

连续退火炉内热喷涂炉底辊使用中的问题和涂层材料的开发

高 阳

(大连海事大学 金属工艺研究所, 辽宁 大连 116026)

摘 要: 分析了连续退火炉内热喷涂镍铬碳化铬、钴基高温合金及氧化物陶瓷炉底辊在使用中的涂层脱落、结瘤等问题。介绍了超低碳素钢表面由于氧化锰的存在对涂层的影响。指出在高温区域使用的热喷涂炉内辊, 应根据使用温度来选择喷涂材料, 不当的使用不仅会造成涂层的脱落, 甚至会影响钢板表面质量。介绍了新开发的耐氧化锰、适合于高温区域使用的涂层材料。

关键词: 炉内辊; 连续退火; 热喷涂; 涂层; 氧化锰

中图分类号: O848.5

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2004)06-0042-04

The Problems of Coated Hearth Rolls in Continuous Annealing Furnace and Development of a New Coating

Gao Yang

(Institute of Materials and technology Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: The problems of hearth rolls in continuous annealing furnace with chromium carbide, cobalt-based alloy and others oxides coatings were discussed. The effect of manganese oxides on the coated hearth rolls was also analyzed. The alumina and chromium oxides on the surface of coatings are reacted easily with manganese oxide, which results in the damage of coatings and temperature is a key factor influencing the properties of coating on the hearth rolls. Finally, a new coating by detonation thermal spraying for hearth roll used at high temperature was introduced.

Key words: thermal spray; hearth roll; pickup; manganese oxide; coating

0 引 言

为了提高连续退火钢板的表面质量, 特别是满足轿车外壳钢板的要求, 连续退火炉 (Continuous Annealing Lines=CAL) 内传送钢板的炉内辊表面状态至关重要。为了防止钢辊与钢板高温接触时在钢辊表面形成结瘤物, 影响钢板表面质量, 早在上世纪 70 年代, 日本各钢铁公司开始对连续退火炉内辊 (Hearth roll) 表面实施喷涂处理。在这一领域, 最初实施喷涂加工的是 PRAXAIR SURFACE TECHNOLOGY。按照 PRAXAIR 公司的规范, 采用气体爆燃喷涂方法 (D-Gun), 对 700 °C 以下的低、中温区域的钢辊喷涂镍铬碳化铬 (NiCr-80 %Cr₃C₂) 材料; 对 700 °C 以上的高温区域钢辊喷涂钴基高温合金 (CoTaSiCrAlY+Al₂O₃) 复合材料^[1]。这两种喷涂材料一直被延续使用到今天, 也被国内某些喷涂公司, 应用在国内钢铁企业。

近年来, 为了提高 CAL 的生产率和适应多品种钢板的生产, 特别是满足含锰超低碳素钢板 (IF 钢) 连续退火的需要, 连续退火炉的温度达到 900 °C 以上。随着炉内温度的提高, 即使 PRAXAIR 公司喷涂的镍铬碳化铬和钴基高温合金钢辊, 使用中也会发生结瘤, 甚至部分涂层产生早期失效、脱落。除上述两种材料外, 据文献[2, 3]报道, 目前应用在 CAL 高温钢辊的喷涂材料还有氧化锆-氧化钇和氧化铝-氧化铬等陶瓷材料。这些材料工作在一定环境下对防止钢辊表面结瘤有效果, 但是, 在高温状态下不稳定, 甚至会与钢板表面析出元素发生化学反应。

1 热喷涂炉底辊使用中的问题

1.1 表面结瘤

对连续退火炉炉底辊实施热喷涂处理, 最主要的目的是防止在钢辊表面产生结瘤。然而, 结瘤的机理与钢辊的使用环境有关, 需要分别对待。图 1

收稿日期: 2004-10-13; 修回日期: 2004-10-25

作者简介: 高阳(1958-), 男(汉), 辽宁抚顺人, 教授, 博士。

和图 2 是典型的结瘤照片。图 1 的炉辊没有实施喷涂, 可以清楚的看到条状的结瘤物粘附在钢辊表面, 结瘤物并非沿平行于钢板运动方向, 大约与钢板传动方向成 5~10 度。结瘤物产生主要和钢板与辊面的相对运动有关, 通过分析, 结瘤物以铁合金为主, 产生在钢板加热区域。

