新型 Fe-Ni-Cr-Al 合金的氧化行为研究[D]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2023.
- [10] Qiao C, Zhang H Y, Wu F J, et al. Rare earth addition powered corrosion resistance of the surface oxide film on GCr15 bearing steel substrate[J]. *Corrosion Science*, 2024, 240: 112490.
- [11] Li W Y, Zhou J, Zhang J, et al. Corrosion behavior and mechanisms of rare-earth ferrite/martensite steel weldment in liquid lead-bismuth eutectic[J]. *Corrosion Science*, 2025, 249: 112840.
- [12] Pichugin N, Pesterev E, Yakovlev E, et al. Improving high-temperature oxidation resistance of porous Ni-Al intermetallics obtained by self-propagating high-temperature synthesis through microalloying with Dy and Y[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1010: 178057.
- [13] 焦军红, 李鑫, 刘振宇. 稀土 Ce 对 310S 奥氏体耐热不锈钢高温氧化行为的影响[J]. *金属热处理*, 2022, 47(1): 120-124.
- [14] Wang S, Zheng Z B, Zheng K H, et al. High temperature oxidation behavior of heat resistant steel with rare earth element Ce[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(1): 016571.
- [15] 蔡文军, 沈正军, 詹肇麟. 稀土 Y 对 AISI430 不锈钢抗高温氧化性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(7): 2495-2501.
- [16] Zhang S C, Li H B, Jiang Z H, et al. Unveiling the mechanism of yttrium significantly improving high-temperature oxidation resistance of super-austenitic stainless steel S32654[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 115: 103-114.
- [17] Wang L M, Du X J, Gan Y, et al. Effect of rare earths on oxidation resistance of heat resistant steel[J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28: 489-491.
- [18] Lustman B. The intermittent oxidation of some nickel-chromium base alloys[J]. *JOM*, 1950, 2(8): 995-996.
- [19] Tien J K, Pettit F S. Mechanism of oxide adherence on Fe-25Cr-4Al (Y or Sc) alloys[J]. *Metallurgical Transactions*, 1972, 3(6): 1587-1599.
- [20] 罗杰斌, 黄勇, 王帅, 等. 稀土改性铸造 Fe-24Cr-32Ni 型耐热钢高温氧化行为的研究[J]. *铸造*, 2023, 72(1): 22-27.
- [21] 黄宇, 韩玉梅, 成国光, 等. 稀土 Ce 对 430 铁素体不锈钢等轴晶率的影响机理[J]. *特殊钢*, 2025, 46(3): 52-57.
- [22] 王龙妹, 朱桂兰, 徐军, 等. 稀土在 430 铁素体不锈钢中的作用及机理研究[J]. *稀土*, 2008, 29(1): 67-71.