



316L钢表面Fe-Al/Al₂O₃涂层的制备及其高温氧化行为

肖来荣^{1,2}, 苏衡¹, 赵小军^{1,2}, 蔡圳阳^{1,2}, 陈伟¹, 余华丽¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 316L奥氏体不锈钢(简称316L钢)具有优良的高温力学、耐侵蚀等性能,在航空、核能等领域具有广泛应用。然而,316L钢在高温氧化环境下长期服役时,易产生开裂、剥落等缺陷而失效。采用热轧复合、退火热处理和原位氧化的方式在316L钢表面制备了Fe-Al/Al₂O₃高温抗氧化涂层,利用XRD、SEM、EDS等手段对试样的物相组成和组织形貌进行了表征,对比研究含有Fe-Al/Al₂O₃涂层的试样和316L钢的高温氧化行为。结果表明:316L钢和纯铝箔经热轧后,复合板界面的平均结合强度为54.47 N/mm²;铝/钢复合板经不同温度退火6 h后,发现750℃退火试样扩散层的厚度急剧增加,几乎占据全部铝层;选择750℃退火试样进行1 h的原位氧化,制得了Fe-Al/Al₂O₃涂层,其截面结构由表及里依次为Al₂O₃、FeAl₂、FeAl、 α -Fe(Al)和Fe;原位氧化试样和316L钢分别经900℃空气氧化72 h后,发现二者的氧化过程均符合抛物线规律,而原位氧化试样氧化质量的增加仅为316L钢的1/11,具有优良的高温抗氧化性能。

关键词: Fe-Al/Al₂O₃涂层; 热轧复合; 退火热处理; 原位氧化; 高温氧化行为

文章编号: 1004-0609(2022)-03-0823-13

中图分类号: TB31

文献标志码: A

引文格式: 肖来荣, 苏衡, 赵小军, 等. 316L钢表面Fe-Al/Al₂O₃涂层的制备及其高温氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(3): 823–835. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42199

XIAO Lai-rong, SU Heng, ZHAO Xiao-jun, et al. Preparation and its high-temperature oxidation behavior of Fe-Al/Al₂O₃ coating on 316L steel[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(3): 823–835. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42199

316L奥氏体不锈钢(简称316L钢)具有力学性能好、高温强度高、耐侵蚀性能优良等特点,在聚变反应堆、真空太阳能收集器、航空航天等领域应用广泛^[1-3]。由于316L钢经常在高温、强腐蚀、强氧化等严苛环境下长期服役,易受到侵蚀而出现开裂、剥落等缺陷,进而严重影响其高温稳定性^[4-5]。因此,需要在316L钢表面制备一层保护性

涂层,以提高使用寿命和高温稳定性。通常要求高温抗氧化涂层具有以下特征: 1) 在长期使用过程中,与基体材料结合仍然很牢固、不脱落; 2) 在高温下使用,仍能保持其力学、物理及化学性能稳定; 3) 具有一定的自我修复能力,保持涂层的完整性^[6-7]。鉴于Fe-Al/Al₂O₃涂层体系可以实现成分和组织的过渡,有效缓解316L钢基体与Al₂O₃涂层之

基金项目: 湖南省高新技术产业科技创新引领计划项目(2020GK4066, 2022GK4027); 国家自然科学基金资助项目(51901252)

收稿日期: 2021-08-14; **修订日期:** 2021-09-29

通信作者: 赵小军, 副教授, 博士; 电话: 0731-88877499; E-mail: zhaoxj@csu.edu.cn

蔡圳阳, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830864; E-mail: csuczy@csu.edu.cn

间的热失配, 并且由于 Al 原子会优先与 O 结合形成 Al_2O_3 , 当局部 Al_2O_3 涂层出现缺陷时, Al 原子能够被优先氧化从而及时修复涂层, 具备一定的自修复能力, 因此, 该涂层被认为是 316L 钢表面高温抗氧化涂层的主要选择^[8]。

Fe-Al/ Al_2O_3 复合涂层的主要制备方法包括热浸镀铝法^[9-10]、包埋渗法^[11]、金属有机气相沉积法^[12]、物理气相沉积法^[13]、电镀法^[8]等。梅海峰等^[14]采用热浸镀铝、退火热处理和氧化处理的方式, 在 316L 不锈钢表面制备了 Fe-Al/ Al_2O_3 高温抗氧化涂层, 在 1000 °C 氧化 100 h 后质量增加约 25.03 mg/ cm^2 , 仅为 316L 钢氧化质量增加的 1/8。胡立等^[8]采用电镀和原位氧化的方式, 在 21-6-9 不锈钢表面制备了 Fe-Al/ Al_2O_3 涂层, 在 980 °C、20 kPa 氧分压 (空气氧分压为 21.28 kPa) 下保温 800 min 质量增加约 0.625 mg/ cm^2 , 同时发现 Al_2O_3 会发生 γ 相至 α 相的转变, 从而影响涂层的高温稳定性。此外, 热轧法作为一种制备金属复合材料的常用方法, 原理是同种或异种金属在再结晶温度以上保温后, 利用轧机的巨大压力使金属发生塑性变形, 当两金属原子空间距离达到原子级后就会发生相互作用结合在一起^[15-19]。该方法具有工艺简单、加工成本低、界面结合牢固、无毒无害、环境友好等优点^[20-22]。尹林等^[16]采用热轧法, 在 450 °C 保温 30 min 制备了 AA3003 铝合金和 SUS304 钢的复合板, 经 T 型剥离试验检测, 复合板的界面结合强度达到 40 N/ mm^2 。赵阳等^[17]采用多道次、小压下率热轧法制备了 Q235 钢和 1050 铝的复合板, 发现与单道次大压下率相比, 增加轧制道次后, 复合板的结合强度增加不明显, 并且界面处存在大量空隙等缺陷。采用热轧法制备铝合金、不锈钢等合金复合板材的研究比较多, 而有关采用热轧复合、退火热处理和原位氧化的方式制备 Fe-Al/ Al_2O_3 高温抗氧化涂层的研究鲜见报道。

因此, 本文作者选用 316L 奥氏体不锈钢板和纯铝箔为原材料, 经热轧复合、退火热处理和原位氧化处理后, 制备出 Fe-Al/ Al_2O_3 复合涂层, 结合 XRD、SEM、EDS 等手段表征复合涂层的物相组成和组织形貌, 并对比研究该涂层与 316L 钢的高温氧化行为。

1 实验

1.1 实验材料

选用 316L 奥氏体不锈钢作为基体, 尺寸规格为 100 mm×50 mm×4.5 mm, 名义成分见表 1; 纯铝箔 (纯度>99.9%) 作为涂层材料, 尺寸规格为 100 mm×50 mm×0.5 mm。

表 1 316L 奥氏体不锈钢的名义成分

Table 1 Nominal composition of 316L austenitic stainless steel (mass fraction, %)

| C | Mn | Cr | Ni | Mo | Fe |
|-------|-------|-------|-------|-----|------|
| ≤0.03 | ≤2.00 | 16-18 | 10-14 | 2-3 | Bal. |

1.2 涂层材料的制备

Fe-Al/ Al_2O_3 涂层的制备步骤主要由表面预处理、热轧、退火热处理和原位氧化组成。首先, 对 316L 钢进行打磨、丙酮清洗等预处理, 纯铝箔仅采用丙酮清洗, 以除去材料表面的杂质、污垢和氧化膜; 然后, 按 Al/316L 钢/Al 的“三明治”结构进行组坯。接着, 组坯经 450 °C 真空保温 15 min 后, 迅速置于同步双辊轧机中进行一道次轧制, 其轧制力和压下率分别为 980 kN 和 50%。然后, 采用线切割将试样加工为 50 mm×20 mm×2.75 mm 的复合板, 再将复合板置于箱式坩埚电炉进行退火处理 6 h, 其退火温度分别为 550 °C、650 °C、750 °C, 以消除轧制后的加工硬化并提高复合板的界面结合强度。最后, 将复合板经过表面处理后, 置于管式气氛炉中, 炉内气氛为氮氧混合气体 (95% N_2 、5% O_2 , 流速为 45 mL/s), 保持低的氧浓度有助于 Al 的选择性氧化, 试样经 900 °C 原位氧化 1 h 后, 制得了 Fe-Al/ Al_2O_3 涂层材料。

