

Nb 和 Ti 对 444 超纯铁素体不锈钢高温氧化行为的影响

段秀峰^{1,2,3} 张晶晶^{2,3} 张寿禄^{2,3} 李国平^{2,3} 卫英慧¹

(1 太原科技大学材料与科学学院,太原 030024;2 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;3 山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心,太原 030003)

摘要 研究了 444Nb 和 444NbTi 不锈钢在 1 100 °C 下短时(4 h)高温氧化行为,利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和能谱仪分析氧化膜物相、微观形貌及化学成分分布。结果表明,444NbTi 钢每 cm² 氧化增重为 444Nb 钢两倍,这与 Ti 改变 Cr₂O₃ 氧化膜缺陷结构相关。444Nb 钢存在氧化膜剥落现象,原因可能为 Mn 的快速扩散促进了 Nb 向氧化膜与金属界面处扩散,形成内生 Nb 的氧化物增大了钢的内应力和热应力。444NbTi 钢氧化膜中存在树状的基体,增大了界面强度,且发生了明显的 Ti、Al 内氧化。

关键词 444Nb 和 444NbTi 超纯铁素体不锈钢 高温氧化 氧化膜剥落 扩散 内氧化

Influence of Nb and Ti on High Temperature Oxidation Behavior of 444 Ultra-pure Ferritic Stainless Steel

Duan Xiufeng^{1,2,3}, Zhang Jingjing^{2,3}, Zhang Shoulu^{2,3}, Li Guoping^{2,3} and Wei Yinghui¹

(1 College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024;
2 State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel, Taiyuan Iron and Steel (Group) Co Ltd, Taiyuan 030003;
3 Technology Center, Shanxi Taiyuan Stainless Steel Co Ltd, Taiyuan 030003)

Abstract The short-term (4 h) high-temperature oxidation behavior of 444Nb and 444NbTi stainless steel at 1 100 °C is investigated by X-ray Diffraction, Scan Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectrometer to analyze the phase, microscopic morphology and chemical composition distribution of the oxide film. The results show that the oxidation weight gain per cm² of the 444NbTi steel is twice that of the 444Nb steel, which is related to the Ti changing the defect structure of the Cr₂O₃ oxide film. Spallation of oxide film happens to the 444Nb steel sample, it may be that the rapid diffusion of Mn promotes the diffusion of Nb to the interface between oxide film and metal matrix, and the formation of endogenous Nb oxide increases the internal stress and thermal stress of steel. There is a dendritic matrix in the oxide film of the 444NbTi steel sample, which increases the interfacial strength, and the Ti and Al undergo obvious internal oxidation.

Material Index 444Nb and 444NbTi Ultra-Pure Ferritic Stainless Steel, High Temperature Oxidation, Spallation of Oxide Film, Diffusion, Internal Oxidation

444(00Cr18Mo2)钢是一种超低碳氮、含 18% Cr 与 2% Mo、高耐蚀的铁素体不锈钢^[1]。该钢种导热系数高,为奥氏体不锈钢的 130% ~ 150%,非常适合热交换器的用途。由于含有 Mo,耐应力腐蚀和缝隙腐蚀性能优异,尤其在高的氯化物介质中耐蚀性能优于奥氏体不锈钢^[1-2]。此外,444 钢具有良好的加工性能和高温性能,广泛应用于换热器领域^[3]。

相比 429 钢和 441 钢排气系统热端用材料,444 铁素体不锈钢含有 2% Mo,高温强度高,抗氧化性好,更能够满足高温的苛刻条件^[4]。

与其它超纯铁素体不锈钢一样,444 耐高温氧化性能主要依赖于 Cr₂O₃ 氧化层^[5-6]。但 444 铁素体不锈钢中一般加入 Nb、Ti,以降低晶间腐蚀倾向,同时能够细化晶粒,对钢的冷成形性能产生有利影响^[4,7-8]。目前,444 商业材有两种不锈钢,一种为

