

## SPAH 钢集装箱板连铸坯加热氧化特性

李磊<sup>1</sup> 赵刚<sup>1</sup> 鲍思前<sup>1</sup> 兰伟<sup>1</sup> 毛新平<sup>2</sup> 李柯新<sup>2</sup>

(1 武汉科技大学材料与冶金学院, 武汉 430081; 2 珠江钢铁公司, 广州 510730)

**摘要** 通过实验室箱式电阻炉对 SPAH 钢(%:0.05C,0.25Cu,0.12Ni,0.41Cr)连铸坯试样进行 900~1250℃,20 min 氧化试验,并用扫描电镜和 X-射线能谱仪观察和分析了试样氧化层的组织和成分。结果表明,随加热温度增加,钢的氧化速度急剧增加,同时氧化层中的 Cu 富集相增加;≤1000℃加热时,晶界氧化占主导,1000℃以上加热,晶内氧化占主导。因此 SPAH 钢集装箱板连铸坯加热时,应减少高温段的加热时间,以便减少氧化烧损。

**关键词** SPAH 钢 连铸坯 氧化增重 Cu 富集相

## Oxidation Characteristics of Concasting Slab of Steel SPAH for Container Plate

Li Lei<sup>1</sup>, Zhao Gang<sup>1</sup>, Bao Siqian<sup>1</sup>, Lan Wei<sup>1</sup>, Mao Xinping<sup>2</sup> and Li Kexin<sup>2</sup>

(1 College of Materials Science and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081; 2 Zhujiang Iron and Steel Co Ltd, Guangzhou 510730)

**Abstract** The oxidation test of concasting slab specimen of steel SPAH (%:0.05C,0.25Cu,0.12Ni,0.41Cr) at 900~1250℃ for 20 min was carried out by using box electric resistance furnace in laboratory, and the structure and chemical composition of oxidation layer of specimen were observed and analyzed by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). Results show that with increasing heating temperature, the oxidizing rate of steel dramatically increases while the amount of Cu enriched phase in oxidation layer increases; as heating at ≤1000℃, the oxidation of grain boundary is dominant, and as heating at temperature more than 1000℃, the oxidation of grain interior is dominant. Therefore during heating concasting slab of steel SPAH for container plate, the heating time at high temperature region should be decreased to lower the oxidation loss.

**Material Index** Steel SPAH, Concasting Slab, Weight Gain of Oxidation, Cu Enriched Phase

SPAH 钢利用铜的时效析出强化以及 Cr、Ti 等元素的微合金化作用而具有高强度、高韧性等良好的机械性能,同时,Cu 能够有效的提高集装箱板耐大气和海水腐蚀性能<sup>[1-3]</sup>。SPAH 集装箱板连铸坯在高温加热过程中除了会形成富 Cu 相外,还会产生大量的氧化铁皮,一般在炉内氧化损失可达到 0.5%~3.0%,严重影响成材率<sup>[4]</sup>。本文对 SPAH 集装箱板连铸坯的加热氧化特性实验进行了分析。

### 1 实验过程与方法

实验材料选自珠江钢铁公司 EAF-CSP 生产线 SPAH 集装箱连铸坯,其化学成分见表 1。

使用线切割机切去铸坯上下表面 3~4 mm,然

后将剩余的部分切成 10 mm×10 mm×30 mm 和 10 mm×20 mm×30 mm 两种规格试样,分别进行氧化烧损和观察 Cu 富集相的试验。恒温氧化试验参考《钢的抗氧化性能测定方法》(GB/T13303-91)进行。由于珠钢 SPAH 钢采用 CSP 生产,板坯入炉温度为 900℃以上,炉温设定为 1100~1200℃,故选取加热氧化试验温度为 850~1200℃,氧化时间 30 min~5 h。试验在高温箱式电阻炉内进行,炉温由 PID 自动控温,气氛为静态空气。另外,选取在 900~1250℃恒温氧化 20 min 的 8 个试样,经镶嵌,磨平和抛光处理后,用 4% 硝酸酒精腐蚀,然后在扫描电镜下进行 SEM 观察和 EDS 成分分析。

### 2 实验结果与分析

#### 2.1 氧化动力学规律研究

根据国内外不同钢种氧化特性的研究结果,不同试验温度下的氧化动力学满足如下抛物线规律:

表 1 SPAH 钢试样的化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of sample of steel SPAH /%

C	Si	Mn	S	P	Al	Cu	Ni	Cr
0.05	0.35	0.40	0.040	0.075	0.034	0.25	0.12	0.41

$$(\Delta G/S)^2 = K_p t \tag{1}$$

式中： $\Delta G$ - 氧化增重/mg； $S$ - 面积/cm<sup>2</sup>； $K_p$ - 氧化速度常数/(mg<sup>2</sup>·cm<sup>-4</sup>·h<sup>-1</sup>)； $t$ - 时间/h。

其中，随着加热温度的提高， $K_p$  值迅速增大，其增长规律满足 Arrhenius 定律，即：

$$K_p = Ae^{-Q/(RT)} \tag{2}$$

式中： $A$ - 常数/(mg<sup>2</sup>·cm<sup>-4</sup>·h<sup>-1</sup>)； $T$ - 热力学温度/K； $Q$ - 反应激活能/(J·mol<sup>-1</sup>)<sup>[5]</sup>。

从图 1 看出，单位面积氧化增重与时间的关系曲线呈抛物线，满足抛物线规律。整理分析实测数据，发现实测的单位面积氧化增重的平方与时间基本都呈线性关系，与公式(1)吻合。将实测数据曲线使用进行公式(1)在Origin中进行拟合，然后将

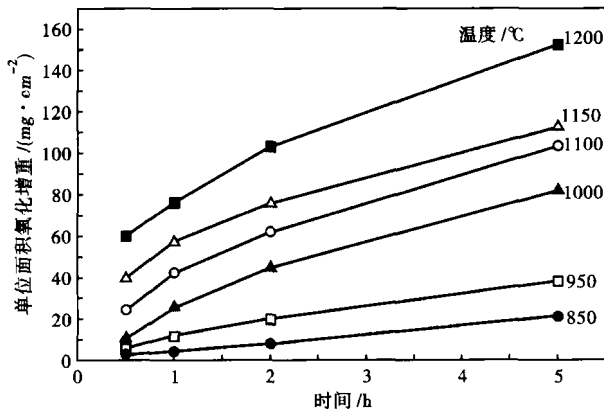


图 1 SPAH 钢铸坯氧化烧损动力学曲线

Fig. 1 Oxidation kinetics curves of concasting slab of steel SPAH

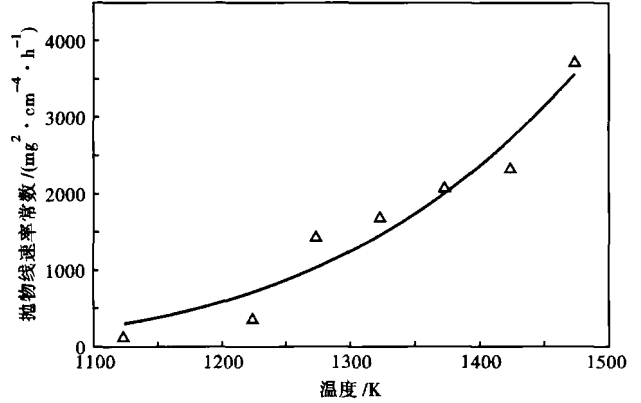


图 2 SPAH 钢氧化速度常数拟合曲线

Fig. 2 Fitting curve of oxidation rate constant of steel SPAH

拟合得到的氧化速度常数  $K_p$ ，使用公式(2)进行了拟合，拟合结果如图 2，由此得到常数  $A = 9.55 \times 10^8$  mg<sup>2</sup>/(cm<sup>4</sup>·h<sup>1</sup>)，该钢种的氧化激活能  $Q = 1.51 \times 10^5$  J/mol。

### 2.2 Cu 富集相观察

从图 3 中可以看出，温度对 Cu 富集有较大的影响(白亮点为富集相)，1 000 °C 以下时候，只在氧化层与基体界面处出现少量的富集相，并且在氧化层中基本不存在富集相，造成这种现象的原因是温度较低，氧化速度比较慢，导致了 Cu 的富集速度比较慢，不足以在界面处形成富集相。温度在 1 000 ~ 1 100 °C 时，由于氧化速度加快，晶内氧化逐渐占主导，促进氧化层中和界面处的富集相数目都有所增加，但是温度大于 1 100 °C 后，由于氧化速度增加较快，晶内氧化比较剧烈，使得界面的不平直度明显增

