

球团生产用双相耐热铸钢的高温氧化行为研究

陈小艳¹, 高志喆¹, 母 镨², 王永金², 李宗胜¹, 王兴锋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: 以球团矿生产用双相耐热铸钢为研究对象, 采用增重法研究了其在900 °C下的高温氧化特性, 结合光学显微镜、扫描电镜、能谱分析、X射线衍射对氧化膜的形貌、元素分布、物相组成进行了表征及分析。结果表明: 该耐热铸钢在900 °C下的氧化动力学曲线遵循抛物线规律, 高温抗氧化性能优秀。氧化膜呈现出明显的双层结构, 内层由保护性的片状 Cr_2O_3 组成, 外层由 MnCr_2O_4 、 FeCr_2O_4 尖晶石氧化物组成; 存在局部内氧化现象, 内氧化区域存在富镍层以及弥散分布的 SiO_2 颗粒。该耐热铸钢在900 °C下的高温氧化行为可划分为三个阶段: 氧化膜的初步形成阶段、 Cr_2O_3 氧化层的迅速生长阶段以及 MnCr_2O_4 、 FeCr_2O_4 尖晶石氧化层的迅速生长阶段。

关键词: 双相耐热铸钢; 高温氧化行为; 氧化膜

球团矿具备粒度均匀、铁品位高、冶金性能良好、便于贮存运输、生产过程能耗及污染物排放较少等优势, 是现代高炉的理想炉料之一^[1]。目前, 商业化大规模生产球团矿所采用的工艺主要为氧化焙烧球团法, 其生产设备主要包括竖炉、链篦机-回转窑和带式焙烧机三种^[2]。以链篦机-回转窑为例, 其关键零部件链篦机篦板、链节所处工况十分恶劣, 需要长期服役于200~1 000 °C的高温循环之中^[3], 由高温氧化引发的零件变形、烧损尤为严重^[4]。因此, 一种具备优秀高温抗氧化性能的耐热铸钢是保证球团生产设备安全、可靠、高效运行的关键^[5-6]。

在2205双相耐热钢的基础上进一步提高了Ni元素的含量, 以获得一种适应高温恶劣工况的球团生产用双相耐热铸钢。以该耐热铸钢为研究对象, 探究其显微组织结构, 并使用增重法研究了其在900 °C下的氧化行为, 借助扫描电子显微镜、能谱分析仪和X射线衍射等技术, 分析了其氧化动力学规律、氧化膜的形貌和物相组成, 为后续进一步提升球团生产用耐热铸钢的高温抗氧化性能、延长使用寿命提供理论依据与数据支撑。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验钢采用真空感应熔炼炉进行熔炼。利用Thermo ScientificTM光谱仪和TC-500氧氮分析仪对熔炼所得的试验钢进行化学成分进行检测, 结果如表1所示。

表1 试验钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of the test steel

$w_B/\%$

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	N
0.10	1.15	0.71	0.028	0.004 6	22.71	8.82	0.39	0.11	0.16

1.2 试验方法

(1) 显微组织观察。将试验钢线切割为10 mm × 10 mm × 5 mm的金相试样, 磨制、抛光后使用王水(75% HCl +25% HNO_3)进行侵蚀, 然后用无水乙醇洗净备用。

作者简介:

陈小艳(1975-), 女, 高级工程师, 硕士, 研究方向为矿业工程。E-mail: chenxiaoyan@anmining.com

通讯作者:

王永金, 男, 讲师, 博士。E-mail: wangyongjin1990@163.com

中图分类号: TG26

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)07-0794-06

收稿日期:

