

DOI:10.15923/j.cnki.cn22-1382/t.2017.4.11

Cr18Mn18 高氮奥氏体不锈钢高温氧化特性

王 宇, 隋小波, 金松哲*

(长春工业大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012)

摘 要: 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 分析氧化层的成分和相组成, 研究了 Cr18Mn18 高氮奥氏体不锈钢高温氧化行为和氧化动力学。研究表明, Cr18Mn18 高氮奥氏体不锈钢氧化速率常数 K_p 在 950、1 050、1 150 °C 时, 分别为 $3.10 \times 10^{-5} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$, $1.85 \times 10^{-4} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $3.71 \times 10^{-4} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$, 其氧化激活能 Q 值为 113 881 J/mol。

关键词: Cr18Mn18 高氮奥氏体不锈钢; 高温氧化; 激活能

中图分类号: TG 142.71 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-1374(2017)04-0381-05

Oxidation characteristic of high nitrogen austenitic stainless steel Cr18Mn18 at high temperature

WANG Yu, SUI Xiaobo, JIN Songzhe*

(School of Electrical & Electronic Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: With X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM), the composition and phase the oxidation layers are analyzed. Also the oxidation behavior and oxidation kinetics of Cr18Mn18 high nitrogen austenitic stainless steel at high temperature are also studied. The results indicate that the oxidation rate constant K_p of the stainless steel at is $3.10 \times 10^{-5} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$, $1.85 \times 10^{-4} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ and $3.71 \times 10^{-4} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ at 950 °C, 1 050 °C and 1 150 °C respectively. The oxidation activation energy Q is 113 881J/mol.

Key words: Cr18Mn18 high nitrogen austenitic stainless steel; high temperature oxidation; activation energy.

0 引 言

镍已经被许多国家作为战略资源,其出口已经被限制,随着不锈钢的飞速发展,对镍元素的需

求日益增长,使镍元素的价格飞速上涨,导致含镍不锈钢的成本也不断增加,由于这些原因人们迫切希望寻找一种元素来替代镍的作用,因此促进了高氮钢的飞速发展^[1-6]。

收稿日期: 2017-04-11

基金项目: 吉林省发改委基金资助项目(2017C047-3)

作者简介: 王 宇(1992-),男,汉族,吉林桦甸人,长春工业大学硕士研究生,主要从事高氮钢高温性能方向研究, E-mail: 972755536@qq.com. * 通讯作者: 金松哲(1965-),男,朝鲜族,吉林长春人,长春工业大学教授,博士,主要从事复合材料方向研究, E-mail: szjin@126.com.

高氮奥氏体不锈钢凭借其优良性能,得到了各行各业极大的关注^[7]。相对于其他不锈钢,高氮钢采用 Mn、N 代替 Ni 的工艺,一方面减少了生产成本;另一方面 Mn、N 元素都具有增强奥氏体稳定性的作用^[8]。Mn 可以改善钢在高温下的使用性能^[9-10],N 有耐点蚀的作用^[11],Mo 可以提高高温强度、高温疲劳和抵抗麻点裂纹的萌生^[12-13],使得高氮不锈钢不仅具有优异的力学性能,耐腐蚀、抗氧化、耐磨损性能也十分优异。目前,广泛地应用于石油天然气等能源的开采以及军工领域。

不锈钢从铸造到成材过程需经历多次升温,这过程导致氧化反应的发生,形成较厚的氧化层,从而使钢中大量的元素被氧化,使钢性能下降。了解高氮钢氧化过程可以为高氮钢的锻造加工提供相关的理论参考。

文中以 Cr18Mn18 高氮奥氏体不锈钢为对象,分析其高温氧化后氧化层成分和结构,对高温氧化行为和氧化动力学研究结果的推广应用具有一定意义。

1 实验材料与方法

实验采用 Cr18Mn18 高氮奥氏体不锈钢为原材料,其化学成分见表 1。

表 1 Cr18Mn18 高氮奥氏体不锈钢的化学成分

| 元素 | 成分(质量分数/%) |
|----|------------|
| Cr | 21.00 |
| Mn | 16.50 |
| Mo | 2.50 |
| N | 0.80 |
| Nb | 0.15 |

