

高温防氧化涂层对Q235钢氧化铁皮形成过程的影响

张嘉元¹, 张贵杰¹, 高华²

1. 华北理工大学冶金与能源学院 河北唐山 063210

2. 唐山钢铁集团有限公司 河北唐山 063210

摘要: 为了探索高温防氧化涂层对氧化铁皮结构的具体影响过程, 评估涂层对氧化铁皮形成的影响, 深入研究其对钢材的整体氧化行为的影响, 对比分析无涂层和有涂层处理后的Q235钢样品在高温条件下的氧化行为。研究结果显示: 随时间延长, 氧化程度加深。随温度升高, 涂层的防护效果下降, 在1200℃下所用磷酸盐涂层有明显的失效现象, 磷酸盐涂层在高温下失效时, 渗入氧化铁皮内部影响了氧化铁皮的致密性。经XRD分析, 失效样品中高价态铁占比更高, 样品被氧化得更完全。

关键词: 防氧化涂层; 氧化铁皮; 结构影响; 烧损率

The influence of high-temperature anti-oxidation coating on the formation process of iron oxide scale on Q235 steel

ZHANG Jiayuan¹, ZHANG Guijie¹, GAO Hua²

1. North China University of Technology School of Metallurgy and Energy, Tangshan 063210, Hebei, China

2. Tangshan Iron and Steel Co., Ltd., Tangshan 063210, Hebei, China

Abstract: In order to explore the specific impact process of anti oxidation coatings on the structure of iron oxide scales, evaluate the influence of coatings on the formation of iron oxide scales, and conduct in-depth research on their impact on the overall oxidation behavior of steel, a comparative analysis was conducted on the oxidation behavior of Q235 steel samples without coatings and after coating treatment under high temperature conditions. The research results show that as time goes on, the degree of oxidation deepens. As the temperature increases, the protective effect of the coating decreases. The coating used at 1200℃ shows obvious failure. When the coating fails at high temperature, infiltration into the iron oxide scale affects its density. According to XRD analysis, the proportion of high valence iron in the failed samples is higher, and the samples are more completely oxidized.

Keywords: anti oxidation coating; iron oxide scale; structural impact; burn loss rate

1 序言

钢坯高温防氧化涂层是一项重要的技术, 其在提高钢坯质量、降低生产成本、减少环境污染等方面意义重大。通过引入防氧化涂层, 可以在钢材表

面形成致密的保护层, 能够有效隔绝氧气与钢材表面的直接接触, 这一改变对氧化铁皮的生成过程造成了重要的影响^[1-3]。目前, 防氧化涂层的应用缺乏理论指导, 未知该种涂层的防氧化机理。因此, 需

要通过试验探究涂层的作用方式及适用条件,结合金相图片与XRD分析,可知防氧化涂层的存在显著改变了Q235钢高温氧化的动态过程,进而影响了氧化铁皮的最终结构和成分。需要对涂层防氧化机理进行试验分析,为防氧化涂层的使用提供理论依据。

2 试验方法

1) 为探究Q235钢的烧损率与温度的关系,本试验选取Q235钢和一种磷酸盐涂层为涂层涂敷试验对象。将钢板切割成尺寸为60mm×40mm的试样,在试样氧化层打磨去除后,将提前制备好的涂料涂于其表面,待自然风干后进行加热试验。箱式炉预热至预定温度,加热保温时间120min,加热试样温度分别设为850℃、900℃、950℃、1000℃、1050℃、1100℃、1150℃和1200℃。

在1100℃恒温下,以时间为变量进行有无涂层试样烧损率的比较,加热时间分别设为0.5h、1.0h、1.5h、2.0h、2.5h、3.0h、3.5h和4.0h。将60mm×40mm的钢块用球磨机抛去表面油污及氧化物,分为有涂层和无涂层两组进行试验。将马弗炉温度设置为1100℃,待温度升至1100℃后将试样放入炉中央,达到规定时间后将试样取出,水冷却除去氧化铁皮,计算烧损率。

