

双相不锈钢铸件热处理凹坑与氧化皮产生原因及改善措施

马保斌，路琛，苏国宝

(福建省大通互惠集团有限公司，福建漳州 363999)

摘要：某双相不锈钢ASTM A995-5A铸件由于其固溶化热处理温度相对较高(1 140±15)℃，铸件在热处理炉体中长时间保温并随炉缓慢冷却，在热处理后发现铸件氧化较为严重，氧化皮最厚(热节部位)可达到3~4 mm，且铸件表面存在明显的凹坑。通过理论与试验相结合的方式对表面凹坑及氧化皮过厚的成因进行分析，提出在铸件表面刷涂一种高温抗氧化涂料的方案。此方案的应用使铸件在热处理时产生的氧化皮减薄了，且避免了铸件因高温长时间的热处理而导致的Mo元素氧化与挥发而造成的凹坑，并在其后的生产中证明是切实可行的。

关键词：氧化皮；表面凹坑；抗氧化涂料；双相不锈钢

ASTM A995-5A材料化学成分(质量分数)为：C≤0.03%、Cr：24.0%~26.0%、Ni：6.0%~8.0%、Mo：4.0%~5.0%。其抗孔蚀指数PREN： $Cr\%+3.3Mo\%+16N\% \geq 40$ ，为铁素体+奥氏体的超级双相不锈钢。

我司在生产ASTM A995-5A材质铸件(以下简称5A铸件)时，其合金元素含量较高。为使铸件碳化物(M_7C_3 、 $M_{23}C_6$)、氮化物(Cr_2N)、金属间化合物(σ 相、 χ 相)等在固溶化热处理时能完全溶入基体中，固溶化热处理的工艺参数设定为：保温温度：(1 140±15)℃，保温时间不小于3 h后炉冷至1 060℃，淬水。由于热处理温度相对较高，且铸件在热处理炉体中长时间保温并随炉缓慢冷却，在热处理后发现铸件氧化较为严重，氧化皮最厚(热节部位)可达到3~4 mm，且铸件表面存在明显的凹坑。氧化皮不仅影响铸件的有效厚度，导致铸件壁厚不足，而且会严重降低淬火液的冷却效率，导致碳化物、氮化物及金属间化合物重新析出，故应避免5A铸件有较厚的氧化皮产生。铸件表面凹坑会影响铸件表面质量，增加铸件焊补成本，而且5A材质因具有优良的抗孔蚀性，一般被使用在海水等含Cl⁻工况下，如果表面存在凹坑，则会成为点蚀(孔蚀)起源，从而不利于长期使用，会极大缩短5A铸件的使用寿命。

1 铸件氧化皮与凹坑的成因分析

1.1 铸件氧化皮问题

高铬钢种具有优异的抗氧化性能，因铬元素可以在表面形成一层致密的氧化膜，阻止氧化气氛与金属内部基体接触，故相对于一般的碳钢而言，含铬量越高的钢种氧化皮会越薄。但是我司在实际生产5A铸件时，铸件表面氧化皮较厚，脱落的氧化皮最厚的部位可达3~4 mm，本研究通过铸钢的氧化机理进行阐述并分析该类缺陷的成因。

1.1.1 Fe元素的氧化

对于碳钢而言，在一般的气体介质如空气、O₂、CO₂和水蒸气等氧化性较强的

作者简介：

马保斌(1994-)，男，工程师，从事阀门铸钢技术相关工作。电话：13606991801，E-mail：18368913632@163.com

中图分类号：TG269

文献标识码：B

文章编号：1001-4977(2021)01-0099-05

收稿日期：

2020-07-28 收到初稿，
2020-09-28 收到修订稿。

气体中,会造成铸钢表面氧化,在表面产生氧化层。当加热温度高于570 ℃时,氧化层从表到里依次为 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO ,其形成的机理为表面的氧气含量高,与Fe强烈作用生成 Fe_2O_3 ,中间部分为 Fe_3O_4 ,内层形成了氧含量较低的 FeO ,如图1所示。其中 FeO 约占了整个氧化皮厚度的95%,且具有高浓度的阳离子空位(化学式 $\text{Fe}_{0.88}\text{O}$ - $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$),因此随着温度的升高,氧化速率快速上升,氧化层的厚度也会不断增加,同时炉内氧化气氛也会加速氧化。温度与气氛对氧化速率的影响如图2所示。

铸件表面的Fe被 O_2 、 CO_2 和 H_2O (水蒸气)等氧化会损耗金属,同时会造成铸件的表面产生锈蚀和麻点,粗糙不平。此外铸件需要淬火进行强化时,氧化皮的存在影响淬火冷却的均匀性,造成工件表面的不均匀或硬度不足,因此铸件表面的氧化皮是造成淬火软点和淬火开裂的根源。

