

特约专栏

新一代新型抗高温氧化奥氏体 耐热钢的研究进展

徐向棋^{1,2}, 吕昭平¹

(1. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

(2. 铜陵学院机械工程系, 安徽 铜陵 244000)

摘要: 新一代奥氏体耐热钢在氧化过程中自发形成连续、稳定、致密的氧化铝层, 与传统的在金属表面形成 Cr_2O_3 保护层的不锈钢相比, 具有更优异的高温抗氧化性能和良好的抗蠕变能力。详细地分析了新型抗高温氧化奥氏体耐热钢的抗氧化机理, 并且探讨了一些合金元素对新型奥氏体耐热钢在高温含 10% 水蒸气的气氛中抗氧化性能的影响。指出新一代奥氏体耐热钢在氧化过程中形成稳定的纳米级沉淀相 NbC , 以及高温时形成的稳定 Fe_2Nb 和 NiAl 沉淀相, 有力地改善了其抗蠕变性能和高温力学性能。最后展望了这类以 Al_2O_3 为抗氧化层的新型奥氏体耐热钢的应用前景。

关键词: 奥氏体; 耐热钢; 氧化铝; 抗氧化; 抗蠕变

中图分类号: TG142.73 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)12-0001-05

Research Progress on a New Class of High-Temperature Oxidation-Resistant Austenitic Heat-Resistant Steels

XU Xiangqi^{1,2}, LU Zhaoping¹

(1. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Department of Mechanical Engineering, Tongling University, Tongling 244000, China)

Abstract: This paper introduces a new class of high-temperature oxidation-resistant austenitic heat-resistant steels which offer a continuous, stable, spontaneous dense layer of alumina with superior high-temperature oxidation resistance and creep resistance to conventional chromia(Cr_2O_3)-forming stainless steels. Detailed analyses of the oxidation mechanisms and alloying effects on the oxidation behavior of these newly developed alumina-forming steels at high temperatures in air with 10% water vapor were presented. It was also found that the creep resistance and high-temperature mechanical properties for these heat-resistant austenitic steels were improved due to precipitations of stable nanosized NbC , Fe_2Nb and NiAl precipitates at elevated temperatures. The perspective of utilizing these novel alumina-forming austenitic stainless steels as engineering components is analyzed and discussed.

Key words: austenitic heat-resistant steels; alumina scale; oxidation resistance; creep resistance

1 前言

奥氏体耐热钢的发展与能源、动力机械的进步有着密切的关系。在火力发电、原子能、宇航、航空、石油和化学工业等领域的新技术开发中, 奥氏体耐热钢性能的优劣是其成功与否的关键性环节, 因此奥氏体耐热钢的重要性日益提高^[1]。世界经济的现代化, 得益于化石能源, 如石油、天然气、煤炭与核裂变能的广泛应用。随着全球化石能源的枯竭及对温室效应的担忧, 寻找可替代洁净能源和减少废气排放是目前人类共同面临的巨

大挑战, 也是事关国家安全的战略制高点。目前, 提高民用核电、火力发电、燃气发电及化工石油等工业能源效率的最大瓶颈是金属材料问题, 即研制成本低、700~800℃用新一代高性能耐热不锈钢。成功研制新型奥氏体耐热不锈钢不但是节能减排有效策略之一, 而且可缓解镍金属资源逐渐匮乏的困境。同时研制开发具有自主知识产权的新一代高性能奥氏体耐热不锈钢不仅是突破西方和日本在此领域垄断地位的必要途径, 还是解决我国高端钢铁出口困境和推动国民经济继续发展的保障。另外根据国务院批准, 国家发改委公布的《核电发展专题规划 2005-2020 年》指出, 在未来 13 年中, 我国将新建 13 个大型核电站, 总投资大约为 4 500 亿人民币。为了实现这一国家重大战略需求, 研制开发新一代超高强度、

