DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.05.002

高硼双相耐热钢抗氧化性能及氧化动力学分析

任　洁[1],陈　祥[1,2],李言祥[1,2],刘　源[1,2]

(1.清华大学 材料学院,北京 100084; 2.先进成形制造教育部重点实验室,北京 100084)

摘　要:实验得到了1种抗氧化性能较好的高硼双相耐热钢材,并研究了其氧化层结构与氧化动力学。结果表明,实验所得钢材在750 ℃下的抗氧化性能达到GB/T 13303-1991《钢的抗氧化性能测试方法》中的1级"完全抗氧化性"标准,其基体为铁素体/奥氏体双相,增强相为硼化物。其氧化动力学曲线在实验前10 h遵循直线规律,10 h后遵循对数规律。

关键词:高硼钢; 双相钢; 高温抗氧化性能

中图分类号:TG132　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2020)05-0413-05

Oxidation Resistance Properties and Oxidation Kinetics of a High Boron Dual-phase Heat Resistant Steel

REN Jie[1], CHEN Xiang[1,2], LI Yanxiang[1,2], LIU Yuan[1,2]

(1.School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084,China; 2. Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education of China, Beijing 100084, China)

Abstract: In this study, the high-temperature oxidation resistance properties of high-boron dual-phase steels were studied. The experimental results showed that test steel meets the level of "complete oxidation resistant" according to Chinese National Standard GB/T 13303-1991 "steels-determination method of oxidation resistance". For the 100-hour-oxidation-experiment at 750 ℃, test steel gradually formed a thin but dense oxide layer, which can prevent the steel from further oxidation. At the beginning 10 hours of the experiment, the oxidation kinetics curve obeys the law of straight line, then the oxidation kinetics curve obeys the logarithmic law.

Key words: high-born steels; dual-phase steels; high-temperature oxidation resistance property

硼元素常作为微量元素存在于钢中,一般添加量小于0.01%,其目的是提高合金的耐磨性和淬透性。但本课题组对高硼铁基合金进行的一系列研究显示[1-10],在高硼铁基合金中,基体中碳含量较低,强韧性好;强化相由碳化物变为硼化物,硼化物高温回火稳定性好,没有聚集长大的趋势[11-15]。本文沿袭以上思路,选取铁素体/奥氏体双相作为基体,在其中添加较高含量(>0.1%)的硼元素,形成硼化物并起到增强基体的作用。实验得到了一种抗氧化性能较好的高硼双相耐热钢材,并研究了其氧化层结构和氧化动力学,对其抗氧化性能进行了评定。

1　实验方法

实验钢原料采用电解锰、硼铁、硅铁、微碳铬铁、金属Ni板、Cu棒、C颗粒、纯Fe等,实验用钢采用感应电炉冶炼,熔清并调整成分后采用树脂砂铸型浇注Y型试块(220 mm×25 mm)。所有的试块均用线切割从Y型试块上75 mm位置截取,以排除尺寸和冷却因素对材料组织和性能的影响。使用Perkin Elmer ELAN DRC-e型电感耦合等离子体质谱仪对试样进行成分分析,结果如表1。

表1 实验钢化学成分 w(%)

Tab.1 Composition of the tested steels

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	B	S	P
0.051	0.51	1.56	29.43	6.09	2.83	0.24	0.007	<0.01

根据GB/T 13303-1991《钢的抗氧化性能测试方法》(以下简称"标准"),将实验钢用线切割制成直径10 mm,高20 mm的圆柱形试样,精车加工至试样表面粗糙度Ra0.8 μm。实验钢的高温氧化实验在CF-1200X井式电阻炉中进行,实验温度为750 ℃,每个实验点的试样质量用FA2004型电子天平(精度为0.000 1 g)测定。

圆柱形试样于实验前用无水乙醇超声清洗去油,并在150 ℃下保温1 h,取出放入干燥器冷却至室温后,放入经高温焙烧恒重的氧化铝坩埚中一同加热,自炉内温度达到规定的实验温度时开始计时。

收稿日期:2020-03-25

作者简介:任　洁(1995-),河北涿州人,硕士研究生.研究方向:金属材料的力学性能和物理性能.

