

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20180083

0.09C-0.5Mn-0.22/1.9Si 钢的高温氧化动力学

孙 彬, 尤宏广, 郝明欣

(沈阳大学机械工程学院, 辽宁 沈阳 110044)

摘 要: 为了测定钢中添加硅元素对钢的氧化动力学行为的影响, 采用热重法测定了在空气-水蒸气条件下 Fe-0.2Si 钢和 Fe-2Si 钢在 900~1 200 °C 的恒温氧化动力学曲线, 同时计算了 2 个钢种的激活能, 以达到测定 2 个试验钢种高温氧化速率的目的。试验结果表明, 2 个试验钢种在氧化初期, 氧化动力学曲线都遵循线性规律。当生成的氧化铁皮厚度达到临界厚度后, 线性规律向抛物线规律转变。随着氧化温度的升高, 钢中添加的硅元素越多, 氧化铁皮的临界厚度越大。

关键词: 氧化铁皮; 水蒸气; 线性规律; 抛物线规律

文献标志码:A **文章编号:** 0449-749X(2018)09-0053-04

Kinetics of high temperature oxidation of 0.09C-0.5Mn-0.22/1.9Si steel

SUN Bin, YOU Hong-guang, HAO Ming-xin

(Mechanical Engineering Institute, Shenyang University, Shenyang 110044, Liaoning, China)

Abstract: In order to evaluate the effects of Si on oxidation kinetics behavior of steels, the oxidation behaviors of Fe-0.2Si steel and Fe-2Si steel at 900-1 200 °C in the air-steam atmosphere were investigated by TGA in order to calculate the oxidation rates of two steels. The activation energies of the two steels were obtained. The results show that the oxidation kinetics curves of the two steels obey linear law in the early stage of oxidation process. It appeared that a critical thickness of scale existed, at which the law of the scale-growth mechanism changed from linear to parabolic. The critical thickness of scale increased with the silicon mass percent in the steel increasing and the temperature rising.

Key words: oxide scale; steam; linear law; parabolic law

在钢中添加硅元素可以改善其电阻率, 这对于电工钢来说是非常重要的性能之一, 尤其是对于生产“发动机”这样的电磁元件来说更加重要^[1-4]。在热轧过程中, 由于除鳞水、机架间冷却水和层流冷却水等存在, 含硅低碳钢难免在生产过程中会与水蒸气接触^[5]。有水蒸气参与的高温氧化过程比单纯的空气条件要复杂得多, 因此, 要想控制实际热轧过程中含硅低碳钢的氧化铁皮厚度, 就必须弄清楚在有水蒸气参与的条件下的钢的高温氧化动力学行为。本文通过热重分析仪, 在空气-水蒸气双重气氛的条件下, 测定含硅低碳钢的高温氧化动力学, 为实现热轧过程中氧化铁皮的厚度控制提供理论基础。

1 试验材料与方法

试验所用钢种的化学成分见表 1。将试验钢

种加工成 15 mm × 10 mm × 2 mm 的试件, 使用 800 号~1 500 号的 SiC 砂纸打磨, 直至试件表面光滑平整, 同时在试样边部钻一个直径为 3 mm 的孔, 最后使用工业乙醇溶液对试件超声波清洗 10 min, 清洗干净后干燥待用。本试验采用热重分析仪, 试验过程具体为: 将试样放置在热重分析仪内, 炉膛抽真空后再向炉膛以 20 mL/min 的速率通入氩气达到 1 个标准大气压, 然后以 30 °C/min 的速率升温至设定温度, 此时向炉膛内以 50 mL/min 的速率通入

表 1 试验钢种的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of tested steels %

钢种	C	Si	Mn	P	S
Fe-0.2Si	0.09	0.22	0.48	0.009	0.006
Fe-2Si	0.086	1.90	0.51	0.008	0.009

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51301111); 辽宁省自然基金资助项目(201602523); 东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室开放课题基金资助项目(2017RALKFKT007)

