

Mo 对 00Cr20Ni20 耐热钢高温氧化行为影响

王钦娟¹ 林少阳² 刘 东²

(1.福建船政交通职业学院机械与智能制造学院; 2.福州大学机械工程及自动化学院)

摘 要 采用增重法测得了 800 ℃ 下 00Cr20Ni20 与 00Cr20Ni20Mo4 两种耐热钢在空气中氧化 100 h 的氧化动力学曲线,并结合 SEM、EDS 及 XRD 等方法研究了 Mo 对 00Cr20Ni20 耐热钢高温氧化行为的影响。结果表明,氧化前期 Mo 会加速材料氧化以快速形成有效厚度的氧化膜,随氧化时间延长,00Cr20Ni20Mo4 耐热钢逐渐表现出更优异的抗氧化性能。氧化膜分为内外两层,00Cr20Ni20 耐热钢的氧化膜产生了平行表面的裂纹,00Cr20Ni20Mo4 耐热钢的氧化膜完整且厚度显著薄于前者。两种耐热钢的表面氧化膜均由 (Cr,Fe)₂O₃和(Cr,Fe)₃O₄构成,Mo 会使(Cr,Fe)₃O₄占比升高。00Cr20Ni20 耐热钢表面氧化物为片状,00Cr20Ni20Mo4 耐热钢的为球状,且球面上覆盖许多细小片状氧化物。

关键词 Mo;00Cr20Ni20 耐热钢;高温氧化;氧化膜

中图分类号 TB35 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.05.015

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Molybdenum on High Temperature Oxidation Behavior of 00Cr20Ni20 Heat Resistant Steel

Wang Qinjuan¹, Lin Shaoyang², Liu Dong²

(1.School of Mechanical and Intelligent Manufacturing, Fujian Chuanzheng Communications College;

2.School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University)

Abstract: The oxidation kinetics curves of 00Cr20Ni20 and 00Cr20Ni20Mo4 heat resistant steels oxidized at 800 ℃ for 100 h were measured by weight gain method, and effects of Mo element on the high temperature oxidation behavior of 00Cr20Ni20 steel were investigated by SEM, EDS, XRD and other methods. The results indicate that Mo can accelerate the oxidation of the material in the early stage of oxidation to rapidly form an oxide film with effective thickness. With the prolongation of oxidation time, 00Cr20Ni20Mo4 presents desirable oxidation resistance gradually. The oxide film is divided into inner and outer layers, where cracks are generated on the parallel surfaces of 00Cr20Ni20 steel, and that of 00Cr20Ni20Mo4 steel is complete and significantly thinner than the former. The surface oxide films of both heat resistant steels are composed of (Cr, Fe)₂O₃, (Cr, Fe)₃O₄, and proportion of (Cr, Fe)₃O₄is increased due to Mo addition. The surface oxide of 00Cr20Ni20 steel is flaky, while that of 00Cr20Ni20Mo4 steel is spherical, which is covered with amounts of small flaky oxides.

Key Words: Molybdenum, 00Cr20Ni20 Heat Resistant Steel, High Temperature Oxidation, Oxide Film

煤炭、垃圾均是传统火力发电常用的燃料,这些燃料的燃烧会产生大量破坏环境的气体,但在可再生能源技术发展成熟前,火力发电依旧提供了大量低成本电力供应^[1]。在焚烧所造成的恶劣工况下,温度高达 800~1 000 ℃^[2-3],设备所使用的钢结构件均会发生一定程度的氧化,严重时甚至发生氧化脱皮^[4],导致有效承载的壁厚减薄,甚至失效引发事故。因此,对于高温侵蚀的部位,常使用耐热钢制造,以期在高温下还能具有稳

定的组织、良好的力学性能和抗氧化能力^[5-6]。耐热钢通常具有较多的合金元素,使得耐热钢表面形成完整且致密的氧化膜^[7],保护基体不受热空气的侵蚀。

Cr、Ni 和 Mo 是常用的防腐蚀元素,能在钢材表面形成氧化膜。Cr 会在钢材表面形成富 Cr 氧化皮,从而抑制氧化反应的继续进行,且对于不含氮元素的耐热钢而言,抗氧化性能与 Cr 含量呈正相关^[8-9]。王志武等^[10]研究发现,Ni 作用有 3 个方面:①Ni 含量增大,能

