

耐候钢 Q235NH 的高温氧化行为研究

龚 黎¹, 鲍思前^{1*}, 赵 刚¹, 梅 鹏¹, 曹树卫², 邓杭州², 陈 全²

(1. 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430081; 2. 安钢集团第二炼轧厂, 河南 安阳 455006)

摘 要: 为了明确含有 Si 和 Cr 耐候钢 Q235NH 的高温氧化行为, 对耐候钢 Q235NH 在 700 ~ 1 200 °C 进行氧化试验, 采用光学显微镜 (OM)、扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 以及 X 射线衍射仪 (XRD) 等手段对氧化铁皮成分进行分析, 结合氧化动力学曲线, 分析了其氧化结构演变过程。试验结果表明: Q235NH 氧化铁皮的生成符合抛物线规律, 其激活能为 146 kJ/mol。氧化铁皮结构包括最外层较薄的 Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 层, 中间层为较厚的 FeO 和块状先共析 Fe₃O₄ 组成。此外, 当加热温度小于 1 100 °C 时, 在氧化铁皮和基体之间还会形成较薄且连续的富硅富铬层, 对铁离子的向外扩散有一定的阻碍作用, 从而使得氧化更难进行, 但当加热温度大于 1 100 °C 后, 硅铬层遭到破坏, 这会促进氧化的进行。

关键词: 耐候钢; 高温氧化; 硅酸亚铁; 断面形貌

中图分类号: TF76, TG172 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)04-0169-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.04.028

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study on high temperature oxidation behavior of weathering steel Q235NH

Gong Li¹, Bao Siqian^{1*}, Zhao Gang¹, Mei Peng¹, Cao Shuwei², Deng Hangzhou², Chen Quan²

(1. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China; 2. The Second Rolling Plant of Anyang Steel, Anyang 455006, Henan, China)

Abstract: To clarify the high temperature oxidation behavior of weathering steel Q235NH containing Si and Cr, the oxidation experiment of weathering steel Q235NH was carried out at 700 ~ 1 200 °C. The composition of iron oxide scale was analyzed by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The evolution process of oxidation structure was analyzed by investigating oxidation kinetics curve. The results show that the iron oxide scale formation of Q235NH steel complies with the parabolic law, and its activation energy is 146 kJ/mol. The iron oxide scale structure consists of thin Fe₂O₃ and Fe₃O₄ layers in the outermost layer and thick FeO and massive proeutectoid Fe₃O₄ layers in the middle layer. In addition, when the heating temperature is lower than 1 100 °C, a thin continuous silicon chromium rich layer will be formed between the scale and the substrate, which will hinder the outward diffusion of iron ions, making the oxidation more difficult. However, when the heating temperature is greater than 1 100 °C, the silicon chromium layer will be destroyed, which will promote the oxidation.

Key words: weathering steel, high temperature oxidation, ferrous silicate, section morphology

收稿日期: 2021-03-22

作者简介: 龚黎 (1998-), 男, 湖北咸宁人, 硕士, 主要研究方向: 金属材料的组织与性能, 电话: 17771515560, E-mail: 673784392@qq.com; * 通讯作者: 鲍思前 (1974-), 男, 博士, 副教授, E-mail: baosiqian@163.com。

0 引言

耐候钢是将普碳钢进行添加少量铜、铬等耐腐蚀元素发展而成, Cu 和 Cr 元素的配合使用可以显著提高钢的耐候性^[1], 在热轧加工过程中, 钢板处于高温条件下与空气接触发生氧化反应, 表面形成大量氧化铁皮, 影响钢材表面的质量, 造成严重的经济损失^[2-4]。另外相关研究表明, 加入适量的 Si 元素可以降低钢材在高温下的氧化程度^[5], 但同时含有 Si 元素的钢种会使得氧化铁皮的黏附性增加, 使得高压水除磷阶段出现除不干净的情况^[6], 而除磷不干净则是导致红色氧化铁皮产生的主要原因。

