第32卷第4期石家庄铁道大学学报(自然科学版)Vol. 32 No. 42019年12月Journal of Shijiazhuang Tiedao University(Natural Science Edition)Dec. 2019

新型 Cr22 经济型双相不锈钢高温氧化行为研究

曹亚婷¹, 冉庆选²

(1. 河北瑞鹤医疗器械有限公司,河北石家庄 050043;

2. 石家庄铁道大学 材料科学与工程学院,河北 石家庄 050043)

摘要:通过扫描电子显微镜及拉曼光谱分析研究了经济型 Cr22 双相不锈钢在1050 ℃空气 条件下的高温氧化行为。研究发现,在高温氧化初期氧化增重动力学曲线满足抛物线规律,表 现出一定的抗氧化能力,随后发生氧化失稳现象。高温内氧化现象首先在奥氏体基体上层发 生,并且穿透氧化膜进入基体是导致氧化失稳的原因。

关键词:双相不锈钢;高温氧化;内氧化

中图分类号: TG17 文献标志码: A 文章编号: 2095 - 0373 (2019) 04 - 0103 - 06

0 引言

双相不锈钢由于含有铁素体相(α)和奥氏体相(γ)两相而得名。它集合了铁素体不锈钢优异的力学 性能和奥氏体不锈钢优异的耐腐蚀性而表现出更为优异的力学及耐局部腐蚀的能力。双相不锈钢由于 具有以上优异的性能而被广泛应用在石油化工、造纸、电力及能源工程等氯离子富集的环境中^[14]。在不 锈钢的成形过程中,像锻造、挤压、轧制等工艺一般都是在高温过程中进行的。在热处理或者热加工过程 中,材料是暴露在高温且有氧环境中的,所以不锈钢的高温氧化在所难免。为了确保后续热轧过程中获 得良好的表面状态,机械或化学方法被用来除去形成的氧化皮。如果有任何残留的氧化皮在材料表面, 那么就会在后续的轧制过程中产生表面缺陷,对于材料最终的产品影响很大^[5-7]。

目前,对于铁素体及奥氏体的不锈钢的高温氧化研究是十分广泛的^[8-9]。近些年越来越多的工作专 注于对双相不锈钢的高温氧化行为研究。李洪飞等^[10]通过研究 2507 双相不锈钢在 1 200 ℃条件下高温 氧化行为发现,氧化膜主要由 Fe₃O₄,Cr₂O₃和尖晶石型(FeCr₂O₄、MnCr₂O₄等)等复合氧化物组成;并且 气氛中氧含量的变化可以改变氧化物的结构。臧华勋等^[11]在研究超级双相不锈钢 00Cr25Ni7Mo3.5N 原位氧化过程中发现,α相是最初的氧化相。在继续加热至 1 000 ℃时,表面 α 相全部消失,但是 α 相仍然 未被氧化。Li et al^[12]研究了 S32205 和 S32750 双相不锈钢在各种气氛中在 1 220 ℃条件下的高温氧化 行为,发现由于氧化失稳现象的发生,在 S32205 不锈钢的表面会产生瘤状氧化产物,并且在 2 种不锈钢 的氧化过程中都会产生贫铬层。有研究表明,S32101 双相不锈钢在 1 000 ℃条件下的高温氧化过程中, 内氧化行为优先发生于奥氏体基体的上部^[13]。本文研究了新型 Cr22 经济型双相不锈钢在 1 050 ℃空气 环境中的高温氧化行为。

1 实验部分

被研究 Cr22 双相不锈钢的化学成分见表 1。实验采用增重法来研究等温过程中材料的氧化动力学曲 线。用于高温氧化的样品在热锻态材料中切去,样品尺寸为 20 mm×10 mm×3 mm。在氧化样品放入管 式炉进行氧化实验之前,试样首先经过金相砂纸由粗到细进行研磨,在研磨至 1 200 # 时候,用粒度为 1.0

网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1402.n.20191120.1354.017.html

基金项目:河北省自然科学基金(E2018210022)

收稿日期:2018-02-03 网络出版日期:- 责任编辑:车轩玉 DOI:10.13319/j. cnki. sjztddxxbzrb. 20180033

作者简介:曹亚婷(19一),女,工程师,主要从事金属材料研究。E-mail:357012148@qq.com

曹亚婷,冉庆选.新型 Cr22 经济型双相不锈钢高温氧化行为研究[J].石家庄铁道大学学报:自然科学版,2019,32(4):103-108.

