

# 高温腐蚀

## 及耐高温腐蚀材料

朱日彰 何业东 齐慧滨 编著

上海科学技术出版社

责任编辑 任 侃 黄小琴

高温腐蚀及耐高温腐蚀材料

朱日彰 何业东 齐慧滨 编著

上海科学技术出版社出版、发行

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所经销 商务印书馆上海印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 23 字数 537,000

1995 年 8 月第 1 版 1995 年 8 月第 1 次印刷

印数 1—2,500

ISBN 7-5323-3304-5/TG·102

定价: 22.90 元

## 内 容 提 要

本书是高温腐蚀科学领域的一本专著。全书共分十二章：前五章着重介绍了金属高温腐蚀的基础理论及其主要研究方法；第六~八章阐述了金属材料的高温氧化机理；第九~十章介绍了工程中经常遇到的包括热腐蚀在内的金属材料在混合气氛中的腐蚀及防护问题；第十一~十二章简要地介绍了耐高温腐蚀材料及涂层。内容新颖，理论联系实际，在一定程度上填补了国内高温腐蚀科技图书的空白。

本书可供高等院校腐蚀专业的本科生和研究生作教科书用；亦可供科研、生产、设计单位的有关科技人员作为实践中常用的参考书。

# 前 言

第二次世界大战以来,随着航空、宇航、能源、石油化工等工业的蓬勃发展,高温腐蚀研究及耐高温腐蚀材料也相应地获得了飞跃发展。高温腐蚀是指金属材料在高温下与环境介质中的气相组分或凝聚相物质发生的化学或电化学反应而导致的破坏过程,也称高温氧化。

高温腐蚀所涉及的领域十分宽广,影响的因素很多,以及由于高温、高压或低压,环境十分苛刻复杂,许多近代物理-化学研究方法难于实现直接观察与测量。因此,实践工程的需要与高温腐蚀的研究远不相称,对它的实质的探索与认识还很不够。尽管如此,国内外的广大科技工作者,对高温腐蚀进行了大量的研究,发表了许多学术论文,也解决了一些工程实际中的高温腐蚀问题,推动了有关工业的蓬勃发展。可以认为,经过广大高温腐蚀科技工作者的共同努力,在腐蚀学科中,高温腐蚀已发展成为一门独立的分支学科。

20世纪60年代在国外相继出版了三本有关金属高温氧化方面的书籍,它们基本上反映了前人对高温氧化研究方面的成果,是十分有益的。80年代Kofstad教授经过补充、修订再版了他的著作,并更名为高温腐蚀。国内迄今为止尚无一本编著的有关高温腐蚀方面的书籍问世,为此,我们结合自己的工作,根据我校多年来讲授高温腐蚀课程的实践,编写了这本《高温腐蚀及耐高温腐蚀材料》。

本书共十二章,前五章着重介绍了金属高温腐蚀的基础理论,这些理论既是高温腐蚀理论研究的对象,也是对高温腐蚀进行理论研究的基础,其中也含有高温腐蚀的主要研究方法;第六~八章阐述了金属材料高温氧化机理;第九~十章介绍了工程中遇到的包括热腐蚀在内的金属材料在混合气氛中的腐蚀及防护问题,应当说这部分问题比较复杂,目前尚难以形成理论;第十一~十二章简要地介绍了高温耐腐蚀材料和耐蚀涂层问题,增加这一部分,以构成本书的完整性。

本书作者查阅了大量的有关最新文献,深入地进行了讨论,以企对读者有所裨益。但囿于篇幅,许多问题难以进一步详述,好在每章之后都附有相关的参考文献可供读者查阅,使作者稍感宽慰。

作者在编写此书过程中,深感责任之重,书中内容有不妥之处,尚希广大读者给予批评、指正。

朱日彰  
1993仲夏于北京

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
§1.1 引言 .....	1
§1.2 高温腐蚀学科发展的概况与展望 .....	1
§1.3 本书的主要内容 .....	4
参考文献 .....	4
<b>第二章 高温腐蚀实验方法</b> .....	<b>6</b>
§2.1 引言 .....	6
§2.2 样品的制备 .....	6
2.2.1 金属材料的纯度 .....	6
2.2.2 样品的形状及尺寸 .....	8
2.2.3 表面处理 .....	9
§2.3 反应气体 .....	10
§2.4 反应速度和动力学的测量方法 .....	12
2.4.1 重量法 .....	12
2.4.2 容量法 .....	15
2.4.3 压力法 .....	15
2.4.4 其他方法 .....	16
2.4.5 工业氧化实验 .....	16
§2.5 加热设备及其系统和温度测量 .....	18
§2.6 腐蚀产物的观察与分析 .....	18
§2.7 反应速度方程 .....	19
2.7.1 对数速度方程 .....	20
2.7.2 抛物线速度方程 .....	20
2.7.3 直线速度方程 .....	20
2.7.4 简单速度方程的组合 .....	21
2.7.5 反应速度数据的作图与分析 .....	22
参考文献 .....	23
<b>第三章 高温腐蚀热力学</b> .....	<b>25</b>
§3.1 热力学基本原理 .....	25
§3.2 金属在单一气体中腐蚀的热力学 .....	27
§3.3 氧化物固相的稳定性 .....	33
3.3.1 氧化物的熔点 .....	33

