

# 金属高温腐蚀

翟金坤 编



北京航空航天大学出版社

# 金属高温腐蚀

翟金坤 编

北京航空航天大学出版社

(京)新登字 166 号

## 内 容 简 介

全书共分五章,第一章介绍各种高温腐蚀环境下腐蚀行为,指出了,提高耐热合金抗蚀性的添加元素会使强度下降的矛盾。第二和第三章是金属和合金的高温氧化,含氧化热力学和动力学两部分。侧重对 Wagner 厚膜氧化理论的分析讨论,指出改善金属抗氧化性能途径。第四章采用与高温氧化比较方法。说明高温硫化的一些现象及影响高温硫化的因素。最后一章热腐蚀分别介绍:含钒化合物、含硫化合物和含  $PbO$  引起的热腐蚀现象以及影响的主要因子,简要的分析不同金属元素对热腐蚀的影响。

本书是大学腐蚀与防护专业的本科生及其有关工程技术人员的主要参考书。

## 金 属 高 温 腐 蚀

JINSHU GAOWEN FUSHI

翟金坤 编

责任编辑 郭维烈

北京航空航天大学出版社出版

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

朝阳科普印刷厂印装

850×1168 1/32 印张:4.75 字数:127千字

1994年6月第一版 1994年6月第一次印刷 印数:2500册

ISBN 7-81012-456-0/TG·001 定价:5.30元

## 编者的话

由于航空航天、能源、石化等工业迅速发展,要求材料能适应更高的温度环境,于是材料的高温腐蚀愈加严重,成为影响上述工业发展的关键问题之一。因而,国内外学者和工程技术人员日益重视,迫切需要搞清楚高温腐蚀的一些基本理论,加强高温腐蚀的研究,推动工业进步。

本书是在大学本科生讲稿的基础上,结合教学过程中的体会,进行了修改和补充,力争将高温腐蚀的基本理论阐明清楚。但是,由于高温学科实验性很强。有些理论,只能根据自身的实验数据形成的不同观点作介绍,便于使读者了解到这些观点的形成发展过程,有助于推动高温腐蚀的研究工作。

本书以腐蚀与防护专业的大学生和该领域内专业工程技术人员为对象,他们都具备了一定的物理化学和金属物理知识。为此,在介绍金属高温氧化理论时,主要是应用这些热力学知识去解决高温氧化问题。编者期望通过掌握本书内容,能使读者学会应用高温腐蚀的基本理论,能提高解决实际问题的能力。

由于编者水平限制,文中不妥之处,请专业、同行们批评指正。

北京航空航天大学 翟金坤

1993. 6. 9

# 目 录

## 第一章 高温腐蚀简述和耐热合金的构成

- 一、各种高温腐蚀环境下的腐蚀行为及分类 ..... (1)
- 二、耐热合金的组成 ..... (9)

## 第二章 高温氧化

- 一、金属/气体反应热力学 ..... (20)
- 二、金属的高温氧化 ..... (33)

## 第三章 合金的高温氧化

- 一、通过合金化改善抗氧化性能 ..... (65)
- 二、保护性氧化膜的形成 ..... (70)
- 三、保护性氧化膜的破坏与再生 ..... (88)
- 四、合金的高温氧化行为 ..... (91)
- 五、影响金属高温氧化行为的因素 ..... (97)
- 六、抗氧化保护层 ..... (102)

## 第四章 金属、合金的高温硫化

- 一、金属、合金的高温硫化和高温氧化的比较 ..... (104)
- 二、合金的高温硫化行为 ..... (108)

## 第五章 热腐蚀

一、钒的侵蚀 .....	(115)
二、由硫引起的侵蚀 .....	(124)
三、由金属氧化物引起的高温腐蚀 .....	(138)
四、合金的热腐蚀行为 .....	(142)
<b>主要参考资料</b> .....	(146)

