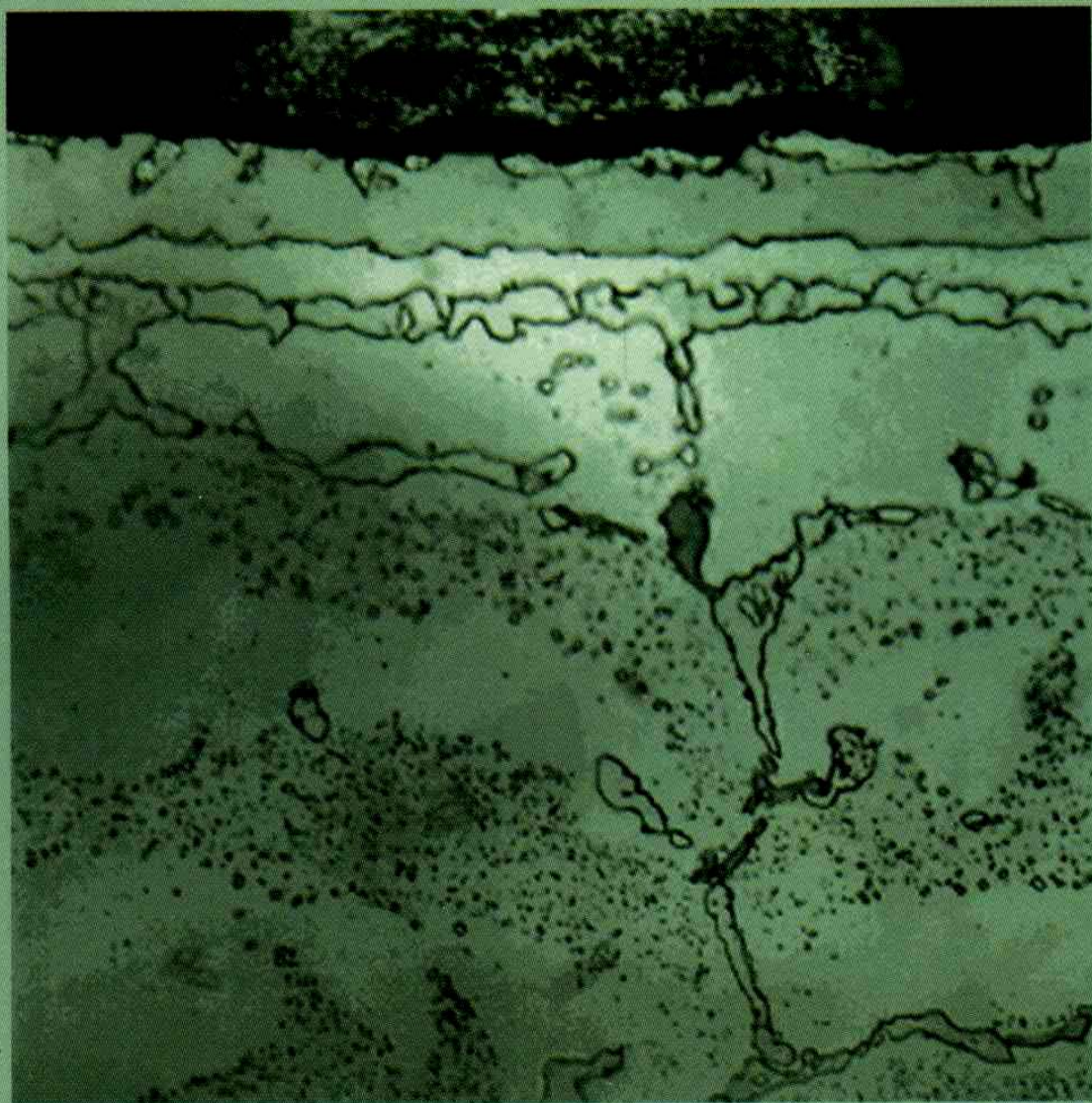


钴基合金铝化物涂层的 高温氧化行为

刘培生 著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

钴基合金铝化物涂层的高温氧化行为

刘培生 著

江苏工业学院图书馆
藏书章

北 京
冶金工业出版社
2008

内 容 提 要

在现代能源业和航空、航天业等领域,高温合金(超合金)以及高温防护涂层(高温涂层)是不可或缺的要害,而且在一些关键方面显得极其重要。同时,高温氧化问题又是上述用途中热端部件失效的主要因素之一。本书介绍钴基超合金及其铝化物涂层的高温氧化行为,重点介绍钴基超合金铝化物涂层的氧化退化特点和特征规律,以及对该类涂层氧化寿命的估算、主要退化方式的判断等内容。

