

# Ni系低温钢的高温氧化行为研究

曹光明, 高欣宇, 单文超, 潘 帅

(东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 为研究 Ni 系低温钢的高温氧化行为, 利用 Setsys Evolution 型高温同步热分析仪对 Fe-3.5Ni 和 Fe-9Ni 钢在 700 ~ 1 200 °C 的氧化行为进行了研究, 采用电子探针 (EPMA)、场发射扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 等手段表征了氧化物微观形貌和物相组成。结果表明: 700 ~ 1 200 °C 条件下氧化 2 h 后, Fe-3.5Ni 钢和 Fe-9Ni 钢的氧化增重曲线规律相似, 相同氧化温度条件下, 单位面积 Fe-9Ni 钢的增重量低于 Fe-3.5Ni 钢。随氧化温度的升高, 试样表面依次出现团絮状、晶须状和不规则多边形  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。氧化分为内氧化和外氧化, 内、外氧化层厚度随氧化温度的提高逐渐增加, 且 900 °C 是两种钢外氧化层厚度发生突变的临界温度。内氧化层由  $\text{FeNi}_3$  和混合物 ( $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 组成, 外氧化层由  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{FeO}$  组成, 且外氧化层内包裹着尖晶石相  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; 随着 Ni 含量增加,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  增多并形成连续的薄带。

**关 键 词:** Ni 系低温钢; 高温氧化; 内氧化; 外氧化

中图分类号: TG 335.1

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2020)06-0792-09

## High Temperature Oxidation Behavior of Ni-based Low Temperature Steel

CAO Guang-ming, GAO Xin-yu, SHAN Wen-chao, PAN Shuai

(The State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China.

Corresponding author: CAO Guang-ming, E-mail: Caogm@ral.neu.edu.cn)

**Abstract:** The oxidation behavior of Fe-3.5Ni and Fe-9Ni at 700 ~ 1 200 °C was investigated using Setsys Evolution high-temperature thermal gravimetric analyzer to study the high temperature oxidation behavior of Ni-based low temperature steel. The oxide morphology and phase composition were analyzed with electron-probe microanalyzer (EPMA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD). The results show that the oxidation mass gain curves of Fe-3.5Ni steel and Fe-9Ni steel are similar after oxidation for 2 h at 700 ~ 1 200 °C. Under the same oxidation temperature, the unit area mass gain of Fe-9Ni steel is lower than that of Fe-3.5Ni steel. As the oxidation temperature increases, agglomerate floc, whisker and irregular polygonal  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  appear on the surface of the sample. Further results indicate oxidation is divided into internal and external oxidation. As the oxidation temperature increases, the thickness of the external oxide layers and subscale gradually increases, and 900 °C is the critical point at which the thickness of the outer oxide layers of the two steels changes. The subscale compound consists of  $\text{FeNi}_3$  and a mixture ( $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ). The external oxidation consists of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{FeO}$ , and the crystallite phase  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  is encapsulated in the external oxide layer; as the Ni content increases, more  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  is produced.

**Key words:** Ni-based low temperature steel; high temperature oxidation; internal oxidation; external oxidation

低温钢一般用来制造各种液化气体 (例如 LPG, LNG, 液化乙烯、液氮等) 的储运和生产设

备。按照钢中是否有镍元素, 可分为无镍低温钢和含镍低温钢, 其中含镍低温钢又称 Ni 系低温

钢<sup>[1-5]</sup>. Ni 是 Ni 系低温钢中最主要的合金元素, Ni 质量分数越高, 其服役温度越低. Ni 与铁的晶体结构相同, 导致两者间的错配度小, 因此 Ni 的直接强化作用较差. 但 Ni 能够降低 C 原子的扩散激活能、提高其扩散系数, 从而提高钢的强度<sup>[6]</sup>. Ni 系低温钢的发展和应用十分重要, 但目前关于 Ni 系低温钢的研究主要集中在热处理过程中组织和低温韧性的演变, 考虑其生产过程处于高温有氧条件下, 钢材表面高温氧化现象不可避免, 然而氧化所生成的氧化铁皮对产品的表面质量、使用性能影响重大, 因此在 Fe – Ni 合金的高温氧化行为、机理等方面还有待进一步的研究.

钢的氧化速率主要由碳含量和合金元素控制. Ni 元素对提高抗氧化性是有利的. 加藤等<sup>[7]</sup>研究了 Ni 质量分数 0 ~ 4.8% 的钢材在 900 ~ 1300 ℃干燥空气下的氧化行为, 研究发现, Ni 元素对抑制氧化有一定作用, 即使 Ni 质量分数不足 1% 也会在氧化层中产生 Ni 富集, 但 Ni 元素含量对铁氧化层的影响不大. Otsuka 等<sup>[8]</sup>的结果表明, 当 Ni 质量分数增加到 12% 以上时, Ni 对氧化增重的影响尤为明显, 单位面积氧化增重显著降低. 800 ℃时干燥空气下进行氧化, Ni 质量分数为 12% 的实验钢的氧化增重仅仅为 Ni 质量分数为 6% 的实验钢的氧化增重的 0.5 倍. 此外, 对于热轧生产过程, Ni 元素的添加会大大降低合金钢的可除鳞性. 陆关福等<sup>[9]</sup>研究了少量 Ni、Cr 元素对低碳钢氧化铁皮粘附性的影响, 结果表明, Ni 元素的存在显著增强了氧化铁皮的粘附性.

综上所述, 目前针对 Ni 系低温钢的发展趋势是在保证使用性能的条件下向低 Ni 含量方向进行研究, 而关于 Ni 元素对 Ni 系低温钢高温氧化行为研究较少, 本文结合生产实际以 3.5Ni 和

9Ni 的 Ni 系低温钢为研究对象, 利用热重法进行温度为 700 ~ 1 200 ℃的高温氧化实验, 对不同 Ni 含量条件下的 Fe – Ni 合金体系的高温氧化行为进行系统研究.

