



博士后文库

中国博士后科学基金资助出版

金属材料的高温氧化铁皮

于相龙 著

张外借



科学出版社



博士后文库

中国博士后科学基金资助出版

金属材料的高温氧化铁皮

于相龙 著

科学出版社

内 容 简 介

高温氧化是金属及合金塑性成形过程中普遍存在的现象。本书利用不同材料表征手段,研究分析在热加工成形中所生成的金属氧化铁皮。从氧化铁皮的微观组织结构、界面力学行为、晶界工程、织构演变及摩擦学性能等多个角度,系统地概述了氧化铁皮研究的最新进展。详尽地论述氧化铁皮的生成机理,金属塑性加工时的变形行为和力学性能,辅以热轧带钢中氧化铁皮的特性为工业实例。提出了一种精简可控的氧化铁皮微观结构,可用于免酸洗钢的生产,同时具有优良的摩擦润滑属性。这些研究成果有助于深入理解形成在钢基体表面上的氧化铁皮特性,为金属高温塑性成形提供有力的科学指导。

金属材料的高温氧化正契合于目前研究日益高涨的金属材料 3D 打印技术,为此,论述了激光选区熔融技术中的金属粉末材料高温氧化问题。本书适用于金属材料制造技术方面的研究人员和高等院校研究生等。

图书在版编目(CIP)数据

金属材料的高温氧化铁皮/于相龙著. —北京:科学出版社,2019.3

(博士后文库)

ISBN 978-7-03-059912-4

I. ①金… II. ①于… III. ①金属材料-研究 IV. ①TG14

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 271507 号

责任编辑:赵敬伟 张晓云/责任校对:彭珍珍

责任印制:肖 兴/封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 3 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2019 年 3 月第一次印刷 印张:15 1/2 插页:8

字数:290 000

定价:128.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《博士后文库》编委会名单

主 任 陈宜瑜

副主任 詹文龙 李 扬

秘书长 邱春雷

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

付小兵 傅伯杰 郭坤宇 胡 滨 贾国柱 刘 伟

卢秉恒 毛大立 权良柱 任南琪 万国华 王光谦

吴硕贤 杨宝峰 印遇龙 喻树迅 张文栋 赵 路

赵晓哲 钟登华 周宪梁

《博士后文库》序言

1985年，在李政道先生的倡议和邓小平同志的亲自关怀下，我国建立了博士后制度，同时设立了博士后科学基金。30多年来，在党和国家的高度重视下，在社会各方面的关心和支持下，博士后制度为我国培养了一大批青年高层次创新人才。在这一过程中，博士后科学基金发挥了不可替代的独特作用。

博士后科学基金是中国特色博士后制度的重要组成部分，专门用于资助博士后研究人员开展创新探索。博士后科学基金的资助，对正处于独立科研生涯起步阶段的博士后研究人员来说，适逢其时，有利于培养他们独立的科研人格、在选题方面的竞争意识以及负责的精神，是他们独立从事科研工作的“第一桶金”。尽管博士后科学基金资助金额不大，但对博士后青年创新人才的培养和所起的激励作用不可估量。四两拨千斤，博士后科学基金有效地推动了博士后研究人员迅速成长为高水平的研究人才，“小基金发挥了大作用”。

在博士后科学基金的资助下，博士后研究人员的优秀学术成果不断涌现。2013年，为提高博士后科学基金的资助效益，中国博士后科学基金会联合科学出版社开展了博士后优秀学术专著出版资助工作，通过专家评审遴选出优秀的博士后学术著作，收入《博士后文库》，由博士后科学基金资助、科学出版社出版。我们希望，借此打造专属于博士后学术创新的旗舰图书品牌，激励博士后研究人员潜心科研，扎实治学，提升博士后优秀学术成果的社会影响力。

2015年，国务院办公厅印发了《关于改革完善博士后制度的意见》（国办发〔2015〕87号），将“实施自然科学、人文社会科学优秀博士后论著出版支持计划”作为“十三五”期间博士后工作的重要内容和提升博士后研究人员培养质量的重要手段，这更加凸显了出版资助工作的意义。我相信，我们提供的这个出版资助平台将对博士后研究人员激发创新智慧、凝聚创新力量发挥独特的作用，促使博士后研究人员的创新成果更好地服务于创新驱动发展战略和创新型国家的建设。