3.3.2	氧化物的挥发性	34
3.3.3	挥发性物质热力学平衡图	34
§3.4	单元气体与金属及合金的相平衡	39
§3.5	金属在混合气氛中的优势区相图	41
	参考文献	46
<b>第四章</b>	<b>氧化物的结构与缺陷</b>	<b>48</b>
§4.1	金属氧化物的晶体结构	48
§4.2	氧化物中的缺陷	54
4.2.1	点缺陷的表示符号	54
4.2.2	氧化物中的点缺陷类型	55
§4.3	点缺陷平衡的热力学	56
§4.4	氧化物中的缺陷平衡	58
4.4.1	化学计量氧化物中的缺陷平衡	58
4.4.2	非化学计量氧化物中的缺陷平衡	59
§4.5	掺杂离子对氧化物中缺陷平衡的影响	63
4.5.1	化学计量氧化物	63
4.5.2	非化学计量氧化物	64
§4.6	缺陷平衡的能带理论	66
§4.7	缺陷簇、扩展缺陷和无限自适应结构	70
4.7.1	缺陷簇	70
4.7.2	扩展缺陷: 剪切结构	72
4.7.3	无限自适应结构	72
	参考文献	72
<b>第五章</b>	<b>与缺陷相关的氧化物的性质</b>	<b>74</b>
§5.1	氧化物中的扩散	74
5.1.1	有关扩散的基本概念	74
5.1.2	扩散的微观机制	75
5.1.3	晶体扩散的原子描述	76
5.1.4	在化学位梯度下的扩散	79
5.1.5	电场对扩散的影响	79
5.1.6	短路扩散	80
§5.2	氧化物的电导率	81
§5.3	氧化物的烧结	83
§5.4	扩散控制的氧化物蠕变	84
§5.5	典型氧化物与缺陷相关的性质	86
5.5.1	钴的氧化物	86
5.5.2	镍的氧化物	88
5.5.3	铁的氧化物	89
5.5.4	铬的氧化物	91

5.5.5 铝的氧化物	93
5.5.6 硅的氧化物	94
参考文献	94
<b>第六章 金属氧化机理</b>	<b>99</b>
§6.1 初期氧化机理	99
6.1.1 氧在金属表面的吸附	100
6.1.2 三维氧化物的生核与成长	101
6.1.3 薄氧化膜的生长	103
6.1.4 薄氧化膜生长机理	105
§6.2 Wagner 氧化理论	109
6.2.1 Wagner氧化理论的前提	110
6.2.2 抛物线速度常数的推导	111
6.2.3 抛物线速度常数与氧化物生长诸因素的关系	112
6.2.4 离子导电为主的氧化膜	115
§6.3 抛物线氧化动力学规律的电化学模型	116
§6.4 电场和电流对抛物线氧化的影响	117
§6.5 多维缺陷对氧化动力学的影响	119
6.5.1 氧化膜中的短路扩散	119
6.5.2 氧化膜中孔洞、孔隙和微观通道的形成	122
6.5.3 氧化膜上反应产物的非平面生长	125
§6.6 氧化膜中的应力与松弛	126
§6.7 线性氧化理论	130
6.7.1 受金属氧化膜界面过程控制的线性氧化规律	130
6.7.2 氧化膜/气相界面过程控制的线性氧化规律	131
§6.8 抛物线-直线氧化	133
参考文献	135
<b>第七章 纯金属的氧化</b>	<b>139</b>
§7.1 生成单层氧化物膜	139
7.1.1 形成 p 型氧化物膜的金属氧化	139
7.1.2 形成 n 型氧化物膜的金属氧化	140
7.1.3 形成离子导体氧化物膜的金属氧化	140
7.1.4 受氧分子扩散控制的氧化	141
§7.2 生成多层氧化物膜	142
7.2.1 多层氧化物膜的生长模型	142
7.2.2 钴的氧化	144
7.2.3 铜的氧化	146
7.2.4 缺陷结构分层的氧化物膜	147
§7.3 氧在金属中的溶解	149
7.3.1 氧在金属中溶解的性质	149



