

· 形变与相变 ·



S44535 铁素体不锈钢高温氧化行为

曹小强^{1,2}, 贾建文^{1,2}, 岳习文^{1,2}, 胡群昆^{1,2}, 卫英慧^{1,2}, 侯利锋^{1,2}

(1 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024;

2 山西省金属材料腐蚀与防护工程技术研究中心, 太原 030024)

摘要:为了探究稀土 La 对 S44535 铁素体不锈钢高温氧化行为的影响,采用加速氧化对添加 0.26% La 的 S44535 钢在 800、900、1 000 °C 下的静态空气下进行高温氧化研究。采用恒温氧化法对比 S44535 铁素体不锈钢在三种温度下的氧化动力学曲线,用扫描电镜(SEM)、能谱分析仪(EDS)和 X 射线衍射(XRD)对钢的氧化层进行表征分析,探究了稀土 La 对铁素体不锈钢高温抗氧化性能的影响。结果表明,氧化产物主要为 Cr_2O_3 和 MnCr_2O_4 ,随着温度的升高,表面氧化膜增厚且更加致密,其外层富含 Mn,内层富含 Cr,说明稀土改变了氧化膜的生长方式,且呈现出较为优异的高温抗氧化性能。

关键词:固体氧化物燃料电池;铁素体不锈钢;高温氧化;氧化动力学;稀土 La

DOI:10.20057/j.1003-8620.2023-00094 **中图分类号:**TG172.1

High Temperature Oxidation Behavior of S44535 Ferritic Stainless Steel

Cao Xiaoqiang^{1,2}, Jia Jianwen^{1,2}, Yue Xiwen^{1,2}, Hu Qunkun^{1,2}, Wei Yinghui^{1,2}, Hou Lifeng^{1,2}

(1 College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2 Shanxi Engineering Research Center for Corrosion and Protection of Metal Materials, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In order to explore the effect of rare earth La on the high-temperature oxidation behavior of S44535 ferritic stainless steel, accelerated oxidation was used to study the high-temperature oxidation of S44535 steel added with 0.26 wt. % La in static air at 800 °C, 900 °C and 1 000 °C. In this paper, the oxidation kinetic curves of S44535 ferritic stainless steel at three temperatures were compared by constant temperature oxidation method, and the oxide layer of steel was characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy spectroscopy analyzer (EDS) and X-ray diffraction (XRD), and the effect of rare earth La on the high-temperature oxidation resistance of ferritic stainless steel was explored. The results showed that the oxidation products were mainly Cr_2O_3 and MnCr_2O_4 , and with the increase of temperature, the surface oxide film thickened and became denser, and its outer layer was rich in Mn, and the inner layer was rich in Cr, indicating that rare earths changed the growth direction of the oxide film, and showed excellent high temperature oxidation resistance performance.

Key Words: Solid Oxide Fuel Cells; Ferritic Stainless Steel; High Temperature Oxidation; Oxidation Kinetics; Rare Earth La

燃料电池由于其能量转换效率高、无污染、能量密度大等优点,近年来受到越来越多的关注。特别是固体氧化燃料电池(SOFC),在传统燃料电池的基础上具有更高的能量转换率、燃料灵活性高、低噪声等优势,广泛适用于多样化发电场景,如高效热电联产及用于运输的辅助电力单元(APU)^[1]。尽管 SOFC 具有许多优点,但是在长期稳定性方面,尤其是高温环境下的材料降解方面,面临严峻挑战^[2]。

SOFC 中使用金属连接体提供单个电池之间的

电连接且用作堆叠中电池的关键支撑结构^[3]。在四个主要组件(阴极、阳极、固体电解质和连接体)中,连接体是在高温且长期在具有氧化和还原气氛的高温环境下服役的组件,因此,需要更严格的选材标准^[4-5]。铁素体不锈钢具有相对低的电阻、高的抗氧化性以及较低的热膨胀系数,是最有潜力用于 SOFC 的候选材料^[6-7],如 Crofer 22APU、Crofer 22H、Sanergy HT、ZMG 232、ZMG 232G10、AISI 430、AISI 441 等铁素体不锈钢用于 SOFC 连接体,但是在实际

基金项目: 山西省科技创新人才团队专项计划(202204051001004);山西浙大新材料与化工研究院项目(2021SX-FR006);吕梁市引进高层次科技人才重点研发项目(Rc2020-109);太原市揭榜挂帅项目

作者简介: 曹小强(1996—),男,硕士; **E-mail:**948264432@qq.com; **收稿日期:** 2023-05-26

通信作者: 侯利锋(1978—),女,博士,教授; **E-mail:**houlifeng@126.com

应用中材料面临严重的高温氧化(腐蚀)问题。研究表明,铁素体不锈钢在阴极(即空气)气氛条件下形成由亚层 Cr_2O_3 和顶层 $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 组成的氧化膜^[8-13],表现出较好的抗氧化性,然而,抗氧化性稍显不足会严重影响金属连接体的稳定性,并且会增大电阻。另一个主要问题是Cr以 Cr_2O_3 和 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 在高温下从氧化层/气体界面挥发^[12],挥发的Cr氧化物会沉积在阴极/电解质周围,缩短SOFC的使用寿命^[14-16]。

