

DOI: 10.7512/j.issn.1001-2303.2024.04.04

粉末冶金制备 22Cr-ODS 合金的高温氧化行为研究

商鑫亭^{1,2}, 董浩^{3,4}, 周双双^{3,4}, 刘少尊^{3,4}, 闫英杰^{1,2*}, 曹睿^{1,2}

1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050

2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050

3. 中国钢研科技集团有限公司 安泰科技股份有限公司, 北京 100081

4. 河北省热等静压工程技术研究中心, 河北 涿州 072750

摘要: 采用粉末冶金热等静压工艺制备了氧化物弥散强化 FeCrAl 合金, 探究在 1 000 °C 空气环境中合金的高温氧化行为。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜等对合金在 1 000 °C 氧化不同时间后的氧化层表面成分、物相及截面成分、厚度等进行研究, 结果表明: 该工艺制备的 22Cr-ODS 合金在 1 000 °C 空气环境中能够形成完整致密的 α -Al₂O₃ 表面氧化层, 氧化 10 h、25 h、50 h、100 h、200 h 后氧化层厚度分别为 0.52 μ m、0.91 μ m、1.42 μ m、1.47 μ m 和 1.76 μ m, 合金内部晶粒未发生明显粗化, 表明该合金具有良好的高温抗氧化性能和组织稳定性。

关键词: 粉末冶金; 22Cr-ODS 合金; 高温氧化; 氧化层厚度; 组织稳定性

中图分类号: TG142.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-2303(2024)04-0029-07

High Temperature Oxidation Behavior of 22Cr-ODS Alloy Prepared by Powder Metallurgy

SHANG Xinting^{1,2}, DONG Hao^{3,4}, ZHOU Shuangshuang^{3,4}, LIU Shaozun^{3,4}, YAN Yingjie^{1,2*}, CAO Rui^{1,2}

1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

3. China Iron & Steel Research Technology Co., Ltd., Advanced Technology & Materials Co., Ltd., Beijing 100081, China

4. Engineering and Technology Research Center of Hot Isostatic Pressing, Zhuozhou 072750, China

Abstract: The high temperature oxidation behavior of FeCrAl alloy prepared by hot isostatic pressing by powder metallurgy at 1 000 °C was investigated. The surface and cross-section of the oxide layer after oxidation at 1 000 °C were studied by X-ray diffraction and scanning electron microscope. The results show that the 22Cr-ODS alloy prepared by this process can form a complete and dense surface oxide layer at 1000 °C, and the oxide layer is mainly composed of α -Al₂O₃. After 10 h, 25 h, 50 h, 100 h and 200 h of oxidation, the thickness of the oxide layer is about 0.52 μ m, 0.91 μ m, 1.42 μ m, 1.47 μ m and 1.76 μ m, respectively. The internal grain size of the alloy did not coarsen significantly during oxidation at 1 000 °C. The alloy has good high-temperature oxidation resistance and organizational stability during the high-temperature service.

Keywords: powder metallurgy; 22Cr-ODS alloy; high-temperature oxidation; thickness of oxide layer; microstructure stability

引用格式: 商鑫亭, 董浩, 周双双, 等. 粉末冶金制备 22Cr-ODS 合金的高温氧化行为研究[J]. 电焊机, 2024, 54(4): 29-35.

Citation: SHANG Xinting, DONG Hao, ZHOU Shuangshuang, et al. High Temperature Oxidation Behavior of 22Cr-ODS Alloy Prepared by Powder Metallurgy[J]. Electric Welding Machine, 2024, 54(4): 29-35.

0 引言

氧化物弥散强化(Oxide Dispersion Strengthened,

ODS) FeCrAl 合金因优异的抗蠕变、抗辐照及高温抗氧化性能^[1], 被广泛应用于汽车尾气管、电热合金等高温领域。服役环境下, 合金的抗氧化性能通常

收稿日期: 2023-05-24 修回日期: 2023-11-21

基金项目: 国家自然科学基金(51961024, 52071170, 52175325); 甘肃省教育厅“双一流”科研重点项目(CSSYLXM-03)