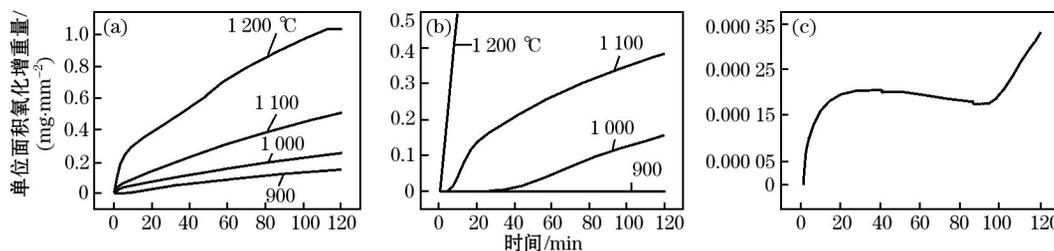
作者简介: 孙 彬(1982—), 女, 博士, 副教授; **E-mail:** sunbin_shenyang@163.com; **收稿日期:** 2018-03-06

相对湿度为 95% 的空气和水蒸气的混合气体, 然后进行 120 min 的等温氧化。氧化阶段完成后, 以 20 mL/min 的速率通入氩气并以 40 °C/min 的速率降至室温后取出。试验的等温氧化温度分别设定为 900、1 000、1 100、1 200 °C。

2 结果与讨论

2.1 恒温氧化铁皮增重分析

根据试验所得试件质量变化数据绘制氧化动力学曲线, 结果如图 1 所示。其中 Fe-2Si 钢在 1 200 °C



(a) Fe-0.2Si 钢; (b) Fe-2Si 钢; (c) Fe-2Si 钢 900 °C 放大曲线。

图 1 Fe-0.2Si 与 Fe-2Si 钢的氧化增重曲线

Fig. 1 Mass gain curves of Fe-0.2Si steel and Fe-2Si steel

等温氧化 12 min 时, 试样的质量就已超过热重分析仪自带天平量程, 因此, 氧化增重曲线只能画到 12 min。可以看出, 2 个钢种单位面积氧化增重量随着温度的升高而增大, 这说明氧化时间相同, 升高温度能加快氧化速率。

2.2 Fe-0.2Si 钢和 Fe-2Si 钢短时氧化的线性规律

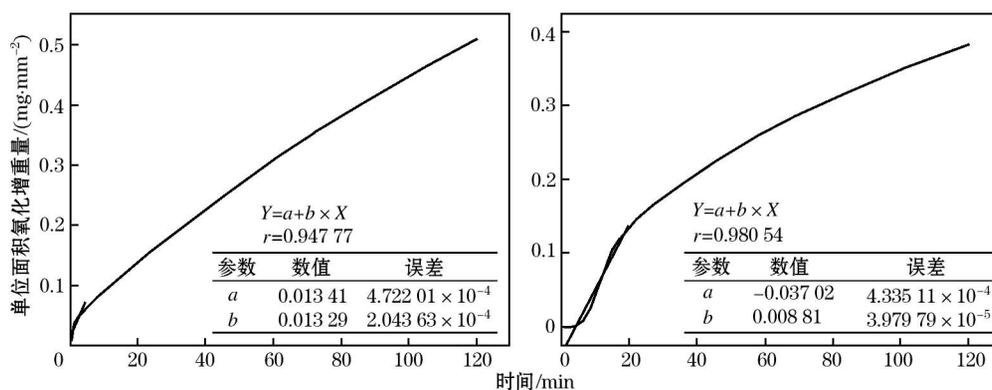
本试验所用钢种在高温下与氧气和水蒸气接触发生氧化反应, 形成一定厚度的氧化产物, 而这层氧化产物在一定程度上能阻碍铁离子和氧离子的继续扩散, 随着氧化时间的延长, 氧化产物越多, 这种阻碍能力也就越强, 这种状况下氧化物的生长总体符合抛物线方程。但在氧化刚开始发生时, 由

