

SUS430 不锈钢纳米表层的高温氧化行为

陈春焕¹, 任瑞铭¹, 陈品同²

(1. 大连交通大学, 辽宁 大连 116028)
(2. 沈阳市汽车工程学校, 辽宁 沈阳 110122)

摘要: 通过高能喷丸方法在 SUS430 不锈钢表面制备纳米表层, 利用 X 射线衍射 (XRD)、热分析 (TGA)、扫描电镜 (SEM) 及能谱 (EDS) 进行测试, 研究了纳米表层在不同气氛中的高温氧化行为, 并分析了表面自身纳米化对 SUS430 不锈钢耐氧化性能的影响。结果表明: 纳米表层在氧化初期氧化强烈, 呈线性规律迅速增重, 但达到钝化的时间短, 氧化膜薄且致密, 厚度仅为原始表面氧化膜的 1/4, 使钝化以后的氧化速率比原始表面低, 总的氧化增重仅为原始表面的 1/3, 耐氧化性大大提高。其原因是表面自身纳米化处理增加了表层的晶界面积, 提高了氧化物的形核几率, 也为元素的扩散提供了更多通道, 因而促进了 Cr 元素的选择性氧化。在最表层形成的是疏松的富 Fe 氧化物, 该层氧化物对耐氧化性的提高贡献不大, 在靠近基体的底层形成致密的富 Cr 氧化物, 能很好地抵抗基体的进一步氧化; 纳米表层比原始表面更容易形成连续的氧化膜, 该氧化膜的内应力小, 韧性好, 与基体的结合力强。

关键词: 不锈钢; 选择性氧化; 表面自身纳米化

中图分类号: TG142.71

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)09-2330-04

通过高能喷丸方法可以在金属材料表面制备纳米表层, 即实现材料的表面自身纳米化, 这种纳米表层与基体材料相比, 其物理特性及机械、化学、电化学等性能都将发生变化^[1]。根据材料电化学腐蚀行为特征的不同, 可将金属材料分为在腐蚀介质中发生活性溶解的活性金属材料和表面可形成保护膜的钝性金属材料^[2]。表面纳米化后, 由于晶界增多, 材料的活性原子数增加, 并且纳米晶组织内部剩余一定的形变储能, 使得材料的反应活性普遍增加^[3]。对于活性金属, 纳米化使材料的腐蚀速度增加, 并且溶解速度存在明显的尺寸效应; 对于钝性金属, 纳米化使材料表面更易形成钝化膜, 提高了材料的钝化性能^[2]。如果表面自身纳米化能够使钝性金属材料在高温氧化过程中的钝化性能也得到提高, 将对提高此类材料的耐氧化性极为有利。

然而, 有关表面自身纳米化对材料抗氧化性影响的研究报道并不多, 但有许多研究^[4-6]表明, 喷丸或喷砂加预氧化处理, 可以提高某些材料的抗氧化性, 主要归因于这种处理工艺可以促进材料中钝性金属元素的选择性氧化, 快速形成的氧化膜能阻止材料的进一步氧化。有些研究^[7-10]是通过在材料表面涂敷纳米层或扩渗活性元素实现合金耐氧化性的提高, 虽然其机理也与钝

性元素的选择性氧化有关, 但与表面自身纳米化略有差别。表面自身纳米化得到的纳米表层是由材料自身经反复剧烈塑性变形而来, 由表面至心部连续过渡, 不存在界面问题, 耐氧化性能的提高不需要外加钝性元素。

本实验选取 SUS430 铁素体不锈钢, 通过高能喷丸制备纳米表层, 研究其纳米表层在不同气氛中的氧化行为, 并分析表面自身纳米化对其耐氧化性能的影响。

1 实验

实验材料是 SUS430 不锈钢板材, 化学成分 (质量分数, %) 为 C 0.07, Si 0.46, Mn 0.84, Cr 16.21, Ni 0.10, S 0.001, P 0.021, Fe 余量。为保证组织的均匀性, 先将板材进行 800 °C/1 h 真空退火, 然后切割成 10 mm×10 mm×1.5 mm 的样品, 用改进的 QPL30 型履带式喷丸机进行高能喷丸 (喷丸速度 55 m/s, 弹丸直径 1 mm, 喷丸时间 120 min)。由文献[6]可知, 用上述高能喷丸工艺可以在 SUS430 不锈钢表面制备出晶粒尺寸约为 20 nm 的纳米表层。