通讯作者:陈　祥(1970-),内蒙古包头人,教授.研究方向:铸造合金材料、泡沫金属及其复合材料的研究工作.

E-mail:xchen@tsinghua.edu.cn,010-62786355

实验共设置 5、10、20、30、40、60、80、100 h 8 个实验点。每到一个实验点规定时间，将试样同坩埚一同取出，待冷却至室温后称重，并对氧化层进行表征。同一实验条件设置 3 个试样，分别记录其质量变化情况。

进行高温氧化实验时，将圆柱形试样沿轴向水平放置在坩埚中，并将坩埚盖取下，使试样充分暴露在实验空气中，减少与实验条件无关的干扰因素。每次从炉中将放有试样的坩埚取出前，将坩埚盖重新盖好，以防冷却过程中氧化物崩裂脱落到坩埚外，使增重数据出现误差。

得到 100 h 的增重数据后，绘制实验钢质量变化曲线。根据标准，选取最后一个时间间隔，即 80 h 和 100 h 的增重数据，分别记为 m_0^+ 和 m_1^+，计算实验钢氧化增重速度（即单位面积单位时间内试样质量的变化）K^+，并依据其数据对实验钢进行氧化性能评级，K^+ 的计算公式如式(1)。

$$K^+=\frac{m^+_1-m^+_0}{S_0\cdot t} \tag{1}$$

式中，除已经定义的 K^+（单位为 g/m²·h）、m^+_0（单位为 g）和 m^+_1（单位为 g）外，S_0 表示试样原表面积（单位为 m²），t 为从试样质量由 m^+_0 变为 m^+_1 所经历的时间（单位为 h）。

根据计算出的 K^+ 值即可评定实验钢的抗氧化性级别。

实验钢的金相显微分析主要使用 Zeiss Axio Scope A1 光学金相显微镜和 Zeiss MERLIN Compact 扫描电子显微镜及其自带的能谱仪（Energy Dispersive Spectroscopy）进行；X 射线衍射物相分析使用德国布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪进行，实验采用 CuKa1 辐射，管电压为 40 kV，管电流为 100 mA，扫描范围 20~90°，扫描速度为 5 °/min，步进为 0.02°。

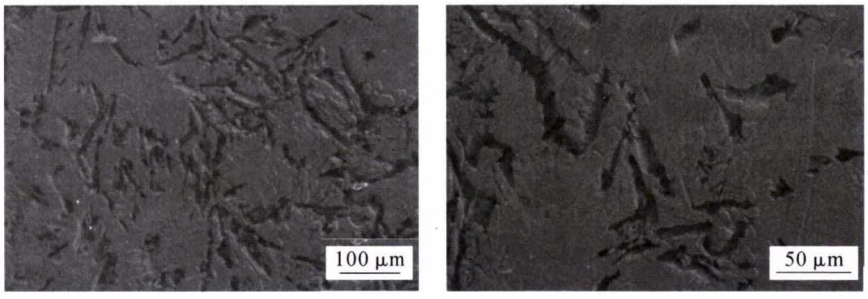
2 实验结果与分析

2.1 实验钢组织检测

实验钢抛光后，用 1%的氢氧化钾溶液对表面进行电解腐蚀，25 V 电压腐蚀约 60 s 得到组织如图 1。基体由铁素体和奥氏体两相组成，视野中被腐蚀最明显的相是硼化物相。文献[16]中相关研究表明，在一定的电压范围内，当对含硼量较高的钢进行电解腐蚀时，硼化物相优先被腐蚀，腐蚀沿硼化物相纵深发展，形成类似溶洞的结构。可以看到组织中硼化物量较大，在组织中分布的比较均匀，并且趋于离散，网状分布特征弱，对基体连续性破坏较小。

对实验钢取样进行 X 射线衍射分析，所得衍射图谱如图 2。

X 射线衍射图谱中可识别的主要峰已经标记在图中。X 射线衍射分析基本印证了显微组织观察得出的结论，即基体由铁素体和奥氏体双相组成，并有硼化物分布在基体中作为增强相。