)

µm的金刚石抛光膏对样品进行抛光,然后用超声波清洗器在丙酮、酒精中清洗并烘干,并用游标卡尺测 量试样的尺寸。等温氧化实验1050℃在空气条件下进行,连续氧化时间从5min延长至240min。氧化 前后所有样品的质量通过精度为10⁻⁵g的电子天平进行称量。然后用单位面积增重对时间作图,得到双 相不锈钢的等温氧化动力学曲线,并对氧化后的试样进行组织分析和物相测定,以探讨其氧化机理。

氧化之后的样品用环氧树脂进行封装,并且用 SiC 金相砂纸从 400 # 研磨至 1200 #,进行抛光。抛光 之后的样品在质量分数 10%的 KOH 水溶液中进行电解刻蚀来研究氧化物截面形貌。氧化后材料表面 形貌及所形成的氧化物的化学成分,通过配能谱的扫描电子显微镜(SEM,S-570)进行观察。为了研究氧 化产物的相组成,采用 RENISHAW 共焦显微拉曼光谱仪对高温氧化后的试样表面氧化物进行检测和分 析。激光源为 Ar 离子激发器,激光波长为 514.5 nm,到达样品表面功率约为 13 mW,共焦孔为 1 cm²,共 焦显微物镜是 1 000 倍镜头,光谱分辨率为 2 cm⁻¹。

表 1 头短用经济型及相个镑钠的化子成方质重方数											
元素	Cr	Ni	Si	Mn	С	S	N Mo W C	Cu Fe			
含量	22.1	2.1	0.41	7.9	0.029	0.005	0.311 1.2 0.68 0.	72 Bal			

2 实验结果与讨论

图 1 是经济型 Cr22 双相不锈钢在 1 050 C空气气氛中等温氧化的动力学曲线,可以看出,等温氧化 210 min 之前单位面积增重与时间关系符合抛物线规律。30 min 之前氧化增重较快,单位面积增重达到 10×10^{-6} g/mm²,30 min 到 210 min 之间氧化增重较慢,推测是由于形成保护性氧化膜的原因。210 min 之后氧化增重急剧上升,发生失稳氧化。高温氧化增重抛物线规律增重常数 k_p ,通过单位面积的增重 $(\Delta W/A)$ 和氧化时间(t)获得^[14]

$$\frac{\Delta W}{A}\Big)^2 = k_p t \tag{1}$$

抛物线速率常数 k_p 为 1.47×10⁻¹² g²/mm⁴,根据($\Delta W/A$)与(t)的线性拟合曲线获得。通过这种拟合为线性的关系也可以进一步确定,在 Cr22 双相不锈钢材料 1 050 ℃高温氧化过程中,在氧化失稳前材料的氧化增重满足抛物线规律。对于材料抗高温氧化有一定的作用,见图 2。



图 3 是 Cr22 双相不锈钢在 1 050 ℃等温氧化不同时间氧化膜的表面形貌。Jin et al^[15]通过研究 S32101 和 S32304 双相不锈钢在 1 050 ℃条件的高温氧化行为发现,当材料中锰含量较高时,材料中的 奥氏体首先发生氧化。从图 3 中可以发现氧化 5 min 时表面氧化膜较均匀,有粗大的氧化物颗粒。氧 化 30 min 后奥氏体相表面的氧化非常明显,氧化膜成岛状突出,虽然氧化物颗粒尺寸较大,但是氧化 膜仍然比较致密,没有观察到空隙及裂纹。氧化 120 min 后氧化膜仍然致密,也没有氧化膜脱落的