烧损率计算式为

$$\text{烧损率} = \frac{\text{原质量} - \text{烧损后质量}}{\text{原质量}} \times 100\%$$

2) 对试验所得氧化铁皮拍摄金相照片、进行XRD及扫描电镜试验,分析氧化铁皮成分结构。制取XRD试样,选取60mm×40mm的Q235钢试样,在1100℃、1200℃恒温2h条件下保温,形成有涂层与无涂层氧化铁皮待进行下一步试验。氧化铁皮样品分别用研钵研磨成粉末样品以进行XRD试验。设定XRD试验在常温状态下进行,设置输入的电压、电流和频率,设置扫描范围为20°~80°,扫描速度为3°/min。将样品磨细并充分干燥后放入玻璃片中的方形凹槽中,将样品在凹槽中铺平。将载玻片装进X射线衍射仪的卡槽中,关闭机箱,开始试验。

3 Q235钢氧化烧损分析

3.1 温度变量数据分析

不同温度下试样烧损率检测结果见表1,试样烧

损率曲线如图1所示。

表1 温度梯度下试样烧损率

温度/℃	850	900	950	1000
无涂层烧损率 (%)	3.91	6.11	8.02	9.41
有涂层烧损率 (%)	0.97	1.93	2.69	3.47
温度/℃	1050	1100	1150	1200
无涂层烧损率 (%)	10.80	12.94	16.53	19.74
有涂层烧损率 (%)	4.62	6.30	8.62	14.97

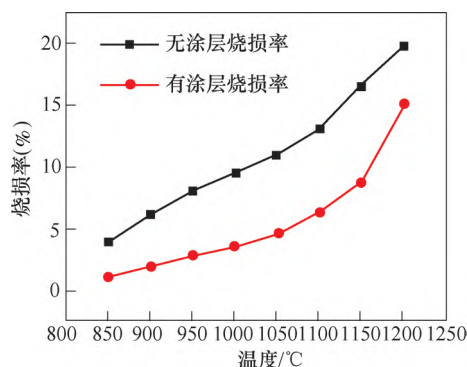


图1 温度梯度试样烧损率曲线

由表1可知,有涂层试样烧损率整体低于无涂层试样,因此涂层对于降低烧损率方面对试样有明显的保护作用,可起到良好的防氧化效果。相同时间下在850~1100℃温度区间内,有涂层试样与无涂层试样烧损率均平缓上升。温度较低时,钢坯氧化速度较低。故温度在1100℃之前,试样烧损率平缓上升,涂层生效,有较好的防氧化效果。当温度升高至1100~1200℃区间时,有涂层试样和无涂层试样失重率均加速上升,有涂层与无涂层试样的烧损率差距减小。因为涂层开始失效、成分挥发、渗入氧化铁皮,使涂层致密性下降,所以防护效果迅速下降。

分析认为,涂层结合氧化铁皮形成含 Fe_2SiO_4 的尖晶石相熔化渗入氧化铁皮中。 Fe_2SiO_4 熔点较低,熔点在1170℃左右,容易呈熔融态渗入多缝的氧化铁皮,形成沟通氧化铁皮与基体内外的氧离子通道^[4],变相地提供了氧化反应原料,从而影响防护效果。无涂层样品随着温度的升高,新产生的氧化铁皮顶起原先的氧化铁皮,氧化铁皮自身固有的防氧化效果下降,增大了氧气与基体的接触面积,因此烧损率加速上升。

3.2 时间变量数据分析

时间梯度下试样烧损率见表2，烧损率随时间变化曲线如图2所示。

表2 时间梯度下试样烧损率

时间/h	0.5	1.0	1.5	2.0
无涂层烧损率 (%)	6.4	8.27	11.54	12.26
有涂层烧损率 (%)	3.53	5.97	6.8	7.05
时间/h	2.5	3.0	3.5	4.0
无涂层烧损率 (%)	13.52	14.31	16.95	21.17
有涂层烧损率 (%)	7.93	8.95	10.4	11.85