于氧化铁皮还没有大量的生成而完全覆盖住钢基体的表面, 氧气还可以和钢基体接触发生氧化反应, 此时的氧化增重量与氧化时间之间呈线性关系, 即高温短时氧化遵循线性规律^[5-6]。在本试验条件下进行氧化, 在开始阶段, 线性规律具体为

$$W/A = K_1 \times t \quad (1)$$

式中: W 为氧化产物的质量; A 为试件的表面积; K_1 为线性氧化速率常数; t 为氧化时间。

对 2 个试验钢种在各个试验温度下氧化产物的质量随时间的变化关系曲线的开始阶段进行线性拟合, 图 2 所示为具有代表性的 Fe-0.2Si 钢和 Fe-2Si 钢在 1 100 °C 时的氧化线性阶段拟合曲线。



(a) Fe-0.2Si 钢; (b) Fe-2Si 钢。

图 2 短时氧化动力学曲线

Fig. 2 Oxidation kinetic cure of steel in short time

由上述拟合曲线得到的 Fe-0.2Si 钢的线性氧化速率常数 K_1 和 Fe-2Si 钢线性氧化速率常数 K_2 见表

2。Fe-0.2Si 和 Fe-2Si 钢的线性氧化速率常数 K_1 和 K_2 的值都随着氧化温度的升高而增大。

表2 Fe-0.2Si钢和Fe-2Si钢在各个温度下的线性氧化速率常数
Table 2 Calculated oxidation linear rate constant of Fe-0.2Si and Fe-2Si steel at various temperature

温度/℃	Fe-0.2Si钢 $K_1/$ ($\text{mg}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)	Fe-2Si钢 $K_2/$ ($\text{mg}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)
900	$2.661\ 80\times 10^{-6}$	$2.297\ 0\times 10^{-7}$
1 000	$2.120\ 64\times 10^{-5}$	$8.526\ 7\times 10^{-7}$
1 100	$5.691\ 28\times 10^{-5}$	$3.979\ 8\times 10^{-5}$

2.3 Fe-0.2Si钢和Fe-2Si钢长时间氧化的抛物线规律

随着氧化时间延长,当氧化铁皮的厚度达到一定程度后,阳离子和阴离子通过氧化铁皮层发生扩散控制了整个氧化反应过程,此时氧化产物的生长符合抛物线方程,根据Pieraggi B^[7]的研究成果,质量增重量与氧化速率常数的方程为

$$(\Delta W)^2 = K_p t \quad (2)$$

式中: ΔW 为质量增重量; K_p 为氧化速率常数; t 为氧化时间。

根据本试验数据计算出Fe-0.2Si和Fe-2Si钢在各个温度下的 K_p 值见表3。可以看出,在900、1 000和1 100 ℃下,Fe-0.2Si钢的氧化速率常数均大于

Fe-2Si钢的氧化速率常数,且Fe-0.2Si钢和Fe-2Si钢的氧化速率常数均随着温度的升高而变大。

表3 各试验温度下氧化速率的常数 K_p 值

Table 3 K_p values of two steels at each temperature

钢种	900 ℃	1 000 ℃	1 100 ℃
Fe-0.2Si	3.06×10^{-6}	8.83×10^{-6}	3.61×10^{-5}
Fe-2Si	1.53×10^{-9}	3.32×10^{-7}	2.05×10^{-5}