(a)×200　(b)×500

图 1 实验钢在扫描电子显微镜下的组织形貌

Fig.1 SEM morphologies of tested steel

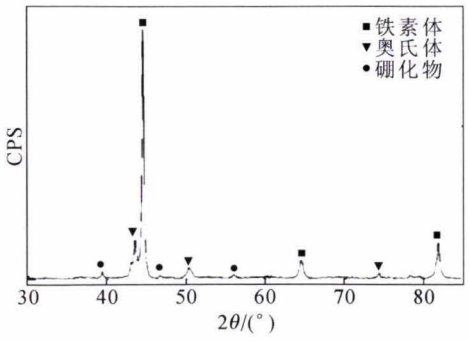


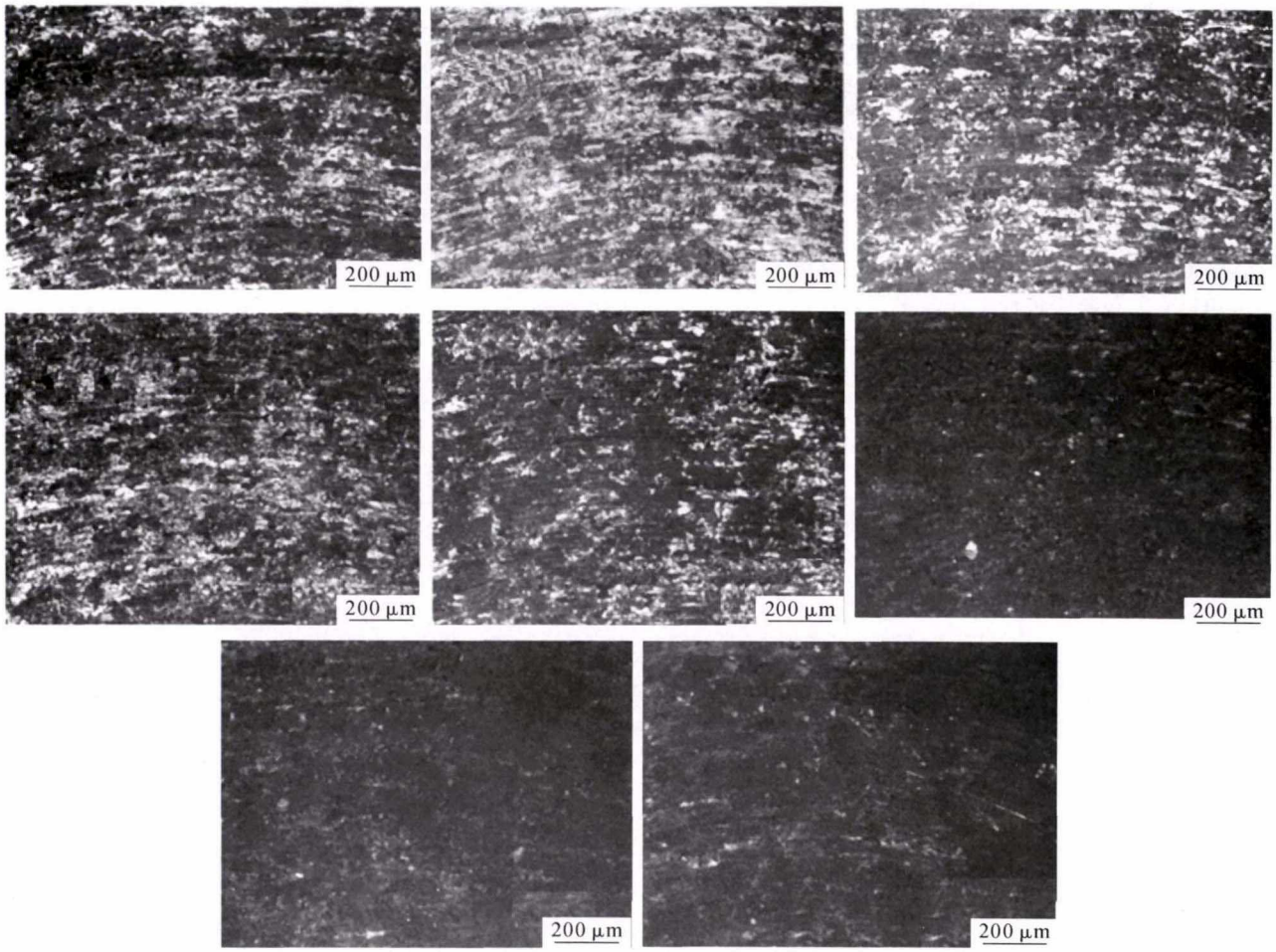
图 2 实验钢的 X 射线衍射图谱

Fig.2 XRD spectrum of tested steel

2.2 实验钢氧化层分析

对于每个实验点取出的试样，首先将其表面氧化层直接在金相显微镜下进行观察。各实验点试样的表面氧化层的形貌如图 3。

视野中较亮的为实验钢基体，较暗的为表面氧化物。从表面氧化层形貌的变化可以看出，由于表面氧化层的生长速度较慢，在氧化实验进行的前 40 h，实验钢表面生成的氧化物膜未能完全覆盖合金表面，且随着实验进行，表面氧化物所占比例越来越高。在氧化实验进行到第 60 h 时，氧化膜基本将实验钢表面完全覆盖。此后，氧化膜形态基本不发生变化。



(a)~(h)分别为氧化实验进行至750 ℃，5、10、20、30、40、60、80、100 h时的结果