2022-09-01 收到初稿,
2022-10-13 收到修订稿。

在Zeiss Axio Scope.A1光学显微镜、Auriga聚焦离子束场发射双束扫描电镜上进行显微组织观察。

(2) 高温氧化行为研究。将试验钢线切割成 $30\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的样品, 共计7个。切得的样品在磨制、抛光后用无水乙醇洗净烘干, 然后放入干燥器内备用。根据GB/T 13303—1991《钢的抗氧化性能测定方法》, 采用增重法, 将样品置于经 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧烘干后恒重的石英坩埚内, 使用箱式电阻炉, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行抗氧化试验。设定保温时间分别为20 h、40 h、60 h、80 h和100 h。平行放置3组试样, 当到达规定时间后自炉内取出, 干燥冷却至室温, 将试样与坩埚一起称重, 计算重量变化并求取平均值。此外, 为观察不同保温时间后试样氧化膜形貌及结构变化, 在每个时间点分别设置一组试样。在Auriga聚焦离子束场发射双束扫描电镜上观察样品氧化膜微观形貌, 使用X射线能谱分析仪分析氧化膜合金元素分布, 并结合X射线衍射判

断氧化膜的物相组成。

2 结果与讨论

2.1 显微组织分析

通过图1a、b可以看出试验钢的组织主要由白色奥氏体相、灰白色铁素体相组成。铁素体组织呈丝带状及岛状分布于奥氏体基体上。在铁素体与奥氏体的界面处以及铁素体晶粒内部分布着黑色析出相。通过图1c、d可以观察到析出相呈粒状、棒状、片层状、网状等, 且偏向于分布在铁素体与奥氏体的界面处以及靠近界面的铁素体晶粒内部。从图1e中可以看出析出相主要富含Cr、C、Fe元素, 为典型的 M_{23}C_6 型碳化物^[7-9]。随机选取五张试验钢样品的SEM图片, 使用Image Pro Plus软件对选取的五张照片进行分析, 计算出样品的铁素体含量为10.9%。

