

# Cr 含量对高锰奥氏体 TWIP 钢高温氧化行为的影响

袁晓云<sup>1</sup>, 赵 阳<sup>2</sup>, 陈礼清<sup>1</sup>

(1. 东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 通过恒温氧化增重实验和扫描电镜观察及 XRD 分析, 研究了 Cr 含量对高锰奥氏体李晶诱发塑性(TWIP)钢在 700 °C 氧化 8 h 的高温氧化动力学过程及氧化产物的影响. 结果表明: 随着 Cr 含量的提高, 高锰奥氏体 TWIP 钢的抗氧化能力增强; 当 Cr 的质量分数为 1.13 % 时, 经过在 700 °C 下 8 h 的高温氧化, 样品单位面积的氧化增重为 30  $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ ; 而当 Cr 的质量分数增加到 3.95 % 时, 单位面积的氧化增重降低至 3  $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ . 随着 Cr 含量的增加, 高锰奥氏体 TWIP 钢氧化层的致密度提高, 氧化产物的构成也具有明显的差异.

**关 键 词:** 奥氏体钢; TWIP 钢; Cr 含量; 高温氧化; 氧化产物

**中图分类号:** TG 142.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2016)02-0184-05

## Effect of Cr Content on High-Temperature Oxidation Behavior of High-Manganese Austenitic TWIP Steel

YUAN Xiao-yun<sup>1</sup>, ZHAO Yang<sup>2</sup>, CHEN Li-qing<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Materials Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: CHEN Li-qing, E-mail: lqchen@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** Through oxide weight gain experiment, SEM and XRD analysis, the effects of Cr content were studied on the high-temperature oxidation behavior, the microstructures and phase compositions of oxidation scale of a high-manganese austenitic twinning-induced plasticity (TWIP) steel oxidized at 700 °C for 8 h. The results show that with increasing the Cr content, the anti-oxidation ability of this high-manganese austenitic TWIP steel increases. When the Cr content is 1.13 wt%, the mass gain of the steel oxidized at 700 °C for 8 h is about 30  $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ , while the Cr content increases to 3.95 wt%, the mass gain decreases to 3  $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ . Moreover, with increasing the Cr content, the compactness of oxide scale increases, and there are significant differences in the composition of oxide scales.

**Key words:** austenitic steel; TWIP (twinning-induced plasticity) steel; Cr content; high-temperature oxidation; oxidation product

Fe-Mn-Al-C 系奥氏体钢的合金化和组织性能一直受到广泛关注, 这是由于它不仅具有良好的力学性能, 而且在一定应用范围内具有部分取代不锈钢、低温用钢和无磁钢的潜质<sup>[1-3]</sup>. 该系列钢合金化的主要设计思路是以 Mn 代 Ni, 以 Al 代 Cr; 另外, 在 Fe-Mn-Al-C 系奥氏体钢中, C 和 Mn 不仅能提高奥氏体的稳定性, 而且 C 还是重要的固溶强化元素, Mn 可以提高合金的

高温力学性能<sup>[4-6]</sup>. 考虑到 N 在合金中是强奥氏体稳定相, 同时有显著的耐点蚀作用<sup>[7]</sup>, 而 Cr 在不锈钢中对耐蚀性的贡献是不容忽视的; 因此, 在新型高锰奥氏体合金成分设计中, 可以考虑在传统 Fe-Mn-Al-C 系奥氏体钢中添加少量的 Cr 和 N, 以提高合金的耐高温氧化及耐蚀性<sup>[8]</sup>.

钢的抗高温氧化能力对板材的表面质量有重要影响<sup>[9]</sup>. 容易产生表面氧化缺陷的钢板, 在进

收稿日期: 2014-11-24

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2012AA03A508).

作者简介: 袁晓云(1987-), 女, 辽宁大连人, 东北大学博士研究生; 陈礼清(1965-), 男, 安徽安庆人, 东北大学教授, 博士生导师.