收稿日期: 2011-11-01

通信作者: 吕昭平, 男, 1970 年生, 教授, 博士生导师

耐氧化、耐腐蚀的新型奥氏体耐热钢已迫在眉睫。

近年来,通过控制奥氏体耐热钢中 MX ($M = \text{Nb}, \text{Ti}, \text{V}; X = \text{C}, \text{N}$) 碳氮化合物及其纳米级沉淀相的析出,从而改善其抗蠕变强度已取得显著进展^[2-3]。但是在超过 600 °C 的工作环境下(民用核电及超超临界火电工业等工作环境温度在 600 ~ 850 °C 之间),碳化物将粗化,并且 Cr_2O_3 保护层会大量挥发,引起材料的灾难性失效,因此奥氏体耐热钢抗氧化能力成为制约其使用寿命的关键因素。为了满足国家在能源和安全上的重大战略需求,当务之急是研制出新一代低成本、高性能,并可用于火电、燃气发电、核电、涡轮换热器等方面,同时能大大节约能源损耗的奥氏体耐热不锈钢。近几十年来我国耐热不锈钢的研究开发几乎处于完全停滞状态,目前超临界和超超临界机组甚至包括部分亚临界机组的关键材料或部件几乎完全依赖进口,这种状态在短期内还无法改变,而日本和美国等国家已经在这个领域开展了大量研究工作,并且已经得到工业应用。

近来 M. P. Brady 和 Z. P. Lu 等人首先在《Science》上报道了一种新型的奥氏体耐热钢,即以 Al_2O_3 为抗氧化层的新型奥氏体耐热钢(Alumina-Forming Austenitic, AFA),这类合金与在其表面形成 Cr_2O_3 膜的传统不锈钢相比,在不增加成本以及降低蠕变抗力和可焊性等其它性能的同时具有更高的使用温度和更好的耐环境侵蚀能力^[4]。本文将简要介绍这种以 Al_2O_3 为抗氧化层的新型奥氏体耐热钢(AFA)的发展现状。

2 新型奥氏体耐热钢(AFA)的抗氧化机理

抗氧化性能是奥氏体耐热钢首要考虑的因素。目前,常用 Fe 基或 Ni 基耐热高温合金基本上是通过表面生成的 Cr_2O_3 层起到抗氧化效果。当金属暴露在高温氧化环境下,几乎所有的金属都会氧化,但通过合适的合金化途径或表面涂覆技术可实现有效地防护或控制金属表面氧化^[3-5]。通常,抗氧化的关键是建立一个对外连续、生长缓慢、热力学稳定的氧化物相。600 °C 以上, Cr_2O_3 和 Al_2O_3 是主要的用于保护金属合金的氧化物,传统的不锈钢因其表面形成 Cr_2O_3 膜而对基体实现有效保护。但在含水蒸气的环境中, Cr_2O_3 易于和水蒸气形成不稳定的或挥发性的氢氧化物,严重恶化了 Cr_2O_3 层的稳定性,从而制约了传统不锈钢在许多高温环境的长效使用。导致传统不锈钢的最高工作温度降低了几百度^[5-6],然而燃烧性环境几乎都含有水蒸气,故影响了传统耐热钢在许多能源转换行业中应用。与 Cr_2O_3 相比,在高温工作环境下, Al_2O_3 更具有保护作用, Al_2O_3 的生长速度比 Cr_2O_3 低 1 ~ 2 个数量级,而且从热力学

角度看, Al_2O_3 具有更高的热力学稳定性(如图 1, 2 所示)^[7-8]。但是目前几乎所有使用温度在 600 °C 以上的 Fe 基耐热合金都是基于 Cr_2O_3 层的保护,这主要是因为 Cr 在铁/镍中广泛的固溶度和良好的冶金相容性,并且在合金设计上具有很大的灵活性,可有效地形成 Cr_2O_3 基氧化层。

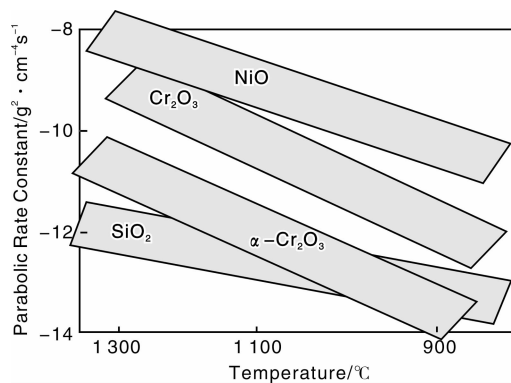


图 1 几种氧化物的相对氧化速率

Fig. 1 A schematic representation of growth rate data for specific oxides

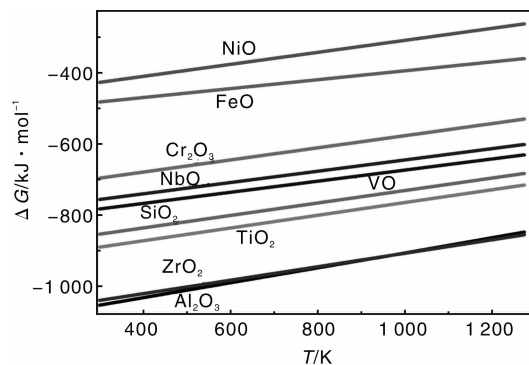


图 2 在氧气中常见几种氧化物的热力学稳定性

Fig. 2 A schematic representation of thermodynamic stability data for specific oxides