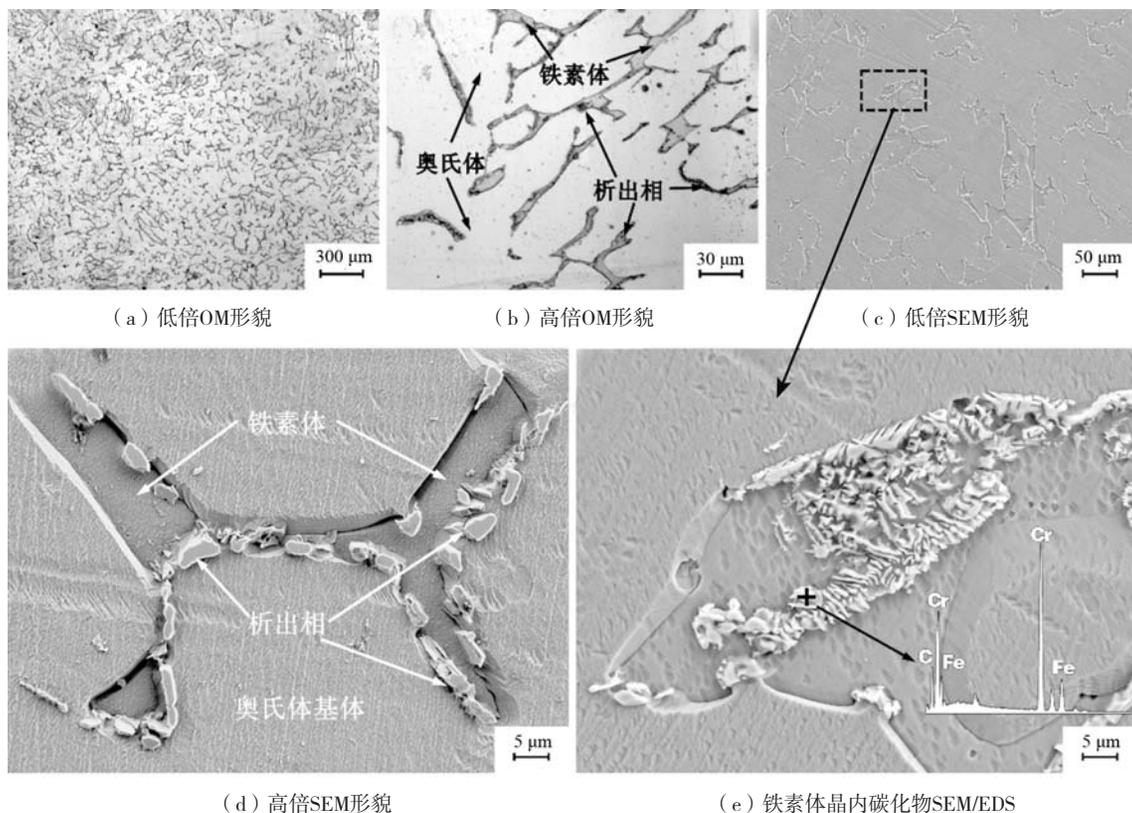


图1 试验钢显微组织

Fig. 1 Microstructure of the test steel

2.2 氧化动力学曲线

图2为试验钢在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下氧化100 h后的氧化动力学曲线。由氧化动力学曲线可以看出, 高温氧化初期的氧化速率较快, 尤其是在前20 h。当氧化时间超过20 h, 氧化速率开始降低。当氧化时间超过60 h后, 氧化增重量虽然仍在增加, 但此时的氧化速率为 $0.0133\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 相较20 h的氧化速率 $0.0254\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 降低了

47%。而当氧化时间接近100 h后, 氧化速率仅为 $0.0032\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 相较20 h的氧化速率降低了87%。这表明试样表面已经形成了致密的氧化膜。试验钢在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下氧化100 h后的氧化动力学曲线遵循抛物线规律, 高温抗氧化性能优秀。依据公式(1)对试验钢的氧化动力学曲线进行拟合, 如图2所示。经拟合得到的抛物线速率常数为 $5.356 \times 10^{-11}\text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

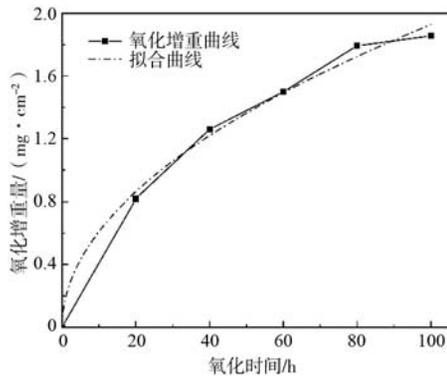


图2 试验钢在900 °C下循环氧化100 h后的氧化动力学曲线
Fig. 2 Oxidation kinetics curve of the test steel after cyclic oxidation at 900 °C for 100 h

2.3 氧化膜表面形貌分析

图3为试验钢在900 °C下分别氧化20 h、40 h、60 h、80 h、100 h的氧化膜表面形貌。由图3a-d可以看到，在氧化的前80 h，氧化膜主要由尖晶石状氧化物以及片状结构氧化物组成，尖晶石状氧化物均匀弥散分

布于片状结构氧化物之间。由图3e可知，当氧化时间达到100 h时，氧化膜形貌发生明显变化，此时氧化膜由尖晶石状氧化物构成，没有观察到片状结构氧化物存在。

在氧化的前60 h内，随着氧化时间的延长，片状结构氧化物平均尺寸显著增大，由4 μm增加到12 μm。而当氧化时间达到80 h后，如图3 d所示，显露在表面的片状结构氧化物尺寸降至8 μm，片状结构氧化物逐渐被尖晶石状氧化物“淹没”。直至氧化100 h后，片状结构氧化物被完全“淹没覆盖”，无法从氧化膜表面被观察到。

为了确定氧化膜中尖晶石状氧化物以及片状结构氧化物具体的组成元素，对其进行EDS能谱分析，如图3f所示。能谱图1为片状结构氧化物的点扫描结果，表明其主要由Cr和O两种元素组成，为铬的氧化物。能谱图2为尖晶石状氧化物的点扫描结果，表明其主要由Cr、O、Mn和Fe四种元素组成。根据EDS分析结果，结合相关文献^[10-12]，可以判断此种片状结构氧化物为Cr₂O₃，尖晶石状氧化物为MnCr₂O₄、FeCr₂O₄。