# 第一章 高温腐蚀简述和耐热合金的构成

## 一、各种高温腐蚀环境下的腐蚀行为及分类

在实际高温使用环境下,金属材料的行为是非常复杂的,如燃气涡轮、锅炉、各类发动机以及垃圾燃烧冷却炉等各种高温机器在各种燃气中使用。燃气是由氧气( $O_2$ )、氮气( $N_2$ )、一氧化碳(CO)、二氧化碳( $CO_2$ )、水蒸气( $H_2O$ )、二氧化硫( $SO_2$ )、卤化物等成分组成,这要比在单纯的空气或氧气中氧化环境下的腐蚀要严重得多。如果在环境中再有低熔点的燃料灰分〔五氧化二钒( $V_2O_5$ )、硫酸钠( $Na_2SO_4$ )、氧化铅( $PbO$ )等〕附着在金属表面,那么表面上形成的保护性氧化膜很快破坏,腐蚀速度明显地加快。

另一方面在石油精炼、石化以及煤的液化和汽化等高温装置内含有氢( $H_2$ )、 $H_2O$ 、CO、 $CO_2$ 、硫化氢( $H_2S$ )等低氧压复杂气氛下的腐蚀,从而引起硫化、渗碳、脱碳、氢蚀等形式的腐蚀。

表 1-1 汇总了各类高温机器或工艺过程含有腐蚀成分及由此而引起的典型的腐蚀现象。

表 1-1 高温腐蚀环境与腐蚀现象

机器或工艺	腐蚀环境	腐蚀现象	使用的主要材料、表面处理
燃气涡轮 航空发动 机叶片	金属温度 $\sim 1300K$ , 燃烧气氛中含有 $O_2$ 、CO、 $H_2O$ 、 $SO_2$ 等成分、硫酸钠溶渣附着,有离心力、热应力等负荷。	在复杂气氛下高温氧化、高温硫化、磨蚀等。	镍基耐热合金。铬、硅等金属覆盖层。

续表 1-1

机器或工艺	腐蚀环境	腐蚀现象	使用的主要材料、表面处理。
发电机叶片	金属温度 $\sim 1050\text{K}$ , 燃烧气氛, 钒的化合物、硫酸钠溶渣附着, 离心力、热应力等负荷。	在复杂气氛下高温氧化, 高温硫化, 钒的浸蚀、磨蚀等。	镍基耐热合金。铬、铝等金属覆盖层。
蒸汽涡轮叶片	高温高压水蒸汽( $\text{H}_2\text{O}$ ) $\sim 840\text{K}$ , $24.6\text{MPa}$ 。	高温高压水引起的氧化; 磨蚀。	铁素体系的不锈钢。
锅炉过热器管(火焰侧面)	金属温度 $\sim 880\text{K}$ , 燃气在锅炉内局部处是还原气氛, 有钒的化合物, 硫酸钠溶渣附着(煤燃烧时常是铁、钾的化合物)。	在复杂气氛中高温氧化, 高温硫化, 钒的浸蚀, 渗碳、磨蚀等。	铬-钼钢, 奥氏体不锈钢。
过热器管(蒸汽侧面), 空气预热器管	蒸汽温度 $\sim 840\text{K}$ , 压力 $\sim 25\text{MPa}$ , 温度 $470\text{K}$ 以下, 硫酸凝缩。	水蒸汽气化, 硫酸露点腐蚀。	低合金钢。
汽车排气用的热反应器	温度 $\sim 1370\text{K}$ ; 燃气(铅、磷、硫、氯、溴等化合物); 冷热交变、振动。	复杂气氛下高温氧化, 氧化铅的存在加速腐蚀。	奥氏体和铁素体不锈钢, 表面覆盖铬铝等金属。
触煤转换	温度 $\sim 1120\text{K}$ 。	复杂气氛分下高温氧化。	奥氏体和铁素体不锈钢。
燃烧垃圾炉, 锅炉过热器管	燃烧室温度 $1020 \sim 1220\text{K}$ , 燃气(少量二氧化硫、硫酸、氯气明显增多, 局部处具有还原气氛)。	复杂气氛下高温氧化, 由于盐酸气、氯气会加速氧化, 由碱融盐引起的热腐蚀、磨蚀等。	铬、钼钢表面覆盖铬金属。
石油精炼 石油化学 原油蒸馏	温度 $570 \sim 720\text{K}$ ; 常压或减压、气氛是硫化氢、盐酸等成分。	硫化。	铬-钼钢, 熔盐镀铝。
接触改性	温度 $690 \sim 850\text{K}$ , 压力 $1.5 \sim 5\text{MPa}$ , 氢气及碳化氢的气氛。	氢蚀。	钼钢, 铬-钼钢。



