

Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢高温循环氧化特征

朱雪梅, 王新建, 刘明, 张彦生

大连交通大学材料科学与工程学院, 大连 116028

摘要:研究了 Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢在 700℃、800℃ 和 950℃ 空气中循环氧化 160 h 表面形成的氧化膜形貌、成分和组织结构。Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢在 700℃ 和 800℃ 氧化时, 初期增重较快, 随着循环次数增加, 氧化增重减小, 氧化 160 h 分别增重 1.00 和 4.08 mg/cm²。氧化层主要由 Mn₂O₃, Al₂O₃ 和 (Mn, Fe)₂O₃ 等相组成。在 950℃, 钢的氧化增重显著上升, 160 h 增重 43.50 mg/cm², 表面形成了 Fe₂O₃、MnO₂ 以及 MnAl₂O₄、Al₂Fe₂O₆ 等复合氧化物。800℃ 下循环氧化后形成了多层氧化物膜, 外层以 Mn₂O₃ 型氧化物为主, 内层以 Al₂O₃ 为主; 钢基体表面为富 Fe、贫 Mn 的铁素体层。

关键词: Fe-Mn-Al 奥氏体钢; 高温氧化; 氧化层

中图分类号: TG172.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2005)01-0031-03

CYCLIC OXIDATION OF Fe-30Mn-9Al AUSTENITIC STEEL IN AIR AT 700℃~950℃

ZHU Xue-mei, WANG Xin-jian, LIU Ming, ZHANG Yan-sheng

School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028

ABSTRACT: The surface morphology, constituent and micro-structure of oxide scales formed on Fe-30Mn-9Al austenitic steel oxidized at 700℃, 800℃, and 950℃ in air for 160 h were investigated. At 700℃ and 800℃, the oxidation rate of the steel was higher in the initial stage of 2~4 cycles, and then the slight mass gain was measured with a maximum value of about 1.00 and 4.08 mg/cm² for oxidation up to 160 h, respectively. The oxide scales were mainly consisted of Mn₂O₃, Al₂O₃ and (Mn, Fe)₂O₃. At 950℃, the high oxidation rate with a final mass gain of 43.50 mg/cm² was observed with a scale consisted of Fe₂O₃, MnO₂, MnAl₂O₄ and Al₂Fe₂O₆. After oxidation at 800℃ for 160 h, Mn enrichment in the outer layer and Al enrichment in the inner layer of the oxide scale were detected together with the Fe enrichment and Mn depletion in the steel matrix below the oxide scale.

KEY WORDS: Fe-Mn-Al austenitic steel; high-temperature oxide, oxidation scale

20 多年来, 对发展以 Mn 代 Ni、以 Al 代 Cr 的 Fe-Mn-Al 系奥氏体钢已开展了大量的研究工作。最初提出将 Fe-Mn-Al 系奥氏体钢发展成为不锈钢, 而通过大量系统的实验研究证明了高化学活性 Mn 的加速腐蚀作用后, 否定了这种可能性^[1,2]。但是, 作为替代 Fe-Cr-Ni 奥氏体钢的 Fe-Mn-Al 系无磁钢、低温钢, 以及某些功能合金得到了迅速的发展^[3,4]。尽管对于这些奥氏体钢的抗腐蚀性能要求低于不锈钢, 但在其应用的工况条件下仍然需要保证良好的表面性能, 从而迫切需要采用表面改性技术, 提高 Fe-Mn-Al 系奥氏体钢的抗腐蚀性能。Oh 等^[5,6]研究了 Fe-Mn-Ni-Si 系合金的高温氧化行为, 发现具有临界高 Mn 含量的合金可以发生 Mn 的选择性氧化, 造成金属/氧化物界面 Fe、Si 的

富集, 并且成功地利用这一作用提高了 Fe-Mn-Si 合金的抗腐蚀性能。本文针对 Fe-Mn-Al 系奥氏体钢开展高温氧化特征研究, 一方面寻找新的 Fe-Mn-Al 系奥氏体钢的表面改性方法, 另一方面为高温氧化诱发表面相变研究提供实验依据。