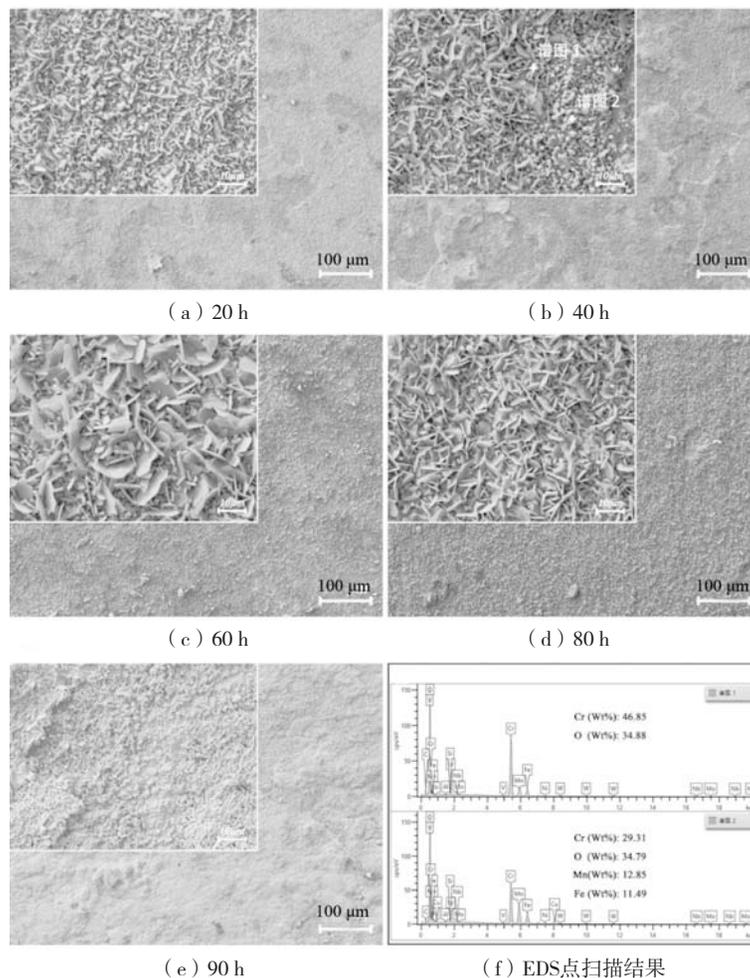


图3 试验钢在900 °C下循环氧化不同时间后氧化膜表面形貌
Fig. 3 The surface morphology of oxide film of the test steel after cyclic oxidation at 900 °C for different times

2.4 氧化膜截面及物相分析

使用XRD对试验钢在900 °C下氧化100 h后的氧化膜进行分析, 探究氧化膜的物相组成, 如图4所示。根据XRD分析结果可以判断氧化膜中氧化物为 Cr_2O_3 以及具备尖晶石结构的 MnCr_2O_4 、 FeCr_2O_4 。