一步加工之前需要消除这些缺陷,这将增加生产成本,因此,高温氧化行为的研究对于新型耐高温氧化耐腐蚀钢板的设计有重要意义.从热力学角度考虑,氧化行为是合金与环境中的化学元素相互作用的结果<sup>[10]</sup>,从这点来说,提高抗高温氧化性的一个重要考虑因素仍然是优化合金的成分.本文的研究目的是考察 Cr 含量对新型 Fe-Mn-Al-Cr-C-N 系高锰奥氏体 TWIP 钢高温氧化行为及其氧化产物的影响,为优化其合金成分提供依据.

## 1 实验过程

实验用的三种成分的高锰奥氏体 TWIP 钢均采用 20 kg 真空感应炉进行熔炼.铸锭在 1 200 ℃ 锻造成尺寸为 35 mm × 100 mm × 120 mm 的板坯.将锻坯在 1 200 ℃ 保温 2 h 后以 1 100 ℃ 的开轧温度在实验室二辊轧机上进行热轧,经过 6 道次轧制至 6 mm 后空冷至室温.热轧后的板材于 1 100 ℃ 保温 1 h 进行均匀化热处理,采用体积分数为 8% ~ 10% 的稀盐酸溶液酸洗后冷轧至 1 mm.实验用钢的主要化学成分(质量分数,%)的实测值为: C ( $0.3 \pm 0.01$ ), Mn ( $25.9 \pm 0.1$ ), Al ( $2.8 \pm 0.03$ ), N ( $0.01 \pm 0.001$ ), Cr 1.13, 2.35 和 3.95.

高温氧化实验的样品尺寸为 15 mm × 10 mm × 1 mm.所有样品在实验前都经过 240 至 3 000 粒度的砂纸机械研磨,以获得统一的表面光洁度,并进行超声波清洗.氧化动力学实验在 SETSYS Evolution 1750 差热分析仪上进行,通过 8 h 连续单位面积上的氧化增重曲线来反映氧化程度.在氧化实验过程中,首先将实验舱内充满纯度为 99.999% 的 Ar 气,然后以 20 ℃/min 的速度升温至 700 ℃,再以 100 mL/min 的速度向实验舱内充入空气.当舱内气压维持在稳定值时开始记录增重曲线,实验进行 8 h 后,以 20 ℃/min 的速度冷却至室温.氧化层的表面及截面形貌以及主要元素的分布情况使用带有能谱仪的扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 600)进行观察分析.

## 2 实验结果与分析

实验钢(Cr 的质量分数分别为 1.13%, 2.35% 和 3.95%) 在 700 ℃ 氧化 8 h 的实验过程中,单位面积上的氧化增重曲线如图 1 所示.可以看出,随着氧化时间的延长,单位面积上的氧化增

重累积增加,且 Cr 含量不同,氧化增重曲线随着时间的延长呈不同的增长趋势.当 Cr 的质量分数低于 2.35% 时,单位面积上的氧化增重呈抛物线规律;当 Cr 的质量分数提高到 3.95% 时,氧化初期,单位面积上的氧化增重呈抛物线规律,而氧化进行 2 h 后进入缓慢氧化阶段,增重呈近似线性的增长规律.随着 Cr 含量的增加,经过 8 h 的氧化过程,单位面积上累积氧化增重总量减少.这种增重总量减少的趋势在 Cr 的质量分数从 2.35% 提高到 3.95% 时比从 1.13% 提高到 2.35% 时更显著(减少量为近 10 倍).