1.3 高温氧化测试

采用氧化质量增加法研究金属及其表面复合涂层的高温氧化行为, 并绘制两者的氧化动力学曲线^[23]和氧化速率常数 K_p 曲线^[24]。将原位氧化试样和 316L 钢分别在 900 °C 大气环境中氧化 72 h, 每隔 6 h 进行称量, 以单位面积氧化质量增加为纵坐标、氧化时间为横坐标绘制氧化动力学曲线, 并以单位面积氧化质量增加的平方为纵坐标、氧化时间为横

坐标线性拟合绘制氧化速率常数 K_p 曲线, 研究二者的高温氧化行为。由于试样侧面裸露, 故实际氧化质量增加测试结果会比全包覆试样偏大, 但由于试样的边缘面积相对较小, 且两种材料的边缘面积相当, 因此二者的氧化质量增加结果仍能有效反映出其高温条件下的氧化行为。

1.4 组织结构表征与性能分析

采用扫描电镜(SEM, Sirion200 型场发射扫描电镜)和配备的EDS能谱仪分析试样热轧和退火热处理后的界面结合状况和Fe-Al金属间化合物的生长状况, 以及原位氧化后的界面结构和表面形貌。采用X射线衍射(XRD, D/Max2500VB 型X射线衍射仪)分析试样在退火和氧化后的物相组成。其中, 为了去掉退火试样表面多余的铝层以及采用XRD分析该试样各层的物相组成, 需根据从试样截面测定的各层实际厚度, 对退火试样进行逐层磨抛处理。

采用黏结拉伸法并参照GB/T 8642—2002, 测试热轧后的铝/钢复合板的结合性能。先沿平行复合板表面的方向取直径15 mm的试样, 使用FM1000胶将试样与模具上下端粘连, 使用夹具将两端固定后, 放入干燥箱120 ℃保温10 h后取出, 使用力学试验机(MTS Landmark 型)进行结合强度测试, 加载速率为0.4 mm/min, 取同组3个样品作为平行试样, 根据式(1), 计算热轧复合板的界面结合强度, 取其平均值为有效值。

$$R_H = F_m / S \quad (1)$$

式中: R_H 是抗拉结合强度(N/mm²); F_m 是最大载荷(N); S 是实际断裂面的面积(mm²)。

2 结果和讨论

2.1 热轧复合及退火热处理后的界面结合状况及物相组成

图1所示为铝/钢复合板界面经热轧后再经不同温度退火6 h后截面的XRD谱。由图1可见, 热轧后的铝/钢复合板截面主要含有Fe、Al两种物相的衍射峰。经550 ℃退火6 h后, 由于Fe、Al原子扩散及二者的化合反应, 界面出现了Fe₂Al₅和FeAl₃两种富铝相。随着退火温度升至650 ℃, 界面出现了贫铝相FeAl, 该相的产生主要是由于较高的退火

温度及热轧时的变形储能为FeAl的生长提供了足够的生长激活能。当温度升至750 ℃时, 界面的相组成未发生变化, 而Al原子的衍射峰急剧减少, 这主要源于高温下原子扩散速率明显加快, 大量的Al原子向Fe-Al金属间化合物转变, 导致其含量急剧减少。

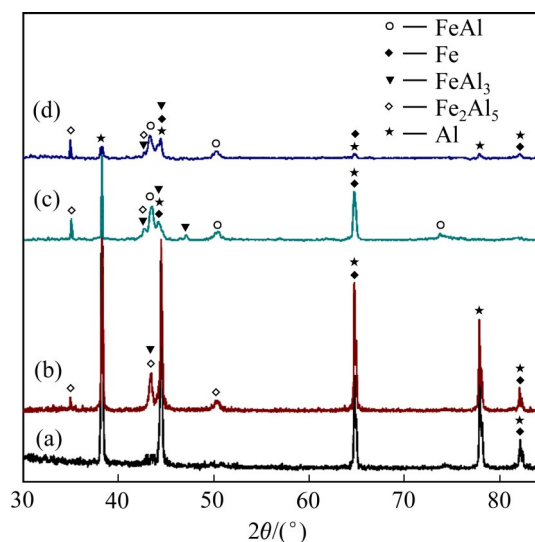


图1 铝/钢复合板经不同温度下退火6 h后的截面XRD谱

Fig. 1 Cross-sectional XRD patterns of interface of Al/steel composite sheet after annealing under different temperatures for 6 h: (a) Unannealed; (b) 550 ℃; (c) 650 ℃; (d) 750 ℃

图2所示为铝/钢复合板界面经热轧及不同温度退火6 h后的界面结合状况和结构组成。由图2中可以发现, 铝/钢复合板经退火后界面出现了明显的扩散层, 随着退火温度的升高, 界面更加均匀、平整, 扩散层的层数增加, 厚度增大。图2(a)显示热轧后的铝/钢复合板界面相对不平整, 热轧变形过程使得界面处少量凸起的不锈钢嵌入较软的铝层中, 并与铝层发生绞结, 使得两种金属间出现牢固的机械啮合。

表2所示为图2(a)~(d)中各点的EDS能谱。点1和点2处Fe元素的含量均明显低于Al元素, 但并非为纯铝相, 这表明界面间由于Fe、Al原子间互扩散, 生成了少量的Fe-Al金属间化合物, 产生了一定程度的冶金结合, 点2处Fe、Al的摩尔比接近1:3, 推测该相为FeAl₃。在热轧过程中, 铝钢板热轧复合的变形过程主要包括以下三部分^[16, 22]: 1) 铝层优先与轧辊接触, 并发生塑性变形, 铝层随后与