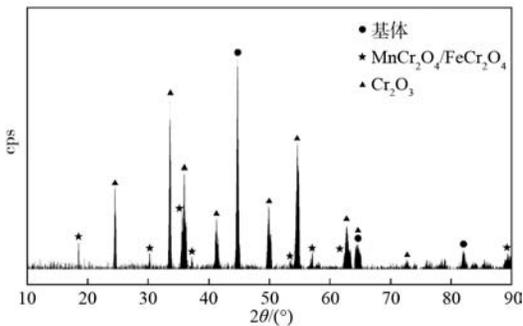


图4 试验钢在900 °C下循环氧化100 h后的XRD图谱

Fig. 4 XRD pattern of the test steel after cyclic oxidation at 900 °C for 100 h

为进一步确定试验钢氧化膜的物相结构并揭示其氧化机制, 使用SEM、EDS对氧化膜的截面进行分析, 如图5所示。从图中可以清晰的观察到氧化膜的分层现象。根据图5b氧化膜的线扫描结果并结合XRD, 可以判断氧化膜的内层为 Cr_2O_3 , 外层为尖晶石氧化物 MnCr_2O_4 、 FeCr_2O_4 。在图5a中可以观察到, 在氧化膜与金属基体的边界附近存在着一些孔洞, 通过对比图5b、c中的相应位置, 可以判断这些孔洞中存在 SiO_2 , 这一现象表明在氧化膜下的基体内部发生了局部的内氧化, 这与N. Madern^[13]在成分体系相似的耐热钢抗氧化试验中的发现一致。此外, 在内氧化区域中可以观察到明显的富镍层 (图5c, Ni元素面扫描图), 据报道,

富镍层的出现可能与镍在奥氏体中的扩散速率相关^[14]。

2.5 高温氧化行为

在900 °C下, 试验钢的高温氧化行为主要可以分为三个阶段。图6a-b对应于试验钢高温氧化的第一阶段 (氧化0~20 h)。这一阶段为氧化膜的初步形成阶段, 此时的氧化行为主要受到化学吸附和化学反应所控制^[15]。 O_2 分子首先在试验钢表面被吸附并离子化, 然后与通过晶格扩散和晶界扩散至试验钢表面的Cr、Fe、Mn、Si、Ni等离子进行氧化反应, 如图6a所示。由Richardson-Ellingham图可知, 在900 °C下这些元素与氧的结合能力由强到弱依次为Si、Mn、Cr、Fe、Ni^[16]。Si与氧的结合能力最强, 在氧化的初期, 分布在试验钢表面的Si就先发生氧化生成 SiO_2 。但由于Si元素含量低, 且形核、扩散速率较低, 因此生成的 SiO_2 多为颗粒状, 且呈现离散分布^[17]。在氧化的前20 h, Cr元素由于含量高、与氧的结合能力强, 可以迅速在试验钢表面生成大量片状 Cr_2O_3 , 从而大幅降低试验钢的氧化速率。扩散至表层的Mn与Fe也一定程度的与氧发生了反应, 分别生成 MnO 与 FeO , 进而与 Cr_2O_3 继续反应生成吉布斯自由能更低的尖晶石氧化物 MnCr_2O_4 和 FeCr_2O_4 ^[18], 如图6b所示。

图6b-c对应于试验钢高温氧化的第二阶段 (氧化20~60 h), 这一阶段为 Cr_2O_3 氧化层的迅速生长阶段, 因此这一阶段的氧化行为主要受Cr元素在基体组织中的扩散速率控制。随着氧化的持续进行, 覆盖基体表面的 Cr_2O_3 层逐渐致密, 片状 Cr_2O_3 的尺寸显著增大, 氧化至60 h时, 片状 Cr_2O_3 尺寸达到最大, 如图3c所示。