收稿日期:2022-08-15;修改稿收到日期:2022-10-12
基金项目:2020 年福建省中青年教育科研资助项目(JAT201073);福州市科技计划资助项目(2018-G-68)
第一作者简介:王钦娟,女,1983 年出生,副教授,福州(350007),E-mail:qinjuanwang@163.com
通信作者:刘东,男,1984 年出生,高级实验师,福州(350116),E-mail:ldfzu@fzu.edu.cn
引用格式:王钦娟,林少阳,刘东. Mo 对 00Cr20Ni20 耐热钢高温氧化行为影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(5):660-663.
WANG Q J, LIN S Y, LIU D. Effects of molybdenum on high temperature oxidation behavior of 00Cr20Ni20 heat resistant steel[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(5):660-663.

使材料氧化速率下降;②能促进氧化膜中的 Fe_3O_4 转化为 Fe_2O_3 ;③促进氧化膜脱落。CAO Y K 等^[11]研究发现,在 1 000 ℃ 下,Mo 使高熵合金氧化膜与基体分离,还降低了高熵合金的抗氧化能力^[12],这是由于 Mo 氧化形成 MoO_3 ,其熔点为 1 000 ℃,具有高饱和蒸气压和快速蒸发速率,这导致高温下该氧化物熔化蒸发,在氧化膜上留下许多显微孔洞,诱发氧化膜产生纵向裂纹^[7]。

综上可知,一方面,Mo 虽然在 1 000 ℃ 以上会削弱抗氧化能力,但是在 1 000 ℃ 以下对抗氧化能力的影响并未作系统的研究。另一方面,有关 Mo 对耐热钢抗高温氧化能力影响的报道较少。本研究在 800 ℃ 下进行高温氧化,研究 Mo 对 00Cr20Ni20 耐热钢抗高温氧化能力,以期为耐热钢的成分设计提供参考。

1 试验材料与设备

试验所用钢材的化学成分见表 1。使用 35 kW/8 kg 中频感应炉熔炼,浇注后空冷至室温,用线切割制取 20 mm×10 mm×2 mm 试样。用 240~1200 号水磨砂纸打磨表面,随后将试样放置于丙酮中,并用超声波清洗,去除油污与氧化层。用 240~3000 号水磨砂纸打磨截面,采用 2.5 μm 金刚砂抛光膏抛光。用 PHILIPS XL30 扫描电镜(SEM)进行氧化层观察,使用其自带的能谱仪(EDS)进行元素成分分析。

表 1 两种耐热钢的化学成分

Tab.1 Chemical compositions of heat resistant steels %											
编号	牌号	w_B									%
		C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Fe	
1	00Cr20Ni20	0.02	0.33	0.28	0.01	0.02	20.07	21.77	0.55	余量	
2	00Cr20Ni20Mo4	0.02	0.59	0.28	0.01	0.01	20.20	21.60	4.19	余量	

氧化增重试验每种合金准备 3 个试样,试验前将试样放入瓷舟中,并保持试样与瓷舟为点线接触。随后在 SX-10-13 箱式电阻炉中进行氧化增重试验,试验温度为 800 ℃,分别于 1、3、5、10、25、50、75 和 100 h 时取样,并置于干燥箱中冷却后称重,使用精确度为 0.1 mg 的 FA1004N 电子天平称量,取平均值。氧化产物物相分析采用 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD),靶材为 Cu 靶,扫描范围为 20°~80°,扫描速度为 2°/min。

2 试验结果及分析

2.1 氧化动力学分析

试样经历氧化增重后,单位面积增重可反应材料的抗氧化性能,增重速率越小,抗氧化性能越好。为排除试样与瓷舟中表面吸附的水分与杂质的干扰,以保温 1 h 后的质量作为基准。单位面积氧化增重计算如下:

$$y = (m_t - m_1) / S \tag{1}$$

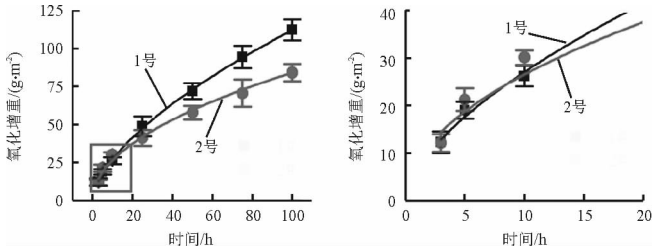
式中, y 为单位面积氧化增加的质量, g/m^2 ; m_t 为氧化 t 时间后的试样质量, g ; m_1 为试样氧化 1 h 的基准质量, g ; S 为试样表面积, m^2 。