近年来,一些研究者通过使用保护层提高材料的抗氧化性以达到其使役性能^[17-20]。但许多涂层的工艺及制备方法较为复杂,增加了许多额外成本^[20-21]。还有一些研究者通过添加合金元素以改善其抗氧化性能,如添加稀土元素镧、铈、钇和锆等以及铜和硼都表现出较好的抗氧化性能^[22-26]。本文以含0.26%La的S44535铁素体不锈钢为研究对象,通过加速高温氧化(800、900、1 000℃)测试,对其表面氧化膜形貌、成分以及截面形貌、元素分布进行分析,研究了稀土La在高温氧化过程中的作用机理。

1 试验材料及方法

用于研究的S44535铁素体不锈钢由山西省某企业生产,其冶炼工艺流程为VOD→连铸→热连轧→热卷退火酸洗→冷轧→冷卷退火酸洗,其成品厚度为3 mm,将钢板切割为20 mm(长)×15 mm(宽)×3 mm(厚)的试样后进行热处理,热处理工艺为1 020℃固溶10 min,所用设备型号为SRJX-4-13实验级箱式电阻炉,试验材料的化学成分见表1。

使用60#到2000#SiC砂纸对样品逐级打磨,用螺旋测微器测量试样尺寸,试样在无水乙醇中超声清洗10 min后,取出吹干放到坩埚中备用,试验前,将试样与已经恒重的坩埚一起称重。

为了研究S44535铁素体不锈钢的氧化动力学,使用试验级助力管式炉分别在800、900、1 000℃的空气中进行500 h的不连续等温氧化暴露,以5、10、15、20、50 h为间隔进行氧化暴露,然后每隔50 h将样品与坩埚仪器取出并称重。在达到上述所说的时间间隔后,将样品从炉中取出并用电子天平(0.000 1 g)称重,为保证试验的可重复性,每个温度

分别选取三个平行试样称重测试,得到氧化动力学曲线。使用TESCANVEGA3扫描电子显微镜(SEM)和能谱分析仪(EDS)对试样表面氧化层进行表征分析。采用TD-3500型X射线衍射仪(XRD)分析试样表面氧化层物相。

2 试验结果与讨论

描述氧化动力学的一般方法是绘制单位面积的增重作为时间的函数,根据单位面积增重图的形状来描述其氧化行为。金属材料的氧化动力学规律取决于氧化温度与氧化时间^[27]。S44535铁素体不锈钢在三种温度下的单位面积氧化增重曲线和增重平方拟合曲线如图1所示。从图1中可以看出,S44535铁素体不锈钢单位面积氧化增重在3种温度下均随时间延长而逐渐增加,氧化500 h后,S44535铁素体不锈钢在800、900、1 000℃分别增重0.51、1.32、4.09 mg/cm²。

三种温度下S44535铁素体不锈钢的氧化动力学曲线均近似符合抛物线规律,表明在整个高温氧化过程是受到元素扩散控制^[24]。根据瓦格纳高温氧化理论,氧化动力学模型为:

$$(\Delta W)^2 = K_p \cdot t + C \quad (1)$$

式中: ΔW 为质量变化,mg/cm²; K_p 为氧化速率常数; t 为氧化时间,h; C 为常数。

通过式(1)分别对800、900、1 000℃氧化后的数据进行拟合,得到不同温度下的氧化速率常数 K_p 和相关系数列于表2中。从表2中可以看到,当试验温度升高时,氧化速率会有一个较大的增加,可以比较明显的看出900℃下的抛物线速率常数比800℃要高一个数量级,1 000℃又比900℃高一个数量级。

S44535铁素体不锈钢在800、900、1 000℃空气中氧化5 h和500 h后的XRD谱图如图2所示。XRD衍射图表明,S44535铁素体不锈钢的氧化层主要是由 Cr_2O_3 、 MnCr_2O_4 和少量 $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 组成的, Cr_2O_3 和 $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 占据同一衍射峰, $\alpha\text{-Fe}$ 为基体相。从图2(a)中可以看到,在氧化初期,三种温度下的基体($\alpha\text{-Fe}$)衍射峰强度都非常高,这是因为氧化时间较短,在基体表面形成的氧化层较薄,易被X射线

表1 试验用S44535铁素体不锈钢的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of S44535 ferrite stainless steels used in the experiment

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	N	Ti	La	%
标准	≤0.03	≤0.5	0.3 ~ 0.8	≤0.05	0.020	20 ~ 24	≤0.5	—	0.03 ~ 0.2	0.04 ~ 0.20	Bal.
试验钢	0.01	0.05	0.45	0.005	0.002	22.72	0.04	0.006	0.11	0.26	Bal.

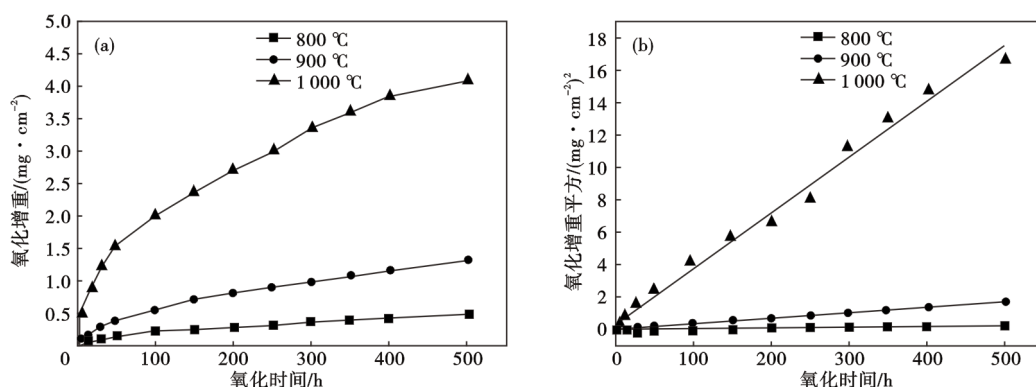


图1 S44535铁素体不锈钢在800、900、1 000 °C空气中氧化500 h的氧化增重曲线(a)及氧化增重平方拟合曲线(b)

Fig. 1 Oxidation weight gain curve (a) and oxidation weight gain square fitting curve (b) of S44535 ferrite stainless steel at 800, 900, 1 000 °C for 500 h.