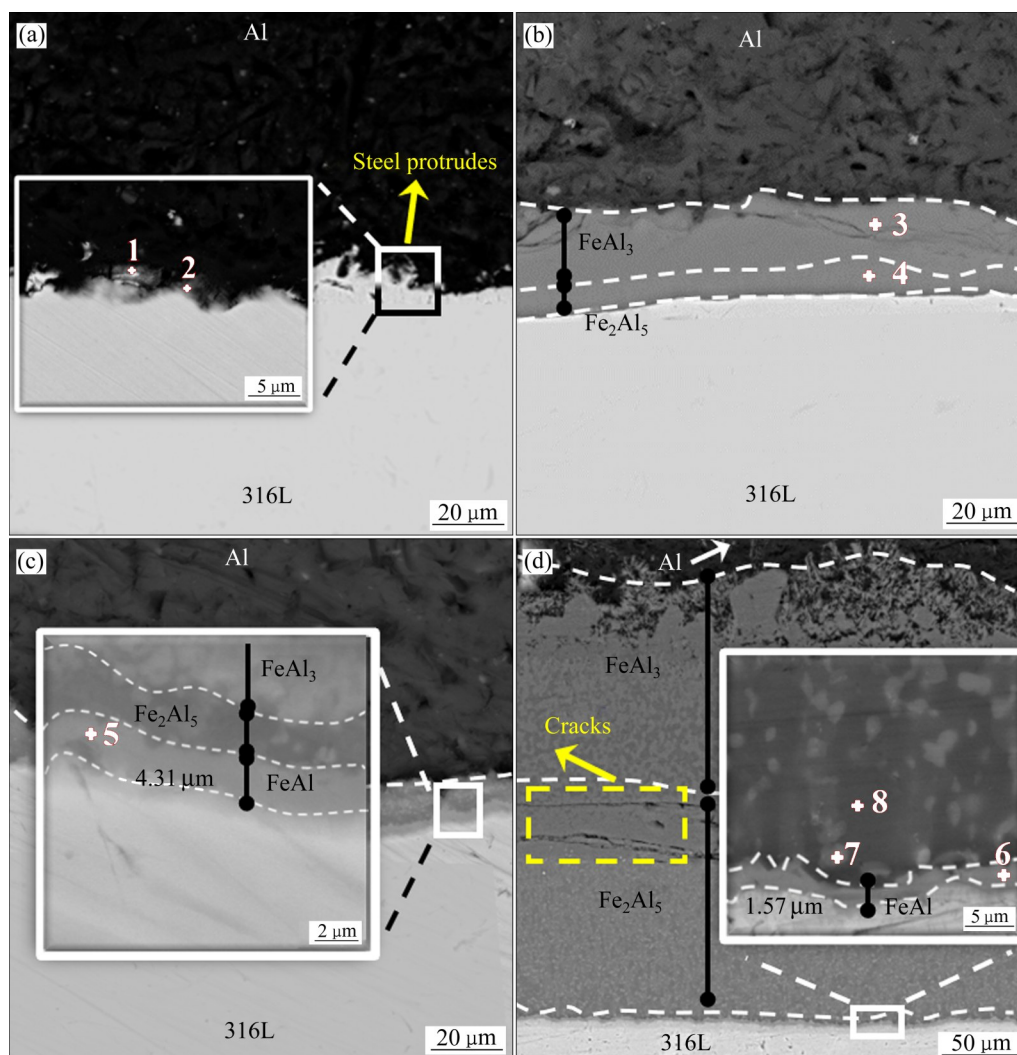


图2 铝/钢复合板经不同温度退火6 h后的SEM像

Fig. 2 SEM images of Al/steel composite sheet after annealing at different temperatures for 6 h: (a) Unannealed; (b) 550 °C; (c) 650 °C; (d) 750 °C

钢层接触，钢层表面受到通过铝层施加的压应力并发生弹性变形；2) 随着铝层的变形不断增大，钢层受到的压应力也随之增大并产生塑性变形，随后钢层开始与铝层发生物理结合；3) 两金属层之间发生充分的机械啮合，由于热轧的压下率一般较大且温度较高，Fe、Al发生了一定程度的互扩散，故出现了少量的冶金结合。

采用黏结拉伸法测试了铝/钢热轧复合板的界面结合强度，图3所示为断口形貌的SEM像和EDS面扫描。图3(a)显示断面存在一定量的颗粒物，属于晶间断裂特征，EDS分析结果显示点1、2处的成分主要为Al元素。此外，从图3(d)可以看出，断裂面主要是Fe元素，仅有极少量的Al元素存在，O元素信号表明热轧过程中界面处发生了少量氧

表2 图2(a)~(d)中各点的EDS能谱

Table 2 EDS results of each point in Figs. 2 (a)–(d)

| Point No. | x/% | | Phase |
|-----------|-------|-------|---------------------------------|
| | Fe | Al | |
| 1 | 13.55 | 86.45 | – |
| 2 | 20.51 | 79.49 | FeAl ₃ |
| 3 | 22.45 | 77.55 | FeAl ₃ |
| 4 | 28.40 | 71.60 | Fe ₂ Al ₅ |
| 5 | 51.59 | 48.41 | FeAl |
| 6 | 55.63 | 46.37 | FeAl |
| 7 | 44.41 | 55.59 | FeAl |
| 8 | 28.28 | 71.72 | Fe ₂ Al ₅ |

化，这说明断裂部位主要发生在铝层与钢层的结合界面处，而且在黏结拉伸测试时，整个铝层几乎完

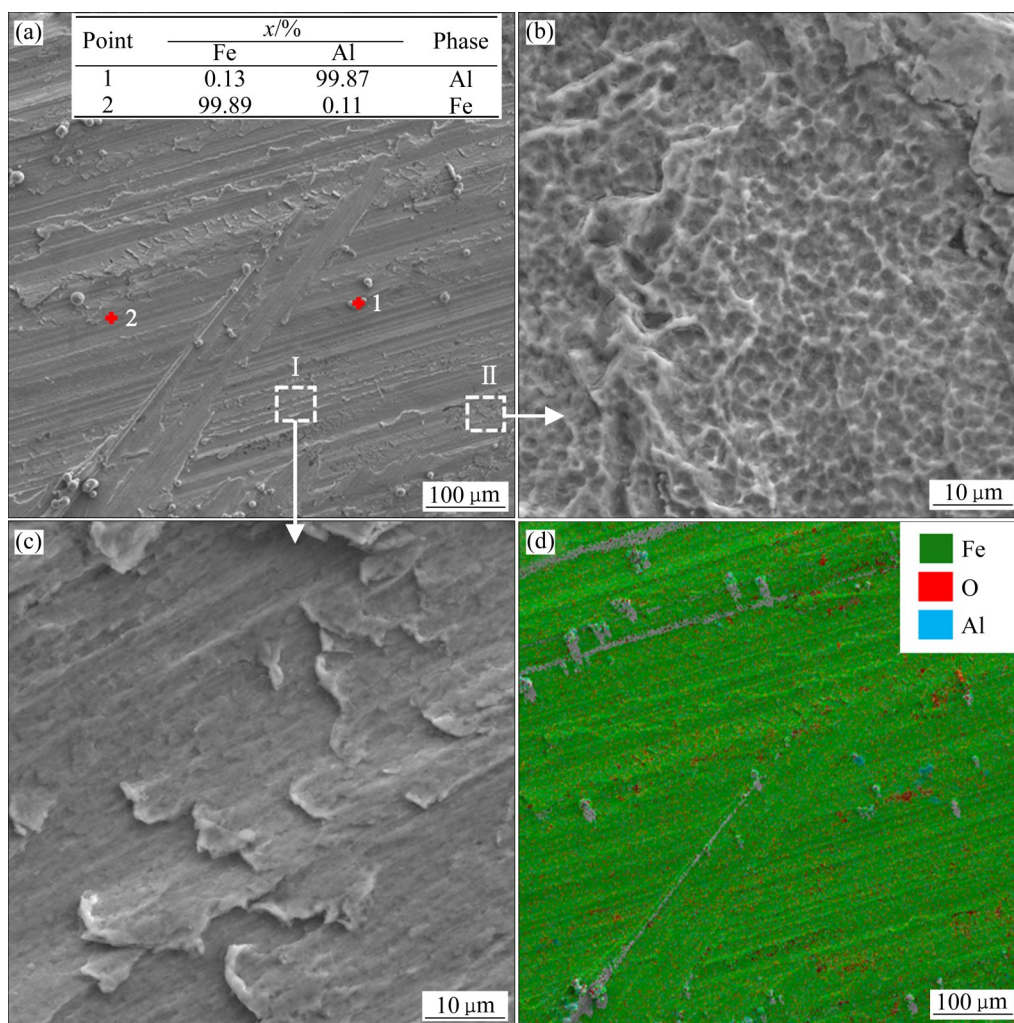


图3 铝/钢复合板的拉伸断口形貌及EDS面扫描结果

Fig. 3 Fracture morphologies and EDS surface scan results of Al/steel composite plate after bonded tensile testing: (a), (b), (c) Fracture morphologies; (d) EDS surface scan results in Fig. 3(a)

全脱落, 故所得测试数据即为该复合板的界面结合强度。该端口主要包含两种断裂形貌。由图3(c)可以看出, I区断裂面呈台阶状, 并显示出河流状形貌, 此为典型的脆性断裂特征。由图3(b)可见, II区存在撕裂棱及韧窝等结构, 符合韧性断裂的特征。这说明异种金属材料热轧复合时的界面结合具有一定的复杂性。

表3所示为热轧后的铝/钢复合板的界面结合强度测试结果。由表3中可得, 铝/钢复合板的界面平均结合强度为 54.47 N/mm^2 。焦宏等^[20]经 300°C 保温 30 min 后, 一道次热轧得到了将 Q235 钢和 5083 铝的复合板, 其界面结合强度约 21.3 N/mm^2 。这可能是由于保温温度较低会使得铝和钢在热轧后的界面结合强度相对较低。尹林^[16]报道的结果发现, 随

表3 铝/钢热轧复合板的界面结合强度

Table 3 Interfacial bond strength of Al/steel hot rolled composite sheet

| Specimen No. | Bond strength/($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$) |
|---------------|---|
| 1 | 54.70 |
| 2 | 55.20 |
| 3 | 53.50 |
| Average value | 54.47 |