目前国内外对于耐候钢在大气中腐蚀的行为已有不少研究, 然而对其高温氧化行为研究较少, 因此对含 Si 和 Cr 等合金元素耐候钢的高温氧化行为研究具有重要意义, 笔者通过在实验室条件下对钢厂含有 Si 和 Cr 的耐候钢 Q235NH 进行高温氧化模拟试验来研究氧化物结构, 厚度等形成规律, 从而对现场的实际生产过程中减少红色氧化铁皮的产生提供理论依据。

1 试验材料与方法

试验材料为厚度 8 mm 的 Q235NH 热轧板, 钢种成分(质量分数, %)为 0.06C、0.29Si、0.51Cr、0.29Cu、0.1Ni、0.35Mn。利用线切割切成 8 mm(厚度)×10 mm(轧向)×15 mm(宽度方向)规格试样, 采用 200[#]、400[#]、600[#]、800[#]、1 000[#]、1 200[#]砂纸对每个试样进行逐级打磨, 所有棱角打磨圆滑, 并将所有试样用酒精清洗, 再用丙酮去油、酒精脱水、吹干, 高温氧化试验在管式炉内进行, 将样品置于瓷舟中并放在管式炉均温区内, 炉温由 PID 自动控温, 试验温度分别为 700、800、900、1 000、1 100、1 150、1 200 ℃, 空气条件下分别氧化 0.5、1、1.5、2、2.5、3 h。在精度为 0.001 mg 的电子分析天平上测量每个试样氧化前后的质量, 计算出单位面积的氧化增重。

高温氧化后的试样用线切割加工成 10 mm(轧向)×7.5 mm(宽度方向)×8 mm(厚度), 进行冷镶后磨抛, 在 Zeiss Axio Scope A1 光学显微镜下测量氧化铁皮厚度。另外使用 X 射线衍射仪(XRD)对试样表面进行相组成分析, 同时针对部分样品采用 1% 盐酸酒精进行腐蚀, 在 NOVA400 Nano SEM 型场扫描电镜背散射模式下观察氧化铁皮断面形貌,

并利用 EDS 进行氧化铁皮断面结构和成分分析。

2 试验结果与讨论

2.1 氧化动力学

图 1 为耐候钢 Q235NH 氧化增重结果。从图 1 可以看出, Q235NH 在各温度条件下单位面积的氧化增重随氧化时间变化基本符合抛物线规律。在氧化温度为 700~900 ℃ 时, 氧化速率较小, 单位面积的氧化增重量小。在温度上升到 1 000 ℃ 时, 氧化速率急剧加快, 单位面积氧化增重明显增加。氧化温度在 1 000~1 100 ℃ 阶段, 氧化速率的增加比较平稳, 当温度继续升高到 1 150 ℃, 氧化速率又加快, 单位面积的氧化增重又出现增加。当氧化温度继续上升到 1 200 ℃ 时, 氧化速率再一次出现加快。可以看出的是, 在氧化进行的初期阶段, Q235NH 钢的氧化速率较大, 随着氧化时间的一直增加, 氧化速率不断减小。在氧化温度为 1 000、1 150、1 200 ℃ 三个温度点氧化增重出现明显加大, 说明这几个温度点氧化机理发生了改变。在氧化初期, 合金表面与氧直接接触, 氧化铁皮迅速生成, 合金表面没有形成足够完整且厚的氧化膜, 对铁氧离子结合无法起到阻碍作用^[7]。当氧化层达到一定厚度时, 铁氧离子需要经过氧化铁皮扩散才能结合形成氧化物, 氧化速率出现减缓。