表2 不同温度下S44535铁素体不锈钢单位面积增重、氧化速率常数和相关系数

Table 2 Weight gain per unit area, oxidation rate constant and correlation coefficient of S44535 ferrite stainless steel at different temperatures

氧化温度/ °C	氧化时间/ h	单位面积增 重/($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	抛物线速率常 数(K_p) /($\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$)	相关系数 R^2
800	500	0.51	4.98×10^{-4}	0.988 93
900	500	1.32	3.48×10^{-3}	0.999 30
1 000	500	4.09	3.45×10^{-2}	0.993 21

穿透检测到基体衍射峰。随着试验温度的升高,氧化速率加快,表面生成较多的 Cr_2O_3 、 MnCr_2O_4 和少量的 $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 。从图2(b)中可以看到,在氧化500 h后基体(α -Fe)衍射峰的强度是随着试验温度升高逐渐减小到最后几乎消失。与X射线所穿透的深度相比较,基体在800 °C生成的氧化层较薄,因此检测到非常强的基体衍射峰。而随着试验温度的升高,氧化速率加快,基体表面生成的 MnCr_2O_4 含量逐渐增加, Cr_2O_3 和 $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 含量相对减少,说明氧化后

期其表面氧化层主要由 MnCr_2O_4 组成。

S44535铁素体不锈钢在800、900、1 000 °C下氧化5 h的表面形貌如图3所示。从图3中可以看出,800 °C时表面氧化层由许多细小氧化物颗粒组成,较为平整;当温度为900 °C时,表面出现较多突起氧化物;为确定氧化层的化学成分,对图3中“矩形方框”区域1~6进行EDS化学成分分析,结果列于表3。将表3中所得的试验结果与XRD分析结果相结合,可知组成氧化层的氧化物主要是 MnCr_2O_4 、 Cr_2O_3 和少量的 $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 。

S44535铁素体不锈钢在800、900、1 000 °C下氧化500 h的表面形貌如图4所示。可以看出,800 °C氧化500 h后,试样表面生成许多瘤状氧化物,通过图中“矩形方框”放大区域可知是由许多“尖晶石”状氧化物组成。900 °C和1 000 °C氧化500 h后的表面形貌相似,但900 °C时生成的氧化层有孔洞出现。样品表面尖晶石状氧化物颗粒随着氧化温度的升高逐渐长大。为了确定表面氧化层的化学组成成分,对图4中区域1~6进行EDS化学成分分析,结果

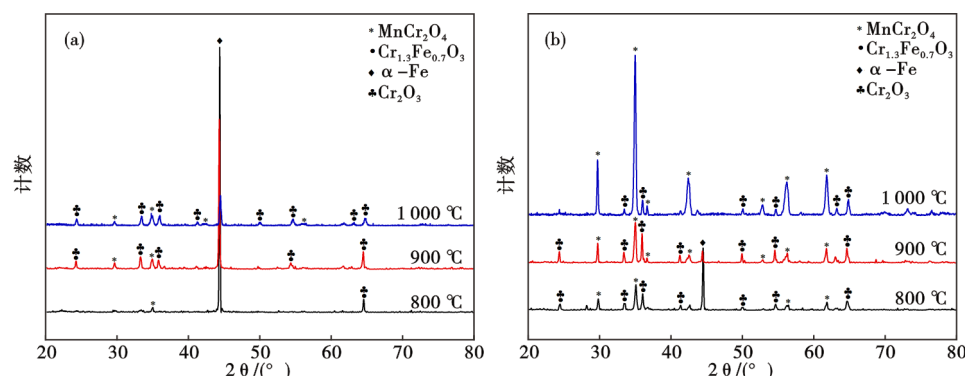


图2 S44535铁素体不锈钢800、900、1 000 °C空气中氧化5 h (a)和500 h (b)后的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of oxide scales of S44 535 ferrite stainless steel after oxidation in air at 800, 900, 1 000 °C for 5 h(a) and 500 h (b)