7.3.2	氧在金属中溶解的同时金属氧化成膜的理论模型 .....	150
7.3.3	ⅣB族和ⅤB族金属的氧化 .....	151
§7.4	伴随着蒸发过程的金属氧化 .....	152
7.4.1	影响氧化物蒸发的因素 .....	153
7.4.2	铬的氧化 .....	153
7.4.3	钨和钼的氧化 .....	155
7.4.4	铂族金属的氧化 .....	156
7.4.5	硅在低氧压环境中的氧化 .....	156
§7.5	形成液态氧化物的金属氧化 .....	157
	参考文献 .....	157
<b>第八章 合金的氧化 .....</b>		<b>160</b>
§8.1	合金的内氧化 .....	160
8.1.1	内氧化的热力学条件 .....	160
8.1.2	内氧化动力学 .....	161
8.1.3	内氧化向外氧化的转变 .....	167
§8.2	合金的外氧化 .....	168
8.2.1	合金的初期氧化和过渡态氧化 .....	169
8.2.2	合金组分的同时氧化 .....	169
§8.3	合金选择氧化 .....	175
8.3.1	二元合金选择氧化的一般规律 .....	175
8.3.2	含贵金属的二元合金的选择氧化 .....	176
8.3.3	非贵金属的二元合金的选择氧化 .....	178
8.3.4	三元合金的选择氧化 .....	179
§8.4	掺杂对选择性氧化动力学的影响 .....	182
8.4.1	离子导体氧化物中的掺杂作用 .....	182
8.4.2	n型半导体氧化物中的掺杂作用 .....	183
8.4.3	p型半导体氧化物中的掺杂作用 .....	184
§8.5	多元合金的氧化 .....	184
§8.6	合金的保护性氧化膜 .....	186
8.6.1	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 氧化膜的性质及生长机制 .....	187
8.6.2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 氧化膜的生长机制 .....	189
8.6.3	活性元素效应(REE) .....	190
	参考文献 .....	193
<b>第九章 金属在混合气氛中的腐蚀 .....</b>		<b>197</b>
§9.1	引言 .....	197
§9.2	金属-硫反应 .....	198
9.2.1	Fe-Cr、Co-Cr和Ni-Cr二元合金的硫化 .....	199
9.2.2	预硫化对氧化行为的影响 .....	202
§9.3	金属和合金在SO <sub>2</sub> 和SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> 混合气氛中的腐蚀 .....	203



9.3.1 热力学研究 .....	203
9.3.2 动力学研究 .....	206
9.3.3 纯金属与 $\text{SO}_2$ 和 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 混合气体的反应 .....	209
9.3.4 合金在 $\text{SO}_2$ 及 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 中的高温腐蚀行为 .....	217
9.3.5 预氧化层对金属及合金在含硫气体中反应行为的作用 .....	218
<b>§9.4 金属和合金在其他混合气氛中的腐蚀 .....</b>	<b>220</b>
9.4.1 含碳气体中的腐蚀 .....	221
9.4.2 在低氧势复杂混合气氛中的腐蚀 .....	229
<b>参考文献 .....</b>	<b>232</b>
<b>第十章 金属材料的热腐蚀 .....</b>	<b>238</b>
<b>§10.1 引言 .....</b>	<b>238</b>
10.1.1 现象、定义和特征 .....	238
10.1.2 热腐蚀研究发展概况 .....	240
<b>§10.2 热腐蚀热力学 .....</b>	<b>241</b>
10.2.1 热腐蚀过程中熔盐的形成与沉积 .....	241
10.2.2 相稳定图 .....	242
10.2.3 氧化物在熔盐中的溶解度 .....	245
<b>§10.3 热腐蚀机理 .....</b>	<b>248</b>
10.3.1 硫化-氧化模型 .....	249
10.3.2 酸-碱熔融机理模型 .....	250
10.3.3 热腐蚀机理的电化学研究 .....	253
10.3.4 热腐蚀机理的微电池模型 .....	256
10.3.5 低温热腐蚀机理 .....	260
<b>§10.4 高温合金的热腐蚀 .....</b>	<b>262</b>
10.4.1 合金元素对高温合金抗热腐蚀性能的影响 .....	262
10.4.2 高温合金的热腐蚀 .....	263
<b>参考文献 .....</b>	<b>264</b>
<b>第十一章 耐高温腐蚀金属材料 .....</b>	<b>267</b>
<b>§11.1 引言 .....</b>	<b>267</b>
11.1.1 金属材料的高温力学性能 .....	267
11.1.2 高温合金的发展概况 .....	271
<b>§11.2 高温合金的强化理论 .....</b>	<b>273</b>
11.2.1 固溶强化 .....	274
11.2.2 析出相强化 .....	276
11.2.3 晶界强化 .....	280
<b>§11.3 铁基高温合金 .....</b>	<b>283</b>
11.3.1 碳化物强化的铁基高温合金 .....	284
11.3.2 金属间化合物强化的铁基高温合金 .....	292
<b>§11.4 镍基高温合金 .....</b>	<b>296</b>