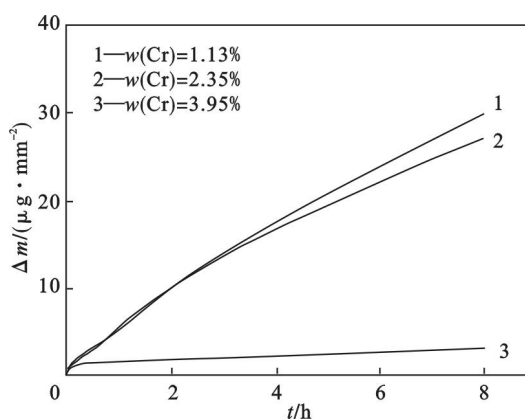


图1 不同 Cr 含量实验钢 700 ℃ 氧化 8 h 的氧化增重曲线

Fig. 1 Mass gain curves of test steels with different Cr content oxidized at 700 ℃

随着 Cr 含量的增加,实验钢的氧化增重速率呈现两种不同趋势,如图 2 所示.当 Cr 的质量分数为 1.13% 和 2.35% 时,随着氧化时间的延长,氧化速率降低,且氧化速率在氧化过程进行的前 5 h 比后 3 h 降低得更为显著;而当 Cr 的质量分数为 3.95% 时,整个氧化过程中,前 2 h 增重速率从 1.5  $\mu\text{g}/(\text{mm}^2 \cdot \text{h})$  迅速下降到 0.21  $\mu\text{g}/(\text{mm}^2 \cdot \text{h})$ ,之后趋于稳定.

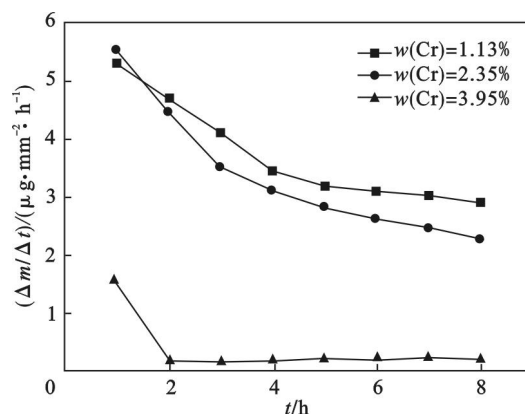


图2 不同 Cr 含量的实验钢单位面积氧化增重速率曲线

Fig. 2 Curves of the mass gain rates for the test steels with different Cr content

700 ℃氧化 8 h 后的实验钢样品表面形貌如图 3 所示. 当 Cr 的质量分数为 1.13% 时, 氧化物表面有裂纹(如图 3a 中箭头所示), 其他部分为疏松的颗粒状组织(如图 3b 所示); 当 Cr 的质量

分数为 2.35% 时, 氧化物表面为疏松的颗粒状组织; 当 Cr 的质量分数为 3.95% 时, 氧化物表面为相对致密的颗粒状组织.

