

新型高硅奥氏体耐热不锈钢 TD305B 的高温抗氧化性

白晋钢 郭宏钢 王明涛

(山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心,太原 030003)

摘要 采用增重法研究了高硅奥氏体耐热不锈钢 TD305B(/% :0.05C,3.30Si,0.80Mn,19.50Cr,13.30Ni,0.05N)和传统耐热不锈钢 SUS310S(/% :0.05C,0.60Si,0.80Mn,24.60Cr,19.10Ni,0.05N)在 500~1 000 ℃空气中氧化性能,通过扫描电镜及能谱分析(EDS)对试样表面氧化膜的形貌进行了分析。结果发现,在 700~1 000 ℃新型高硅耐热不锈钢 TD305B 较传统耐热不锈钢 SUS310S 抗氧化性好,主要是由于 TD305B 钢除了在高温时基体与氧容易形成 $FeO \cdot Cr_2O_3$ 和 $FeCr_2O_4$ 、 $NiCr_2O_4$ 等保护性氧化膜外,还由于含有一定量的硅,在距表面 20 μm 处形成了一层 SiO_2 阻止了氧化的进一步加剧,使得 TD305B 钢具有良好的耐高温氧化性能。

关键词 高硅耐热不锈钢 TD305B 高温 抗氧化性

Oxidation Resistance of a New High Silicon Austenite Heat Resistant Steel TD305B at Elevated Temperature

Bai Jingang, Guo Honggang and Wang Mingtao

(Technical Center, Shanxi Taigang Stainless Steel Co Ltd, Taiyuan 030003)

Abstract The oxidation resistance of a new high silicon austenite heat resistant stainless steel TD305B (/% : 0.05C, 3.30Si, 0.80Mn, 19.50Cr, 13.30Ni, 0.05N) and a traditional heat resistant stainless steel SUS310S (/% : 0.05C, 0.60Si, 0.80Mn, 24.60Cr, 19.10Ni, 0.05N) at 500~1 000 ℃ air atmosphere has been studied by weight gain method, and an analysis on morphology of surface oxide film of sample is carried out by scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). It is found that at 700~1 000 ℃ the oxidation resistance of the new high silicon heat resistant steel TD305B is better than that of the traditional heat resistant austenite steel SUS310S, besides at elevated temperature the matrix of steel easily reacts with oxygen to form a protective oxide film including $FeO \cdot Cr_2O_3$ and $FeCr_2O_4$ - $NiCr_2O_4$, because the new steel TD305B has a definite amount silicon, a layer of SiO_2 is formed at distance of 20 μm from surface to inhibit further oxidation, as a result the steel TD305B has a better oxidation resistance at elevated temperature.

Material Index High Silicon Heat Resistant Stainless Steel TD305B, Elevated Temperature, Oxidation Resistance

传统耐热不锈钢主要是利用不锈钢中的铬、镍等元素在高温下与氧反应生成尖晶石结构($FeCr_2O_4$, $NiCr_2O_4$)等保护性氧化膜,而达到耐高温氧化的目的,为了提高不锈钢的耐高温氧化性能,通常会增加不锈钢中铬和镍元素的含量,如 SUS309S 钢,铬元素含量为 22%~24%、镍元素含量为 12%~15%;SUS310S 钢,铬元素含量为 24%~26%、镍元素含量为 19%~22%。而镍为贵金属元素,使耐热不锈钢成本大幅增加。为此研究了一种添加硅元素的新型耐热不锈钢 TD305B,并对其耐高温氧化性进行了研究,通过与传统耐热型不锈钢 SUS310S 相比,认为高硅奥氏体不锈钢具有与 SUS310S 相当的耐高温力学性能,但其成本低于 SUS310S,是一种可作为 SUS310S 的替代材料。

1 试验方法

试样的化学成分如表 1 所示。

采用 200 kg 真空感应炉冶炼成铸锭,热轧成

表 1 试验 TD305B 钢和 SUS310S 钢的化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of test steel TD305B and steel SUS310S /%

牌号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
TD305B	0.05	3.30	0.80	0.026	0.003	19.50	13.30	0.05
SUS310S	0.05	0.60	0.80	0.025	0.003	24.60	19.10	0.05