续表 1-1

机器或工艺	腐蚀环境	腐蚀现象	使用的主要材料、表面处理。
接触分解	温度 720~820K, 常压, 存在着流动催化剂。	硫化, 由催化剂引起的磨损腐蚀。	铬-钼钢, 不锈钢。
加水脱硫	温度 470~770K, 压力 3.5~20MPa, 气氛为氢气、硫化氢、碳化氢。	硫化, 氢蚀。	铬-钼钢, 不锈钢, 表面覆盖铝、铬等金属。
乙烯制造	温度 970~1170K, 压力 0.2~0.5MPa, 气氛为氢, 水蒸汽、乙烯及碳化氢。	氧化、增碳。	HK40, Incoloy800。
原子能炉用热交换器			
轻水冷却	温度 530~570K, 水及水蒸汽。	由高温水引起的应力腐蚀。	奥氏体不锈钢, 镍基合金。
液态金属冷却	温度 670~970K, 液态钠。	脱碳, 碱腐蚀。	奥氏体不锈钢。
氦冷却	温度 1020~1270K, 不纯氦。	内氧化, 脱碳。	铁-镍不耐热合金、镍基耐热合金。
煤液化, 汽化	液化温度~720K, 汽化温度~1300K, 气氛为氢、水蒸汽、一氧化碳、硫化氢、固体微粒。	高温硫化, 磨蚀等。	铬-钼钢, 不锈钢。
MHD 发电 (磁流体)	气体温度 2000~3000K 燃烧等离子气。	高温氧化, 磨蚀。	镍-铬-铁系耐热合金。
热处理炉 (渗碳、氮化炉盐炉等)		渗碳, 氮化损伤, 熔盐腐蚀。	耐热铸件。

由表 1-1 可知各种高温腐蚀环境下的腐蚀行为非常复杂, 涉及面很宽。为便于研究和更好的识认高温腐蚀行为, 将腐蚀行为分为三

大类,第一类指在高温干燥的气体分子环境中进行,是金属材料与环境气体在界面化学反应的直接结果,被称为“高温气体腐蚀”。“干腐蚀”、“化学腐蚀”、高温氧化、硫化、混合气氛下腐蚀属于这一类。这类腐蚀的特点是腐蚀产物的性质和结构控制腐蚀过程。第二类是液态介质对固态金属材料的高温腐蚀,被称为“高温液体腐蚀”。通常是指燃气腐蚀、热腐蚀,在这类腐蚀中既有化学腐蚀,也有电化学腐蚀,既在界面反应,又有液态物质对固态表面的溶解。第三类指金属材料在含有腐蚀性的固态颗粒状质点的冲刷下发生的高温腐蚀,被称为“高温固态物质腐蚀”。这类腐蚀既有固态灰分与盐颗粒对金属材料的腐蚀,又有这些颗粒对金属表面的机械磨损,至今常被人们称为“磨蚀”或“冲蚀”。实际上高温腐蚀过程经常是上述类型的混合。