本书可作为能源工程和航空、航天工程等领域从事动力系统设计的科研人员、工程技术人员以及广大材料工作者的参考书,也可供高等院校材料类及其相关专业的师生参阅。

图书在版编目(CIP)数据

钴基合金铝化物涂层的高温氧化行为/刘培生著.
—北京:冶金工业出版社,2008.1
ISBN 978-7-5024-4382-5

I. 钴… II. 刘… III. 钴基合金—铝化物涂层—高温氧化 IV. TG174.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 172197 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 张 卫 马文欢 美术编辑 李 心 版式设计 张 青

责任校对 白 迅 责任印制 丁小晶

ISBN 978-7-5024-4382-5

北京兴顺印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2008 年 1 月第 1 版,2008 年 1 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 15 印张; 1 插页; 292 千字; 228 页; 1—2500 册

45.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

金属的高温氧化问题是高温界一个永恒性的重大课题,涉及能源、化工、航空、航天、航海等诸多领域,与高温科技和动力工程等方面密切联系,其相关研究在国民经济建设和国防事业中发挥着重大的作用。

国内外在高温领域的专著出版物有不少,但一般是针对镍基和铁基超合金及其防护涂层(高温涂层)的,其中有关钴基超合金及其防护涂层的内容相对很少(因为该方面的研究工作相对很少)。本书试图系统地专门描写钴基超合金及其防护涂层的高温氧化行为,因而具有自身的特点。

现代能源业和航空、航天业等领域的不断发展,需要不断提高其动力系统的性能指标,从而对热端部件提出了更高的要求。本书以相关行业高温性能综合指标优秀的钴基超合金为基体对象,较为系统地介绍了其铝化物涂层的高温氧化行为,希望这些内容能对现代能源业和航空、航天业等领域的动力系统设计具有一定的参考作用,能够为这些领域从事热端部件设计的科研人员和工程技术人员提供一点帮助,能对其进行实际工程设计有所裨益。

在性能和涂层退化机理方面,本书着重于高温合金及其高温涂层最重要和最基本的失效因素——高温氧化问题,其他问题在此暂不作深究。本书工作围绕钴基超合金及其铝化物涂层拟定实际服役的温度环境,进行了系列设定温度点的静态氧化实验和循环氧化实验,借助金相技术和其他检测分析手段,基本弄清了该涂层的作用机理和退化失效方式。为了突出该涂层对基体材料性能的影响和钛的作用机理,本书将基体材料和单元渗铝涂层一并参与实验做了平行对比。

全书共分12章:第1章简要介绍金属高温氧化的基本知识,使读者对金属的高温氧化有一个初步的了解;第2章对高温合金和高温涂层进行概述,读者可由此对高温合金和高温涂层有一个基本的认识;第3章

集中介绍钴基合金的一些基本性质;第4章揭示典型钴基超合金的高温氧化规律;第5章简单介绍高温合金钛共渗铝化物涂层;第6章研究典型钴基超合金单元铝化物涂层和钛共渗铝化物涂层的工艺结构及其在静态空气中的高温氧化动力学规律;第7章探讨典型钴基超合金单元铝化物涂层和钛共渗铝化物涂层在静态空气中进行高温氧化过程的组织结构变化规律;第8章展示典型钴基超合金铝化物涂层的高温氧化蚀点现象;第9章表述典型钴基超合金铝化物涂层的循环氧化行为,并与其静态氧化行为进行对比分析;第10章在钴基超合金铝化物涂层有关实验结果和数理推演的基础上,建立其高温氧化退化规律的数理表征;第11章利用第10章导出的铝化物涂层高温氧化寿命公式,估算了一种新型钴基合金铝化物涂层在给定温度下的高温氧化寿命;第12章运用第10章的氧化退化模型,结合有关实验结果,剖析钴基超合金铝化物涂层在不同条件下发生高温氧化的主要退化方式。

本人在十几年前开始涉猎高温领域的研究,探讨绵延十多载。相关工作在中科院和清华完成(其中一些实验为几人共同协作),期间得到多位老师的指导,同时还得到许多老师和同学的帮助,在此一并致以深深的感谢。

本书既是对作者在该领域多年工作的一个总结,更是向同仁们的一次工作汇报。目的是能够与同仁们交流,更是向同仁们学习。从本书写作开始的有关文献资料收集,一直到出版的整个过程中,得到了很多支持者的大力帮助,对此再次表示衷心的感谢。