Nb + Ti 双稳定型,另一种为单 Nb 型。本文研究了 444 钢在 1 100 °C 极限温度下的短时高温氧化行为。

1 试验材料及研究方法

试验使用 444 钢冷轧退火酸洗板商业材,生产工艺流程为:高炉铁水→铁水预处理(80 t)→顶底复吹转炉(90 t)→真空精炼炉(VOD,90 t)→钢包精炼炉(LF,90 t)→板坯连铸(200 mm × 1 240 mm)→1549 热连轧(4.0 mm)→热卷退火酸洗→冷轧(1.0 mm)→冷卷退火酸洗。444Nb 钢和 444NbTi 钢化学成分如表 1。样品尺寸(长 × 宽 × 厚)为:50 mm × 30 mm × 1.0 mm,氧化试验样品 1 100 °C 4 h 加热。随后,采用 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)分析氧化膜物相,扫描电子显微镜(Scan Electron Microscopy, SEM)分析微观组织、析出相及氧化膜表面形貌,能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer,

表 1 试验 444 超纯铁素体不锈钢的化学成分/%
Table 1 Chemical composition of test 444 ultra-pure ferritic stainless steel/%

| 钢种 | C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | Al | Nb | Ti | N |
|---------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|------|-------|
| 444Nb | 0.012 | 0.26 | 0.21 | 0.018 | 0.001 | 18.09 | 1.88 | 0.01 | 0.31 | - | 0.016 |
| 444NbTi | 0.015 | 0.42 | 0.09 | 0.019 | 0.001 | 17.47 | 1.88 | 0.03 | 0.17 | 0.16 | 0.016 |

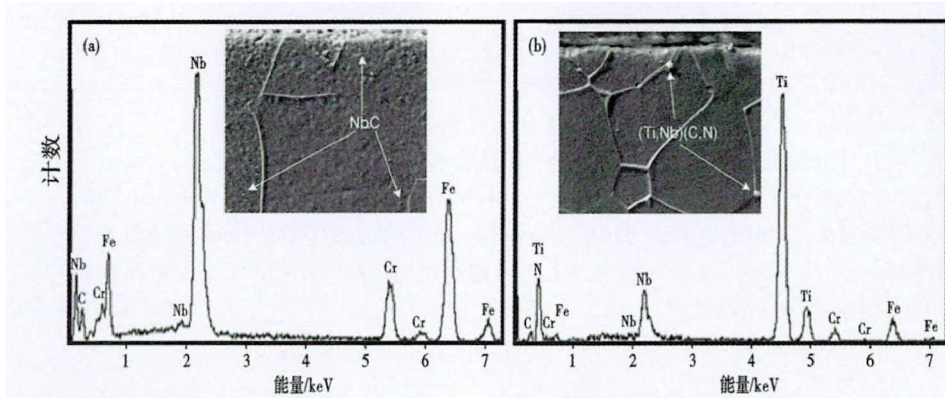


图 1 444 钢板原始样品微观组织及析出相分析:(a) 444Nb,(b) 444NbTi

Fig. 1 Analysis of microstructure and precipitated phase of original 444 steel sheet samples:(a) 444Nb,(b) 444NbTi

EDS)分析化学成分。对垂直于轧制方向的试样表面进行研磨抛光,采用 SEM 及 EDS 分析氧化膜截面形貌、成分及析出相分布。

2 试验结果

2.1 444 钢的微观组织及析出相

444Nb 钢晶粒尺寸较大,为 7.5 级,444NbTi 钢晶粒尺寸较小,为 8.0 级(图 1)。444Nb 钢析出相数量较多,呈棒状,多数分布在晶内,大小不超过 1 μm。结合 EDS 成分分析,判断 444Nb 钢析出相主要为 NbC。444NbTi 钢析出相主要为 (Ti, Nb)(C, N),尺寸约为 2 μm,但数量较少,析出物种类与张晶晶^[9]研究的结果基本一致。