着保温温度的升高, 热轧后的铝/钢复合板的界面结合强度会明显提高, 但过高的保温温度不利于铝和钢之间的协调变形。

从图2(b)可以看出, 铝/钢复合板经 550°C 退火后, 界面出现了衬度相近的两层扩散层。此外, 界面变得更加平整, 冶金结合程度加深。为了准确地

表明界面出现了稳定的Fe-Al相,检测了铝/钢复合板经不同温度退火6 h后的EDS线扫描,其结果如图4所示。随着与基体的距离的增加,Al元素含量逐渐减少,而Fe元素含量逐渐增加,曲线的“平台”特征表明界面出现了稳定的Fe-Al相。点3处Fe、Al摩尔比接近1:3,点4处Fe、Al摩尔比接近2:5,结合图1(b)认为二者分别为 FeAl_3 和 Fe_2Al_5 ,由于这两种富铝相的元素含量相差不大,故在SEM像中的衬度较为接近。由图2(c)可见,随着退火温度提高至 $650\text{ }^\circ\text{C}$, Fe_2Al_5 层与钢层之间出现了约 $4.31\text{ }\mu\text{m}$ 的分层,点5处Fe、Al摩尔比约为1:1,结合图1(c)的XRD分析结果判定该相是FeAl。 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 退火界面的物相组成与SPRINGER等^[25]报道的结果相吻合。由图2(d)发现,铝/钢复合板经 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后,扩散层厚度急剧增加,Al层几乎完全被扩散层占据,仅在白色箭头位置仍有少量存在,其标尺也相应发生了变化。一方面,当铝/钢

复合板在铝的熔点($660\text{ }^\circ\text{C}$)以上退火时,部分Al层会短时间内表现为液态,Fe原子在固态铝中的溶解度为 0.02% ,而在液态铝中的溶解度达 44% ^[26];另一方面,Fe原子的高温扩散速率会显著增大,一旦界面出现富铝的液相,Fe原子便可快速地向液相及其深处扩散,并与Al原子迅速反应生成熔点较高的Fe-Al金属间化合物,使得液相迅速凝结成固体化合物,从而使界面扩散层厚度急剧增加^[26-28]。此外,在扩散层中存在少量横向裂纹,这主要是由不同相之间热膨胀系数差异产生的热应力导致。扩散层主要由 FeAl_3 和 Fe_2Al_5 两种富铝相占据,点6处Fe、Al摩尔比为1:1,该相仍为FeAl,其厚度下降为 $1.57\text{ }\mu\text{m}$ 。这是由于 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 退火时,Fe原子向液态Al层扩散的扩散系数显著高于Al原子向固态Fe层扩散的扩散系数^[29],且在相同时间内,Fe原子向Al层扩散的深度也进一步增加,此时扩散层主要为 FeAl_3 和 Fe_2Al_5 两种富铝相,而FeAl的占比则随之

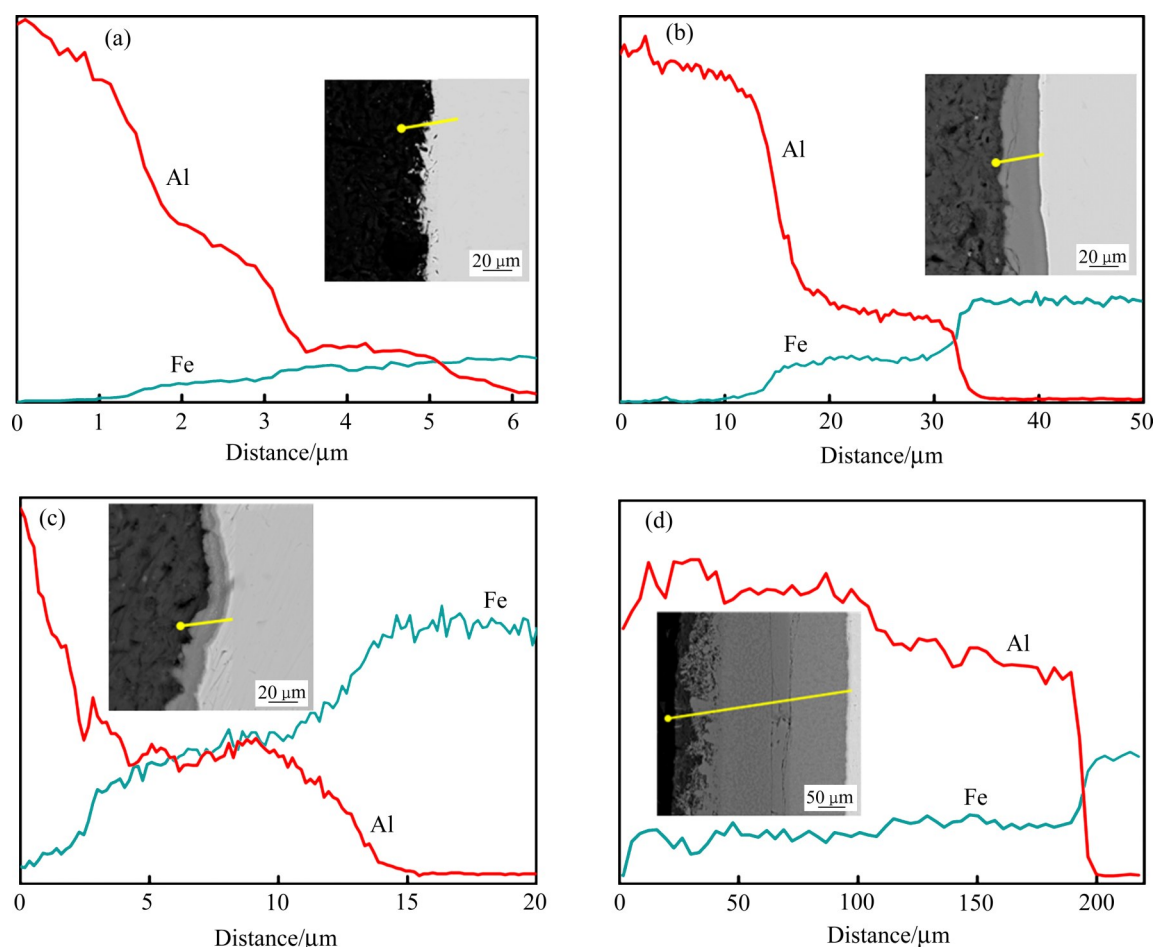


图4 铝/钢复合板经不同温度下退火6 h后的EDS线扫描结果

Fig. 4 EDS line scan results of Al/steel composite sheet after annealing at different temperatures for 6 h: (a) Unannealed; (b) $550\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $650\text{ }^\circ\text{C}$; (d) $750\text{ }^\circ\text{C}$

减少。图2(d)中的放大部位出现了明显的浅色相和深色相, 浅色区域点7处Fe含量较高, 该相为FeAl, 而深色部分的Fe含量较低, 该相为Fe₂Al₃。这主要源于750℃退火时, 固态Fe原子向液态Al层内部扩散并迅速反应生成熔点较高的Fe-Al金属间化合物, 使得液相迅速凝结^[26], 进而会导致Fe元素分布不均匀, 最终出现浅色相和深色相的情况。

2.2 Fe-Al/Al₂O₃涂层的组织结构分析

鉴于Fe-Al/Al₂O₃涂层是通过Fe-Al金属间化合物的表面原位氧化得到, 故仅选择750℃、6h退火热处理的试样进行原位氧化。图5所示为试样经900℃原位氧化1h后的表面形貌和元素分布。试样经氧化后, 表面出现了一定量的氧化物颗粒和少

许的凹坑, 这是由氧化不均匀导致。EDS面扫描显示了O、Al、Fe的元素分布, 点1处Fe、Al、O摩尔比接近1:5.6:5.5, 表明氧化层成分可能为Al₂O₃和少量的FeO_x。图6所示为试样经900℃原位氧化1h后表面的XRD谱。图6中出现了较强的Al₂O₃衍射峰, 未发现明显的FeO_x衍射峰的存在, 这说明试样表面主要发生了Al的选择性氧化^[30], 生成了一定厚度的Al₂O₃层。

试样经900℃原位氧化1h后的截面形貌结构如图7所示。图中白色实线处为Al₂O₃层, 其厚度比较薄, 约为1.05μm, 这是由于在氧化过程中, 随着表面Al₂O₃层的不断生成, 这种相对致密的氧化层会减缓氧化过程的进行, 使得氧化过程越来越难以发生, 使得其厚度一般较薄, 这与常华等^[7]、YIN等^[13]报道的Fe-Al/Al₂O₃涂层的厚度相符合。界