由于作者学识和水平的限制,书中不妥和不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

作 者

liu996@263.net

2007年春

目 录

1 金属高温氧化概述	1
1.1 引言.....	1
1.2 高温氧化基本知识.....	2
1.2.1 金属高温氧化的概念.....	2
1.2.2 高温氧化的基本过程.....	3
1.2.3 高温氧化热力学基本原理.....	4
1.3 高温氧化动力学及其测试.....	5
1.3.1 高温氧化动力学.....	5
1.3.2 动力学测试方法.....	9
1.4 金属高温氧化的基本理论.....	12
1.4.1 抛物线生长动力学的 Wagner 理论	13
1.4.2 抛物线速率常数的影响因素.....	14
1.4.3 Mott 理论	15
1.4.4 金属氧化膜的生长.....	16
1.4.5 关于金属氧化理论的一点说明.....	17
1.5 氧化物的基本性质.....	17
1.5.1 氧化物的物理性质.....	17
1.5.2 氧化物的结构与缺陷.....	18
1.5.3 氧化膜中的应力与应力松弛.....	22
1.6 结束语.....	26
参考文献	27
2 高温合金和高温涂层简介	28
2.1 引言.....	28
2.2 高温合金概述.....	29
2.2.1 高温合金的发展.....	29
2.2.2 高温合金的类别.....	30
2.2.3 高温合金的性能和用途.....	32
2.2.4 高温合金的强化.....	33

2.2.5	高温合金的韧化	38
2.2.6	高温合金的热处理	39
2.3	高温涂层概述	40
2.3.1	高温涂层的起因	40
2.3.2	高温涂层的分类	41
2.3.3	高温涂层制备工艺简单归纳	49
2.3.4	涂层的性能要求和限制	52
2.4	高温合金和高温涂层的氧化	53
2.4.1	高温合金的氧化	53
2.4.2	高温涂层的氧化	58
2.4.3	热腐蚀简介	59
2.4.4	材料抗高温氧化性能的主要影响因素	60
2.5	高温合金和高温涂层的设计	61
2.6	结束语	64
	参考文献	64
3	钴基合金的基本性质	65
3.1	引言	65
3.2	钴的合金化及其强化	65
3.2.1	钴的基本特性	65
3.2.2	钴的合金化	68
3.2.3	钴基合金的强化	70
3.3	钴基合金的组成	71
3.3.1	钴基合金的成分	71
3.3.2	钴基合金的相组成	73
3.3.3	钴基合金的显微组织及热处理	80
3.4	钴的氧化及其产物	83
3.4.1	钴的氧化	83
3.4.2	钴的氧化产物	84
3.5	钴基超合金用涂层的研究状况	86
3.6	结束语	86
	参考文献	87
4	典型钴基超合金的高温氧化	88
4.1	引言	88
4.2	钴基超合金 DZ40M 的基本性能	89
4.2.1	材料的组成及其基本物理性能	89

4.2.2 材料的基本力学性能·····	90
4.3 钴基超合金 DZ40M 的氧化性能实验 ·····	94
4.3.1 样品尺寸形状和表面状况·····	94
4.3.2 氧化炉匀温区的测定·····	94
4.3.3 氧化实验·····	97
4.3.4 测试分析方法 ·····	100
4.4 钴基超合金 DZ40M 的氧化实验结果及分析 ·····	100
4.4.1 氧化过程外貌观察和物相分析 ·····	100
4.4.2 氧化动力学 ·····	105
4.4.3 氧化过程中的组织变化 ·····	107
4.4.4 氧化规律及其机理分析 ·····	113
4.4.5 合金内氧化的总结分析 ·····	118
4.4.6 钴基和镍基超合金抗氧化能力的比较 ·····	119
4.5 结束语 ·····	120
参考文献·····	120
A4 氧化膜化学镀镍 ·····	121
A4.1 操作流程 ·····	121
A4.2 操作说明 ·····	121
5 钛共渗铝化物涂层研究回顾与分析 ·····	123
5.1 引言 ·····	123
5.2 AlTi 涂层的发展 ·····	123
5.3 AlTi 涂层的应用 ·····	128
5.4 Ti 在合金和涂层中的主要行为和作用机制 ·····	129
5.4.1 Ti 与合金强化 ·····	129
5.4.2 Ti 与合金及涂层的氧化性能 ·····	130
5.4.3 Ti 与合金及涂层的热腐蚀性能 ·····	131
5.4.4 Ti 对铝化物涂层的氧化和腐蚀性能的综合效应 ·····	132
5.5 Ti 影响氧化性能的机理推测 ·····	132
5.6 结束语 ·····	133
参考文献·····	133
6 典型钴基超合金铝化物涂层的结构和氧化动力学 ·····	136
6.1 引言 ·····	136
6.2 基体材料和样品状态 ·····	137
6.2.1 基体材料 ·····	137
6.2.2 样品尺寸形状和表面状况 ·····	137