图 1 为两种钢材在 800 ℃ 下保温不同时间后的氧化动力学曲线。可以看出,随着氧化时间延长,试样质量逐渐增加并且增重速率逐渐减缓,呈抛物线趋势,拟合曲线方程为:

1 号: $y = 6.514 t^{0.618}$ (2)

2 号: $y = 8.343 t^{0.502}$ (3)

式中, t 为氧化时间, h 。两种耐热钢的增重速率在 10 h 时产生明显差异,10 h 之前的增重速率明显高于 10 h 之后。



(a) 100 h 氧化增重图 (b) 氧化增重局部放大图
图 1 两种耐热钢的氧化动力学曲线

Fig.1 Oxidation kinetics curves of both heat-resistant steels

张立等^[13]认为在氧化初期,试样表面的氧化膜薄弱,不能有效阻碍氧元素的扩散,因此,氧化初期氧化膜生长速度主要取决于金属/氧化物与氧化物/气体两个界面上的反应速率;当氧化膜增厚,氧元素扩散路程变长,扩散阻碍增大,氧元素的扩散速度逐渐占据氧化膜继续生长的主导作用。从氧化初期的局部放大图可观察到,2 号钢在氧化初期增重略高于 1 号钢,这是由于 Mo 对氧的亲合力比 Fe 高^[14],提升了材料外表面与氧气的结合能力,导致在氧化初期 2 号钢的氧化反应比 1 号钢更为剧烈,有助于在表面快速形成氧化膜,而 Mo 可以降低不含稀土元素钢材的氧化增重^[15],使得氧化前期 2 号钢增重速度并未与 1 号钢产生过大差距。随着氧化时间延长,氧化膜逐渐增厚,形成氧浓度梯度,氧元素扩散速度逐渐成为影响氧化反应的主要因素,2 号钢氧化增重速度逐渐降低,并表现出比 1 号钢更好的抗氧化能力。

2.2 氧化层表面形貌

图 2 为两种耐热钢在 10、100 h 高温氧化后的表面形貌。可以看出,两种钢经 10 h 氧化后表面均生长出均匀覆盖的氧化层,这层氧化层在高温下起到很好的氧气隔绝作用,使材料具有抗氧化的能力。而在这层均匀的氧化层外表面,两种耐热钢生长出了不同形貌的氧化物,其中 1 号钢表面的氧化物为片状,氧化 10 h 后表面

的片状氧化物较稀疏,当氧化达 100 h 后,表面的片状氧化物数量增多、尺寸明显增大,且这种片状氧化物的生长方向主要沿其长宽方向生长,厚度方向几乎无变化;2 号钢均匀分布的氧化层外表面上则生长出许多球形氧化物,经 10 h 氧化后,球形氧化物的直径与片状氧化物的宽度大小相似,但表面生长的球形氧化物较为薄弱,并未形成坚实的外壳,在冷却过程中的热应力作用下均发生破碎。而在 100 h 氧化后,由于氧化时间充足,使得球形氧化物增大增厚,空冷过后球形氧化物有足够的强度,使得其依旧保持原貌。此外,还可以观察到球形氧化物表面有许多细小片状的氧化物。由于片状氧化物只沿长宽二维方向生长,而球形氧化物可沿径

向三维方向生长,这也是导致氧化前期 2 号钢的增重速度比 1 号钢更快的原因之一。当表面两种形状氧化物长大,布满整个外表面时,片状氧化物不可避免地会产生许多细小的通道,且这些细小的通道是沿着片状氧化物延伸,路径笔直,使得表面氧化物对热空气的隔绝效果较弱。当球形氧化物布满外表面时,球与球之间接触贴合情况较好,且球形氧化物外壳的细小片状氧化物也能填补球形氧化物之间的间隙,使得即使氧化物之间存在细小通道,路径也较为曲折,热空气难以直接侵入。在氧化物形态与 Mo 元素的抗氧化二者的共同作用下,最终使得氧化后期 2 号钢的抗氧化能力显著优于 1 号钢。