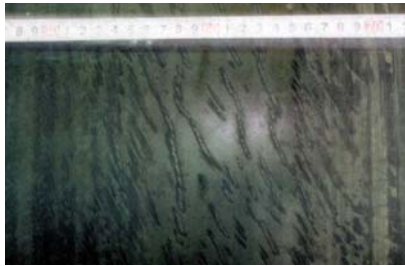


图 1 在未经喷涂钢辊表面的结瘤

Fig.1 The pickup formed on the hearth roll without coating



图 2 喷涂钢辊表面的低熔点结瘤物

Fig.2 The pickup formed on the hearth roll with coating

对钢辊实施热喷涂, 可以缓解表面结瘤的产生。但是对于因低熔点化合物(主要为 SiO 复合氧化物)产生的结瘤则与涂层材料有一定关系, 而且容易发生在水平型连续退火炉的非氧化区间段^[4]。图 2 显示发生在喷涂钢辊(镍铬碳化铬)表面的结瘤。在升温阶段, 钢板表面或者炉内某些含 SiO_2 的复合氧化物与涂层某些元素反应, 形成低熔点氧化物粘附在钢辊表面。

1.2 涂层的脱落与失效

1.2.1 钴基高温合金涂层

钴基高温合金喷涂材料最初作为高温耐磨涂层, 应用在飞机发动机上, 后来这种涂层被应用在连续退火炉高温段炉辊表面喷涂。表 1 为涂层的主要成分, 由气体爆燃喷涂方法形成涂层, 涂层的平均硬度为 800 HV, 为了提高涂层的高温耐磨性, 添加了 10 %的 Al_2O_3 。经过热处理后, 在涂层内部形成高硬度的 TaC 析出相, 在涂层的表面形成 3 ~

10 μm 的致密氧化铝膜, 起着耐结瘤作用。涂层内部的 Al 会不断的向涂层表面扩散, 维持涂层致密氧化铝膜。随着涂层中铝元素扩散的枯竭, 达到涂层的使用寿命。实践证明对于运行温度低于 850 $^{\circ}\text{C}$ 的高温段, 使用这种涂层具有良好的耐磨性和耐结瘤性, 在不发生化学反应下, 一般该涂层寿命可达 5 年以上。

表 1 钴基高温合金涂层的主要成分(质量分数/%)^[5]

Table 1 Composition of cobalt alloy coating^[5]

Co	Cr	Ta	Al	Y	Si	C	Al_2O_3
54	25	10	7.5	0.8	0.7	2	10

近年来, 超低碳素钢板 (IF 钢) 作为轿车外壳的主要材料, 这种材料锰元素含量相对较高 (0.1~0.15 %)。为了提高 CAL 的生产率, 钢铁公司将连续退火炉的温度提高到 900 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 当涂层使用在 900 $^{\circ}\text{C}$ 以上的高温区域, 钴基高温合金涂层会出现过早失效现象。图 3 为在国外某 CAL 高温区域仅仅使用 3 个月后的炉内辊表面的状态。图 4 为表面的扩大形貌, 可以看到与钢板接触部分, 已经发生涂层脱落。



图 3 钴基高温合金喷涂炉底辊, 使用 3 个月 after 发生涂层脱落

Fig.3 Hearth roll with cobalt-based alloy coating, showing the peeling off of coating after 3 months application



图 4 钢辊表面扩大形貌

Fig.4 Enlarged morphology of hearth roll after 3 months application

有关高温状态下钴基高温合金的失效机理已在文献[4]中进行了详细分析。主要原因归结于：在高温 900 °C 以上，钢板表面形成的氧化锰与涂层表面的氧化铝和氧化铬发生化学反应，分别形成 MnAlO_4 和 $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ 化合物，而这两种化合物均为疏松结构，容易脱落。同时由于钢板表面的氧化锰连续不断的与涂层表面的氧化铝和氧化铬发生化学反应，促进了涂层内部 Cr 和 Al 向涂层表面的扩散，导致涂层内部 Cr 和 Al 的枯竭，最终导致涂层全面失效。由于涂层的脱落，在高温状态下，脱落碎片会嵌入钢板表面，导致钢板表面产生重大质量问题。