祝愿广大博士后研究人员在博士后科学基金的资助下早日成长为栋梁之材，为实现中华民族伟大复兴的中国梦做出更大的贡献。



中国博士后科学基金会理事长

前 言

金属氧化物 (或称氧化铁皮, oxide scale) 不可避免地生成在热加工构件的表面, 这由于高温塑性成形时发生了金属材料基体的氧化反应, 从而加剧了最终产品表面质量的恶化。为此, 本书旨在深入地定量化分析金属材料在高温塑性加工形成时生成的氧化铁皮, 主要倾向于氧化铁皮内不同氧化物相之间的转变机制, 尤其是以热轧过程中层流冷却和卷取过程中的三次氧化铁皮为典型。作者创新性地提出通过控制不同氧化物相的组成、织构组分和晶界特征, 来获得金属高温塑性加工中所需的氧化铁皮的力学性能和物理属性。根据不同的工业生产需求, 可以有目的地调控氧化铁皮生成。如果热轧带钢经过冷轧工序再交付使用, 可以使生成的氧化铁皮便于清除, 更易经过酸洗工序而除鳞; 如果热轧带钢可以直接交付用户使用, 则可以使得氧化铁皮与钢基体粘结紧致, 用于免酸洗钢。不同氧化铁皮显微组织结构的形成机制的研发, 可以应用于不同的金属材料, 并有助于提升金属板带材料在下游冷加工过程中的摩擦磨损性能。

与此同时, 本书制订了系统性的实验研究方案和模拟分析路线来探索氧化铁皮显微组织结构的形成和不同材料氧化铁皮的属性。本书以热轧生产工艺为例, 重点研究热轧快速冷却中生成的氧化铁皮晶粒/晶界和织构特性, 深入地分析氧化物相的共析和氧化过程。首先利用高温共聚焦显微镜原位检测, 考察氧化铁皮的初始氧化过程。随后, 搭建热轧快速冷却实验测试平台, 并利用电子背散射衍射与能谱仪 (EBSD-EDS) 相结合的同步采集分析技术, 辅以聚焦离子束试样断面制备, 获得了关于氧化铁皮的形貌和晶体学相关的量化信息数据, 基于氧化铁皮织构分析的晶体学研究, 可以更进一步地阐释氧化铁皮不同晶粒中的择优氧化生长和变形路径。再者, 对不同轧制压下量与冷却速率下的氧化铁皮进行了晶粒重构, 并提炼出氧化物相和钢基体的微观织构演变和局部塑性变形分布。

初始氧化的研究结果表明了晶界扩散是占主导地位的传输机制, 并用以调控微合金钢在氧化温度为 $550\sim 850^{\circ}\text{C}$ 的初始氧化进程。由此可以得出, 钢基体本身的晶粒尺寸和晶界特征等的分布会决定生成在其上的氧化铁皮, 以及其与钢基体粘结相关的表面质量缺陷。本书解析了钢基体的晶粒细化效应, 在晶粒尺寸较大的钢基体表面上形成的氧化铁皮在冷却至室温的过程中, 极可能促使氧化铁皮粘结属性的恶化。氧化温度为 550°C 时, 氧化铁皮对于钢基体晶粒细化效应反应更加敏感。相应的热动力学数值模拟分析提供了强有力的证明, Fe_3O_4 的成核速率明显高于自由铁单质的析出过程, 这主要是由于 Fe_3O_4 具有高的自由焓及其富氧 FeO 在

共析温度以下较低的热力学稳定性。

本书对工艺参数对生成氧化铁皮的影响机制也做了更深入的研究。研究结果表明,轧制压下量从 5% 增加至 40% 的过程中,氧化铁皮表面粗糙度不断降低,但出现了大量的表面质量缺陷,可取介于中间值的轧制压下量。随着冷却速率的增加 (10~100°C/s),氧化铁皮可能出现显著的表面裂纹。获得均匀表面形貌和良好粘结的氧化铁皮的工艺条件是冷却速率为 20°C/s,轧制压下量为 12%。

基于织构分析的氧化铁皮晶体学研究结果发现,氧化铁皮显微组织结构主要由三层氧化物组成,并含有双相异构的 Fe_3O_4 层,晶粒尺寸为 3.5~12 μm 。与此同时,氧化铁皮形成了高比率的小角度晶界和低维重合位置点阵晶界 (CSL)。氧化铁皮内的氧化物相和钢基体的织构演进简述为 Fe_3O_4 沿氧化物生长方向上,形成高强度的 θ 纤维织构,主要包括 $\{100\}\langle 001\rangle$ 和 $\{001\}\langle 110\rangle$ 织构组分。其中对于板织构,由于轧制变形包含压缩变形及拉伸变形,晶体在压力作用下,常以某一个或某几个晶面 $\{hkl\}$ 平行于带钢表面,而同时在拉伸力作用下,又常以 $\langle UVW\rangle$ 方向平行于轧制方向,因而织构可以表示为 $\{hkl\}\langle UVW\rangle$ 。随着轧制压下量和冷却速率的增加,会逐渐转移到 $\{100\}\langle 210\rangle$ 织构。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 主要是 $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ 织构组分,生长路径为 Fe_3O_4 晶粒的 $\langle 001\rangle$ 晶向成 54.76° 倾斜方向。晶粒尺寸不同时,织构分布也有所不同。