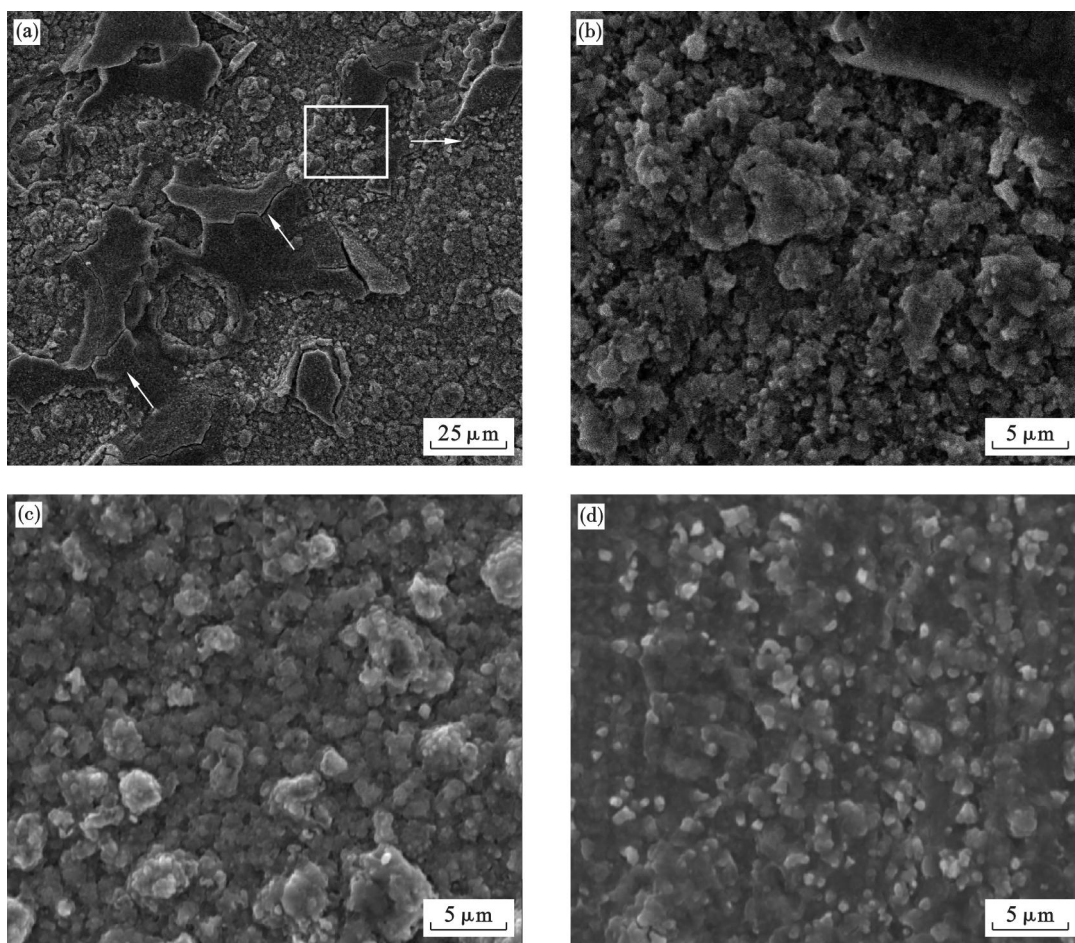


图 3 不同 Cr 含量实验钢在 700 ℃氧化 8 h 后的显微组织

Fig. 3 SEM micrographs of the test steels with different Cr content oxidized at 700 ℃ for 8 h

(a)— $w(\text{Cr}) = 1.13\%$ ; (b)—图 3a 中方框部分放大的组织; (c)— $w(\text{Cr}) = 2.35\%$ ; (d)— $w(\text{Cr}) = 3.95\%$ .

氧化反应过程包括氧在金属表面吸附、氧化物的形核和氧化膜沿垂直于表面方向生长三个阶段. 前两个阶段的时间非常短暂; 而第三个阶段, 当连续的氧化膜在钢板表面形成后, 氧化过程可以继续则取决于两个步骤: ①界面反应, 包括金属/氧化物界面和氧化物/气体界面; ②传质过程, 包括金属基体内元素的扩散和反应物质通过氧化膜和气相物质的扩散<sup>[11]</sup>. 氧化初期形成的薄氧化膜将金属与氧气隔离, 此后, 氧化反应通过固相扩散得以进行. 当 Cr 的质量分数低于 2.35% 时, 由于氧化物表面结构疏松, 为空气中的气相物质与基体中的元素透过氧化膜扩散提供了良好的通道, 因而氧化反应容易继续进行, 所以其累积增重量较大; 并且, 当 Cr 的质量分数为 1.13% 时, 氧化物表面的裂纹使得氧化膜两侧的反应物质扩

散比表面没有裂纹的实验钢(Cr 的质量分数为 2.35%)更容易, 因此, 其氧化增重量更大. 当 Cr 的质量分数提高到 3.95% 时, 由于实验钢表面形成的氧化膜非常致密, 导致反应物的扩散不容易发生, 因而阻碍了氧化过程的进一步进行, 使得其相对于其他两个钢种的单位面积氧化增重累积量明显降低.

