

文章编号:1671-6833(2009)01-0053-04

奥氏体不锈钢超高温氧化失效机理研究

黄亚敏¹, 吴佑明², 潘春旭¹

(1. 武汉大学 物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430072; 2. 武汉钢铁公司 金属结构公司, 湖北 武汉 430081)

摘 要: 利用电子显微镜和能谱等现代分析仪器, 系统研究了 YUS701 型高 Cr-Ni 奥氏体不锈钢在 1 200 ℃ 超高温腐蚀介质环境下长期服役过程中的氧化腐蚀特征及失效机理。研究表明: 不锈钢表面氧化膜具有多膜层结构, 氧化环境及基体-氧化层界面处的元素分布和扩散对氧化膜的结构与性能有重要影响; 氧化膜的失效行为主要表现为氧化层中裂纹的产生和不致密氧化层的剥落。

关键词: 奥氏体不锈钢; 超高温; 氧化膜; 失效机理

中图分类号: TG 172.82

文献标识码: A

0 引言

合金 Fe-Cr-Ni 奥氏体不锈钢长期服役于冶金、化工、电力和航天等运行条件苛刻的环境中, 长期以来对奥氏体不锈钢在不同高温氧化介质中氧化膜的生长行为^[1-5]以及氧化膜失效分析^[6-8]方面的研究受到国内外很大的重视。

一般认为, 不锈钢表面形成的氧化膜主要成分为 Cr_2O_3 , 这种氧化反应具有选择性特征, 消耗不锈钢基体表面 Cr 元素, 并使基体内部 Cr 元素不断向表面扩散。随着氧化反应持续进行, 氧化膜的生长符合抛物线规律^[9], 并主要受温度的影响; 同时为了保证氧化膜的稳定形成, 氧化膜-基体界面处的 Cr 元素含量的质量分数不能低于 $13 \pm 1\%$ ^[10]。研究发现, 当氧化温度逐渐升高, Cr_2O_3 氧化膜变得不稳定开始分解, 使得基体内部 Fe、Ni 等其它金属离子向氧化膜层扩散, 并引起氧化膜出现裂纹并产生剥落现象。发生氧化膜剥落的基体表面重新暴露于腐蚀介质环境中, 将再次生成 Cr_2O_3 氧化保护膜, Cr 元素对氧化膜再修复及防止不锈钢氧化失效起到了重要作用^[11-12]。H. E. Evance 等人^[13]提出, 氧化膜的失效属于化学失效, 即发生失稳氧化现象。在超高温下 ($> 1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$), 因氧化膜-基体界面处 Cr 含量低于氧化平衡时所需含量而导致内部化学失效。在一

般高温下 ($600 \sim 950\text{ }^\circ\text{C}$), 主要是由于基体表面局部氧化膜脱落产生的损伤进而引起的机械化学失效。到目前为止, 有关氧化膜失效的研究大多集中在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 很少有报道实际超高温下氧化膜的失效研究。奥氏体不锈钢 ROF 内罩是一种热处理保护设备, 需要长期在 $650 \sim 1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温 and $\text{H}_2 + \text{N}_2$ 气氛中运行, 要求具有相当高的高温持久强度和耐腐蚀、抗氧化能力。因此选用的材料必须具有很高的抗高温氧化性能。作者通过对 ROF 内罩外壁表面氧化皮的显微结构和化学成分观测, 深入分析了高温氧化膜的形成及其脱落机理。

1 实验材料与方法

实验样品直接从已服役 141 个周期 (约 8 年) 失效报废的 ROF 内罩上取样, 材料为 YUS701 ($25\text{Cr} - 13\text{Ni} - 2\text{Si} - 0.8\text{Mo} - 0.25\text{N}$) 型奥氏体不锈钢, 化学成分及力学性能见表 1。ROF 内罩的服役条件: $650\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 17 h, $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 27 h, 运行周期为 150 h, 内罩外部处于以煤气为燃烧介质的炉膛, 内罩内保护气为 $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3 : 1$; 罩内气体压力 250 kPa , 罩外压力 25 kPa , 内罩裙部插入炉台的白硅砂内密封。