2.2 氧化膜增重及宏观形貌

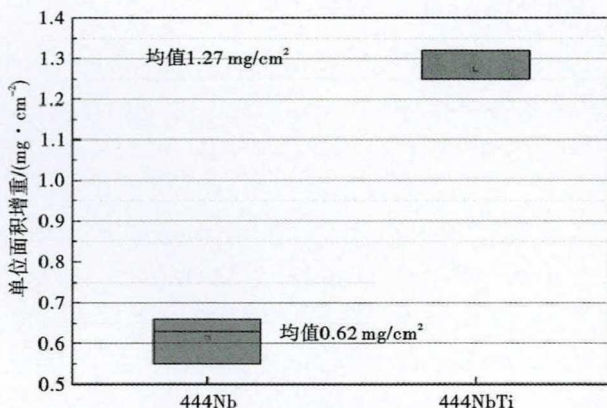


图 2 大气气氛、1 100 °C 4 h 444Nb 钢和 444NbTi 钢氧化后增重

Fig. 2 Mass gain of 444 Nb steel and 444NbTi steel after oxidation at 1 100 °C for 4 h in atmosphere

经过 1 100 °C 高温氧化试验后,444Nb 钢增重均值为 0.62 mg/cm²;444NbTi 钢增重均值为 1.27 mg/cm²。

图 3 给出了 444 钢的氧化宏观表面形貌照片。444Nb 钢的表面虽然氧化增重较少,但表面氧化膜剥落严重,浅色为裸露的 Fe-Cr 基体,深色为残留的氧化膜部分,444NbTi 钢的氧化膜表面平整致密,没有剥落或异常氧化的现象(图 3)。

2.3 氧化膜表面形貌及物相结构

图 4 给出了 444 钢的氧化膜的 SEM 表面形貌。444Nb 钢的氧化膜颗粒细小,主要成分为 O、Cr、Mn,还有少量 Nb。444NbTi 钢氧化膜表面颗粒大小不均,主要成分也为 O、Cr、Mn,此外还有 Nb、Ti,其中 Mn 较 444Nb 钢少。

对氧化样品表面作 XRD 分析,结合成分分析,可知氧化膜物相主要为 Cr₂O₃ 和 (Mn, Cr)₃O₄。444NbTi 钢还检测到 SiO₂ 相,而 444Nb 钢没有检测到 SiO₂ 相,可能与其氧化膜剥落相关,不容易捕捉

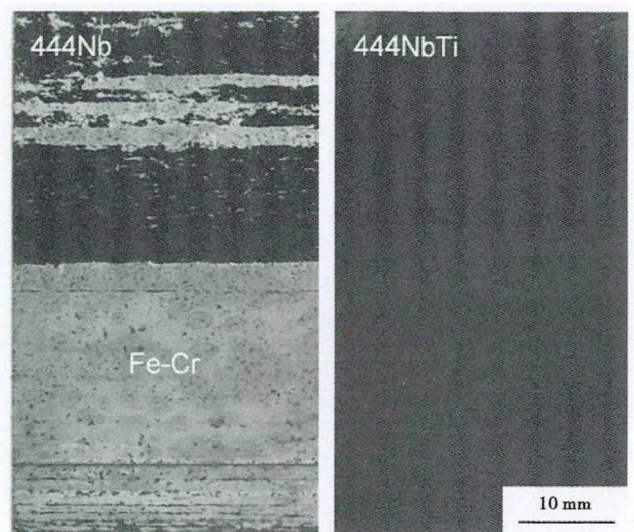


图 3 444Nb 钢和 444NbTi 钢氧化后宏观表面形貌

Fig. 3 Macroscopic surface morphology of oxidized 444Nb steel and 444NbTi steel after oxidation