图 4 和图 5 分别为经过 700 ℃氧化 8 h 的实验钢样品的氧化层截面形貌及面扫描元素分布结果和氧化层厚度随 Cr 含量的变化规律. 从图 4 中可以看到, 随着 Cr 含量的提高, 近基体处的氧化膜致密度提高. 当 Cr 的质量分数为 1.13% 和 2.35% 时, 氧化物外层为富 Mn 和 Fe 的氧化物层, 内层近基体为 Al 和 Cr 的不连续氧化膜; 而 Cr 的质量分数为 3.95% 时, 氧化物的外层为富



Mn 氧化物层,内层近基体为富 Al 的氧化膜.从图 5 中可以看到,随着基体中 Cr 含量的增加,垂直于基体表面的氧化层厚度减小,且当 Cr 的质量

分数从 2.35% 增加到 3.95% 时,氧化层厚度从 27  $\mu\text{m}$  急剧减小至 1  $\mu\text{m}$  左右.

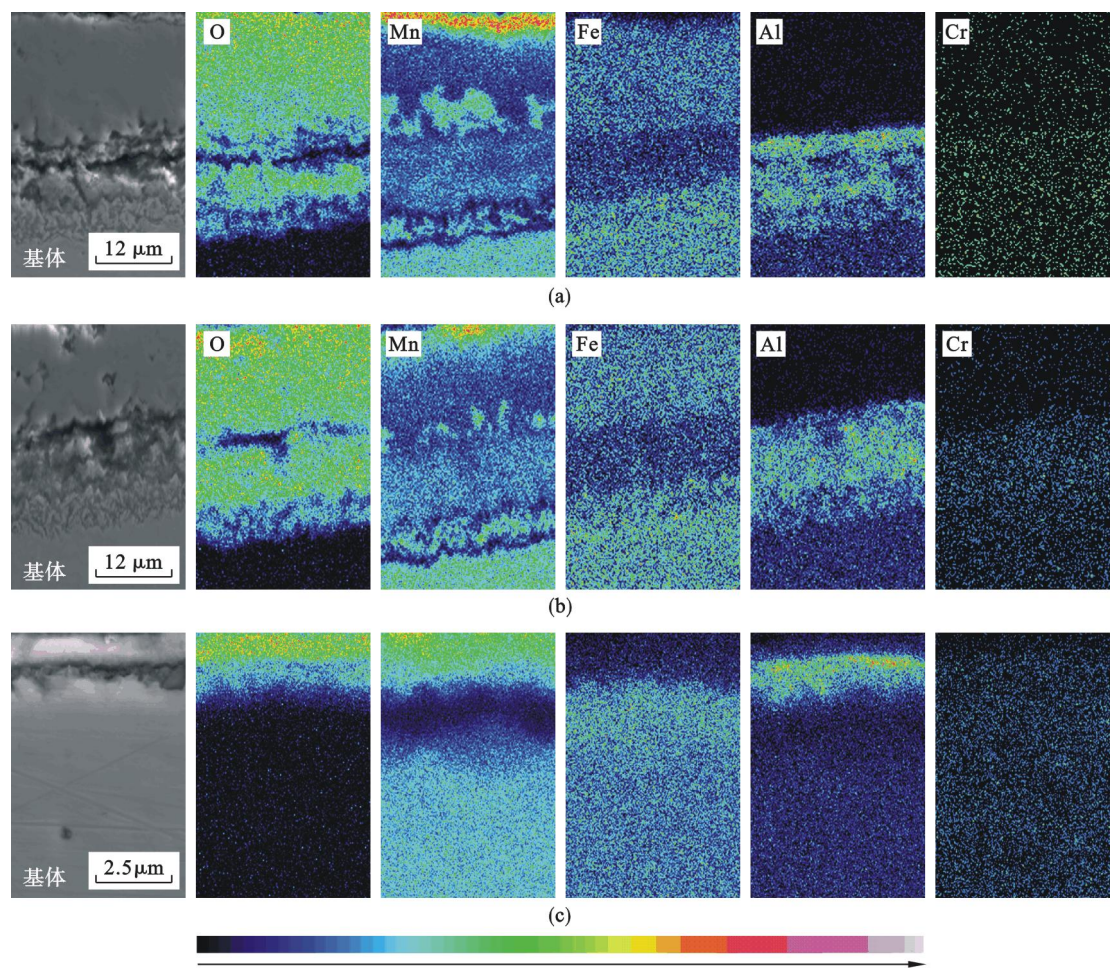


图 4 不同 Cr 含量实验钢 700  $^{\circ}\text{C}$  氧化 8 h 后氧化层的元素分布  
Fig. 4 Element distribution in oxide scales of the test steel with different Cr content after oxidation at 700  $^{\circ}\text{C}$  for 8 h  
(a)— $w(\text{Cr}) = 1.13\%$  ; (b)— $w(\text{Cr}) = 2.35\%$  ; (c)— $w(\text{Cr}) = 3.95\%$  .