1.1.2 Cr元素的氧化

双相不锈钢5A中的主要合金元素铬比起基本元素铁(其氧化物: FeO 、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4)或第三主要元素镍(其氧化物: NiO)更容易形成热力学上更稳定的氧化物(Cr_2O_3),并且在很大程度上,铬元素决定了不锈钢的抗氧化性能。

铸件高温抗氧化性能表现为其表面可形成将基体与环境隔离的完整氧化膜(如 Cr_2O_3 氧化膜)。不锈钢中Cr浓度高于临界浓度 N_{Cr} 时,氧化初期合金表面形成外层 Cr_2O_3 膜,氧化速率常数相应减小。如果Cr浓度不高于临界浓度,则无法维持保护性氧化膜的长期稳定性。当铸件温度很高时,会破坏表面稳定氧化膜,当Cr含量较高并在高温保持较长时间时,Fe离子依然能溶于并快速穿过 Cr_2O_3 膜,形成Fe的氧化物外层^[2]。图3所示为Fe-25%Cr合金在1 150 ℃氧化24 h的表面形貌,可以看见 Fe_3O_4 凸起(A)突出于 Cr_2O_3 膜的表面。

根据以上分析,在氧化性气氛中,保温温度为1 140 ℃时,因炉温的不均匀性,炉内局部温度可破坏其 Cr_2O_3 膜稳定性,铁离子可以通过 Cr_2O_3 膜扩散至铸件表面而产生氧化皮,并且材质热处理保温时间较长,导致表面的氧化层快速增厚。

1.2 铸件表面凹坑问题

不锈钢中含较高含量的Mo元素易在高温下发生灾难性氧化。在高温时,Mo元素易氧化形成氧化钼(MoO_3),其熔点为795 ℃,沸点为1 150 ℃。

钼元素的氧化和环境氧压与温度有关,当加热到300 ℃时开始氧化,但在475 ℃以下时可以形成与基体粘附良好的氧化膜,可以降低氧化速率。当温度在475 ℃以上时,在形成氧化膜的同时,氧化钼也将不断挥发,

温度越高,挥发速率越快。当温度升高至725 ℃以上时,会看到快速挥发的白色烟雾状氧化钼。

在高温下,当铁素体不锈钢中的钼含量在一定百分比以下时,钼的添加可因抑制环境氧气的向内扩散而提高抗氧化性能^[6]。但若钼含量过高时(例如4%以上),将因氧化钼的蒸发而导致氧化膜有孔洞并使氧化膜脱落,见图4,反而不利于不锈钢的高温抗氧化性能,温度越高,这种现象就会越明显。这就是高钼不锈钢产生灾难性氧化的原因。

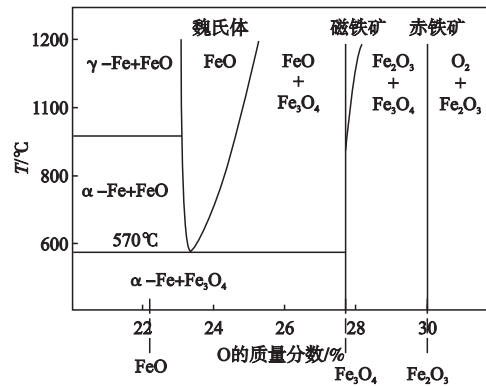


图1 Fe-O平衡相图

Fig. 1 Fe-O equilibrium phase diagram

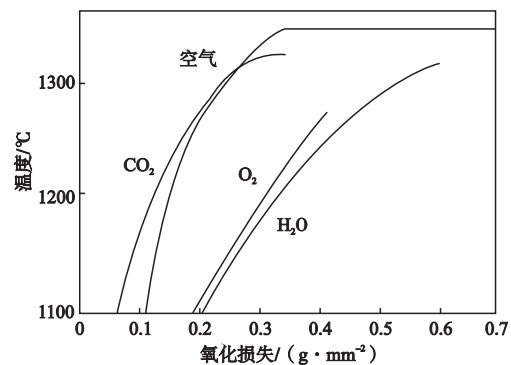


图2 温度和气氛对氧化速率的影响

Fig. 2 Effects of temperature and atmosphere on oxidation rate



图3 Fe-25%Cr合金在1 150 ℃氧化24 h的表面形貌
Fig. 3 Surface morphology of Fe-25% Cr alloy at 1 150 ℃
for 24 h oxidation