1 实验方法

实验样品选取 Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢, 成分 (mass. %) 为 0.9 C, 30.2 Mn, 9.22 Al, 0.06 Si, 其余为 Fe。经感应电炉充氩气保护冶炼铸锭, 热锻成 20 mm×20 mm 的方棒, 经 1273 K、1 h 固溶后空冷, 再加工成 15 mm×15 mm×6 mm 试样。试样表面经 1000# 砂纸水磨, 金刚石研磨膏抛光, 丙酮清洗并吹干待用。

试样置于已烧至恒重的氧化铝坩埚内, 在静止空气中加热到 700℃~950℃, 保温 10 h 后再空冷至室温。将试样连同坩埚一起测质量变化。每个循环包括保温 10 h 以及升温、降温各约 20 min。进行氧化层横截面观察的试样用环氧树脂封

收稿日期: 2004-11-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(59901003)资助

作者简介: 朱雪梅(1964-), 女, 教授。主要从事材料腐蚀与防护研究。

Tel: 0411-84107642 E-mail: xmzhu@djtu.edu.cn

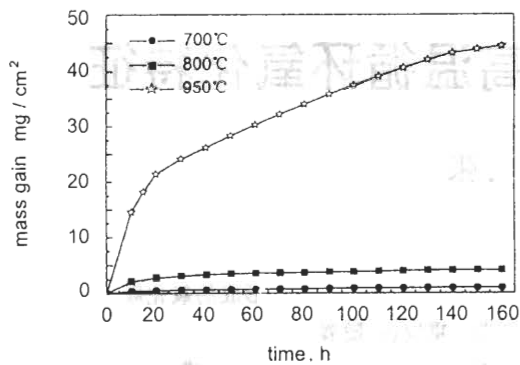


Fig. 1 Cyclic oxidation kinetics of Fe-30Mn-9Al austenitic steel at 700 °C, 800 °C, and 950 °C for 160 h in air.

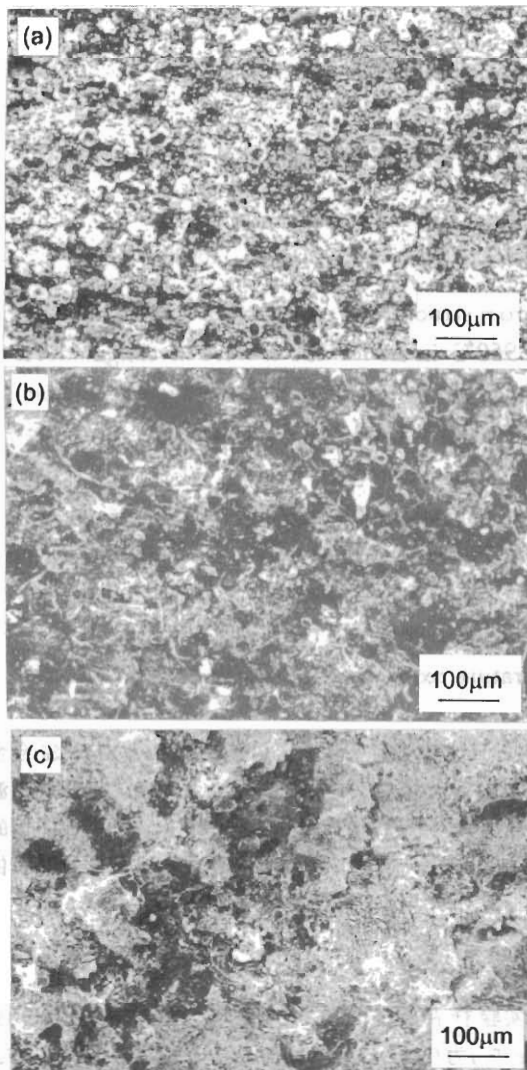


Fig. 2 SEM surface morphologies of Fe-30Mn-9Al austenitic steel oxidized at 700 °C (a), 800 °C (b), and 950 °C (c) cyclically for 160 h in air.