从钢铁生产角度来看,在材料表面自发地形成 Al_2O_3 层的铁素体型不锈钢是完全可行的, Fe-Cr-Al 系铁素体不锈钢即是最好的示例。但铁素体的体心立方结构使其在 500 ~ 600 °C 以上的温度时,抗蠕变能力下降,致使这类铁素体型的 FeCrAl 合金难以应用于长期工作在高于这个温度的大多数结构件上。引入氧化物的弥散强化(ODS),虽可使 FeCrAl 合金具有优异的抗高温蠕变强度,但会导致其生产成本大幅度增加(约是普通 Fe 基不锈钢成本的 10 倍以上)。具有高的抗蠕变强度的 Ni 基合金也可在表面形成 Al_2O_3 膜,但它的成本是普通 Fe 基不锈钢的 5 ~ 10 倍,限制了它的大规模应用。具有面心立方结构的奥氏体可望解决这一难题,其不仅可

改善不锈钢的抗高温蠕变能力,同时又可在合金表面形成具有优良抗氧化性的 Al_2O_3 防护层。

对以 Al_2O_3 为抗氧化层的奥氏体不锈钢开发可追溯到 30 年前^[9-13],当时人们已经认识到其在抗氧化方面的优越性,但是研究一直没有取得实质性进展。主要原因是 Al 是一种强有力的铁素体稳定元素,而且需要添加更多的 Cr 才能促进 Al_2O_3 层的形成,但是 Cr 也是一种稳定铁素体元素。代表性的研究是添加大约 4% ~ 6% Al 和 10% ~ 25% Cr 形成双相(铁素体/奥氏体)结构,但这种结构导致抗蠕变性能降低,为了得到单一的奥氏体结构,可以增加 Ni 含量,提高奥氏体稳定性。而 M. P. Brady 等人在高温超细沉淀强化(HTUPS)奥氏体不锈钢的基础上,加入 2.5% Al(质量分数),并且提高 Ni 和 Nb 含量,降低或消除 Ti 和 V 元素,并通过一定的冶炼和加工工艺获得了最初的 AFA 钢——HTUPS4,具体成分为 Fe-14Cr-20Ni-2.5Al-2.5Mo-2Mn-0.86Nb-0.15Si-0.08C-0.01B-0.04P^[4]。此合金在 800 °C 空气和水蒸气的环境中连续循环氧化长时间而不失效。通过分析发现,此合金的表面在高温氧化的过程中形成了连续、稳定、致密的富 Al_2O_3 层,从而大大地提高了合金抗高温氧化性能,特别是在含水蒸气的复杂环境中(如图 3 所示^[4])。由于 C, B, Nb 的微合金化,在新型奥氏体耐热钢基体上形成稳定的纳米级沉淀相 NbC,以及在高温时形成的稳定 Fe_2Nb 和 NiAl 沉淀相,有力地改善了新型奥氏体耐热钢的抗蠕变性能。

3 新型奥氏体耐热钢的最新研究进展

自 HTUPS4 被报道之后,材料工作者对 AFA 钢的研究和开发开始产生极大地兴趣。最近,一批 AFA 钢的新成分相继被报道,具体成分见表 1 所示^[14-24]。

表 1 几种 AFA 钢的化学成分 (w/%)

Table 1 AFA steels nominal compositions (w/%)

Element No.	Ni	Cr	Al	Nb	Mo	Mn	Si	C	B	Other	Fe	Reference
1	20	14.2	2.5	0.86	2.5	2	0.15	0.08	0.01	0.04P	Bal.	[4]
2	20	14.2	3	1	2	2	0.15	0.08	0.01	1W, 0.5Cu, 0.04P	Bal.	[18]
3	20	14.2	3	1	2	2	0.15	0.08	0.01	1W, 0.5Cu, 0.14Hf, 0.02Y, 0.04P	Bal.	[18]
4	20	14	3	2.5	2	2	0.15	0.08	0.01	0.5W, 0.5Cu	Bal.	[18]
5	25	18	3	0.86	1.5	1	0.15	0.08	0.01	0.04P	Bal.	[14]
6	25	18	3	0.8	1.5	1	0.5	0.08	0.01	0.04P	Bal.	[20]
7	25	18	3	0.8	1.5	—	0.15	0.08	0.01	0.04P	Bal.	[21]
8	25	15	4	2.5	2	2	0.15	0.1	0.01	0.09Y, 0.14Hf	Bal.	[19]
9	12	12	3	0.7	—	6	—	0.1	0.01	—	Bal.	[24]

