

# Mo 对炼镁还原罐用奥氏体耐热钢组织及高温抗氧化性能的影响

李燕昭, 王光辉, 杜学山, 孙玉福

(郑州大学材料科学与工程学院, 河南郑州 450001)

**摘要:** 利用OM、SEM、XRD研究了Mo对炼镁还原罐用奥氏体耐热钢的显微组织及高温抗氧化性能的影响。结果表明: 未添加Mo的耐热钢基体组织为奥氏体+第二相 ( $M_{23}C_6$ 、 $M_7C_3$ 、 $Cr_2Fe_{14}C$ 和WC); 添加Mo后有新相 $Mo_2C$ 生成, 组织得到细化, 碳化物随Mo含量的增加而长大。耐热钢在1 200 °C的抗氧化性随Mo含量的增加先升高后降低; 当Mo含量为0.49%时, 高温抗氧化性最优。抗氧化性的提高主要归因于Mo含量的添加阻碍了耐热钢元素向外扩散和晶粒细化提供的短路扩散通道加速了保护性氧化膜的生成; 抗氧化性的降低主要归因于晶粒进一步细化, 不利于保护性氧化膜的生成。

**关键词:** 还原罐; 奥氏体耐热钢; Mo添加; 高温抗氧化性

耐热钢ZG40Cr25Ni16、ZG35Cr25Ni20Si2、ZG30Cr24Ni7NRE由于其良好的蠕变性能和抗氧化性能广泛应用于炼镁还原罐<sup>[1]</sup>。还原罐是金属镁冶炼反应的容器, 常在1 150~1 200 °C高温下工作, 易发生高温氧化、蠕变和产生疲劳裂纹<sup>[2]</sup>, 因此, 耐热钢应用于炼镁还原罐对高温抗氧化性有较高的要求。

耐热钢提升抗氧化性能的常用元素是Cr、Ni、Si和Al。在高温下, Cr和Al可以在耐热钢表面形成致密的  $(Al, Cr)_2O_3$  氧化层, 阻止了耐热钢进一步的氧化<sup>[3]</sup>; Si可在内部氧化物-金属界面上偏聚, 生成连续的二氧化硅亚层可促进形成保护性的 $Cr_2O_3$ 层<sup>[4]</sup>; Ni和Cr的交互作用能进一步提高奥氏体耐热钢的高温抗氧化性能<sup>[5]</sup>, 一般Ni含量越高, 耐热钢的高温性能就越好<sup>[6]</sup>。Mo元素在耐热钢中也有广泛应用<sup>[7-8]</sup>, 主要集中在固溶强化和析出相强化对高温力学性能的影响以及Mo元素对抗腐蚀性能的影响, 而Mo元素对耐热钢高温抗氧化性能影响的研究很少。本研究设计了5种成分的耐热钢, 探究Mo对奥氏体耐热钢组织及高温抗氧化性能的影响规律及作用机理。

## 1 试样制备与方法

本试验用耐热钢由普碳钢、高(低)碳铬铁、金川镍板、锰铁、钨铁、氮化铬铁熔炼而成, 钢液在1 640~1 660 °C时出炉。试验钢化学成分如表1所示。

根据GB/T 13303—1991《钢的抗氧化性能测定方法》, 在1 200 °C下进行高温抗氧化试验。采用OLYMPUS BH-2型金相显微镜观察显微组织, 采用FEI-QUANTA-200型扫描电子显微镜观察氧化膜微观组织形貌, 采用岛津XRD-6100型衍射仪进行物相分析。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 显微组织分析

图1是耐热钢显微组织, 其中灰白色的部分为耐热钢的基体, 黑色颗粒和深色块状物质为碳化物等第二相。由图1a可知, 在未添加Mo的耐热钢中, 耐热钢组织晶粒

作者简介:

李燕昭(1993-), 男, 硕士生, 研究方向为抗磨耐热钢。E-mail: 1173851551@qq.com

通讯作者:

孙玉福, 男, 教授。E-mail: yufusun@zzu.edu.cn

中图分类号: TG142.73

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)11-1215-05

收稿日期:

2019-05-20 收到初稿,  
2019-06-28 收到修订稿。

最为粗大,析出的碳化物以块状分布在晶界和晶内。由图1b-e可知,随着Mo含量的增加,晶粒细化,碳化物含量增加,并且逐渐由块状长大成为骨骼状。

图2是未添加Mo元素和添加0.24% Mo耐热钢的XRD图谱。由图2a可知,未添加Mo的耐热钢析出碳化物为 $M_{23}C_6$ 、 $M_7C_3$ 、 $Cr_2Fe_{14}C$ 和WC,添加0.24% Mo (图2b)后,有新相 $Mo_2C$ 生成。