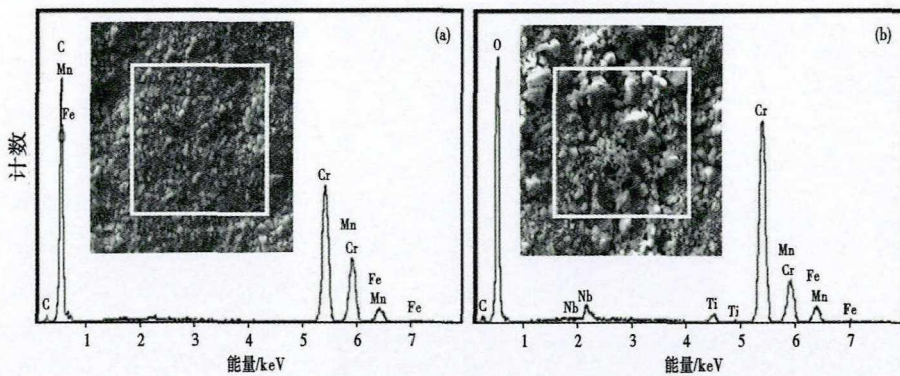


图4 444Nb钢(a)和444NbTi钢(b)氧化膜表面形貌和化学成分分析

Fig. 4 Surface morphology and chemical composition analysis of oxide films of 444Nb steel (a) and 444NbTi steel (b)

到此相。与444NbTi钢相比,444Nb钢 $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 相峰值较高,明显高于 Cr_2O_3 相,这与444Nb钢中Mn含量较高相关,间接说明Mn为氧化膜结构的重要成分。

444Nb钢氧化膜的层状结构,从外到内分别为颗粒状的表层、致密的中间层、满是坑洞的基体,EDS结果得出,Nb富集于氧化膜与金属界面处。

2.4 氧化膜截面形貌及成分分布

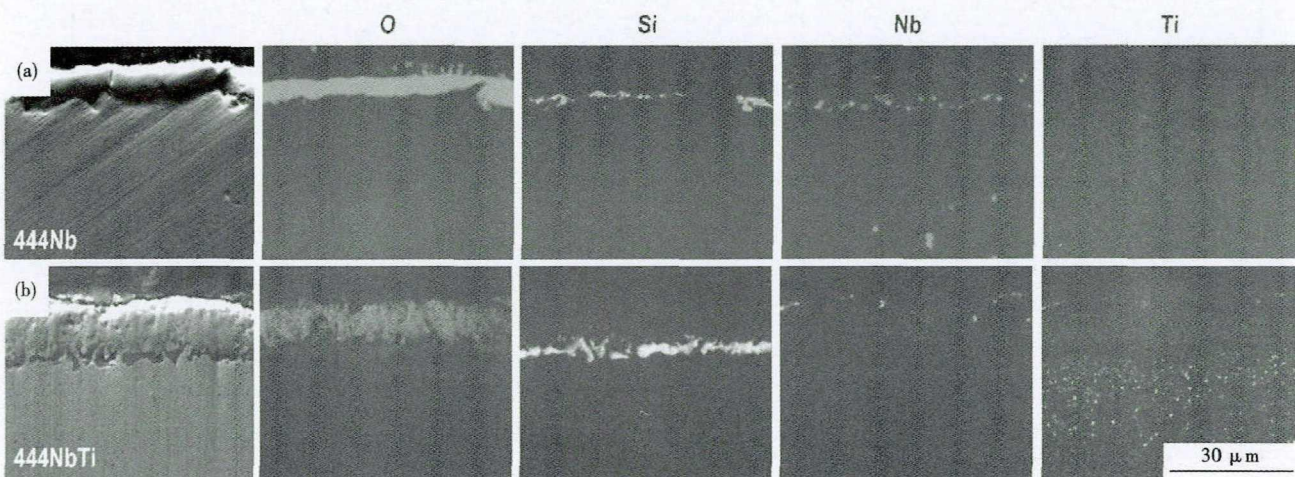


图5 444Nb钢(a)和444NbTi钢(b)氧化膜截面形貌及O、Si、Nb、Ti分布

Fig. 5 Cross-sectional morphology of oxide films and distribution of O, Si, Nb and Ti of 444Nb steel (a) and 444NbTi steel (b)