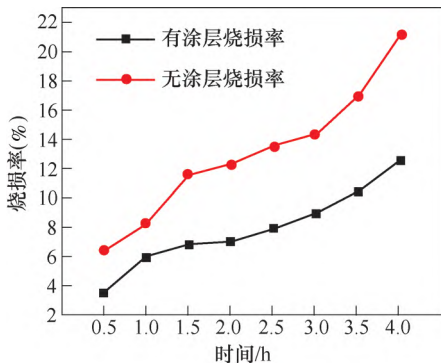


图2 烧损率随时间变化曲线

由图2可知，两试样烧损率均整体呈上升趋势，在反应刚开始时两试样烧损率均缓步上升。在0.5~1h阶段，氧化反应刚刚开始，氧化铁皮开始产生，氧化反应速度较快。随着反应进行，氧化铁皮结成一块防护层，从而对氧气起隔绝作用，此时氧化铁皮对氧化进程起着阻碍作用，故有涂层和无涂层试样的烧损率曲线均存在一段平缓期，该期间内烧损率平缓上升。在1.5~3h阶段，随着保温时间的延长，烧损率缓步上升。随着时间延长至3h时，无涂层试样烧损率曲线开始迅速上升，有涂层试样烧损率曲线仍平缓上升。随保温时间延长，氧化铁皮厚度增加，在氧化铁皮内部容易产生细小裂纹、孔洞等缺陷。随着时间进一步延长，无涂层试样中存在氧化铁皮开裂隆起现象，从而使内部基体与氧气的接触面积扩大，进一步加速烧损。有涂层试样从始至终氧化铁皮状态完好，在涂层的黏结束缚下维持着一个保护膜的状态，减少了氧气与基体的进一步接触。

4 氧化铁皮结构分析

选取1100℃与1200℃有涂层试样氧化铁皮制取金相样本观察氧化铁皮形貌，以比较涂层失效前后氧化铁皮形貌的区别，同时选用1100℃无涂层试样氧化铁皮样品作为对比组。

图3所示为1200℃有涂层氧化铁皮断面形貌。由图3可见，该条件下涂层失效，涂层已熔融渗入氧化铁皮，涂层和氧化铁皮之间的边界已经不清晰，呈现曲折的状态。冷却后显示涂层结晶对氧化铁皮的渗透程度高。涂层渗透进氧化铁皮缝隙形成连接内外的离子通道，影响了氧化的进行。未能形成致密保护膜。推测该因素为涂层防护效果下降的主要原因。

图4所示为1100℃有涂层氧化铁皮断面形貌。由图4可见，涂层与氧化铁皮边界联系紧密，但少有渗入氧化铁皮，而是均匀地铺在氧化铁皮表面，能够维持一个致密的保护层，氧化铁皮层也连接紧密，未见严重缝隙，故有较好的防护效果。

图5所示为1100℃无涂层试样断面形貌。由图5可见，无涂层氧化铁皮具有蓬松的孔洞和裂缝，存在较大的缺陷，被氧化的程度较为剧烈，故致密性较差，随着反应时间的延长更容易产生隆起破碎等现象。对比无涂层试样，有涂层的氧化铁皮更加致密，蓬松的孔洞更少，涂层将氧化铁皮固着在基体表面，不至于随着反应进行产生新的氧化铁皮而被新铁皮顶起而隆起破碎，因此能起到更好的防护效果。

图6所示为涂层对氧化铁皮表面形貌影响的比较。从图6可看出，有涂层试样的氧化铁皮形态完整，无涂层试样的表面氧化铁皮隆起破损。涂层在基体高温氧化过程中对氧化铁皮起到固着作用，将氧化铁皮束缚在基体表面，同时填补裂纹减少隆起破碎等缺陷，形成致密的防护膜，减少氧元素的交流。对于无涂层试样来说，随着氧化时间的延长，氧元素向基体方向扩散，不断有新的氧化铁皮生成。因此，随着氧化时间延长，氧化铁皮膨胀隆起，出现裂纹，进一步扩大了基体与氧元素的接触面积，加剧了氧化反应的进行。