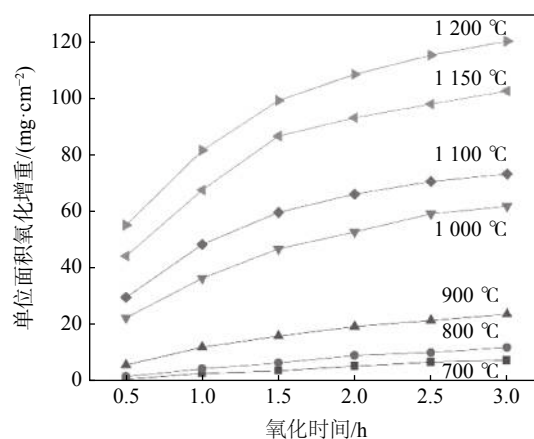


图 1 Q235NH 氧化增重曲线
Fig. 1 Weight gain curves of Q235NH oxidation

试验用钢 Q235NH 在高温氧化过程中符合抛物线方程的规律^[8], 可建立氧化动力学模型:

$$(\Delta G/S)^2 = k_p t \quad (1)$$

式中, ΔG 为氧化增重, mg; S 为面积, cm^2 ; k_p 为氧化速度常数, $(\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1})$; t 为时间, h。

一般而言, 氧化速度常数 k_p 随着加热温度升高

而快速增大, 根据 Arrhenius 公式, 其满足以下规律:

$$k_p = Ae^{-Q/(RT)}$$
 (2)

式中, A 为模型常数, $\text{mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为热力学温度, K; Q 为反应激活能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 氧化激活能 Q 值表征氧化时所需越过的能垒, Q 值越大则氧化越难发生。对公式两边取对数得:

$$\ln k_p = \ln k_0 + \left(-\frac{Q}{R}\right) \cdot \frac{1}{T}$$
 (3)

利用氧化增重试验的结果, 根据公式(1)可计算出该钢种在特定温度时间下的氧化速度常数 Kp , 如表 1 所示, 可以看出, 氧化时间相同时, 随温度的上升, 氧化速率是不断增大的。

表 1 Q235NH 在不同氧化温度下的氧化速率常数
Table 1 Oxidation rate constants of Q235NH at different oxidation temperatures

氧化温度/℃	氧化时间/h	$Kp/(\text{mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{h}^{-1})$
700	3	8.34
800	3	21.18
900	3	91.37
1 000	3	673.11
1 100	3	995.32
1 150	3	1 963.44
1 200	3	2 692.20

再把求得的氧化速度常数 Kp 根据公式(3)利用 Origin 软件对数据拟合出直线斜率(如图 2), 即

可计算出氧化激活能 Q, 由此求得激活能为 146 kJ/mol。根据所得到的激活能 Q 反推, 可以计算得到该钢种在某一特定温度下, 氧化一定时间得单位面积得氧化铁皮增重 ΔG , 最终可以对实际氧化铁皮的厚度进行预测。

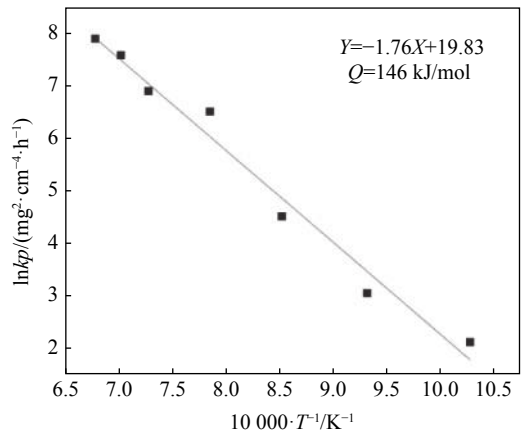


图 2 Q235NH 钢 $\ln k_p$ 与 $1/T$ 的拟合曲线
Fig. 2 Fitting curve of $\ln k_p$ and $1/T$ for Q235NH steel