(mm)12×300×1 000 的钢板,再采用数控线切割机加工成(mm)6×25×40 的矩形试样,试样表面采用经 500 到 800 号水砂纸逐级水磨,然后用金刚石研磨膏抛光,先后用酒精清洗,吹干。用游标卡尺测量试样的尺寸并算出其表面积,然后采用电子分析天平在密闭条件下称量氧化前的试样质量。试样承载用器皿为刚玉高温坩埚,试验前先在电阻加热炉中进行烘干,加热温度 150 ℃,保温时间 2 h,共烘干 2 次。然后与试样一同在密闭电子分析天平中称量,记录总质量。

加热炉采用电子控温马弗炉,加热炉炉口采用带气孔高纯镁钙砖封堵,将试样连同坩埚一起放入

加热炉内,实验室保持门窗关紧,防止加热炉内空气受外界空气流动影响,保证炉内空气静止。加热到设定温度(500、700、900、1 000 ℃)。试验分两种,一种为连续氧化,另一种为循环氧化。连续氧化过程为同时放入5个试样,每隔20 h取出一个试样,放入干燥箱内冷却,再测量其质量并记录;循环氧化为炉内放置3个试样,每隔20 h循环一次,共进行5次循环,同样测量并记录试验数据。试验后试样采用金相、扫描电镜(SEM/EDS)和透射电镜分析氧化后试样表面氧化形貌及氧化皮组成。

2 结果分析

2.1 宏观形貌

试验过程观察发现,当温度在500 ℃时,TD305B和SUS310S氧化后仍残余金属色泽,在1 000 ℃时TD305B和SUS310S氧化后表面已无金属色泽。同时随着氧化时间的延长,试样表面氧化程度增加。对比TD305B和SUS310S,在1 000 ℃条件下连续氧化100 h后,SUS310S表面的氧化皮出现了轻微剥落现象,而TD305B未出现这一现象。

从试验结果还可以看出,TD305B与SUS310S相比,在同样氧化条件下,保留有更多的金属色泽,即使在氧化100 h后,也只发生了轻微的氧化,氧化膜无开裂使得TD305B较SUS310S可以在500 ℃更长期的使用;在900 ℃时,TD305B表现出更好的抗氧化性,此时SUS310S已开始出现明显氧化,氧化皮发黑,而TD305B呈暗灰色;在1 000 ℃时氧化加剧,但TD305B未出现氧化膜脱落现象,而SUS310S略有脱落,不过这两种材料都未出现氧化膜破损现

象,说明这两种材料都具有良好的高温抗氧化性,TD305B抗氧化性较SUS310S好。

2.2 微观形貌

采用电镜对试样表面氧化物组织形貌进行观察,在500 ℃时试样发生轻微氧化,这时氧化皮为连续的氧化膜,即使加热时间达到100 h,氧化膜也未明显变化;在1 000 ℃条件下,即使在20 h氧化也较为明显,氧化100 h后,试样表面发生了较为严重的氧化现象,氧化膜的形态由原来的金属原始不平部位氧化变为连续的氧化层,但并未出现明显大量的氧化层破损,氧化膜变得较为有规则,呈密排粒状。TD305B与SUS310S相比,在700 ℃以下二者氧化形貌相似,但在1 000 ℃,100 h条件下,TD305B保持了原来金属表面不平时金属的不规则氧化,即氧化并未进一步深入到基体层,见图1(a₁, b₁, c₁)。

采用电子探针对TD305B氧化后的表面进行了扫描分析,随着温度的升高,材料氧化增加,表面氧化物中氧含量增加,但在1 000 ℃随着时间的延长,氧化明显减弱,氧化物趋于稳定,氧化增重也降低。探针结果见图2。

这主要是由于TD305B除了在高温时基体与氧容易形成 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 和尖晶石结构(FeCr_2O_4 , NiCr_2O_4)等保护性氧化膜外,还由于含有一定量的硅,在距表面20 μm处形成了一层 SiO_2 阻止了氧化的进一步加剧。