作者简介: 商鑫亭(1997—), 男, 硕士研究生, 主要从事 ODS 钢高温氧化的研究。

通讯作者: 闫英杰(1981—), 男, 副研究员, 主要从事材料强韧性方向的研究。E-mail: yjyan@lut.edu.cn。

会随服役温度的升高而降低,氧化导致表面缺陷数量增加,大幅降低使用性能^[2]。通过向Fe基合金中添加Cr、Al,可以有效提高合金的抗氧化性能,这归功于高温下Cr和Al元素在合金表面生成致密的氧化层,使得基体得以保护。通常情况下合金的抗氧化性能越优异,高温下生成的氧化层厚度越薄。Kim^[3]等人在1 050 °C中对FeCrAl合金进行24 h的氧化后,氧化层厚度约为3.7 μm。Chen^[4]等人研究了7-13Cr FeCrAl合金的抗氧化性能,随着Cr含量的提升,合金抗氧化能力明显提升。Unocic^[5]等人在1 000 °C对不同Al含量的FeCrAl合金进行了氧化,发现合金抗氧化性能随Al含量的增加而提升。适量稀土元素的添加也能有效提升合金的抗氧化性能,稀土氧化物偏聚于表面氧化层和合金基体的界面处,增加氧化层的黏着性^[6]。为获取抗氧化性能优异的FeCrAl合金,会向合金中添加大量的Cr和Al。但过量的Cr和Al会降低合金的塑性,所以Cr含量通常不超过25%,Al含量不超过5%^[7]。

传统的ODS合金在制备过程中,不仅容易受到污染,而且成分波动较大^[8-10]。将含氧气雾化制备的粉末通过热等静压制备ODS-FeCrAl合金,可以有效避免传统工艺的缺陷,抗拉强度和延伸率分别可达683 MPa和19.3%^[11-12]。作为高温合金,ODS-FeCrAl合金的高温抗氧化性能及组织稳定性,决定其在高温下是否可以长期稳定服役。而关于粉末冶金热等静压工艺制备ODS-FeCrAl合金在高温下的服役性能的研究较少,因此研究其高温氧化行为是必要的。本文通过粉末冶金热等静压工艺制备了Cr含量为22%、Al含量为5%的22Cr-ODS合金,随后在空气气氛中对其进行1 000 °C的高温氧化,旨在研究该合金的高温氧化行为。

1 试验材料与方法

本文采用含氧气雾化的方式制备了22Cr-ODS合金粉末,其化学成分如表1所示。将粉末填充入内径为50 mm的包套中(见图1a)抽真空后封焊,通过热等静压方式进行固结,工艺流程见图1b,热等静压保温温度为1 220 °C,压力为150 MPa,保温时

间为3 h。从热等静压后的22Cr-ODS合金中切取直径为8 mm、厚度为2 mm的圆片,对其表面及侧面进行机械打磨和抛光,每组样品制备三个。随后将试样进行清洗,保证试样表面的清洁。试验前,先称量坩埚和试样的总质量,然后将坩埚与试样放入马弗炉,在空气中加热至1 000 °C,升温速率为20 °C/min。将试样在1 000 °C分别保温10 h、25 h、50 h、100 h、200 h后取出,在空气中冷却后称量氧化后坩埚和试样的总质量。为避免样品移动及称重过程中对样品表面氧化层的损坏,试验前将试样放入坩埚内进行称重,高温氧化后夹持坩埚,然后称量坩埚和试样的总质量,整个过程中不将样品取出。用氧化后坩埚和试样的总质量减去氧化前坩埚和试样的总质量即可得到合金的氧化增重。

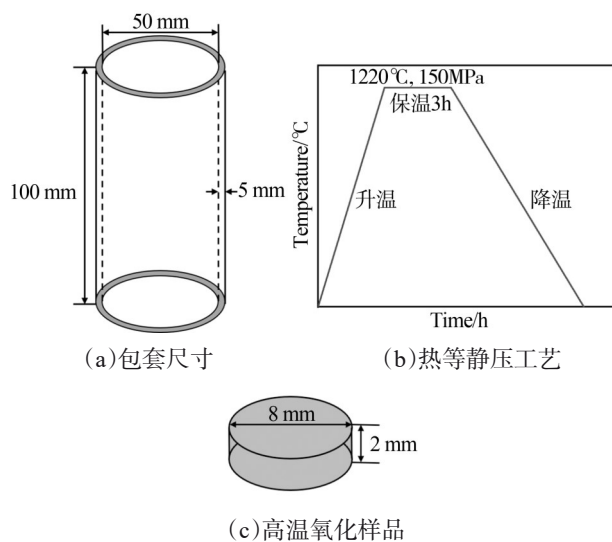


图1 合金制备及氧化样品示意

Fig. 1 Schematic diagram of alloy preparation and oxidation sample

表1 22Cr-ODS合金化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of 22Cr-ODS steel (wt. %)

Cr	Al	Y	Ti	Zr	Mn	Si	Fe
22	5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	Bal.