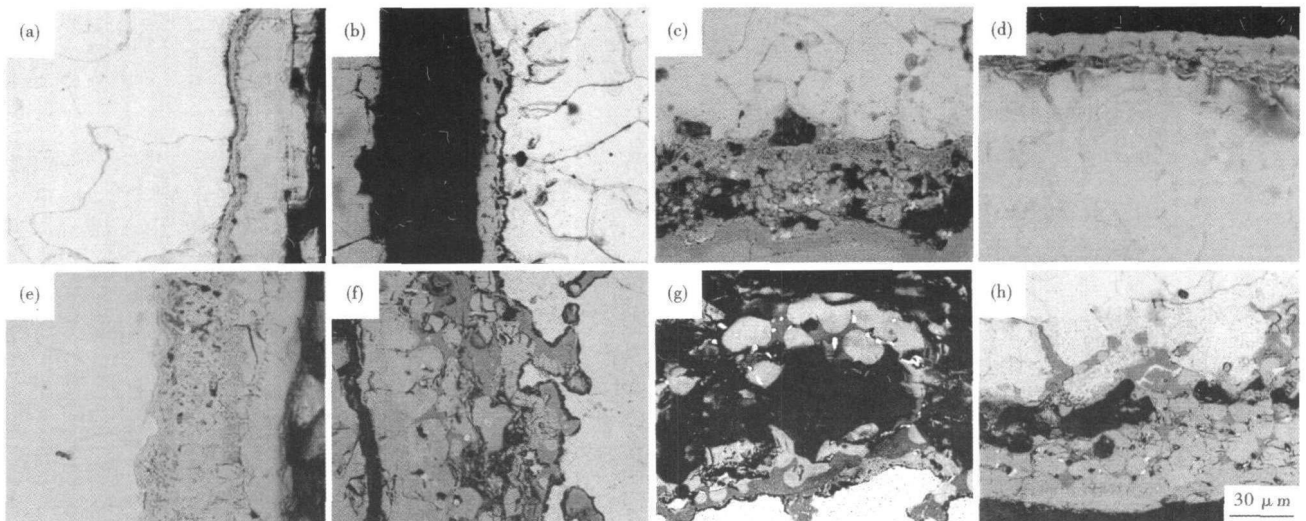


图 3 氧化试样中 Cu 富集相的形貌，加热温度/°C：(a)900；(b)950；(c)1 000；(d)1 050；(e)1 100；(f)1 150；(g)1 200；(h)1 250  
Fig. 3 Morphology of Cu enriched phase in oxidized samples, heating temperature /°C：(a) 900；(b) 950；(c) 1 000；(d) 1 050；(e) 1 100；(f) 1 150；(g) 1 200；and (h) 1 250

加,促进大量的富集相被包含在氧化层中,导致界面处的富集相逐渐的减少,当温度达到1 200 ℃以上,界面上基本观察不到富集相。

由表2可见,随着氧化温度升高,氧化烧损量增加,氧化层富集相中的Cu和Ni含量有增加的趋势,而在界面处,随着温度的升高,在1 100 ℃以下时,富集相中的Cu和Ni也呈现增加的趋势,但是温度达到1 100 ℃以上,富集相开始减少,温度更高的时候甚至观察不到富集相。

表2 氧化温度对试样Cu富集相含量的影响

Table 2 Effect of oxidation temperature on content of Cu enriched phase in sample

氧化温度/ ℃	氧化层富集相中 Cu、Ni含量/%	界面处富集相中 Cu、Ni含量/%
900	没有观察到富集相	2.53Cu, 0Ni
950	没有观察到富集相	5.34Cu, 4.85Ni
1 050	5.03Cu, 12.16Ni	9.48Cu, 16.38Ni
1 150	5.49Cu, 23.13Ni	没有观察到富集相
1 250	8.76Cu, 30.28Ni	没有观察到富集相

