Nb 对铁素体不锈钢耐铝液 腐蚀性能的影响

宋佳敏,袁美怡,杨弋涛

(上海大学材料科学与工程学院,上海200444)

摘要:研究了Nb含量对铁素体不锈钢的耐铝液腐蚀性能的影响及相关机理。不同含量的Nb元 素对试样基体中的第二相分布有影响,这些第二相具有阻碍铝液腐蚀的作用。铁素体不锈钢 在铝液中浸蚀后,会在界面处生成金属间化合物层,基体中Nb元素的含量会影响碳化物生成 和聚集位置,从而导致耐铝液腐蚀性能的差异。试验结果表明:添加0.2wt.%的Nb元素,可以 获得细小弥散第二相,最终获得优异的耐铝液腐蚀性能。 关键词:铁素体不锈钢;Nb;显微组织;铝液;腐蚀

钢材在铝及其合金的熔融状态下容易受到腐蚀而失效^[1-2],这是铝工业中常见的 问题,腐蚀不仅会导致材料的失效,还会因为工件材料溶解在铝液中而对铝液造成 污染,从而严重影响铝产品性能,甚至报废。这些问题制约着产品质量和生产效率 的提高^[3],因此对钢材在铝液中的耐腐蚀性能进行深入研究具有重要意义。研究表明 钢材的耐铝液腐蚀性能受到许多因素的影响,包括合金元素的添加和含量、微观组 织结构、表面处理、引入第二相等^[4]。通过添加合金元素,可影响材料的微观组织, 形成相应的金属间化合物结构,有效保护钢材免受铝液的侵蚀,从而提高其在铝液 中的抗腐蚀性能^[5]。对于钢材的铝液腐蚀问题,我们需要进一步深入研究不同合金元 素的添加和各种因素对其耐腐蚀性能的影响,为材料改良乃至开发出具有更好耐腐 蚀性能的钢材奠定基础^[6]。

Nb在不锈钢中的存在形式已发现有3种类型:固溶、碳氮化物和金属间化合物,作为一种稳定化元素,可以有效提高钢材的耐晶间腐蚀性能^[7]。铌是一种强碳化物和氮化物形成元素,倾向于形成富铌的MC型沉淀第二相,其质量分数越高,MC型碳化物的质量分数也越高,对于含铬M₂₃C₆型碳化物的沉淀有一定抑制作用^[8-9]。

本研究制备不同Nb含量的铁素体不锈钢并进行铝合金溶液(以下简称铝液)浸 蚀试验,对其在铝液中腐蚀前后的形貌及成分分布进行分析。旨在系统研究不同Nb 含量的铁素体不锈钢在铝液中的腐蚀行为,得出最佳含Nb量及对应的耐铝液腐蚀机 理,为耐铝液腐蚀新材料的研制奠定基础。

1 试验材料与方法

1.1 材料准备

使用移动式直读光谱仪(PMI-MASTER PRO)测定高真空非自耗电弧熔炼炉制 备的铁素体不锈钢钮扣型铸锭(以下简称:钮扣锭)化学成分,如表1所示,为方便 叙述,将不同Nb含量的试样分别命名为M1-M5。这些钮扣锭统一在1 150 ℃下进行 2 h均匀化扩散退火后,通过线切割加工成10 mm×10 mm×5 mm的试样,用砂轮机 打磨去除表面的氧化皮,用钢丝穿过试样缠绕在钢棒上,以备后续试验使用。

作者简介: 宋佳敏(2000-),女,硕 士生,主要从事微合金钢 相关研究工作。E-mail: 782095664@qq.com 通讯作者: 杨弋涛,男,教授。E-mail: yangyitao@shu.edu.cn

中图分类号:TG174 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2024) 07-0968-07