## 1 实验材料和实验方法

本文所用的实验钢为 Fe – 3.5Ni, Fe – 9Ni 系低温钢, 其化学成分如表 1 所示. 首先将试样加工成 2.5 mm × 5 mm × 8 mm 的长方体, 为方便悬挂试样, 需在试样一端钻取  $\phi$ 1.5 mm 的孔洞, 随后用超声波清洗机清洗试样表面油污, 用砂纸打磨至 5 000#, 最后将试样置于盛有酒精的烧杯中进行震荡清洗, 用吹风机吹干备用. 实验设备为 Setsys Evolution 型高温同步热分析仪; 将试样悬挂于加热炉内, 对炉腔进行真空处理, 待炉腔真空度满足要求后, 迅速充入惰性气体高纯氩, 流速为 200 mL/min, 直至炉腔内的压力与外界相同. 设定升温速度为 90 ℃/min, 升温阶段仍以 20 mL/min 的流速充入高纯氩. 待 TG 升到设定温度进行恒温氧化阶段时, 系统自动切换高纯氩为空气, 流速由 20 mL/min 转换为 100 mL/min, 并保持恒定流速进行氧化, 氧化时间为 120 min, 同设备自带的天平实时记录试样的重量变化. 待试样氧化结束后, 重新切换为 20 mL/min 的高纯氩保护, 以 90 ℃/min 的冷却速率快速降至室温以保证氧化阶段试样的状态.

采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样表面微观形貌, 利用 X 射线光谱仪 (EDX) 分析表面物相, 随后将试样进行热镶嵌, 经过研磨、抛光和腐蚀后, 利用电子探针 (EPMA) 和 X 射线能谱分析 (EDS) 表征氧化物微观形貌和物相组成.

表 1 实验钢的化学成分 (质量分数)  
Table 1 Chemical composition of the test steel (mass fraction)

钢种	C	Si	Mn	P	S	Ni
Fe – 3.5Ni	0.06	0.21	0.62	0.0046	0.0014	3.46
Fe – 9Ni	0.04	0.20	0.64	0.0060	0.0020	9.16

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ni 系低温钢氧化增重

Fe – 3.5Ni 钢在不同氧化温度下的氧化增重曲线如图 1 所示. 由图可知, 在低温时 (700 ℃和 800 ℃) Fe – 3.5Ni 单位面积氧化增重低于 4 mg, 增重曲线较平缓, 在整个氧化过程中接近直线规

律. 900 ℃时氧化增重量急剧上升, 达到 11.5 mg. 随着氧化温度的升高, 氧化增重趋势增大, 在 1 200 ℃时单位面积氧化增重达到最大值, 为 64.5 mg. 此外, 单位面积氧化增重曲线在初期阶段 (0 ~ 10 min) 呈现线性关系, 而后呈现抛物线规律. 这是由于第一阶段是快速氧化阶段, 以“气 – 固”反应为主. 第二阶段是慢速氧化阶段, 以气相 – 氧化铁皮 – 固相反应为主.

图 2 为 Fe-9Ni 钢在不同氧化温度下的氧化增重曲线. 与 Fe-3.5Ni 钢对比发现,在相同温度下,Fe-9Ni 的增重量均低于 Fe-3.5Ni 钢. 在不同温度下 Fe-9Ni 钢的氧化增重曲线与前者相似.

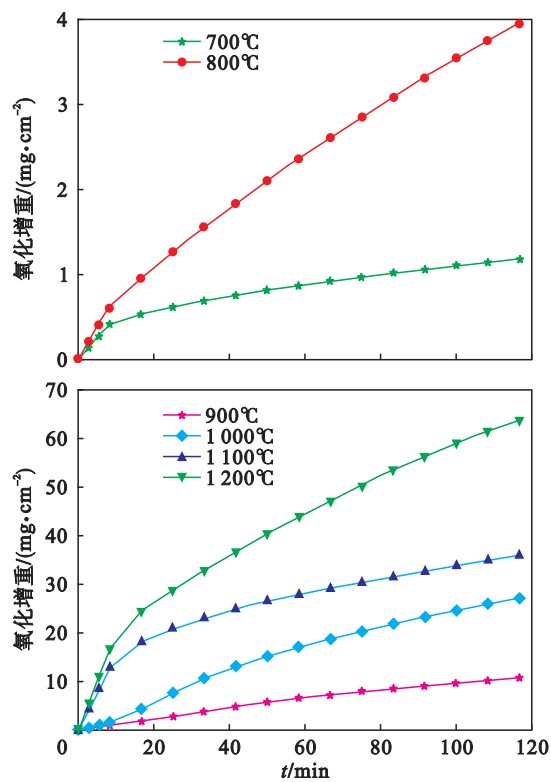


图 1 实验钢 Fe-3.5Ni 氧化增重相关曲线  
Fig. 1 Correlation curve of oxidation weight gain of Fe-3.5Ni

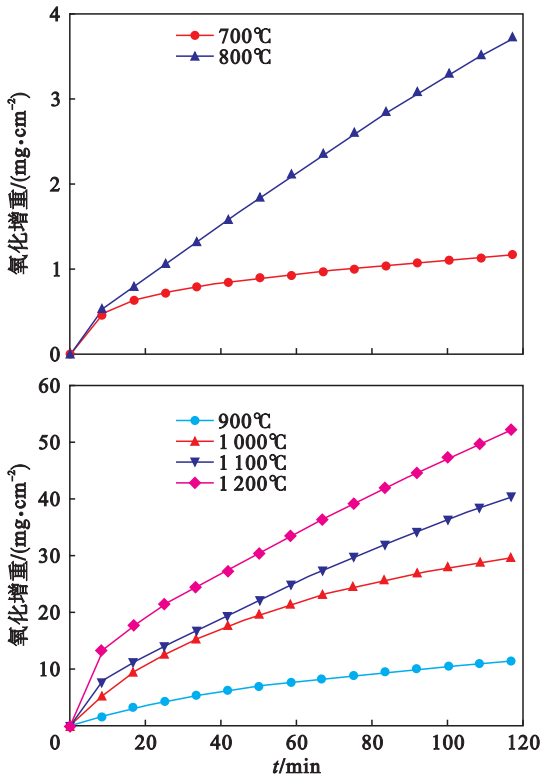


图 2 实验钢 Fe-9Ni 氧化增重相关曲线  
Fig. 2 Correlation curve of oxidation weight gain of Fe-9Ni

2.2 Ni 系低温钢高温氧化产物表面形貌

Fe-3.5Ni 钢在 700 ~ 1 200 ℃ 氧化 120 min 后的试样表面微观形貌如图 3 所示. 氧化温度较低时(700 ℃), 试样表面出现不均匀生长的小颗粒状或团聚状的氧化物,并在其上方生长出一层