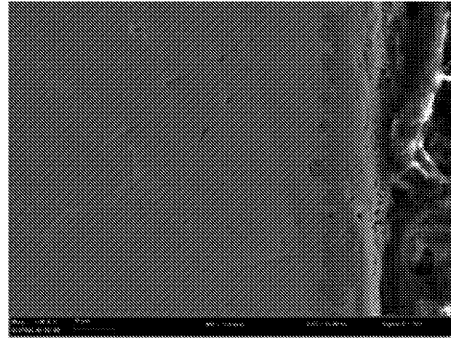
采用《HB5258-2000 钢及高温合金的抗氧化性测定试验方法》对试样进行预处理并放入干燥箱中备用。试样尺寸为 20 mm × 10 mm × 1.5 mm,实验温度分别为 950、1 050、1 150 °C,每个试样处理时间分别为 2、4、6、8、10 h。

采用氧化增重法^[14]进行实验,氧化完成后取出冷却至室温,使用 1×10^{-4} g 分析天平进行称量记录。

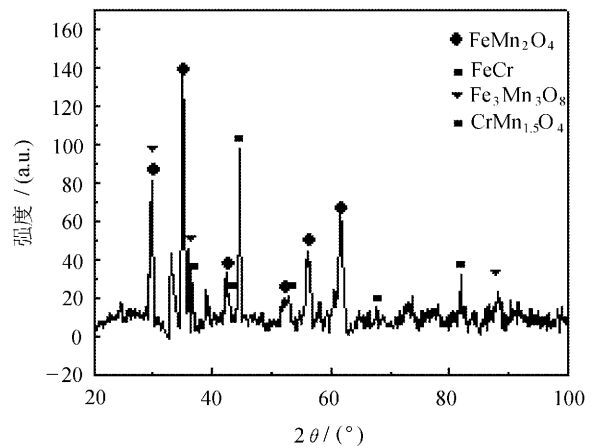
2 结果与分析

2.1 氧化层及其相组成

氧化层及其相组成分析如图 1 所示。



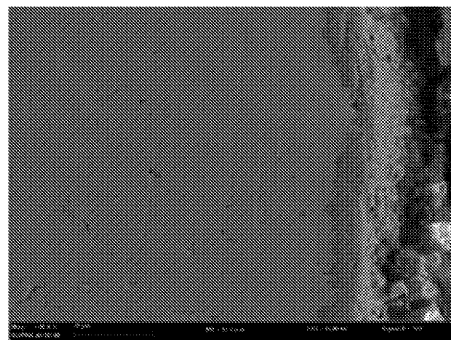
(a) 氧化层 SEM 截面图



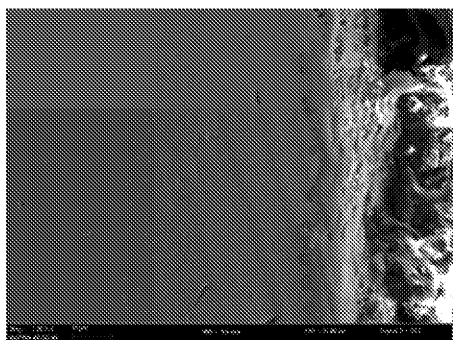
(b) 氧化层 XRD 相组成分析

图 1 氧化层及相组成分析(1 050 °C、10 h)