图 4 是 Cr22 双相不锈钢在空气中 1 050 C等温氧化不同时间氧化膜的截面形貌。氧化 3 min 时表 面氧化膜不明显,氧化膜与基体界面平直。氧化 5 min 后部分奥氏体相氧化明显,与材料中奥氏体相上部 基体相连处形成氧化物瘤,氧化膜分成明显的内外两层,内层氧化膜较疏松,铁素体相表面氧化不明显。 氧化 30 min 后奥氏体相表面进一步氧化,但是内外层的分界变得不明显,内层氧化膜趋于致密。氧化 120 min 的氧化膜与氧化 30 min 的氧化膜类似,没有氧化膜脱落现象,奥氏体相比铁素体相氧化严重。







(d)120 min



为更好地研究氧化过程中氧化膜的相组成,铁、铬、锰元素所形成的拉曼光谱图在表 2 中列出。图 5 是 Cr22 双相不锈钢在空气中 1 050 ℃等温氧化 3 min 表面氧化膜成分的拉曼谱结果。从图中可以发现, 在氧化 3 min 后铁素体表面所形成的的氧化产物和奥氏体表面的氧化产物基本相同,均以 Cr₂O₃ 和 Mn_2O_3 为主,而铁素体表面带有少量的形成的 α -Fe₂O₃。并且从图中可以发现,铁素体表面形成的氧化物 的拉曼光谱峰值均高于奥氏体表面,说明铁素体表面形成的氧化产物的含量较奥氏体表面要高。曾经有 研究结果^[25]表明:在1050 ℃条件下的高温氧化过程中,锰元素较铬元素而言有更高的扩散速率,所以在 早期形成的表层氧化膜主要以锰的氧化物为主。另外,铁素体较奥氏体有更小的致密度,这就导致了氧 化过程中元素在铁素体相中扩散速率是大于在奥氏体相中的扩散速率的。这与上述结果相互印证,Cr22 双相不锈钢在1050 ℃氧化过程初期,铁素体相表面所产生的氧化产物含量高于奥氏体相表面产生的氧 化产物量。

氧化物种类[Ref]	峰值/(cm ⁻¹)										
α -Fe ₂ O ₃ [16]	226	245	296		411	495		612			
$\alpha \text{-} \mathrm{Fe}_2 \mathrm{O}_3 \big[17 \big]$	225	245	295		415	500		615			
$\alpha \text{-} \text{Fe}_2 \text{O}_3 [18]$	227	245	293		414	501		612			
γ -Fe ₂ O ₃ [19]		265	300	345	395	515			645	670	715
$Fe_3O_4[20]$			300		320	420		560		680	
$Cr_2O_3[21]$			306	342			541	602			
$Cr_2O_3[22]$			303	351	397		530	551	609		
$Cr_2O_3[23]$			300	350				540			
$Mn_2O_3[24]$			312		367					651	691
					$\overline{}$	X	$\overline{}$				

表 2 铁、铬、锰氧化物拉曼光谱有效震动模式分布

图 6 是 Cr22 双相不锈钢在空气中 1 050 C 等温氧化 5 min 氧化膜截面形貌。从图中可以清晰地看出,氧化膜的形貌呈现出瘤状的突起氧化和较平整的连续氧化膜。并且瘤状氧化物在组织结构上是较为 疏松的,而在连续的铁素体层上部的氧化物膜是较为致密均匀的。为了更好地研究所形成的氧化膜的相 组成,定义挨着基体更近的氧化膜为内层氧化膜,靠近环氧树脂的氧化膜为外层氧化膜。图中标出了瘤 状区域和连续氧化膜区域内外层的数字。





