

腐蚀与防护全书

金属高温氧化和热腐蚀

中国腐蚀与防护学会 主编
李铁藩 编著



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

腐蚀与防护全书

金属高温氧化和热腐蚀

中国腐蚀与防护学会 主编

李铁藩 编著

化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

金属高温氧化和热腐蚀/李铁藩编著. —北京: 化学工业出版社, 2003.4

(腐蚀与防护全书)

ISBN 7-5025-4333-3

I. 金… II. 李… III. ①金属材料-高温-氧化
②金属材料-高温腐蚀 IV. TG172.82

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 005190 号

腐蚀与防护全书
金属高温氧化和热腐蚀
中国腐蚀与防护学会 主编
李铁藩 编著
责任编辑: 段志兵
责任校对: 蒋 宇
封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市管庄永胜印刷厂印刷
三河市延风装订厂装订
开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 10 字数 262 千字
2003 年 4 月第 1 版 2003 年 4 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-4333-3/TQ·1667
定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

《腐蚀与防护全书》编委会成员

主 任 委 员	肖纪美				
副主任委员	石声泰	曹楚南	朱日彰	杨永炎	郭长生
顾 问	张文奇	李 苏	沈增祚		
委 员	(按姓氏笔划序)				
	火时中	王广扬	王正樵	王光雍	许维钧
	刘国瑞	刘翔声	朱祖芳	杜元龙	杜发一
	宋诗哲	劳添长	李兴濂	李志清	李铁藩
	吴宝琳	吴荫顺	杨文治	杨 武	杨熙珍
	杨 璋	张其耀	张承濂	顾国成	徐乃欣
	徐兰洲	徐克薰	袁玉珍	傅积和	曾先焯
	褚武扬	虞兆年	黎樵桑	戴新民	
编 辑 组	吴荫顺	王光雍	褚武扬	袁玉珍	
	李志清	刘 威	陈志良	段志兵	

序

腐蚀与防护科学是 20 世纪 30 年代发展起来的一门综合性技术科学，目前已成为一门独立的学科，并在不断发展。

腐蚀是材料在各种环境作用下发生的破坏和变质，遍及国民经济各部门，给国民经济带来巨大损失。根据工业发达国家的调查，每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的 2%~4%，我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达二百亿元。搞好腐蚀与防护工作，已不是单纯的技术问题，而是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全、发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。全面普及科学知识，推广近代的防护技术，以减少腐蚀造成的经济损失，延长材料和设备的使用寿命，促进城乡经济的发展和企业经济效益的提高，是当前亟待解决的问题。

为此，中国腐蚀与防护学会和化学工业出版社决定共同组织编写《腐蚀与防护全书》。《全书》分总论、腐蚀理论、环境腐蚀与防护、耐蚀材料、防蚀技术、腐蚀试验与监控等六篇数十个分册，并将陆续出版。

《全书》属于专业百科性质的大型综合性工具书，全面系统地阐述腐蚀学科的理论和应用，总结国内外的腐蚀与防护经验，反映近代的防护技术；内容广泛，兼顾知识性、教育性和实用性。主要供腐蚀与防护专业以及与该专业有关的工程技术人员阅读使用，也可供企业管理干部与大专院校有关专业师生参考。

《全书》的编写工作曾得到腐蚀领域许多专家、工程技术人员及其所在单位领导的热情协助和支持，对此，表示衷心感谢。

由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，望读者批评指正。

腐蚀与防护全书编委会

前 言

金属在自然界中总是以热力学最稳定状态的氧化物（矿石）形式存在。因为包括贵金属在内，所有金属于常温空气中都是不稳定的，它们与氧发生反应生成表面氧化物膜，只不过贵金属上形成的氧化物膜极薄而透明，且它阻碍进一步氧化，以至用肉眼很难观察到，似乎未被氧化。但这种极薄氧化膜对微电子与半导体器件和超微机器的加工制造和性能，具有不可忽视的影响。在高温环境中金属氧化十分迅速，造成严重的危害，成为重要的工程技术问题。以钢铁为例，仅在冶金过程，因高温氧化造成的损失就相当严重。在能源、化工、航空航天等传统和高新技术领域，高温氧化导致部件或装置的使用性能下降和服役寿命的极大缩短，对新技术的实施或正常生产构成严重威胁。因此，研究了解和掌握金属材料高温氧化的规律，运用这方面理论知识以减少或抑制高温氧化反应，必然会挽回或避免氧化引起的损失，促进各工业领域的发展。