对氧化铁皮成分的能谱分析如图7所示。从图7可看出，在氧化铁皮中存在Fe、Mn等元素。

在高温氧化过程中，氧化铁皮内层存在富集效

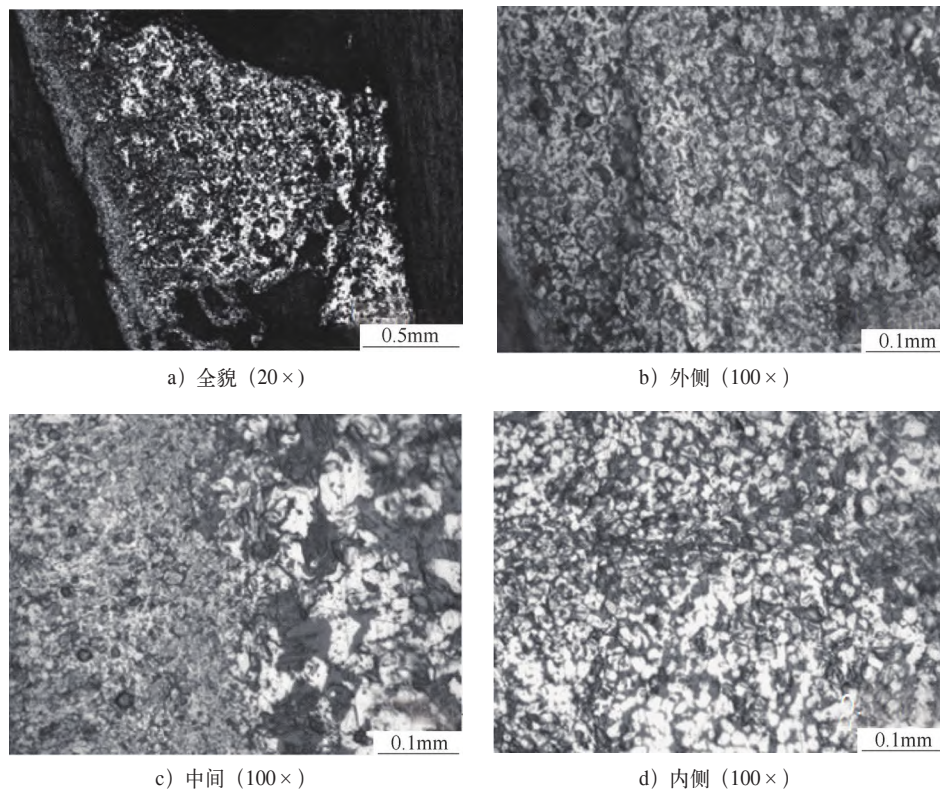


图3 1200°C有涂层氧化铁皮断面形貌

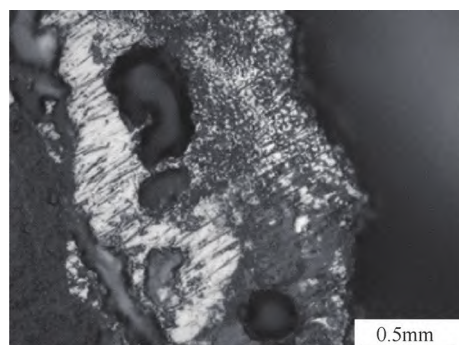
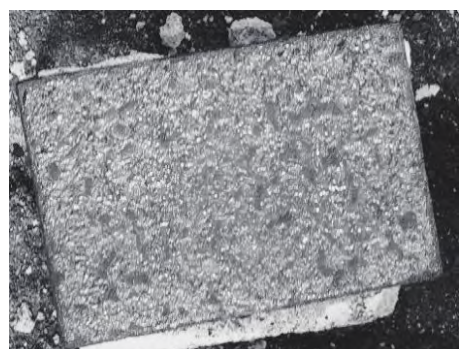