11.4.1	镍基高温合金的合金化	297
11.4.2	镍基合金的热处理	303
11.4.3	抗氧化镍基合金	306
11.4.4	热强性镍基高温合金	308
<b>§11.5</b>	<b>钴基高温合金</b>	<b>313</b>
11.5.1	钴的基本特性	314
11.5.2	钴基合金的合金化	314
11.5.3	钴基合金的成分及性能	318
<b>§11.6</b>	<b>新型高温材料</b>	<b>321</b>
11.6.1	金属间化合物	321
11.6.2	氧化物弥散强化合金	330
11.6.3	定向和单晶高温合金	332
	参考文献	336
<b>第十二章</b>	<b>高温耐蚀涂层系统及原理</b>	<b>339</b>
<b>§12.1</b>	<b>引言</b>	<b>339</b>
<b>§12.2</b>	<b>涂层系统原理</b>	<b>340</b>
12.2.1	涂层系统分析	340
12.2.2	涂层性能的限制因素	341
<b>§12.3</b>	<b>高温涂层的基本类型</b>	<b>343</b>
12.3.1	扩散型涂层	343
12.3.2	覆盖型涂层	348
12.3.3	覆盖、扩散混合型涂层	348
12.3.4	表面结构改性涂层	350
12.3.5	热障涂层	350
	参考文献	351

# 第一章

## 绪论

### § 1.1 引言

实践中,除少数贵金属外,几乎没有一种金属在室温或高温环境工作时是稳定的,它们都在不同程度上遭受腐蚀(氧化),不是在室温水溶液中被腐蚀,就是在高温下被氧化,从而遭致破坏或变质。因此,在金属腐蚀研究中,通常将金属腐蚀分为两大类,即:水溶液腐蚀(湿腐蚀)和高温气体腐蚀(干腐蚀)。本书将要介绍的是后者——高温气体腐蚀或高温氧化。由此不难看出,金属的高温腐蚀是腐蚀科学的重要组成部分,并已发展成为腐蚀科技领域中一支重要的分支学科。

金属高温腐蚀(高温氧化)是指金属在高温下与气氛中的氧、硫、氮、碳等元素发生化学或电化学反应导致金属的变质或破坏过程。以上是指金属的广义氧化;狭义的高温氧化主要是指金属与氧反应形成各类的氧化物。所以,广义的氧化,既包括高温氧化,也包括硫化、氮化、碳化、钎蚀等反应。如果讲高温腐蚀,无疑是指广义的高温氧化。

高温腐蚀的高温是一个相对的概念,因此对不同的金属来讲,高温或低温有不同的含义。对高温腐蚀的高温,文献中尚无统一的确切含义。根据多年来对高温下工作材料的研究,一般认为,对某一种金属来讲,以其熔点的分数来表示温度的高低较为适宜,例如,对纯铁或低碳钢来讲,工作温度为 $0.3\sim 0.4T_{\text{熔点}}$ ( $450^{\circ}\text{C}$ 以上)即可认为是高温,而对纯铝或铝合金来讲 $240^{\circ}\text{C}$ 就算高温了。所以,通常我们讲某一金属的高温腐蚀,其温度概念对不同的金属是不同的。

高温腐蚀课题的研究在现代科学技术和工程的发展中占有重要的地位,特别是对能源、动力、石油化工等工业的发展尤为重要。如在蒸汽轮机开始发展的时代,蒸汽的工作温度只有 $300^{\circ}\text{C}$ 左右,然而今天的工作温度已达 $630\sim 650^{\circ}\text{C}$ ;现代超音速飞机发动机的工作温度已达 $1150^{\circ}\text{C}$ 。这些工作参数的升高都必须解决材料的高温腐蚀问题和高温力学性能问题。代表当代尖端科学技术的航天、核能等工程技术的发展,也都离不开耐高温腐蚀材料的发展。至于现代石油、石油化工、冶金等基础工业的发展更离不开耐高温、高压、高质流的工程材料。由此可见,无论现代高科技的发展,还是基础工业的开发都与抗高温腐蚀和优异高温力学性能的研究息息相关。也正是现代科学技术和工程的发展,促进了高温腐蚀机理的研究和耐高温腐蚀材料和涂层技术的进步。同时,高温腐蚀理论的不完善也促进了现代科技的进步与开发。

### § 1.2 高温腐蚀学科发展的概况与展望

可以认为,从在高温下使用金属材料开始就观察到了金属的高温氧化现象,例如,在很早以前,人们就根据钢的回火颜色来确定其回火温度,据此回火颜色确定的普碳钢的回火

温度是 220~330°C, 此时产生的氧化膜厚度为 4~25 nm。后来 Tammann<sup>[1]</sup> 根据颜色与光干涉效应和氧化物的反射指数来估价氧化膜的厚度, 它们的结果是基本一致的。Langmuir<sup>[2]</sup> 最早研究了纯金属高温氧化动力学, 他是用钨灯丝在低氧压气氛中产生的反应进行研究的, 他发现, 当温度为 800 K 和氧分压为 0.027~6.7 Pa (0.2~50 μm 汞柱) 时反应就十分明显了, 在 900~1200 K 灯丝上就形成了一层氧化膜, 并且按顺序呈现出不同的干涉色, 从浅稻黄色到深蓝色, 而后达暗棕色。当温度上升到 1300 K 时, 出现亮斑点, 最后整个灯丝变为光洁。如果直接加热到 1250 K 或更高, 表面保持光亮。此为作者通过气体动力学理论分析所获得的研究结果。