在高温机器中使用的金属材料必须满足高温强度和耐高温腐蚀的要求,但是在腐蚀不太严重的环境下,由高温强度决定其使用温度极限比由耐高温腐蚀决定其使用极限温度更低,所以高温强度就成为更重要的材料特性。反之如在含硫和卤化物的燃气中,这是一种加剧氧化的环境,这样耐高温腐蚀就成为材料更重要的特性。

在严重的腐蚀环境下,金属材料的耐高温腐蚀性能主要通过添加铬、铝以及硅等金属元素加以实现,例如铁-铬合金中铬与氧的亲合力大,会发生选择性氧化。但铬添加量少时,氧化膜内层形成尖晶石型氧化物 $[\text{Fe}(\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4]$ ,由于膜内存在这种尖晶石,氧化性能有一定地改善。如果添加的铬量超过 20%,就能形成完整的三氧化二铬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )膜,这种氧化膜显示出优异的抗氧化性能,同时具有较好的抗硫化性能。另一方面,形成完整的三氧化二铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )膜,其抗氧化性能优于完整的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜,但在熔盐附着的高温环境下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜不及  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜。

表 1-2,1-3,1-4 及图 1-1、1-2 分别表明各种金属和合金,在空气中或卤化物的高温腐蚀环境下,金属材料使用的最高温度极限。

表 1-2 各种不锈钢在大气中最高使用温度推荐值

AISI 标准	断续使用温度 [K]	连续使用温度 [K]	AISI 标准	断续使用温度 [K]	连续使用温度 [K]
201	1120	1090	321	1200	1145
202	1120	1090	347	1200	1145
301	1175	1115	410	1090	980
302	1200	1145	416	1035	950
304	1200	1145	420	1010	895
308	1255	1200	440	1090	1035
309	1370	1255	405	1090	980
310	1425	1310	430	1145	1090
316	1200	1145	442	1310	1255
317	1200	1145	446	1450	1370

表 1-3 大气中各种合金的耐用温度

合 金	组成 (%)	耐用温度 (K)	合 金	组成 (%)	耐用温度 (K)
1010 钢	Fe-0.10C	755	Hastelloy B		1035
502 钢	5Cr-0.5Mo	895	Haselloy C		1420
合金钢	7Cr-0.3Mo	920	HW	15Cr-60Ni-余 Fe	1395
	9Cr-1.0Mo	950	HT	15Cr-66Ni-余 Fe	1420
N-155	超级铁基合金	1310	HX	17Cr-66Ni-余 Fe	1420
S-816	超级钴基合金	1255	Cr-Ni 合金	19~20Cr, 77~79Ni	1420
M-252	超级镍基合金	1255	Fe-Cr-Al 合金	5~6.5Cr, 0.6~0.8Al	1070
Hastelloy x	超级镍基合金	1475		6.5~8.5Cr, 1.2~2.0Al	1170
HS-21	超级钴基合金	1420		12~15Cr, 2.5~3.0Al	1170~1270
Cr		1170		18~20Cr, 3~4Al	1470
Ni		1060		20~22Cr, 3~5Al	1520~1570
Cu		725		20Cr, 5Al, 1.5~3Co	1420~1570
黄铜	70Cu-30Zn	975		30Cr, 5Al	~1620

表 1-4 在干燥的氯和氯化氢中金属耐用温度

金属	长时间连续使用温度(K)		金属	长时间连续使用温度(K)	
	干燥氯气	干燥氯化氢		干燥氯气	干燥氯化氢
Ni	810	785	Monel	670	505
Inconel	810	755	Pt	535	1475
Hastelloy B	810	730	Au	—	1145
Hastelloy C	785	730	Ag	—	505
Hastelloy A	755	700	Mg	700	—
Hastelloy D	475	700	Chromel A	700	—
18-8Mo 不锈钢	615	680	2SA1	395	—
18-8 不锈钢	590	770	耐蚀高镍铸铁 I	—	535
Cu	475	365	Durichlor	—	450
碳钢	475	535	耐热高硅铸铁	—	450
铸铁	450	475			