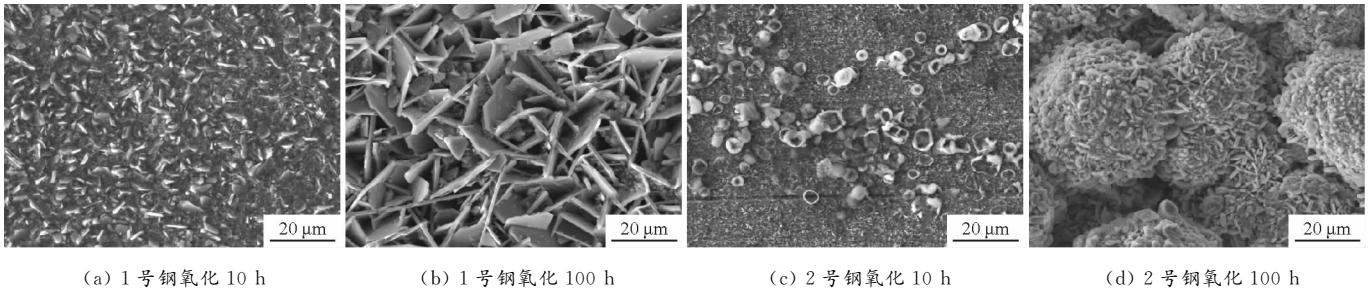


图 2 两种耐热钢氧化膜表面形貌
Fig.2 Surface morphologies of oxide film of both heat-resistant steels

2.3 氧化膜截面形貌

图 3 为两种耐热钢氧化 100 h 后氧化膜的截面形貌图。可以看出,两种耐热钢的氧化膜均由内外两层构成,2 号钢的氧化膜厚度明显比 1 号钢薄。1 号钢内外氧化层均出现裂纹,产生分层,这是由于氧化膜与基体的热膨胀系数存在差异导致的^[16]。1 号钢的氧化膜虽然出现了平行试样表面的横向裂纹,但无论外层和内层,都没有出现垂直试样表面的纵向裂纹,因此氧化膜的完整性并未被破坏,使得氧化膜依旧能保护金属基体不被氧化。2 号钢的内外层氧化膜结合情况良好,并未出现分层。MOUGIN J 等^[17]研究认为,材料氧化膜的厚度会影响氧化膜与基体的结合力,氧化膜的厚度增加,两者结合强度显著下降。2 号钢添加了 Mo 元素,增加了钢的抗氧化性能,降低了氧化膜生长速度,在相

同时间内,氧化膜比 1 号钢薄,韧性更高,因此 2 号钢氧化膜冷却后并未产生分层。从图 3b 中 A 处可以看出,有部分区域只存在内层氧化膜,且表面残留着氧化物碎片。结合图 2d 可以推测出这些部位应为球形氧化物所在,只因其壳状结构使得研磨过程中刚性不足,导致球形氧化物碎裂,直接暴露出内层氧化膜。

2.4 氧化膜成分及物相分析

对图 3 中 1~4 点进行 EDS 分析,结果见表 2。可以看出,两种耐热钢外层氧化膜都具有较高比例的 Fe、Cr 和 O 元素,且 Ni 含量都较低。说明两种耐热钢的外层氧化膜都没有形成大量 Ni 的氧化物,相比之下内层氧化膜 Ni 含量更高,在其他研究中也发现了类似现象^[10],这是由于 Cr、Ni 两种元素都会富集于氧化膜内层,在基体与氧化膜之间形成氧化物,从而抑制 Fe 继续向表面扩散^[18]。对比点 1 与点 2 可知,1 号钢的内层氧化膜与外层氧化膜相比,Cr 含量大幅上升,说明内层氧化膜中 Cr 氧化物占比更高。从点 3 与点 4 结果看