根据Kofstad P^[8]和Nevio Balo S^[9]的研究得知,氧化速率常数 K_p 与钢种的激活能 Q 之间的关系为

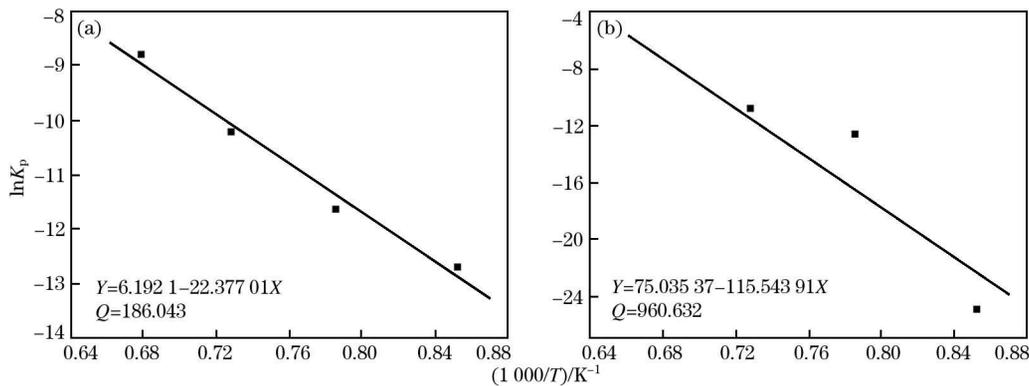
$$K_p = K_0 \exp[-Q/(RT)] \quad (3)$$

式中: K_0 为模型常数; Q 为钢种的激活能; T 为氧化温度; R 为气体常数。

对式(3)等号两边取对数可得

$$\ln K_p = \ln K_0 + [-Q/(RT)] \quad (4)$$

在这个试验中,已知各个温度下2个钢种的 K_p 、 R 、 T 值,可通过计算求出 $\ln K_p$ 和 $1/T$ 。通过对各温度下 $\ln K_p$ 和 $1/T$ 的拟合,绘制2个钢种的直线,结果如图3所示。



(a) Fe-0.2Si钢; (b) Fe-2Si钢。

图3 试验钢种 $\ln K_p$ 与 $1000/T$ 所得拟合曲线

Fig. 3 Fitted curves about $\ln K_p$ and $1000/T$

通过直线的斜率 ($-Q/R$) 可计算出Fe-0.2Si钢的激活能为 186.043 kJ/mol, Fe-2Si钢的激活能为 960.632 kJ/mol, 即Fe-2Si钢的激活能大于Fe-0.2Si钢的激活能。这说明在水蒸气条件下,向钢中添加硅元素可以提高钢种的抗氧化性能。

2.4 从线性规律向抛物线规律的转变

当试验钢在氧化气氛中发生反应时,整个氧化过程由两种氧化机制控制。当氧化铁皮相对较薄时,铁离子和硅离子等阳离子通过氧化铁皮的扩散速率很大,水蒸气和氧气等氧化性气氛通过试样表

面的气相边界层的扩散速率非常小,以至于不能完全与扩散到试样表面的金属阳离子发生反应。在这种情况下,氧化反应速率由氧化气氛的扩散控制^[9],此时氧化动力学遵循线性规律。一旦相对厚的氧化铁皮形成时,铁离子和硅离子等阳离子的扩散要通过整个氧化铁皮层时,阳离子的扩散变成了控制性步骤^[10],氧化动力学曲线变成了抛物线型。当氧化铁皮的生长机制由通过试样表面边界层的气态扩散控制机制转变成由金属阳离子通过氧化铁皮层的扩散机制时,必然存在一个氧化铁皮临界厚度

值,即当氧化铁皮的厚度小于该临界厚度时,氧化铁皮的生长机制是通过试样表面边界层的气态扩散控制机制,此时氧化动力学遵循线性规律;当超过该临界厚度时,氧化动力学遵循抛物线规律,根据 Chen R Y 和 Yuen W Y D^[11-12]的计算可知,该临界厚度 $S_{\text{Transition}}$ (μm)为

$$S_{\text{Transition}} = \frac{5000}{f_o \rho} \times \frac{K_p}{K_1} \quad (5)$$