### 2.3 讨论

氧化铁皮的最初形成是氧在金属表面与铁反应形成氧化膜,然后氧原子通过扩散过程进入氧化膜与金属表面接触的内表面,不断反应生成越来越厚的氧化铁皮<sup>[6]</sup>。在这一过程中由于Fe的优先氧化,使得Cu在氧化层中和氧化层与基体界面处富集<sup>[7]</sup>,形成Cu的富集相。在1 100~1 300 ℃Cu的富集相容易形成液态熔融的Cu<sup>[8]</sup>(Cu的熔点1 083 ℃),熔融的Cu易向晶界和界面渗透,弱化晶界<sup>[9]</sup>,使得在后续的加工过程中容易出现裂纹。

由于试样中存在Ni元素,实验过程中观察到界

面富集相较少并且富集相中Cu含量都低于10%,而在没有添加Ni的含Cu钢加热氧化过程中,界面富集相中Cu的成分含量可以达到87%<sup>[8]</sup>,说明由于Ni的作用,使Cu在奥氏体中的溶解度增加,并提高了富集相的熔点,防止液态Cu向晶界和界面渗透,减少了后续加工过程中冷弯裂纹的形成<sup>[10,11]</sup>。

通过对氧化速度常数的分析看出,该钢种在温度为1 100 ℃和1 200 ℃条件下,氧化速度都发生很大的改变,因此制定加热工艺时,应该注意这2个温度点。同时,为了减少氧化烧损量和在后续加工过程中形成裂纹,应该在冶炼过程中加入适量的Ni并选择合适的加热制度。

### 3 结论

(1) 集装箱板连铸坯的氧化动力学曲线符合抛物线规律,该钢种的氧化激活能为 $1.51 \times 10^5 \text{ J/mol}$ 。在高温加热中同时存在晶界和晶内氧化,温度较低时晶界氧化占主导,温度较高时,晶内氧化占主导。并且随着温度的升高,晶内氧化越剧烈,氧化速度越快。

(2) 氧化层中的富集相随着温度的升高逐渐增加,界面处的富集相大多出现在温度为1 000~1 200 ℃,而在1 000 ℃以下和1 200 ℃以上界面处只有少量的富集相。

(3) Ni能够增加Cu在奥氏体中的溶解度,与Cu结合形成熔点较高的富集相,从而有效的减少界面处的富集相和阻止液态Cu在界面处形成。

(4) 实际生产中应该采用高温快烧的工艺,以达到减少氧化烧损量和富集相目的。

### 参考文献

- 余晓清,朱远志. 温度对CSP产品SPAH钢表面红色在线锈蚀的影响. 河南冶金, 2007, 15(B09): 96
- 夏茂森,关小军,蒋善玉. 耐大气腐蚀钢及表面稳定化处理的研究综述. 山东冶金, 2007, 29(2): 4
- 洗爱平,张盾,王仪康. 钢中残余元素及其对钢性能的影响. 钢铁, 1999, 34(10): 64
- 白力静,梁戈,李虹燕,等. 常用中碳钢氧化特性研究. 西安工业学院学报, 2005, 25(5): 460
- 欧阳德刚,蒋扬虎,罗安智. 钢氧化特性的研究动态. 工业加热, 2007, 36(6): 8
- 朱立. 板材热镀锌. 北京: 化学工业出版社, 2005
- Yasumitsu Kondo. Behaviour of Copper during High Temperature Oxidation of Steel Containing Copper. ISIJ International, 2004, 44(9): 1576
- 杨才福,苏航,李丽,等. Cu、Ni在含铜时效钢表面氧化层中的富集. 钢铁, 2007, 42(4): 57
- 邵伟然,王元立,陈南京,等. CSP工艺热轧钢带中Cu的偏聚对裂纹的影响. 电子显微学报, 2002, 21(5): 731
- Norio Imal, Nozomi Komatsubara, Kazutoshi Kunishig. Effect of Cu and Ni on Hot Workability of Hot-rolled Mild Steel. ISIJ International, 1997, 37(3): 224
- Seok-Jong Seo, Kentaro Asakura, Koji Shibata. Effects of 0.4% Si and 0.02% P Additions on Surface Hot Shortness in 0.1% C-0.5% Mn Steels Containing 0.5% Cu. ISIJ International, 1997, 37(3): 240

李磊(1985-),男,硕士研究生,轧制过程组织性能的变化和计算机模拟控制研究。

收稿日期:2009-11-06