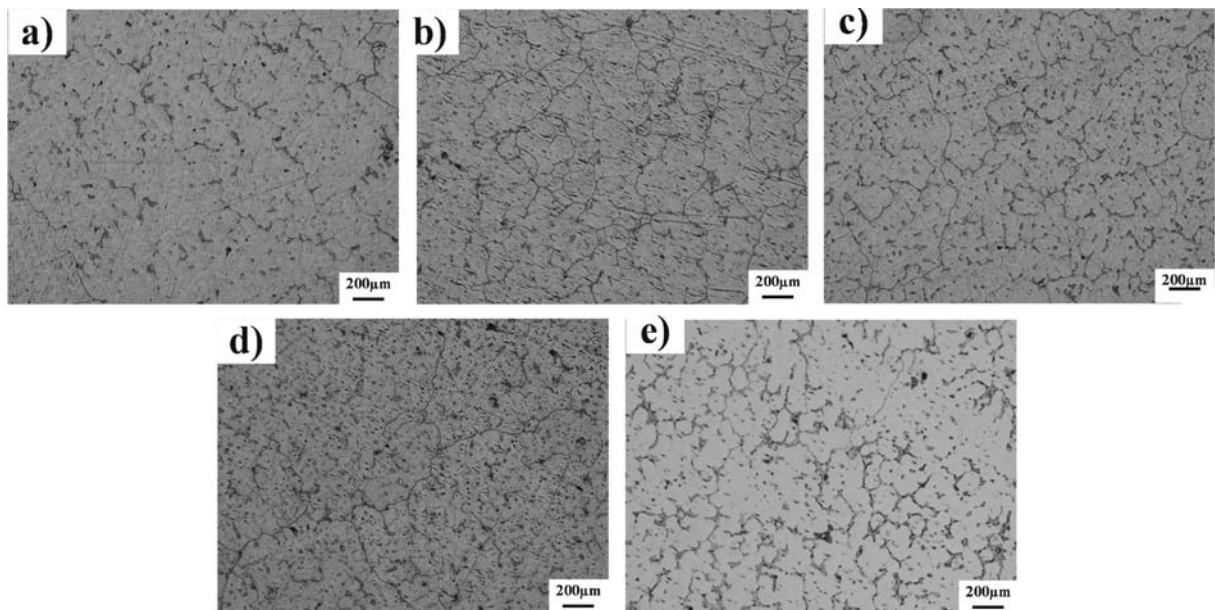
结合图1和图2可判断出,随着Mo含量的增加,析出相的长大和含量的增多主要归因于Mo促进了耐热钢凝固过程中 $(Fe, Cr)_{23}C_6$ 和 $(Cr, Fe)_7C_3$ 等碳化物

析出相的长大和含量的增多主要归因于Mo促进了耐热钢凝固过程中 $(Fe, Cr)_{23}C_6$ 和 $(Cr, Fe)_7C_3$ 等碳化物

表1 试验用奥氏体耐热钢化学成分

Table 1 Chemical composition of austenitic heat resistant steels

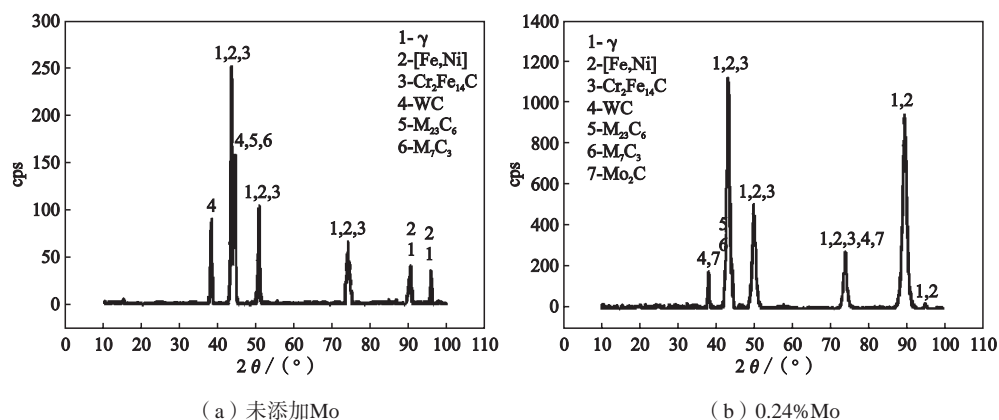
编号	C	Cr	Ni	Mn	N	Si	Re	Mo	W	$w_B / \%$
1 <sup>#</sup>	0.39	22.77	12.72	0.76	0.14	1.36	0.06	0.01	0.25	
2 <sup>#</sup>	0.40	23.20	12.16	0.77	0.10	1.45	0.05	0.24	0.25	
3 <sup>#</sup>	0.39	23.46	12.36	0.76	0.15	1.48	0.07	0.49	0.24	
4 <sup>#</sup>	0.38	23.67	12.01	0.74	0.16	1.45	0.06	0.73	0.24	
5 <sup>#</sup>	0.42	23.69	12.04	0.72	0.17	1.50	0.06	0.95	0.24	