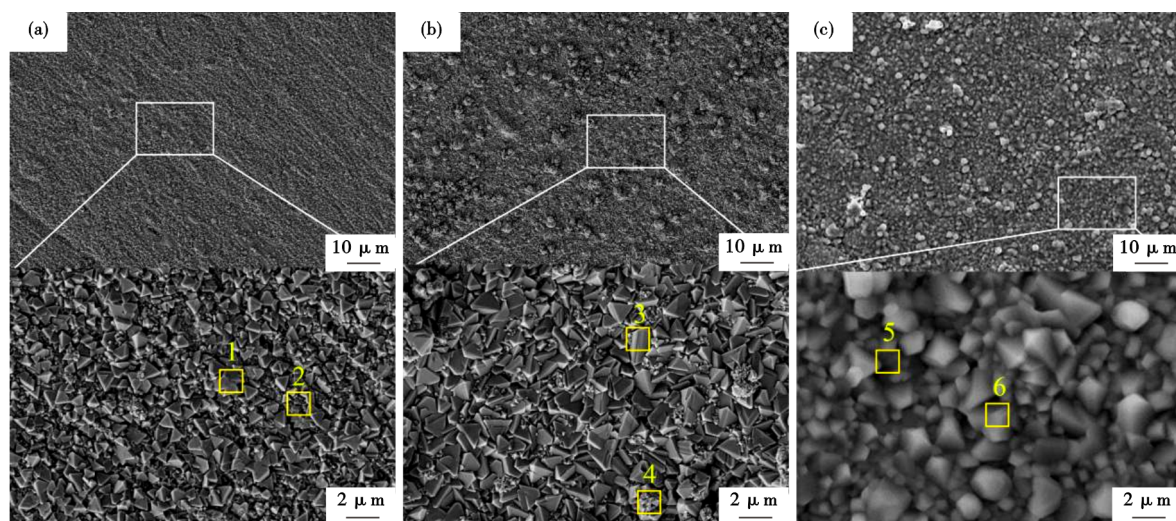


图 3 在 800 °C(a)、900 °C(b)、1 000 °C(c)空气中氧化 5 h 后 S44535 铁素体不锈钢表面氧化层的 SEM 图和对应的 EDS

Fig. 3 The SEM diagram and the corresponding EDS of the S44535 ferritic stainless steel surface oxide layer after 5 h of oxidation in (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1 000 °C air

表 3 图 3 中氧化层的 EDS 成分分析(原子百分含量)

Table 3 EDS composition analysis of oxide layer in Fig. 3 at. %

区域	O	Cr	Mn	Fe	Ti	La
1	45.54	24.44	4.79	24.26	0.97	0.01
2	47.10	29.03	3.21	19.42	1.24	—
3	61.47	27.60	8.65	1.87	0.41	—
4	57.94	32.25	6.52	2.82	0.47	0.01
5	72.22	10.59	15.10	1.60	0.49	0.06
6	66.05	25.14	7.66	0.79	0.35	0.02

列于表 4。可以看出随着试验温度的升高,氧化速率加快,氧化层中 Cr 含量减少, Mn 含量逐渐增加,

说明氧化层中 Cr_2O_3 含量减少, MnCr_2O_4 的含量增加, 这样的氧化层是比较致密的, 能够有效的抑制氧元素的向内扩散从而有效抑制 S44535 铁素体不锈钢的氧化。

图 3 和图 4 中 Fe、Cr 和 Mn 成分与氧化温度变化关系如图 5 所示。从图 5(a) 可知, 在氧化初期, 随着试验温度的升高, Fe 和 Cr 含量逐渐减少, Mn 含量逐渐增加, 结合 EDS 分析表明, 氧化层中 MnCr_2O_4 含量增加, Cr_2O_3 含量减少; 图 6(b) 是氧化后期, Fe 含量几乎不变, Cr 减少的同时 Mn 逐渐增加, 这表明随着试验温度的升高, 氧化速率加快, 基体中 Cr 的向外

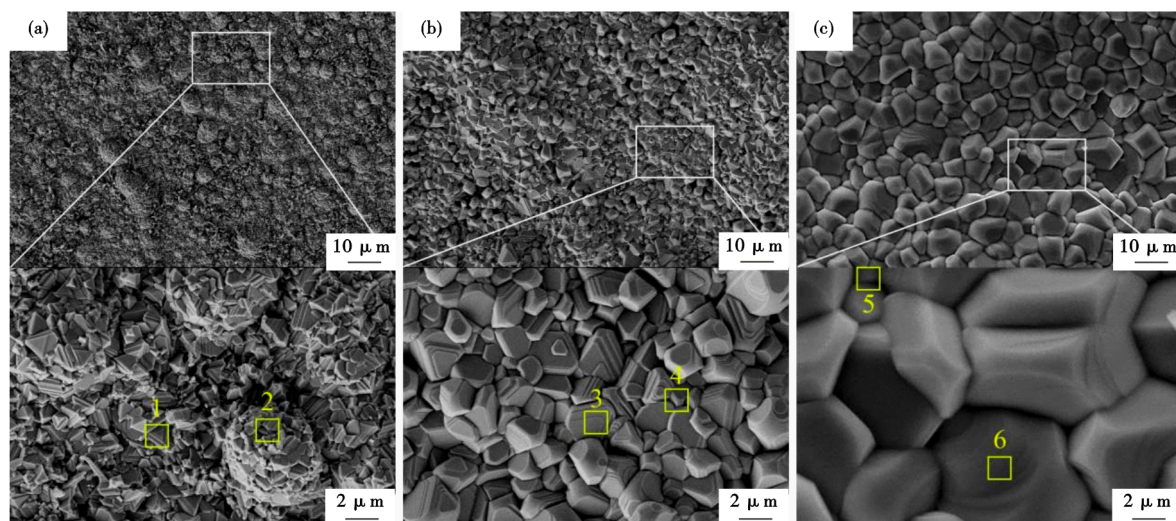


图 4 在 800 °C(a)、900 °C(b)、1 000 °C(c)空气中氧化 500 h 后 S44535 铁素体不锈钢表面氧化层的 SEM 图和对应的 EDS

Fig. 4 SEM diagram and corresponding EDS of the oxide layer of S44535 ferritic stainless steel after 500 h in (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1 000 °C air