扫描电镜 (SEM) 样品制备及观察: 在 ROF 内罩外壁截取原始块状试样, 观察沿氧化皮至合金基体方向的纵截面。观察在日立 S2570 型扫描电镜 (SEM) 上进行, 加速电压为 20 kV 。微区化学成

收稿日期: 2008-09-15; 修订日期: 2008-10-30

基金项目: 教育部全国优秀博士学位论文作者专项资金资助项目 (200233); 武汉钢铁公司科研计划资助项目。

作者简介: 黄亚敏 (1983-), 女, 湖北武汉人, 硕博连读研究生, 主要从事材料显微组织与性能关系研究。通讯联系人: 潘春旭, E-mail: cxpan@whu.edu.cn

表 1 材料化学成分及力学性能
Tab.1 Chemical compositions of the materials

牌号	化学成分的质量分数/%									σ_b /MPa
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	
YUS701	0.116	2.463	2.165	0.032	0.026	13.60	24.20	0.856	0.250	≥690

分测量在 Philips 公司 EDAXPV 9100/70 能谱仪 (EDS)上进行。

2 实验结果与讨论

在实际应用中,奥氏体不锈钢 ROF 内罩的失效报废的原因主要是由于材料的脆化和强度的降低所导致变形等。从外观上看,表面的氧化程度并不十分严重,但是材料的厚度会有明显的减薄现象。图 1(a)为奥氏体不锈钢 ROF 内罩外壁与煤气燃烧介质接触表面的氧化腐蚀层的 SEM 形貌特征。宏观上看,表面有一个已经失效即将脱落的氧化层,接下来为一个约 1 mm 以上的分布有大量氧化腐蚀坑的过渡层,腐蚀坑随距表面越远数量减少。在高倍下观察(图 1(b)),氧化膜具有明显的多膜层结构,即:最外面为疏松的,即将剥落的氧化失效层;与基体表面相连的是一个颗粒过渡层;特别要注意的是,在疏松氧化皮与颗粒层之间有一个相对致密的,宽度只有几微米的“夹层”。氧化膜下面是一个有大量腐蚀坑的基体,其中在奥氏体晶界上的腐蚀坑要大一些,并且有析出物析出和沿晶开裂的特征。

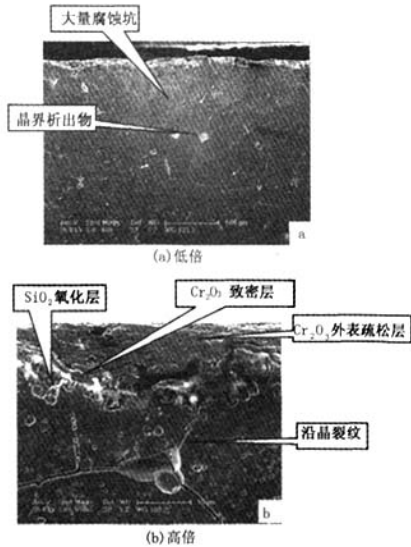


图 1 氧化膜层结构 SEM 形貌图
Fig.1 SEM morphology of the film layers in the oxidation scale

EDS 化学成分测量显示(图 2,表 2),外层疏松的氧化皮除含 Cr 元素外,还含有大量的 Fe 和 Ni 元素。而紧接着的“夹层”中几乎没有 Fe 和 Ni 元素(其中的 Si 可能来自于颗粒成分),说明它是一个纯的 Cr₂O₃ 氧化物层;过渡层中的小颗粒主要含 Si 和 O 元素,表明其为 SiO₂ 颗粒。另外,基体中晶界上的析出物含有将近各占 50% 的 Cr 和 Fe 元素,Ni 含量很低,它可能是 σ (CrFe)相。