2.2 氧化铁皮形貌

图 3 为 Q235NH 在不同温度条件下表面形貌 SEM 图。由图 3 可知, 在氧化温度为 700 ℃ 时, 氧化铁皮表面呈晶须状分布, 当氧化温度上升到 900 ℃, 氧化铁皮开始出现连接的小块状, 且在表面出现许多裂纹。氧化温度进一步升高到 1 200 ℃, 氧化铁皮表面生长成更大的块状, 表面十分疏松, 极易发生脱落。整体来看, 随着氧化温度的升高, 氧化物的颗粒会越大。

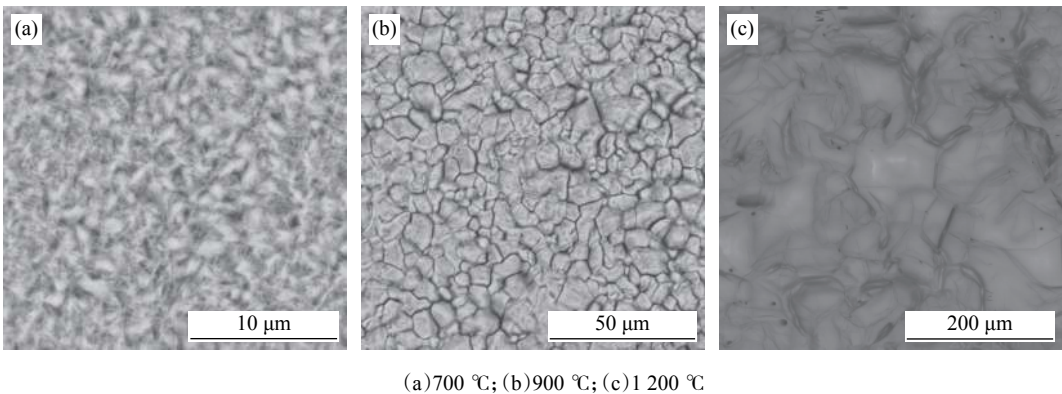


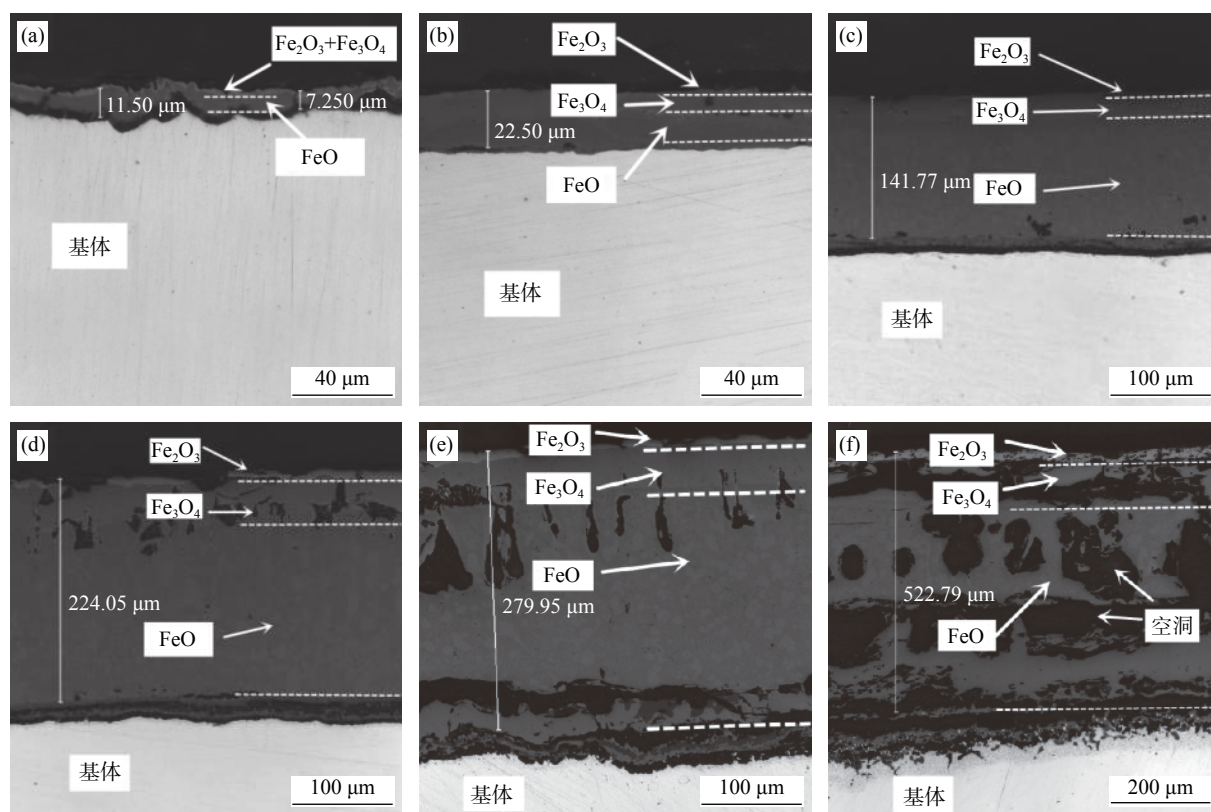
图 3 不同温度氧化 3 h 后氧化铁皮表面形貌
Fig. 3 Surface morphologies of iron oxide scale oxidized at different temperatures for 3 hours