1.2.2 氧化锆或者氧化铝-氧化铬涂层

将钢辊表面喷涂成 100 % 的陶瓷材料，会进一步提高钢辊的耐结瘤性，特别是对于结瘤物成分以铁为主的合金。国外已有采用 Y_2O_3 或者 CaO 部分稳定氧化锆涂层或者氧化铝-氧化铬涂层作为炉底辊表面喷涂材料^[3]。但是，目前这种完全陶瓷材料的涂层还仅限于使用在钢辊直径较小的水平连续退火炉内。尽管如此，在钢辊的表面还时常发现涂层脱落现象。当脱落物颗粒为很小的几微米时，并且脱落速度较慢时，这种脱落会减轻结瘤的形成。但是，当脱落物面积较大，或者脱落速度较快时，脱落物有可能会嵌入钢板，造成钢板表面缺陷。图 5 为等离子喷涂 Y_2O_3 稳定的氧化锆涂层，经半年使用后的钢辊面状态，可以看到，与钢板接触部分已经出现涂层的脱落。经过研究^[注]，这种脱落也与钢板表面存在氧化锰和氧化铁有关，由于氧化锰和氧化铁的存在促进了涂层氧化锆由立方相向斜方相的转变，引起体积膨胀，导致涂层脱落。涂层中稳定相成分对涂层寿命有直接影响，但是，遗憾的是，



完好的涂层 脱落的涂层

图 5 氧化钇稳定氧化锆涂层与钢板接触部已发生涂层脱落

Fig.5 $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$ coating on the hearth roll showing the peeling off phenomenon

目前国内一些喷涂公司，不了解涂层的性能和应用环境，只是简单的模仿采用国外喷涂材料，已经带来了一些生产问题，发生了涂层嵌入钢板表面等问题。对于氧化铝-氧化铬涂层，在高温下，传送高锰含量钢板时，会产生与钴基高温合金涂层同样的现象。

最初的材料选择往往选用氧化物陶瓷材料作为涂层，例如氧化铝、氧化锆等，其理由是认为这些材料不宜与金属铁发生化学反应形成结瘤物质。但是，随着高温物理化学的发展，人们发现，高温下特别是在氧气分压大于 1 nPa 下，钢板表面的氧化物容易与氧化铝等发生反应，生成复合氧化物。这些复合氧化物有可能成为结瘤的物质。另外单纯氧化铝材料在喷涂过程中，由粉末的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为涂层的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，在涂层内部形成较大的残留应力，在高温下容易脱落，故不宜单独作为高温钢辊表面喷涂材料。

1.2.3 镍铬碳化铬涂层

镍铬碳化铬涂层具有较高的高温耐磨性，在温度 700~800 °C 时该涂层的硬度约为 400~500 HV。在高温下，涂层中的铬或者碳化铬容易向氧化铬转变，在涂层表面形成致密的氧化铬膜，保护钢辊不生产结瘤。当炉温高于 820 °C，致密的氧化铬会向不稳定的 CrO_3 转变，致密的 Cr_2O_3 膜被破坏。同时，在涂层内部，由于脱碳 Cr_3C_2 会向 Cr_7C_3 或者 Cr_{23}C_6 转变^[2]。因此镍铬碳化铬 ($\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}20\% \text{NiCr}$) 涂层的使用温度不要超过 850 °C。图 6 为气体爆燃喷涂后 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}20\% \text{NiCr}$ 涂层在 $\text{N}_2\text{+}5\% \text{H}_2$ 气氛下加热到 800 °C，保持 5 h 后涂层表面 X 线衍射结果，可以发现，即便在还原的气氛中，高温后在涂层表面形成了 Cr_7C_3 和 Cr_2O_3 。随着涂层相的转变，高温下涂层会产生膨胀，温度下降时，由于压应力，会产生涂层脱落。

2 炉内辊涂层材料与喷涂工艺的开发

2.1 高温区域炉底辊喷涂材料的开发

根据上述使用结果和分析，材料的成分和使用条件对涂层有很大的影响。目前，对于炉内温度低于 800 °C，采用镍铬碳化铬涂层基本上可以满足需要。但是，对于温度高于 850 °C 的区域，特别是传送锰含量较高的超低碳素钢板时，如果材料选择不

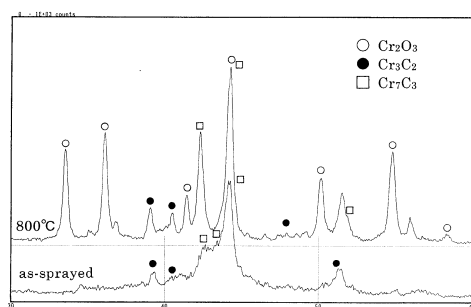


图 6 喷涂后镍铬碳化铬在高温试验后涂层的衍射结果
Fig.6 Comparison of X-ray diffraction patterns of Cr_3C_2 coatings at the states of as-sprayed and tested at 1 073 K for 5 hours