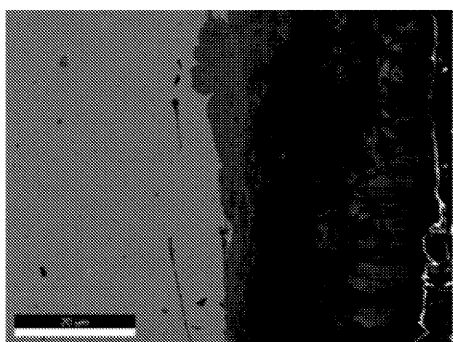
不同温度氧化 10 h 后的氧化层厚度和氧化层形态如图 2 所示。



(a) 950 °C、10 h



(b) 1 050 °C、10 h



(c) 1 150 °C、10 h

图 2 不同温度氧化 10 h 后的氧化层厚度和形态

为了确认氧化层中氧化物的分布及成分情况,对 1 050 °C 氧化 10 h 后氧化层进行 SEM 能谱扫描分析和 XRD 图谱分析。结合图 1 和图 2 可以看出,氧化层主要成分元素为氧、铬、锰,其中主要存在 $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 FeMn_2O_4 和 $\text{Fe}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$ 等相,这主要是由于部分氧化层脱落使 FeMn_2O_4 、 $\text{Fe}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$ 氧化物露出。从截面 SEM 能谱可以看出,氧化层厚度达到 20 μm ,通过 SEM 能谱扫描发现锰以独特的气泡形式向外扩散使氧化层与基体具有良好的结合性,并形成了富锰的氧化区,而氧化层中形成的富铬区则为高氮钢提供了更好的耐腐蚀性能。

由图 2 金相形貌可以看出,随着温度的升高,氧化层逐渐变厚,且氧化程度逐渐加剧,950 °C 时,基体与氧气发生接触氧化有轻微脱落现象,1 050 °C 时,基体中元素以气泡状形式开始向外扩散,氧化层逐渐向基体内部扩展,1 150 °C 时,表面氧化物结构疏松出现明显的氧化裂纹和较大面积的脱落。

2.2 氧化动力学研究

采用氧化增重实验,研究了高氮钢氧化动力学。氧化实验结果见表 2。

表 2 单位时间内氧化增重

| 温度/°C | 时间/h | | | | |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| 950 | 0.002 8 | 0.004 2 | 0.005 2 | 0.007 3 | 0.008 5 |
| 1 050 | 0.008 9 | 0.011 7 | 0.015 7 | 0.018 1 | 0.020 4 |
| 1 150 | 0.015 4 | 0.020 8 | 0.024 0 | 0.026 9 | 0.030 1 |

