

篦板用新型节 Ni 双相耐热铸钢的高温氧化行为

高志喆¹, 潘晓坤², 王兴锋¹, 张朝磊^{2*}, 韦思明¹, 陈小艳¹

(1. 鞍山钢铁集团有限公司大孤山球团厂, 辽宁鞍山 114004; 2. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 针对一种篦板用新型节 Ni 双相耐热铸钢, 采用连续增重法研究了其在 900 °C 下的氧化动力学与氧化膜结构, 并阐明了氧化膜的生长机制。新型节 Ni 双相耐热铸钢在 900 °C 时抗氧化性能达到、甚至超过了奥氏体耐热铸钢的抗氧化性, 氧化动力学曲线呈现抛物线规律。氧化膜包括 4 层结构, 从基体向外方向依次为 SiO₂、MnCr₂O₄、Cr₂O₃、MnCr₂O₄。Mn 元素的迁移使得双相耐热铸钢氧化层附近的铁素体比例增加。

关键词: 双相耐热铸钢; 高温氧化; 氧化膜结构; 篦板

链篦机-回转窑是球团矿生产的一种主要方法, 篦板作为链篦机中承载球团的重要部件, 在高温 (800~1 000 °C) 与低温 (200~300 °C) 交变的工况下工作^[1-2]。恶劣的工况环境要求篦板要具有良好的高温性能, 尤其具有良好的高温抗氧化性能。了解掌握耐热铸钢在高温下的氧化机制, 有利于通过调整成分、组织来进一步提升其高温抗氧化性能^[3-5]。

目前关于耐热铸钢的高温抗氧化性能研究多集中于奥氏体耐热铸钢领域, 有大量的研究者对其高温氧化机制进行了探讨^[6-7]。杨洋^[8]等人通过对不同 Nb 含量奥氏体耐热铸钢的高温抗氧化性进行了研究, 发现 Nb 元素的添加不利于抗氧化; 焦军红^[9]等人发现适量的稀土元素 Ce 能促进奥氏体耐热铸钢氧化物/基体界面处的应力释放从而提高氧化膜的抗剥落性; 陈祥^[10]等人发现添加适量的硼元素有利提高耐热铸钢的抗氧化性能。而由于奥氏体耐热铸钢中 Ni 元素含量较高, 成本较高, 故多开发低 Ni 双相耐热铸钢以替代奥氏体耐热铸钢更具有实用价值。

本文针对一种篦板用新型节 Ni 双相耐热铸钢, 研究了其高温下氧化动力学及氧化膜结构, 并分析讨论了氧化膜的生长机制, 为双相耐热铸钢抗氧化性能的进一步提高提供了理论依据。

1 试验材料及方法

试验材料为一种链篦机篦板用新型节 Ni 双相耐热铸钢, 采用感应电炉进行熔炼, 之后通过消失模铸造方法进行生产。利用 Thermo Scientific™ 光谱仪对合金元素含量进行检测, 如表 1 所示。采用 Mn、N 元素替代 Ni 元素的方法降低耐热铸钢中 Ni 元素含量。

氧化试样通过线切割切取 30 mm × 10 mm × 5 mm 的小方块, 将其各个表面打磨

表 1 试验钢的元素含量

Table 1 Chemical composition of test steel

w_B /%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Nb
0.33	0.85	3.14	0.008	0.007	25.53	5.15	0.17	0.23	0.11

作者简介:

高志喆 (1964-), 男, 教授级高工, 主要研究方向为矿山设备与工艺。E-mail: 2840811905@qq.com

中图分类号: TG142.73

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2023)

08-0986-05

收稿日期:

2022-10-17 收到初稿,
2022-11-20 收到修订稿。

至粗糙度 R_a 为 $0.8\ \mu\text{m}$ ，用酒精对样品进行清洗，之后放入 $150\sim 200\ \text{℃}$ 烘干箱内保温 $1\ \text{h}$ 进行烘干。将坩埚在 $950\ \text{℃}$ 下保温 $5\ \text{h}$ ，之后将其放入干燥器中。氧化实验根据标准GB/T 13303—1991《钢的抗氧化性能测定方法》中的增重法，将样品连同坩埚一起放入加热炉中加热，在 $900\ \text{℃}$ 下，分别保温 $5\ \text{h}$ 、 $10\ \text{h}$ 、 $20\ \text{h}$ 、 $30\ \text{h}$ 、 $40\ \text{h}$ 、 $60\ \text{h}$ 、 $80\ \text{h}$ 、 $100\ \text{h}$ ，测量在不同氧化时间下样品的增重。通过线切割设备从不同氧化时间后的小块上切取 $10\ \text{mm}\times 5\ \text{mm}\times 5\ \text{mm}$ ，进行磨抛，之后通过王水（ $75\% \text{HCl}+25\% \text{HNO}_3$ ）进行侵蚀，制备金相试样。

利用FEI Quanta 250场发射扫描电子显微镜（SEM）观察不同氧化时间后试样的显微组织及横纵截面的氧化膜形貌，采用配套的电子能谱仪（SEM-EDS）分析氧化膜中元素分布。对SEM图像通过PS处理后，采用Image Tool图像分析软件测定金相组织比例。通过X射线衍射仪（XRD）对氧化层表面的氧化

物进行物相分析，扫描范围为 $20^\circ\sim 90^\circ$ ，扫描步长为 0.03° ，扫描速度为 $1^\circ/\text{min}$ 。

2 结果与分析

2.1 金相组织

从图1可以明显看出，双相耐热钢铸态组织为奥氏体及铁素体，氧化后析出了 σ 相。 σ 相侵蚀后在光镜下呈现蓝色^[11]。通过Image tool图像分析软件对组织中奥氏体比例进行测定，结果如表2所示。铸态组织中奥氏体比例平均为 9.2% 。双相耐热钢氧化后表层组织中的奥氏体比例明显高于内部组织，其中表层中的奥氏体含量为 17.1% ，而内部奥氏体含量平均为 8.5% 。由于双相耐热钢在 $900\ \text{℃}$ 长时间的氧化，发生 $\delta\rightarrow\gamma+\sigma$ 相的转变^[12]，从而析出了大量的 σ 相，且高温氧化后在奥氏体基体上析出大量碳化物。

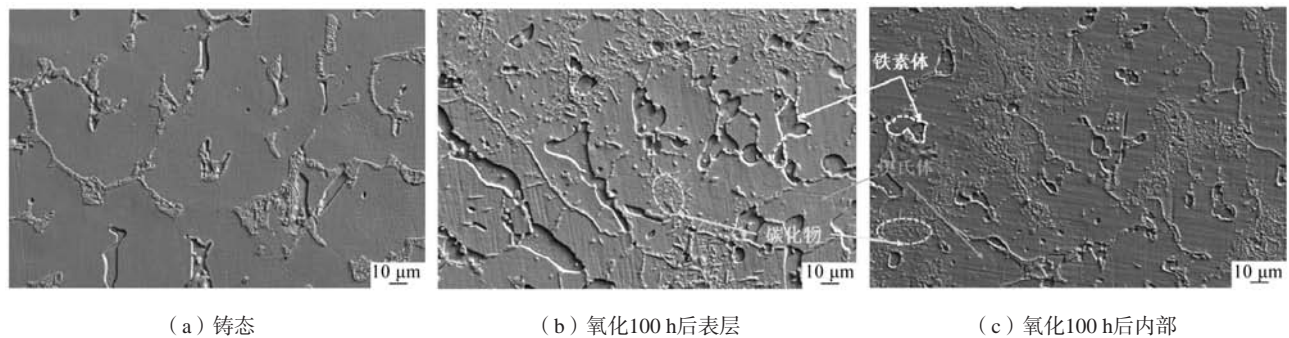


图1 双相耐热钢SEM组织形貌

Fig. 1 SEM microstructure of dual-phase heat-resistant steel

表1 双相耐热钢中铁素体组织比例
Table 1 Proportion of ferrite structure in dual-phase heat-resistant steel /%