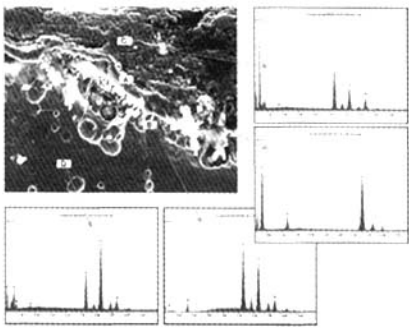


图 2 氧化皮各膜层元素分布图
Fig.2 The element distribution characteristics in the oxidation scale

表 2 氧化皮各膜层化学成分质量分数
Tab.2 The chemical composition in the scale according to the Fig.2

膜层	O	Si	Cr	Fe	Ni
基体 D	—	1.37	20.57	64.01	14.06
颗粒过渡层 B	42.67	53.03	—	1.75	2.49
致密“夹层” A	40.40	6.97	50.57	2.06	—
外表疏松层 C	33.49	0.55	25.96	22.49	17.51

一般认为,高温下生成保护膜的氧化反应与合金元素与氧元素的亲和力有关。图 3 是金属氧势图,表示了不同温度下金属元素发生氧化所需的氧压^[14]。可以看出 Si 较 Cr 更易与 O 结合形成氧化物。作者所用的 YUS701 型奥氏体不锈钢材料,其在材料设计时加入了较多的 Si(>2%),也是为了提高其抗高温氧化性能的目的。其基本的原理是:首先在材料表面形成一层 SiO₂ 氧化层,然后再生成 Cr₂O₃ 氧化层,这种紧密的双层膜能有效地起到将金属与气体基体表面生介质隔离的阻挡层作用,从而起到抗高温氧化的作用。

在高温长期服役过程中,氧化膜的进一步长

大需要反应物质经由氧化膜扩散传质来实现,主要是基体表面的 Cr 离子通过膜层向外扩散,在膜的表面被氧化,膜的生长区域在膜的表面,而外界氧离子由于在膜层中扩散系数较小很难向金属内部扩散,氧化膜的电子-离子机理示意图(图4)。氧化膜-基体界面处的元素分布及扩散对氧化膜的结构与性能有直接影响,晶界作为缺陷区域,为离子向外扩散提供了有利途径。在图2中测到氧化皮中含有一定量的 Fe 和 Ni 元素,这是由于在长期超高温作用下,金属内部的铁、镍离子也将向外扩散,在致密的 Cr_2O_3 外层再形成一层以 Cr_2O_3 为主并含有 Fe、Ni 的氧化物或其混合氧化物的厚膜层,即多膜层结构。