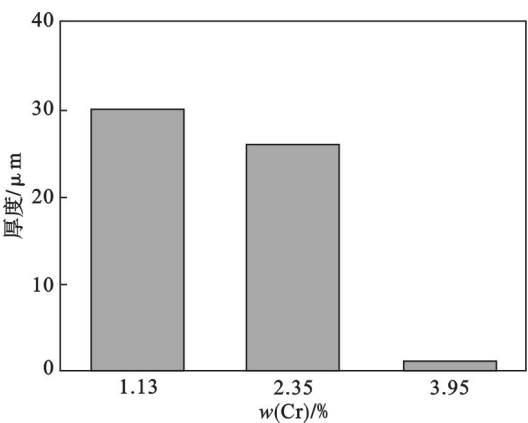


图 5 氧化层厚度与基体中 Cr 含量的关系  
Fig. 5 Thickness of oxide scale vs Cr content  
相对于 Al 元素而言,Mn 和 Fe 在氧化时具有更快的形核及生长速率,因而在氧化初期首先形成 Mn 和 Fe 富集的氧化层<sup>[12]</sup>,并附着在合金

的表面;Mn 的选择性氧化引起氧化层附近出现贫 Mn 区(MDZ). Mn 是强奥氏体形成元素,近基体处的贫 Mn 层导致了  $\gamma \rightarrow \alpha$  的相转变,如图 6 所示.而 Al 在  $\alpha$  相中的扩散速率高于在  $\gamma$  相中的扩散速率,这种快速扩散使得在该层中的氧化层富 Al 而形成氧化铝.当 Cr 的质量分数为 1.13% 和 2.35% 时,近基体的内层氧化物为 Al 和 Cr 的氧化物.由于选择性氧化,Mn 元素向外扩散,而此时基体中 Cr 也含量不足,因而内层无法形成致密的氧化物,组织疏松,粒子扩散容易,从而促使氧化过程继续进行,氧化层厚度增加.当 Cr 的质量分数为 3.95% 时,近基体的内层氧化物为致密的氧化铝薄膜,有效地阻止了界面两侧粒子的扩散,进而阻止氧化反应进一步发生.因而,当 Cr 的质量分数从 2.35% 提高到 3.95% 时,氧化层的厚度显著减小.