图 3 实验钢表面氧化层形貌

Fig.3 Morphologies of the oxidation surface

取氧化 100 h 后的试样，用扫描电镜观察其表面和截面的氧化层情况和元素分布情况，同时对试样进行了 XRD 分析，其结果见图 4。

从试样表面的 SEM 图像可以看出，试样表面的氧化层比较致密，孔洞也相对较少，从截面的 SEM 图像和元素分布可以看出，表面氧化层厚度仅在一两个微米，便可以保护钢材内部不被氧化。X 衍射物相分析图谱中有非常明显的基体峰，也可以说明氧化层厚度很小。同时，各个合金元素在钢中的添加显著影响了其表面氧化物的种类，除了铁的氧化物外，还有铬、钼、硼、锰等参与形成氧化膜。有文献[17]研究表明，当高铬钢表面分布有硼元素时，硼元素与铬元素会共同与氧形成氧化物层并覆盖钢材表面，此氧化物层比单纯的氧化铬薄膜更加致密，对钢材的保护效果更佳。

2.3　实验钢抗氧化性能及氧化动力学分析

依照 2.1 节的实验方法，在每个时间点取出坩埚和其中的试样，用电子天平测量其质量，并将同一条件下的三个试样在同一时间段的增重数据进行平均，得到实验钢的氧化增重数据如表 2。