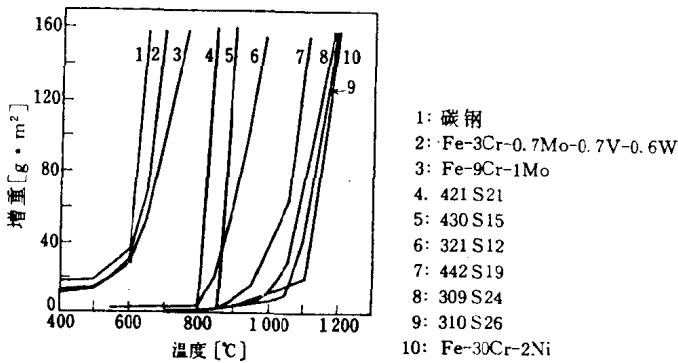


图 1-1 各种合金在城市燃气中氧化增重, 过剩空气率 50%, 6 小时 × 7 次交替氧化增重

金属材料的高温腐蚀行为不仅仅是与上述的化学环境有关, 而且也与热环境、力学条件有关。例如随着装置的起动灭火引起冷热交

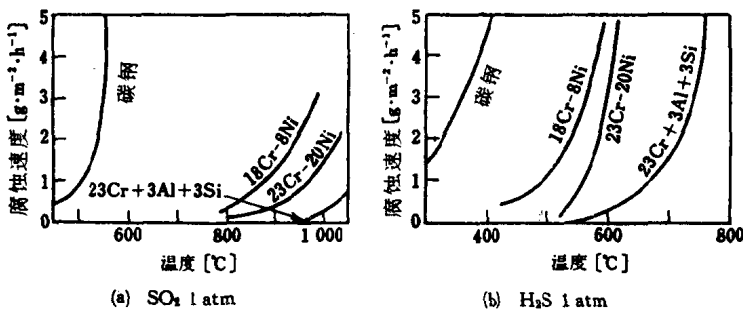


图 1-2 各种不锈钢在 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 气氛中的腐蚀速度

变,引起的温度波动会明显地加速高温腐蚀,这是由于金属与其表面形成的氧化膜之间热膨胀系数不同产生应力,使形成的保护性氧化膜破坏。另外有些装置旋转部件引起离心力或振动引起的交变应力等,使该部件经常处于应力状态下发生高温腐蚀,当应力超过某个临界值,保护性氧化膜破坏,导致氧化加剧。表 1-5 是目前对应最好的高温强度和耐高温腐蚀要求的燃气涡轮叶片所设想的化学环境、热环境和力学环境。

表 1-5 燃气涡轮叶片设想的工作环境

工作环境		现象
化学环境 过剩空气率 燃料中杂质(硫) 压力 流速	~12% 一般为 0.01% 允许量 0.03% ~2.5MPa ~600m·s <sup>-1</sup>	高温氧化,高温 硫化(全部局 部);合金组分 变化,表面粗糙
热环境 燃气温度 金属温度 局部温度梯度 温度变化	~1670K ~1320K ~200K·mm <sup>-1</sup> ~100K·s <sup>-1</sup>	扩散 组织变化 发生机械应力

续表 1-5

工作环境		现象
力学环境 离心力 位置、时间应力梯度 气流速度、混有夹杂物	-170MPa(1N·m <sup>2</sup> ) ±30MPa ~600m·s <sup>-1</sup>	交变应力;覆盖层开裂与基体分离;磨蚀

另一方面,清楚地看到高温腐蚀环境对金属材料的高温机械性能有相当的影响,把在真空和在空气中两种不同环境下镍合金的蠕变断裂寿命加以比较,可以看出:在高应力短时间范围内,在真空中比在空气中蠕变性能要好些,而在低应力长时间范围内恰好相反,如图 1-3 同时在燃气中进行蠕变试验,由于气氛中硫浸入晶粒边界,使用