图5给出了444钢氧化膜的横截面形貌及化学成分面扫描。444Nb钢的基体和氧化膜之间存在裂纹,基体和氧化膜界面处富集了Si、Nb。靠近氧化膜的基体部分为Nb耗尽层,再往下基体部分又有Nb的析出相。444NbTi钢的氧化膜和基体之间结合较为紧密,基体和氧化膜界面处富集了一层较厚(约2 μm)的 SiO_2 ,Nb在氧化膜表面处有零星出现,Ti散落在附近的基体中。由O分布可知,444Nb钢氧化膜氧含量较高,444NbTi钢氧化膜氧含量较低。

444钢的氧化横截面进行了背散射电子成像(Backscattering Electron Images, BSE)和选点成分分析如图6和表2、3所示。从成分来看,无论哪种样品,Mn集中在表面层,Si富集在界面层。Nb富集的位置不同,在444Nb钢、444NbTi钢中分别位于界面层、表面层。Ti在氧化层的各个位置均存在,在内氧化物中含量最高,其次为表面层。Al主要存在于

内氧化物中,在界面层也有少量存在。

从形貌上来看,444Nb钢和444NbTi钢氧化膜厚度分别为4 μm和10 μm,膜的厚度和氧化增重大小基本吻合。444Nb钢氧化膜与界面处存在着大量的空洞,氧化膜与基体已经分离开来,界面处散落着Nb的氧化物,然后靠近界面约20 μm区域为Nb的耗尽层,再往下散落着NbC析出物。与原始样品相比,444Nb钢氧化样品中NbC析出物明显长大,最大尺寸为3.0 μm,形状趋于颗粒状。444NbTi钢氧化膜中镶嵌着树状基体,增大了界面结合力。氧化膜与基体界面处为大量的 SiO_2 ,靠近界面深约25 μm区域散落着Ti、Al的复合内氧化物。不同于444Nb钢,444NbTi钢中的NbC数量极少,与Nb含量较低相关。

3 结果讨论

在多元合金氧化时,需要确定某氧化产物可能形成的条件,这个可以用标准生成自由能 G_f 判定:

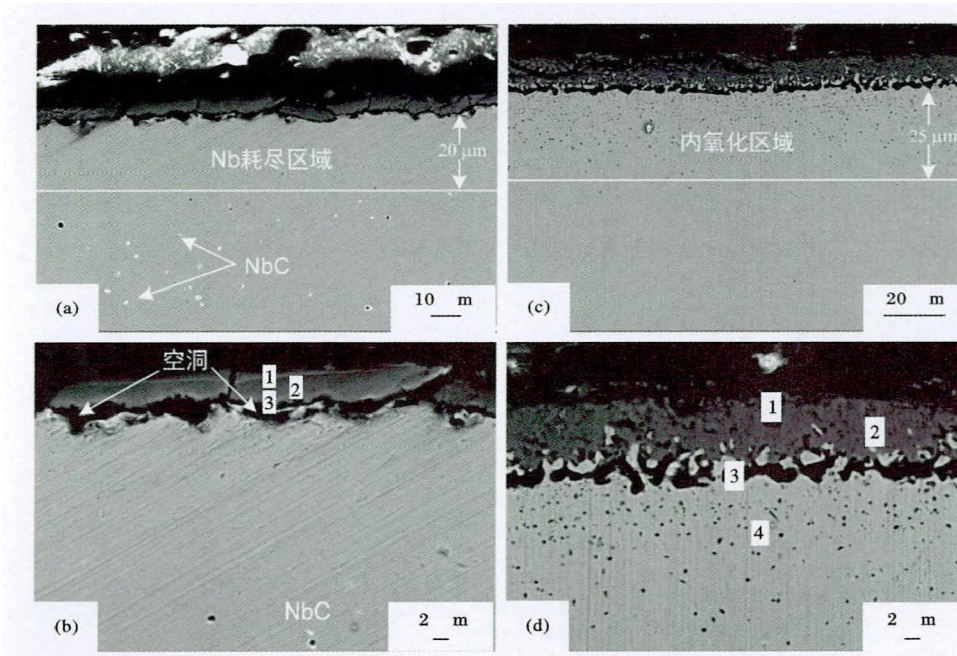


图 6 444Nb 钢 (a) (b) 和 444NbTi 钢 (c) (d) 氧化膜横截面形貌及氧化物 (析出物) 分布
Fig. 6 Cross-sectional morphology and oxide (precipitate) distribution of oxide films of 444Nb steel (a) (b) and 444NbTi steel (c) (d)