(a) 未添加Mo; (b) 0.24% Mo; (c) 0.49% Mo; (d) 0.73% Mo; (e) 0.95% Mo

图1 不同Mo含量的奥氏体耐热钢金相组织

Fig. 1 Microstructures of austenitic heat-resistant steels with different Mo contents



(a) 未添加Mo

(b) 0.24% Mo

图2 不同Mo含量耐热钢XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of heat-resistant steels with 0.24% Mo and without Mo

的析出<sup>[9]</sup>，而伴随着析出相的增多和长大，晶粒逐渐细化，相变中第二相的析出提供了更多的形核位置，增加了形核率，相变后固溶Mo原子的拖曳作用和析出相的钉扎效应抑制了晶粒的长大。

骨骼状 $M_{23}C_6$ 的析出相强化是耐热钢最重要的高温强化机制，碳化物由块状长大成为骨骼状（图1），将增强其阻碍晶界滑移的能力。Zhu等人<sup>[10]</sup>研究指出， $M_7C_3$ 在850℃以上会转变成更耐高温的 $M_{23}C_6$ ，Mo促进碳化物的析出（图1），将在高温下增加 $M_{23}C_6$ 含量，提高耐热钢热强性和承温性能。

### 2.2 高温抗氧化性能结果分析

图3是添加不同Mo含量耐热钢每隔20 h的氧化动力学曲线。由图3可知，随着氧化时间的延长，不同成分耐热钢试样的氧化增重逐渐增加；当Mo添加量小于0.49%时，随Mo含量的增加，氧化增重降低，抗氧化性提高；当Mo添加量在0.49%~0.95%时，随Mo含量的增加，氧化增重又逐渐升高，抗氧化性降低。

图4是添加不同Mo含量耐热钢氧化100 h后的SEM显微组织。由图4a可知，未添加Mo的耐热钢氧化膜覆

盖不完全，存在裸漏的基体，氧化膜以凸起块状分布在基体上。

由图4b-c可知，Mo含量由0.24%增加到0.49%时，氧化膜逐渐完全覆盖基体，并且变得均匀致密；由4c-d可知，当Mo添加量由0.49%增加到0.95%时，随Mo含量的增加，氧化膜覆盖面积减少，有基体逐渐裸露，氧化膜变得疏松。