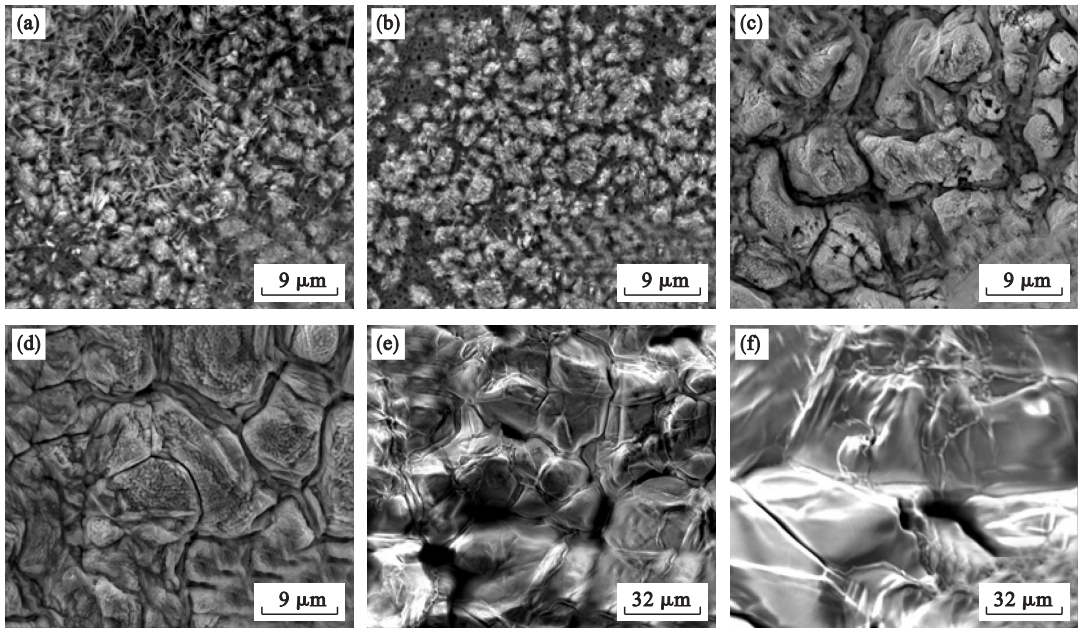


图 3 Fe-3.5Ni 钢在 700 ~ 1 200 ℃ 氧化 120 min 的微观表面形貌  
Fig. 3 Microscopic surface morphology of Fe-3.5Ni steel oxidized at 700 ~ 1 200 °C for 120 min  
(a)—700 ℃; (b)—800 ℃; (c)—900 ℃; (d)—1 000 ℃; (e)—1 100 ℃; (f)—1 200 ℃.



新的晶须状氧化物. 从图 3b 中可明显看出血小板状氧化物均匀分布在试样表面;当温度升高至 900 ℃ 以上时,试样表面氧化物晶粒呈现不规则多边形形状,且随着温度升高,氧化物的晶粒尺寸变大. 当温度升至 1 200 ℃ 时,连续的氧化物层分布在试样表面. 试样表面颗粒状、晶须状以及多边形状的氧化物均为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[10]</sup>. 经相同氧化条件后的 Fe-9Ni 钢微观表面形貌与 Fe-3.5Ni 钢相似,因此在这里没有示出.

2.3 Ni 系低温钢高温氧化产物断面形貌

图 4 为 Fe-3.5Ni 在不同温度下氧化 120 min 后的断面形貌. 可以清楚地观察到氧化

层分为内氧化的镍富集区和外氧化的氧化铁皮层. 700 ℃ 时氧化铁皮约为 21 μm. 800 ℃ 时氧化铁皮生长至 38 μm. 随着氧化温度的升高,氧化铁皮厚度逐渐增加,当氧化温度为 1 200 ℃ 时,氧化铁皮厚度达到最大,约为 410 μm. 此外,基体与氧化铁皮层之间的内氧化层在 700 ~ 800 ℃ 时以点状和树枝状形式存在,并随温度升高,逐渐向内生长;当温度达到 900 ℃ 以上时,内氧化形态不发生改变,Ni 富集层以层状结构为主. 图 5 为 Fe-9Ni 钢在相同条件下氧化后的断面形貌,其形态与 Fe-3.5Ni 钢相似,分为内氧化层和外氧化层.

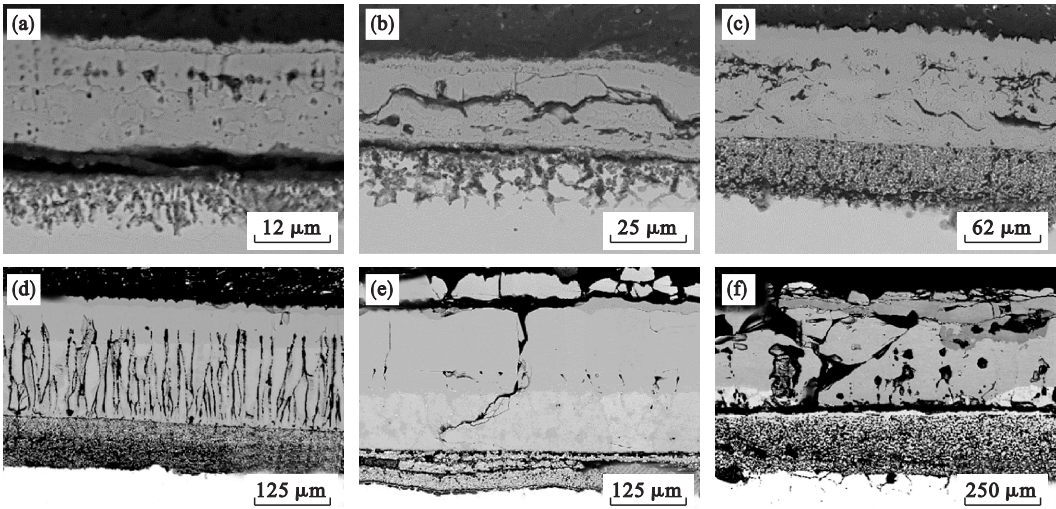


图 4 Fe-3.5Ni 钢在不同氧化温度下氧化铁皮断面形貌  
Fig. 4 Cross-sectional morphology of oxide scale of Fe-3.5Ni steel at different temperatures  
(a)—700 ℃; (b)—800 ℃; (c)—900 ℃; (d)—1 000 ℃; (e)—1 100 ℃; (f)—1 200 ℃.