图 4 为 Q235NH 钢在空气条件下氧化时间为 30 min 时不同氧化温度氧化铁皮断面形貌的金相照片, 由图 4 可知, 在 800 ℃ 时, 氧化铁皮整体呈现

出不平整, 最厚处达 11.50 μm , 最薄处只有 7.25 μm 。900 ~ 1 100 ℃, 氧化铁皮结构与传统氧化铁皮结构相似, 能看到明显的分层, 外层较薄的 Fe_2O_3 +

Fe_3O_4 层, 内层的 FeO 及部分的块状先共析 Fe_3O_4 , 与传统氧化铁皮不同的是在氧化铁皮和基体之间还出现了一层连续层, 该连续层厚度不大。1 150 °C 和 1 200 °C 时, 连续层遭到破坏, 且氧化铁皮中出现空洞。空洞的形成与氧化过程中生成的 CO , CO_2 等挥发性物质有关, 这些具有挥发性的物质难溶于

氧化铁皮当中, 要通过氧化铁皮才能排出, 导致空洞的形成^[9]。氧化铁皮与基体界面的连续层遭到破坏。同时可以看出, 随着温度升高, 氧化铁皮厚度有着不同程度增加, 在 1 200 °C 时, 氧化铁皮达到最厚 522.79 μm (基体与氧化铁皮之间被破坏的连续层未计算在内)。



(a) 800 °C; (b) 900 °C; (c) 1 000 °C; (d) 1 100 °C; (e) 1 150 °C; (f) 1 200 °C

图 4 Q235NH 钢不同温度下氧化 30 min 后的氧化铁皮断面形貌

Fig. 4 Cross-sectional morphologies of iron oxide scale of Q235NH steel oxidized at different temperatures for 30 min

2.3 氧化铁皮物相分析

图 5 为 800、1 000、1 200 °C 温度条件下表面氧化铁皮 XRD 图谱。由图 5 可知, 各温度条件下氧化铁皮表面检测到的成分相似, 主要为 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 FeO , 以及少量可能是由于共析反应产生的单质 Fe 。可能是氧化铁皮厚度太大, 或是基体与氧化铁皮之间的形成的氧化层含量太少, 未检测出 Fe_2SiO_4 。

为明确氧化铁皮和基体界面处连续层结构的组成成分, 对 1 000 °C 条件下氧化铁皮断面通过面扫描进行分析, 图 6 所示为氧化铁皮断面形貌的 SEM 图以及部分区域的面扫描图谱。从图 6 可以