表 4 图 4 中氧化层的 EDS 化学成分分析(原子百分含量)
Table 4 EDS chemical composition analysis of oxide layer
in Fig. 4 at. %

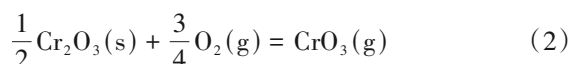
区域	O	Cr	Mn	Fe	Ti	La
1	52.88	21.39	23.14	1.8	0.69	—
2	48.78	26.96	21.99	1.59	0.68	—
3	57.26	14.60	24.43	1.83	1.71	—
4	47.54	20.18	28.10	2.37	1.81	—
5	34.02	18.93	39.54	3.87	0.99	0.06
6	50.32	13.90	31.32	3.77	0.70	—

扩散和 O 的向内扩散均被抑制,有效提高了基体的抗高温氧化性。在相同温度下,随着氧化时间的延长,氧化层中 Fe 含量减少, Cr 含量略微减少, Mn 含量大量增加,表明氧化速率的加快导致 Cr_2O_3 减少的同时 MnCr_2O_4 随之增加。

S44535 铁素体不锈钢在 800、900、1 000 °C 三种温度下氧化 500 h 后的截面形貌和 EDS 元素分布如图 6 所示。试样在三种温度下的氧化层厚度分别为 3.65、7.83、14.97 μm 。从图 6(a) 中可以看出, S44535 钢在 800 °C 的氧化层较薄(3.65 μm),形成的氧化层不够平整且较为松散,主要由 Mn-Cr 氧化物组成的双层氧化层,其中外层含 Mn 较多,内层含 Cr 较多,且与基体之间的粘附性较好。图 6(b) 是 900 °C 时的氧化层,随着试验温度的升高,氧化层厚度变为 7.83 μm ,并且可以看到有许多氧化物向下突起呈嵌入式生长在基体与氧化层中间,表明试样的氧化层生长方式已经从向外生长变成向内生长,这样的生长方式极大的增加了氧化层与基体之间的粘附性,且氧化层的双层结构也较为明显,其元素组成与 800 °C 时类似。图 6(c) 是 1 000 °C 时的氧化层,氧化层厚度进一步增加到 14.97 μm ,可以发现氧化层的双层结构更加明显,可以清楚看到外层

主要是由 Mn-Cr 氧化物组成,内层主要是 Cr 的氧化物,与基体结合的非常紧密,连续且致密没有明显的空隙,表现出良好的抗氧化性。

根据氧化动力学曲线拟合结果可知, S44535 铁素体不锈钢在三种温度下的氧化动力学曲线均遵循抛物线规律,说明此时氧化反应以扩散为主,也就是说氧化层的生长主要取决于 O^{2-} 的向内扩散和金属离子的向外扩散^[28]。在氧化初期,空气中的氧直接与基体表面接触发生反应。研究表明,在高温氧化时,基体中的元素会按照 Si、Mn、Cr、Fe、Ni 的顺序先后发生氧化,从而在基体表面生成氧化层。由于铁素体不锈钢基体中 Cr 元素含量最高且具有较高氧化优先级,能够优先与空气中的氧接触并发生反应在基体表面生成 Cr_2O_3 层, Cr_2O_3 的生成使得材料具有较强的抗高温氧化性能,能够降低后续氧化速率,但在高温下易与氧反应生成 CrO_3 气体,如式(2),从而导致氧化层变薄且密度减小^[29-31]。Mn 的氧化优先级高于 Cr,在 Cr_2O_3 层中有较强的扩散能力,容易从基体向外扩散到氧化层表面生成更加稳定且致密的 MnCr_2O_4 层,如式(3),从而阻止外界中的氧向内扩散,同时还能够有效抑制 Cr_2O_3 的挥发,显著提高 S44535 铁素体不锈钢的抗高温氧化性能^[32]。



随着试验温度的升高,氧化层厚度逐渐增加,在样品表面形成更加致密的 Cr_2O_3 氧化层,表面完整且致密的 Cr_2O_3 层能够有效抑制离子通过氧化层的移动速率,此阶段的氧化反应受到氧化层离子扩散的控制。与其他文献中叙述的不锈钢表面氧化层的生长速度由外界阳离子的向内扩散和/或基体中

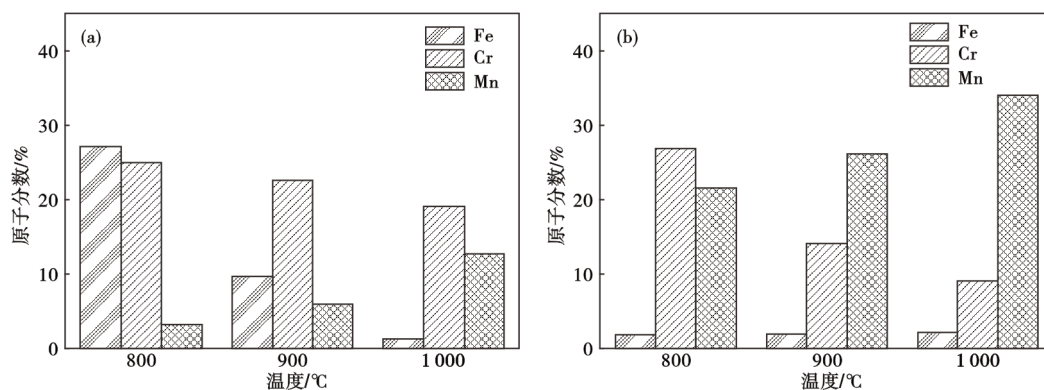


图 5 Fe、Cr 和 Mn 成分与不同氧化时间变化关系图:(a) 5 h, (b) 500 h

Fig. 5 Change diagram between contents of Fe, Cr and Mn with different oxidation time : (a) 5 h, (b) 500 h