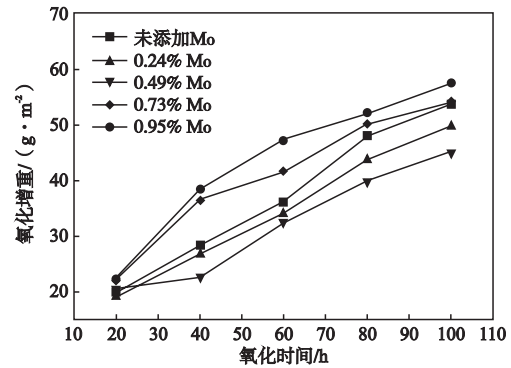
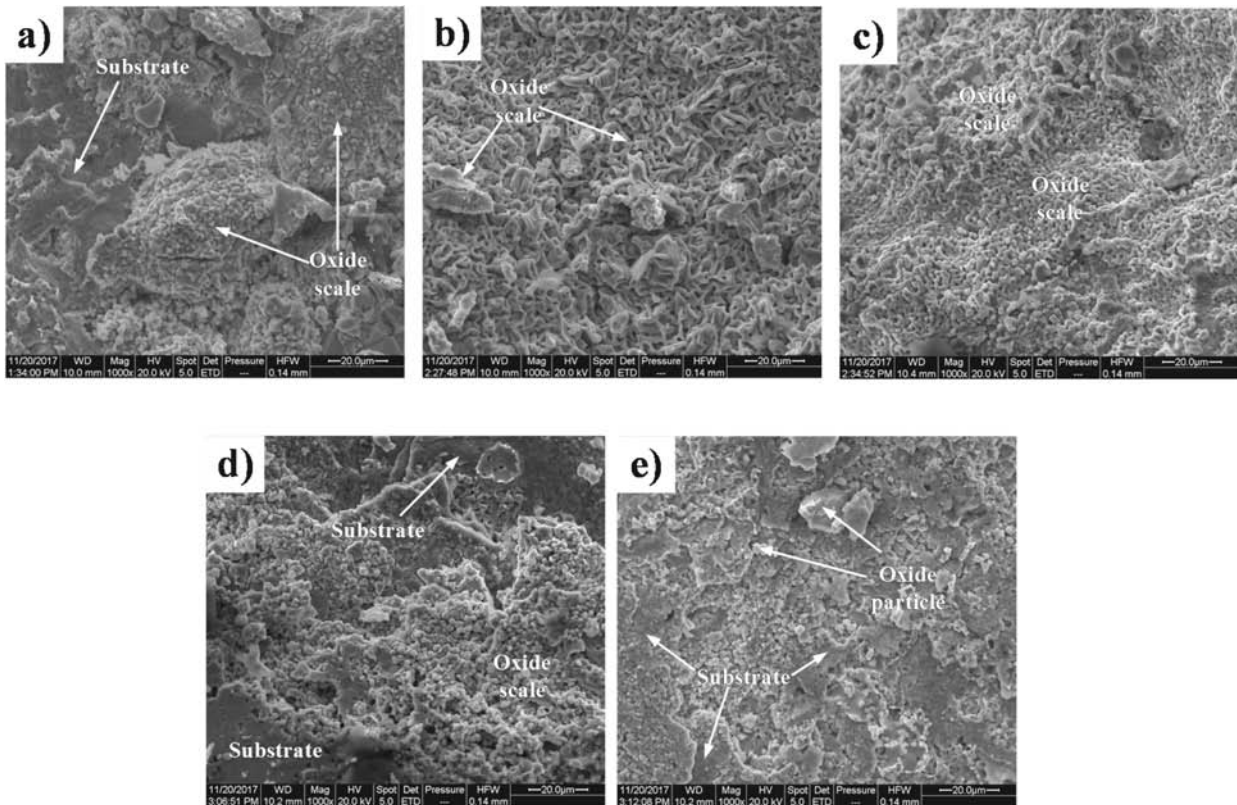


图3 1 200℃奥氏体耐热钢氧化动力学曲线  
Fig. 3 Oxidation kinetics curves of austenitic heat-resistant steels at 1 200 °C



(a) 未添加Mo; (b) 0.24% Mo; (c) 0.49% Mo; (d) 0.73% Mo; (e) 0.95% Mo

图4 不同成分试样氧化100 h的氧化膜表面SEM形貌

Fig. 4 SEM images of oxide film of austenitic heat-resistant steels oxidized 100 h at 1 200 °C

图5是不同Mo添加量耐热钢氧化100 h后氧化膜的XRD图谱。由图5a可知,未添加Mo氧化膜物相主要有Cr-O、 $\text{Cr}_{13}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 、 $[\text{Cr}, \text{Fe}]_2\text{O}_3$ 、尖晶石( $\text{Ni}[\text{Cr}, \text{Fe}]_2\text{O}_4$ )、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{SiO}_4$ 和 $\text{Ni}_6\text{MnO}_4$ 等。由图5b-e可知,添加Mo以后,耐热钢氧化膜与未添加Mo耐热钢氧化膜(图5a)相比有新相 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MnMoO}_4$ 和 $\gamma$ 相的生成。

添加Mo后耐热钢氧化膜成分中都有 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MnMoO}_4$ 相的生成(图5b-e),但是含量相差不大,可以判断出,耐热钢抗氧化性先升高后降低的变化趋势(图3)与这两新相的生成关系不大。Mo含量超过0.49%的耐热钢氧化膜中有 $\gamma$ 相的生成(图5d-e),是因为耐热钢氧化严重,氧化皮脱落,有基体裸露。抗