喷丸前后的样品放入改进的 SK-2-12 型管式炉中进行高温氧化实验, 气氛为空气, 温度为 400~600 °C。700 °C 下水蒸气氧化动力学测试通过 Sartorius-4410

收稿日期: 2014-09-17

基金项目: 辽宁省教育厅计划项目 (L2012153)

作者简介: 陈春焕, 男, 1970 年生, 博士, 教授, 大连交通大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116028, 电话: 0411-84106925, E-mail: cch051@hotmail.com

型高温热天平进行, 载气为氧气。

氧化物的结构、形貌及成分分析分别采用 Empyrean 型 X 射线衍射仪、JSM-6360LV 型扫描电镜及 Oxford INCA 能谱仪进行。

2 实验结果

喷丸前后的样品经不同温度氧化 20 h 后的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可知, 表面氧化物以 $(Fe, Cr)_2O_3$ 为主。温度低于 500 °C 时, 氧化 20 h, 原始样品氧化并不严重, 氧化物层较薄, 基体的衍射峰较高。温度达到 600 °C 后, 氧化物的衍射峰显著增高, 基体峰下降。但高能喷丸后的样品, 在 400 °C 就已看到明显的氧化物峰, 并随着温度的升高而增高, 且始终高于原始样品, 表明纳米表层的氧化反应比原始样品强烈。这与样品的表面状态有关, 由于高能喷丸实现了样品的表面自身纳米化, 表层晶粒细小, 存在大量的位错、晶界、亚晶界、空位等晶体缺陷, 具有较高的存储能, 因而具有较高的表面活性, 能够促进氧化物的形核, 从而促进氧化初期样品的氧化。

图 2 为 500 °C 下氧化不同时间的表层的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出, 喷丸样品的氧化物峰仍然始终高于原始样品。但是, 随着氧化时间的延长, 喷丸样品的氧化物峰高变化不大, 而原始样品表层的氧化物峰则逐渐增高。这一变化趋势从一个侧面说明高能喷丸样品只是初期氧化比较严重, 继续氧化过程中钝化效果好于原始样品。

上述现象, 通过 700 °C 水蒸气中的氧化动力学测试得到进一步证实, 结果如图 3 所示。在 700 °C 的水蒸气中, 氧化初期的 1 h 内, 纳米表层的氧化增重呈线性增长, 无明显的孕育期, 曲线的斜率远大于原始样品。但超过 2 h 后就很快趋于稳定, 总增重仅为原始样品的 1/3 左右。原始样品初期氧化缓慢, 但钝化

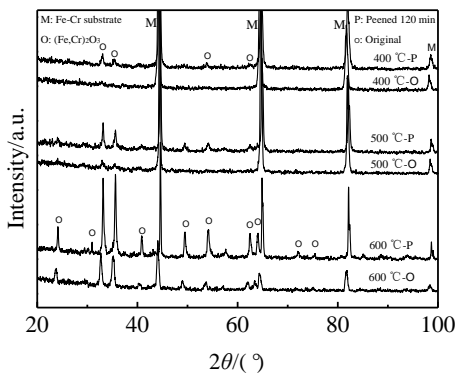


图 1 在空气中不同温度下氧化 20 h 的样品表层的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of samples after oxidation at different temperatures in air for 20 h

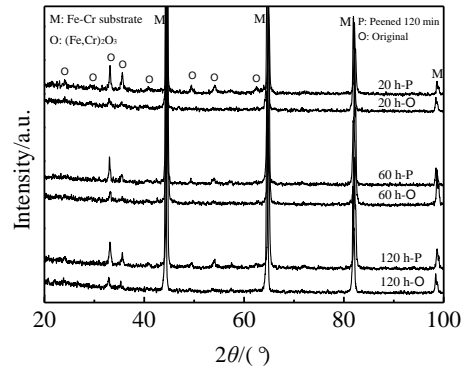


图 2 500 °C 下不同时间氧化样品表层的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of samples after oxidation at 500 °C for different time