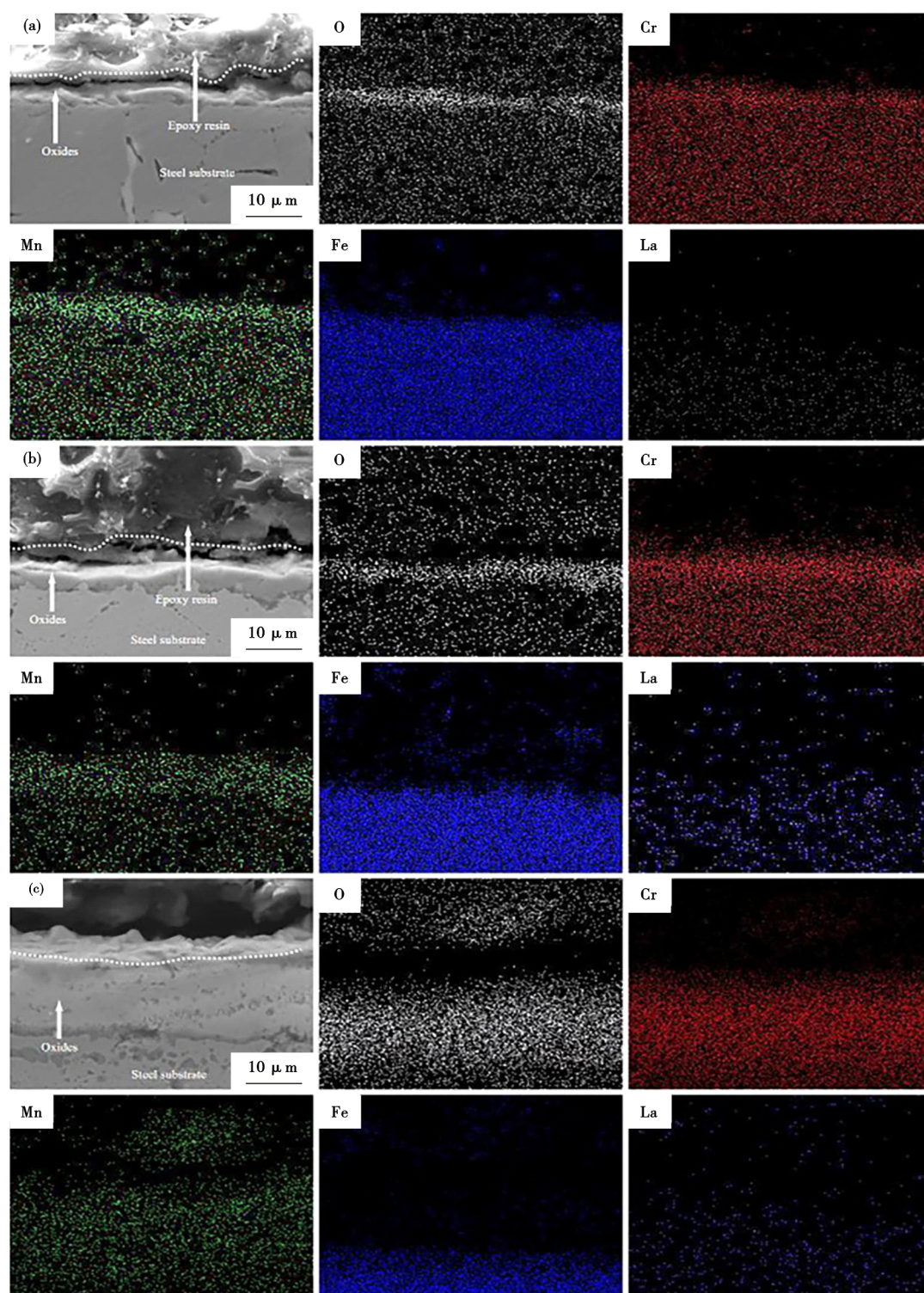


图6 S44535铁素体不锈钢在800 °C(a)、900 °C(b)、1000 °C(c)空气中氧化500 h的截面SEM和EDS元素分布

Fig. 6 Cross-section SEM and EDS element distributions of S44 535 ferrite stainless steel after oxidation at 800 °C(a), 900 °C(b) and 1000 °C(c) air for 500 h.

金属阳离子的向外扩散一致^[33]。在900 °C横截面形态中观察到部分金属突起,迁移到氧化层/金属界面的空位行为和氧化物塑性是形成金属突起的影响因素。更有可能的是,氧化层正常扩散中的局部破

坏导致金属突起的形成。

在800、900、1000 °C三种温度下氧化500 h后,Mn、Cr两种元素发生快速氧化,形成了以 MnCr_2O_4 和 Cr_2O_3 为主的双层结构,Mn离子和Cr离子穿过氧