样品	铁素体组织比例/%			
	测量值1	测量值2	测量值3	平均值
铸态	8.8	8.9	9.9	9.2
氧化100 h后表层	16.4	17.6	17.3	17.1
氧化100 h后内部	8.2	8.9	8.4	8.5

2.1 氧化动力学

对氧化前的重量及氧化后的重量进行统计，绘制出 $900\ \text{℃}$ 氧化动力学曲线，如图2所示。双相耐热钢在氧化初期，氧化增量较大，随着氧化时间的延长，氧化增量逐渐减小。在氧化 $80\ \text{h}$ 后，氧化速率逐渐趋于平稳。氧化初期，空气的氧气吸附于基体表面，使得耐热钢迅速发生氧化；而随着时间的延长，由于耐热钢表面覆盖了一层氧化膜，有效阻止了氧原子与金属的反应，使得氧化速率降低，趋于平稳。

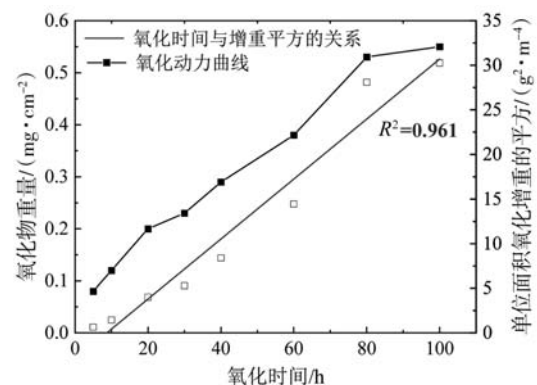


图2 氧化动力学曲线及氧化增重随时间变化曲线

Fig. 2 Oxidation kinetic curve and oxidation weight gain curve with time

根据GB/T 13303—1991《钢的抗氧化性能测定方法》中氧化速度计算公式，如式（1）所示：

$$K^+ = \frac{m_1^+ - m_0^+}{s_0 \cdot t} \quad (1)$$

式中： K^+ 为单位面积单位时间质量的变化， $\text{g}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ ；

m_1^+ 为试验后试样和坩埚的质量, g; m_2^+ 为试验前试样和坩埚的质量, g; S_0 为试样原表面积, m^2 ; t 为时间, h。不同氧化时间后双相耐热钢的增加重量如表3所示, 对900 °C下平均氧化速度进行计算, 得出 K^+ 为 $0.055 < 0.1 (g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$, 即双相耐热钢在900 °C下是完全抗氧化级的。新型节Ni双相耐热钢在900 °C平均氧化速率为 $0.055 (g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$, 相比于310S奥氏体耐热钢在900 °C下平均氧化速率为 $0.056 (g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$ ^[13], 其抗

表3 双相耐热钢在900 °C下不同氧化时间后增重
Table 3 Weight gain of duplex heat-resistant steel after different oxidation time at 900 °C / ($mg \cdot cm^{-2}$)

氧化时间	5 h	10 h	20 h	30 h	40 h	60 h	80 h	100 h
单位增重	0.08	0.12	0.20	0.23	0.29	0.38	0.53	0.55

氧化性能达到了310S奥氏体耐热钢的抗氧化性能。

根据瓦格纳高温氧化理论, 氧化动力学模型^[3]为:

$$W^2 = K_p \cdot t + C \quad (2)$$

式中: W 为单位面积的氧化增重, $g \cdot m^{-2}$; t 为氧化时间, h; K_p 为氧化速率常数; C 为常数。根据式(2)拟合氧化时间与单位面积增重平方的关系, 如图2所示。可以明显看出, 拟合程度较好, 氧化动力学曲线符合抛物线规律, 氧化过程受元素扩散控制^[14]。