表 2 实验钢的氧化增重数据

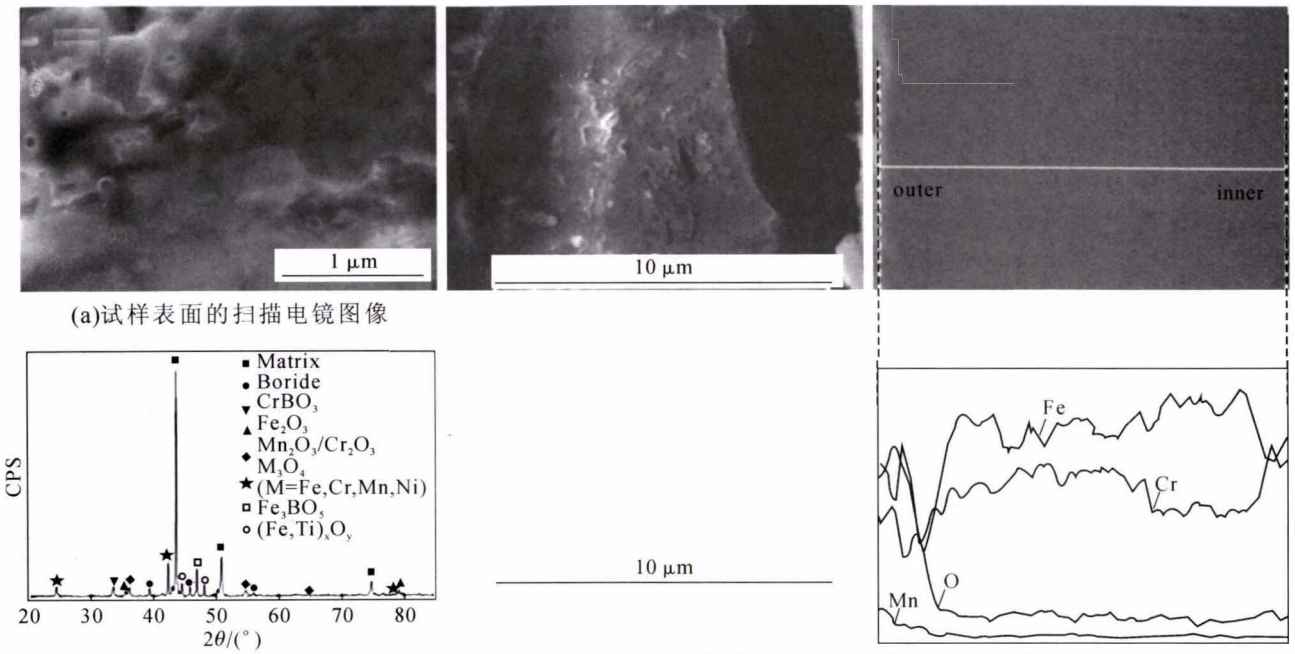
Tab.2 Oxidation weight gain of test steel

T/h	$\triangle m$/g	$\triangle m/S$/(mg/cm^2)
0	0.000 0	0.000 0
5	0.000 8	0.101 6
10	0.001 5	0.190 5
20	0.002 0	0.253 9
30	0.002 3	0.292 0
40	0.002 6	0.330 1
60	0.002 8	0.355 5
80	0.003 0	0.380 9
100	0.003 1	0.393 6

根据表格中得到数据，我们可以绘制出实验钢试样质量变化随时间的变化曲线，各实验点之间的质量变化先近似用直线表示，所得结果如图 5。

根据文献资料，一般认为合金的氧化动力学曲线分为 4 类[18]：

(1)直线规律：多孔、有裂纹、容易剥落的氧化膜不能有效阻碍氧和金属离子通过，此时氧化反应进



(a)试样表面的扫描电镜图像

(c)试样的X射线衍射图谱

(b)试样截面的扫描电镜图像及元素分布

图 4 氧化 100 h 后的试样分析结果

Fig.4 Results for tested steel after 100 hours oxidation

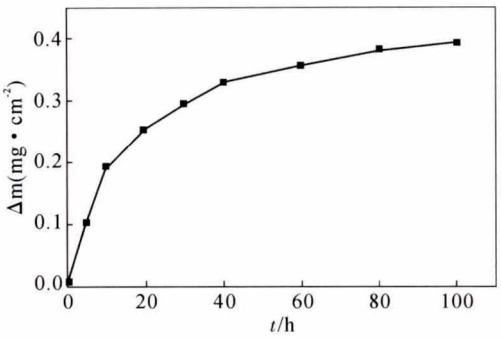


图 5 实验钢质量随时间的变化

Fig.5 Oxidation weigh gain at different oxidation time

行的程度与时间成直线关系。

(2)抛物线规律:较为致密的氧化膜具有一定保护性,氧化反应的发生受到阻碍,此时氧化反应进行的程度与时间成抛物线关系。

(3)对数规律:非常致密且与金属表面牢固结合的氧化膜可以有效阻碍氧化反应的进行,此时氧化反应的发生依赖于氧和金属离子在膜内的扩散,氧化基本停止,氧化反应进行的程度与时间成对数关系。