2.3 氧化动力学曲线

图3列出了连续氧化试验下两种材料的氧化增重结果。由图3可见,氧化时间和氧化温度对TD305B

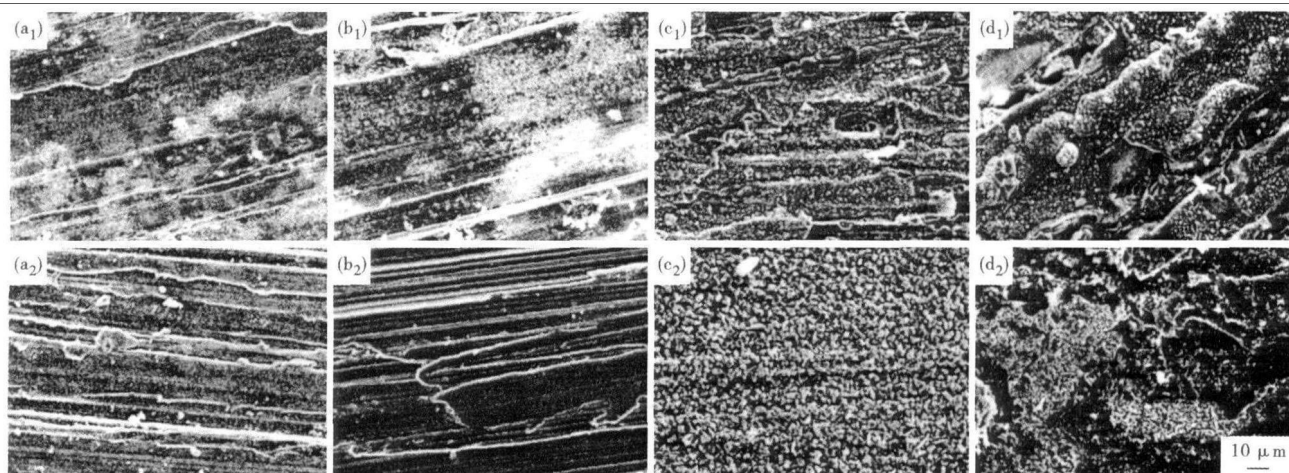


图1 TD305B钢(a₁, b₁, c₁, d₁)和SUS310S钢(a₂, b₂, c₂, d₂)氧化物表面组织形貌:(a₁, a₂)500 ℃, 20 h;(b₁, b₂)500 ℃, 100 h;(c₁, c₂)1 000 ℃, 20 h;(d₁, d₂)1 000 ℃, 100 h

Fig. 1 Morphology of oxidation surface structure of steel TD305B (a₁, b₁, c₁, d₁) and steel SUS310S (a₂, b₂, c₂, d₂): (a₁, a₂) 500 ℃, 20 h; (b₁, b₂) 500 ℃, 100 h; (c₁, c₂) 1 000 ℃, 20 h; (d₁, d₂) 1 000 ℃, 100 h

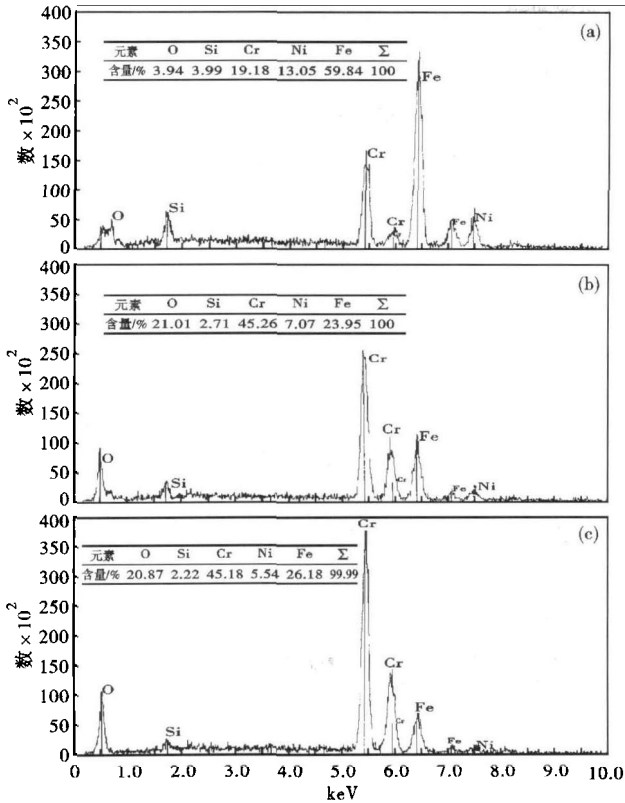


图 2 TD305B 钢氧化物分析结果:(a) 500 °C, 20 h;(b) 1000 °C, 20 h;(c) 1000 °C, 100 h

Fig. 2 Analysis results of surface oxide of steel TD305B: (a) 500 °C, 20 h; (b) 1000 °C, 20 h; (c) 1000 °C, 100 h