2.2 氧化膜构成

不同氧化时间后的氧化层形貌如图3所示, 氧化物呈现尖晶石状。随氧化时间的增加, 氧化物颗粒明显变大。在氧化5 h时, 氧化物中Cr元素含量较高; 氧化40 h后氧化物中Mn元素含量较高; 而在氧化100 h后的氧化层内部的氧化物Cr元素含量较高。不同氧化时间氧化膜的横截面元素分布如图4所示, 氧化5 h时, 氧化

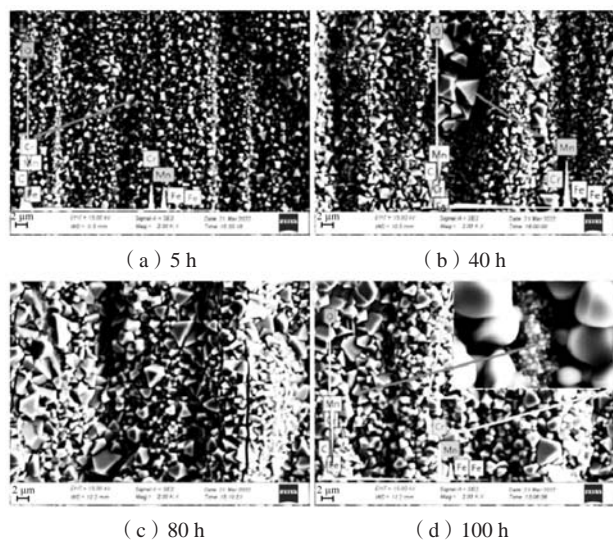


图3 不同氧化时间后的氧化层SEM形貌

Fig. 3 SEM of oxide layer after different oxidation time

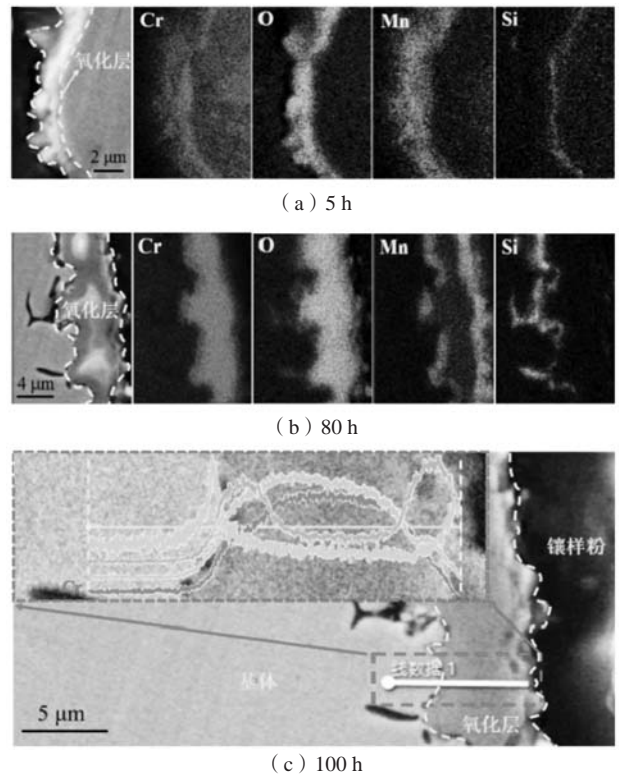


图4 不同氧化时间氧化层截面元素分布

Fig. 4 Element distribution of oxide film section at different oxidation time

层主要由两层组成: 内层为Si氧化物, 且由于没有别的元素, 可以判断为 SiO_2 ; 外层为富含Mn、Cr的氧化物。通过氧化80 h、100 h后的氧化层横截面元素分布可以看出, 此时氧化层的组成可以分为4层, 从基体向外依次为 SiO_2 、富含Mn、Cr的氧化物、富Cr氧化物、富含Mn、Cr的氧化物。氧化100 h后氧化层的平均厚度为 $6.8 \mu m$ 。