图 5 Cr22 双相不锈钢在空气中 1 050 ℃ 等温氧化 3 min 表面氧化膜成分的拉曼谱(a 铁素体相表面;b 奥氏体相表面)



图 7 是 Cr22 双相不锈钢在空气中 1 050 ℃等温氧化 5 min 奥氏体相表面氧化膜成分的拉曼谱。从 图中可以看出,在瘤状氧化物的内部主要以 Fe₂O₃ 氧化物为主,带有少量的 Cr₂O₃。而外部主要以 Mn₂O₃和 Fe₂O₃氧化物组成。内部不明显的 Cr₂O₃型氧化物不足以形成连续的氧化膜,导致了材料严重 的内氧化现象。

图 8 显示了 Cr22 双相不锈钢在空气中 1 050 ℃等温氧化 5 min 铁素体相表面氧化膜成分的拉曼谱。 图中在形成的氧化膜的内层分布明显的 Cr₂O₃ 型氧化物,这种致密的氧化膜有利于材料的抗高温氧化 能力。



3 结论

通过 1 050 C空气气氛下等温氧化实验研究了 Cr22 双相不锈钢的表面氧化性能。Cr22 双相钢 1 050 C 等温氧化 210 min 之前单位面积增重与时间关系符合抛物线规律。30 min 之前氧化增重较快,单位面积增 重达到 10 × 10⁻⁶ g/mm²,30 min 到 210 min 之间氧化增重较慢,推测是由于形成保护性氧化膜的原因。 210 min 之后氧化增重急剧上升,发生失稳氧化,等温氧化动力学曲线呈抛物线规律,表面氧化物的生长 服从抛物线规律。氧化初期表面氧化物主要是 Cr₂O₃,Mn₂O₃;随着氧化时间延长,高温内氧化现象首先 在基体中奥氏体相的上部发生,并穿透进入基体。在形成的连续铁素体层上部的氧化膜致密均匀,抗高 温氧化性能较佳。

参 考 文 献

- [1]高娃,罗建民,杨建君. 双相不锈钢的研究进展及其应用[J]. 兵器材料科学与工程, 2005, 28(3): 61-64.
- [2]Rosso M, Peter I, Suani D. About heat treatment and properties of duplex stainless steels[J]. Journal of Achievements in Manufacturing and Engineering, 2013, 59: 26-36.
- [3]Ran Q, Li J, Xu Y, et al. Novel Cu-bearing economical 21Cr duplex stainless steels[J]. Materials and Design, 2013, 46: 758-765.
- [4] Ha H, Jang M, Lee T, et al. Interpretation of the relation between ferrite fraction and pitting corrosion resistance of commercial 2205 duplex stainless steel[J]. Corrosion Science, 2014, 89: 154-162.
- [5]Utsunomiya H, Hara K, Matsumoto R, et al. Formation mechanism of surface scale defects in hot rolling process[J]. CIRP Ann-Manufacture Technology, 2014, 63: 261-264.
- [6]Utsunomiya H, Doi S, Hara K, et al. Deformation of oxide scale on steel surface during hot rolling[J]. CIRP Ann-Manufacture Technology, 2009, 58(1): 271-274.
- [7] Vergne C, Boher C, Gras R, et al. Influence of oxides on friction in hot-rolling: Experimental investigations and tribologicalmodeling[J]. WEAR, 2006, 260(9/10): 957-975.
- [8] Wang S, Sun M, Han H, et al. The high-temperature oxidation of bulk nanocrystalline 304 stainless steel in air[J]. Corrosion Science, 2013, 72:64-72.
- [9]Phaniraj M, Kim D, Cho Y. Effect of grain boundary characteristics on the oxidation behavior of ferritic stainless steel [J]. Corrosion Science, 2011, 53(12):4124-4130.
- [10]李洪飞,韩培德,孙向雷,等. 2507 双相不锈钢高温氧化行为[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(S1):45-48.
- [11] 臧华勋,李钧,肖学山,等. 超级双相不锈钢 00Cr25Ni7Mo3.5N 表面原位氧化研究[J]. 钢铁, 2008, 43(8):69-72.
- [12]Li L, Jiang Z, Riquier Y. High-temperature oxidation of duplex stainless steels in air and mixed gas of air and CH₄[J].