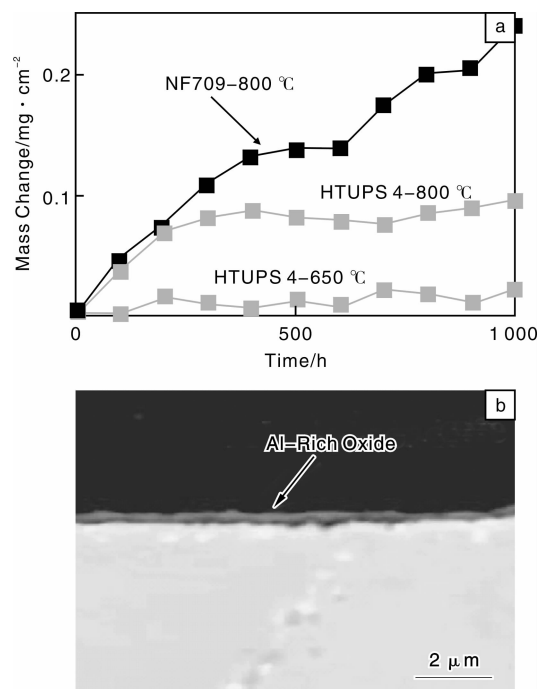


图 3 (a) 含 10% 水蒸气的空气中的动力学曲线, (b) 800 °C 下空气中氧化 72 h 的背散射电子图

Fig. 3 (a) oxidation kinetics in air with 10% water vapor and (b) backscatter electron images after 72 h of oxidation at 800 °C in air

HTUPS4 在低于 800 °C 时表现出优良的抗氧化性能和抗蠕变性能,但是当氧化温度达到 900 °C 时, HTUPS4 将发生 Al_2O_3 的内氧化,导致氧化层剥落而不具备抗氧化功能。因此,在 HTUPS4 的基础上,需不断优化合金成分和工艺,使 AFA 钢的高温抗氧化能力进一步提高。下面的几个关键成果说明了合金元素对 AFA 钢抗氧化性能的重要影响。

(1) 在新型奥氏体耐热钢(AFA)中, 当 Al, Cr, Ni 三者的含量达到某一平衡值, 即当确定 AFA 钢在高温氧化时能形成连续、致密、稳定的具有保护性的 Al_2O_3 抗氧化层时, 改变 Al, Cr, Ni 其中任一元素的含量将导致不能形成连续保护性 Al_2O_3 层。因为当 AFA 钢成分确定时, 增加 Al 将促进铁素体相的形成, 但是必须增加 Ni 来平衡; 当 Ni 含量改变时, 高温氧化过程中 B2-NiAl 析出相的体积分数将发生改变, B2-NiAl 相在奥氏体基体中作为 AFA 钢 Al_2O_3 层的蓄水池, 对保障 Al_2O_3 层的长期抗氧化性能至关重要; Cr 在 AFA 钢中可作为第三组元效应元素, Cr 含量的增加或减少会影响氧化膜的组成和结构, 如在 Fe-18Cr-25Ni-3Al-0.8Nb 基础成分上, 变化 Cr 或 Al 含量都将导致氧化层结构和组织的变化, 降低 AFA 钢的抗氧化性能^[14]。

(2) N 在 AFA 钢是不允许出现的, 因为 N 和 Al 非常容易结合生成 AlN, 从而降低奥氏体基体中 Al 的含量而不能保证 Al_2O_3 的形成; 研究发现 Ti 和 V 同时或单独加入 AFA 钢中时会阻碍 Al_2O_3 层的形成, 故 AFA 钢中不宜添加 Ti 或 V^[4,15]。

(3) 在 HTUPS4 中, 将 Nb 含量提高到 0.86% (质量分数), 不仅促进了 Al_2O_3 膜的形成, 并且提高了 AFA 钢的抗蠕变能力。相关的研究表明, Nb 不仅能形成稳定的纳米级 NbC, 而且在 AFA 钢中能提高 B2-NiAl 的体积分数, 改善 AFA 钢的抗氧化性能^[18-19]。