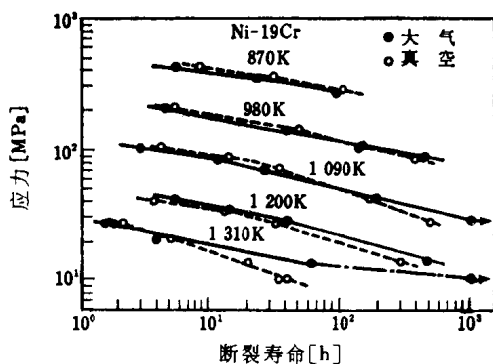


图 1-3 在大气和真空中的断裂寿命

寿命缩短,即蠕变性能下降。因而在高温燃气中根据不同合金的力学机械性能变化程度的差异,了解合金的高温腐蚀性能,从而选择更合适的金属材料。

综上所述,金属材料的实际高温腐蚀环境非常复杂,本课程不可能将所有领域都包含在内,主要介绍金属的高温氧化、高温硫化、混合气氛下腐蚀及热腐蚀等基本理论。

## 二、耐热合金的组成

### 2.1 基体金属

表 1-1 列举了各种高温机器中使用的材料,这些材料具有优异的高温强度和耐高温腐蚀性能。例如为了提高航空喷气发动机和发电用的燃气涡轮的输出功率,必须要提高工作温度,这就要求制造涡轮叶片和涡轮盘的材料具有较高的高温强度和耐高温腐蚀性能。图 1-4 汇集了随着科技发展所出现各种耐热合金,它们的使用温度不断提高。由图可知从 40 年代的铁基合金发展到 70 年代的镍基或钴基合金,使用温度提高了 300℃,到 90 年代耐热合金已朝定向和单晶结构方向发展,使用温度相对于 70 年代又提高了近 150℃。如果叶片采用冷却和隔热层,材料的使用温度还可以进一步提高。

此外特殊的腐蚀环境,例如在高温燃气炉内处在低氧压环境,而在灰分烧结炉内含有卤化物等气氛,这样会形成各自不同的腐蚀形貌,因而应当针对不同的环境研制与选择材料。

为了组成最优的高温强度和耐高温腐蚀,选择作为基体金属应当考虑各种因素,因而能够使用的金属元素是有限的。

首先考虑金属高温强度的主要因素是金属熔点,这样把锌(Zn)(692K)、镁(Mg)(923K)、铝(Al)(933K),铜(Cu)(1356K)等低熔点金属排除在外,其次是银(Ag)(1234K)、金(Au)(1336K)等熔点依然不高,同时这些金属价格高,也不能作为耐热合金的基础。一般规定金属熔点在 1500K 以上才有可能作为耐热合金的基础。对于铂(Pt)(2042K)、钯(Pd)(1825K)、铑(Rh)(2239K)等白金元素,虽然它们的熔点均超过 1500K,但它们的储存量少,密度大,而且在氧化气氛中蒸汽压高,因而这些金属同样不能作为耐热合金的基础。仅从上述分析,根据元素周期表看出能够作为耐热合金基础大致是 IVa 族到