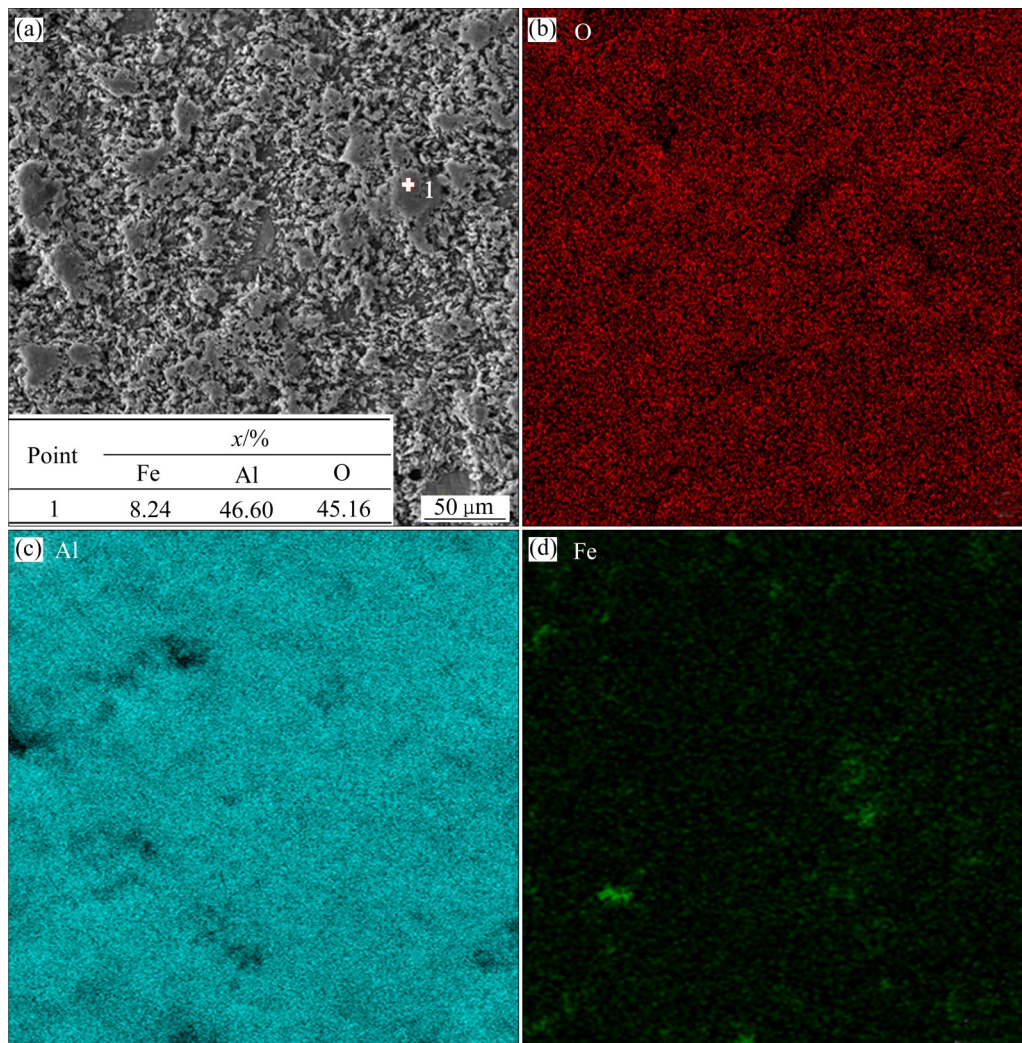


图5 试样经900℃原位氧化1h后的SEM像及EDS面扫描结果

Fig. 5 SEM images and EDS face scan results of in-situ oxidation specimen at 900℃ for 1 h: (a) Surface morphology and spectrum of point 1; (b) O; (c) Al; (d) Fe

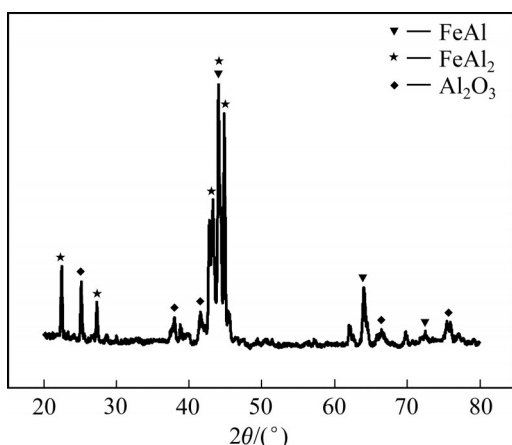


图6 900 °C原位氧化1 h的试样表面的XRD谱

Fig. 6 Surface XRD pattern of in-situ oxidation specimen at 900 °C for 1 h

面的扩散层呈现出4层结构, 靠近表层区域存在少量的裂纹和孔洞, 裂纹相比于750 °C退火显著减少, 这主要是由于高温使原子间的互扩散速率提高, 使得热处理时产生的横向裂纹逐渐愈合, 孔洞主要是由Fe、Al原子扩散速率不同导致的柯肯达尔现象产生。表4所示为图7中各点的EDS能谱。点1处Fe、Al摩尔比接近1:2, 结合图6认为该相是 FeAl_2 , 该相的产生源于原位氧化过程中, 表面富铝相 FeAl_3 和 Fe_2Al_3 的Al原子会优先氧化, 失去Al原子后会向贫铝相 FeAl_2 或 FeAl 转变; 点2与点1、点3处的元素含量均较为接近, 推测点2所在层主要为 FeAl_2 及少量的 FeAl , 这两种贫铝相的混合使得该层与上下两层的衬度相似; 点3对应于 FeAl , 且相较于750 °C退火, 厚度明显增加, 这与Fe、Al原子在高温下的充分扩散有关; 点4处Al元素含量较低, 仅为9.90%, 无法形成金属间化合物, 只能形成 $\alpha\text{-Fe(Al)}$ 固溶体。因此, 试样经900 °C原位氧化1 h后的截面结构由表及里依次为 Al_2O_3 、 FeAl_2 、 FeAl 、 $\alpha\text{-Fe(Al)}$ 和Fe。

2.3 Fe-Al/ Al_2O_3 涂层的高温氧化行为分析

图8所示为316L钢和原位氧化试样分别经900 °C氧化72 h后的表面形貌。二者对比后可以看出, 316L钢表面部分区域由于出现了大面积的氧化层开裂和脱落现象, 使得表面存在大量的凹坑和孔洞, 进而有失效的趋势。原位氧化试样表面氧化损伤程度较轻, 存在少量裂纹, 氧化层的致密度相

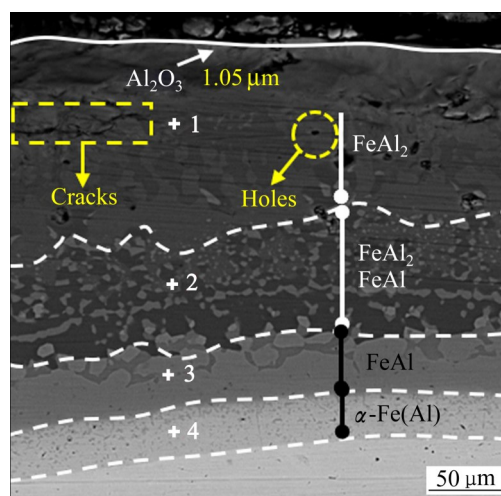


图7 试样经900 °C原位氧化1 h后的截面SEM像和EDS谱

Fig. 7 Cross-sectional SEM image and EDS energy spectra of in-situ oxidation specimen at 900 °C for 1 h

表4 图7各点的EDS能谱结果

Table 4 EDS spectra results of each point in Fig. 7

| Point No. | x/% | | Phase |
|-----------|-------|-------|---------------------------------|
| | Fe | Al | |
| 1 | 31.82 | 67.90 | FeAl_2 |
| 2 | 38.10 | 60.82 | FeAl_2 , FeAl |
| 3 | 49.14 | 50.01 | FeAl |
| 4 | 89.94 | 9.90 | $\alpha\text{-Fe(Al)}$ |