看出, 氧化铁皮具有明显的分层结构, 结合面扫描图谱, 能够清楚看出界面处的连续层出现 Si 和 Cr 的富集。由于 Si 和 Cr 对氧的亲合力要大于 Fe , 而 Fe 的含量是远大于 Si 和 Cr 的, 所以氧化初期 Si 、 Cr 和 Fe 的氧化物都会在基体表面形核, 同时 FeO 会分别与 SiO_2 和 Cr_2O_3 发生固相反应生成 Fe_2SiO_4 和 FeCr_2O_4 , 见反应式 (4)、(5), 因此判断该连续层为 Fe_2SiO_4 和 FeCr_2O_4 的混合层, Fe_2SiO_4 和 FeCr_2O_4 为尖晶石结构, 能够阻碍铁氧离子的扩散, 这也是 1 000 ~ 1 100 °C 氧化速率变化比较平稳的原因。



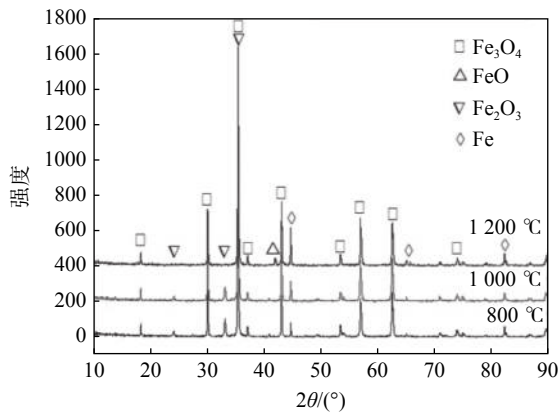


图 5 Q235NH 不同温度下氧化 3 h 表面氧化铁皮 XRD 图谱
Fig. 5 XRD pattern of iron oxide scale on Q235NH oxidized for 3 hours at different temperatures

图 7 是 Q235NH 钢氧化温度 1 200 °C 时在空气气氛条件下的基体与氧化铁皮结合处局部放大的面扫描图谱。由图 7 可知, 此时硅铬层中主要含的是硅元素, 铬元素只占少量。且不再是以连续的层状形式存在, 而是转变成了以块状的方式存在, 这是因为 1 200 °C 已经超过了 Fe_2SiO_4 的液相转变温度 1 173 °C^[10], Fe_2SiO_4 向上渗透到氧化铁皮中, 为氧离子向内扩散提供了通道, 向下渗透到了基体当中, 起到钉扎作用, 增大了氧化铁皮和基体的结合力, 这会对除磷造成困难, 是后续红色氧化铁皮产生的主要原因, 对钢坯造成极大的不利影响, 因此要尽量避免这种情况产生, 在实际生产过程中要减少高温段的停留时间。

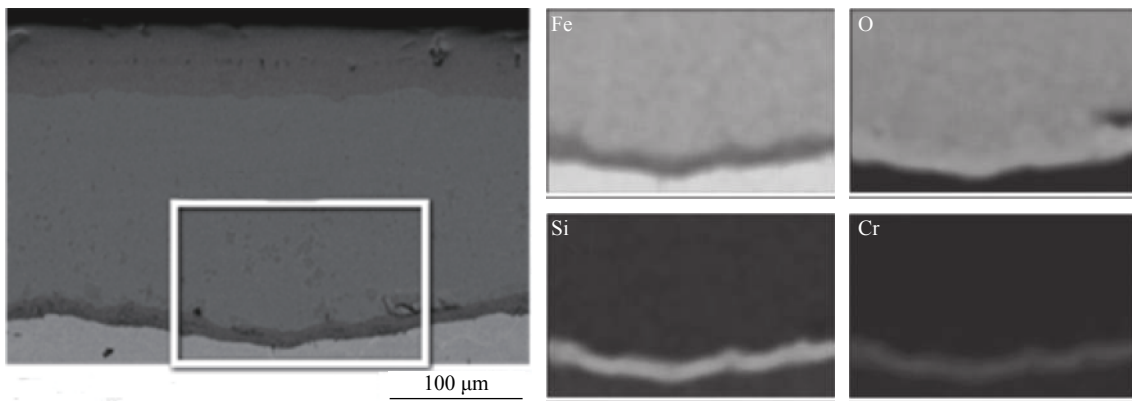


图 6 Q235NH 钢在 1 000 °C 时氧化 30 min 的 SEM 图及面扫描图谱
Fig. 6 SEM and surface scan images of Q235NH steel oxidized at 1 000 °C for 30 min