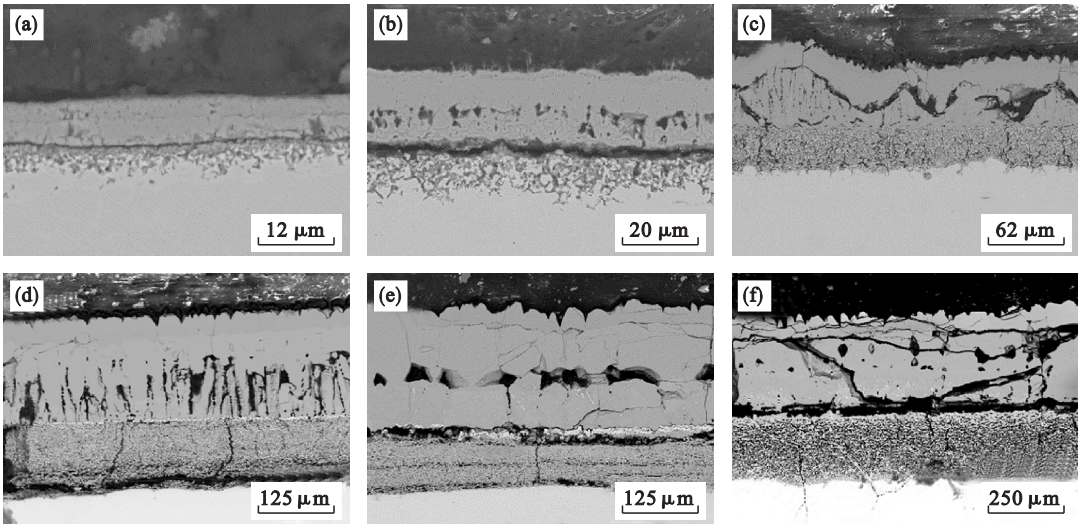


图 5 Fe-9Ni 钢在不同氧化温度下氧化铁皮断面形貌  
Fig. 5 Cross-sectional morphology of oxide scale of Fe-9Ni steel at different temperatures  
(a)—700 ℃; (b)—800 ℃; (c)—900 ℃; (d)—1 000 ℃; (e)—1 100 ℃; (f)—1 200 ℃.

图 6 所示为 Fe - 3.5Ni 钢关于镍元素、氧元素的面扫描图. 700 ℃ 时, Ni 元素已开始在铁氧化层与基体间形成富集, 此时 Ni 的富集以点状物存在. 800 ℃ 时 Ni 元素以网状结构存在. 晶界是元素扩散的快速通道, 铁元素亲氧能力强于镍元素,

铁元素率先向外扩散与氧反应生成铁氧化物, 镍元素也沿着晶界向外扩散, 但由于镍元素相比较铁元素难以氧化, 继而在铁氧化物内层形成富镍层. 900 ℃ 时镍富集层继续增多以层状结构存在, 且 Ni 元素分布均匀.

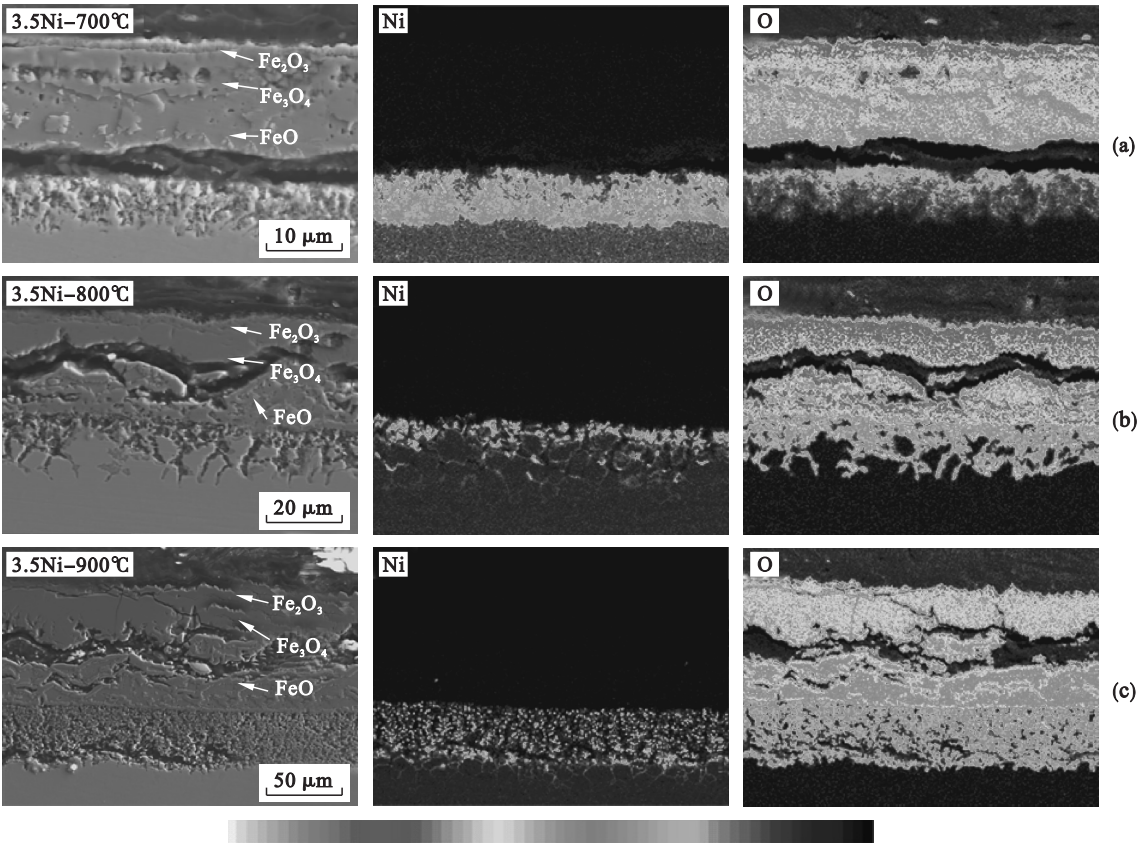


图 6 Fe - 3.5Ni 钢氧化铁皮成分面扫描分析  
Fig. 6 The EPMA elemental mapping of oxide scale for Fe-3. 5Ni steel  
(a)—700 ℃ ; (b)—800 ℃ ; (c)—900 ℃ .