金属高温氧化不仅仅指金属与氧气反应生成金属氧化物的现象，还包括了金属在高温下与含硫、碳、氮以及卤族元素气体的反应。它们的反应基本规律相同，但又有差异，本书将前者定义为狭义高温氧化，后者为广义氧化，以强调它们的异同。

本书根据著者在金属材料高温氧化与防护涂层领域内数十年的教学、科研与工程实践的知识积累，吸纳近年新的重大进展，同时适当兼顾系统性，共编写了 11 章。

在第 1 章绪论中指出研究金属高温氧化的重要意义、涉及的相关学科理论基础，并强调运用金属高温氧化的规律，开拓创新，发展新型材料与新工艺技术的重要性。在参考文献中提供了较全面的金属与合金和非氧化物陶瓷材料、金属间化合物材料的高温氧化专著以及国际高温氧化专业学术活动的情况，供对金属材料高温氧化

感兴趣的教学、科研与工程技术人员参阅，也起到弥补本书不可能涵盖高温氧化所有分支部分的不足。

在第2章高温氧化一般概念中，着重阐述了高温氧化定义和基本过程，特别对影响因素作了较详细介绍。

第3~5章为金属高温氧化基础知识，包括金属氧化热力学与动力学基础，金属氧化物晶体结构与缺陷以及氧化物中扩散传质；在晶体缺陷部分，介绍了一种新的点缺陷——氢缺陷；对作为快速扩散通道的晶界扩散作了较详细的阐述。

第6~8章为纯金属及合金的高温氧化理论与应用，对高温氧化的初始阶段作了详细介绍；对合金氧化的反应元素效应（REE），提出了物理化学、力学模型；指出合金内氧化物形貌的非唯一性。

第9章简要介绍了广义的高温氧化（硫化、碳化、卤化和氮化），分析了各种广义高温氧化的热力学和动力学。

第10章为热腐蚀，指出了薄膜熔盐电池电化学方法研究金属热腐蚀的先进性。

第11章为高温合金防护涂层，扼要介绍防护涂层发展，着重指出我国创新性发展的微晶、纳米晶涂层和稀土氧化物弥散强化 β -NiAl涂层体系。

为方便读者阅读和比较相关文献，本书部分章节保留了一些旧的单位，同时在书末列了一份非法定单位换算表。

李铁藩

中国科学院金属研究所

金属腐蚀与防护国家重点实验室

沈阳 2003年1月

内 容 提 要

金属高温氧化是金属腐蚀与防护领域研究重点之一。本书是金属高温氧化和热腐蚀专著，书中全面地介绍了金属高温氧化基础——高温氧化热力学与动力学、氧化物晶体结构与缺陷、氧化物中的扩散，系统地阐述了金属高温氧化的理论及其在纯金属、合金高温氧化中的应用；详细介绍了高温氧化的初始阶段的发展过程；简要概括了广义高温氧化的热力学和动力学；对热腐蚀的原理和研究方法也作了相应介绍。全书最后扼要地介绍了高温合金防护涂层。

本书由中国科学院金属研究所高温氧化专家李铁藩教授编著。全书结构严谨、数据完善，参考文献十分广泛。可供从事腐蚀学研究和开发、金属材料学工作的科研、工程技术人员阅读参考。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 研究金属高温氧化的意义	1
1.2 运用金属高温氧化知识发展新技术	2
1.3 金属高温氧化理论研究进展	3
1.4 金属高温氧化文献简介	6
参考文献	8
第 2 章 金属高温氧化的一般概念	13
2.1 金属高温氧化的定义	13
2.1.1 狭义高温氧化	13
2.1.2 广义高温氧化	13
2.2 高温氧化的基本过程	15
2.3 影响材料抗高温氧化性能的主要因素	16
2.3.1 材料性质	16
2.3.2 氧化膜性质	18
2.3.3 氧化膜/金属界面	19
2.3.4 氧化膜/气体界面	19
2.3.5 气相	19
2.4 高温氧化测试与研究方法	20
2.4.1 概述	20
2.4.2 氧化动力学实验	20
2.4.3 氧化膜的组成、结构与形貌分析实验	21
2.4.4 氧化膜传质实验	22
2.4.5 氧化膜力学性质的测定	24
参考文献	26
第 3 章 金属高温氧化基础	29
3.1 金属氧化的热力学判据	29
3.1.1 金属氧化的自由能判据	29