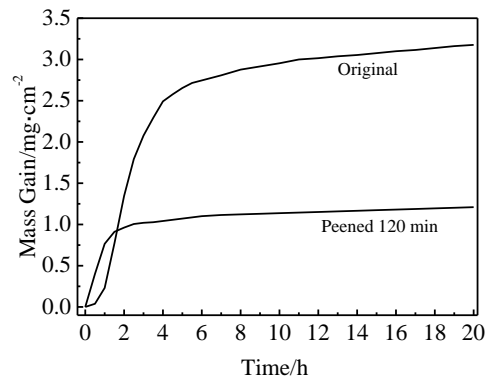


图 3 样品的氧化动力学曲线
Fig.3 Oxidation kinetic curves of samples

得也慢, 达到钝化的时间比高能喷丸样品长约 1 倍以上。两曲线在约 1.6 h 时相交。此前, 从原始样品的动力学曲线上可以看出, 有约 1 h 的孕育期, 钝化后氧化增重曲线的斜率也比高能喷丸样品大, 说明其钝化效果不如高能喷丸样品。

通过样品横截面的观察与测量(见图 4, 图中箭头所指是为了保护表层氧化膜而在制备横截面样品之前预置的化学镀 Ni 层)看出, 高能喷丸样品氧化膜的厚度仅为原始样品的 1/4 左右。结合氧化增重粗略估算, 其密度为原始样品的表面氧化膜的 1.33 倍, 说明其致密程度高于原始样品, 更有利于阻止基体的继续氧化。

除了氧化膜的厚度和致密性不同之外, 纳米表层与原始表面相比, 高温氧化后形成的表面氧化物的形态和成分也各不相同。如图 5 所示, 在扫描电镜下, 原始样品的表面只能看到 1 层均匀的氧化物层, 以颗粒状氧化物为主, 不致密, 局部从颗粒间隙生长出针状氧化物。能谱分析表明, 该层氧化物的含 Cr 量极少, 不足 1%。而纳米表层的氧化物可以明显地看到 2 层, 上层为疏松的片状氧化物 (A), 含 Cr 量为 2%~3%,

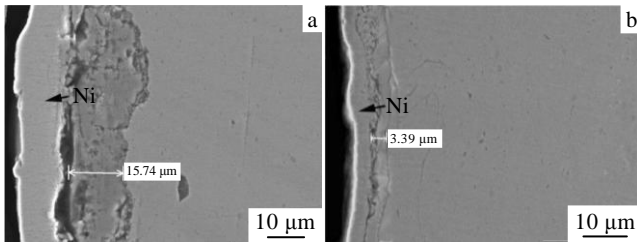


图 4 氧化膜的横截面形貌

Fig.4 Cross-section morphologies of oxide films: (a) original sample and (b) peened for 120 min

由文献[6]可知, 这层氧化物以 Fe_2O_3 为主, 通常在已形成的氧化物表面形核, 然后靠下层氧化物中 Fe 元素的向外扩散而长大。由于不致密, 对耐氧化性能的提高贡献不大。其下层是致密的富 Cr 氧化物层 (B), 其 Cr/Fe 原子比远高于原始表面的氧化物层, 表现出显著的 Cr 的选择性氧化特点。

3 结果分析

影响材料耐氧化性的因素包括表面所形成的氧化物类型、稳定性、生长速率及钝性元素的含量和氧化膜的连续性等^[11]。而对于不锈钢这类材料是依靠 Cr 元素的选择性氧化以达到理想的钝化效果。如文献[6]所述, 氧化初期, Cr 和 Fe 都有被氧化的机会, 形成 Cr、Fe 复合氧化物, 由于 Cr 与 O 的亲合力比 Fe 大, 并且 Cr_2O_3 优先在氧化物与基体的界面形核^[12,13]。继续氧化的过程中, 第 1 层氧化物中的 Fe 逐渐被 Cr 替代以后, 其穿过致密度较高的富 Cr 氧化膜向基体扩散的阻力较大, 更多的是向外扩散与 O 形成新的富 Fe 氧化物。底层氧化物的含 Cr 量逐渐升高, 最后形成致密度较高的钝化膜。材料经表面自身纳米化处理后, 纳米表层中的大量晶界和晶体缺陷一方面增加了氧化物在晶界形核的几率, 另一方面也为元素的扩散提供了更多通道, 使上述过程可以在更短的时间内完成, 快速达到钝化, 因而总的氧化增重仅为原始表面的 1/3 左右。