通过配有能谱仪的QUANTA FEG 450场发射扫描电子显微镜,对不同氧化时间的试样表面氧化层形貌及元素分布进行分析,使用D/max-2400 X射线衍射仪对试样表面氧化层进行物相分析,角度测量范围为20°~90°,扫描速度为0.02°/min。随后,对试样进行镶嵌和打磨,对氧化层横截面进行形貌观察和元素分布分析,并对氧化层厚度进行测量。

2 试验结果及讨论

图2为22Cr-ODS合金在1 000 °C空气环境中的氧化增重曲线。结果表明,氧化初期,试样表面氧化物重量先减小后增加。这是因为合金中存在少量高温易挥发物质,氧化初期生成氧化层所固定氧的质量小于挥发物质的质量。随后,合金氧化增重较快。随氧化时间的进一步增加,合金氧化增重速率明显降低。这是因为氧化初期合金表面氧化层形成较快,而表面氧化层形成后阻碍合金基体的进一步氧化^[13]。

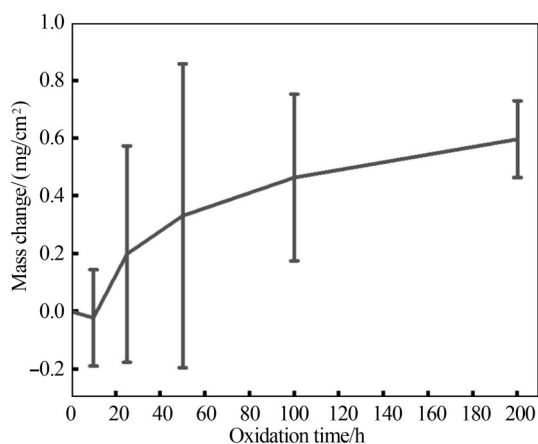


图2 22Cr-ODS合金1 000 °C氧化增重曲线

Fig. 2 Oxidation weight gain curve of 22Cr-ODS alloy at 1 000 °C

图3分别为22Cr-ODS合金在1 000 °C空气中氧化10 h、25 h、50 h、100 h、200 h的扫描电子显微镜(SEM)形貌。如图3a所示,1 000 °C氧化10 h后,合金表面已经形成了明显的氧化层,氧化层由细小的颗粒及少量较大的颗粒组成。随着氧化时间的增加,如图3b~3e,氧化层表面逐渐粗糙化,氧化层表面存在的颗粒尺寸明显增加。经过200 h的氧化后,氧化层表面未观察到明显的裂纹,氧化层未发生开裂脱落。

图4为1 000 °C高温氧化10 h后,22Cr-ODS合金氧化层表面EDS面扫描结果,其成分含量如表2所示。由图4可知,Al、Fe、Zr、O、Cr、Ti等元素在氧化层表面均有分布。从表2可知,氧化层主要由Al元素和O元素组成,Fe、Cr、Ti、Zr等元素含量较低。氧化表面存在的大尺寸颗粒主要为Fe、Zr或Ti的元素富集颗粒,Pint等人^[14]研究表明在高温下虽然有