6.3 涂层制备	137
6.3.1 渗 Al 样品的准备	137
6.3.2 涂层工艺	137
6.3.3 工艺设备	138
6.3.4 工艺操作	139
6.3.5 涂层的组织结构	140
6.4 涂层的静态氧化实验	144
6.4.1 实验设备	144
6.4.2 实验操作	145
6.4.3 涂层在氧化过程中的外貌观察	145
6.4.4 氧化动力学	148
6.4.5 涂层的氧化产物	150
6.5 涂层形成机制和氧化动力学分析	152
6.5.1 涂层制备工艺	152
6.5.2 涂层结构及其形成机理	153
6.5.3 涂层结构的控制	156
6.5.4 涂层氧化的动力学规律	157
6.6 结束语	165
参考文献	166
7 典型钴基超合金铝化物涂层的高温氧化组织变化	168
7.1 引言	168
7.2 涂层氧化实验方法	168
7.2.1 涂层制备和氧化实验	168
7.2.2 测试分析	169
7.3 涂层在氧化过程中的显微组织变化	169
7.4 涂层氧化后的 EPMA 分析	174
7.5 涂层退化机制分析	177
7.5.1 涂层 CoAl 相的消耗与涂层的退化	178
7.5.2 涂层的失效	180
7.5.3 Ti 对所得涂层相变行为的影响	181
7.6 结束语	181
参考文献	182
8 典型钴基超合金铝化物涂层的高温氧化蚀点	183
8.1 引言	183
8.2 涂层制备和氧化实验	183

8.3 涂层氧化实验结果	184
8.3.1 涂层主体结构	184
8.3.2 涂层表面氧化蚀点	184
8.3.3 蚀点截面组织	186
8.3.4 氧化蚀点的表面能谱(EDXA)分析	187
8.4 氧化蚀点机制分析	191
8.5 结束语	192
参考文献	192
9 典型钴基超合金铝化物涂层的循环氧化	193
9.1 引言	193
9.2 涂层氧化实验方法	193
9.2.1 涂层制备	193
9.2.2 循环氧化实验	194
9.3 涂层循环氧化实验结果	194
9.3.1 涂层在氧化过程中的外貌观察	194
9.3.2 循环氧化动力学	195
9.3.3 氧化产物相分析	197
9.3.4 氧化过程中的显微组织变化	197
9.4 涂层循环氧化机制分析	200
9.4.1 氧化膜的稳定性	200
9.4.2 涂层的退化	201
9.5 结束语	201
参考文献	202
10 钴基合金铝化物涂层高温氧化退化规律的数理表征	203
10.1 引言	203
10.2 高温氧化过程涂层结构变化示意	203
10.3 涂层氧化退化规律	204
10.3.1 涂层氧化	204
10.3.2 涂层退化	205
10.4 涂层高温氧化寿命估算公式的简化推演	208
10.4.1 实验基础	208
10.4.2 涂层的退化	209
10.4.3 涂层寿命的近似推算	211
10.5 结束语	213
参考文献	213

11 理论公式计算法在铝化物涂层高温氧化寿命预测中的实际运用	215
11.1 引言	215
11.2 预测涂层简介	215
11.3 实验基础简介	216
11.4 涂层氧化寿命预测计算	218
11.4.1 计算公式	218
11.4.2 公式参量的获取	218
11.4.3 涂层氧化寿命估算	220
11.5 结束语	220
参考文献	221
12 钴基合金铝化物涂层在高温氧化过程中的主要退化方式	222
12.1 引言	222
12.2 涂层氧化实验与结果	222
12.3 涂层退化结果分析	224
12.4 涂层退化方式讨论	225
12.5 结束语	226
参考文献	227
本书中出现的几种主要物质晶态	228
元素周期表	

1 金属高温氧化概述

本章概要：金属的高温氧化问题对国民经济、国防科技和高科技发展均具有其重要性,本章介绍了金属高温氧化的概念、高温氧化的基本过程、高温氧化热力学基本原理、高温氧化动力学的基本规律等基本内容。静态氧化动力学规律有线性规律、抛物线规律、立方规律、对数及反对数规律等表现形式,其动力学测试方法有质量法、容量法、压力法等,其中质量法又分不连续称重法和连续称重法等具体方式。金属高温氧化的基本理论主要是抛物线生长动力学的瓦格纳理论。最后还概述了氧化物的基本性质,包括氧化物的物理性质、氧化物的结构与缺陷、氧化膜中的应力及其释放形式等。

1.1 引言

氧化是自然界中最基本的化学反应之一,金属的氧化是指金属与氧化性气体反应生成金属化合物的过程^[1]。几乎所有金属都可发生氧化过程,只是室温下的金属氧化缓慢,一旦温度相对较高氧化则变得剧烈而有破坏性。金属的高温氧化正是研究高温下金属材料与环境中的气体介质发生反应等系列问题的科学。作为一门伴随着航空、航天、能源、石化、冶金等工业的发展而建立起来的学科,高温氧化涉及金属学、物理化学和固体物理等多个学科^[1]。