研究认为, 形成连续氧化膜所需的临界溶质含量与材料晶粒尺寸的平方根成正比^[11], 基体的晶粒越细小, 形成连续氧化膜所需钝性元素临界含量越少, 可见, 纳米表层比原始粗晶表面更容易形成连续的钝化膜。

在细小晶粒的表面形成的氧化物的晶粒比粗晶细小得多, 得到的是氧化物微晶^[14]。微晶依靠晶界滑移可以协调部分塑性变形。另外, 晶界的膨胀系数比晶内高^[15], 可以释放部分氧化膜的内应力, 因此, 纳米表层氧化膜的韧性也比原始粗晶表面的氧化膜好。纳米表层中的晶界数量远远多于原始表面, 在纳米晶晶

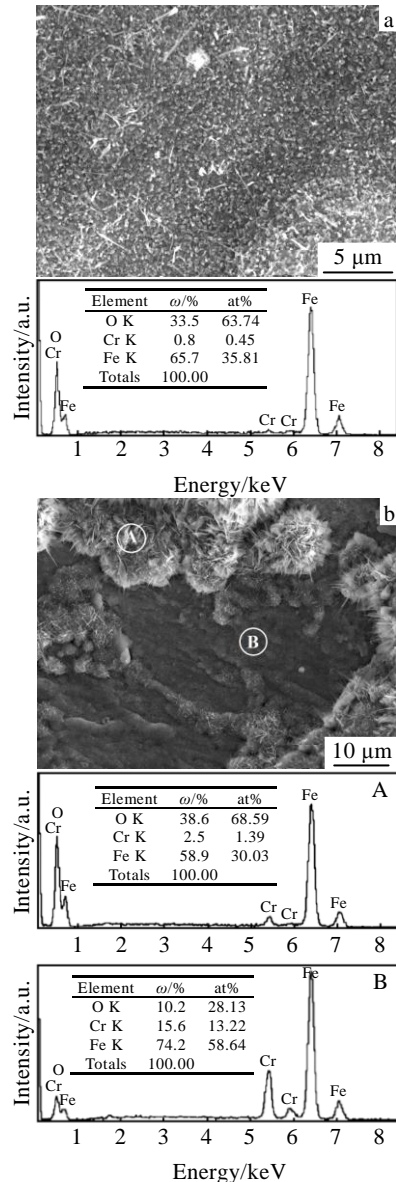


图 5 氧化膜的表面形貌及能谱分析

Fig.5 Surface morphologies of the oxide films and EDS analysis: (a) original surface and (b) peened for 120 min

界形核的氧化物对氧化膜约“钉扎”^[14]作用就明显优于原始表面, 使其氧化膜与基体的结合力大大提高。

4 结论

1) 纳米表层在氧化初期氧化强烈, 呈线性规律迅速增重, 但达到钝化的时间短, 氧化膜薄且致密, 厚度仅为原始表面氧化膜的 1/4, 钝化以后的氧化速率比原始表面低, 总的氧化增重仅为原始表面的 1/3, 耐氧化性大大提高。