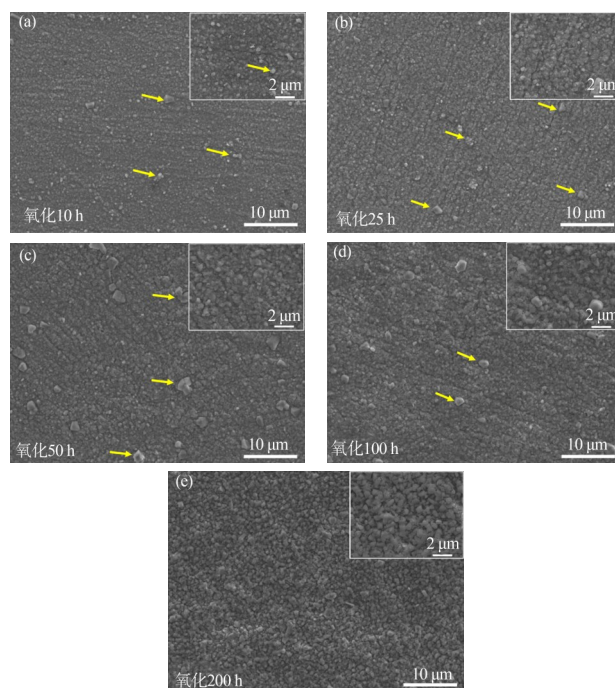


图3 22Cr-ODS合金氧化层形貌

Fig. 3 Oxidation layer morphology of 22Cr-ODS alloy

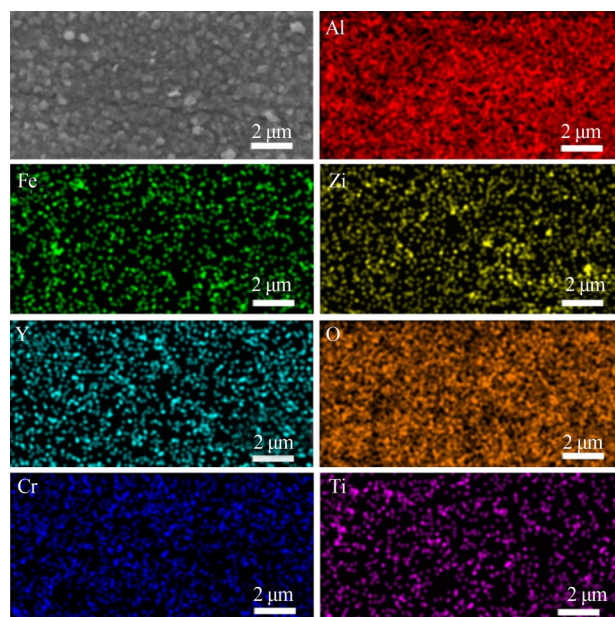


图4 22Cr-ODS合金1 000 °C空气中氧化10 h后氧化层表面元素分布状态

Fig. 4 Element content ratio of oxide layer in 22Cr-ODS alloy at 1 000 °C for 10 h

氧化层存在,但金属元素依然会通过氧化层内部的缺陷发生向外扩散,最后在氧化层表面形成金属氧化物,这是富集Fe、Zr或Ti元素颗粒在氧化层形成的原因。

表2 22Cr-ODS合金1000℃空气中氧化10 h氧化层元素含量占比(质量分数,%)

Fe	Cr	Al	Y	Ti	Zr	O
4.2	2.7	49.3	0	0.2	0.1	43.4

为研究高温氧化前后,合金表面氧化物物相的变化,分别对22Cr-ODS合金未氧化及1000℃氧化10 h、25 h、50 h、100 h、200 h后的试样进行X射线衍射(XRD)分析,实验结果如图5所示。氧化前,XRD衍射谱中只有合金基体的衍射峰,而当合金在1000℃空气中氧化10 h后,XRD衍射谱中出现除基体的Fe-Cr衍射峰外,还出现了 α -Al₂O₃衍射峰,证明此时合金表面已经成了 α -Al₂O₃氧化层。而随着氧化时间的增加, α -Al₂O₃峰高增加,XRD衍射谱中并未出现其他的物相,说明在后续的氧化过程中,氧化物的增加主要为 α -Al₂O₃,并未产生其他新的氧化物,或者其尺寸或含量低于XRD检测范围。

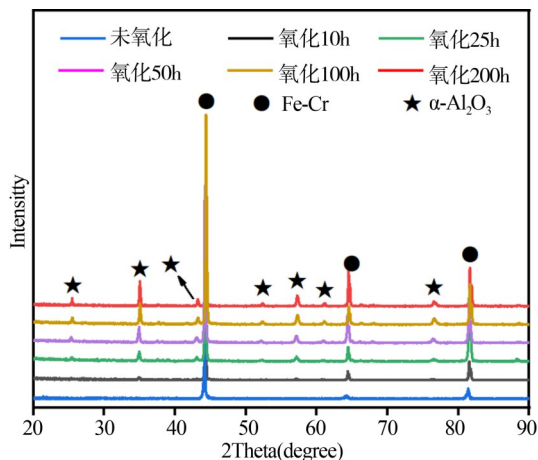


图5 22Cr-ODS合金氧化前后物相变化

Fig. 5 Phase change of 22Cr-ODS alloy before and after oxidation

对1000℃不同氧化时间后的22Cr-ODS合金进行镶嵌和打磨,对氧化层的横截面进行分析,如图6所示。在1000℃氧化10 h后,合金表面已经形成了完整致密的氧化层,氧化层厚度较为均匀,其厚度为0.52 μm。随着氧化时间的增加,合金表面氧化层厚度逐渐增加。1000℃氧化25 h、50 h、100 h、200 h后,氧化层厚度分别增加至0.91 μm、1.42 μm、1.47 μm和1.76 μm。另外,随着氧化时间的增加,基体与氧化层之间并未发现明显的孔隙或者裂纹,这表明氧化层与合金基体有较好的粘着性。