氧化性的提高,一方面是由于高温下耐热钢表层附近的Fe、Cr、Mn、Si和Mo等元素向表层扩散发生氧化反应,生成氧化膜。根据耐热钢中常见元素扩散系数和温度的关系<sup>[5]</sup>可知,Mo有较高的承高温能力,固溶的Mo原子能显著降低耐热钢中各元素的扩散速率,同时Mo和N之间存在极强键合力<sup>[11]</sup>,二者形成的原子团不仅能起到固溶强化效果,还能抑制Mo向外扩散;另一方面是由于Mo细化晶粒(图1)起到正效应<sup>[12]</sup>,提供了更多的短路扩散通道,加速了保护性稳态氧化膜的生成。Mo添加量超过0.49%后,耐热钢抗氧化性降低,其主要原因是Mo含量的增加,晶粒进一步细化起到了负效应<sup>[10]</sup>,短路扩散通道加速了耐热钢的氧化。

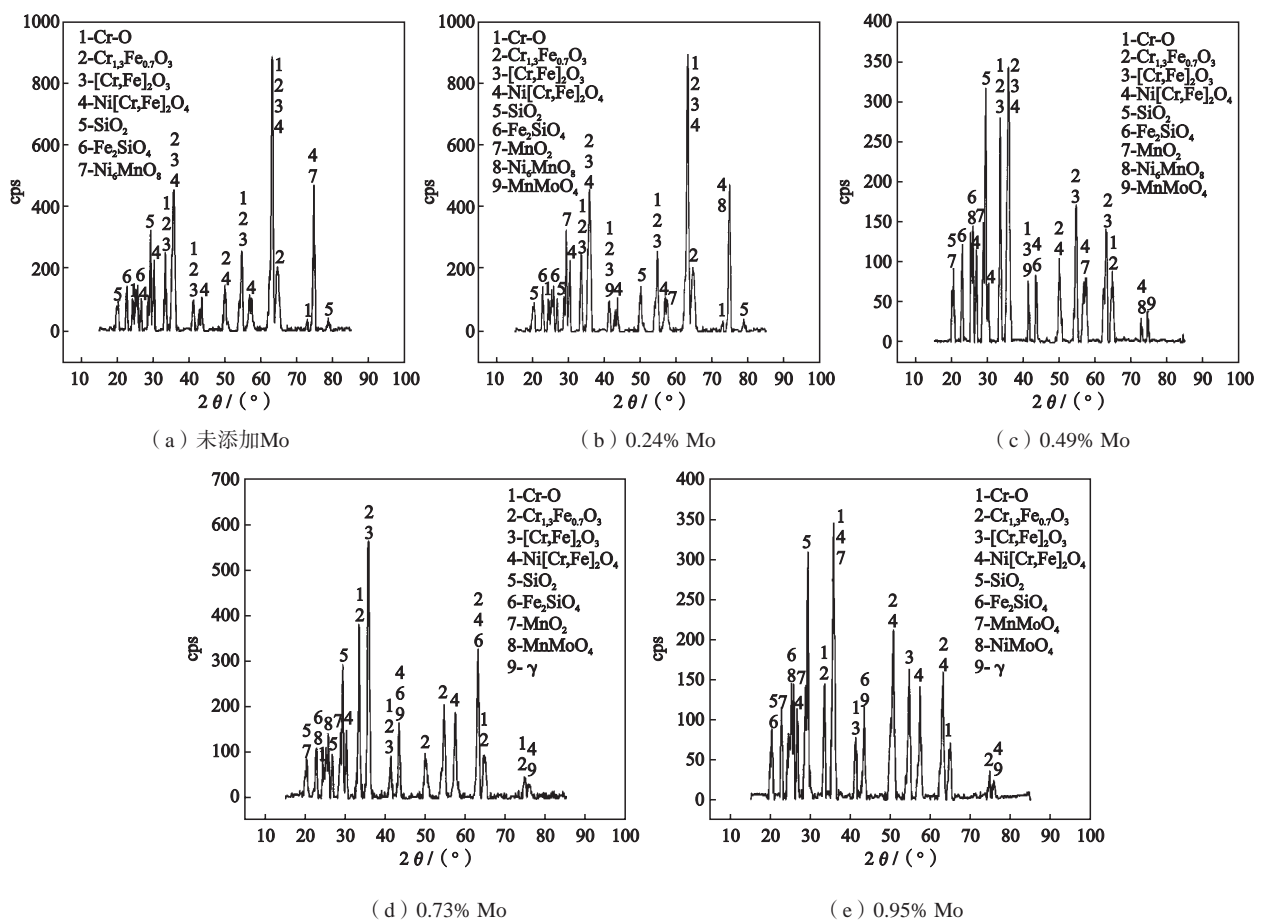


图5 氧化膜XRD物相分析  
Fig. 5 XRD phase analysis of oxide film

### 3 结论

(1) Mo的添加可使耐热钢的组织得到细化并有新相 $\text{Mo}_2\text{C}$ 的生成。随Mo含量的增加,第二相含量增多。

(2) 1 200 °C下耐热钢的抗氧化性随Mo含量的增加先增大后减小。Mo含量为0.49%的耐热钢高温抗氧

化性能最优。

(3) Mo含量在0.49%以内,抗氧化性的提高主要是因为Mo元素的添加阻碍了耐热钢元素向外扩散和晶粒细化提供的短路扩散通道加速了保护性氧化膜的生成,Mo含量超过0.49%后,晶粒细化产生负效应,产生的氧化膜不具有保护性,抗氧化性降低。



**参考文献:**

- [1] 夏兰廷, 王录才, 王凤英. 炼镁还原罐的高温破坏形式及其防护对策 [J]. 铸造设备研究, 2002 (5): 40-42.
- [2] 郭云春, 李国学, 蒋鲜明, 等. 炼镁还原罐材质及服役寿命研究进展 [J]. 材料导报, 2012, 26 (S2): 406-409.
- [3] WOOD G C, STOTT F H. Oxidation of alloys [J]. Mater. Sci. Technol., 1987 (3): 519-530.
- [4] KARIMI N, RIFFARD F, RABASTE F, et al. Characterization of the oxides formed at 1 000 °C on the AISI 304 stainless steel by X-ray diffraction and infrared spectroscopy [J]. Appl. Surf. Sci. 2008, 254: 2292-2299.
- [5] 朱日彰, 卢亚轩. 耐热钢和高温合金 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [6] FUKAI N, IMAMURA T, ITO K, et al. Challenges to expand eco-products with high functional materials and components [J]. Hitachi Review, 2008, 57 (5): 248-252.
- [7] LV Jinlong, LIANG Tongxiang, WANG Chen. Surface enriched molybdenum enhancing the corrosion resistance of 316L stainless steel [J]. Materials Letters, 2016, 171: 38-41.
- [8] MURAYAMA M, HONO K, HIRUKAWA H, et al. The combined effect of molybdenum and nitrogen on the fatigued microstructure of 316 type austenitic stainless steel [J]. Scripta Materialia, 1999, 41: 467-473.
- [9] JUNG S, JEON C, JO Y H, et al. Effects of tungsten and molybdenum on high-temperature tensile properties of five heat-resistant austenitic stainless steels [J]. Materials Science and Engineering A, 2016, 656: 190-199.