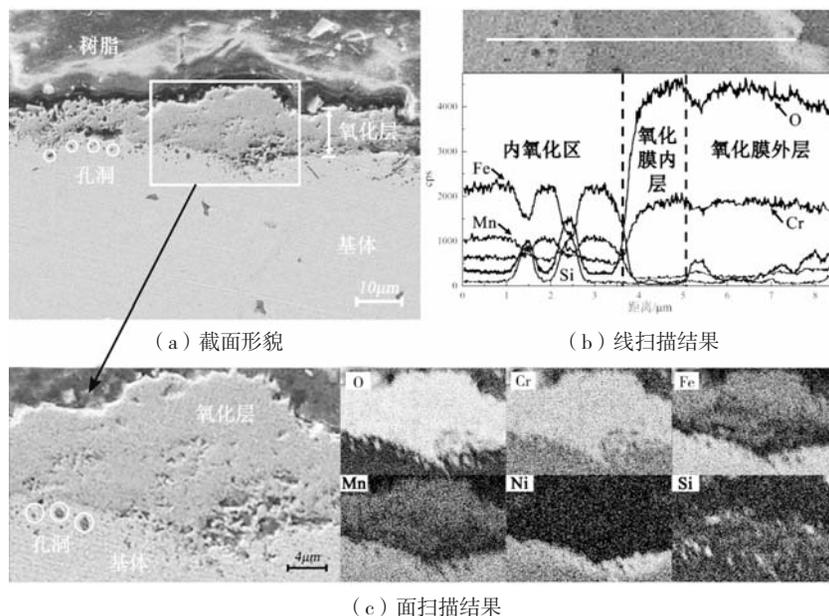


图5 试验钢在900 °C下循环氧化100 h后截面形貌以及EDS线扫描和面扫描结果

Fig. 5 The cross-section morphology and EDS line scanning and surface scanning results of the test steel after cyclic oxidation at 900 °C for 100 h

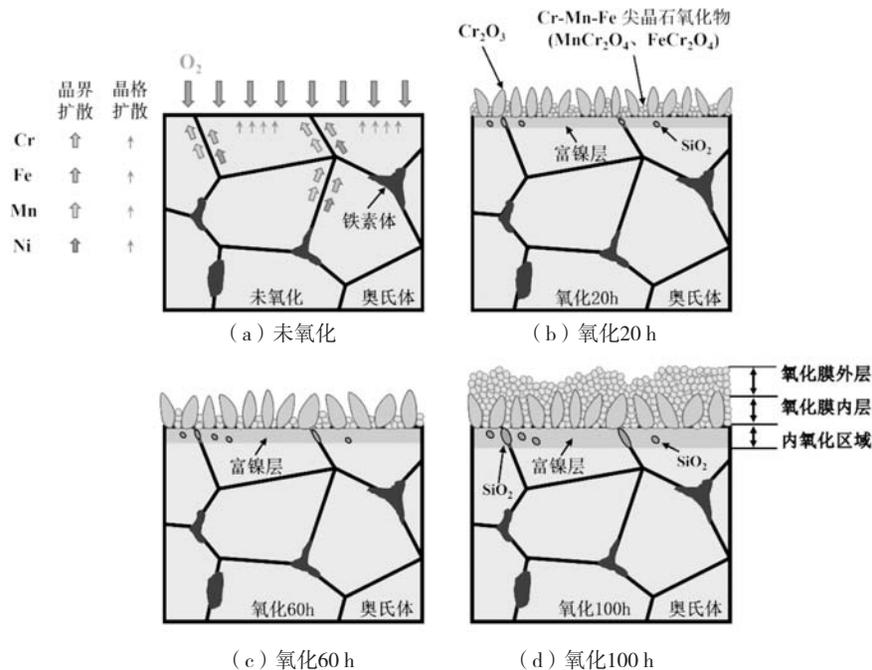


图6 试验钢的高温氧化机理示意图

Fig. 6 Schematic representation of the oxidation mechanisms of the test steel

由于FeO的吉布斯自由能高于 Cr_2O_3 ，因此FeO的生长逐渐被足以覆盖基体表面的致密 Cr_2O_3 层所遏制；MnO的吉布斯自由能虽低于 Cr_2O_3 ，但试验钢中的Mn元素含量有限，因此这一阶段的尖晶石氧化物生长缓慢，这一现象在图3a-c中得以体现。在高温氧化第二阶段的末期，由于试验钢表面已经形成了一层致密完整的 Cr_2O_3 膜，此时的氧化速率大幅降低。