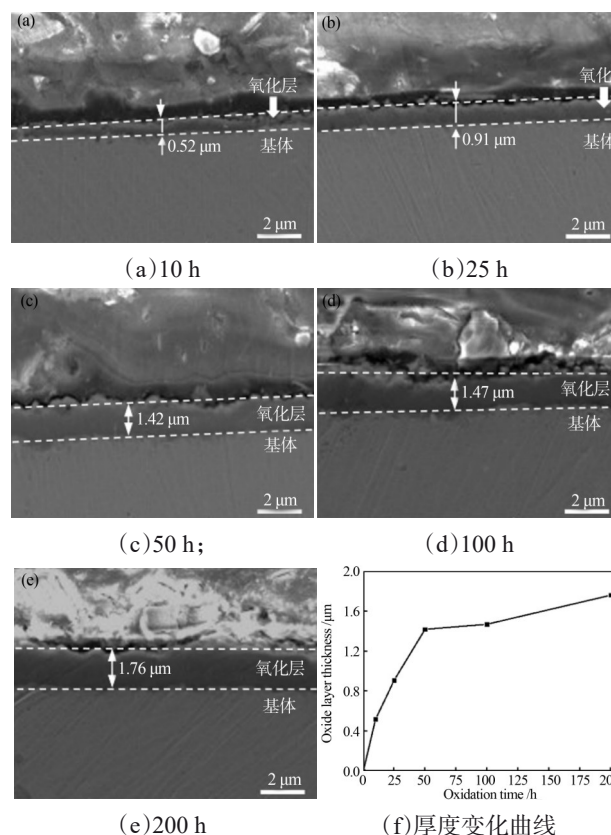


图6 22Cr-ODS合金氧化不同时间氧化层厚度变化

Fig. 6 The thickness of oxide layer of 22Cr-ODS alloy varies with oxidation time

图7为22Cr-ODS合金在1000℃氧化后氧化层截面EDS面扫分析。结果表明,氧化10 h后合金表面已经形成了完整致密的氧化层,氧化层的主要元素为Al和O,氧化层较为平整,见图7a;氧化25 h后氧化层厚度有所增加,且厚度同样比较均匀,在氧化层和基体间部分区域存在Zr元素的富集,见图7b;氧化50 h后氧化层中并没有发现新的元素富集,只是氧化层厚度进一步增加,见图7c;氧化100 h后氧化层厚度进一步增加,在氧化层和基体中存在非常明显的Ti元素富集,见图7d;氧化200 h后在合金与基体界面上有明显的Y、Zr元素富集,见图7e。

值得注意的是,1000℃高温氧化200 h样品中,氧化层在局部区域发生了向内生长,氧化层与基体的界面向基体方向凸起,如图7e箭头所指。合金发生了内氧化,FeCrAl合金中Y、Zr和Ti元素的添加,一方面会促进合金基体内形成弥散分布的纳米氧化物颗粒的形成,另一方面会改变合金的高温抗氧化性能^[15]。高温氧化后,Y元素会在氧化层晶