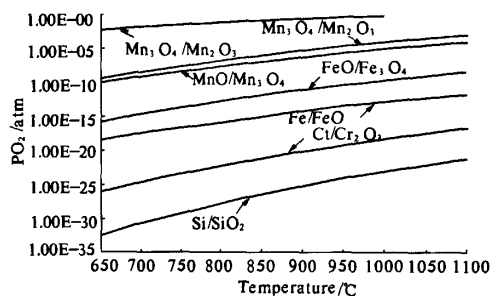


图3 金属氧势图

Fig. 3 The oxygen potential diagram

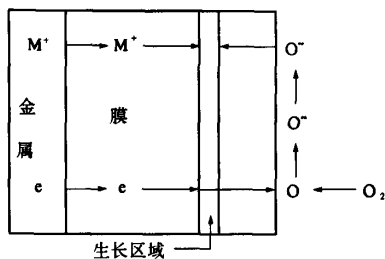


图4 氧化膜的电子-离子机理示意图

Fig. 4 The schematic diagram of the scale electronic-ion mechanism

与一般的 950 °C 高温服役相比,本实验中的 1 200 °C 超高温服役条件,对奥氏体不锈钢的氧化腐蚀程度和晶粒长大有更明显的作用。由于 ROF 内罩在实际运行过程中,每个周期中的不同时间的温度是不断变化的。由于氧化膜内部是双膜层结构,在冷热变化时,具有较低线性热膨胀系数的 SiO_2 层($\alpha \sim 0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)与 Cr_2O_3 层($\alpha \sim 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)和基体表面($\alpha \sim 17.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[10]之间更易集中大量热能和压缩应力。在压应力作用下,膜与基体局部发生非接触区域,氧化膜产生塑性变形,起皱形成空泡进而开裂导致

氧化膜剥落。同时可以发现,氧化剥离还将穿透 SiO_2 层在 SiO_2 层- Cr_2O_3 层界面处形成。但由于 SiO_2 层相对于 Cr_2O_3 层与基体的热膨胀系数差更大,所以剥离裂纹主要发生在基体- SiO_2 层界面处。温度越高,界面处差异越大,氧化膜受损剥落也越严重,基体表面将形成较大的氧化腐蚀坑。这种循环的温度变化,导致氧化皮的不断脱落,最后造成材料厚度的不断减少。

失去氧化膜保护的基体表面再次暴露于氧化环境中,抗氧化性下降,使得基体中的 Fe、Ni 离子快速向外扩散,在基体表面和新修复的 Cr_2O_3 氧化层中形成 Fe、Ni 的氧化物。如表 2 所示,氧化膜层尤其是外表疏松层中,Fe、Ni 元素含量迅速升高,其含量与 Cr 元素含量几乎相当,说明氧化膜外层中含有大量的脆性氧化物。随着 Cr_2O_3 外层不断增厚产生一定应力,不同氧化物具有 pB 值不同,在应力作用下膜层内将产生剥离裂纹导致外层氧化膜疏松剥落。这种剥离腐蚀易在 Cr_2O_3 层中 Cr 含量少的地方优先发生,如图 1(b)中箭头所指沿晶裂纹处,此处 Cr_2O_3 氧化层不致密,Fe、Ni 离子更容易聚集形成氧化物。

氧化膜在超高温下虽呈剥离腐蚀特征,但其内部双层膜仍较致密,具有较好的热稳定性。氧化膜的这种优异热保护作用,使基体材料具有良好的高温持久抗氧化性能。同时由于 YUS701 型奥氏体不锈钢基体,其原始晶粒细小,组织均匀,因而经氧化后长大的晶粒组织并没有发生异常粗化的现象,如图 1(a)所示。均匀分布的基体组织使得其内部金属元素向外扩散,在基体表面形成氧化膜时也较均匀,从而增强氧化膜的致密性。

基体失效形式主要为沿晶腐蚀,这是由于不锈钢基体原始组织为奥氏体基体上分布有残余 δ 铁素体,在高温作用下 δ 铁素体将完全转化为 s (FeCr) 相^[15],析出的 s (FeCr) 脆性相分布在晶界上并导致大量沿晶裂纹的形成。沿晶裂纹等缺陷为金属离子向外扩散提供更多途径,加剧了氧化膜的腐蚀失效速度,当金属离子逐渐向外扩散时,将在基体表面附近留下大量腐蚀气坑,降低其脆性和强度。不断加深的氧化反应消耗掉了基体内部大量 Cr 元素,当 Cr 含量值低于一定氧化平衡值时,氧化膜无法再形成和修复,材料将失去高温抗氧化性和高温耐腐蚀性。

3 结论

(1) 奥氏体不锈钢基体表面形成的氧化膜具

有多膜层结构,氧化环境及氧化膜-基体界面处的元素分布和扩散对氧化膜的结构与性能有直接影响。

(2)与950℃以下的常规高温服役相比,高合金Fe-Cr-Ni奥氏体不锈钢在1200℃超高温运行中的氧化腐蚀程度加剧,呈严重剥离状腐蚀;氧化膜的失效行为主要表现为氧化层中裂纹的产生和不致密氧化层的脱落。