氧化100 h后氧化层的XRD图谱如图5所示, 氧化层的组成主要为 $MnCr_2O_4$ 、 Cr_2O_3 。而通过EDS结果显示靠近基体的部分存在Si的氧化物, 故推测是由于二氧

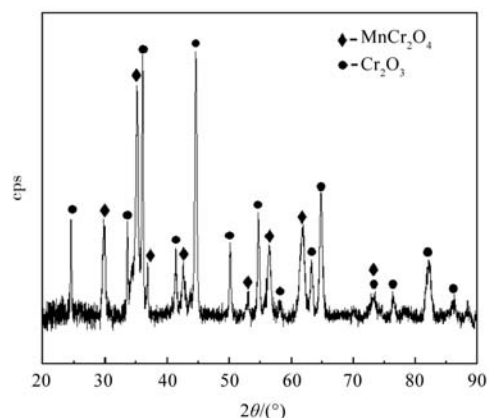


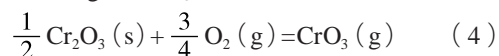
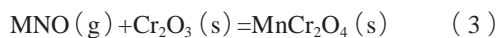
图5 900 °C氧化100 h后的XRD图谱

Fig. 5 XRD pattern after oxidation at 900 °C for 100 h

化硅在氧化层的最内层,且比例较低,从而XRD未检测到二氧化硅的存在。结合EDS元素分布结果,可以判断出氧化100 h后的氧化层的组成由基体向外依次为 SiO_2 、 MnCr_2O_4 、 Cr_2O_3 、 MnCr_2O_4 。

2.3 讨论

新型节Ni双相耐热钢在900℃氧化时,按照 $\text{Si} > \text{Mn} > \text{Cr}$ 的优先氧化顺序发生选择性氧化,形成保护性氧化膜^[15]。在氧化初期,由于Si具有最高的亲氧性,优先在基体表面与氧气发生反应,形成 SiO_2 ,抑制O, Fe离子的扩散以及氧化膜的非均匀生长^[16]。随着氧化时间的增加,基体表面附近的Cr、Mn元素扩散至 SiO_2 的表面发生氧化反应,生成复合氧化物 MnCr_2O_4 ,反应过程如式3所示。虽然Mn元素的优先氧化顺序高于Cr元素,但由于双相耐热钢中的Mn元素含量较低, Cr元素含量较高,故在扩散过程中, Cr、Mn元素会同时扩散从而形成 MnCr_2O_4 。



随着氧化时间的增加,大量Cr元素从基体扩散至氧化层表面发生氧化反应,生成 Cr_2O_3 ,但 Cr_2O_3 在高温却易发生如式(4)所示反应,从而使得氧化膜厚度

与致密度降低^[17]。由于Mn元素在 Cr_2O_3 中的扩散能力较强,可以从基体迁移到氧化膜表面形成 MnO ^[18],从而与表面得 Cr_2O_3 结合形成 MnCr_2O_4 。同时氧化80 h后横截面EDS线扫结果(图6)为我们的讨论提供了有利支撑。双相耐热钢在900℃氧化时氧化膜的形成机制如图7所示,氧化膜从基体向外依次为 SiO_2 、 MnCr_2O_4 、 Cr_2O_3 、 MnCr_2O_4 为主的四层结构。同时由于在氧化过程中Mn元素不断向表面迁移,使得耐热钢表层中的Mn元素含量相比于内部较低,从而使得耐热钢表层组织中铁素体比例升高。