收稿日期: 2023-08-25 收到初稿, 2023-09-25 收到修订稿。

Table 1 Composition of alloy button ingots with different Nb contents									$w_{\rm B}/\%$	
材料代号	С	Nb	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Fe		
M1	0.14	0	1.31	0.24	21.45	0.36	0.60	其余		
M2	0.14	0.043	1.23	0.25	22.60	0.41	0.57	其余		
M3	0.17	0.12	1.31	0.25	21.90	0.46	0.66	其余		
M4	0.18	0.20	1.36	0.26	22.02	0.45	0.73	其余		
M5	0.16	0.24	1.31	0.26	21.52	0.44	0.68	其余		

表1 不同Nb含量合金钮扣锭的成分 le 1 Composition of alloy button ingots with different Nb conte

1.2 铝液浸蚀试验

在石墨坩埚中放入A356铝块, 先将其在 YFX12/13Q-YC高温炉200 ℃下预热2h, 再升温至 770 ℃保温0.5h, 确保铝液全部熔化之后, 迅速将准 备好的悬挂试样的钢棒放到坩埚顶部, 如图1所示, 将试样在铝液中浸泡保温4h后取出试样, 并在空气 中冷却至室温。





1.3 表征试验

将未浸蚀的试样进行打磨抛光,吹干后用腐蚀剂 腐蚀至变色。使用尼康MA100正立式光学金相显微镜 (OM)观察试样的组织特点,并利用EDS分析析出 相的成分。为了进一步分析析出物物相,使用试验室 自制电解萃取设备对M1-M5试样进行萃取,用烧杯过 滤后将所得到的碳化物进行烘干,并进行称量后统计 试验钢中析出相含量。采用Smartlab型X射线衍射仪 (XRD)对萃取产物进行物相分析,X射线衍射仪采用 Cu靶,扫描角度为10°~90°,扫描速度为4°/min。

垂直切割浸蚀试样,进行标准研磨和抛光后用 尼康MA100正立式光学金相显微镜(OM)对铝液腐 蚀横截面进行观察,拍摄金属间化合物层微观组织形 貌,以便后续对其厚度进行测量统计。此外,使用装 配有能谱仪(EDS)的SIGMA300热场发射扫描电子 显微镜(SEM)观察每个浸蚀样品的微观结构并测量 成分分布。

2 结果与讨论

2.1 铸态试样

2.1.1 显微组织

图2为0~0.24wt.%Nb含量铁素体不锈钢的显微组 织,通过观察可以发现它们的组织均为铁素体加弥散 分布的第二相。从图中可以看出,随着Nb含量的增 加,铁素体晶粒不断在细化,第二相析出物沉淀也逐 渐增多,其中M4试样对应的晶粒是最细的,这是由 于Nb的加入增加再结晶时的形核点和抑制晶界移动 的作用^[10]。

使用萃取仪对M1-M5试样进行析出物(主要是碳 化物)萃取试验,得到析出物含量如图3所示,由此可 见随着试样Nb含量的增加,析出物含量呈增加趋势, 随后对这些析出物进行XRD物相分析,得到的结果如 图4所示。

结果表明,仅在M4试样中检测出Fe₂Nb相的存 在,而其他试样均只含有TiC。首先试验材料中Ti含 量总体远多于Nb,其中Nb含量低于0.20%时(即对应 M1-M3试样),因试样中的Nb少,不足以支撑Fe₂Nb的 形成或即使形成Fe₂Nb也因含量太少未能被XRD检出; 而当Nb含量0.24%时(即对应试样M5),此时因Fe₂Nb 的析出温度增加,在试验设置的温度条件下未明显析 出或析出量过少因此未被检出^[11]。此外,根据EDS试验 结果,试样中应存在NbC。但因Ti和Nb都与C有强亲和 性,C与Ti的亲和力更强,这两者会优先结合,使得试 样中单独NbC的含量极低^[12],而未被检出。

2.1.2 布氏硬度

使用HBS-3000布氏硬度仪依次对M1-M5试样进 行测试,测试时首先将直径5.0 mm的圆压头装入轴孔 中,再将试样稳固地放置于测试台上,并旋动旋轮使 试台缓慢上升,试样与压头接触。试验力设定为125 N, 加载时间15 s。每个试样均测五次,然后取其平均值, 绘制其折线图如图5所示。 970 **持造** FOUNDRY 铸钢 · 铸铁