在静态空气中, 高温的高Mo合金更容易发生灾难性氧化, 在其氧化膜-合金界面可观察到富Mo氧化物聚集, 说明了 MoO_3 的积累加速了合金的氧化, 同时高温的高Mo合金的灾难性氧化在有裂缝的地方最为敏感, 此外在热处理时紧密堆放的铸件也将促进快速氧化的发生。密封的热处理炉也容易出现这个问题, 建议在炉内采用强制气体和空气流动, 采用真空热处理炉或控制炉内气氛是避免灾难性氧化的有效方法。通过以上分析, 5A铸件表面凹坑的主要成因是合金中Mo元素氧化产生的氧化钼的挥发所致。

1.3 防护对策及可行性分析

通过上述对5A铸件产生氧化皮和铸件表面产生凹坑的成因分析, 发现无论是氧化皮还是铸件表面的凹坑, 均为铸件中的合金元素在氧化性气氛中发生氧化反应的结果。一般可采用两种方式防护, 隔绝氧化性气氛与铸件的接触, 另一种是采用保护性气体。

考虑到现有热处理设备不具备控制空气强制流动及采用保护性气体产生保护氛围的条件, 如果仅为生产5A材质铸件而增加真空热处理炉或可控气氛的热处理炉等设备, 则会较大地增加生产成本, 且需要较大的场地来安置设备, 这样的做法不可行。通过对现有的生产设备及人员能力的分析, 决定采用在铸件表面涂敷抗高温氧化涂料来隔绝铸件与氧化性气氛的接触, 防止5A铸件表面出现因Mo氧化而产生的凹坑与过厚的氧化皮。

5A双相不锈钢材质铸件在 $600 \sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$ 会在高温铁素体相(δ)析出 σ 相。 σ 相是脆性相, 会显著降低双相钢的塑形、韧性及耐腐蚀性能, 且铁素体在 $400 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 会析出富铬铁素体相(α'' 相)出现脆化, 即产生475脆性, 如图5a^[9]。在热处理过程中, 铸件在 $600 \sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内停留太久, 会产生对塑性危害较大的 σ 相。表面抗氧化涂料在热处理过程中, 涂层层

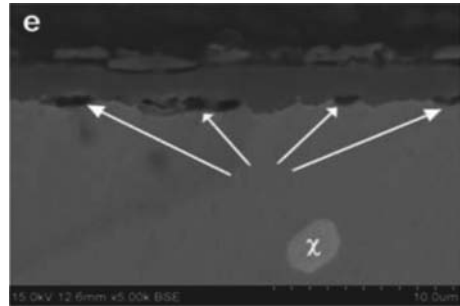


图4 含4%钼的22%铬铁素体不锈钢在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 长时间氧化导致的氧化膜孔洞

Fig. 4 Oxide film pores caused by oxidation of 22% chromite stainless steel containing 4% molybdenum at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ for a long time

可以隔离空气, 防止表面氧化, 且在水淬过程中, 涂料会自动剥离, 对水淬的冷却效率几乎无影响, 冷却速度足够快(图5b)^[9], 可以避免产生 σ 相, 防止铸件产生裂纹缺陷。

2 防护对策的实施

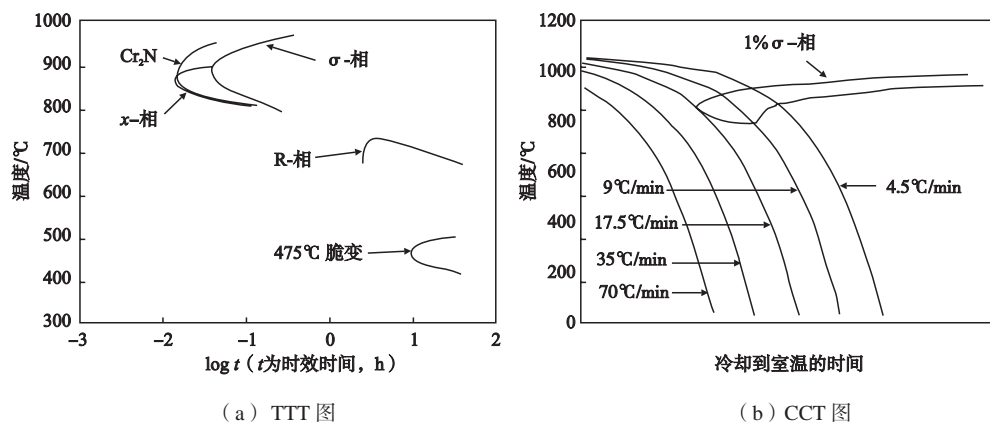
2.1 高温抗氧化涂料在5A铸件上的作用机理

通过在5A材质铸件表面涂覆涂料, 隔绝或减少铸件与氧化性气氛的接触来完成铸件的加热与保温过程。

高温抗氧化性涂料必要的性能如下: ①在加热与保温过程中不应脱落和破裂, 具有良好的保护效果; ②涂料中的元素不渗入铸件的表面, 也不与钢中的元素起化学反应, 性能稳定; ③不降低铸件的冷却性能, 对冷却介质无害; ④铸件淬火后可自行脱落, 无粘连现象; ⑤对铸件无腐蚀。