金属的高温氧化是金属冶炼的逆过程,通常为自由能降低的过程,因此可自发进行,并造成巨大的经济损失^[2]。所以,各工业部门生产厂家和政府对此都很重视,投资建立机构开展金属高温氧化的应用基础研究,发展抗高温氧化的新材料,对构件和设备的高温服役寿命进行预测和评估^[2]。金属的高温氧化和热腐蚀涉及国民经济的各个领域,主要有以下几个方面^[3]:

- (1) 化学工业中的高温过程,如生产氨水和石油化工中产生的氧化;
- (2) 金属生产和加工中的高温过程,如材料热处理时产生的氧化和熔盐腐蚀;
- (3) 燃烧过程,如燃气轮机、柴油发动机、焚烧炉等所产生的复杂气氛高温氧化、高温高压水蒸气氧化及熔融碱盐腐蚀;
- (4) 核反应堆的运行过程,以及煤的气化和液化产生的高温腐蚀;
- (5) 航空、航天领域,如宇宙飞船返回大气层时的高温氧化以及航空发动机叶

片受到的高温氧化和热腐蚀等。

由于国防科技和高科技发展的需要,航空发动机和各类燃气轮机中热端部件的高温氧化问题又成为高温领域的重点和持续的热点。

1.2 高温氧化基本知识

1.2.1 金属高温氧化的概念

金属氧化的概念有狭义和广义之分。狭义的氧化仅指金属与氧气形成氧化物的反应,广义的金属氧化是统指金属与氧化性介质发生反应形成金属化合物的过程^[1]。这种氧化性介质除通常含氧气的空气外,还有含 S、C、卤素及 N 等气体的介质。金属发生硫化和碳化是金属广义氧化中的两种重要形式^[1]。由于氧气是自然界和工业环境中最常见的气体介质,因此狭义的氧化反应也是最基本的氧化反应^[1]。鉴于这种原因,本书主要探讨狭义氧化的问题。

(1) 狭义高温氧化,即高温下金属与氧气反应生成金属氧化物的过程,其反应式可表述如下:



式中, M 为金属元素,它可以是纯金属、合金、金属间化合物基合金等;氧气则可以是纯氧或含氧的干燥气体(如空气)等^[2]。在相关环境中的氧化属于这种狭义高温氧化的情况也不少,如空气中使用的电炉加热元件、被加热的金属材料部件、航空发动机的压气机、通过稠密大气层重返地面的卫星和往返式飞船等^[2]。

(2) 广义高温氧化,即高温下组成材料的原子、原子团或离子失去电子的过程,其反应式可表述如下:



式中, M 为金属原子,获得电子的可以是卤族元素、S、C、N 等。一些工业生产中会遇到比单纯氧化(即狭义高温氧化)更为苛刻的高温氧化现象,如硫化、碳化、卤化、氮化等,这些都属于广义高温氧化^[2]。

1) 高温硫化。许多现代工业技术中金属材料会暴露于高温含硫气氛中,如煤的气化、液化和石油化工中氧的分压很低($10^{-15} \sim 10^{-20}$ Pa)而硫分压较高($10^{-1} \sim 10^{-5}$ Pa),此时会发生金属的硫化腐蚀;又如海洋或陆地上的气体燃烧环境,氧分压远高于硫分压而在金属表面形成保护性氧化膜,但硫进入氧化膜后会因膜下的氧分压低而发生硫化,即产生氧化-硫化。

2) 高温碳化。高温下金属与碳接触可直接发生碳化反应,如乙烯裂解装置、碳纤维制备和煤化工等化工及石化工业中的金属容器处于 CO、CH₄ 或 C₃H₈ 等含碳气氛中发生碳化,或是中温(430~900℃)低氧势高碳活度条件下的碳化及碳化

物重新分解而产生金属粉化。碳钢、Cr-Mo 钢、不锈钢、Fe-Ni-Cr 钢及铁基和镍基合金上均可发生金属的碳化粉化。

3) 高温卤化。高温下金属在含有卤族元素(F、Cl、Br、I)的气氛中会发生卤化反应而遭受严重腐蚀,其特点是反应产物熔点低而蒸气压高,故卤化反应一般不能形成卤化膜而表现为线性反应。

4) 高温氮化。普通金属如 Fe、Co、Ni 及其合金中只有铁能产生氮化,而溶性金属如 Ti、Zr、Cr、Al 等则容易发生氮化。

金属的高温腐蚀是指金属在高温下与环境中的 O、S、N、C 等发生反应而导致材料变质或破坏的过程^[4]。因为金属腐蚀是一个失去电子的氧化过程,所以金属的所有高温腐蚀都可认为是一种广义的高温氧化,但习惯所言金属的高温氧化则仅指金属与环境中的氧发生反应而形成氧化物的过程,即狭义高温氧化的过程^[4]。