3.1.2	反应物化学热力学稳定性	30
3.1.3	金属氧化的 ΔG^0 - T 图	31
3.1.4	广义金属氧化的 ΔG^0 - T 图	35
3.1.5	金属及其氧化产物蒸气压	39
3.1.6	氧化反应产物的熔点	49
3.2	金属高温氧化动力学	51
3.2.1	氧化膜完整性	51
3.2.2	氧化膜生长速度	53
	参考文献	61
第4章	金属氧化物晶体结构与缺陷	63
4.1	简单金属氧化物晶体结构	63
4.1.1	氯化物结构	64
4.1.2	萤石结构	64
4.1.3	金红石结构	65
4.1.4	刚玉结构	66
4.1.5	尖晶石结构	68
4.2	热力学可逆缺陷——点缺陷	69
4.2.1	化学计量氧化物中的点缺陷	69
4.2.2	非化学计量氧化物中点缺陷	73
4.3	点缺陷方程与平衡	76
4.3.1	化学计量氧化物	76
4.3.2	非化学计量氧化物	77
4.4	外来离子对点缺陷平衡的影响	84
4.4.1	化学计量氧化物	84
4.4.2	非化学计量氧化物	86
4.5	氢缺陷	87
4.5.1	氢缺陷形成与反应式	88
4.5.2	微量氢缺陷效应	90
4.5.3	环境氢或水蒸气压力对氢缺陷浓度的影响	90
4.5.4	氢缺陷对氧化膜生长的影响	91
4.5.5	氧化膜中氢缺陷的研究	92
4.6	热力学不可逆缺陷	92
4.6.1	线缺陷	93

4.6.2 面缺陷	96
4.6.3 扩展缺陷	100
参考文献	105
第5章 氧化物中的扩散	108
5.1 扩散方程与扩散系数	108
5.1.1 扩散基本方程	108
5.1.2 扩散系数定义与相互关系	109
5.2 扩散微观机制	110
5.3 扩散的原子描述	114
5.3.1 自扩散系数	114
5.3.2 自扩散与化学扩散关系式	115
5.4 晶界扩散	116
5.4.1 晶界扩散的基本方程	116
5.4.2 晶界扩散动力学	117
5.4.3 运动晶界扩散	120
5.5 表面扩散	121
5.6 扩散与电导率的关系	122
5.6.1 金属氧化物电导率	122
5.6.2 电导率与扩散关系	123
5.7 氧化物中扩散研究	124
5.7.1 氧化镍扩散研究	124
5.7.2 抗氧化性优良氧化物膜的扩散研究	130
参考文献	137
第6章 金属高温氧化理论	139
6.1 TPB 抛物线定律	139
6.2 Wagner 抛物线氧化理论	140
6.3 Wagner 理论的适用性	147
6.4 其他抛物线定律	150
6.4.1 Cabrera-Mott 抛物线定律	150
6.4.2 Galbranson 绝对氧化速度抛物线定律	151
6.4.3 Jost、Hoar 和 Price 电化学模型	152
6.5 金属与氧的初始反应	153
6.5.1 形成化学吸附层的热力学条件	154

6.5.2	金属表面结构	155
6.5.3	氧分子的性质	156
6.5.4	氧在金属上吸附态	157
6.5.5	金属上二维氧化物成核	158
6.5.6	金属上的三维氧化物成核	159
6.5.7	氧化物连续膜的形成过程	161
参考文献		163
第 7 章 纯金属高温氧化		165
7.1	形成 n 型氧化物的金属高温氧化	166
7.2	形成 p 型氧化物的金属高温氧化	167
7.2.1	纯镍的氧化	167
7.2.2	纯铁的氧化	168
7.2.3	形成多层氧化膜的理论处理	173
7.3	形成离子导体的金属的氧化	174
7.4	纯金属氧化的其他重要特性	176
7.4.1	金属氧化物具有低熔点或高蒸气压	176
7.4.2	失稳氧化	177
7.5	氧化膜应力的产生与释放	178
7.5.1	氧化膜应力的产生	178
7.5.2	氧化膜应力释放	183
参考文献		188
第 8 章 合金高温氧化		189
8.1	Hauffe-Wagner 理论	190
8.2	Smirnov 理论	193
8.3	Wagner 理论	194
8.3.1	贵金属基二元合金仅溶质 B 选择氧化	197
8.3.2	两组分同时氧化形成非均质氧化膜	199
8.3.3	两组分同时氧化形成均质单相膜	201
8.3.4	两组分同时氧化生成复合氧化物相	202
8.4	三元与多元合金高温氧化	206
8.4.1	三元合金高温氧化	206
8.4.2	多元合金的高温氧化	211
8.5	保护性氧化铝与氧化铬膜的性质与生长机制	213