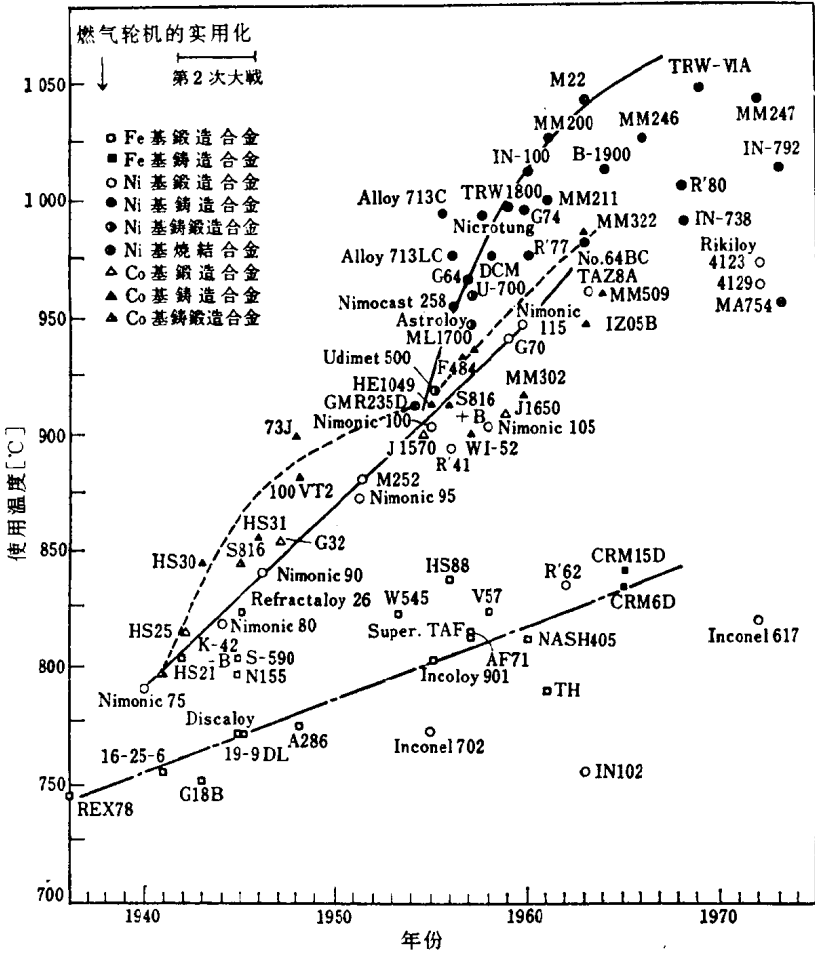


图 1-4 耐热合金使用温度的变化(使用温度指在应力 147MPa 作用下引起的蠕变断裂温度)

VIII a 族见图 1-5。

将 IV a 族到 VIII a 族的这些金属,根据氧的固溶度的大小又可分为



族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
周期	Ia 碱金属	IIa 碱土金属	IIIB 过渡金属	IVa V VI VIIa	Va V VI VIIa	VIIa VIII VIII VIII	VIII VIII VIII	VIII VIII VIII	VIII VIII VIII	VIII VIII VIII	IB IIB IIIB IVB VB VIB VIIb VIIIB VIIIB	IB IIB IIIB IVB VB VIB VIIb VIIIB VIIIB	IB IIB IIIB IVB VB VIB VIIb VIIIB VIIIB	IVb Vb Vb Vb Vb Vb Vb Vb Vb	Vb Vb Vb Vb Vb Vb Vb Vb Vb	VIB VIIb VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB	VIIb VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB	VIIb VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB	VIIb VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB VIIIB
1	1 H 1.008																	2 He 4.0026	
2	3 Li 6.94	4 Be 9.0122																10 Ne 20.17	
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305																18 Ar 39.94	
4	19 K 39.098	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.9	23 V 50.941	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.84	27 Co 58.933	28 Ni 58.70	29 Cu 63.54	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.5	33 As 74.922	34 Se 78.9	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	
5	37 Rb 85.467	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.22	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.0	45 Rh 102.90	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.6	51 Sb 121.7	52 Te 127.6	53 I 126.90	54 Xe 131.30	
6	55 Cs 132.90	56 Ba 137.3	57-71 La 178.4	72 Hf 178.4	73 Ta 180.95	74 W 183.8	75 Re 186.21	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.0	79 Au 196.97	80 Hg 200.5	81 Tl 204.3	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)	
7	87 Fr (223)	88 Ra 226.02	89-103 Ac																

金属元素 ← → 非金属元素

过渡元素

图 1-5 从元素周期表中有可能作为耐热合金基体  
几种元素均是过渡族元素