值得指出的是 Tammann 及其同事们<sup>[3]</sup> 的研究, 1920 年他们发表了铜、硅、铂和铅在含碘的空气中的高温氧化结果。他们认为, 此时, 这些金属的氧化膜按抛物线规律成长, 并根据扩散模型得到:

$$\xi = kt \quad (1-1)$$

考虑到金属氧化物按对数生成的可能性,

$$\xi = K \lg t + \text{常数} \quad (1-2)$$

式中:  $\xi$ ——氧化膜厚度;

$t$ ——氧化时间;

$k$  和  $K$ ——分别为抛物线生长和对数规律生长常数。

Carpenter 等<sup>[4]</sup> 在研究铁的高温氧化时, 观察到铁的氧化物膜的生长是沿着该膜下铁的取向进行的。稍后, Feitknecht<sup>[5]</sup> 发现, CuO 在 Cu<sub>2</sub>O 晶粒上的生长是沿其外延式进行的, 当时观察到的这些现象对研究氧化膜的生长机理具有重要意义。

Pilling 和 Bedworth<sup>[6]</sup> 的研究确定, 在铜和氧化亚铜上涂敷以氧化铜具有双重性, 他们还指出这些金属氧化速率的直线规律:

$$\xi = lt \quad (1-3)$$

式中:  $l$ ——速率常数。

他们特别指出, 在氧化时形成的金属氧化物, 其体积不足以把整个金属表面覆盖住, 那么它们的氧化速率就服从直线规律。这就是著名的 Pilling-Bedworth 规律, 简称 P-B 比。

后来, Evans<sup>[7]</sup> 把氧化的抛物线和直线规律合并起来, 得到了抛物线-直线速率规律:

$$\frac{t}{\xi} = \frac{1}{l} + \frac{\xi}{k} \quad (1-4)$$

1926 年, Dunn<sup>[8]</sup> 认为抛物线速率常数应包括温度因素:

$$k = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1-5)$$

式中:  $A$ ——循环因子;

$Q$ ——活化能;

$R$ ——气体常数;

$T$ ——绝对温度。

Frenkel<sup>[9]</sup> 在研究氧化机理方面有着较大的贡献。他指出, 间隙和空位作为缺陷在氯化银中扩散传输时的重要作用。更早些时候, Tubandt<sup>[10]</sup> 也指出, 在此时只有银是可移动的。由此形成了一对这样的缺陷, 而它们是由于取代一从正常点阵位置的阳离子进入到间隙位置和离开在阴离子周围具有过剩负电荷的晶格空位而形成的;



这就是现在所谓的 Frenkel 缺陷。间隙和空位两者均可在结构内迁移，但是它们的启动因素是不同的，它不必同时迁移，但可以联合起来产生式(1-6)的逆反应而消失。

1930年，Wagner 和 Schottky<sup>[11]</sup>在碱土金属氯化物中确认了类似规律，对 NaCl 来讲，Wagner-Schottky 缺陷可用下列反应式来表示：



为了产生空位而不产生间隙，原子必须在自由表面上或沿位错被取代，由此，当温度足够高时，空位由这些源点迁移到晶体中去。

必须指出 Pfeil<sup>[12]</sup>对铁的氧化的研究工作。虽然类似研究结果在以往的工作中有所报道，但未曾进行过深入的讨论，他观察到当钢氧化时，氧化物可分别成长成几层，并指出，沿氧化膜层截面其成分是不同的。与此同时，他还用氧化前在其表面涂以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和 NiO 粉末作为标记，证明，氧化时铁穿过氧化膜内层向外扩散在外层继续生成氧化膜，这说明，并不像以前认为的那样，只是氧向内扩散。他还指出，在金属和氧化膜之间可能形成孔洞，除非氧化膜具有塑性。Pfeil 证实含铬的钢（如不锈钢）中铬在氧化膜内层富集，他还利用离子扩散和相平衡满意地解释了这一现象。

Smith<sup>[13]</sup>在研究中提出内氧化问题。Fröhlich<sup>[14]</sup>研究了许多合金元素对铜抗氧化性能的影响，指出，凡是在氧化时能形成稳定氧化物的合金元素均可提高其抗氧化能力，由此提出了选择性氧化的概念。后来 Price 和 Thomas<sup>[15]</sup>又发展了这一概念。Portevin 等<sup>[16]</sup>在研究钢的合金化时也发现了上述现象，他在钢中加入少量的铬、铝或硅都能获得由于选择性氧化而提高钢的抗氧化能力的结果。