较于原始氧化层明显提高, 部分区域呈现出丘陵状。

316L钢和原位氧化试样分别经900 °C氧化72 h后的截面形貌如图9所示。由图9(a)可见, 316L钢表面形成了一定厚度的氧化层, 结构比较疏松, 存在大量气孔及裂纹, 不能有效抑制316L钢的进一步氧化。图10所示为316L钢和原位氧化试样分别经900 °C氧化72 h后的XRD谱。如图10(a)所示, 316L钢表面氧化层主要由 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 构成, 根据Ellingham-Richardson氧势图^[8], 钢表面首先会被氧化为FeO, 随后FeO会转变为 Fe_3O_4 , 随着氧化过程的进行, Fe_3O_4 会向 Fe_2O_3 转变^[31]。此外, 氧化层与基体间呈现出犬牙交错状结构, 靠近基体处产生了大量的横向裂纹, 该裂纹主要源于物相间的热膨胀系数差异, 并有向基体内部扩展的趋势, 因此将导致基体不断开裂, 进而失效。这表明经900 °C氧化72 h后, 316L钢受到的氧化侵蚀较为严重。

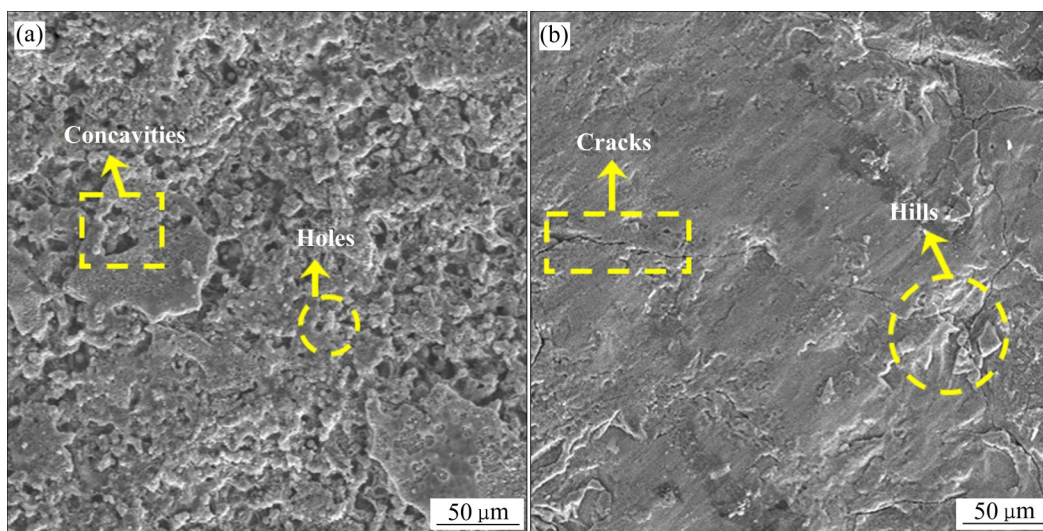


图8 不同试样经 900 °C 氧化 72 h 的 SEM 截面形貌

Fig. 8 SEM cross-sectional morphologies of different specimens oxidized at 900 °C for 72 h: (a) 316 steel; (b) In-situ oxidation specimen

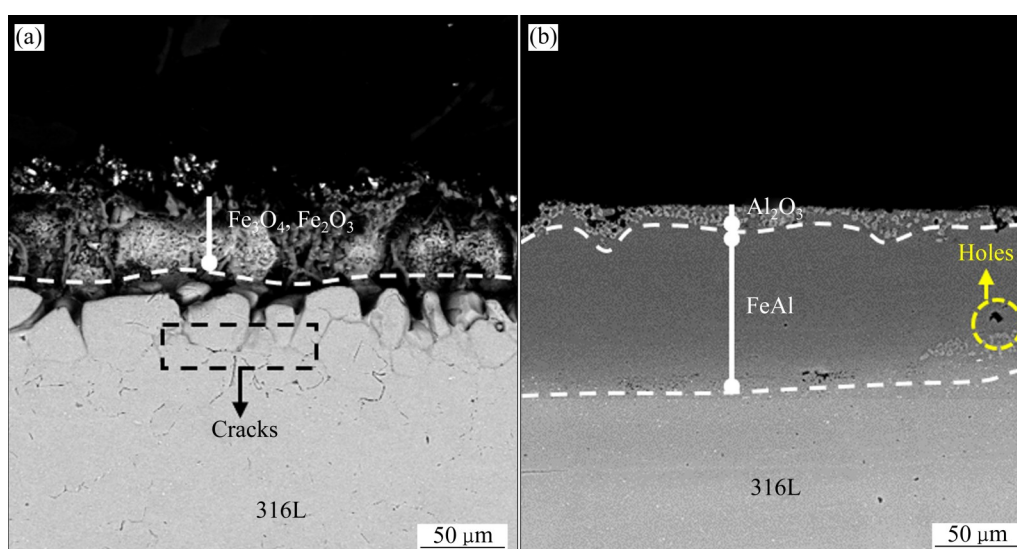


图9 不同经试样 900 °C 氧化 72 h 的 SEM 截面形貌

Fig. 9 SEM surface morphologies of different specimens oxidized at 900 °C for 72 h: (a) 316 steel; (b) In-situ oxidation specimen

图 9(b) 中的原位氧化试样的表面氧化层主要由 Al₂O₃ 和 FeAl 组成, Al₂O₃ 层的连续性与致密度较高, FeAl 层存在少量孔洞。在氧化过程中, 原始的 Al₂O₃ 层能在一定程度上阻碍 O²⁻ 向内部渗透, 而渗透进内部的 O²⁻ 会优先选择性氧化 FeAl₂ 中的 Al 原子, 从而不断生成新的 Al₂O₃ 层, 同时 FeAl₂ 失去了 Al 原子并向 FeAl 转变。此外, 新生成的 Al₂O₃ 还具有修复作用, 能有效提高材料的抗氧化性能。

图 11 所示为 316L 钢和原位氧化试样分别经 900 °C 氧化 72 h 的氧化动力学曲线。316L 钢经

900 °C 氧化 72 h 质量增加约 21.32 mg/cm², 平均质量增加速率约 0.296 mg/(cm²·h), 氧化动力学曲线总体呈上升趋势。原位氧化试样经 900 °C 氧化 72 h 质量增加约 2.05 mg/cm², 仅为 316L 钢的 1/11, 平均质量增加速率约 0.028 mg/(cm²·h), 在氧化初期, 氧化质量增加相对较为明显, 随着氧化过程的进行, 曲线上升较慢, 直至趋于水平。

以图 11 中氧化质量增加的平方为纵坐标, 以氧化时间为横坐标, 得到了 316L 钢和原位氧化试样经 900 °C 氧化 72 h 的氧化速率常数 K_p 曲线, 如图

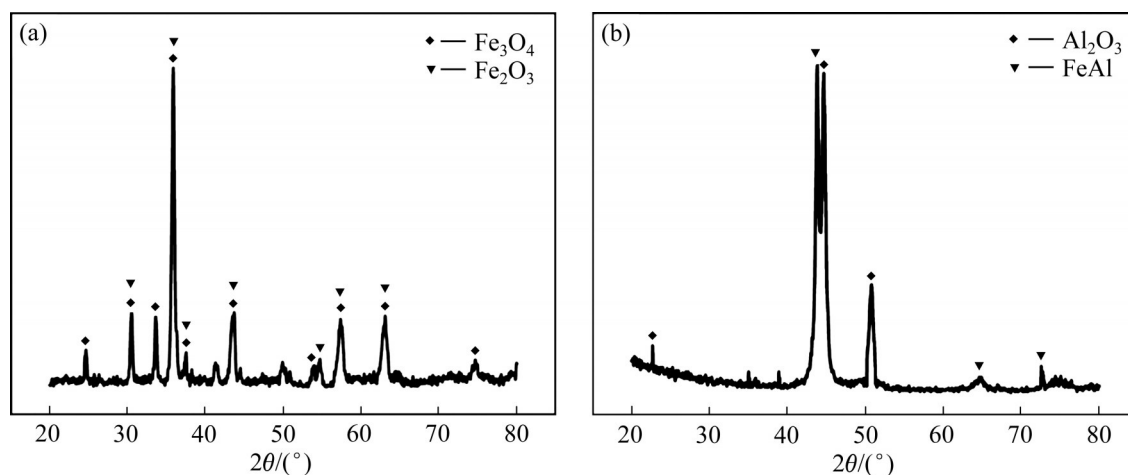


图10 不同试样900 °C氧化72 h的表面XRD谱

Fig. 10 Surface XRD patterns of different specimens oxidized at 900 °C for 72 h: (a) 316L steel; (b) In-situ oxidation specimen