对 Fe - 9Ni 钢 1 000 ℃ 氧化后的试样进行 XRD 分析, 结果如图 7 所示, 试样表面氧化铁皮中所存在的物相包括 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, NiO 和 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

两种实验钢的内外氧化层的厚度统计结果如图 8 所示. 随着氧化温度的升高, 内、外氧化层厚度均增大, 当温度升高至 900 ℃ 时, 镍富集层不再为点状或树枝状, 而形成由密集点状组成的连续且致密的片层状, 阻碍了离子的扩散, 使得 900 ℃ 时外氧化层厚度发生突变. 当低于 900 ℃ 时, 温度对内、外氧化层的厚度影响较小, 厚度曲线较为平缓, 3.5Ni 与 9Ni 钢的内外氧化层厚度相差较小; 当温度高于 900 ℃ 时, 内外氧化层厚度差均增大, 相同温度下, 3.5Ni 钢的镍富集层厚度小于 9Ni 的镍富集层, 而铁氧化层厚度大于 9Ni 的铁氧化层厚度.

从图 4 中可看出, Fe - 3.5Ni 钢在 700 ~ 1 100 ℃ 氧化 2 h 后, 外氧化层为典型的三层结构, 分别为最外层的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、中间层的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和内层的 FeO. 然而, 当氧化温度达到 1 200 ℃ 时, 氧化铁皮层中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 FeO 比例较少, 主要为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. 此外, 当

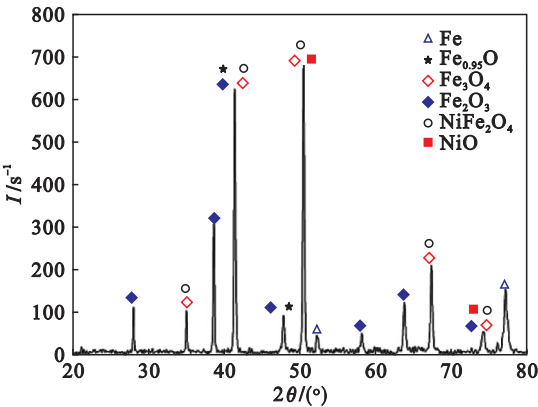


图 7 Fe - 9Ni 钢 1 000 ℃ 氧化后氧化铁皮 XRD 分析  
Fig. 7 XRD patterns of Fe-9Ni steel after oxidation at 1 000 ℃



氧化温度为 1 100 ℃ 时,在内层的 FeO 上分布着岛状的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,在中间层的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和内层的 FeO 界面处及岛状的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 附近分布着尖晶石状的白色氧化物,如图 9 所示,EPMA – EDS 分析结果如表 2 所示,A 点的白色的氧化物为 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 相同的,当氧化温度为 1 200 ℃ 时,FeO 上岛状 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 附近也可观察到 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 内氧化的镍富集区断面形貌如图 10 所示,EPMA – EDS 分析结果表明 B 点灰白色相的成分为 24. 13Fe 和 75. 87Ni(质量分数,%),C 点黑色相的成分为 48. 37Fe 和 51. 63O(质量分数,%),D 点黑色相的成分为 41. 26Fe 和 58. 74O(质量分数,%),因此内氧化的镍富集区由黑色氧化物(FeO + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)和灰白色相 FeNi<sub>3</sub> 组成.

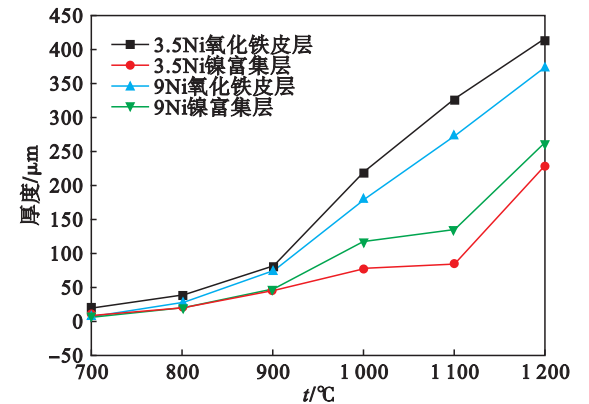


图 8 不同实验钢氧化铁皮层、镍富集层厚度对比  
Fig. 8 Comparison of thickness of iron oxide layer and nickel enrichment layer in different experimental steels

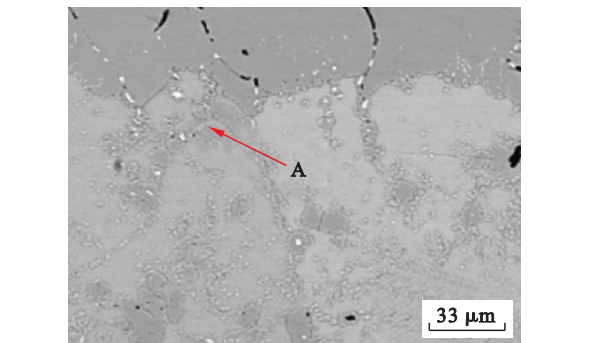


图 9 尖晶石状白色氧化物 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
Fig. 9 Crystal sharp white oxide NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

表 2 氧化铁皮断面形貌的能谱分析(质量分数) Table 2 EDS analysis in cross-sectional morphologies of oxide scale (mass fraction) %			
位置	Fe	O	Ni
A	29. 31	56. 41	14. 82
B	24. 13	—	75. 87
C	48. 37	51. 63	—
D	41. 26	58. 74	—

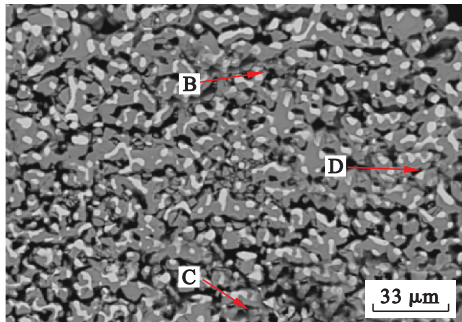


图 10 内氧化层的断面形貌  
Fig. 10 Cross-sectional morphology of subscale

Fe – 9Ni 钢在 700 ~ 1 100 ℃ 氧化 2 h 后,外氧化层仍为典型的氧化铁皮三层结构,内氧化层为镍富集区,如图 5 所示. 与 Fe – 3. 5Ni 钢不同的是,1 000 ℃ 时,在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和镍富集区界面处出现白色氧化物 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄带且 FeO 内岛状分布的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 周围出现零星的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 当温度升高至 1 100 ℃ 时,NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄带厚度增加,且 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相开始大量向 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 内部生长.