8.5.1 氧化铬膜性质与生长机制	213
8.5.2 氧化铝膜性质与生长机制	215
8.6 反应元素效应	219
8.6.1 氧活性元素的添加方法	219
8.6.2 对 Cr_2O_3 膜的影响	220
8.6.3 对 Al_2O_3 膜的影响	222
8.6.4 弥散稀土氧化效应	223
8.6.5 反应元素效应的机制	224
8.7 合金内氧化	227
8.7.1 二元合金内氧化动力学	228
8.7.2 Wagner 简化处理	229
8.7.3 Wagner 内氧化动力学方程	230
8.7.4 外氧化膜下内氧化	232
8.7.5 内氧化转变为外氧化	234
8.7.6 内氧化物的形貌	235
参考文献	237
第9章 金属广义氧化	239
9.1 高温硫化	239
9.1.1 金属硫化物主要物理化学性质	239
9.1.2 高温硫化热力学	242
9.1.3 高温硫化动力学	245
9.1.4 合金高温硫化	247
9.2 高温碳化	250
9.2.1 高温碳化热力学	251
9.2.2 高温碳化动力学	252
9.3 高温卤化	253
9.3.1 高温卤化热力学	253
9.3.2 高温卤化动力学	254
9.4 高温氮化	255
参考文献	256
第10章 熔盐热腐蚀	257
10.1 概述	257
10.2 典型的热腐蚀——硫酸盐热腐蚀	258

10.2.1	测定方法	259
10.2.2	热力学	260
10.2.3	机理	263
	参考文献	269
第 11 章	高温防护涂层	270
11.1	高温防护涂层进展	270
11.2	扩散铝化物涂层	274
11.2.1	粉末包装渗铝	274
11.2.2	气相渗铝	277
11.2.3	料浆法渗铝	278
11.3	改进型铝化物涂层	279
11.3.1	铬改进铝化物涂层	279
11.3.2	硅改进铝化物涂层	279
11.3.3	铂改进铝化物涂层	280
11.3.4	稀土元素改进铝化物涂层	282
11.4	包覆涂层	284
11.4.1	MCrAlY 型涂层的成分、微观结构与力学性能	285
11.4.2	MCrAlY 型合金的抗氧化、抗热腐蚀性能	286
11.4.3	包覆涂层的制备技术与微观性能	287
11.4.4	ODS 型涂层及纳米晶涂层	288
11.4.5	智能涂层	290
11.4.6	扩散与包覆涂层的退化	291
11.5	热障涂层	292
11.5.1	陶瓷顶层	292
11.5.2	粘结底层	293
11.5.3	热障涂层的失效机理	294
	参考文献	295
	部分非法定单位换算表	298

第 1 章 绪 论

1.1 研究金属高温氧化的意义

金属从以金属氧化物为主的矿石中经冶金技术提炼而来,冶金过程主要是还原反应,它需要投入庞大的冶炼设备和消耗大量能量。金属高温氧化为其逆过程,在通常情况下为自由能降低的过程,所以是自发进行的,它使来之不易的金属氧化为无直接应用价值的氧化物,从而造成巨大的经济损失。以钢的生产过程为例,在热轧、锻造、调质热处理过程中由于空气氧化,钢表面产生大量氧化皮,据统计,约占钢产量 7%~10%。显然,金属材料经机械加工制成各种部件和成套装置,增加了附加值,如果它被高温氧化过早失效,造成的经济损失与原材料的价值相比尤为巨大;而且,随着金属产量增加和工业发展,这种经济损失有逐渐增大的趋势。因此,各工业部门生产厂家和政府对此都较重视,分别给以投资,建立机构开展金属材料高温氧化的应用基础研究,以期寻找减少或尽可能多地挽回损失的有效途径,发展抗高温氧化新材料,对设备高温使用寿命和已运行设备的残余寿命进行预测和评估。

可以预见,面对 21 世纪高科技时代的到来,对材料性能会提出更高的新要求,为提高效率,许多传统工艺以及新技术需要在更高温度下进行,因此要求材料具有更高的耐热性。21 世纪的新型高温结构材料主要有金属间化合物基合金,其中 Ni-Al 系的 β -NiAl 和 γ -Ni₃Al 基合金、Ti-Al 系的 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 及 O 相 TiAlNb 基合金是很有希望的新高温结构材料,二硅化物基如 MoSi₂ 基合金、非氧化物陶瓷如 Si₃N₄ 基合金、TiC 和 SiC 基合金以及 C/C、C/SiC 复合材料可作为超高温结构材料。显然,所有上述材料的关键性能是耐高温氧化性能,需测定在使用的温度下的高温氧化速