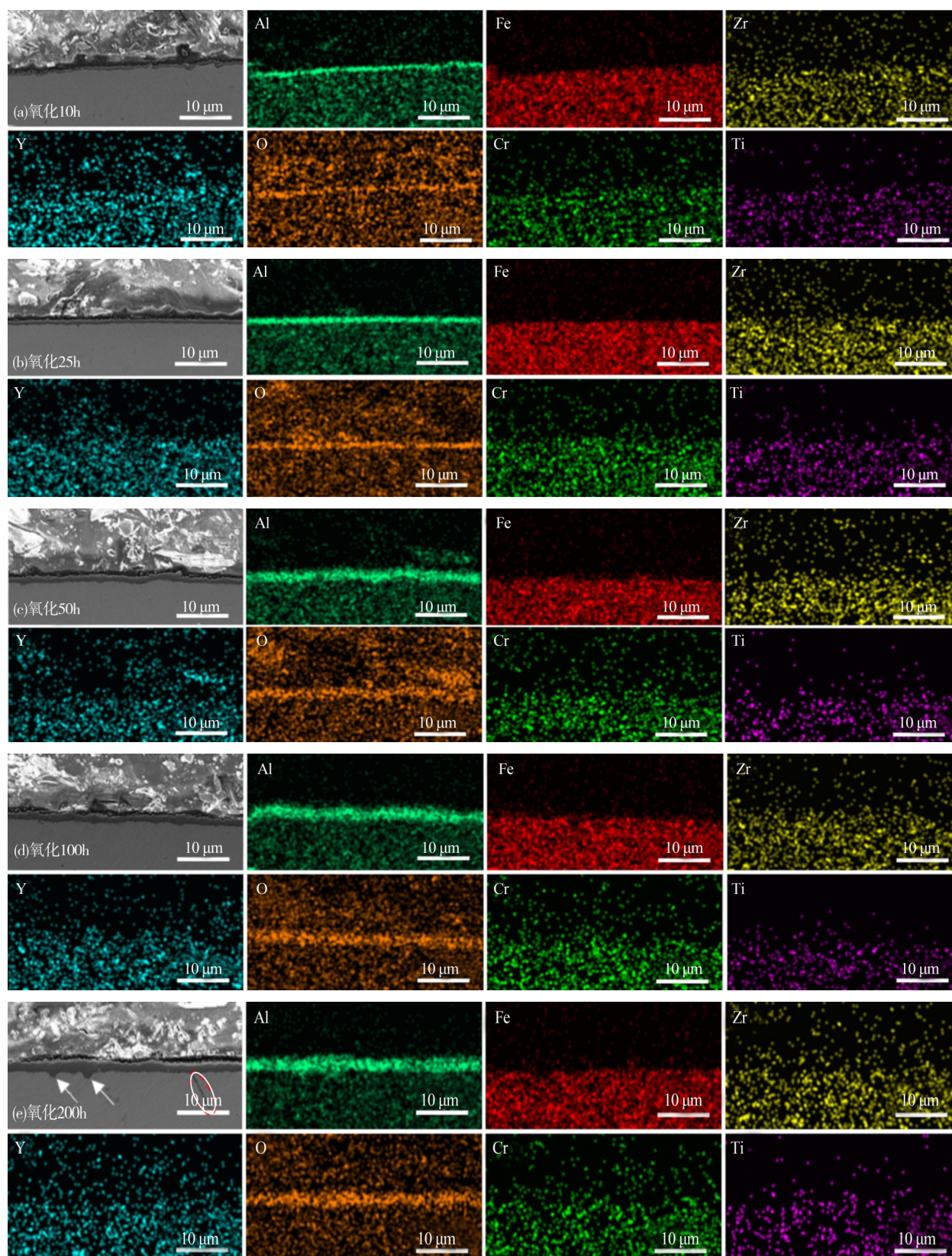


图 7 22Cr-ODS 合金 1 000 °C 高温氧化 10 h、25 h、50 h、100 h、200 h 后氧化层横截面 EDS 面扫分析

Fig. 7 EDS mapping analysis for 22Cr-ODS alloy oxidized for 10 h, 25 h, 50 h, 100 h and 200 h at 1 000 °C

界处偏聚,阻碍了阳离子从晶界的向外扩散行为,从而抑制了氧化层与基体界面处扩散缺陷的产生,降低了合金的高温氧化速率,提高氧化层和基体的结合强度^[16]。Ti 元素在高温下会与氧气发生反应生成 TiO_2 , TiO_2 对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化层有强化作用,会进一步提高氧化层的致密性和抗剥落性,因而氧化增重受到了抑制^[17]。但由于氧在 Zr 氧化物中有较高的扩散速率,氧化层或者基体中存在的 Zr 的氧化物会提供新的氧扩散通道,使得合金高温氧化速率会增加^[17]。另外,基体中存在的晶界或者其他缺陷也为氧提供了良好的扩散通道,使得氧化层发生明显