表 2 444Nb 钢氧化层的化学成分/%

Table 2 Chemical composition of 444Nb steel oxide scale/%

| 氧化层 | O | Si | Mn | Cr | Nb | Fe |
|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|
| 1 外层 | 23.72 | 0 | 19.77 | 51.42 | 0 | 5.08 |
| 2 内层 | 54.42 | 0 | 0 | 45.07 | 0 | 0.51 |
| 3 界面层 | 36.86 | 7.56 | 0 | 40.89 | 1.89 | 12.80 |

表 3 444NbTi 钢氧化层的化学成分/%

Table 3 Chemical composition of 444NbTi steel oxide scale/%

| 氧化层 | O | Si | Mn | Cr | Mo | Al | Nb | Ti | Fe |
|--------|-------|-------|------|-------|------|------|------|-------|-------|
| 1 外层 | 37.14 | 0 | 6.58 | 46.30 | 0 | 0 | 3.21 | 1.14 | 5.63 |
| 2 内层 | 50.22 | 0 | 0 | 47.27 | 0 | 0 | 0 | 0.58 | 1.93 |
| 3 界面层 | 57.12 | 31.10 | 0 | 5.15 | 0 | 0.27 | 0 | 0.38 | 5.98 |
| 4 内氧化物 | 26.28 | 0 | 0 | 13.22 | 1.56 | 2.42 | 1.14 | 13.26 | 42.12 |

$$\Delta G_f = RT \ln p_{O_2} \quad (1)$$

根据一些氧化物的标准生成自由能 (ΔG_f) 与温度的关系^[10], 得出合金元素优先氧化顺序为: Al > Ti > Si > Mn > Cr ≈ Nb > Fe > Mo。Mo 的自由能最大, 很难发生氧化。尽管 Fe 含量最高, 但自由能远大于 Cr, 所以氧化膜中主要为 Cr 的氧化物。Cr、Nb、Mn 的自由能数值大小顺序为 Cr ≈ Nb > Mn, 尽管 Cr 含量较高, Mn 快速扩散到氧化膜表面发生氧化, Nb 富集到氧化膜与金属界面, 浓度达到一定数值也发生了氧化。Ti 自由能略低于 Si, Ti 容易发生内氧化, Si 偏于在氧化膜与金属界面处聚集氧化。Al 的自由能最低, 这解释了 Al 较低 (0.03%), 也发生了内氧化的现象。

Mn 在 Cr₂O₃ 膜中的扩散速率快于 Cr, 所以形成了含 Mn 氧化膜外层^[11-12]。扩散分为晶格扩散和晶界扩散, 后者占主导地位。在高温氧化过程中, 氧化膜与基体之间形成一层非晶的 SiO₂, 不具备提供快速扩散路径的晶界, 所以 SiO₂ 可作为一种势垒层, 有效阻止金属离子向外扩散和氧原子向内扩散^[13]。

3.1 444Nb 钢氧化膜剥落

444Nb 钢中的 Nb 发生了明显的迁移, 在氧化膜与基体的界面处富集, 在靠近界面处的基体耗尽 (约 20 μm 深), 这可能与 444Nb 钢 Mn 含量较高相

关, Mn 向外快速扩散过程中, 留下了很多空位, 为 Nb 向外扩散提供条件, 使其逐渐扩散到界面处。

相反, 444Nb 钢氧化膜与基体界面较为致密处, 裂纹较小, 对应的 Nb 分布也较少, 充分说明了氧化膜剥落与 Nb 相关, 金属表面氧化前期形成了 (Mn, Cr)₃O₄/Cr₂O₃/SiO₂ 氧化膜结构, Nb 后续不断聚集在氧化膜-金属界面, 氧通过氧化膜向内扩散至界面处生成 Nb 的氧化物, 在氧化膜中产生应力。