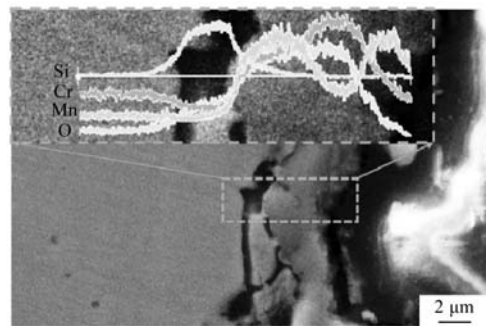


图6 氧化80 h后横截面形貌及EDS线扫

Fig. 6 Cross section morphology and EDS line scanning after 80 h oxidation

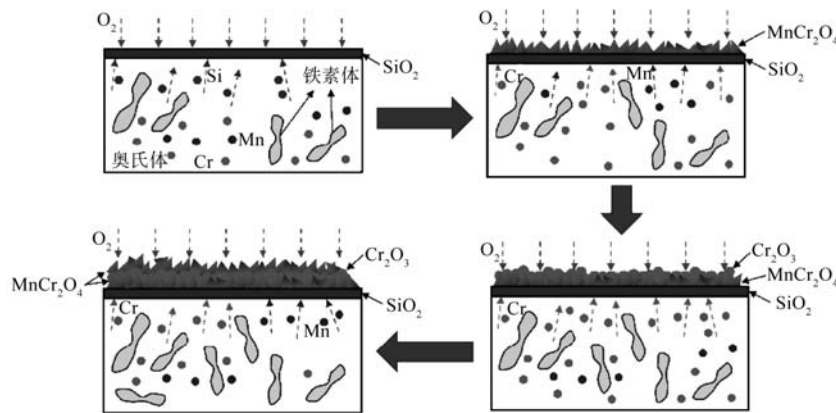


图7 900℃下氧化膜形成机制

Fig. 7 Formation mechanism of oxide film at 900 °C

3 结论

(1) 篦板用新型节Ni双相耐热钢900℃下氧化动力学曲线呈现抛物线规律,抗氧化性能达到甚至超过了奥氏体耐热钢的抗氧化性,达到了完全抗氧化级别,氧化膜从基体向外依次为 SiO_2 、 MnCr_2O_4 、 Cr_2O_3 、

MnCr_2O_4 。

(2) Si元素的高亲氧性使得氧化开始时在表面优先形成 SiO_2 ;随氧化时间的增加, Cr、Mn元素发生扩散,且由于Mn与 Cr_2O_3 在高温下进一步相互作用,从而形成了 MnCr_2O_4 、 Cr_2O_3 、 MnCr_2O_4 的结构。Mn元素的迁移使得氧化层附近铁素体组织比例增加。

参考文献:

- [1] 范建军, 王永章, 史永林, 等. 链箕机-回转窑工艺生产碱性球团矿工业试验 [J]. 钢铁研究学报, 2021, 33 (5): 394-399.
- [2] 张乐元, 杨洪峰, 孙志强, 等. 链箕机-回转窑氧化球团系统技术进步 [J]. 烧结球团, 2010, 35 (4): 40-43.
- [3] 孟倩, 李东阳, 杨江仁, 等. 310S耐热钢的高温氧化行为 [J]. 材料工程, 2022, 50 (9): 137-149.
- [4] PANICAUD B, GROSSEAU-POUSSARD JL, DinhutJF. On the growth strain origin and stress evolution prediction during oxidation of metals [J]. Applied Surface Science, 2006, 252 (16), 5700-5713.
- [5] PARK Si-Jun, LEE Kyu-Hyuk, SEO Seong-moon, et al. Statistics of oxidation resistance of Ni- (0-15) Co- (8-15) Cr- (0-5) Mo- (0-10) W- (3-8) Al- (0-5) Ti- (0-10) Ta-0.1C-0.01B superalloys at 1000 °C by compositional variations [J]. Rare Metals, 2018, 39 (8): 918-927.
- [6] LI Dongsheng, DAI Qixun, CHENG Xiaonong, et al. High-temperature oxidation resistance of austenitic stainless steel Cr18Ni11Cu3Al3MnNb [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2012, 19 (5): 74-78.
- [7] 杨照明, 韩静涛, 刘靖, 等. 奥氏体耐热不锈钢310S的抗高温氧化性能研究 [J]. 热加工工艺, 2006, 35 (14): 33.
- [8] 杨洋, 王成铎, 王光辉, 等. 铌对奥氏体耐热钢组织和高温抗氧化性能的影响 [J]. 铸造, 2018, 67 (2): 112-117.
- [9] 焦军红, 李鑫, 刘振宇. 稀土Ce对310S奥氏体耐热不锈钢高温氧化行为的影响 [J]. 金属热处理, 2022, 47 (1): 120-124.
- [10] 陈祥, 李言祥, 刘源, 等. 高鹏奥氏体耐热钢的抗氧化性能 [J]. 铸造技术, 2020, 41 (6), 513-517.
- [11] GARIN J L, MANNHEIM R L. Sigma-phase precipitation upon industrial-like heating of cast heat-resistant steels [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 209 (7): 3143-3148.
- [12] 刘燕, 高仁强, 陈兴润, 等. 2205双相不锈钢中 σ 相析出的影响因素分析 [J]. 金属热处理, 2021, 46 (3): 180-183.
- [13] 张颖, 杨霞, 韩志华, 等. 四种奥氏体耐热钢材料的抗氧化性能研究 [J]. 当代化工, 2021, 50 (9): 2059-2063, 2039.
- [14] WEI Liangliang, ZHENG Jiahao, CHEN Liqing, et al. High temperature oxidation behavior of ferritic stainless steel containing W and Ce [J]. Corrosion Science, 2018, 142: 79-92.
- [15] LI Ning, XIAO Ji, NATHALIE Prud'homme, et al. Residual stresses in oxide scale formed on Fe-17Cr stainless steel [J]. Applied Surface Science, 2014, 316: 108-113.
- [16] RIFFARDF, BUSAIL H, CAUDRON E, et al. In-situ characterization of the oxide scale formed on yttrium-coated 304 stainless steel at 1000 °C [J]. Materials Characterization, 2002, 49: 55-65.
- [17] MALAFAIA Desoufsa, MARIANO Artur, NASCIMENTO Do, et al. Anomalous cyclic oxidation behaviour of an Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloy-afinite elements analysis [J]. Corrosion Science, 2019, 147: 223-230.
- [18] 滕铝丹, 张拓, 臧其玉, 等. Nb对铸造双相耐热钢高温氧化的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2019, 3 (4): 415-423.

High Temperature Oxidation Behavior of New Type Low Ni Dual-Phase Heat Resistant Cast Steel for Grate Plate

GAO Zhi-zhe¹, PAN Xiao-kun², WANG Xing-feng¹, ZHANG Chao-lei², WEI Si-ming¹, CHEN Xiao-yan¹

(1. Dagushan Pelleting Plant of Anshan Group Co., Ltd., Anshan 114004, Liaoning, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract:

The oxidation kinetics and film structure of a new type of lowNi dual-phase heat-resistant caststeel for grate plates at 900 °C were studied by the continuous weight gain method, and the growth mechanism of the oxide film was clarified. The oxidation resistance of the new-type lowNidual-phase heat-resistant caststeelat 900 °C reachedtheoxidation resistance of austenitic heat-resistant steel, and reached the level of complete oxidation resistance. The oxidation kinetics curve showed a parabolic law. The oxide film included four layers, which were SiO₂, MnCr₂O₄, Cr₂O₃, and MnCr₂O₄ in order from the matrix to the outside. The migration of Mn increased the proportion of ferrite near the oxide layer of dual-phase heat-resistant caststeel.

Key words:

dual-phase heat resistant steel; high temperature oxidation; oxide film structure; grate plate