2) 表面自身纳米化处理增加了表层的晶界面积, 提高了氧化物的形核几率, 也为元素的扩散提供了更多通道, 因而促进了 Cr 元素的选择性氧化。

3) 最表层形成的是疏松的富 Fe 氧化物, 该层氧化物对耐氧化性的提高贡献不大, 在靠近基体的底层形成致密的富 Cr 氧化物, 能很好地抵抗基体的进一步氧化。

4) 纳米表层比原始表面更容易形成连续的氧化膜, 该氧化膜的内应力小, 韧性好, 与基体的结合力强, 是耐氧化性提高的另一原因。

参考文献 References

- [1] Lu K, Lu J. *J Mater Sci Tech*[J], 1999, 15(3): 194
- [2] Li Ying(李 瑛), Wang Fuhui(王福会). *Corrosion & Protection* (腐蚀与防护)[J], 2003, 24(1): 6
- [3] Li Ying(李 瑛), Wang Fuhui(王福会), Liu Gang(刘 刚). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2001, 21(4): 215
- [4] Hiroyuki Kawaura, Hiroshi Kawahara, Kazuaki Nishino *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 329-331(6): 589
- [5] Ma Jing(马 静), He Yedong(何业东), Hu Jianwen(胡建文) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2004, 25(3): 46
- [6] Ren Ruiming(任瑞铭), Chen Chunhuan(陈春焕), Luan Weizhi(栾卫志) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报)[J], 2007, 28(S): 188
- [7] Zhang Jianqiang, Peng Xiao, Young Dabid J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 217: 162
- [8] Geng Shujiang, Wang Fuhui, Zhang Sam. *Surface and Coatings Technology*[J], 2003, 167(2-3): 212
- [9] Liu Zhenyu, Gao Wei, Wang Fuhui. *Scripta Materialia*[J], 1998, 39(11): 1497
- [10] Wang Fuhui(王福会), Lou Hanyi(楼翰一), Li Meishuan(李美栓) *et al. Corrosion Science and Protection Technique*(腐蚀科学与防护技术)[J], 1994, 6(4): 287
- [11] Wang Fuhui(王福会). *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报)[J], 1998, 12(1): 83
- [12] Tomasz Brylewski, Makoto Nanko, Toshio Maruyama *et al. Solid State Ionics*[J], 2001, 143(2): 131
- [13] Olsson C -O A, Landolt D. *Electrochimica Acta*[J], 2003, 48(9): 1093
- [14] Wang Fuhui(王福会), Lou Hanyi(楼翰一), Li Meishuan(李美栓) *et al. Corrosion Science and Protection Technique*(腐蚀科学与防护技术)[J], 1994, 16(1): 7
- [15] Klam H J, Hahn H, Gleiter H. *Acta Metallurgica*[J], 1987, 35(8): 2101

High-Temperature Oxidation Behavior of Nano-Structured Layer of SUS430 Stainless Steel

Chen Chunhuan¹, Ren Ruiming¹, Chen Pintong²

(1. Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

(2. Shenyang Automotive Engineer School, Shenyang 110122, China)

Abstract: A nano-structured layer was prepared by high-energy-shoot-peening on the surface of SUS430 stainless steel (SS). The oxidation behavior of the nano-structured layer in various atmospheres was studied through X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), and the effect of surface self nanocrystallization on the oxidation resistance of SUS430 SS was also investigated. The results show that the nano-structured layer is oxidized so violently in the early stage that it gains mass in a straight line rule, but it needs just a short time for being passivated. Thin and compacted oxide film is obtained, the thickness of which is one fourth of that of original surface, resulting in a lower oxidation rate than original surface. Therefore, the total mass of gain is merely one third of the original one, and the oxidation resistance is improved obviously. The reason for this is that the surface self nanocrystallization enlarges the grain boundary area, increases the nucleation rate of oxide, and also provides more diffusion channels for element, consequently promoting the selective oxidation of Cr. The oxide formed in the top surface layer is Fe rich oxide with loose structure, which has little contribution to the oxidation resistance. Beneath the Fe rich oxide, compacted Cr rich oxide forms next to the substrate, which resists the further oxidization of substrate well. Continuous oxide film grows more easily on the nano-structured surface layer than on the original surface. Benefited from its low internal stress and high toughness, the oxide film grown on the nano-structured layer has higher bonding strength to the substrate.

Key words: stainless steel; selective oxidation; surface self nanocrystallization

Corresponding author: Chen Chunhuan, Ph. D., Professor, School of Materials Science & Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, P. R. China, Tel: 0086-411-84106925, E-mail: cch051@hotmail.com