2.2 试验过程

热处理前, 使用抛丸机去除铸件表面的铁锈, 将高温抗氧化涂料涂刷或者喷涂在铸件表面。热处



(a) TTT图

(b) CCT图

图5 材质2507 TTT图及CCT图

Fig. 5 Material 2507 TTT diagram and CCT diagram

理后,铸件表面的抗氧化涂料基本会自行脱落(固溶化:介质为循环水)。试验采用两种规格的铸件进行两组试验:在同一铸件表面,一半区域刷涂料,另一半不刷涂料(图6a)。试验后可以明显观察到,刷涂料的一半区域氧化皮厚度较薄,且表面无明显凹坑

(图6b);另一组为两个同种规格的铸件,一个铸件上刷涂料,另外一个不刷,做对比试验(图6c)。试验后发现未刷涂料的试块表面存在明显的凹坑(图6d中标注部分),而刷涂料的试块表面状况良好,无明显凹坑,且氧化皮厚度较薄。

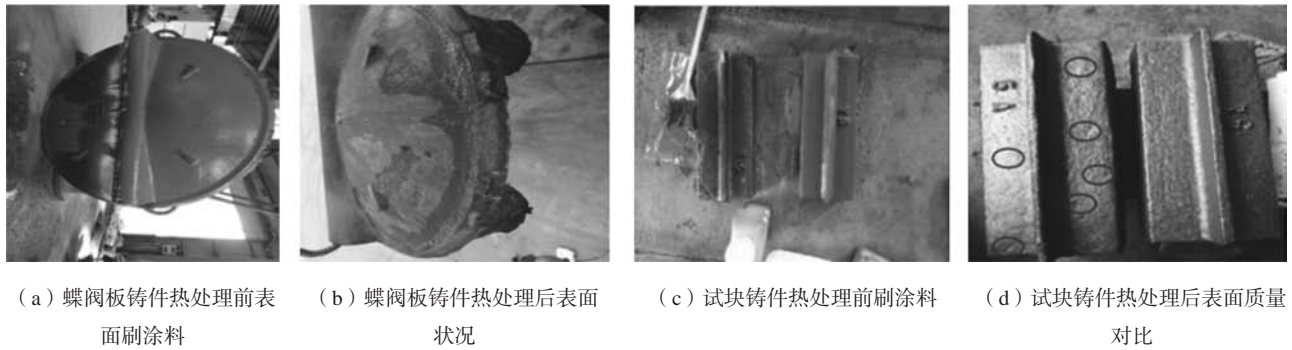


图6 5A铸件表面抗氧化涂料试验对比

Fig. 6 Comparison of surface anti-oxidation coating tests

本次试验检测两组数据,进行以下对比:刷涂料铸件与不刷涂料铸件的氧化皮厚度对比;试块铸件热处理前后壁厚对比;刷涂料铸件与不刷涂料铸件热处理后表面质量对比。

2.3 试验结果

通过试验发现:

(1) 表面刷涂高温抗氧化涂料的铸件样品,热处理产生的氧化皮较薄,厚度基本都在0.3 mm左右;而不刷涂料的铸件表面热处理氧化皮较厚,最厚处有3~4 mm。因此,使用抗氧化涂料防护措施对防治铸件表面氧化效果十分明显。

(2) 表面刷涂高温抗氧化涂料的试块铸件的壁厚减薄量只有0.15 mm,而铸件表面未刷涂涂料的样品,厚度减薄量达到了1.7 mm,是刷涂料进行防护铸件减薄量的10倍,详细数据见图7。

(3) 铸件表面质量:表面刷涂高温抗氧化涂料的试块铸件,表面光滑、无凹坑,见图6d。从试样铸件上取样,使用钢研纳克直读光谱分析仪分析试块铸件表面及试块的横截面中心位置的化学成分结果,见表1。通过分析发现,两部位化学成分基本一致,表明该高温抗氧化涂料稳定性较好,高温涂层的成分在高温热处理过程中,不会向铸件表面层的成分发生扩散反