图4 1100°C有涂层氧化铁皮断面形貌



图5 1100°C无涂层氧化铁皮断面形貌



a) 有涂层



b) 无涂层

图6 涂层对氧化铁皮表面形貌影响的比较

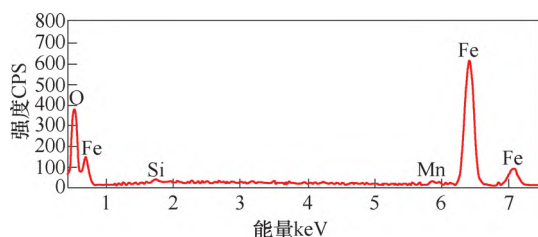


图7 1100℃无涂层氧化铁皮断面能谱分析

应^[5], 氧化铁皮的内表面显示出有Si、Mn等合金元素的存在, Fe_2SiO_4 等化合物在此富集, 结合试验数据分析, 观察到在1200℃下涂层效果显著下降, 而 Fe_2SiO_4 的熔点为1173℃左右。内层的 Fe_2SiO_4 会对氧化铁皮的高温结构造成影响, 在低温下该物质可以形成致密的保护膜, 温度上升至熔点后, 会渗入氧化铁皮, 破坏致密性。结合试验现象分析, 在1200℃的涂层样品中, 试样表面已成灰黑色氧化铁皮, 1100℃的样品表面仍留有一层白色保护层。在1200℃下涂层渗入氧化铁皮中, 表面致密程度受影响。涂层中的 SiO_2 成分作为涂层的支撑剂, 当温度过高时失去支撑效应, 涂层效果降低。涂层渗入氧化铁皮中, 连接氧化铁皮内外, 影响涂层的致密性。

对氧化铁皮样品断面进行扫描电镜观察, 如图8所示。从图8可看出, 无涂层样品氧化铁皮结构疏



a) 无涂层



b) 有涂层

图8 1100℃氧化铁皮试样扫描电镜图片

松, 内部裂纹较为明显, 导致无涂层氧化铁皮的致密性较差。在有涂层的氧化铁皮样品中, 能够观察到细微的裂纹, 孔洞明显减少。结合氧化铁皮表面形貌, 说明涂层存在一定的固着效应, 能将氧化铁皮固着在基体表面。在涂层的影响下, 氧化铁皮内部能够形成一个更加致密的环境。

5 XRD分析

通过Jade软件及Origin软件对XRD所得峰强度组成进行分析。因为有涂层试样氧化铁皮中存在 SiO_2 和 Al_2O_3 等额外涂层成分的峰, 所以应采用相对峰强度计算含量。

1100℃有涂层和无涂层试样XRD曲线分别如图9、图10所示。

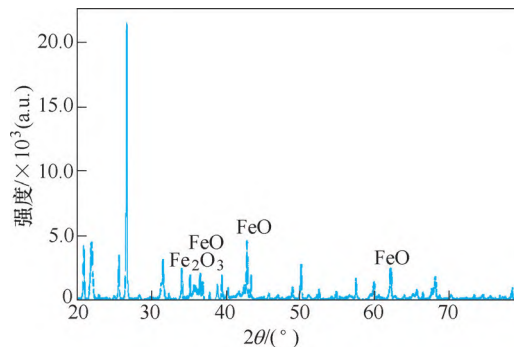


图9 1100℃有涂层试样XRD曲线

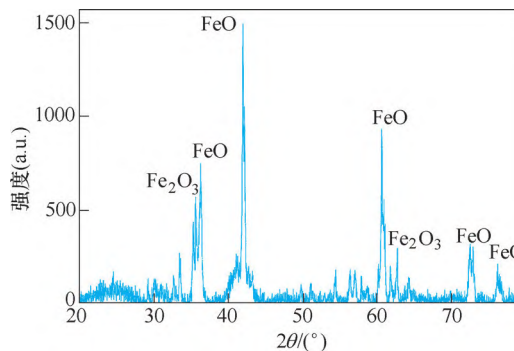


图10 1100℃无涂层试样XRD曲线

从图9、图10可看出, 在1100℃有涂层样品中低价态Fe的峰相对强度更高, 高价Fe的峰强度更低, 而无涂层样品中高价Fe峰强度更高。代表有涂层试样被氧化的程度相对无涂层试样程度更低, 可认为涂层在试样表面形成了致密的保护层, 从而形成了一个贫氧区域, 减少了基体与氧气的沟通, 阻碍氧化的进行。