化层向外扩散,其中在 1 000 °C 时形成的内层 Cr_2O_3 氧化层更厚,且致密度更高,试验温度的升高,也强化了基体合金元素的扩散行为,但表面氧化层中 Mn 含量的增加和 Cr 含量的减少,表明生成的氧化层有效抑制了合金基体中的元素扩散行为^[34]。尽管 Mn 形成比 Cr 更稳定的氧化物,即 Mn 氧化物是在较低的氧分压下形成的,但在 Cr_2O_3 之上观察到含 Mn 的外层。外层 MnCr_2O_4 层的形成主要有两个因素引起,一个因素是 Cr_2O_3 中 Mn 阳离子的快速扩散,另一个因素与氧化物形成的吉布斯自由能有关。

在氧化过程中,S44535 铁素体不锈钢表面生成了以 Mn-Cr 氧化物为主的氧化层,为说明氧化膜的生长演变过程,建立了 S44535 铁素体不锈钢在静态空气中氧化物沿氧化层/基体界面氧化生长模型,如图 7 所示。

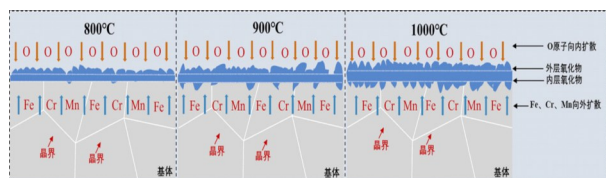


图 7 S44535 铁素体不锈钢高温抗氧化机理图

Fig. 7 High-temperature antioxidant mechanism diagram of S44535 ferrite stainless steel

图 7 是 S44535 铁素体不锈钢在三种温度下的氧化层生长机理图。通过图 6(a) 可以看到 S44535 铁素体不锈钢在 800 °C 氧化 500 h 后表面生成连续且致密的氧化层,其机理如图 7 所示,此时氧化层的生长机理是 Fe、Mn、Cr 等金属阳离子的向外扩散和

氧离子向内扩散到基体表面,氧化层生长表现为正向生长。研究表明,稀土 La 易在氧化层/基体界面处富集,且易与 O 结合,从而增加了氧化层/基体界面处的 O 活度,使 Fe 更容易发生内氧化,稀土 La 促进了氧的向内扩散;并且由于稀土元素的高氧化活性,其优先氧化生成的稀土氧化物可作为其它氧化物的形核位点,随着氧化的进行,氧化物的生长围绕其进一步扩展形成完整的氧化膜层,对氧化膜层进一步生长起到良好的固定即“钉扎”作用^[35-36]。随着试验温度升高到 900 °C 和 1 000 °C,氧化速率加快,金属阳离子的向外扩散受到氧化层/基体界面处富集的 La 和以 MnCr_2O_4 、 Cr_2O_3 为主的双层氧化层的抑制,氧化层的生长机理变成氧离子的向内扩散为主,Fe 发生内氧化,内氧化层深入基体的深度逐渐增加,使得氧化层的生长方式转变为向内生长^[28],其机理图如图 7 所示。

3 结论

(1) S44535 铁素体不锈钢在 800、900、1 000 °C 三种温度下静态空气中的高温氧化行为均遵循抛物线生长规律,随着温度的升高,氧化速率加快;在 800、900、1 000 °C 氧化 500 h 后,氧化层厚度分别为 3.65、7.83、14.97 μm 。

(2) 添加稀土 La 后,S44535 钢表面生成了连续致密的氧化层覆盖到基体表面;氧化膜由外层 MnCr_2O_4 尖晶石氧化物和内层 Cr_2O_3 组成的双层氧化膜;

(3) S44535 铁素体不锈钢在 800 °C 时氧化层生长方式为向外生长,随着试验温度的升高和反应的进行,氧化层的生长方式逐渐转变为向内生长。

参考文献

- [1] Swaminathan S, Lee Y S, Kim D I. Effects of alloyed La, Cu and B on the oxidation of Fe-22Cr ferritic stainless steels under simulated cathode side atmosphere of solid oxide fuel cell interconnects [J]. Corrosion Science, 2018, 133: 150-164.
- [2] Swaminathan S, Lee Y S, Kim D I. Long term high temperature oxidation characteristics of La and Cu alloyed ferritic stainless steels for solid oxide fuel cell interconnects [J]. Journal of Power Sources, 2016, 327: 104-118.
- [3] Swaminathan S, Ko Y S, Lee Y S, et al. Oxidation behavior and area specific resistance of La, Cu and B alloyed Fe-22Cr ferritic steels for solid oxide fuel cell interconnects [J]. Journal of Power Sources, 2017, 369: 13-26.
- [4] 辛显双, 朱庆山, 刘 岩. 固体氧化物燃料电池(SOFC)合金连接体耐高温氧化导电防护涂层[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 22-29.
- [5] Saravut T, Nattapol W, Angkana M, et al. Fabrication of Mn-co alloys electrodeposited on AISI 430 ferritic stainless steel for SOFC interconnect applications[J]. Metals, 2023, 13(3): 612.
- [6] Byung Kyu Kim, Yoon Seok Ko, In-Ho Jung, et al. Role of the alloy grain boundaries in the high-temperature oxidation and Cr volatilization of 22 wt% Cr ferritic stainless steel for SOFC application [J]. Corrosion Science, 2023, 213(110940): 0010-938X.
- [7] 饶新军, 刘 晓, 刘 浏. 稀土在铁素体不锈钢中的研究现状及发展前景[J]. 钢铁研究学报, 2023, 35(1): 11-23.
- [8] Falk-Windisch H, Svensson J E, Froitzheim J. The effect of temperature on chromium vaporization and oxide scale growth on interconnect steels for Solid Oxide Fuel Cells [J]. Journal of Power Sources, 2015, 287: 25-35.
- [9] Piccardo P, Chevalier S, Molins R, et al. Metallic interconnects