(4)立方规律:在一定温度范围内,一些金属的氧化服从立方规律。一般的金属氧化反应很少遵从立方规律。

结合 2.2 节对实验钢表面氧化层的分析,认为其氧化增重曲线分为两个阶段:在实验进行的前 10 h,为快速氧化阶段,在此阶段氧化增重速度快,氧化过程基本符合直线规律;在实验的第 10 h 之后,为稳定氧化阶段,氧化速度显著降低,但氧化程度(用氧化增重来表征)始终在上升。

为了探究实验钢第二阶段的氧化动力学曲线类型,选取实验进行 10 h 之后的数据点,对应抛物线规律、对数规律和立方规律,分别以 $t^{1/2}$,ln$t$,$t^{1/3}$ 为 x 轴,实验钢试样单位面积的质量变化△m/S 为 y 轴作图,并用直线拟合。结果显示,实验钢在氧化实验进行 10 h 后的氧化动力学曲线与对数规律最符合,结合 2.2 节对实验钢氧化层的分析与表征,其表面氧化层致密程度好,且与钢材表面结合牢固,符合对数规律的特征。因此,认为实验钢的热氧化过程在前 10 h 符合直线规律,10 h 之后符合对数规律。根据拟合结果,可以作出其氧化动力学曲线如图 6。

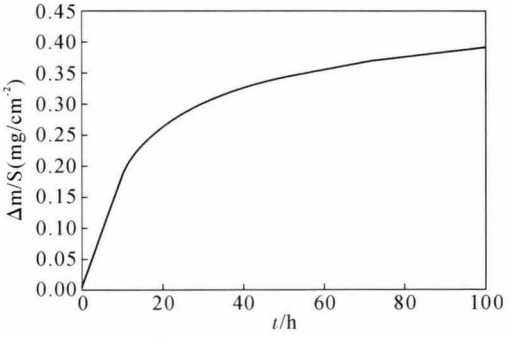


图 6 实验钢的氧化动力学曲线

Fig.6 Oxidation kinetics curve of tested steel

其中,实验前 10 h 氧化动力学曲线符合直线规律,速率常数为 0.019 05;实验进行 10 h 后氧化动力学曲线符合对数规律,速率常数为 0.089 91。

根据 GBT 13303-1991 《钢的抗氧化性能测定方法》中的氧化评级标准以及公式(1),计算得到实

验钢的 K^+=0.006 3，符合 1 级“完全抗氧化性”标准。

将实验钢与目前在火电行业中应用最广泛的管材 T91 钢对比可以看到[19]，即使实验温度相比 T91 钢提高了 100 ℃，实验钢的抗氧化性能也有很大的提升。在氧化后期的稳定阶段，实验钢的氧化速率远低于 T91 钢。

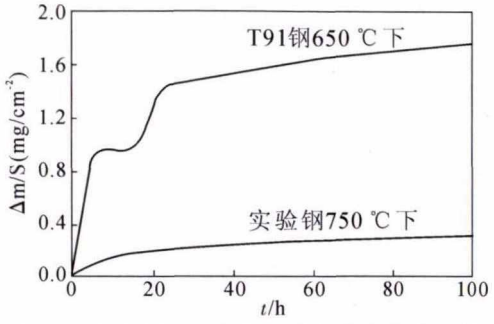


图 7 实验钢与 T91 钢的氧化动力学曲线比较

Fig.7 Comparison of the oxidation kinetics curves between tested steel and T91 steel

3 结论

(1)实验得到一种高硼耐热钢，其基体为铁素体/奥氏体双相，增强相主要为硼化物，硼化物增强相在实组织中分布得比较均匀，网状分布特征弱，对基体连续性破坏较小。

(2)实验钢表面氧化层除了铁的氧化物外，还有铬、钼、硼、锰等参与形成氧化膜；其结构致密，能有效阻止氧化反应继续进行。

(3)实验钢氧化动力学曲线在实验前 10 h 遵循直线规律，10 h 后遵循对数规律；根据 GBT 13303-1991《钢的抗氧化性能测定方法》，实验钢在 750 ℃下达到 1 级“完全抗氧化性”标准。

参考文献：

[1] 刘仲礼，李言祥，陈祥，等. 高硼铁基合金在不同铸型中凝固的组织与力学性能[J]. 金属学报, 2007, 43(5): 477-481.