当应力大、氧化膜厚、界面自由能高或粘附力低时, 氧化膜倾

向于剥落。氧化膜剥落失效的必要条件为^[14-15]:

$$(1 - \nu)\sigma^2 h / E > G_c \quad (2)$$

式中: ν 和 E 代表氧化膜的泊松比和弹性模量, σ - 氧化膜中等双轴残余应力; h - 氧化膜厚度; G_c - 金属-氧化膜截面的断裂抗力。

当然, 也可能是 Fe-Cr 基体与 Nb 氧化物的热膨胀系数差异较大, 热应力造成氧化膜开裂, 氧化膜中的热应力可表达如下^[16]:

$$\sigma_{Ox} = \frac{-E_{Ox}(a_{Ox} - a_M)\Delta T}{1 - \nu} \quad (3)$$

式中: Ox 和 M 分别指氧化物和金属, E 、 ν 和 a 指弹性模量、泊松比和热膨胀系数。由式(3)可知, 当热

膨胀系数差值($\alpha_{ox} - \alpha_m$)较大或者温降较快时,热应力增大,严重时造成氧化膜开裂。

3.2 444NbTi 钢氧化增重

444NbTi 钢氧化增重较大,是由于 Ti 掺杂引起了氧化膜缺陷结构改变,从而促进了 Cr_2O_3 膜的生长^[17]。Ti 能够在 Cr_2O_3 层中快速扩散,在氧化物外层形成 Ti 的氧化物,从而加快氧化速率^[18]。同时, Ti 能够在 Cr_2O_3 中产生额外的阳离子缺陷,随后促进离子在 Cr_2O_3 中快速扩散^[19-21]。

444NbTi 钢发生了明显的内氧化现象,与其较高的 Ti、Al 含量相关。内氧化是氧扩散至合金内部,导致一种或多种合金组元氧化物在合金亚表面析出的过程。氧溶解于基体金属中,并通过含有早期析出的氧化物颗粒的基体向内扩散。氧的内扩散与溶质组元的外扩散导致反应前沿的活度积达到内氧化物形核的临界值,于是氧化物形核析出。内氧化层深度 X 表达式为^[22]:

$$X = \left[\frac{2N_0^{(S)}D_0}{\nu N_B^{(0)}} t \right]^{1/2} \quad (4)$$

参考文献

- [1] Tavares S S M, Souza J A, Herculano L F G, et al. Microstructural, Magnetic and Mechanical Property Changes in an AISI 444 Stainless Steel Aged in the 560 °C to 800 °C Range [J]. *Materials Characterization*, 2008, 59(2): 112-116.
- [2] Bitondo C, Bossio A, Monetta T, et al. The Effect of Annealing on the Corrosion Behaviour of 444 Stainless Steel for Drinking Water Applications [J]. *Corrosion Science*, 2014, 87: 6-10.
- [3] Akita M, Nakajima M, Uematsu Y, et al. Effects of Annealing and Quenching on Fatigue Behaviour in Type 444 Ferritic Stainless Steel [J]. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 2008, 31(11): 959-966.
- [4] 孟繁茂, 付俊岩. 现代含铌不锈钢 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [5] Valeria B, Paolo P, Simone A, et al. Influence of Surface Finishing on High-Temperature Oxidation of AISI Type 444 Ferritic Stainless Steel Used in SOFC Stacks [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 30(8): 697-711.
- [6] Shu J, Bi H Y, Li X, et al. The Effects of Molybdenum Addition on High Temperature Oxidation Behavior at 1 000 °C of Type 444 Ferritic Stainless Steel [J]. *Oxidation of Metals*, 2012, 78(3-4): 253-267.
- [7] 康喜范. 铁素体不锈钢 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
- [8] Sim G M, Ahn J C, Hong S C, et al. Effect of Nb Precipitate Coarsening on the High Temperature Strength in Nb Containing Ferritic Stainless Steels [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 396(1-2): 159-165.
- [9] 张晶晶. 时效温度对 SUS444 超纯铁素体不锈钢冲击韧性的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2020, 41(2): 87-92.
- [10] Barin I. *Thermochemical Data of Pure Substances* [M]. New York, VCH Publishers, 1995.
- [11] Sabioni A C S, Huntz A M, Borges L C, et al. First Study of Manganese Diffusion in Cr_2O_3 Polycrystals and Thin Films by SIMS [J]. *Philosophical Magazine*, 2007, 87(12): 1921-1937.
- [12] Kurokawa H, Kawamura K, Maruyama T. Oxidation Behavior of Fe-16Cr Alloy Interconnect for SOFC Under Hydrogen Potential Gradient [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 168(1-2): 13-21.
- [13] Robertson J, Manning M I. Healing Layer Formation in Fe-Cr-Si Fer-