(4) 在不锈钢中, Si 对 Cr_2O_3 的形成具有一定的促进作用, 而在 AFA 钢中, Si 对 O 的亲合力介于 Cr 和 Al 之间。研究表明, 适量的 Si 能促进 Al_2O_3 膜的形成, 并且可以减小氧化层和基体之间的 NiAl 贫化区的距离而延长 AFA 钢的抗氧化时间^[19-20]。Yamamoto 等人利用 Mn 替代钢中部分 Ni, 成功地制备出了 AFA 钢^[24]。但是, 最近的数据表明, Mn 对 AFA 钢的抗氧化性能具有一定负作用, 故应降低或尽量不添加 Mn 元素^[21]。

(5) 其它一些微合金元素对 AFA 钢的抗氧化性能也会产生显著的影响。例如, 少量的 Y 和 Hf 在大的促进 Al_2O_3 层形成的同时还能提高 AFA 的高温力学性能; 最近发现适当提高 AFA 钢中的 C, B 含量也有助于抗氧化性能的改善^[18-19]。

新型奥氏体耐热钢(AFA)在高温力学性能方面也具有非常突出的表现。图 4^[4]比较了 HTUPS4 和一些商用奥氏体不锈钢的蠕变性能。从图 4 可以发现, HTUPS4 的蠕变寿命与 NF709 相当, 并且接近 Ni 基合金 617。而且数据表明: 在 750 °C 高温拉伸时, 最新的 AFA 钢 (Fe-18Cr-25Ni-3Al) 屈服强度和抗拉强度分别达到了 310 和 480 MPa。AFA 钢优异的抗蠕变性能得益于形成稳定

的纳米级 NbC 析出相, 而且因为在 AFA 钢中加入的一定量的 Al 和 Nb, 高温时在奥氏体基体中形成了 Fe_2Nb 和 NiAl 沉淀相, 也可以改善材料的高温力学性能。

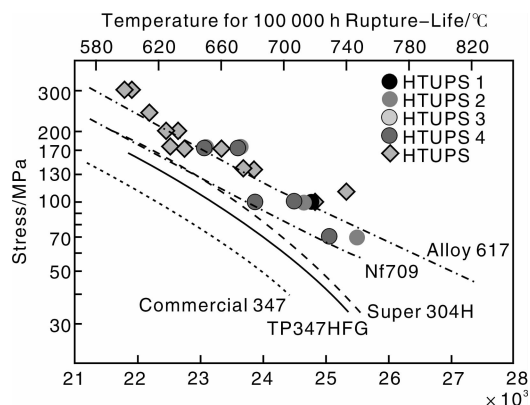


图 4 HTUPS 系列的 LMP 曲线

Fig. 4 Larson Miller Parameter (LMP) of HTUPS series plotted as a function of stress

数据显示, AFA 钢不仅在含水蒸气的环境中具有很高的稳定性, 同时在渗碳、炼焦、金属粉尘以及硫化环境中也具有有良好的抗腐蚀能力。这部分研究工作正在进行之中。

4 结 语

新型奥氏体耐热钢在高温抗氧化和抗蠕变方面已经表现出优越的性能, 激发了人们进一步改良 AFA 钢系列, 以形成具有单一、连续、稳定的 Al_2O_3 保护层的同时又不牺牲其蠕变性能、其它高温力学性能和生产成本的动力。新型奥氏体耐热钢还为解决民用核电、火力发电、燃气发电及化工石油等工业面临的瓶颈——金属材料问题提供了解决方案, 应用前景十分广阔。

参考文献 References

- [1] Meng Fanmao (孟繁茂), Fu Junfan (付俊岩). *Modern Contains Niobium Stainless Steel* (现代含铌不锈钢) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004.
- [2] Sourmail T. Precipitation in Creep Resistant Austenitic Stainless Steels [J]. *Materials Science Technology*, 2001, 17 (1): 1-14.
- [3] Tan Eike M, Abe F, Sawada K. Creep-Strengthening of Steel at High Temperatures Using Nano-Sized Carbonitride Dispersions [J]. *Nature*, 2003, 424 (6 946): 294-296.
- [4] Yamamoto Y, Brady M P, Lu Z P, et al. Creep-Resistant Al_2O_3 -Forming Austenitic Stainless Steels [J]. *Science*, 2007, 316 (5 823): 433-436.
- [5] Opila E J. Volatility of Common Protective Oxides in High Temperature Water Vapor: Current Understanding and Unanswered Questions [J]. *Materials Science Forum*, 2004, 461-464: 765