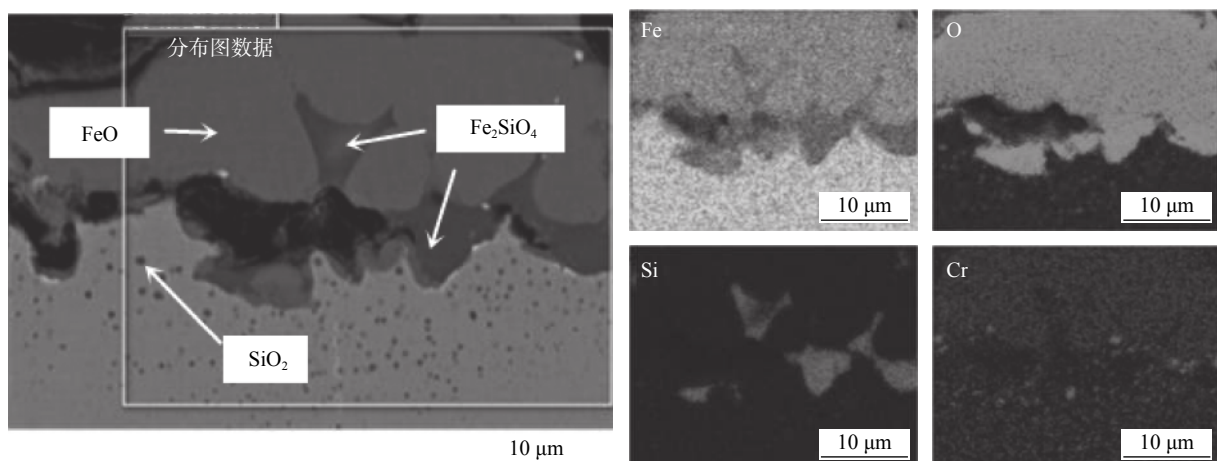


图 7 Q235NH 钢在 1 200 °C 时 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{FeO}$ 的面扫描图谱
Fig. 7 Surface scan images of Q235NH steel oxidized at 1 200 °C for 10 min

总的来说, 温度的变化对试验钢种的高温氧化行为有较大影响, 主要表现在以下几个方面: 氧化铁皮总体厚度是随温度升高而增加; 当氧化温度低于

1 100 °C 时, 连续富硅富铬层会抑制氧化铁皮的形成, 试验钢种表现出抗氧化性。当氧化温度高于 1 100 °C 时, 富铬层先表现出“失效”, 且氧化层出

现许多空洞,当温度继续升高到 Fe_2SiO_4 液相转变温度,固相的 Fe_2SiO_4 形成液相渗入氧化层和基体,对氧化反应具有促进作用。

3 结论

1) Q235NH 氧化动力学曲线符合抛物线规律, Q235NH 的氧化激活能为 146 kJ/mol, 氧化时间相同时,随温度的上升,氧化速率是不断增大的。

2) 随着氧化温度的升高, Q235NH 表面形成的氧化物颗粒会越大,且氧化铁皮厚度会发生相应

加大。

3) Q235NH 在高温条件下形成的氧化铁皮结构包括最外层较薄的 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 层,中间层为较厚的 FeO 块状先共析 Fe_3O_4 组成;此外,当加热温度小于 1 100 °C 时,在氧化铁皮和基体之间会形成几个微米厚连续的富硅富铬层,对铁离子的向外扩散有一定的阻碍作用,从而使得氧化更难进行,在加热温度大于 1 100 °C 后,硅铬层遭到破坏, Fe_2SiO_4 会发生液相转变渗入氧化铁皮和基体,这会促进氧化的进行。