[2] Chen X, Li Y X. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron. Materials Science and Engineering, 2010, A528(2): 770-775.

[3] Chen X, Li Y X, Zhang H M. Microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron with about 4 wt% chromium. Journal of Materials Science, 2011, 46(4): 957-963.

[4] Chen X, Zheng S, Yuan J Y. Microstructures and Mechanical Properties of Austempered Fe-C-Si-B Alloy. Procedia Engineering, 2012, 27: 1780-1788.

[5] Liu Z L, Li Y X, Chen X. Effect of tempering temperature on microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron. China Foundry, 2012, 9(4): 313-317.

[6] 刘仲礼. 高硼白口铸铁的研究[D]. 北京：清华大学机械系, 2007.

[7] Li Y X, Liu Z L, Chen X. Development of boron white cast iron. International Journal of Cast Metals Research, 2008, 21 (1-4): 67-70.

[8] Liu Z L, Li Y X, Chen X. Microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron. Materials Science and Engineering, 2008, A486(1): 112-116.

[9] Liu Z L, Chen X, Li Y X. High boron iron-based alloy and its modification. Journal of Iron and Steel Research. Journal of Iron and Steel Research, International, 2009, 16(3): 37-54.

[10] Chen X, Li Y X. Microstructure and mechanical properties of a new type of austempered boron alloyed high silicon cast steel. China Foundry, 2013, 10(3): 155-161.

[11] 王志胜，陈祥，李言祥，等. B 对铜合金压铸高硼奥氏体钢高温力学及热疲劳性能的影响[J]. 金属学报, 2015, 51(5): 519-526.

[12] 本溪钢铁公司第一炼钢厂. 硼钢[M]. 第一版. 北京：冶金工业出版社, 1977.

[13] Guo C, Kelly P M. Boron solubility in Fe-Cr-B cast irons. Materials Science and Engineering, 2003, A352(1-2): 40-45.

[14] Guo C Q, Kelly P M. Modeling of spatial distribution of the eutectic M2B borides in Fe-Cr-B cast irons. Journal of materials science, 2004, 39(3): 1109-1111.

[15] Ma S Q, Xing J D, Liu G F, et al. Effect of chromium concentration on microstructure and properties of Fe-3.5B alloy. Materials Science and Engineering, 2010, A527(26): 6800-6808.

[16] 倪浩明，沈增祚. 含 2%硼不锈钢在硫酸介质中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1988(4): 297-305

[17] Rowley P N, Brydson R, Little J, et al. The effects of boron additions on the oxidation of Fe-Cr alloys in high-temperature steam - analytical results and mechanisms [J]. Oxidation of Metals, 1991, 35(5-6): 375-395.

[18] 钟万里，王伟，等. 超临界机组金属高温蒸汽氧化[M]. 北京：中国电力出版社, 2010.

[19] 上官晓峰，王正品，耿波. T91 钢高温空气氧化动力学的研究[J]. 西安工业学院学报, 2005(3): 262-265.

《铸件均衡凝固技术及应用实例》

《铸件均衡凝固技术及应用实例》由西安理工大学魏兵教授编著。共 8 章：1、铸铁件均衡凝固与有限补缩；2、铸铁件冒口补缩设计及应用；3、压边浇冒口系统；4、浇注系统大孔出流理论与设计；5、铸件均衡凝固工艺；6、铸钢、白口铸铁、铝、铜合金铸件的均衡凝固工艺；7、浇注系统当冒口补缩设计方法；8、铸件填充与补缩工艺定量设计实例。全书 320 页，特快专递邮购价 226 元。

邮购咨询：李巧凤 029-83222071，技术咨询：13609155628