(a) M1

(b) M2



(e) M5

图2 不同Nb含量试样的金相显微组织图 Fig. 2 Metallographic microstructure of specimens with different Nb contents

(d) M4





图4 M1-M5萃取后的析出物XRD分析结果 Fig. 4 XRD analysis results of carbides extracted from M1-M5



Fig. 5 Brinell hardness plots of specimens with different Nb contents

从图5中可以看出,Nb元素的加入增强了试验钢的 硬度。M2、M3试样的硬度相差不大,M4、M5两个试 样的硬度也相差不大,但要比M2和M3试样的硬度稍显 提升。同时在金相显微组织图中,M4、M5试样的晶粒 要比M1-M3试样细化许多,这说明Nb的添加可以提高 试样的硬度,这是由于Nb的固溶强化和析出强化共同 作用的结果^[13-15]。

2.2 腐蚀界面

2.2.1 界面形貌及IMC厚度

Nb元素是通过在反应界面富集从而来抑制Fe和Al 原子的相互扩散,从而提高铁素体不锈钢的耐铝液腐 蚀性能。当试样中不含Nb元素时, 组织主要由铁素体

和碳化物组成。如图6所示是不同Nb含量铁素体不锈

钢合金浸蚀后,使用扫描电子显微镜(SEM)观察腐

蚀界面处的电子背散射(BSE)图像,可以从图中看

出被铝液浸蚀后的界面被分成了三部分: 左边的是钢

的基体,中间的是金属间化合物层(IMC),右边的

是残余的铝液。可以观察到金属间化合物层又分成了

两部分,将左侧的部分命名为IMC1,右边的部分则是

Signal A = HDBS Mag = 1.00 K X

(a) M2

IMC2,在IMC1内侧即IMC1和IMC2处有带状析出物。 当含Nb量0.043wt.%时,带状析出物呈现密集分布状态。当含Nb量0.12wt.%时,可以观察到带状析出物区 扩展了,并且析出物之间的距离变大了,也即碳化析 出物相较于之前呈弥散分布状态。当含Nb量0.2wt.% 时,可以明显看出金属间化合物层变薄了,并且带状 析出物也随之变少了,析出物之间的间距也缩短了, 变得密集紧凑。当含Nb量0.24wt.%时,金属间化合物

铸钢·铸铁 FOUNDRY **转话** 971



(b) M3





层变厚了,碳化物析出带也随之变宽。

为了量化M1-M5试样的耐铝液腐蚀性能,使用 像素识别法(IPR)对每个试样的金属间化合物层厚 度进行识别,设想腐蚀界面处的显微照片像素大小为 $M \times N$,可利用计算机将IMC与其他部分进行区分。在 MATLAB中将照片处理为矩阵,每一个像素点对应一 个数值,若像素点处于IMC部分,则为1,若不满足则 为0。以某一行像素n为例,IMC所占的像素点数量为 n_2 ,则该行IMC的厚度:

$$d = \frac{n_2}{s} \times sacle \tag{1}$$

式中: s为一个比例尺所占的像素个数, sacle为比例尺代表的实际长度。由此可测得M个连续的厚度。每个试

样分别各取四个不同腐蚀位置进行测量,最后取其平均值作为最后结果,如图7所示。

结果表明M4腐蚀后的金属间化合物层(IMC)厚 度最小,即含铌量为0.2wt.%的铁素体不锈钢耐铝液腐 蚀性能最好,这与图6中显示的碳化物密切相关。当含 Nb量为0.12wt.%时,IMC厚度陡然增加是因为碳化物 析出带变宽了,并且碳化物间距变大,弥散分布在金 属间化合物层中,这对耐铝液腐蚀性能是不利的^[16-17]。 当Nb含量增加到0.2wt.%时,不仅晶粒最细,并且碳 化物析出带变窄,IMC2脱落情况较之于其他也减轻许 多,这是因为所析出的Fe₂Nb第二相阻碍了Fe和AI原子 的相互扩散。 972 **存**估 FOUNDRY 铸钢 · 铸铁