装保护。

氧化试样的质量变化由 SHIMADZU A200S 型精密电子天平(精度 0.1 mg)测量。用带有能谱仪的 JSM-5600V

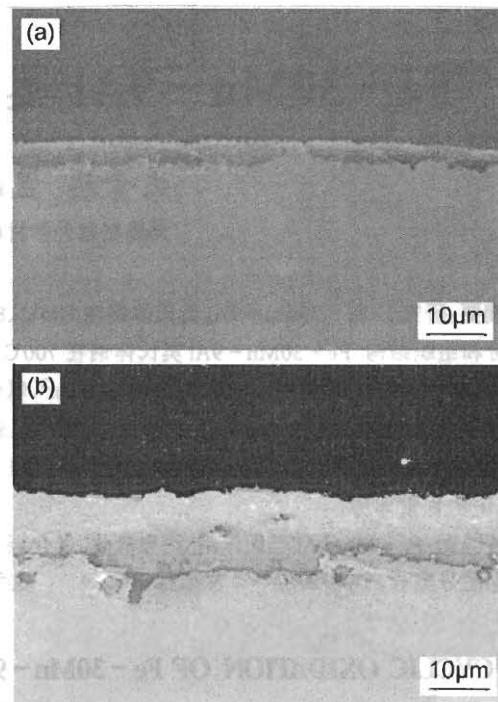


Fig. 3 Cross-sections of Fe-30Mn-9Al austenitic steel oxidized at 700 °C and 800 °C for 160 h in air.

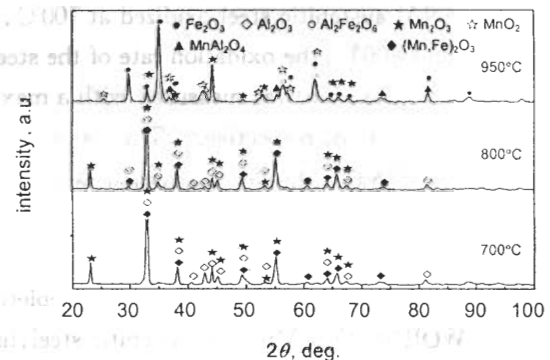


Fig. 4 XRD patterns of Fe-30Mn-9Al austenitic steel oxidized at 700 °C, 800 °C, and 950 °C for 160 h in air.

型扫描电子显微镜(SEM/EDX)进行氧化层表面形貌、横截面微组织观察。用 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线衍射分析仪(XRD)检测其表面生成的物相。用 SHIMADZU EPMA-1600 型电子探针显微分析仪(EPMA)对氧化层形貌和成分分布分析。

2 结果与讨论

2.1 氧化动力学

图 1 给出了 Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢在 700 °C、800 °C 和 950 °C 空气中循环氧化 160 h 的氧化动力学曲线。在 700 °C 和 800 °C 时, Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢在初期的 2 次~4 次循环内, 氧化质量增加较快, 随着循环次数的进一步增加, 氧化质量增加很小, 循环氧化 160 h 的氧化增重值分

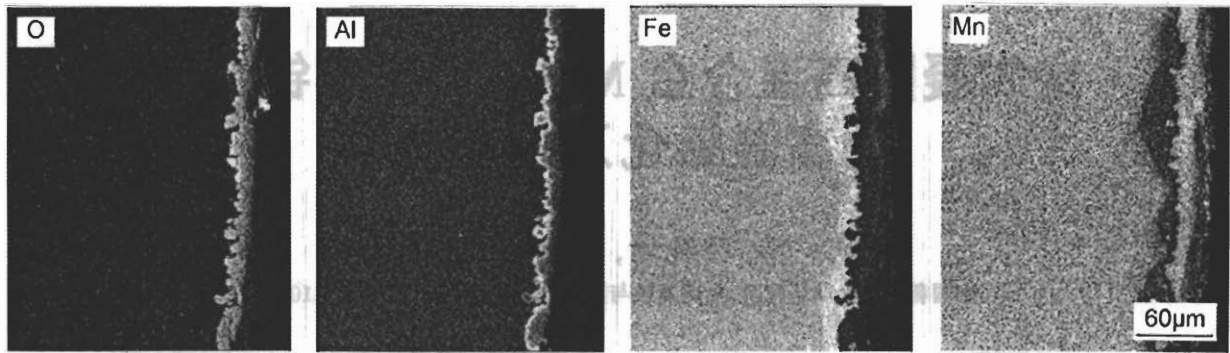


Fig.5 EPMA element maps of Fe-30Mn-9Al austenitic steel oxidized at 800 °C for 160 h in air.