式中: f_o 为 Fe_{1-y}O 中氧的质量分数; ρ 为氧化反应发生时 Fe_{1-y}O 的密度。

若用氧化铁皮质量来表征线性规律向抛物线规律的转变,则转变发生时氧化铁皮的质量 $W_{\text{Transition}}$ (mg/mm^2)表示为

$$W_{\text{Transition}} = \frac{K_p}{2K_1} \quad (6)$$

结合本试验结果,计算出在各温度下的临界氧化铁皮增重量见表4。

表4 各试验温度下发生转变的氧化铁皮增重量

钢种	900 °C	1 000 °C	1 100 °C
Fe-0.2Si	8.6	12.5	19.0
Fe-2Si	2.0	11.7	15.5

由表4可以看出,随着氧化温度的升高,由线性规律转变为抛物线规律的临界氧化铁皮质量逐渐变大,这说明临界转变的厚度也越来越大。

3 结论

(1) 在空气-水蒸气氧化气氛下,Fe-0.2Si 钢和 Fe-2Si 钢在氧化初期氧化动力学曲线遵循线性规律,此时氧化反应速率由氧化气氛的扩散控制。

(2) 当氧化铁皮的生成厚度超过临界值时,氧化动力学曲线由线性规律向抛物线规律转变,此时阳离子的扩散变成了控制性步骤。

(3) 随着氧化温度的升高,钢中的硅元素越多,氧化铁皮的临界厚度越大。

参考文献:

[1] 杨奕,刘振宇,曹光明,等. 低合金钢中合金元素高温氧化行为研究[J]. 轧钢, 2016, 33(6): 38. (YANG Yi, LIU Zhen-yu,

CAO Guang-ming, et al. Research on alloy elements high temperature oxidation character of low alloy steel[J]. Steel Rolling, 2016, 33(6):38.)

- [2] 张乔英,常正昇,尹国才. 无取向硅钢钢水钛质量分数影响因素分析[J]. 中国冶金, 2018, 28(5): 42. (ZHANG Qiao-ying, CHANG Zheng-sheng, YIN Guo-cai. Analysis of influence factors for titanium mass fraction in non-oriented silicon steel[J]. China Metallurgy, 2018, 28(5):42.)
- [3] 周贺贺,曹余良,王攀峰,等. 低硅钢冶炼工序硅质量分数控制[J]. 中国冶金, 2013, 23(5): 41. (ZHOU He-he, CAO Yuliang, WANG Pan-feng, et al. Silicon content control in smelting process of low silicon steel[J]. China Metallurgy, 2013, 23(5):41.)
- [4] 熊文涛,郭德福,丁美良,等. 冷轧无取向硅钢纵向厚度精度优化控制方法[J]. 钢铁, 2017, 52(4): 49. (XIONG Wen-tao, GUO De-fu, DING Mei-liang, et al. Optimized control method of longitudinal thickness precision for cold rolled non-oriented silicon steel[J]. Iron and Steel, 2017, 52(4): 49.)
- [5] ZHU Z, XU H, JIANG D, et al. Influence of temperature on the oxidation behavior of a ferritic-martensitic steel in supercritical water[J]. Corrosion Science, 2016, 113: 172.
- [6] Chen R Y, Yuen W Y D. Short-time oxidation behavior of low-carbon, low-silicon steel in air at 850-1 180 °C I: Oxidation kinetics[J]. Oxidation of Metals, 2008, 7(1/2): 39.
- [7] Pieraggi B, Rolland C, Bruckel P. Morphological characteristics of oxide scales grown on H11 steel oxidised in dry or wet air[J]. Materials at High Temperatures, 2005, 22(22): 61.
- [8] Kofstad P. Prediction the numerical model of metal non isothermal oxidation kinetics[J]. Acta Chemical Scandinavica, 1958, 12(2): 701.
- [9] Nevio Balo S, Yakuphanoglu F. The effects of Cr on isothermal oxidation behavior of Fe-30Mn-6Si alloy[J]. Thermochimica Acta, 2013(560): 43.
- [10] 刘小江,李振宇. 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. (LIU Xiao-jiang, LI Zhen-yu. 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.)
- [11] Chen R Y, Yuen W Y D. Short-time oxidation behavior of low-carbon, low-silicon steel in air at 850-1 180 °C II: Linear to parabolic transition determined using existing gas-phase transport and solid-phase diffusion theories[J]. Oxidation of Metals, 2009, 73(3/4): 353.
- [12] Yuen W Y D, Chen R Y. Short-time oxidation behavior of low-carbon, low-silicon steel in air at 850-1 180 °C III: Mixed linear-and-parabolic to parabolic transition determined using local mass-transport theories[J]. Oxidation of Metals, 2010, 74(5/6): 255.