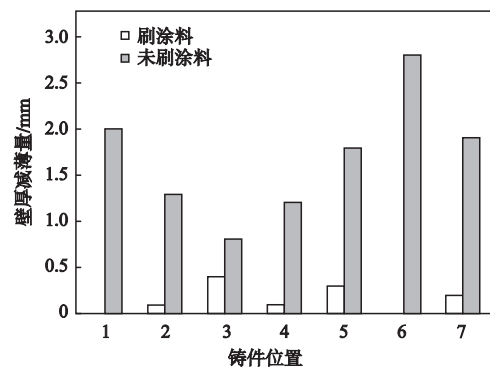


图7 5A铸件的铸件厚度减薄量检测数据图

Fig. 7 Measurement data of casting thickness reduction

应,不会降低铸件在长期使用过程中的抗腐蚀性能。

(4) 成本分析:通过对我司生产的DN1200 PN10 碟板铸件进行试验,发现每吨铸件毛坯需要刷涂高温涂料2.08 kg,材料成本约110元,增加的成本非常小。但是在试验前的试生产中,该规格的铸件表面氧化皮较厚,故需多增加铸件安全壁厚2 mm,每吨该规格铸件增重约20 kg,约造成成本增加1 600元/吨。并且铸件表面凹坑需要焊补,焊补打磨的成本至少2 000元/吨,远远超过使用高温抗氧化涂料的费用,因此采用该种防护措施非常有效,经济性优良,且操作方便。

表1 刷涂料试块铸件化学成分

Table 1 Chemical composition of paint test block casting

部位	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	N	Cu
铸件表面	0.031 8	0.541	0.646	0.022 6	0.008 8	24.549	4.486	7.336	0.043 9	0.147	0.161
截面中心	0.031 5	0.548	0.643	0.021 7	0.009 7	24.554	4.501	7.309	0.045 6	0.151	0.160

3 结束语

在5A铸件热处理时使用高温抗氧化涂料, 减薄了铸件在热处理时产生的氧化皮, 且避免了铸件因高温长时间的热处理而导致的Mo元素氧化与挥发而造成的凹坑, 从而避免了资源与经济上不必要的浪费。在不增添热处理设备与占用场地的情况下, 刷涂高温抗氧化涂料具有经济性、合理性与适用性。

参考文献:

- [1] 王忠诚. 热处理常见缺陷分析与对策 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 17-21.
- [2] NEIL B, GERALD H M, FREDERICK S P. 金属高温氧化导论 [M]. 辛丽, 王文, 译. 北京: 高等教育出版社, 2010, 101-106.
- [3] 美国金属学会书册编委会. 热处理手册-钢铁材料的热处理: D卷 [M]. 叶卫平, 王天国, 申培智, 译. 北京: 机械工业出版社, 2017, 448.
- [4] MCGUIRE M. Stainless steels for design engineers [M]. ASM International, 2008, 58-61.
- [5] HHLIG H H. 金属腐蚀及其控制 [M]. 鲜祺振, 译. 台北市徐氏基金会: 1972.
- [6] YUN D W, SEO H S, JUN J H, et al. Molybdenum effect on oxidation resistance and electric conduction of ferritic stainless steel for SOFC interconnect [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37, 10328-10336.
- [7] 臧纯勇, 汤慧萍, 王建永, 等. 钼金属高温抗氧化能力的研究概况 [J]. 热加工工艺, 2008, 37 (24): 125-128.
- [8] 韩强. 钼及其合金的氧化、防护与高温应用 [J]. 中国铝业, 2002 (4): 32-34.
- [9] 巩建强, 路琛, 路长春, 等. A995-5A超级双相不锈钢蝶阀铸件的生产制造 [J]. 阀门用户, 2020 (1): 42-47.

Causes and Improvement Measures of Pits and Thick Oxide Scale on Duplex Stainless Steel Castings During Heat Treatment

MA Bao-bin, LU Chen, SU Guo-bao
(Datong Reciprocity Group Co., Ltd., Zhangzhou 363999, Fujian, China)

Abstract:

High solid solution treatment temperature ($1\ 140\pm 15$) $^{\circ}\text{C}$ and a long holding time as well as slow cooling in the furnace, resulted in thick oxide scale 3-4 mm and more pits on the surface of ASTM A995-5A duplex stainless steel castings after heat treatment. According to analysis on the causes of the surface pits and thick oxide scale occurrence, a high temperature anti-oxidation coating was applied to the casting surface. It was found that this method had a remarkable effect on the reduction of oxide scale thickness and pits on the casting surface in the experiment, and was also feasible in the industrial production.

Key words:

oxide scale; surface pit; anti-oxidant coating; duplex stainless steel