值得着重介绍的是 Mott<sup>[17]</sup>关于氧化薄膜生长的研究。他指出，对薄膜来讲，空间电荷作用是不能忽视的，这点与 Wagner 厚膜理论是不同的。它呈现反对数规律：

$$\frac{1}{\xi} = A - B \ln t \quad (1-8)$$

和立方规律：

$$\xi^3 = K_3 t \quad (1-9)$$

经过了许多研究者长期的工作，到本世纪 40 年代高温氧化机理已逐步形成，它包括：(1) 氧化膜的形貌、相分布以及其中缺陷的发展；(2) 某些金属与其氧化物生长的外延关系；(3) 变形机理与可避免的破坏间的关系；(4) 热力学自由能的重要作用；(5) 点缺陷的作用；(6) 由 Tammann、Pilling-Bedworth、Wagner、Mott 等的工作提出的综合热力学驱动力、缺陷传输机理和机械破坏过程而产生的氧化膜生长机理等。

1951年，Wagner<sup>[18]</sup>综合他过去的研究工作提出了完整的氧化膜生长的抛物线规律理论。指出，氧化膜的生长是由于在膜中局部平衡条件下离子和电子的独立迁移而形成的，该过程是由于自由能的降低所致。由此可以看出，Wagner 关于金属氧化的研究为其理论奠定了坚实的基础。

以上简要地回顾了金属氧化研究发展的概况。但是，在实践工程中，高温腐蚀的环境是极为复杂的，故 60 年代以来，研究工作者在高温腐蚀理论研究的同时，着重于研究解决一些工程中的实际问题：(1) 合金的氧化问题；(2) 金属在混合的氧化性环境中的高温腐蚀问题；(3) 环境与力学因素协同作用下的高温腐蚀问题；(4) 金属的热腐蚀问题以及 (5) 抗

高温腐蚀的涂层及其高温蜕化问题等。这些研究为解决实际问题提供了极为广泛的基础与可能,同时也推进了高温腐蚀科学技术的发展。

1981年3月,在美国腐蚀工程师协会的支持下,由著名的高温腐蚀专家 Rapp 教授主持召开的高温腐蚀学术会议<sup>[19]</sup>,对高温腐蚀学科的发展起了极为有益的支持和推动作用。在这次会议上,G.C. Wood<sup>[20]</sup>、P. Kofstad<sup>[21]</sup>、T. Homma<sup>[22]</sup>、A. T. Fromhold<sup>[23]</sup>、D. A. Shores<sup>[24]</sup>、H. J. Grabke<sup>[25]</sup>等10多位专家应邀在会议上作了专题报告,系统地总结了该领域的现状与展望。嗣后在1987年于法国召开了有许多国际知名的高温腐蚀专家参加的高温腐蚀科学研讨会(Workshop on High Temperature Corrosion)<sup>[26]</sup>;接着于1989年开始每三年一次的国际高温腐蚀学术会议,迄今已举办了三次。通过这些活动,把高温腐蚀的学科研究推向了一个新的阶段,达到了新的水平。

我国的高温腐蚀科学研究近年来获得了迅猛的发展,无论在理论研究方面,还是在解决实际工程问题方面都取得了相当的成就。中国科学院上海冶金研究所,沈阳金属腐蚀与防护研究所,北京科技大学,航空材料研究所等单位在高温腐蚀的研究方面做了大量的研究工作,取得了一批具有国际水平的研究成果,受到了国际同行们的重视。1990年6月在沈阳召开了一次高温腐蚀国际学术会议<sup>[27]</sup>,取得圆满成功。可以预见,随着国民经济和科学技术的发展,我国的高温腐蚀科学技术将会获得更快地发展和更多的成果。

### § 1.3 本书的主要内容

60年代相继出版了三本关于金属高温氧化的书。它们是:Kubaschewski和Hopkins所著《金属和合金的氧化》<sup>[28]</sup>,Hauffe所著《金属的氧化》<sup>[29]</sup>和Kofstad所著《金属的高温氧化》<sup>[30]</sup>,他们各自从不同的角度介绍了当时金属高温氧化的理论与实践,现在20多年过去了,金属高温腐蚀的理论与实践都有了长足的进展。1988年,Kofstad<sup>[31]</sup>经整理、补充重新出版了他的著作。但到目前为止,我国尚未出版过一本有关高温腐蚀方面的专著。我们在北京科技大学表面科学与腐蚀工程系对本科生、研究生开设了高温腐蚀课程,本书就是在该课程的基础上整理编写的。本书既重点阐述了有关高温腐蚀的理论基础(高温腐蚀热力学,氧化物的结构与缺陷和与缺陷相关的氧化物的性质)和金属氧化的基本理论(金属和合金的氧化),也介绍了与工程实践有关的金属在混合气氛中的高温腐蚀和热腐蚀,最后还介绍了抗高温腐蚀的金属材料和耐高温腐蚀涂层及其机理。书中特别综合介绍了近年来有关高温腐蚀科学技术方面的前沿问题和反映了近代的理论研究成就。作者希望通过本书的阐述使广大读者对金属材料的高温腐蚀理论和防腐蚀技术能有个较全面的了解。