## 2. 4 Ni 系低温钢高温生长动力学

式(1)为氧化增重量与氧化速率常数的数学表达式<sup>[11]</sup>,利用氧化增重数据可计算出不同温度下的氧化速率常数  $k_w$ ,见表 3.

$$\left(\frac{\Delta g}{S}\right)^2 = 2k_w t. \tag{1}$$

式中: $\Delta g$  为氧化增重量 (mg); $S$  为实验试样的表面积 (cm<sup>2</sup>); $t$  为氧化时间 (s); $k_w$  为抛物线速率常数 (mg<sup>2</sup> · cm<sup>-4</sup> · s<sup>-1</sup>).

氧化速率常数  $k_w$  随氧化温度的升高而增大. 根据 Arrhenius 公式, $k_w$  可表示为<sup>[12]</sup>

$$k_w = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right). \tag{2}$$

式中: $Q$  为实验钢的氧化激活能, J/mol; $R$  为气体常数, 8. 314 J/(mol · K); $T$  为氧化温度, K; $A$  为模型常数. 由此可见,氧化温度是影响氧化速率常数的重要因素,氧化温度愈高,氧化速率愈大.

对式(2)等号两边取对数得

$$\ln k_w = \ln A + \left(-\frac{Q}{R}\right)\frac{1}{T}. \tag{3}$$

图 11 给出了实验钢的氧化激活能,实验钢 Fe – 3. 5Ni 的氧化激活能  $Q$  值为 147 kJ/mol,而 Fe – 9Ni 在高温氧化时氧化激活能为 189 kJ/mol,相比较 Fe – 3. 5Ni,氧化激活能  $Q$  增大. 氧化激活能  $Q$  值的大小反映氧化的难易程度, $Q$  值越大,表示氧化反应越难进行. 因此随着 Ni 含量的增加,实验钢越难被氧化,对应氧化铁皮的厚度越薄.

表 3 不同温度下 Fe-3.5Ni 和 Fe-9Ni 的氧化增重速率常数  
Table 3 Oxidation weight gain constant of Fe-3.5Ni and Fe-9Ni at different temperatures

$\theta/^{\circ}\text{C}$	$t/\text{min}$	$k_{\text{w}-3.5\text{Ni}}$	$k_{\text{w}-9\text{Ni}}$
		$\text{mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{min}^{-1}$	$\text{mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{min}^{-1}$
700	120	0.026 986	0.005 83
800	120	0.067 571	0.055 98
900	120	0.496 099	0.567 22
1 000	120	3.205 470	3.723 09
1 100	120	5.549 195	7.004 17
1 200	120	17.474 10	11.705 7

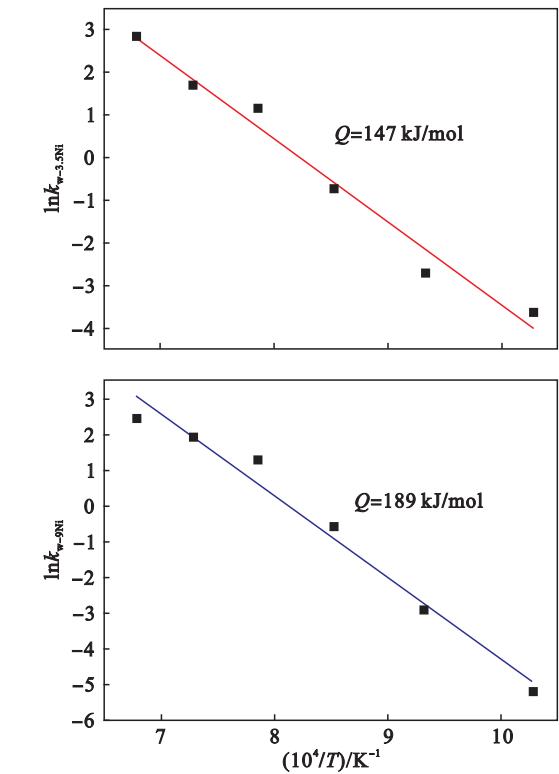


图 11 实验钢 Fe-3.5Ni 和 Fe-9Ni 的高温氧化 Arrhenius 曲线  
Fig. 11 The Arrhenius curves of high temperature oxidation of Fe-3.5Ni steel and Fe-9Ni steel

2.5 Ni 系低温钢高温腐蚀速率

利用金属高温氧化的腐蚀厚度同样可计算出金属的内氧化速率常数、外氧化速率常数及腐蚀速率常数<sup>[13]</sup>. 如前所述,建立内氧化动力学模型:

$$X_i^2 = 2k_i t. \quad (4)$$

式中: $X_i$  为内氧化层厚度,本文中为 Ni 富集层厚度; $k_i$  为 Ni 富集速率常数.

建立外氧化动力学模型:

$$X_p^2 = 2k_p t. \quad (5)$$

式中: $X_p$  为外氧化层厚度,本文中为外侧氧化铁皮层厚度; $k_p$  为铁氧化速率常数.

统计实验钢种各氧化层的厚度,将数值代入

式(4),式(5)中计算,得出实验钢种的  $k_p, k_i$ , 如图 12 所示. 可以看出,随着温度的增加,  $k_p, k_i$  均增加,且  $k_i$  和  $k_p$  的变化趋势与图 8 中各层的厚度变化趋势相似.