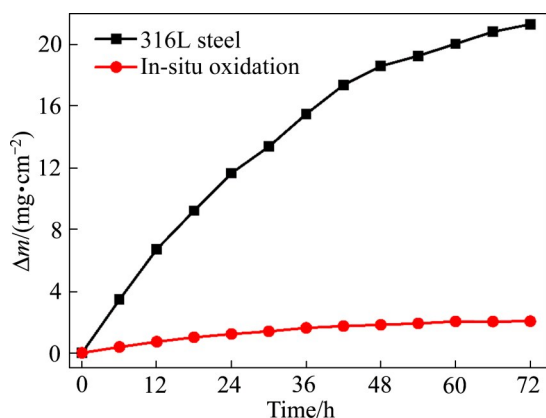


图11 原位氧化试样在900 °C氧化72 h的氧化动力学曲线

Fig. 11 Oxidation kinetic curves of in-situ oxidation specimens at 900 °C for 72 h

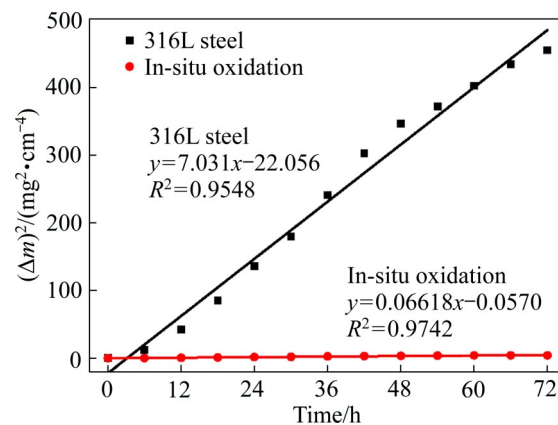


图12 不同试样在900 °C氧化72 h的氧化速率常数 K_p 曲线

Fig. 12 Oxidation rate constant K_p curves of different specimens oxidized at 900 °C for 72 h

12所示。由图12可见, 316L钢和原位氧化试样的 K_p 曲线均近似为一条直线, 这表明二者氧化过程均符合抛物线规律。316L钢的 K_p 曲线斜率仅为 $7.031 \text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$, 远高于原位氧化试样的 $0.06618 \text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$, 说明原位氧化试样的氧化质量增加速率显著降低。二者的氧化过程均满足单一的氧化机理, 即 O^{2-} 通过氧化层的迁移和扩散速度决定了材料的氧化质量增加速率^[23-24]。在氧化初期, 316L钢表面不断生成 FeO_x 层, 疏松的氧化层无法有效保护基体, 氧化质量增加较快, 随着氧化层厚度的不断增加, 会在一定程度上减缓 O^{2-} 向基体内部扩散, 使得氧化速率稍有下降, 但该阶段氧化质量增加仍然较大。对于原位氧化试样, 由于该试样表面

初始的 Al_2O_3 层相对致密且稳定, 从而能够有效阻止 O^{2-} 向内部渗透, 使得其氧化质量增加十分缓慢, 再加上 $\text{Fe-Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层具有自愈合效应, 即使局部氧化膜出现破损, 也不会产生较大的氧化质量增加。随着新的 Al_2O_3 层不断生成, 表面氧化层的厚度和致密度不断提高, 使得 O^{2-} 向内渗透愈发困难, 直至无法向内渗透, 氧化过程趋于停滞, 使得氧化动力学曲线在54~72 h几乎趋于水平, 氧化质量增加更加不明显。

上述结果表明, $\text{Fe-Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层在900 °C高温下可以有效保护316L钢基体, 具有优良的高温抗氧化性能。

3 结论

1) 316L 钢板和纯铝箔经热轧后, 复合板界面的平均结合强度为 54.47 N/mm², 结合性能良好。铝/钢复合板经 550 °C 退火 6 h 后, 界面生成了 FeAl₃ 和 Fe₂Al₅ 两种富铝相, 650 °C 的退火界面出现了贫铝相 FeAl, 当退火热处理温度达到 750 °C 时, 扩散层厚度急剧增加, Al 层几乎全被 Fe-Al 金属间化合物占据。

2) 试样经原位氧化 1 h 后, 制得了 Fe-Al/Al₂O₃ 涂层, 富铝相 FeAl₃ 和 Fe₂Al₅ 转变为贫铝相 FeAl 和 FeAl₂, 截面结构由表及里依次为 Al₂O₃、FeAl₂、FeAl、 α -Fe(Al) 和 Fe。

3) 原位氧化试样和 316L 钢在 900 °C 氧化 72 h 后, 原位氧化试样的氧化质量增加仅为 316L 钢的 1/11; 二者的氧化过程均符合抛物线规律, 而原位氧化试样的 K_p 曲线斜率仅为 0.06618 mg²/(cm⁴·h), 远低于 316L 钢的 7.031 mg²/(cm⁴·h), 氧化质量增加速率显著降低。

REFERENCES

- [1] HUANG Jun, XIE Hao, LUO Lai-ma, et al. Preparation and properties of FeAl/Al₂O₃ composite tritium permeation barrier coating on surface of 316L stainless steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 383: 125283.
- [2] HE Ling-feng, HAWKINS L, YANG Jing-fan, et al. Advanced characterization of additively manufactured 316L stainless steel for nuclear applications[J]. Microscopy and Microanalysis, 2021, 27(S1): 2160-2161.
- [3] MOSKVIN V A, ASTAFUROVA E G, RAMAZANOV, et al. The grain size-dependent control of the phase composition in ion-plasma treated 316L stainless steel[J]. Materials Science and Engineering A, 2021, 823: 141777.
- [4] ZHAO Cui-ling, BAI Yu-chao, ZHANG Yu, et al. Influence of scanning strategy and building direction on microstructure and corrosion behavior of selective laser melted 316L stainless steel[J]. Materials & Design, 2021, 209: 109999.
- [5] LEE B, CHEN Jun-jie, MENG Shu, et al. Characterization of oxide layers formed on type 316 stainless steel exposed to the simulated PWR primary water environment with varying dissolved hydrogen and zinc concentrations[J]. Journal of Nuclear Materials, 2021, 556: 153193.
- [6] 蔡圳阳, 沈鸿泰, 刘赛男, 等. 难熔金属合金及其高温抗氧化涂层研究现状与展望[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(9): 1991-2010.
CAI Zhen-yang, SHEN Hong-tai, LIU Sai-nan, et al. Review and prospect of refractory metal alloys and high temperature oxidation resistance coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(9): 1991-2010.
- [7] 常 华. 316L 不锈钢表面氧化铝梯度涂层制备工艺及机理研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2007. CHANG Hua. Research on preparation and mechanism of Al₂O₃ gradient coating on 316L stainless steel substrate[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2007.
- [8] 胡 立. Fe-Al 涂层表面 Al₂O₃ 膜制备及氧化行为研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2019.
HU Li. Preparation and oxidation behavior of Al₂O₃ films on Fe-Al layer surfaces[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2019.
- [9] KAINUMA S, YANG Mu-ye, GAO Yang, et al. Long-term deterioration mechanism of hot-dip aluminum coating exposed to a coastal-atmospheric environment[J]. Construction and Building Materials, 2021, 280: 122516.
- [10] 李 欣, 李慧荣, 马 涛, 等. 钢材表面热浸镀铝的研究进展[J]. 热加工工艺, 2019, 48(8): 19-22.
LI Xin, LI Hui-rong, MA Tao, et al. Research progress of hot dip aluminum on steel surface[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(8): 19-22.
- [11] LUO Lai-ma, LIU Yu-lan, LIU Dong-guang, et al. Preparation technologies and performance studies of tritium permeation barriers for future nuclear fusion reactors[J]. Surface & Coatings Technology, 2020, 403: 126301.
- [12] ZHANG Wei, ZHU Chang-da, YANG Jian, et al. Chemical compatibility between the α -Al₂O₃ tritium permeation barrier and Li₄SiO₄ tritium breeder[J]. Surface & Coatings Technology, 2021, 410: 126960.
- [13] YIN Ran, HU Lu-lu, TANG Jun, et al. In-situ oxidation of aluminized stainless-steel to form alumina as tritium permeation barrier coating[J]. Fusion Engineering and Design, 2021, 163: 112154.
- [14] 梅海峰, 冯志文, 刘 亚, 等. 热浸镀铝 316 不锈钢表面组织和抗高温氧化性的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2021, 44(5): 33-37.
MEI Hai-feng, FENG Zhi-wen, LIU Ya, et al. Effect of hot-dip aluminizing on surface microstructure and high temperature oxidation resistance of 316L stainless steel[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2021, 44(5): 33-37.
- [15] 徐圣航, 周承商, 刘 咏. 金属-金属层状结构复合材料研究