图7 不同Nb含量试样腐蚀后界面厚度 Fig. 7 Interfacial thickness of specimens with different Nb contents

2.2.2 金属间化合物层成分分布

图8是M2试样的EDS元素成分分布图,可以看到 在金属间化合物层中特别是在IMC1内出现了"白亮 点",经过能谱分析发现是Nb和Ti元素在IMC1内出现 了聚集现象。Nb元素均匀分布在金属间化合物层,只 有几处存在聚集,但是Ti元素只存在聚集现象,出现了 TiC、NbC和(Nb,Ti)C复合析出相。由于Ti和C有比 较大的亲和力,所以TiC的形成一般优先于NbC^[10,18], 然后再形成(Nb,Ti)C。

图9是M4试样的EDS元素成分分布图,可以看到



图8 M2试样EDS元素成分分布图 Fig. 8 Distribution of EDS elemental composition of M2 specimen

"白亮点"多出现于IMC2内,此时该点的成分富Fe、Nb,说明此处可能出现了Fe₂Nb相。此外,该试样Nb元素聚集处的含量较之上一个试样增加,在初始阶段富含Ti,而Nb的量随着(Nb,Ti)C颗粒的出现而增加。说明此时Nb在IMC2界面富集,这是因为Nb在Ti-Nb-Al三元复合体系中的固溶度大于Ti-Nb二元体系,亦即Al起到促进Nb的固溶作用。同时,Nb的富集可以抑制Fe和Al原子的相互扩散,并且Nb元素多聚集于靠近铝液的一侧,更有效地阻碍了Al元素的扩散通道^[19]。

如图10所示,随着Nb含量进一步的增加,含Nb碳 化物Nb含量也在提升,如M5试样"白亮点"处的Nb含 量增加,但是其位置逐渐从IMC2向IMC1偏离,Nb的



(a) M4试样浸蚀后腐蚀界面点子背散射(BSE)图像



(c) A点成分



(b) M4试样浸蚀后腐蚀界面点子背散射(BSE)图像



(d) B点成分

图9 M4试样的EDS元素成分分布图 Fig. 9 EDS elemental composition distribution of M4 specimens



 (a) M5试样浸蚀后腐蚀界面点子背散射(BSE)图像
 (b) C点成分 图10 M5试样的EDS元素成分分布图
 Fig. 10 EDS elemental composition distribution of M5 specimen

扩散驱动力减小,使IMC2的厚度逐渐增加,从而导致 耐铝液腐蚀性能降低。

3 结论

(1)随着Nb含量的增加,铁素体不锈钢显微组 织得以改善,当Nb含量为0.2wt.%时,基体晶粒尺寸最 细,布氏硬度最高。

(2)当Nb含量为0.2wt.%时,铁素体不锈钢在铝

液中浸蚀后金属间化合物层最薄,各元素在腐蚀界面 均匀分布,表现出最优的耐铝液腐蚀性能。

(3)当Nb含量为0.2wt.%时,带状析出物变少且 析出物之间的间距也缩短了,变得密集紧凑,钛、铌 碳化物多集中于IMC2区域。此外,铁素体不锈钢中 出现了Fe₂Nb碳化物,和细小弥散分布的TiC、NbC和 (Nb,Ti)C复合碳化物共同阻碍了AI的扩散通道,增 强了铁素体不锈钢的耐铝液腐蚀性能。

参考文献:

- ZHANG X, CHEN W. Review on corrosion-wear resistance performance of materials in molten aluminum and its alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25 (6): 1715–1731.
- [2] NAZARIKA, SHABESTARISG. Effect of micro alloying elements on the interfacial reactions between molten aluminum alloy and tool steel
 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 478 (1/2): 523–530.
- [3] 陈维平,刘路生,张先满,等. 热处理对Fe-Cr-B铸钢组织和耐铝液腐蚀性能的影响 [J]. 铸造, 2017, 66 (1): 58-63.
- [4] XU Gaopeng, WANG Kui, DONG Xianping, et al. Review on corrosion resistance of mild steels in liquid aluminum [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 71 (12): 12–22.
- [5] 肖华强. TiAl₄/Ti₄AlC₉/Al₂O₃复合材料制备及其耐铝液熔蚀一磨损性能研究 [D]. 广州:华南理工大学,2013.
- [6] 范泽熙,丁旺,杨弋涛.Ti含量对重载车用含Nb铸钢组织与力学性能的影响[J].铸造,2021,70(9):1060-1067.
- [7] 闫治坤,陈海涛,郎宇平,等.Nb对00Cr21Ni6Mn9N不锈钢显微组织和晶间腐蚀敏感性的影响 [J]. 金属热处理,2022,47(9): 240–244.
- [8] MEDEIROS F F P, SILVA A G P, SOUZA C P. Synthesis of niobium carbide at low temp-erature and its use in hardmetal [J]. Powder Technology, 2002, 126: 155.
- [9] KARMAKAR A, BISWAS S, MUKHERJEE S, et al. Effect of composition and thermo-mechanical processing schedule on the microstructure, precipitation and strengthening of Nb-microalloyed steel [J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 690: 158–169.
- [10] 颜海涛,毕洪运,李鑫,等. Nb对0Cr11铁素体不锈钢组织和性能的影响 [J]. 钢铁,2009,44(1):59–62.
- [11] 梁琛,王小娟,王海鹏.快速凝固Ti-Al-Nb合金B2相形成机制与显微力学性能 [J].金属学报,2022,58 (9):1169–1178.
- [12] 王昊,谢广明,贾燚,等.Ti-48Al-2Cr-2Nb-(Ni,TiB₂)合金凝固组织演变规律及力学性能研究 [J]. 稀有金属材料与工程,2022, 51(6):2316-2322.
- [13] SUN Zhiping, BAO Faliang, ZHANG Fengying, et al. Effect of TiC on microstructures and mechanical behaviors of low-density Nb-Ti-Al alloys fabricated by laser solid forming [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2022, 108 (12): 24–37.

974 **转造** FOUNDRY 铸钢 · 铸铁

- [14] 吴一栋. Ti-Zr-Nb系难熔高熵合金的组织结构与强韧化机理 [D]. 北京:北京科技大学, 2019.
- [15] HUANG X M, ZHANG S X, CAI G M, et al. Study on the evolution of phase relations in the Ti-Al-Nb/Cr systems at 0-50 at.% Al region [J]. Calphad, 2022, 79 (8): 57–70.
- [16] 路宝学,万荣春,刘佳.Nb对低碳钢焊接区组织和性能的影响 [J]. 机械工程师, 2014 (5): 57-58.
- [17] 王泽宁. Ti-Zr-Nb-Ta系多主元合金腐蚀与磨蚀行为研究 [D]. 北京:北京科技大学, 2023.
- [18] 张坤, 郭兴坤, 刘振海, 等. Zr-1Sn-1Nb-0.3Fe合金腐蚀模型研究 [J]. 核动力工程, 2015, 36(S2): 93-96.
- [19] 张家成,金洋帆,赵天天,等. Nb对重载车用低合金铸钢组织及力学性能影响 [J]. 铸造, 2020, 69(1): 16-22.

Effect of Nb on the Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steels in Molten Aluminum

SONG Jia-min, YUAN Mei-yi, YANG Yi-tao

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract:

The effect of Nb content on the corrosion resistance of ferritic stainless steel to aluminum liquid corrosion and the related mechanism were investigated. Different contents of Nb elements have an effect on the distribution of the second phase in the specimen matrix, and these second phases have the effect of hindering the corrosion of aluminum liquid. After etching of the ferritic stainless steel in aluminum liquid, an intermetallic compound layer will be generated at the interface, and the Nb element content in the matrix will affect the carbide generation and aggregation position, leading to the difference in corrosion resistance to aluminum liquid. The experimental results show that adding 0.2 wt.% of Nb element can obtain fine and dispersed second phase, and finally obtain excellent corrosion resistance in molten aluminum.

Key words:

ferritic stainless steel; Nb; microstructure; molten aluminum; corrosion