图11所示为1200℃有涂层试样XRD曲线。从图11可看出,1200℃有涂层试样中有更高的高价铁的衍射峰,三价Fe峰强度相对1100℃有涂层样本含量更高,二价Fe峰强度更低,相对含量下降,被氧化得更充分。结合金相图片分析,1200℃条件下涂层在基体表面溶解,渗入了氧化铁皮层,保护层不够致密,未能较好地完成防氧化的目标。推测涂层的溶解是高温下涂层效果下降的原因。

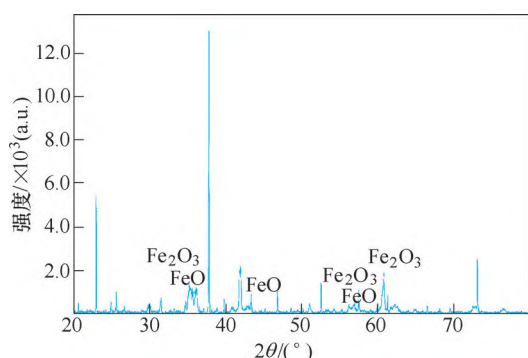


图11 1200℃有涂层试样XRD曲线

6 结束语

1) 由时间烧损曲线可知,随着保温时间的延长,氧化铁皮的致密性受损。无涂层试样表面氧化铁皮产生破碎隆起现象,氧化进程加速。有涂层试样中,涂层能够将氧化铁皮与基体黏结束缚在一起,强化了氧化铁皮的结构,防止隆起破碎的产生,形成致密保护膜。

(上接第77页)

偏析遗传至最终热处理,锻后渗碳淬火之前增加等温正火处理,可细化基体晶粒,为后期渗碳淬火、回火处理提供组织和性能保障。

(4) 优化渗碳工艺 降低强渗、扩散温度,控制渗碳气氛稳定准确,保证热工仪表、加热装置及冷却系统的可靠性,能进一步细化奥氏体晶粒,可确保渗碳淬火后马氏体、残留奥氏体在3级以内。

参考文献:

- [1] 中国机械工程学会热处理学会. 热处理手册(第1卷): 工艺基础[M]. 4版. 北京: 机械工业出版社, 2008.

2) 金相显示,在1200℃涂层失效的样品中,涂层渗透进氧化铁皮的内部,形成离子通道效应,连接了氧化铁皮内外,影响了氧化铁皮的致密性。1100℃的氧化铁皮涂层与氧化铁皮界限分明,具有良好的致密性。

3) 经XRD分析,1200℃涂层失效样品的高价态Fe所占比例高于1100℃未失效样品,涂层失效导致防氧化效果明显下降。1100℃条件下有涂层和无涂层的样品对比显示,有涂层样品中Fe价态更低,证明涂层抑制了氧化过程,对三价Fe的产生起到了抑制作用,具有良好的防氧化效果。

参考文献:

- [1] 魏连启,叶树峰,孙卫华,等. 动态过程钢坯高温防氧化技术[J]. 电镀与涂饰, 2008(3): 53-55.
- [2] 王鹤尧,张贵杰,陈晨,等. 磷酸盐涂层对钢坯温度场及防氧化性的影响[J]. 金属加工(热加工), 2023(4): 85-90.
- [3] 甘伟,刘涛,焦建朋,等. 防脱碳涂层在U75V重轨钢生产中的开发与应用[J]. 轧钢, 2023, 40(2): 78-85.
- [4] 袁清. 低碳含Si钢高温氧化行为及网格状Fe₂SiO₄/FeO形成机理研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2019.
- [5] 严立新,梁亮,曹光明,等. 含Cr低碳钢的高温氧化行为研究[J]. 轧钢, 2021, 38(1): 14-19.

MW 20240726

- [2] 金林奎,王春亮,赵建国. 齿轮渗碳淬火组织粗大原因分析及工艺改进[J]. 理化检验-物理分册, 2015, 51(4): 259-262, 266.
- [3] 朱学仪. 钢材热处理手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [4] 刘翔. 热处理工艺对20CrMnTi齿轮组织与性能的影响[J]. 科技资讯, 2010(17): 252, 254.
- [5] 左彪,李卫民. 22CrMoH钢齿轮渗碳淬火回火后组织粗大的工艺改进[J]. 江苏科技信息, 2019(1): 58-62.

MW 20240722