表 2 两种耐热钢氧化膜 EDS 能谱分析结果

Tab.2 EDS results of oxide films of both heat-resistant steels %									
分析点	w_B					x_B			
	O	Mo	Cr	Fe	Ni	O	Mo	Cr	Ni
1	16.04	—	14.81	68.46	0.69	39.71	—	11.28	48.54
2	14.66	—	66.93	12.43	5.99	36.25	—	50.92	8.80
3	42.43	2.94	22.15	21.71	10.76	72.05	0.83	11.57	10.56
4	5.43	4.26	24.02	44.92	21.36	16.86	2.20	22.93	39.93

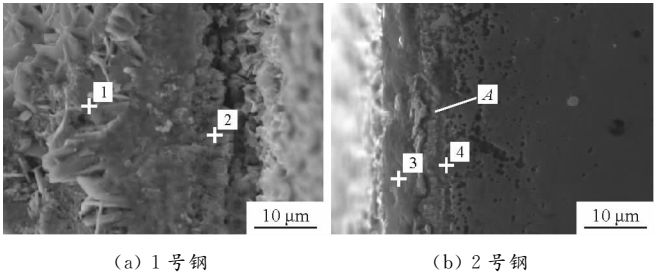


图 3 两种耐热钢氧化 100 h 后氧化膜截面形貌
Fig.3 Cross-sectional morphologies of oxide films of both heat-resistant steels after oxidation for 100 h

出,2号钢中加入的 Mo 未出现明显的富集,说明 Mo 在氧化膜中没有产生偏聚而形成特殊的氧化物;2号钢内层氧化膜与外层氧化膜相比,O 占比显著下降,表明外层氧化膜的保护效果较强,内层氧化膜的金属元素并未完全氧化。

氧化 100 h 后两种耐热钢的 XRD 图谱见图 4。可以看出,两种耐热钢具有十分相似的氧化膜物相结构,即 $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ 和 $(\text{Cr,Fe})_3\text{O}_4$,但是,在 2 号钢的衍射峰中, $(\text{Cr,Fe})_3\text{O}_4$ 的衍射峰强显著增强,表明 Mo 促进 $(\text{Cr,Fe})_3\text{O}_4$ 生成。此外,衍射图谱中未发现添加 Mo 后而产生新的化合物衍射峰,与能谱测试结果相符,说明 Mo 元素以固溶的形式存在于其他氧化物中。固溶的 Mo 元素以及两种氧化物相的不同比例,使得表层氧化物的自由生长方向发生了变化,最终产生了片状与球状两种形态的氧化物。

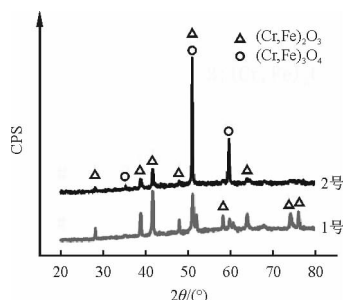


图 4 两种耐热钢氧化膜表面 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of oxide film surface of both heat-resistant steels

3 结 论

(1)在 800 ℃ 下 00Cr20Ni20Mo4 耐热钢中的 Mo 在氧化前期会加速材料氧化,促进氧化膜快速增厚至有效厚度,随氧化时间延长,其增重速度放缓,经 100 h 高温氧化后,抗氧化性能显著优于 00Cr20Ni20 的。

(2)00Cr20Ni20Mo4 和 00Cr20Ni20 两种耐热钢氧化膜均分为内外两层,00Cr20Ni20 耐热钢产生了平行表面的裂纹,00Cr20Ni20Mo4 耐热钢氧化膜结合情况良好,且氧化膜厚度显著薄于前者。

(3)经 800 ℃ 高温氧化后,00Cr20Ni20Mo4 和 00Cr20Ni20 两种耐热钢表面氧化物均由 $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ 和 $(\text{Cr,Fe})_3\text{O}_4$ 构成,00Cr20Ni20Mo4 的氧化膜中未发现 Mo 的氧化物,且表面氧化物 $(\text{Cr,Fe})_3\text{O}_4$ 占比升高。00Cr20Ni20 耐热钢的表面氧化物形态为片状,00Cr20Ni20Mo4 耐热钢形态转变为球状,且在球状氧化物表面还观察到许多细小的片状氧化物。

参 考 文 献

[1] ABE F. Research and development of heat-resistant materials for advanced USC power plants with steam temperatures of 700 de-

grees C and above[J]. Engineering, 2015, 1(2): 211-224.