图6c-d对应于试验钢高温氧化的第三阶段（氧化60~100 h）。这一阶段为 MnCr_2O_4 、 FeCr_2O_4 尖晶石氧化层的迅速生长阶段，此时的氧化行为主要受Mn、Fe元素通过 Cr_2O_3 层的扩散速率所控制。由于第二阶段 Cr_2O_3 的快速生长，基体中Cr元素出现一定程度的匮乏^[19]，导致此时 Cr_2O_3 生长速度大幅降低。在 Cr_2O_3 氧化层中的扩散系数 $D_{\text{Mn}} > D_{\text{Fe}} > D_{\text{Ni}} > D_{\text{Cr}}$ ^[20-21]，因此在致密完整的 Cr_2O_3 层形成之后，Mn、Fe元素会通过 Cr_2O_3 层向外扩散，并最终在外层形成了大量尖晶石氧化物 MnCr_2O_4 、 FeCr_2O_4 ，如图6d所示。这解释了上文中关于片状结构氧化物 Cr_2O_3 逐渐被尖晶石氧化物 MnCr_2O_4 、 FeCr_2O_4 “淹没覆盖”的原因。氧化膜外层形成的致密Cr-Mn-Fe尖晶石氧化物具有一定的保护性，并且可以

有效减少氧化膜内层 Cr_2O_3 的挥发^[22]，从而进一步降低氧化速率。随着氧化的持续进行，内氧化区的 SiO_2 颗粒的数量和体积不断增加。硅在内氧化区的富集可能与晶界扩散相关^[23]，并通过不断与扩散至基体的 O^{2-} 发生反应生成 SiO_2 。内氧化区中的 SiO_2 可以阻碍金属原子向外扩散，从而降低试验钢的氧化速率^[24-25]。

3 结论

(1) 球团生产用双相耐热铸钢在900 °C循环氧化时氧化动力学曲线遵循抛物线规律，高温抗氧化性能优秀。

(2) 球团生产用双相耐热铸钢形成的氧化膜呈现出明显的双层结构，氧化膜的内层由保护性的片状 Cr_2O_3 组成，外层由 MnCr_2O_4 、 FeCr_2O_4 尖晶石氧化物组成；发生了局部的内氧化，内氧化区域存在富镍层以及弥散分布的 SiO_2 颗粒。

(3) 球团生产用双相耐热铸钢在900 °C下的高温氧化行为可划分为三个阶段，依次为氧化膜的初步形成阶段、 Cr_2O_3 氧化层的迅速生长阶段以及 MnCr_2O_4 、 FeCr_2O_4 尖晶石氧化层的迅速生长阶段。

参考文献:

- [1] 张淑会, 王宝勇, 兰臣臣, 等. 球团矿化学成分控制现状及展望 [J]. 钢铁, 2020, 55 (8): 19-26.
- [2] 朱德庆, 黄伟群, 杨聪聪, 等. 铁矿球团技术进展 [J]. 烧结球团, 2017, 42 (3): 42-49.
- [3] 易林根. 链篦机篦床主要零部件失效原因分析与改进试验 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
- [4] 刘太权. 耐热炉排工艺及性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [5] 郑艳妮, 左岳. 链篦机链节的有限元接触分析 [J]. 烧结球团, 2013, 38 (3): 37-40.