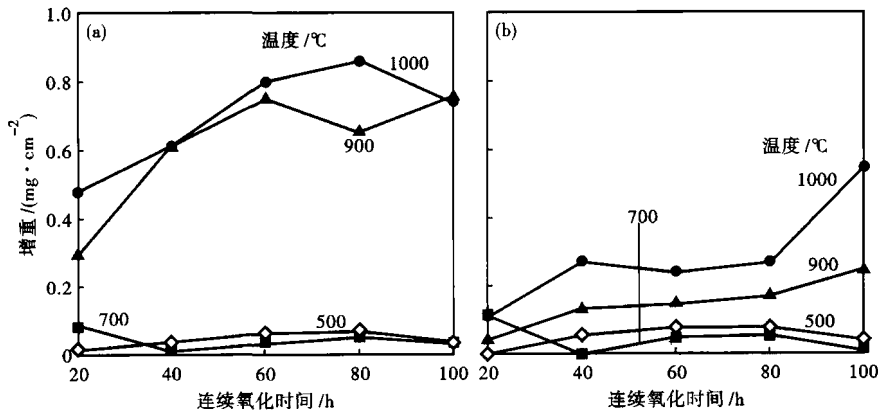


图 3 连续氧化试验下 SUS310S 钢(a)和 TD305B 钢(b)的氧化增重

Fig. 3 Weight gain of steel SUS310S (a) and steel TD305B (b) by continuous oxidation test

和 SUS310S 不锈钢的氧化增重均产生一定影响,对于 SUS310S 当试验温度在 700 °C 以下时,氧化时间的影响并不明显,当试验温度在 900 ~ 1000 °C 时,随着氧化时间的延长,在前 40 h 氧化速度较快,在 40 h 后氧化速度变慢。对于 TD305B,在温度低于 900 °C 时,随着氧化时间的延长,氧化速度增加很

少,在 0.2 mg/cm² 以下,氧化 1000 °C 时,前 80 h 增重仍在 0.2 mg/cm² 左右,80 h 后才出现明显氧化增重。

3 结论

(1) 500、1000 °C 连续氧化试验结果表明,TD305B 与 SUS310S 两种不锈钢均表现出良好的高温抗氧化性,从金属色泽以及氧化膜等宏观形貌来看,TD305B 抗氧化性较 SUS310S 好。

(2) 500、700 °C 氧化条件下,TD305B 与 SUS310S 的氧化层形貌相似;1000 °C、100 h 条件下,TD305B 氧化膜的形态由原来的金属原始不平整部位氧化变为连续的氧化层,TD305B 仍保持了原来金属表面不平时金属的不规则氧化,即氧化并未进一步深入到基体层。其主要原因是 TD305B 除了在高温时基体与氧容易形成 FeO · Cr₂O₃ 和尖晶石结构 (FeCr₂O₄, NiCr₂O₄) 等保护性氧化膜外,还由于含有一定量的硅,在距表面 20 μm 处形成了一层 SiO₂ 阻止了氧化的进一步加剧。

(3) 500、700 °C 氧化条件下,TD305B 与 SUS310S 的氧化增重随时间变化不明显,大于 900 °C 时,SUS310S 前 40 h 氧化速度较快,在 40 h 后氧化速度变慢,而 TD305B 在 1000 °C 时 80 h 后才有明显增重。

参考文献

- 唐纳德 皮克纳,伯思斯坦 I M. 不锈钢手册[M]. 顾守仁,周有德 等译. 北京:机械工业出版社,1992:639-663.
- 杨照明,韩静涛,刘 靖,等. 奥氏体耐热不锈钢 310S 的抗高温氧化性能研究[J]. 加热工艺,2006,35(14):33-34.
- 秦紫瑞,李隆盛,刘德经. 含镍量对新型低铬高硅不锈钢性能的影响[J]. 石油化工设备技术,2003,24(3):55-58.
- 彭建国. 304 奥氏体不锈钢高温氧化行为研究[J]. 宝钢技术,2007(4):29-32.
- 宋磊峰,王立民,黄光杰,等. 新型奥氏体耐热钢 NH4 的高温氧化性能研究[J]. 钢铁,2010,45(10):80-83.
- 龙剑平,胤 驰,邓 苗,等. 1Cr18Ni9Ti 高温氧化行为研究[J]. 热加工工艺,2008,37(18):1-3.

白晋钢(1973-),男,硕士研究生,高级工程师,1997 年东北大学毕业,钢铁生产工艺研究。