- 进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(6): 1125–1142.
- XU Sheng-dong, ZHOU Cheng-shang, LIU Yong. Research progress in metal-metal laminated structural composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(6): 1125–1142.
- [16] 尹林. 铝合金/不锈钢轧制复合工艺及界面反应研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- YIN Lin. Research on aluminum alloy/stainless steel rolling compound technology and interface reaction[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [17] 赵阳. 预制层对厚规格钢/铝热轧复合板界面与性能影响研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2019.
- ZHAO Yang. Research on influence of preformed layer on interface and properties of hot rolling thick steel/aluminum clad plate[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2019.
- [18] KRYMSKIY S, SITDIKOV O, AVTOKRATOVA E, et al. 2024 aluminum alloy ultrahigh-strength sheet due to two-level nanostructuring under cryorolling and heat treatment[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(1): 14–26.
- [19] 肖宏, 许朋朋, 祁梓宸, 等. 感应加热异温轧制制备钢/铝复合板[J]. 金属学报, 2020, 56(2): 231–239.
- XIAO Hong, XU Peng-peng, QI Zi-chen, et al. Preparation of steel/aluminum laminated composites by differential temperature rolling with induction heating[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 56(2): 231–239.
- [20] 焦宏, 张敏, 闫中建. 两道次热轧法制备钢/铝复合板的结合性能研究[J]. 新技术新工艺, 2015(8): 95–97.
- JIAO Hong, ZHANG Min, YAN Zhong-jian. Study on binding property of steel/aluminum laminated sheets fabricated by two-pass hot rolling[J]. New Technology & New Process, 2015(8): 95–97.
- [21] ZANCHETTA D, SILVA D, SORDI, et al. Effect of asymmetric rolling under high friction coefficient on recrystallization texture and plastic anisotropy of AA1050 alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(11): 2262–2272.
- [22] 王春阳, 姜雁斌, 谢建新, 等. 嵌入式铝/钢带材轧制复合铝层和钢层厚度的变化规律[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(4): 766–775.
- WANG Chun-yang, JIANG Yan-bin, XIE Jian-xin, et al. Thickness variation of aluminum layer-steel layer of embedded aluminum-steel composite strip during cold roll bonding[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(4): 766–775.
- [23] 徐勋虎, 张涛, 王玲, 等. 高铬含量Fe-Cr合金800℃的循环和恒温高温氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(3): 580–586.
- XU Xun-hu, ZHANG Tao, WANG Ling, et al. Oxidation behavior of Fe-Cr alloys with high Cr content at 800 °C [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(3): 580–586.
- [24] WANG Lin, ZENG Quan-qing, XIE Zhi-bao, et al. High temperature oxidation behavior of an equimolar Cr-Mn-Fe-Co high-entropy alloy[J]. Materials, 2021, 14(15): 4259.
- [25] SPRINGER H, KOSTKA A, PAYTON E J, et al. On the formation and growth of intermetallic phases during interdiffusion between low-carbon steel and aluminum alloys[J]. Acta Materialia, 2011, 59(4): 1586–1600.
- [26] 王兴庆, 隋永江, 吕海波. 铁铝原子在金属间化合物形成中的扩散[J]. 上海大学学报(自然科学版), 1998, 4(6): 661–667.
- WANG Xing-qing, SUI Yong-jiang, LÜ Hai-bo. Fe and Al atoms diffusion in intermetallic formation[J]. Journal of Shanghai University(Natural Science), 1998, 4(6): 661–667.
- [27] 苗鹏, 李元东, 王慧, 等. A356浇覆温度对铝/钢复合板界面组织及力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 728–738.
- MIAO Peng, LI Yuan-dong, WANG Hui, et al. Effect of A356 alloy covering temperature on microstructure and mechanical properties of Al/low-carbon steel clad plates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(4): 728–738.
- [28] 韦士龙, 冯艳, 王日初, 等. 热处理对7056和7095铝合金力学性能和SCC的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(8): 1739–1749.
- WEI Shi-long, FENG Yan, WANG Ri-chu, et al. Effect of heat treatment on mechanical properties and SCC of 7056 and 7095 aluminum alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(8): 1739–1749.
- [29] KOBAYASHI S, YAKOU T. Control of intermetallic compound layer at interface between steel and aluminum by diffusion-treatment[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 338(1): 44–53.
- [30] BATES B L, WANG Y Q, ZHANG Y, et al. Formation and oxidation performance of low-temperature pack aluminide coatings on ferritic – martensitic steels[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(6/7): 766–770.
- [31] CHEN Yi-sheng, LIU Yu, XU Xuan-xuan. Oxidation of 60Si₂MnA steel in atmospheres containing different levels of oxygen, water vapour and carbon dioxide at 700–1000 °C [J]. Oxidation of Metals, 2020, 93(1/2): 53–74.

Preparation and its high-temperature oxidation behavior of Fe-Al/Al₂O₃ coating on 316L steel

XIAO Lai-rong^{1,2}, SU Heng¹, ZHAO Xiao-jun^{1,2}, CAI Zhen-yang^{1,2}, CHEN Wei¹, YU Hua-li¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Fe-Al/Al₂O₃ high-temperature anti-oxidant coating was prepared on the surface of 316L steel by hot-rolling composite, annealing heat treatment and in-situ oxidation. The specimens were characterized by using SEM, EDS and XRD, respectively. Meanwhile, the high-temperature oxidation behavior of the in-situ oxidized specimens containing Fe-Al/Al₂O₃ coating and 316L steel was investigated comparatively. The results show that the hot-rolled composite plate obtained by holding 316L steel and pure aluminum is well bonded, and the average bond strength of composite plate is obtained as 54.47 N/mm². Then, the composite plate is held at different temperatures for 6 h for annealing heat treatment. The specimens preferably annealed at 750 °C for 6 h with optimum thickness were selected to be oxidized in-situ for 1 h. The Fe-Al/Al₂O₃ coating is obtained, and its cross-sectional structures in order from the surface to the inside are Al₂O₃, FeAl₂, FeAl, α -Fe(Al) and Fe. When the in-situ oxidized specimen and 316L steel were oxidized at 900 °C for 72 h, the oxidation process of them conforms to the parabolic law together. While the oxidation mass gain of the in-situ oxidized specimen is only 1/11 of that of 316L steel, which has excellent high temperature oxidation resistance.

Key words: Fe-Al/Al₂O₃ coating; hot rolled composite; annealing heat treatment; in-situ oxidation; high temperature oxidation behavior

Foundation item: Projects(2020GK4066, 2022GK4027) supported by the High-tech Industry Science and Technology Innovation Leading Program of Hunan Province, China; Project(51901252) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-08-14; **Accepted date:** 2021-09-29

Corresponding author: ZHAO Xiao-jun; Tel: +86-731-88877499; E-mail: zhaoxj@csu.edu.cn

CAI Zhen-yang; Tel: +86-731-88830864; E-mail: csuczy@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)