Corrosion Science, 2005, 47(1): 57-68.

- [13]Jepson M, Higginson R. The influence of microstructure on the oxidation of duplex stainless steel in simulated propane combustion products at 1000°C[J]. Corrosion Science, 2009, 51(3): 588-594
- [14]Chen M, Li W, Shen M, et al. Glass coating on stainless steels for high temperature oxidation protection; mechanism [J]. Corrosion Science, 2014, 82; 316-327.
- [15]Jin Q, Li J, Xu Y, et al. High-temperature oxidation of duplex stainless steels S32101 and S32304 in air and simulated industrial reheating atmosphere[J]. Corrosion Science, 2010, 52(9): 2846-2854.
- [16]Perez F, Cristobal M, Arnau G, et al. High-temperature oxidation studies of low-nickel austenitic stainless steel. Part I : isothermal oxidation[J]. Oxidation of Metals, 2001, 55(1/2): 105-118.
- [17]Marasco A L, Young D J. The oxidation of Iron-Chromium-Manganese alloys at 900 °C [J]. Oxidation of Metals, 1991, 36(1/2): 157-174.
- [18]de Faria D, Venancio Silva S, de Oliveria M. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1997, 28(11): 873-878.
- [19] Thibeau R, Brown C, Heidersbach R. Raman spectra of possible corrosion prodects of iron[J]. Applied Spectroscopy, 1978, 32(6): 532-535.
- [20]Larry Verble J. Temperature-dependent light-scattering studies of the Verweytransition and electronic disorder in magnetite[J]. Physical Review. B, 1979, 9: 5236-5248.
- [21] Thierry D, Persson D, Leygraf C, et al. In-situ raman spectroscopy combined with X-ray photoelectronspectroscopy and nuclear microanalysis for studies of anodic corrosion filmformation on Fe - Cr single crystals[J]. Journal of Electrochemical Society, 1988, 135: 305-310.
- [22]Beattie, Gilson T. The single-crystal Raman spectra of nearly opaquematerials[J]. Journal of Chemical Society. A, 1970, 23: 980-986.
- [23]Fabis P, Heidersbach R, Brown C, et al. Oxide scale formation on iron-chromium alloys in elevated temperature air environments[J]. Corrosion, 1981, 37(12): 700-711.
- [24]Kanaparthi R, Chen L, Chen F, et al. Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported MnO, Mn₂O₃, and MnO₂ catalysts[J]. Catalysis Today, 2008, 131: 477-482.
- [25]Xu Y, Jin Q, Li J et al. Oxidation induced phase transformation of duplex stainless steel 25Cr-10Mn-2Ni-3Mo-0. 8W-0. 8Cu-0. 5N[J]. Corrosion Science, 2012, 55: 233-237.

High-temperature Oxidation Behavior of Novel Economical Cr22 Duplex Stainless Steel

Cao Yating¹, **Ran Qingxuan²**

(1. Hebei Crane Medical Equipment Co. LTD., Shijiazhuang 040043, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 040043, China)

Abstract: High-temperature oxidation behavior of economical Cr22 duplex stainless steels (DSSs) has been investigated mainly by scanning electronic microscopy and Raman spectroscopy at 1 050 °C in air. The weight gain per unit area is in parabolic relation to oxidation time at the initial oxidation stage, and followed by breakaway oxidation phenomenon. High-temperature internal oxidation phenomenon prefers to occur at and penetrates into the formed oxide film upon austenite phase substrate leading serious breakaway oxidation.

Key words: duplex stainless steels; high-temperature oxidation; internal oxidation