[2] PHONGPHIPHAT A, RYU C, FINNEY K N, et al. Ash deposit characterisation in a large-scale municipal waste-to-energy incineration plant[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 218-226.

[3] LARSSON E, LISKE J, PERSDOTTER A, et al. The influence of KCl and HCl on the high-temperature oxidation of a Fe-2.25Cr-1Mo steel at 400 degrees C[J]. Oxidation of Metals, 2020, 93(1-2): 29-52.

[4] 殷立宝, 马仑, 张成, 等. 超临界对冲燃烧锅炉水冷壁向火侧起皮成因分析[J]. 动力工程学报, 2015, 35(4): 257-262, 269.

[5] ZHAO L, CHEN X, WU T, et al. Study on strengthening mechanism of 9Cr-1.5Mo-1Co and 9Cr-3W-3Co heat resistant steels[J]. Materials, 2020, 13(19): 4 340-4 349.

[6] KONG W, LIANG L, CHEN Y, et al. Microstructure evolution and strengthening of a new high-nitrogen heat-resistant martensitic steel regulated by heat treatment[J]. JOM, 2021, 73(11): 3 149-3 157.

[7] WEI Y, FU Y, PAN Z M, et al. Influencing factors and mechanism of high-temperature oxidation of high-entropy alloys: A review[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2021, 28(6): 915-930.

[8] MATSUBARA S, YAMAGUCHI T, MASUYAMA F. Effect of Cr content and microstructure on high temperature oxidation behavior of high nitrogen heat-resistant ferritic steels[J]. ISIJ International, 2018, 58(11): 2 102-2 109.

[9] 曹超, 蒋成洋, 鲁金涛, 等. 不同 Cr 含量的奥氏体不锈钢在 700 ℃ 煤灰/高硫烟气环境中的腐蚀行为[J]. 金属学报, 2022, 58(1): 67-74.

[10] 王志武, 龚雪婷, 蒋郑. 不同 Ni 含量的合金钢在高温水蒸气中的氧化行为研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(1): 119-123, 127.

[11] CAO Y K, LIU Y, LIU B, et al. Effects of Al and Mo on high temperature oxidation behavior of refractory high entropy alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29 (7): 1 476-1 483.

[12] WASEEM O A, RYU H J. Combinatorial synthesis and analysis of $\text{Al}_x\text{Ta}_y\text{V}_z\text{-Cr}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{10}$ and $\text{Al}_{10}\text{CrMo}_x\text{NbTiZr}_{10}$ refractory high-entropy alloys: Oxidation behavior[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 828: 1 250-1 258..

[13] 张立, 吴恩熙, 黄伯云. 金属的高温氧化原理及其在硬质合金材料设计中的应用[J]. 稀有金属与硬质合金, 2000 (4): 19-22.

[14] 许传才. 铁合金冶炼理化原理[M]. 西安:陕西人民教育出版社, 1991.

[15] MIZUTANI A, MIURA T, FUJISAWA M, et al. Influence of Mo on high-temperature oxidation behavior of La- and Zr-added 20 mass%Cr-6 mass%Al ferritic stainless steels[J]. Oxidation of Metals, 2017, 87(1-2): 109-124.

[16] YANG S, YANG L, CHEN M, et al. Understanding of failure mechanisms of the oxide scales formed on nanocrystalline coatings with different Al content during cyclic oxidation[J]. Acta Materialia, 2021, 205(13): 116 576.

[17] MOUGIN J, DUPEUX M, ANTONI L, et al. Adhesion of thermal oxide scales grown on ferritic stainless steels measured using the inverted blister test [J]. Materials Science and Engineering, 2003, A359(1-2): 44-51.

[18] INOUE T, KOBAYASHI A, YAMAUCHI K, et al. Effects of alloying elements on high temperature oxidation of 42% Ni iron-based alloy[J]. Tetsu to Hagane, 2007, 93(6): 409-415.

(编辑:刘卫)