的向内扩散,如图 7e 中椭圆框所示。

图 8 为 22Cr-ODS 合金氧化前与 1 000 °C 氧化 10 h、25 h、50 h、100 h、200 h 后显微组织照片。对比可知,高温过程中合金晶粒尺寸未发生明显变化。通常情况下,在高温环境中较大的晶粒会吞噬较小的晶粒,较小的晶粒也可能融合成较大的晶粒^[18]。而该合金晶粒内部存在大量细小弥散的氧化物颗粒,晶界处也存在一定数量的氧化物^[11-12]。细小弥散的氧化物对晶界有钉扎作用^[19],使得高温环境中晶界难以迁移,从而使 22Cr-ODS 合金具有良好的高温组织稳定性。

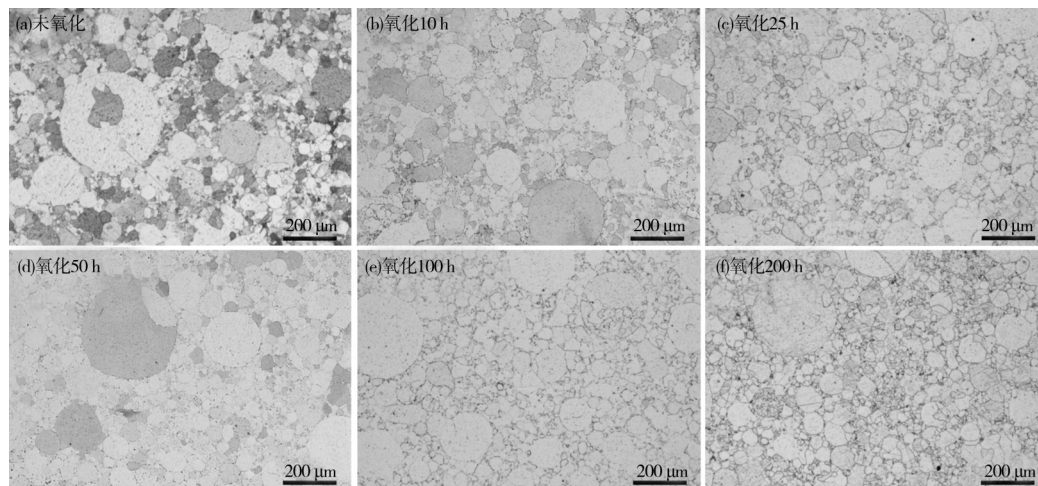


图 8 22Cr-ODS 合金氧化不同时间晶粒尺寸变化

Fig. 8 Changes in grain size of 22Cr-ODS alloy at different oxidation times

3 结论

(1) 22Cr-ODS 合金在 1 000 °C 空气氧化 10 h、25 h、50 h、100 h、200 h 后氧化层厚度分别为 0.52 μm 、0.91 μm 、1.42 μm 、1.47 μm 和 1.76 μm ; 随着氧化时间增加,合金氧化增重速率减小。

(2) 22Cr-ODS 合金 1 000 °C 高温氧化后,合金氧化层主要由致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 构成,氧化层表面及截面处存在 Y、Zr 或 Ti 元素富集的颗粒。

(3) 22Cr-ODS 合金具有良好的高温稳定性,1 000 °C 中氧化 200 h 后晶粒尺寸未发生明显变化。

参考文献:

[1] Oksiuta Z, Lewandowska M, Unifantowicz P, et al. Influence of Y_2O_3 and Fe_2Y additions on the formation of

nano-scale oxide particles and the mechanical properties of an ODS RAF steel [J]. Fusion Engineering and Design, 2011, 86(9-11): 2417-2420.

[2] 赵勇桃, 田钰鹏, 刘野, 等. P92 钢焊接接头的高温抗氧化性研究 [J]. 电焊机, 2017, 47(12): 63-69.

ZHAO Y T, TIAN Y P, LIU Y, et al. Study on high temperature oxidation resistance properties of P92 steel welding joints [J]. Electric Welding Machine, 2017, 47(12): 63-69.

[3] Kim C, Kim H, Heo W, et al. High-temperature steam oxidation behavior of alumina-forming duplex FeNi-CrAl and ferritic FeCrAl alloys at 800 °C to 1050 °C [J]. Corrosion Science, 2021, 190(1): 109658.

[4] Chen G, Yang H Y, Sun H Y, et al. Exploring the high-temperature steam oxidation behaviors of the lean-Cr (7-10 wt%) FeCrAl alloys [J]. Corrosion Science, 2022, 194: 109927.