- [10] ZHU S J, ZHAO J, WANG F G. Creep crack growth of HK40 steel: microstructural effects [J]. Metallurgical Transactions A, 1990, 21 (8): 2237-2241.
- [11] 张银辉. 新型奥氏体耐热铸钢合金设计和N/C比对其蠕变与凝固行为的影响 [D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
- [12] 王东辉, 郑欣, 夏明星, 等. 铌及其合金高温抗氧化涂层研究 [J]. 装备制造技术, 2012 (10): 150-152.

---

## Effect of Mo Addition on Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of Austenitic Heat Resistant Steel for Magnesium Reduction Tank

LI Yan-zhao, WANG Guang-hui, DU Xue-shan, SUN Yu-fu  
(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China)

**Abstract:**

The effect of Mo on the microstructure and high temperature oxidation resistance of austenitic heat-resistant steel for magnesium reduction tank was studied by using OM, SEM and XRD. The results show that the matrix structure of the heat-resistant steel without Mo is austenite + second phase ( $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ ,  $Cr_2Fe_{14}C$  and WC). After Mo addition, new phases  $Mo_2C$  is formed, and the microstructure is refined. Carbides grow up with the increase of Mo content. The oxidation resistance of heat-resistant steel at 1 200 °C increases first and then decreases with an increase in Mo content. When the Mo content is 0.49%, the oxidation resistance of steel at high temperature is the best. The increase of oxidation resistance is mainly attributed to the fact that the addition of Mo hinders the outward diffusion of elements in the heat-resistant steel and the short-circuit diffusion channel provided by grain refinement accelerates the formation of protective oxide film. The decrease of oxidation resistance is mainly attributed to the further refinement of grains, which is not conducive to the formation of protective oxide films.

**Key words:**

reduction tank; austenitic heat-resistant steel; molybdenum addition; high temperature oxidation resistance

---