参考文献:

- [1] PRAGNELL W M, EVANS H E. Chromium depletion at 2-dimensional features during the selective oxidation of a 20Cr-25Ni austenitic steel[J]. *Oxidation of Metal*, 2006, 66: 209-230.
- [2] NORLING R, NYLUND A. The influence of temperature on oxide-scale formation during erosion-corrosion[J]. *Oxidation of Metal*, 2005, 63: 87-111.
- [3] DUNNING J S, ALMAN D E, RAWERS J C. Influence of silicon and aluminum additions on the oxidation resistance of a lean-chromium Stainless Steel[J]. *Oxidation of Metal*, 2002, 57:409-425.
- [4] CHEVALIER S, LARPIN J P. Formation of perovskite type phases during the high temperature oxidation of stainless steels coated with reactive element oxides[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50:3105-3114.
- [5] HUNTZ A M, RECKMANN A, HAUT C, et al. Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels[J]. *Materials Science and Engineering*, 2007, 447:266-276.
- [6] TORKAR M, GODEC M, LAMUT M. Origin of flakes on stainless steel heater[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2007, 14: 1218-1223.
- [7] OSGERBY S, FRY A T. Steam oxidation resistance of selected austenitic steels[J]. *Materials Science Forum*, 2004, (461-464):1023-1030.
- [8] PEREZ F J, PEDRAZA F, SANZ C et al. Effect of thermal cycling on the high temperature oxidation resistance of austenitic AISI 309S stainless steel[J]. *Materials and Corrosion*, 2002, 53:231-238.
- [9] LI T F. High-temperature Oxidation and Heat Corrosion of Metal[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. 139-147.
- [10] BAUER R, BACCALARO M, JEURGENS L P H. Oxidation behavior of Fe-25Cr-20Ni-2.8Si during isothermal oxidation at 1,286 K; life-time prediction[J]. *Oxidation of Metal*, 2008, 69:265-285.
- [11] LOBB R C, EVANS H E. An evaluation of the effect of surface chromium concentration on the oxidation of a stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 1983, 23:55-73.
- [12] LOBB R C, EVANS H E. A determination of the chromium concentration for 'healing' layer formation during the oxidation of chromium-depleted 20Cr-25Ni-Nb stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 1984, 24:385-388.
- [13] EVANS H E, DONALDSON A T, GILMOUR T C. Mechanisms of breakaway oxidation and application to a chromia-forming steel[J]. *Oxidation of Metal*, 1999, 52:379-402.
- [14] THOLENCE F, NORELL M. High temperature corrosion of cast alloys in exhaust environments. II - Cast stainless steels[J]. *Oxidation of Metal*, 2008, 69:37-62.
- [15] FENG R H, PAN C X, YANG S B, et al. Failure characteristic and mechanism of the austenitic stainless steel ROF internal cover[J]. *Journal of Wuhan Transportation University*, 2000, 24:622-626.

Oxidation Mechanism of Austenitic Stainless Steel During Super High Temperature Service

HUANG Ya-min¹, WU You-ming², PAN Chun-xu¹

(1. Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. Metal Structure Limited Company, Wuhan Iron & Steel Group Company, Wuhan 430081, China)

Abstract: The oxidation corrosion characteristic and failure mechanism of a high Cr-Ni austenitic stainless steel serving at 1200℃ with corrosion environment were analyzed using scanning electron microscope (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results indicate that the scale on the stainless steel substrate surface consisted of poly-film layers, depending on the oxidation environment, and the elements distribution and diffusion at the scale/substrate interface. The formation of cracks in the scale and the fall off of the non-compact scale are the main problem at the failure behavior of stainless steel oxidation scale.

Key words: austenitic stainless steel; super high temperature; oxidation scale; failure behavior