- for SOFC: Characterization of their corrosion resistance in hydrogen/water atmosphere and at the operating temperatures of differently coated metallic alloys[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(7): 4471-4475.
- [10] Sachitanand R, Sattari M, Svensson J E, et al. Evaluation of the oxidation and Cr evaporation properties of selected FeCr alloys used as SOFC interconnects[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(35): 15328-15334.
- [11] Yamamura K, Uehara T, Tanaka S, et al. Oxidation behavior of Fe-Cr ferritic alloy for SOFC interconnects ZMG232G10 in air and H₂/H₂O[J]. *ECS Transactions*, 2013, 57(1): 2177-2186.
- [12] Sattari M, Hooshyar H, Liske J, et al. The influence of oxygen partial pressure on the base oxide of chromia forming steels: The story prior to breakaway oxidation[J]. *Corrosion Science*, 2023, 213: 110959.
- [13] Brylewski T, Nanko M, Maruyama T, et al. Application of Fe-16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 143(2): 131-150.
- [14] Horita T, Cho D H, Wang F F, et al. Correlation between degradation of cathode performance and chromium concentration in (La, Sr) MnO₃ cathode[J]. *Solid State Ionics*, 2012, 225: 151-156.
- [15] Fergus J W. Effect of cathode and electrolyte transport properties on chromium poisoning in solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(16): 3664-3671.
- [16] Lau G Y, Tucker M C, Jacobson C P, et al. Chromium transport by solid state diffusion on solid oxide fuel cell cathode[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(22): 7540-7547.
- [17] Shaigan N M, Qu W, Ivey D G, et al. A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(6): 1529-1542.
- [18] Froitzheim J, Canovic S, Nikumaa M, et al. Long term study of Cr evaporation and high temperature corrosion behaviour of Co coated ferritic steel for solid oxide fuel cell interconnects[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 220: 217-227.
- [19] Chen X, Hou P Y, Jacobson C P, et al. Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: Oxidation kinetics and electrical properties[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(5-6): 425-433.
- [20] Grolig J G, Alnegren P, Froitzheim J, et al. Copper iron conversion coating for solid oxide fuel cell interconnects[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 297: 534-539.
- [21] Zhang W Y, Yan D, Yang J, et al. A novel low Cr-containing Fe-Cr-Co alloy for metallic interconnects in planar intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 271: 25-31.
- [22] Chyrkin A, Gunduz K O, Asokan V, et al. High temperature oxidation of AISI 441 in simulated solid oxide fuel cell anode side conditions[J]. *Corrosion Science*, 2022, 203: 110338.
- [23] Unocic K A, Leonard D N, Pint B A. Effect of boron on the oxidation behavior of NiCrAlYHfTi in H₂O and CO₂ environments[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 260: 17-22.
- [24] Wei L L, Zheng J H, Chen L Q, et al. High temperature oxidation behavior of ferritic stainless steel containing W and Ce[J]. *Corrosion Science*, 2018, 142: 79-92.
- [25] Bonnet G, Aguilar G, Colson J C, et al. The effect of rare earths deposited on steel surfaces, by different processes (sol/gel, electrophoresis, OMCVD), on high temperature corrosion behaviour[J]. *Corrosion Science*, 1993, 35(5-8): 893-899.
- [26] Li N, Xiao J, Prud'homme N, et al. Residual stresses in oxide scale formed on Fe-17Cr stainless steel[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 316: 108-113.
- [27] 曾莉, 王斌, 徐梅, 等. 硼对奥氏体不锈钢高温氧化性能的作用机理[J]. *特殊钢*, 2023, 44(2): 61-64.
- [28] 吴晓东, 王联进, 王忠英, 等. 铜和铈对 Fe₂₅Cr₃Al 合金高温氧化行为的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(11): 3837-3844.
- [29] Hindam H, Whittle D P. Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys[J]. *Oxidation of Metals*, 1982, 18(5): 245-284.
- [30] de Sousa Malafaia A M, do Nascimento V R, Mendes Sousa L, et al. Anomalous cyclic oxidation behaviour of an Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloy - A finite element analysis[J]. *Corrosion Science*, 2019, 147: 223-230.
- [31] Landkof M, Levy A V, Boone D H, et al. The effect of surface additives on the oxidation of chromia-forming alloys[J]. *CORROSION*, 1985, 41(6): 344-357.
- [32] Cox M G C, McEnaney B, Scott V D. A chemical diffusion model for partitioning of transition elements in oxide scales on alloys[J]. *Philosophical Magazine*, 1972, 26(4): 839-851.
- [33] Othman N K, Zhang J Q, Young D J. Temperature and water vapour effects on the cyclic oxidation behaviour of Fe-Cr alloys[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(9): 2827-2836.
- [34] 孟倩, 李东阳, 杨江仁, 等. 310S耐热钢的高温氧化行为[J]. *材料工程*, 2022, 50(9): 137-149.
- [35] 李冬生, 柴登鹏, 侯光辉, 等. 稀土 La 对铁基耐蚀合金抗氧化性能的影响[J]. *金属热处理*, 2020, 45(7): 148-152.
- [36] 段秀峰, 张晶晶, 张寿禄, 等. Nb 和 Ti 对 444 超纯铁素体不锈钢高温氧化行为的影响[J]. *特殊钢*, 2021, 42(4): 7-11.