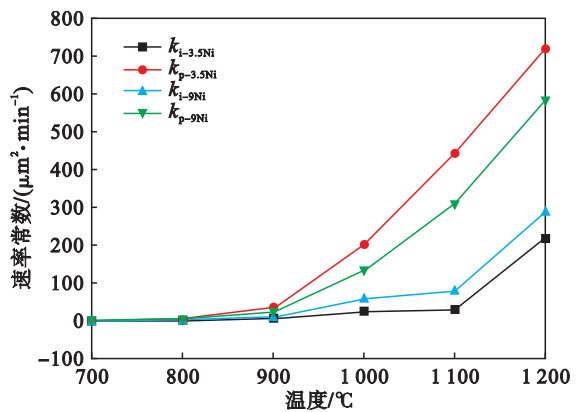


图 12 铁氧化速率常数与 Ni 富集速率常数  
Fig. 12 Iron oxidation parabolic rate constant and nickel enrichment parabolic rate constant

腐蚀速率常数  $k_c$  与铁氧化速率常数  $k_p$  之间存在一定关联<sup>[13]</sup>. 因此,可以通过计算得出的  $k_p$  求出  $k_c$ ,计算方法如下:

$$k_c = \left( \frac{1}{\text{PBR}} \right)^2 k_p. \quad (6)$$

$\text{FeO}, \text{Fe}_3\text{O}_4$  是氧化铁皮的主要成分,在此取两者的 PBR(合金上氧化物的体积比)的平均值. 两者的 PBR 分别为 1.72, 2.10, 故在此 PBR 取 1.91. 将图 12 中的  $k_p$  代入到式(6)中,即可求出腐蚀速率常数  $k_c$ ,见图 13. 通过对比图中的数据发现,不同温度下 Fe-3.5Ni 的腐蚀速率常数  $k_c$  均大于 Fe-9Ni 的值,这与 Fe-3.5Ni 钢的增重量大于 Fe-9Ni 钢的结果一致. 同时随着温度的升高,不同钢种的腐蚀速率常数  $k_c$  的差值增大,即不同温度下氧化增重量差值也逐渐增大. 此外,通过观察图 12 中实验钢种腐蚀速率常数  $k_c$  可以发现,900  $^{\circ}\text{C}$  时腐蚀速率常数  $k_c$  迅速增大,导致

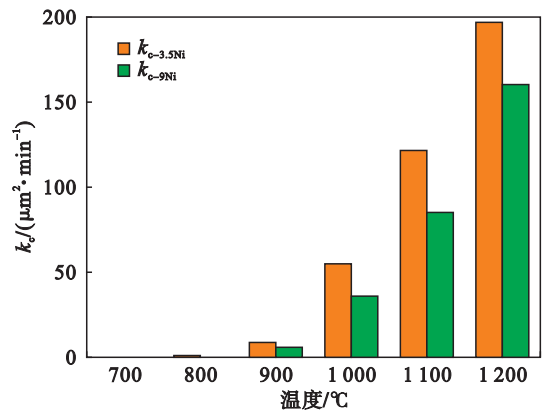


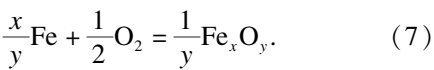
图 13 腐蚀速率常数  $k_c$   
Fig. 13 Corrosion rate constant  $k_c$

氧化铁皮厚度迅速增加,这与图 4 和图 5 中的观察结果一致.

2.6 Ni 系低温钢高温氧化机理

Ni 元素对氧化铁皮形成及影响机理如图 14 所示. 考虑到铁与氧的亲合力强于镍与氧的亲合力,因此在高温氧化过程中铁离子优先与氧离子发生反应. 如图 14a 所示,高温氧化初期阶段,氧气直接与钢基体接触,氧亲和力强的铁离子与氧

气反应生成铁氧化物,如式(7)所示:



此时由于氧化时间极短,铁氧化物没有充足时间形成连续的氧化层,只是在试样表面形成局部的铁氧化物. 与此同时,氧气继续向内扩散,铁离子和镍离子沿着晶界向外扩散.

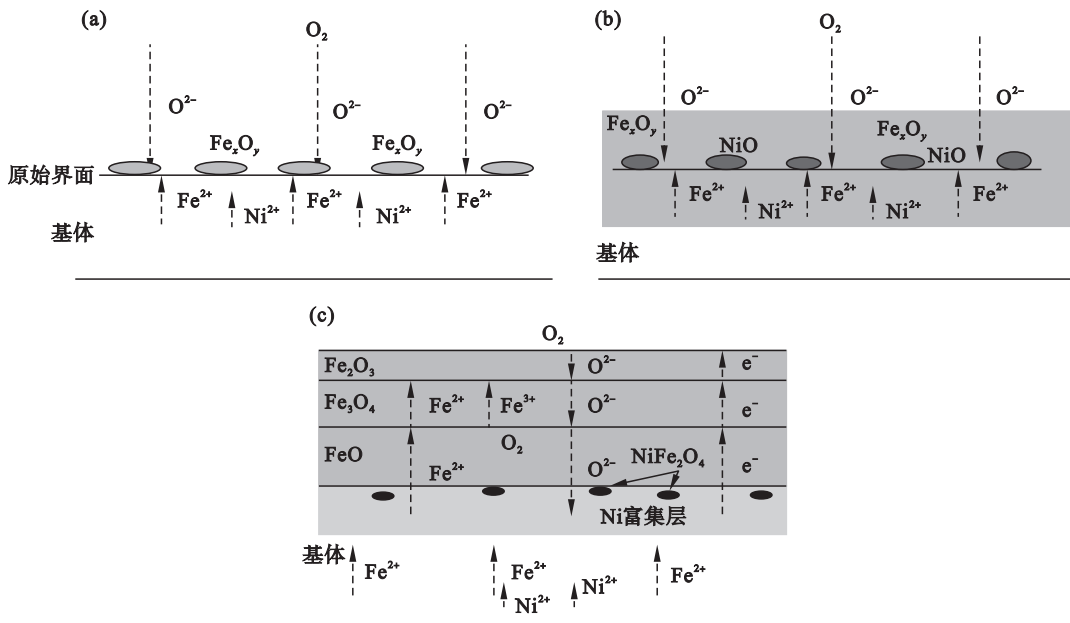
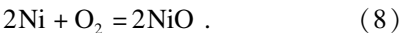


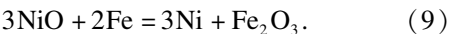
图 14 Ni 元素对氧化铁皮影响机理图  
Fig. 14 The effect mechanism of Ni element on oxide scale

(a)—初始氧化阶段; (b)—局部 Fe, Ni 氧化物形成; (c)—外层 Fe 氧化物与 Ni 内氧化层形成.

随着氧化时间的延长,铁氧化物逐渐增多、尺寸变大,覆盖在钢体积表面. 此时向内扩散的氧离子与向外扩散的阳离子之间的化学反应依旧占据着主导作用. 镍离子与氧气反应,生成少量 NiO, 其反应如式(8)所示. 随着氧化反应的进行,含量较高、氧亲和力较强的铁元素反应较多,生成层状氧化层,将生成的少量 NiO 包裹在内侧. 此过程如图 14b 所示. 此时,直接接触的化学反应不再占据主导作用,元素的扩散成为了氧化物的主要来源,氧化速率逐渐降低.