- [5] Unocic K A, Yamamoto Y, Pint B A. Effect of Al and Cr Content on Air and Steam Oxidation of FeCrAl Alloys and Commercial APMT Alloy [J]. *Oxidation of Metals*, 2017, 87(3-4):431-441.
- [6] Sun R, Yao M, Zhang J, et al. Effect of Y on the corrosion behavior of Fe22Cr5Al3Mo alloy in 500 °C superheated steam[J]. *Corrosion Science*, 2022, 196: 110022.
- [7] Terrani K A, Zinkle S J, Snead L L. Advanced Oxidation-resistant Iron-Based Alloys for LWR Fuel Cladding [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 448 (1):420-435.
- [8] Pazos D, Cintins A, De C V, et al. ODS ferritic steels obtained from gas atomized powders through the STARS pro-cessing route: Reactive synthesis as an alternative to mechanical alloying [J]. *Nuclear Materials and Energy*, 2018, 17: 1-8.
- [9] Gil E, Ordás N, García-Rosales C, et al. ODS ferritic steels produced by an alternative route (STARS): microstructural characterisation after atomization, HIPping and heat treatments[J]. *Powder Metallurgy*, 2016, 59(5): 359-369.
- [10] Ordás N, Gil E, Cintins A, et al. The role of yttrium and titanium during the development of ODS ferritic steels obtained through the STARS route: TEM and XAS study [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 504: 8-22.
- [11] 翟亚中, 闫英杰, 秦巍, 等. 热变形处理对 22Cr 氧化物弥散强化钢显微组织及力学性能的影响[J/OL]. *热加工工艺*, 2024(17):146-148+151[2024-04-17]. <https://doi.org/10.14158/j.cnki.1001-3814.20210977>.
ZHAI Y Z, YAN Y J, QIN W, et al. Effects of Hot Deformation Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of 22Cr Oxide Dispersion Reinforced Steel [J/OL]. *Hot Working Technology*, 2024 (17) : 146-148+151[2024-04-17]. <https://doi.org/10.14158/j.cnki.1001-3814.20210977>.
- [12] 陈永庆, 闫英杰, 曹睿, 等. 原始粉末颗粒边界对 Fe-CrAl 合金冲击韧性的影响机理[J]. *材料导报*, 2021, 35(6):6131-6134.
- CHEN Y Q, YAN Y J, CAO R, et al. Mechanism of the Effect of Prior Particle Boundary on Impact Toughness of FeCrAl Alloy [J]. *Materials Reports*, 2021, 35(6) : 6131-6134.
- [13] 王慧, 薛松柏, 陈文学. Al 对 Sn-Zn 钎料耐腐蚀及高温抗氧化性的影响[J]. *电焊机*, 2008, 38(09):61-64.
WANG H, XUE S B, CHEN W X. Effects of Al addition on corrosion resistance and high-temperature oxidation resistance of Sn-9Zn lead-free solder [J]. *Electric Welding Machine*, 2008, 38(09):61-64.
- [14] Pint B A, Terrani K A, Yamamoto Y, et al. Material selection for accident tolerant fuel cladding [J]. *Metallurgical and Materials Transactions E*, 2015, 2: 190-196.
- [15] Ejenstam J, Jönsson B, Szakalos P. Optimizing the oxidation properties of FeCrAl alloys at low temperatures [J]. *Oxidation of Metals*, 2017, 88: 361-370.
- [16] Mennicke C, Schumann E, Ruhle M, et al. The effect of yttrium on the growth process and microstructure of α -Al₂O₃ on FeCrAl [J]. *Oxidation of Metals*, 1998, 49 (5): 455-466.
- [17] 孙蓉蓉, 姚美意, 林晓冬, 等. 添加 Ti 对 Fe22Cr5Al3 Mo 合金在 500 °C 过热蒸汽中腐蚀行为的影响[J]. *金属学报*, 2022, 58(5):610-622.
SUN R R, YAO M Y, LIN X D, et al. Effect of Ti on the Corrosion Behavior of Fe22Cr5Al3Mo Alloy in 500°C Superheated Steam [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2022, 58(5): 610-622.
- [18] Xu H, Li W, Sha X, et al. Effects of Zr addition on the microstructural stability of 15Cr-ODS steels under elevated-temperature annealing [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2019, 138: 231-238.
- [19] Dou P, Jiang S, Qiu L, et al. Effects of contents of Al, Zr and Ti on oxide particles in Fe-15Cr-2W-0.35Y₂O₃ ODS steels [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, 531:152025.