### 参 考 文 献

- [1] Tammann G Z. Anorg. Allgem. Chem., 1920, 111:78, Stahl and Eisen.1922, 42:615
- [2] Langmuir I. J. Am. Chem. Soc., 1913, 35:105
- [3] Tammann G, Nachr K. Ges. Wiss Gottingen, 1919, 110:225
- [4] Carpenter H, Elam F. J. Iron and Steel Inst., 1922, 1:83
- [5] Feitknecht W. Electrochem., 1929, 35:142
- [6] Pilling B, Bedwork E. J. Inst. Met., 1923, 29:529

- [7] Evans U R. *Trans. Electrochem. Soc.*, 1933, 29:529
- [8] Dunn J S. *Proc. Roy. Soc. A.*, 1926, 111:203
- [9] Frenkel J Z. *Physic*, 1926, 35:652
- [10] Tubandt C Z. *Anorg. Allgem. Chem.*, 1921, 115:105
- [11] Wanger C, Schottky W Z. *Physic Chem. B.*, 1930, 11:163
- [12] Pfeil L B. *J. Iron and Steel Inst.*, 1929, 119:501, 1931, 123:237
- [13] Smith C S. *Min. Met.*, 1930, 11:213
- [14] Frohlich K W. *Metallkunde*, 1936, 28:368
- [15] Price L E, Thomas G I. *J. Inst. Met.* 1938, 6(2):31
- [16] Protevin A, Pretet E, Jolivet E. *J. Iron and Steel Inst.*, 1934, 130:219
- [17] Mott N E. *Trans. Farad. Soc.*, 1939, 35:1175, 1940, 36:472
- [18] Wanger C. *Diffusion and High Temperature Oxidation of Metals in Atom Movements.* In: *Am. Soc. Metals. Cleveland*, 1951.153~173
- [19] Rapp R A. *High Temperature Corrosion. NACE-6*, 1983
- [20] Wood G C, Stott F S. In: Rapp R A. ed. *High Temperature Corrosion. NACE-6*, 1983, 227
- [21] Kofstad P. In: Rapp R A. ed. *High Temperature Corrosion. NACE-6*, 1983, 123
- [22] Homma T, Ishiguro K. In: Rapp R A. ed. *High Temperature Corrosion. NACE-6*, 1983, 28
- [23] Fromhold T. In: Rapp R A. ed. *High Temperature Corrosion. NACE-6*, 1983, 37
- [24] Shores D A. In: Rapp R A. ed. *High Temperature Corrosion. NACE-6*, 1983, 493
- [25] Grabke H J. In: Rapp R A. ed. *High Temperature Corrosion. NACE-6*, 1983, 287
- [26] *Workshop on High Temperature Corrosion. Oxid. Metals*, 1987, 33
- [27] Guan H R, etc, ed. *Proceeding of the International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection, Shenyang, China*, 1990
- [28] Kubaschewski O, Hopkins B E. *Oxidation of Metals and Alloys*. London: Butterworths, 1962
- [29] Hauffe K. *Oxidation of Metals*. New York: Plenum Press, 1965
- [30] Kofstad P. *High Temperature Oxidation of Metals*. New York: Wiley, 1966
- [31] Kofstad P. *High Temperature Corrosion*. London: Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 1988



# 第二章

## 高温腐蚀实验方法

### § 2.1 引言

高温腐蚀实验的目的一般是研究金属或合金在各种不同的温度、压力和气体环境等条件下的反应动力学和腐蚀机理。为了全面了解金属在特定条件下的高温腐蚀行为,有必要研究与腐蚀反应相关的各个方面,其中包括反应速度,反应产物的成分、晶体结构、形貌和微观结构以及基体金属的变化等。

在各种高温腐蚀的研究中,氧化实验较为容易。最简单的方法是将一个已测知重量和尺寸的样品置于处在大气环境的炉子里一段时间,尔后取出样品,待冷却后称量样品氧化后的重量以确定氧化程度。然后再用金相技术、X-射线衍射及各种现代表面分析技术确定氧化物的组成、形貌和微观结构等。虽说这种方法很简单,但它包括了高温腐蚀研究的基本实验过程。

从技术上来讲,高温腐蚀的研究有许多具体的实验方法。每种方法均具有各自的优、缺点。确定使用何种方法取决于研究的侧重点,同时也可能为了避免用另外的方法带来的技术问题。

此外,在高温腐蚀实验中常存在着一些不可确定的因素。比如反应开始的时间便无法准确测定。人们常用的使反应开始的几种方法有:

- (1) 将样品直接置于含有反应气体并已加热到一定温度的反应室内;
- (2) 将样品在低温下置于含有反应气体的反应室内,然后加热;
- (3) 样品在低温下置于反应室,将反应室抽真空或者充入惰性气体,尔后加热,等达到设定的反应温度时再充入反应气体。