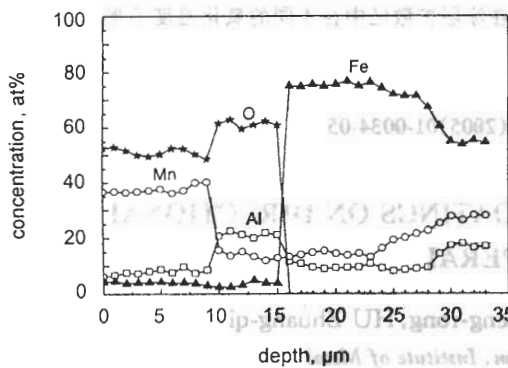


Fig.6 EPMA element - depth - profiles of Fe-30Mn-9Al austenitic steel oxidized at 800 °C for 160 h in air.

别为 1.00 mg/cm^2 和 4.08 mg/cm^2 。当温度升高到 950°C 时, Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢的氧化增重显著上升。经过 160 h 氧化, 氧化增重值高达 43.50 mg/cm^2 , 试样几乎完全氧化。

2.2 氧化表面形貌及相结构

图 2 给出了 Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢在 700°C 、 800°C 和 950°C 空气中 160 h 循环氧化后的表面 SEM 照片。在 700°C 时, Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢表面覆盖一层连续致密的氧化物膜, 在氧化层上可见直径约为 $10 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 的氧化物团块。 800°C 时形成的氧化膜仍然比较致密, 同时可见少量循环氧化过程中发生的氧化膜局部剥落特征。当氧化温度升高到 950°C , 氧化膜出现大范围破裂, 剥落区域明显增大。与图 3 给出的 Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢在 700°C 和 800°C 循环氧化 160 h 的横截面 SEM 照片相对应, 在 700°C 时, 连续致密的氧化层厚约为 $4 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$, 而在 800°C 时, 氧化层厚度明显增加, 约为 $10 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$, 氧化层连续性较好, 没有出现明显的开裂现象。

图 4 给出了 Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢在 700°C 、 800°C 和 950°C 空气中 160 h 循环氧化后分析表面 XRD 谱。在 700°C 和 800°C 时, Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢形成的氧化物主要是 Mn_2O_3 、 Al_2O_3 和 $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 等。 950°C 时则形成了 Fe_2O_3 、 MnO_2 以及 MnAl_2O_4 、 $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$ 等复合氧化物, 没有检测到 Al_2O_3 。在较低的氧化温度下, Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢氧化表面存在着具有一定保护性的以 Al_2O_3 为主的混合氧

化物, 降低了钢的氧化速率。随着氧化温度的升高, 生成了保护性较差的 MnAl_2O_4 、 $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$ 等复合氧化物, 氧化速率急剧增大。

2.3 氧化层成分分布

为了研究 Fe-Mn-Al 系奥氏体钢高温氧化表面的成分、组织结构演变过程, 采用 EPMA 分析了 Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢氧化层的成分分布。由于 700°C 时形成的氧化层较薄, 950°C 时形成的氧化层质量很差, 所以集中研究了 800°C 循环氧化 160 h 的表面成分变化。图 5 给出了 Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢在 800°C 空气中 160 h 循环氧化表面的元素分布图。由图 5 可见, Mn 集中分布在氧化膜的外部, 在钢的基体中已经形成了一个连续的贫 Mn 层, 氧化层中 Fe 相对较少, 在钢的基体中与贫 Mn 层相对应的形成了一个富 Fe 层。Al 的分布主要处在钢基体/氧化物界面, 连续的 Al_2O_3 层被记录。

图 6 给出了 Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢在 800°C 空气中 160 h 循环氧化表面的成分-深度分布曲线。图中的定量分析结果进一步表明了氧化膜中 Mn、Fe 的双层分布, 以及 Al 的亚表面层富集特点。结合 O 的分布形式, 可将氧化表面划分为 3 个区域: 氧化膜外层的 Mn 富集区, 内层的 Al 富集区和钢基体中的富 Fe、贫 Mn 区。结合 XRD 分析的相结构判定, 氧化膜外层以 Mn_2O_3 型氧化物为主, 内层则以 Al_2O_3 为主。钢基体表面富 Fe、贫 Mn 层深约为 $15 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 。

Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢在 700°C 较低的温度氧化时, 钢中高 Al 浓度促进形成以 Al_2O_3 为主的保护性氧化膜, 同时少量 Mn 和 Fe 的氧化物在 Al_2O_3 间隙处形核并快速长大而位于氧化膜外部。随着氧化温度的升高, 800°C 氧化时, Mn 的选择性氧化起主导作用, 形成了 Mn_2O_3 型外层氧化膜, Al 的氧化物则形成于内层。循环氧化过程中, 由于氧化膜受热和应力作用, 外层氧化膜不断剥落, Al_2O_3 为主的内层氧化膜因 Al 的进一步氧化而得到不断修复。随着氧化时间的延长, 内层氧化膜的连续性及其致密性进一步增加, 导致氧化膜/钢基体界面附近氧分压明显降低, 氧化速率减小。持续进行的 Mn 选择性氧化, 使氧化膜/钢基体界面处奥氏体中 Mn 含量显著贫乏。Mn 作为强奥氏体形成元素, 贫 Mn 区的形成将造成该区域发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变。奥氏体钢中 α 相的出现在一定程度上影响着合金的抗氧化性能^[7,8]。究其原因, 一方面 Al 在 α

(下转第 38 页)

(上接 33 页)

相中的扩散速率大于其在 γ 相中的扩散速率, Al 的迅速扩散使得以 Al_2O_3 为主的保护性氧化膜在界面处快速形成, 此层结构连续致密, 能有效地阻止金属阳离子的向外扩散、非金属阴离子的向内扩散, 降低钢的氧化速率. 在 950°C 以上的高温氧化时, 以 Al_2O_3 为主的氧化膜有限的保护性消逝, 使钢的氧化速率急剧增大, 导致试样的完全氧化.

3 结论

1. Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢在 700°C 和 800°C 空气中循环氧化时, 初期增重较快, 随着循环次数增加, 氧化增重很小, 160 h 后分别增重为 1.00 mg/cm^2 和 4.08 mg/cm^2 . 950°C 氧化时, 氧化增重显著上升, 160 h 后试样几乎完全被氧化.

2. Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢在 700°C 和 800°C 空气中氧化 160 h, 主要形成 Mn_2O_3 , Al_2O_3 , $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 等. 950°C 氧化时, 形成 Fe_2O_3 , MnO_2 以及 MnAl_2O_4 , $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$ 等复合氧化物.

3. Fe-30Mn-9Al 奥氏体钢在 800°C 空气中循环氧化 160 h, 氧化膜外层为 Mn 富集区, 以 Mn_2O_3 型氧化物为主; 内层为 Al 富集区, 以 Al_2O_3 为主; 钢基体表面出现富 Fe、贫 Mn 的铁素体区.

参考文献:

- [1] S C Chang, J Y Liu, H K Juang. Environment - assisted cracking of Fe-32Mn-9Al alloys in 3.5 % NaCl solution[J]. Corrosion, 1995, 51(5):399.
- [2] M Ruscak, T P Perng. Deformation and cracking behavior of iron - manganese - aluminum alloys in NaCl solution[J]. Corrosion, 1996, 52(6):464.
- [3] 朱雪梅. Fe-Mn-Al 合金在水溶液中电化学腐蚀行为[J], 腐蚀科学与防护技术, 1996, 8(1):38.
- [4] X M Zhu, Y S Zhang. Investigation of the electrochemical corrosion behavior and passive film for Fe-Mn, Fe-Mn-Al, and Fe-Mn-Al-Cr alloys in aqueous solutions[J]. Corrosion, 1998, 54(10):3.
- [5] J M Oh, M J McNallan, W E King. Microstructural development in the surface region during oxidation of iron - manganese - nickel - silicon alloys[J]. J. Electrochem. Soc., 1986, 133:1042
- [6] J M Oh, M J McNallan. The effect of oxidation - induced surface transformations on the anodic polarization characteristics of FeMnSi alloys[J]. Corrosion, 1987, 43:561.
- [7] S H Park, I S Chung, T W Kim. Characterization of the high - temperature oxidation behavior in Fe-25Mn-1.5Al-0.5C alloy[J]. Oxid. Met., 1998, 49(3/4):349.
- [8] P Perez, F J Perez, C Gomez, et al. Oxidation behaviour of an austenitic Fe-30Mn-5Al-0.5C alloy[J], Corro. Sci., 2002, 44:113