- [6] 陈金铭. 链篦机传动系统关键部件的力学性能研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2015.
- [7] ZHAO J, WANG H, CHENG CQ, et al. Precipitation in 25Cr20NiNbN austenitic steel after ageing at 750 degrees C [J]. *Materials at High Temperatures*, 2015, 32 (5) : 461-467.
- [8] 杨征, 赵新宝, 张醒兴, 等. 热处理工艺对S31042奥氏体耐热钢显微组织和力学性能的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2018, 39 (2) : 93-100.
- [9] 张昭, 滕铝丹, 杨弋涛. 固溶处理对含Nb双相耐热铸钢组织和性能的影响 [J]. *铸造*, 2019, 68 (11) : 1220-1227.
- [10] 任培东, 宋仁伯. 310S耐热不锈钢高温循环氧化性能 [J]. *钢铁研究学报*, 2017, 29 (10) : 844-851.
- [11] 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.
- [12] 朱权利, 陈家坚, 李微, 等. 耐热炉排材质的抗氧化性能研究 [J]. *铸造*, 2011, 60 (6) : 579-582.
- [13] MADERN N, MONNIER J, BADDOUR-HADJEAN R, et al. Characterization of refractory steel oxidation at high temperature [J]. *Corrosion Science*, 2018, 132: 223-233.
- [14] KIM J H, KIM B K, KIM D I, et al. The role of grain boundaries in the initial oxidation behavior of austenitic stainless steel containing alloyed Cu at 700° C for advanced thermal power plant applications [J]. *Corrosion Science*, 2015, 96: 52-66.
- [15] 姚红红. 奥氏体耐热不锈钢310S的高温氧化行为及氧化机理 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- [16] 孟重重. 新型耐热不锈钢的高温氧化行为研究 [D]. 太原: 太原科技大学, 2021.
- [17] 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.
- [18] 王耿洁, 樊靖波, 周玉成, 等. 铸造Fe-Cr-B-Al合金高温氧化行为研究 [J]. *铸造技术*, 2021, 42 (6) : 470-474.
- [19] LIU Tianlong, ZHENG Kaihong, WANG Juan, et al. Effect of Ce on oxidation behaviour and microstructure evolution of a nickel-saving austenitic heat-resistant cast steel [J]. *Corrosion Science*, 2020, 166: 108423-108423.
- [20] LOBNIG R E, SCHMIDT H P, HENNESEN K, et al. Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys [J]. *Oxidation of Metals*, 1992, 37 (1-2) : 81-93.
- [21] RAMOS P, COELHO R S, SOLDERA F, et al. Residual stress analysis in thermally grown oxide scales developed on Nb-alloyed refractory austenitic stainless steels [J]. *Corrosion Science*, 2021, 178: 109066.
- [22] 杜晓洁, 丁骁, 马新元, 等. 耐高温氧化Fe-Cr-Ni中熵合金氧化层的微结构与力学性能分布 [J]. *表面技术*, 2022, 51 (8) : 363-374.
- [23] YOO K B, HE Y, LEE H S, et al. Study of the scale formed on super 304H boiler tube steels after long-term steam oxidation at high temperatures [J]. *Materials Characterization*, 2018, 146 : 71-80.
- [24] ISHITSUKA T, INOUE Y, OGAWA H. Effect of silicon on the steam oxidation resistance of a 9%Cr heat resistant steel [J]. *Oxidation of Metals*, 2004, 61 (1-2) : 125-142.
- [25] ABE F, KUTSUMI H, HARUYAMA H, et al. Improvement of oxidation resistance of 9 mass% chromium steel for advanced-ultra supercritical power plant boilers by pre-oxidation treatment [J]. *Corrosion Science*, 2017, 114 : 1-9.

Study on High Temperature Oxidation Behavior of Cast Duplex Heat-Resistant Steel for Pellet Production

CHEN Xiao-yan¹, GAO Zhi-zhe¹, MU Rong², WANG Yong-jin², LI Zong-sheng¹, WANG Xing-feng¹
(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 microstructure of cast duplex heat-resistant steel for pellet production was observed and its high-temperature oxidation characteristics at 900 °C were studied by weight gain method. The morphology, element distribution and phase composition of the oxide film were characterized and analyzed by optical microscope, scanning electron microscope, energy spectrum analysis and X-ray diffraction. The results showed that the oxidation kinetics curve of the heat-resistant cast steel at 900 °C followed the parabolic law, and the high-temperature oxidation resistance was excellent. The oxide film had an obvious double-layer structure. The inner layer was composed of protective flake Cr₂O₃, and the outer layer was composed of MnCr₂O₄ and FeCr₂O₄ spinel oxides. Local internal oxidation occurred. And there was a nickel rich layer and dispersed SiO₂ particles in the internal oxidation region. The high temperature oxidation behavior of the heat-resistant cast steel at 900 °C could be divided into three stages: the initial formation stage of oxide film, the rapid growth stage of Cr₂O₃oxide layer, and the rapid growth stage of MnCr₂O₄ and FeCr₂O₄ spinel oxide layer.

Key words:

cast duplex heat-resistant steel; high temperature oxidation behavior; oxide film