狭义高温氧化是金属氧化的最基本形式,同时也是认识和进一步研究广义高温氧化的基础,因此对狭义高温氧化的研究具有至关重要的意义,实践中几乎对所有应用于高温环境的金属材料都以狭义高温氧化研究为出发点和切入点(之一)。

需要指出的是,高温氧化中的“高温”是相对的,它与材料的熔点和活性有关^[1]。如 α -Fe 的熔点为 909℃,对其 450℃ 以上为高温;铝的熔点为 660℃,对其 200℃ 以上即为高温; β -Ti 的熔点为 1660℃,对其 500℃ 以上为高温;Nb 的熔点为 2470℃,对其亦 500℃ 以上为高温^[1]。一般地,金属在某一温度下发生了明显的氧化反应,则该温度对这种金属材料的氧化而言就属高温^[1]。

1.2.2 高温氧化的基本过程

实际的材料高温氧化非常复杂,整个过程可分五个阶段(如图 1-1 所示)^[2]。前三个阶段为气-固反应阶段,从气相氧分子碰撞金属材料表面,氧分子以范德华力与金属形成物理吸附,到氧分子分解为氧原子并与基体金属的自由电子相互作用形成化学吸附。第四个阶段为氧化膜形成的初始阶段,因材料组织结构与特性各异以及环境温度与氧分压的差别而有不同的情况^[2]。有些金属因化学吸附进而形成均匀外氧化膜,有些金属(如钛)则因氧的溶解度大而可通过氧的过饱和形成氧化物,有些条件下是开始发生氧原子与金属原子的位置交换后形成极薄氧化膜,而另一些情况又是金属表面氧原子与金属原子发生二维结构的有序重整而形成三维有序氧化物薄膜^[2]。

形成的氧化膜将金属基体与气相氧隔开,之后的进一步氧化须通过氧离子和金属离子在氧化膜中的扩散传质来实现^[2]。氧化膜的保护性取决于其致密完整性、热力学稳定性以及动力学生长速率等基本属性。