式中: $N_0^{(S)}$ - 氧在基体金属的溶解度; D_0 - 氧在基体金属中的扩散系数; ν - 泊松比; $N_B^{(0)}$ - 溶质的初始浓度; t - 氧化时间。这里因 SiO_2 层较厚, Ti 很少扩散到氧化膜外层,多数在次氧化层发生了内氧化。并且, SiO_2 层显然阻挡了氧向基体金属扩散,降低了 $N_0^{(S)}$ 和 D_0 , 限制了内氧化层深度(25 μm)。

4 结论

(1) 1 100 °C 温度高温氧化 4 h 后, 444NbTi 钢的氧化增重几乎为 444Nb 钢的两倍, 由于 Ti 掺杂 Cr_2O_3 氧化膜产生缺陷, 促进了氧化膜的生长。

(2) 444Nb 钢氧化膜发生了明显的剥落, 不适合频繁热循环工况下使用。Mn 向外的快速扩散促进 Nb 在氧化膜与金属界面富集, 内生了 Nb 的氧化物, 增大了内应力或热应力。

(3) 444NbTi 钢氧化膜中存在树状的基体, 增大了界面强度。 SiO_2 层较厚, 位于氧化膜与金属界面处, Ti、Al 参与了内氧化。

- [14] Evans H E, Lobb R C. Conditions for the Initiation of Oxide-Scale Cracking and Spallation [J]. *Corrosion Science*, 1984, 24(3): 209-222.
- [15] Evans U R. *An Introduction to Metallic Corrosion* [M]. London, Edward Arnold, 1948.
- [16] Tien J K, Davidson J M. *Oxide Spallation Mechanisms In Stress Effects and the Oxidation of Metals* [C]//Proc. Symp. at the 1974 Metallurgical Society of the American Institute of Mechanical Engineers Fall Meet. American Institute of Mechanical Engineers New York, 1975: 201-219.
- [17] Seo H S, Yun D W, Kim K Y. Effect of Ti Addition on the Electric and Ionic Property of the Oxide Scale Formed on the Ferritic Stainless Steel for SOFC Interconnect [M]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(21): 16151-16160.
- [18] Paul D J, David E A. Oxidation Resistance of Novel Ferritic Stainless Steels Alloyed with Titanium for SOFC Interconnect Applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 180(1): 433-439.
- [19] Geng S j, Zhu J H. Promising Alloys for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Application [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(2): 1009-1016.
- [20] Holt A, Kofstad P. Electrical Conductivity of Cr_2O_3 Doped with TiO_2 [J]. *Solid State Ionics* 1999, 117(1-2): 21-25.
- [21] Abe F, Araki H, Yoshida H, et al. The Role of Aluminum and Titanium on the Oxidation Process of a Nickel-Base Superalloy in Steam at 800 °C [J]. *Oxidation of Metals*, 1987, 27: 21-36.
- [22] Birks N, Meier G H, Pettit F S. *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals* [M]. London, Cambridge University Press, 2010.

段秀峰(1986-), 男, 博士研究生(太原科技大学), 工程师, 2010年山西大同大学(本科)毕业, 超纯铁素体不锈钢研发。E-mail: duanxf@tisco.com.cn

收稿日期: 2020-12-30