950、1 050、1 150 °C 氧化温度下氧化时间对表面氧化增重的影响曲线如图 3 所示。

由图 3 可以明显观察到,随着温度的升高,单位面积内氧化增重增加,相同温度下,单位面积氧化增重比率在氧化前期速度较快,而 4 h 后,氧化速率趋于稳定。

温度对表面氧化增重的影响曲线如图 4 所示。

由图 4 可以看出,当氧化时间一定时,氧化增重的量与温度呈正比。随着温度的升高,单位时间内增重也不断升高。

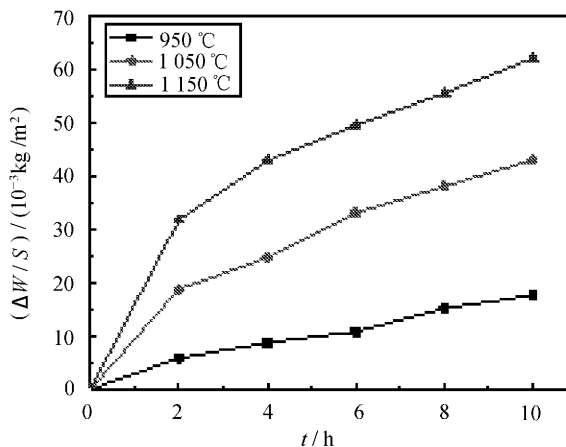


图 3 单位面积氧化增重随氧化时间变化曲线

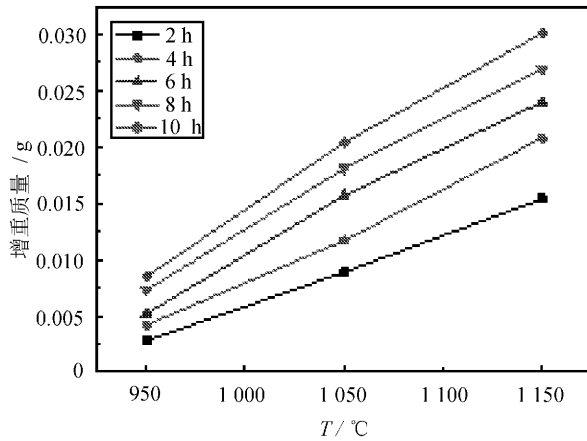


图 4 氧化增重随温度变化曲线

在 950 °C 时, 10 h 氧化速率为 8.5×10^{-4} g/h, 1 050 °C 时, 10 h 氧化速率为 2.04×10^{-3} g/h, 1 150 °C 氧化, 10 h 时, 氧化速率为 3.01×10^{-3} g/h, 1 050、1 150 °C 下的氧化速率比 950 °C 下的氧化速率分别提高了 2.4、3.54 倍, 说明随着温度的升高, 氧化速率更快。

由于高氮钢在 950、1 050、1 150 °C 下的单位面积氧化增重规律均遵守抛物线氧化规律, 单位面积增重和时间的关系满足下式:

$$\left(\frac{\Delta W}{S}\right)^2 = K_p t \quad (1)$$

式中: $\frac{\Delta W}{S}$ ——氧化单位面积增重;

K_p ——氧化抛物线速率常数;

t ——氧化时间。

通过式(1)以及氧化表面增重的平方和时间的关系曲线可以计算出氧化抛物线速率常数, 因此, 氧化表面增重的平方和时间的关系曲线如图 5 所示。

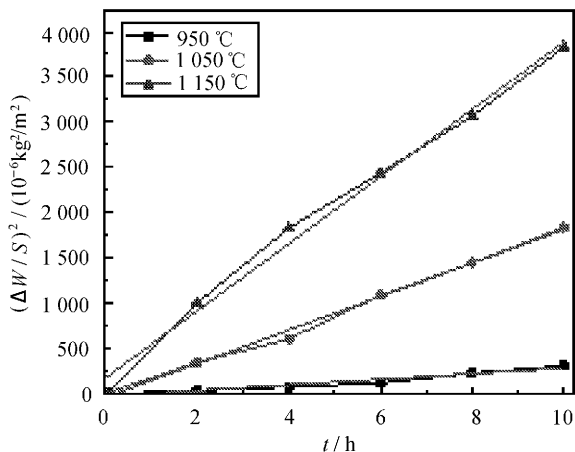


图 5 不同温度下氧化表面增重的平方与时间的关系

对曲线进行线性拟合, 求得氧化抛物线速率常数, 其结果见表 3。

表 3 不同温度下的氧化速率常数

| 温度 / °C | $K_p / (\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{h}^{-1})$ |
|---------|---|
| 950 | 3.10×10^{-5} |
| 1 050 | 1.85×10^{-4} |
| 1 150 | 3.71×10^{-4} |

由所得直线的斜率即可求出各温度下高氮钢的抛物线氧化速率常数 K_p , 从所得的 K_p 数据也可以看出, 随着温度的升高, 合金的氧化反应速率增加, 且在 1 050 °C 时, K_p 迅速增加, 说明氧化严重。

K_p 随着温度的变化遵从 Arrhenius 方程, 这也表明, 该氧化反应过程是由扩散机制所控制的。因此, K_p 与温度的函数关系如下:

$$K_p = A_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: Q ——氧化激活能。

将式(2)两边取对数得

$$\ln K_p = \ln A_0 - \frac{Q}{R} \frac{1}{T} \quad (3)$$

由式(3)可知, $\ln K_p$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 如图 6 所示。

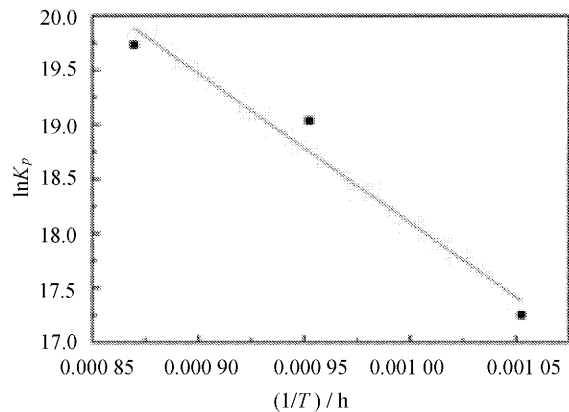


图 6 高氮钢在不同温度时 $1/T$ 和 $\ln K_p$ 的关系

其斜率为 $-Q/R$ 。将实验获得的氧化动力学数据代入, 并通过线性回归方式, 即可求得合金的氧化激活能 $Q = 113\ 881$ J/mol。

3 结 语

主要研究了 Cr18Mn18 高氮奥氏体不锈钢高温氧化特性, 系统分析了氧化层的成分、物相组成

以及Cr18Mn18高氮奥氏体不锈钢的高温氧化行为,结论如下:

1)Cr18Mn18高氮奥氏体不锈钢高温氧化后氧化层主要存在 $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 FeMn_2O_4 、 $\text{Fe}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$ 等相。

2)Cr18Mn18高氮奥氏体不锈钢高温氧化动力学研究表明,Cr18Mn18高氮奥氏体不锈钢氧化速率常数 K_p 在950、1050、1150℃时分别为 $3.10 \times 10^{-5} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $1.85 \times 10^{-4} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $3.71 \times 10^{-4} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$,其氧化激活能 Q 值为113881 J/mol。

参考文献:

- [1] Park K T. Tensile deformation of low-density Fe-Mn-Al-C austenitic steels at ambient temperature [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 68(6): 375-379.
- [2] Park S H, Chung I S, Kim T W. Characterization of the high-temperature oxidation behavior in $\text{Fe} \pm 25\text{Mn} \pm 1.5\text{Al} \pm 0.5\text{C}$ alloy [J]. *Oxidation of Metals*, 1998, 49(31): 349-371.
- [3] Park K T. Tensile deformation of low-density Fe-Mn-Al-C austenitic steels at ambient temperature [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 68(6): 375-379.
- [4] Kartik B, Veerababu R, Sundararaman M, et al. Effect of high temperature ageing on microstructure and mechanical properties of a nickel-free high nitrogen austenitic stainless steel [J]. *Materials Science and Engineering*, 2015, 642(A): 288-296.
- [5] Daniele Baldissin, Livio Battezzati. Multicomponent phase selection theory applied to high nitrogen and high manganese stainless steels [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55: 839-842.
- [6] 孙辉,王淮,季长涛,等.高氮无镍奥氏体不锈钢薄板TIG焊接头组织形貌及性能[J]. *长春工业大学学报:自然科学版*, 2010, 31(5): 518-522.
- [7] Hannes Hneder, Marion Merklein. Manufacturing of complex high strength components out of high nitrogen steels at industrial level [J]. *Science Direct*, 2012, 22: 514.
- [8] 袁晓云,李兴,陈礼清.N含量对高锰奥氏体TWIP钢高温氧化行为的影响[J]. *辽宁科技大学学报*, 2016, 39(6): 440-445.
- [9] Wang C J, CHANG Y C. Na Cl-induced hot corrosion of Fe-Mn-Al-C alloys [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 76(2): 151-161.
- [10] Chen M S, Cheng H C, Huang C F, et al. Effects of C and Cr content on high-temperature microstructures of Fe-9Al-30Mn-xC-yCr alloys [J]. *Materials Characterization*, 2010, 61(2): 206-211.
- [11] Simmons J W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1996, 207(2): 159-169.
- [12] Yun D W, Seo S M, Jeong H W, et al. Modelling high temperature oxidation behaviour of Ni-Cr-W-Mo alloys with Bayesian neural network [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 587: 105-112.
- [13] Li H, Zhang B, Jiang Z, et al. A new insight into high-temperature oxidation mechanism of super-austenitic stainless steel S32654 in air [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 686: 326-338.
- [14] Tien J K. Effect of rare earth metal on elevated temperature properties of heat resisting [J]. *Steel Met.*, 1990(10): 1587-1592.