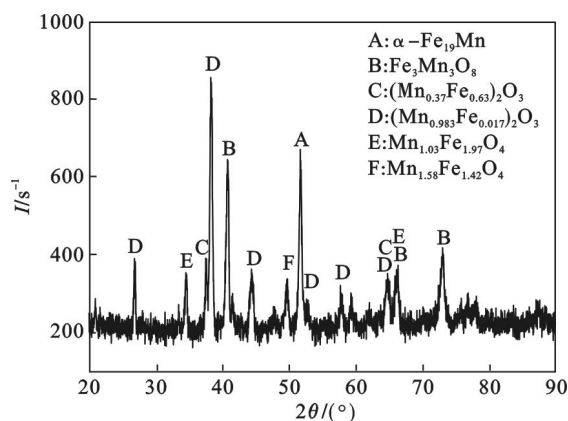


图 6 Cr 质量分数为 2.35 % 的实验钢在 700 °C 氧化时氧化产物的 XRD 分析结果

Fig. 6 XRD pattern of the test steel with 2.35 wt % Cr oxidized at 700 °C

### 3 结 论

1) 随着 Cr 含量的提高,由于氧化铁皮表面致密度的提高,减少了氧化层两侧粒子的扩散通道,使得氧化反应受阻而难以进行,单位面积上的氧化增重减少.当 Cr 的质量分数从 1.13% 提高到 3.95% 时,高锰奥氏体 TWIP 钢的单位面积上的氧化增重从  $30 \mu\text{g}/\text{mm}^2$  减少到  $3 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ .

2) 由于选择性氧化的结果,当 Cr 的质量分数低于 2.35% 时,氧化物外层为 Mn 和 Fe 的氧化物,内层近基体为 Al 和 Cr 的不连续氧化膜;而 Cr 的质量分数增加到 3.95% 时,氧化物的外层为富 Mn 的氧化物,内层近基体为富 Al 的氧化膜.

#### 参考文献:

- [1] Chen L Q, Zhao Y, Qin X M. Some aspects of high manganese twinning-induced plasticity (TWIP) steel, a review [J]. *Acta Metallurgica Sinica; English Letters*, 2013, 26(1): 1-15.
- [2] Park K T. Tensile deformation of low-density Fe-Mn-Al-C austenitic steels at ambient temperature [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 68(6): 375-379.
- [3] Park S H, Chung I S, Kim T W. Characterization of the high-temperature oxidation behavior in  $\text{Fe} \pm 25\text{Mn} \pm 1.5\text{Al} \pm 0.5\text{C}$  alloy [J]. *Oxidation of Metals*, 1998, 49(3/4): 349-371.
- [4] Li M C, Chang H, Kao P W, et al. The effect of Mn and Al contents on the solvus of  $\kappa$  phase in austenitic Fe-Mn-Al-C alloys [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1999, 59(1): 96-99.
- [5] Chen M S, Cheng H C, Huang C F, et al. Effects of C and Cr content on high-temperature microstructures of Fe-9Al-30Mn-xC-yCr alloys [J]. *Materials Characterization*, 2010, 61(2): 206-211.
- [6] Wang C J, Chang Y C. NaCl-induced hot corrosion of Fe-Mn-Al-C alloys [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 76(2): 151-161.
- [7] Simmons J W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1996, 207(2): 159-169.
- [8] Yuan X Y, Yao Y T, Chen L Q. High-temperature oxidation behavior of a high manganese austenitic steel Fe-25Mn-3Cr-3Al-0.3C-0.01N [J]. *Acta Metallurgica Sinica; English Letters*, 2014, 27(3): 401-406.
- [9] Kusabiraki K, Ikegami J, Nishimoto T, et al. Oxidation behavior of an Fe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si super alloy at high temperature in Ar-H<sub>2</sub>O atmospheres [J]. *Oxidation of Metals*, 1997, 47(5/6): 411-426.
- [10] Gulbransen E A, Andrew K F. Oxidation studies on 304 stainless steel [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1962, 109: 560-564.
- [11] Wang S G, Sun M, Han H B, et al. The high-temperature oxidation of bulk nanocrystalline 304 stainless steel in air [J]. *Corrosion Science*, 2013, 72: 64-72.
- [12] Pérez P, Pérez F J, Gómez C, et al. Oxidation behavior of an austenitic Fe-30Mn-5Al-0.5C alloy [J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(1): 113-127.