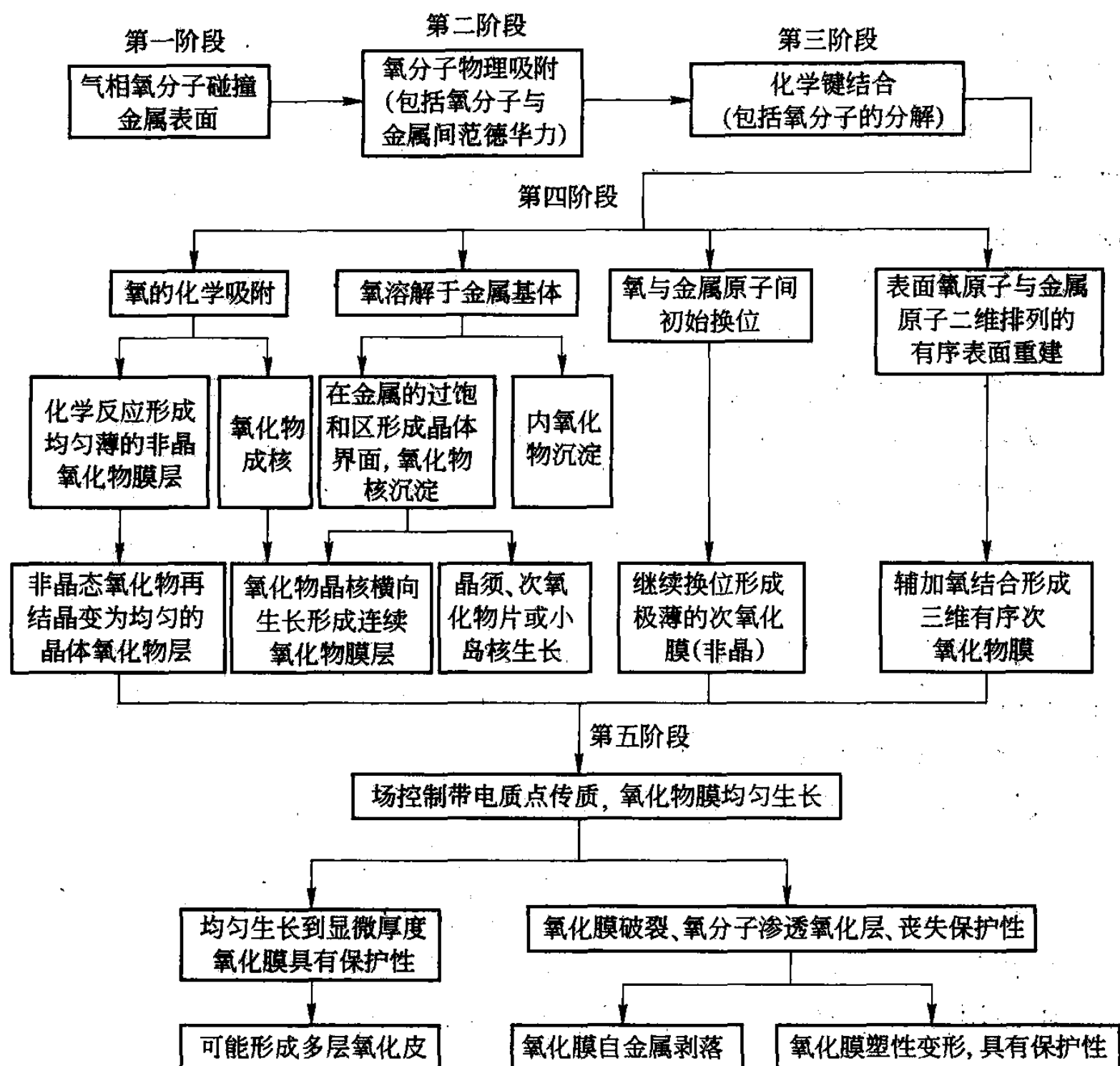


图 1-1 金属的氧化过程^[2]

1.2.3 高温氧化热力学基本原理

由于氧化反应大都发生在恒温恒压下,故相关热力学参量主要有温度(T)、压力(p)和吉布斯(Gibbs)自由能(G)等三个^[1]。考虑一种金属与氧的反应:



根据范特霍夫(Vant Hoff)等温方程式,反应的吉布斯自由能变化为

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln K \quad (1-4)$$

式中, $\Delta G^\ominus$ 为所有物质均处于标准状态(气态物质以其分压为一个大气压时的状态为其标准状态, 液态和固态物质以其在一个大气压下的纯态为标准状态)时吉布斯自由能的变化; R 为气体常数; T 为绝对温度; K 为反应的平衡常数, 且:

$$K = a_{\text{MO}_2} / (a_{\text{M}} \cdot a_{\text{O}_2}) \quad (1-5)$$

其中, a 为活度。由于金属 M 和氧化物 MO_2 均为固态纯物质, 其活度均为 1, 即 $a_M = a_{MO_2} = 1$, 而 $a_{O_2} = p_{O_2}$, 其中 p_{O_2} 为氧分压, 所以:

$$\Delta G = \Delta G^\ominus - RT \ln p_{O_2} \quad (1-6)$$

反应平衡时 $\Delta G = 0$, 由上式得

$$\Delta G^\ominus = RT \ln p'_{O_2} \quad (1-7)$$

式中, p'_{O_2} 为给定温度下反应平衡时的氧分压或氧化物的分解压。将 $\Delta G^\ominus$ 重新代入式(1-6)得

$$\Delta G = RT \ln \frac{p'_{O_2}}{p_{O_2}} \quad (1-8)$$

当 $p_{O_2} > p'_{O_2}$ 时, $\Delta G < 0$, 反应向生成 MO_2 的方向进行; 当 $p_{O_2} = p'_{O_2}$ 时, $\Delta G = 0$, 反应处于平衡状态; 当 $p_{O_2} < p'_{O_2}$ 时, $\Delta G > 0$, 反应向 MO_2 分解的方向进行。

从氧化自由能的热力学稳定性来看, 在金属表面形成 CaO 、 BeO 、 ThO_2 、 ZrO_2 和 Al_2O_3 都是稳定的氧化物^[2]。但 ThO_2 有放射性, BeO 有毒性, CaO 有吸潮性, ZrO_2 有多相转变体积变化大及氧离子扩散快等性质, 因此不宜作为抗高温氧化保护膜。根据热力学理论, 除 Al_2O_3 是抗高温氧化的最佳选择外, 1000°C 以下的 Cr_2O_3 和高氧分压环境下的 SiO_2 都是较理想的稳定氧化物。

对于合金的氧化, 热力学分析仅说明不同合金元素对氧的亲合力大小, 而最终形成的稳定氧化物种类还与合金元素的含量有关, 并受动力学的影响^[1]。

1.3 高温氧化动力学及其测试

1.3.1 高温氧化动力学

1.3.1.1 静态氧化动力学规律

氧化规律是将氧化增重或氧化膜厚度随时间的变化用数学公式表达出来的一种形式, 而氧化速率则是单位时间内氧化增重或氧化膜厚度的变化^[1]。金属的氧化程度通常用单位面积上的重量变化(有时也用氧化膜厚度的变化或系统内氧分压的变化或单位面积上氧的吸收量)来表示^[5]。测定氧化过程的恒温动力学曲线(氧化增重与时间的关系曲线)是研究氧化动力学最基本的方法, 它不但可提供许多关于氧化机理的信息(如氧化过程的速率限制性环节、氧化膜的保护性、反应的速率常数以及过程的能量变化等), 而且还可作为工程设计的依据^[5]。在恒温氧化(静态氧化)过程中, 不同的金属或同一金属在不同的温度下所遵循的氧化规律可以不同, 总结起来基本有五类典型的金属氧化动力学曲线, 它们分别为线性规律、抛物线规律、立方规律、对数及反对数规律(如图 1-2 所示)^[1, 2, 5]。