在上述三种方法中,反应开始的时间均是不确定的。这是因为加热样品需要一定的时间,而且即使在真空中或惰性气体中,金属表面也不可避免地形成薄氧化膜。当向反应室中引入反应气体开始反应时,样品表面已经存在一层氧化层了。

一般来说,反应开始时间的不确定性只影响周期短和反应速度快的实验结果。对周期较长的实验,其影响一般较小。然而在某些情况下,比如合金中某一元素发生选择氧化时,反应开始时间的影响则是比较显著的。

综上所述,在高温腐蚀的实验过程中,无论是从样品的制备到反应气体的控制,还是从实验方法的选择到实验具体过程的确定,都存在着具体的技术问题。设计高温腐蚀实验必须针对研究的反应体系全面地考虑各种因素可能产生的影响。

### § 2.2 样品的制备

#### 2.2.1 金属材料的纯度

对金属材料高温腐蚀行为研究的根本目的在于提高合金的耐高温腐蚀性能,发展耐腐

蚀金属材料,以解决现代工业中存在的高温腐蚀问题。问题的研究不外从两个方面入手:一是改善现有合金的抗高温腐蚀性能,也就是在不影响这些合金所具有的力学、电学等性能的前提下,研究向合金中添加各种合金元素的作用。在这种情况下,实验材料主要是能够大量获得的商品合金。虽然一定量的杂质,即使非常少,也可能显著地影响材料的性能,尤其是抗氧化性能,但是此时对杂质的作用并不十分注重,因为作为对比研究基础的商品合金其本身就含有数量不等的各种杂质。

然而另一方面,如果研究的目的在于对影响腐蚀速度基本特性的了解,那么无论怎样强调材料的纯度都不为过,为了表明杂质作用的重要性,下面给出几个杂质对氧化速度影响的实例。

Kubaschewski 和 Von Goldbeck<sup>[1]</sup>测定了几种含不同杂质的商品镍的氧化速度。由于镍的纯度不同,氧化速度最大可相差一个数量级。纯度越低的镍,氧化速度越高。影响氧化速度的主要杂质是锰,其次是铁。Wagner 和 Zimens<sup>[2]</sup>在研究杂质元素作用时发现,向镍中添加微量的铬和锰显著地增加了镍的氧化速度。Wagner 分析指出向形成金属不足型半导体氧化物的金属中掺杂高价金属离子将提高该金属的氧化速度。这一问题将在其他章节里详细论述。

应用上述理论可以解释主要含镍的合金具有较高氧化速度的现象。Smithells、Williams 和 Avery<sup>[3]</sup>用不同纯度的还原镍和电解镍制备了一系列的镍-铬合金,其镍含量为 40%~90%,而且在某些合金中还加入了一定量的钼或钨。根据光谱分析,电解镍的纯度稍稍高于还原镍。尽管镍纯度的差别很小,但是在空气中 1100°C 的寿命测试中用电解镍制备的合金持续的时间却远比其他合金长。这种情况的出现是因为由硫酸镍制取的还原镍中存有较高含量的硫。

氧化锌是另一种类型的半导体,它的缺陷结构和导电机制正好与氧化镍相反,属于典型的金属离子过剩半导体,其载流子是准自由电子。由于杂质的化合价一般都高于二价,即锌的价数,因此锌的氧化速度随杂质含量的增加而降低。这一现象首先是由 Hauffe<sup>[4]</sup>观察到的。他发现在氧化实验中他所使用的高纯锌的氧化速度比其他研究者所用的低纯锌要快。

综上所述,如果金属表面只生成简单的氧化层(比如一层),而且还知道该氧化物的导电机制,那么就可以定性地解释杂质的作用。然而对于形成多层氧化物的金属或合金,例如钴、铜、铁等,杂质元素对氧化速度的影响规律就复杂多了。在这种情况下,由于各种相反因素作用的相互抵消,杂质的影响很可能并不明显,而且很难预测到影响的程度。下面介绍一个实例。Valensi<sup>[5]</sup>研究了两种不同纯度钴的氧化行为,二者的重量百分成分如下:

Co	Si	S	As	Fe	Al	Ca	碱金属	O
(i) 99.2	0.11	0.037	微量	0.136	0.143	0.060	0.151	0.16
(ii) 97.96	0.11	0.052	0.029	0.559	0.445	0.274	0.300	0.27

Valensi 发现(i)金属的氧化速度大约比(ii)快一倍,这样的差别即使只考虑杂质的作用也是比较小的,更何况氧化速度的测量还要受其他一些因素的影响。那么为什么两种钴的纯度相差较多而氧化速度差别并不明显呢?这是因为杂质的影响出现了相互抵消的情况。在钴的氧化层中同时存在着 CoO 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,杂质中高价或低价金属离子的比例大致相近。

Sifferlen 和他的合作者<sup>[6,7]</sup>用光学显微镜和电子显微镜观察了不同纯度的铁在 H<sub>2</sub>O-