参考文献

- [1] Wang Zhiyi, Wang Caihong. Research and process optimization of weathering steel Q235NH[J]. *Wide and Heavy Plate*, 2014, (2): 5-8.
(王智轶, 王彩虹. 耐候钢Q235NH的研制与工艺优化[J]. *宽厚板*, 2014, (2): 5-8.)
- [2] Sun Bin, Liu Xiaofeng, Zhang Lianyong, *et al.* Effect of hot-rolled process parameters on pickling behavior of strip[J]. *Journal of Shenyang University(Natural Science)*, 2017, 29(2): 95-98.
(孙彬, 刘晓凤, 张连永, 等. 热轧工艺参数对带钢酸洗行为的影响[J]. *沈阳大学学报(自然科学版)*, 2017, 29(2): 95-98.)
- [3] Wang Jianming, Liu Xiaofeng, Sun Bin, *et al.* Oxidation dynamics of Fe-0.2Si and Fe-2Si steels under water vapor at high temperature[J]. *Journal of Shenyang University(Natural Science)*, 2017, 29(5): 349-352.
(王建明, 刘晓凤, 孙彬, 等. Fe-0.2Si钢和Fe-2Si钢在水蒸气条件下高温氧化动力学研究[J]. *沈阳大学学报(自然科学版)*, 2017, 29(5): 349-352.)
- [4] Zhao Xiaolong, Wang Yongqi, Tang Xingchang, *et al.* Review on the oxidation mechanism and its research of steel billet in heating process[J]. *Steel Rolling*, 2019, 36(6): 66-68, 82.
(赵小龙, 王雍期, 唐兴昌, 等. 钢坯在加热过程中的氧化机理及其研究综述[J]. *轧钢*, 2019, 36(6): 66-68, 82.)
- [5] Wang Jianming, Li Guoqiang, Sun Bin, *et al.* Analysis on high temperature oxidation kinetics of Fe-Si alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2016, 45(20): 97-100, 107.
(王建明, 李国强, 孙彬, 等. Fe-Si合金高温氧化动力学分析[J]. *热加工工艺*, 2016, 45(20): 97-100, 107.)
- [6] Yang Liqin, Ding Meiliang. Research on oxidizing burning loss of heating furnace and improvement measures[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2016, 41(9): 168-170.
(杨丽琴, 丁美良. 加热炉氧化烧损研究及改进措施[J]. *金属热处理*, 2016, 41(9): 168-170.)
- [7] Xie Fenghu, Yang Huiping, Cao Xiao'en, *et al.* Study on high temperature oxidation behavior of typical steel during 2250 mm hot continuous rolling[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(4): 164-168.
(谢凤虎, 杨会平, 曹晓恩, 等. 2250mm热连轧典型钢种高温氧化行为研究[J]. *钢铁钒钛*, 2019, 40(4): 164-168.)
- [8] Yang Feng, Ran Longcheng, Liu Jing, *et al.* High temperature oxidation kinetics of TA19 titanium alloy[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2018, 43(7): 28-32.
(杨峰, 冉隆城, 刘静, 等. TA19钛合金的高温氧化动力学[J]. *金属热处理*, 2018, 43(7): 28-32.)
- [9] Hu Xianjun, Zhang Biming, Chen Shaohui, *et al.* Oxide scale growth on high carbon steel at high temperatures[J]. *Journal of Iron and Steel Research(International)*, 2013, 20(01): 47-52.
- [10] Liu Xiaojiang. Research on high temperature oxidation behavior and controlling technology and application of oxide scale of hot-rolled non-oriented silicon steel[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.
(刘小江. 热轧无取向硅钢高温氧化行为及其氧化铁皮控制技术的研究与应用[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.)