随着氧化过程的继续,镍离子、铁离子向外扩散,氧离子向内扩散,氧化铁皮层的厚度逐级增加,镍富集层的厚度也随之增大. 此时,一方面由基体内部扩散而来的铁与包裹在氧化层内部的 NiO 发生“吸氧反应”生成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 如式(9)所示:

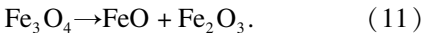


另一方面,随着镍富集区厚度的增加,铁和镍的扩散路径变长,氧化铁皮内部形成“富氧贫铁区”,

聚集在氧化层内的镍元素与氧离子反应生成的 NiO 的量逐渐变多, NiO 进一步与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  反应生成尖晶石结构  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , 反应如式(10)所示. 随着 Ni 质量分数增大,镍富集区的厚度进一步增大,形成的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的量增多,进而形成白色氧化物  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  薄带.



此外,由于氧化铁皮内的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是 FeO 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的化合物,如式(11)所示,因此在氧化铁皮内的岛状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  附近, FeO 与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  界面附近也可见弥散分布的白色氧化物  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .



如前所述,镍元素增多,氧化铁皮厚度略微减薄. 这是由于镍元素本身与氧的亲合力差,不能先于铁氧化而形成保护性氧化膜;随着镍质量分数增大,在内侧形成的镍富集层相对变厚,铁离子和氧离子扩散的距离增大、时间变长;同时尖晶石状化合物  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  结构致密,进一步降低了铁离子的向外扩散,降低氧化速率,进而在一定程度上延



缓了氧化反应.

3 结 论

1) 在相同氧化温度条件下,Fe – 3.5Ni 和 Fe – 9Ni 钢具有相似的氧化增重曲线规律,但 Fe – 9Ni 钢的增重量低于 Fe – 3.5Ni 钢.

2) 随着氧化温度升高时,试样表面依次出现团絮状、晶须状和不规则多边形形状氧化物.随着温度进一步的升高,多边形 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒尺寸逐渐增大.Ni 含量越高,氧化铁皮的形成和生长更加均匀.

3) 随 Ni 含量的升高,外氧化层厚度降低,而内氧化层厚度增加.低于 900 ℃ 时,温度对外氧化层的厚度影响较小;高于 900 ℃ 时,外氧化层厚度明显增加.

4) 内氧化层由灰白色 FeNi<sub>3</sub> 和灰色氧化物 (FeO + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 组成,外氧化层由最外层的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、中间层的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和内层的 FeO 组成,且在较高温度下,岛状 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 附近、FeO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 界面处可生成化合物 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,且 Ni 含量越高,越易生成 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

参考文献:

[ 1 ] Kubo N,Takata M,Yamashita M,et al. Development of 7% Ni-TMCP steel plate for LNG storage tanks [ J ]. *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*,2010,28 ( 1 ) : 130 – 140.

[ 2 ] Pan T,Zhu J, Yang C F, et al. Kinetics simulation and experimental observation of fine microstructure of 9% Ni cryogenic steel processed by QLT heat treatment [ J ]. *Chinese Science Bulletin*,2014,59 ( 15 ) : 1765 – 1772.

[ 3 ] Kim J I, Syn C K, Morris J W. Microstructural sources of toughness in QLT-treated 5.5Ni cryogenic steel [ J ]. *Metallurgical Transactions A*,1983,14:93 – 103.

[ 4 ] Du W S,Cao R, Yan Y L, et al. Fracture behavior of 9% nickel high-strength steel at various temperatures. Part I. Tensile tests [ J ]. *Materials Science and Engineering A*,2008,486:611 – 625.

[ 5 ] Wu D Y, Han X L, Tian H T, et al. Microstructural characterization and mechanical properties analysis of weld metals with two Ni contents during post-weld heat treatments [ J ]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2015,46 ( 5 ) :1973 – 1984.

[ 6 ] 易邦旺,钱学君,郎文运,等. 镍含量对 13Cr 型低碳马氏体不锈钢性能的影响 [ J ]. *金属功能材料*,1992 ( 2 ) :75 – 78. ( Yi Bang-wang, Qian Xue-jun, Lang Wen-yun, et al. The influence of the Ni-content on properties of 13Cr-series low carbon martensitic stainless steel [ J ]. *Metallic Functional Materials*,1992 ( 2 ) :75 – 78. )

[ 7 ] 加藤,陈安琳. 含 Ni 低合金钢在大气中的高温氧化行为 [ J ]. *科技译丛*,1997 ( 1 ) :56 – 64. ( Jia Teng, Chen An-lin. High temperature oxidation behavior of the Ni-content low alloy steel in atmosphere [ J ]. *Technology Translation*, 1997 ( 1 ) :56 – 64. )

[ 8 ] Otsuka N,Fujikawa H. Scaling of austenitic stainless steels and nickel-based alloys in high-temperature steam at 937K [ J ]. *Corrosion*,1991,47 ( 4 ) :240 – 248.

[ 9 ] 陆关福,顾建忠,吴光亚. 少量 Ni,Cr 元素对低碳钢氧化铁皮粘附性的影响 [ J ]. *金属学报*,1985,21 ( 5 ) :31 – 36. ( Lu Guan-fu, Gu Jian-zhong, Wu Guang-ya. Effect of minor Ni or/and Cr contents on coherence of oxidized layer with low carbon steel substrate [ J ]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1985,21 ( 5 ) :31 – 36. )

[ 10 ] Goursat A G, Smeltzer W W. Kinetics and morphological development of the oxide scale on iron at high temperature in oxygen at low pressure [ J ]. *Oxidation of Metals*, 1973,6 ( 2 ) :101 – 116.

[ 11 ] Klaus S,Zhou S X. Contribution to scale growth during hot rolling of steel [ J ]. *Metal Working*, 2003,2 ( 9 ) :538 – 542.

[ 12 ] Birks N, Meier G H, Pettit F S. Introduction to the high temperature oxidation of metals [ M ]. London: Cambridge University Press,2006:43 – 56.

[ 13 ] 李美栓. 金属的高温腐蚀 [ M ]. 北京:冶金工业出版社,2001:42 – 48. ( Li Mei-shuan. High temperature corrosion of metals [ M ]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2001:42 – 48. )