度, 研究其氧化损毁机理, 寻找改善抗氧化的途径。

1.2 运用金属高温氧化知识发展新技术

应用高温氧化的基本知识和已掌握的氧化规律, 可以开拓新的生产和制备新材料、新器件的新方法。以前的著作在这方面未引起重视, 但在生产实践中已有若干的成功实例。

(1) 运用合金内氧化 (internal oxidation) 原理, 制备金属基复合材料。复合材料是利用两种物质各自优异性能, 取长补短, 组成综合性能优良的新材料。复合材料制备方法虽多, 但工艺复杂。采用内氧化方法可较简便地制备金属基复合材料。如制备 Ag-CdO 电触头复合材料时, 本书著者^[1]研究了其内氧化机理, 考虑到 Cd 有毒性, 进而研究了 Ag-Cu 合金的内氧化行为^[2,3]以期以 Cu 取代 Cd, 又因以 Ag 为基合金成本高, 故研究了以 Cu 为基的 Cu-Al 合金, 经内氧化处理制成 Cu-Al₂O₃ 电触头复合材料^[4]。实验结果证明, 在 Cu 母材料中弥散一定数量 Al₂O₃ 颗粒, 可增强复合材料, 使适合电触头材料的要求。

(2) 直接熔融金属氧化法 (DIMOX)。这是 Lanxide 公司发展的新技术^[5~8]。在大气条件下使液态金属直接与氧反应, 制成金属/陶瓷复合材料。该项技术简便, 成本低廉, 已成功制成 Al/Al₂O₃ 复合材料。最近, 又发展了以 SiO₂ 与熔融 Al 反应, 以 Al 置换 Si 制成 Al₂O₃ 梯度分布的 Al/Al₂O₃ 复合材料^[9,10]。

(3) 用均匀氧化法制绝缘膜。在 20 世纪 30 年代就已知, 用 Cu 氧化制成的 Cu₂O 层具有很好的整流性能。因此生产了大量的氧化亚铜整流器。

半导体工业、大规模集成电路 (VLSI) 及超大规模集成电路 (ULSI) 的主要元件 MOS (金属-氧化物半导体元件) 及 MOSFIT (金属-氧化物-半导体场效应晶体管) 的制备工序中, 均要对 Si 芯片进行高温氧化 (800~1200℃) 或局部氧化 (LOCOS) 处理, 不幸的是氧化处理使 Si 芯片中产生了氧化诱发层错 (OSFs), 这一现象自出现以来, 一直是研究的热门^[11~15]。

大型硅钢片经特定的高温氧化处理可以获得均匀致密的氧化膜,用这种钢片制造变压器可以提高使用温度。

声纳用换能器以镍作芯片,在一定条件下高温氧化处理,在镍薄片上生成牢固的介电性能优良的薄氧化镍膜。这一技术在国内已正式采用。

(4) 制作约瑟夫森隧道结 (Josephson tunneling junction) 元件。利用 1~3 nm 的氧化物膜将两个超导膜隔开,在膜之间产生电子对隧道,零电位门槛电流升高。这种元件对外磁场非常敏感,电流超过门槛值,零电位状态电流变为不可逆。该元件作为开关,速度在亚纳秒级。因此,这项技术为低功率高速计算机提供了新元件^[33]。

上述都利用了金属高温氧化原理发展的新技术,要求对氧化进行深入到原子层次的基础研究,例如,高温氧化引起 Si/SiO₂ 界面应力对界面微结构以及对电子特性影响的机理研究。

广义上讲,金属碳化、氮化等也是氧化的范畴。利用金属碳化原理,在金属材料表面渗碳形成高硬度的渗碳层,可以有效地提高材料和部件的耐磨损性能。对金属表面进行氮化以及碳氮化处理,同样可得到改善材料及部件的耐磨损性能的效果。还有人利用氮化原理,尝试以钕铁合金进行氮化处理,制钕铁氮新型永磁材料。

1.3 金属高温氧化理论研究进展

金属高温氧化实质上是固-气反应的一种。固-气反应的另一重要方面为催化反应,它涉及气相物质在固体(催化剂)表面的吸附与脱附原理。金属氧化的最初始阶段同样涉及复杂的吸附过程,这将在后面讨论。

金属高温氧化理论是材料科学基础理论之一,涉及到固体物理、表面物理化学、半导体物理等多种学科的基础知识。金属高温氧化是一门学科交叉的边缘学科。可借助于图 1-1^[45]说明与氧化理论直接相关的理论基础。

金属高温氧化理论起始于 1920 年,当时 Tamman^[16]在银、