- 774.
- [6] Pint B A, Peraldi R, Maziasz P J. The Use of Model Alloys to Develop Corrosion Resistant Stainless Steels [J]. *Materials Science Forum*, 2004, 461-464: 815-822.
- [7] Brady M P, Yamamoto Y, Lu Zhaoping, *et al.* Alumina-Forming Austenitics; a New Class of Heat-Resistant Stainless Steels [J]. *Stainless Steel World*, 2008, 3: 23-29.
- [8] Brady M P, Gleeson B, Wright I G. Alloy Design Strategies for Promoting Protective Oxide Scale Formation [J]. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 2000, 52 (1): 16-21.
- [9] Ramakrishnan V, McGurty J A, Jayarman N. Oxidation of High-Aluminum Austenitic Stainless Steels [J]. *Oxidation of Metals*, 1988, 32: 185-200.
- [10] Satyanarayana D, Malakondaiah G, Sarma D. Steady State Creep Behaviour of NiAl Hardened Austenitic Steel [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 323 (122): 119-128.
- [11] Fujioka T, Kinugasa M, Iizumi S, *et al.* Heat Resistant Austenitic Stainless Steel: US, 3 989 514 [P]. 1976-11-02.
- [12] McGurty J A. *Austenitic Iron Alloys*: US, 4 086 085 [P]. 1978-04-25.
- [13] Pivin J C. Oxidation Mechanism of Fe-Ni-20-25Cr-5Al Alloys-Influence of Small Amounts of Yttrium on Oxidation Kinetics and Oxide Adherence [J]. *Corrosion Science*, 1980, 20 (3): 351-373.
- [14] Xu Xiangqi, Zhang Xiaofeng, Chen Guoliang, *et al.* Improvement of High-Temperature Oxidation Resistance and Strength in Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels [J]. *Materials Letters*, 2011, 65: 3 285-3 288.
- [15] Brady M P, Yamamoto Y, Santella M L, *et al.* Effects of Minor Alloy Additions and Oxidation Temperature on Protective Alumina Scale Formation in Creep Resistant Austenitic Stainless Steels [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57 (12): 1 117-1 120.
- [16] Yamamoto Y, Brady M P, Lu Z P, *et al.* Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels Strengthened by Laves Phase and MC Carbide Precipitates [J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2007, 38 (11): 2 737-2 746.
- [17] Yamamoto Y, Takeyama M, Lu Z P, *et al.* Alloying Effects on Creep and Oxidation Resistance of Austenitic Stainless Steel Alloys Employing Intermetallic Precipitates [J]. *Intermetallics*, 2008, 16: 453-462.
- [18] Brady M P, Yamamoto Y, Santella M L, *et al.* Composition, Microstructure, and Water Vapor Effects on Internal/External Oxidation of Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels [J]. *Oxidation of Metals*, 2009, 72: 311-333.
- [19] Brady M P, Unocic K A, Lance M J, *et al.* Increasing the Upper Temperature Oxidation Limit of Alumina Forming Austenitic Stainless Steel in Air with Water Vapor [J]. *Oxidation of Metals*, 2011, in press.
- [20] Xu Xiangqi, Zhang Xiaofeng, Lu Zhaoping. Si Effect on Oxide Scales Formed of a Alumina-Forming Austenitic Alloys in Air with 10% H₂O [J]. to be submitted.
- [21] Xu Xiangqi, Zhang Xiaofeng, Lu Zhaoping. Manganese Effects on the Oxidation Resistance of the Alumina-Forming Austenitic Steel at 800 °C and 900 °C [J]. to be submitted.
- [22] Brady M P, Yamamoto Y, Santella M L, *et al.* The Development of Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels for High-Temperature Structural Use [J]. *Journal of Metals, Minerals, and Materials Society*, 2008, 60: 12-18.
- [23] Yamamoto Y, Santella M L, Brady M P, *et al.* Effect of Alloy Additions on Phase Equilibria and Creep Resistance of Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, 40A: 1 868-1 880.
- [24] Yamamoto Y, Santella M L, Liu C T, *et al.* Evaluation of Mn Substitution for Ni in Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 524 (1-2): 176-185.

中国工程院化工、冶金与材料工程学部 2011 年新增院士名单

姓 名	工作单位	姓 名	工作单位
陈祥宝	中国航空工业集团公司北京航空材料研究院	谭天伟	北京化工大学
李言荣	电子科技大学	王海舟	中国钢研科技集团有限公司
钱旭红	华东理工大学	徐惠彬	北京航空航天大学
邱冠周	中南大学		

(本刊通讯员)