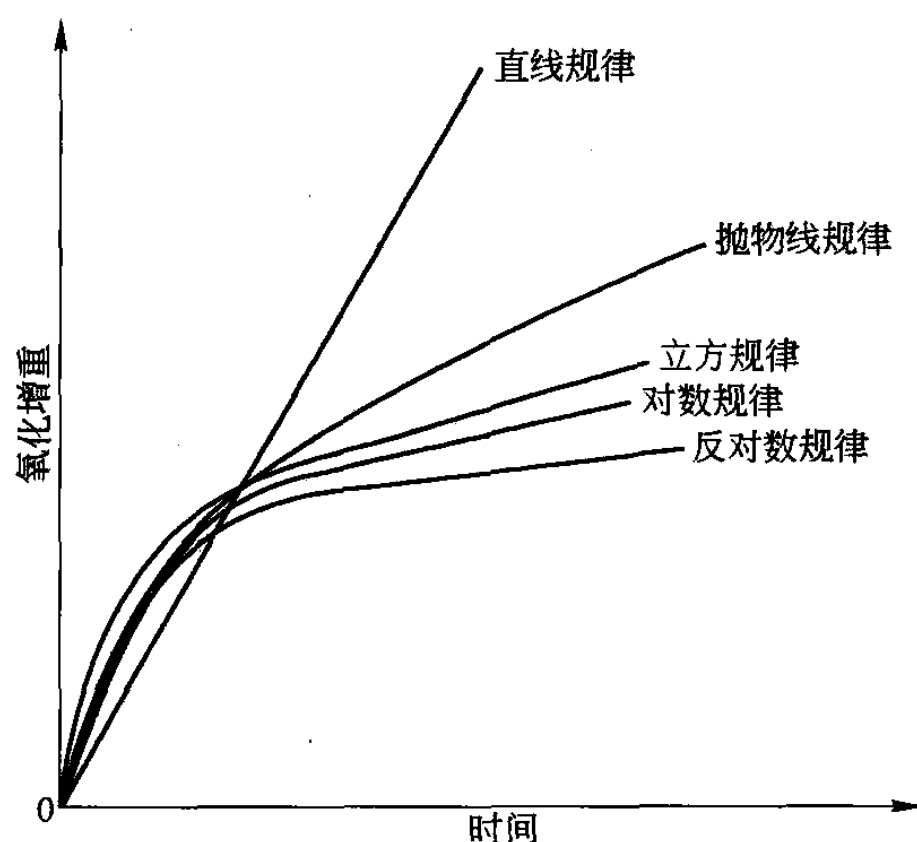


图 1-2 金属氧化过程中常见的五种基本动力学曲线(增重-时间曲线)^[1, 3, 5]

A 直线规律

直线规律:氧化增重(试样单位面积的质量变化)或氧化膜厚度 y 与时间 t 成正比,即

$$y = kt \quad (1-9)$$

式中, k 为氧化速率常数,它与金属性质、氧化膜性质、氧化膜界面以及气相环境等因素均有关系^[2]。将上式微分得

$$dy/dt = k \quad (1-10)$$

可见,此时金属和合金的氧化速率是恒定的。

金属处于氧化初期,或金属氧化形成的氧化膜疏松、易脱落而不具保护性,或反应期间生成气相或液相产物而离开金属表面,这些情况下的氧化速率均由金属表面与含氧气相的直接反应步骤控制,因而都表现为直线规律^[2, 3]。

B 抛物线规律

抛物线规律:氧化增重或氧化膜厚度的平方与时间成正比,即

$$y^2 = 2kt \quad (1-11)$$

式中, k 为与扩散系数相关的氧化反应抛物线速率常数。将上式微分得

$$dy/dt = k/y \quad (1-12)$$

氧化速率与增重或膜厚成反比,即随氧化时间延长,氧化膜增厚,氧化速率变小。当金属表面氧化形成一层连续致密的氧化膜后,氧化过程的继续将取决于金属/氧化物界面、氧化膜内部及氧化物/气相界面的物质反应和传输^[5]。当氧化膜足够厚时,氧化速率变得很小而可忽略。

形成完整致密地覆盖于金属表面的氧化膜后,如果氧化膜能够保持较小的内