当, 不仅会造成涂层脱落, 甚至有时脱落物会嵌入钢板表面, 产生质量问题。针对涂层材料与氧化锰

的反应机理, 并考虑涂层的性能, 尽量选择与钴基高温合金涂层具有同等性能的混合物, 即选用 MCoAlY +氧化物复合材料, 这里的 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Nb 等金属, 选择材料时要考虑合金中铝和铬的含量分配。图 7 为新开发的涂层材料(命名为: ND-1200)和钴基高温合金在高温下与氧化锰反应性的对比结果。分别在两种涂层表面上铺上氧化锰粉末, 试验温度为 1 000 $^{\circ}\text{C}$, 将涂层在 $\text{N}_2+5\%\text{H}_2$ 气氛下加热到 1 000 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 h 后, 将涂层断面切开, 用 EDAX 分析锰元素的侵入深度。从试验结果可以看出, 钴基高温合金涂层中, 锰的侵入深度远远大于新开发的 ND-1200 涂层, 钴基高温合金涂层表面已有脱落, 而 ND-1200 涂层与氧化锰反应性远远低于钴基高温合金。

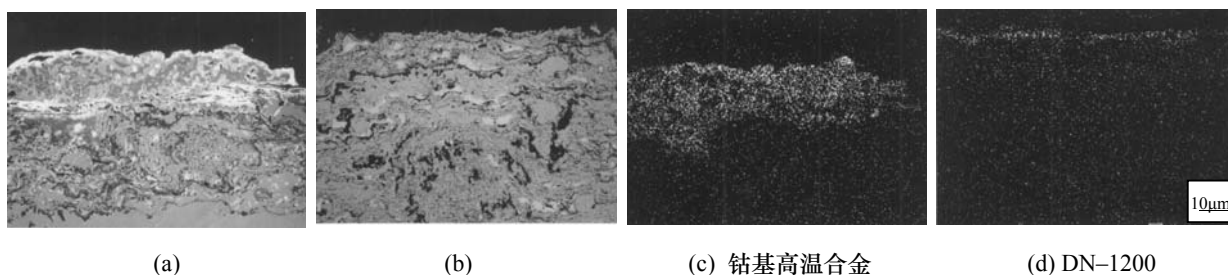


图 7 高温下钴基高温合金和 DN-1200 涂层与氧化锰反应后的断面组织和锰的分布。

Fig.7 Microstructure on cross-section and distribution of manganese in the cobalt alloy coating and DN-1200 coating testing at 1 273 K for 50 hours

2.2 炉底辊喷涂工艺

为了得到与钴基高温合金相近的涂层组织, 仍选用气体爆燃喷涂方法对 ND-1200 材料进行喷涂。图 7 的(a)为气体爆燃喷涂后 ND-1200 涂层的组织形态。涂层硬度为 600~750 HV, 气孔率小于 2%, 经过 20 次高温 1 000 $^{\circ}\text{C}$ -水冷却试验, 没有发生涂层脱落。经过试验室的耐高温氧化、耐氧化锰反应等各项试验, 结果表明 ND-1200 涂层性能完全可以达到钴基高温合金的水平, 而耐氧化锰反应性却明显高于钴基高温合金。图 8 为大连海事大学热喷涂中心实际喷涂加工的宝钢炉底辊。由该工艺制作的底辊经过近 1 年的使用, 效果良好。

3 结 果

连续退火炉内传送钢辊表面生产的结瘤物与钢辊的使用条件有密切关系, 通过热喷涂可以减少



图 8 气体爆燃喷涂炉内辊

Fig.8 Detonation sprayed hearth roll

炉内辊表面的结瘤。镍铬碳化铬涂层适应于温度低于 800 $^{\circ}\text{C}$ 的低、中温区域, 随着温度的提高, 涂层内部会形成氧化铬, 造成涂层脱落。钴基高温合金钴基耐高温合金, 在没有与氧化锰接触时, 使用温度在 850 $^{\circ}\text{C}$, 寿命长达 5 年。但是, 在与氧化锰接触下, 该涂层易与氧化锰发生化学反应, 造成涂层脱落。新开发的 ND-1200 涂层在耐磨性, 耐结瘤

性能方面完全可以达到钴基高温合金的水平,而耐氧化锰反应性却明显高于钴基高温合金,适合于应用在高温区域、存在氧化锰条件下使用。

由于篇幅所限,没有论述热喷涂工艺方法对涂层性能和应用条件的影响。应当指出虽然喷涂同样材料,不同的喷涂工艺会带来不同的涂层性能和使用效果。

参考文献:

- [1] Tucker R C, Jr, Nitta H. Detonation Gun coating characteristics and applications [C]. Proceeding of ATTAC 88, Osaka, Japan, 1988:85-92.
- [2] Harold H.Fukubayashi, Present Furnace and Pot roll Coatings and Future Development [C]. ITSC 2004, Osaka, Japan,2004:23-29.
- [3] Hwang S Y, Seong B G. Characterization of build-up resistant plasma spray coatings for hearth rolls, Thermal spraying current status and future trends [C]. 14th international thermal spray conference, Kobe, Japan. 1995:59-63.
- [4] Yang Gao, Hnitta, R.C.Tucker,Jr. Effect of manganese oxides on the durability of a cobalt based coating on furnace roll in continuous annealing lines, Thermal spraying current status and future trends [C]. 14th international thermal spray conference, Kobe, Japan. 1995:53-57.
- [5] Gill B J, Buckmann H U, Neuhausen R. Present at the 4th surface conference on surface technology [C]. Berlin, Germany, 1987:102-109.
- [注] Y Gao. Reaction of ZrO_2 -CaO- $ZrSiO_4$ and ZrO_2 - Y_2O_3 - $ZrSiO_4$ detonation thermal sprayed coating with manganese oxide at 1273K, Surface and Coating Technology, SCT-10375 (投稿中).

作者地址: 大连市大连海事大学 116026
金属工艺研究所 E-mail: gaoyang@mail.dlptt.ln.cn
Tel: (0411)84726895, 82037470; 13500772351
~~~~~  
(上接第 41 页)

虽然 TiC 改性层比较坚硬可以明显提高试样的显微硬度,但其耐磨损性能较差。为了弥补 TiN 改性层在显微硬度上的不足,完全可以通过增加注入脉冲宽度来解决。由表 2 可见,注入脉宽为 45  $\mu$ s 的试样 4 的显微硬度已与试样 5 相差无几,并且摩

擦磨损性能远远优于试样 5。

### 3 结 论

通过对试样显微硬度和摩擦磨损性能的测量,对比分析了 PIID 过程中不同注入时间、注入脉宽和工作气体等工艺参数对改性层性能的影响,得出以下结论:

- (1) 经 PIID 处理后的 GCr15 试样,表面显微硬度和耐磨性都明显提高,其中显微硬度最多提高了约 50 %,表面摩擦因数由 0.8 左右降为 0.1~0.3 之间。
- (2) 注入时间越长,显微硬值越高。但过长的注入时间并不能使试样的摩擦磨损性能得到更明显改善,最佳注入时间应为 2.5 h。
- (3) 增加注入脉宽,试样的显微硬度及摩擦磨损性能均有明显提高,最佳注入脉宽为 45  $\mu$ s。
- (4) 试样在氮等离子体和钛离子中进行 PIID 处理可以得到更好的摩擦磨损性能,而在乙炔等离子体和钛离子中进行 PIID 处理后的改性层具有更高的显微硬度。

### 参考文献:

- [1] 靳九成, 赵佳国. 磨削变质及表面改性 [M]. 长沙: 湖南大学出版社, 1992: 1-20.
- [2] Conrad J R, Radtke J L, Dodd R A et al. Plasma source ion implantation technique for surface modification of material [J]. J.Appl.Phys, 1987, (62): 4591-4594.
- [3] 汤宝寅, 王浪平, 王小峰, 等. 用于材料表面强化处理的第三代多功能 PIII 装置 [J]. 核技术, 2002, 25 (9): 691.
- [4] 张涛, 侯君达, 张荟星. 磁过滤弯管的金属等离子体传输研究 [J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2000, 36(1): 49.
- [5] 汤宝寅, 王松雁, 王晓峰, 等. 9Cr18 轴承钢的金属离子加氮离子复合注入处理新工艺 [J]. 中国表面工程, 2000, (4): 24-27.
- [6] Chu P K, Tang B Y, Cheng Y C et al. Principles and characteristics of a new generation plasma immersion ion implantation [J]. Rev. Sci. Instrum, 1997, 68(4): 1495-1498.

作者地址: 哈尔滨工业大学材料学院 150001  
现代焊接技术国家重点实验室  
Tel: (0451)86418728 E-mail: suntao@hit.edu.cn