在氧化铁皮的不同位置划定微区,深入地分析了氧化物和钢基体内部的局部应变/取向差分布的演变规律。研究结果表明在氧化铁皮表层区域内, Fe_3O_4 具有相对较低的平均局部取向差,并呈现 Fe_3O_4 相对较低的塑性应变值。氧化铁皮中间层的裂纹边缘通常产生相对较高的局部取向差分布,因而存在着较高强度的局部应变场。 Fe_3O_4 的 $\{001\}\langle 001\rangle$ 纤维织构由表面能量最小化导出,即由高温氧化而引起,而 $\{001\}\langle 120\rangle$ 织构组分归因于其最高的施密特因子,是由高温塑性加工时的外加载荷导致的。

这种类型的氧化铁皮,可以拓展应用于热轧过程中的水基纳米粒子润滑。为此,在可调气氛的热力模拟平台 Gleeble 3500 中进行短时氧化实验,然后利用销对盘的摩擦学实验配置,考察氧化铁皮的力学性能和摩擦学属性。氧化铁皮所展现的不同晶粒取向和晶界特征,从本质上改变了氧化铁皮与轧辊间的润滑效应。

此外,基于金属材料高温氧化铁皮的科学研究思路,构筑了金属材料 3D 打印过程的氧化薄膜的研究框架,理解金属快速熔融再固化时,可能形成氧化物的力学性能和物理属性。与此同时,以金属激光选区烧结/熔融 (SLS/SLM) 技术为例,深入比较分析了两种生产工艺,即金属材料增材制造技术与常规热轧加工过程中,在金属材料表面所形成氧化铁皮的异同之处。发现了金属材料 3D 打印时氧化物的形成是基于体扩散而不是晶界扩散的,并且氧化温度和合金元素的影响较为重要。

专有名词表

AFM	原子力显微镜
AGC	自动增益控制
BCC	面心立方
BEI	背散射电子模式
BSE	背散射电子
CCD	电荷耦合装置
CCP	立方密堆晶体结构
CCT	连续冷却转变
CR	冷却速率
CSL	重合位置点阵
CT	卷取温度
DMC	数字微型电路
EBSD	电子背散射衍射
EBSPs	电子背散射衍射图谱
EDS	能谱仪
ESEM	原位环境电子显微镜
FCC	体心立方晶格结构
FEG	场发射枪
FEM	有限单元法
FIB	聚焦离子束加工
FT	精轧温度
HAGB	大角度晶界
HTXRD	高温 X 射线仪
HCP	六方最紧密堆积
HTM	共聚焦高温显微镜
IF	无间隙原子钢
IPF	反极图
IQ	图像品质
LAGB	小角度晶界
LSCM	激光扫描共焦显微镜

LV	低真空
ND	法向方向
ODF	取向密度分布函数
OM	光学显微镜
PBR	Pilling-Bedworth 比
PID	比例-积分-微分控制器
RD	轧制方向
SE	表面能
SEI	二次电子模式
SEM	扫描电子显微镜
SPM	扫描探针显微镜
TD	横向方向
TEM	透射电子显微镜
TGA	热重分析仪
TKD	菊池衍射转换
TIC	三离子束切割仪
TR	轧制压下量
UMT	微纳米力学测试系统
WD	工作距离
XRD	X 射线衍射
A	常数系数
c	热容
c_m	相变后比热
c_p	比热
c_w	相变前的比热
D	氧化铁皮的密度, 扩散系数
D_{eff}	介质的等效扩散系数
D_{GB}	沿着晶界的扩散系数
D_L	晶格内部的扩散系数
d	金属基体密度或平均晶粒直径
$\text{div}()$	散度算子
f	界面的体积分数
G	吉布斯自由能
ΔG	吉布斯自由能的变化量
$\Delta G'$	吉布斯自由能反应的变化量

ΔG_V	标准反应的吉布斯自由能
$\text{grad}()$	梯度算子
H	焓
$H(T)$	体积焓
h_{w1}	对流换热系数
h_{w2}	薄膜换热系数
i	比焓
K	常数参数或刚度矩阵
k_0	氧化速率常数
k_1	线性速率常数
k_p	抛物线速率常数
L	潜热
M	分子量
m	金属原子的重量
n	氧化物中金属元素的原子数或晶界面的法向方向
N_v	单个相的稳态成核速率
q	热流
$\dot{q}$	热传递速率
$\bar{q}(x)$	热流的法向方向
Q	活化能
$Q(x)$	内热源
$\bar{P}$	加载矩阵的等效结点
P_r	普朗克常量
R	气体常数
R_a	表面粗糙度的算术平均值
$R_{\max}$	最大的高度不平均
R_q	表面粗糙度的均方根
Re	雷诺数
t	时间步长或氧化铁皮厚度
T	温度
$\vec{T}$	温度结点向量
T_{w1}	冷却水温度
T_{w2}	蒸汽薄膜温度
w	冲击区的宽度
x	直角坐标或氧化铁皮厚度

y	直角坐标或氧化铁皮的厚度方向
z	氧化铁皮的宽度方向坐标
$\alpha(T)$	温度的非线性函数
γ	热对流或表面能
δ	晶界宽度
ε	材料的散射率或弹性应变能
θ	温度差值
$\kappa, \kappa(T), \lambda_w$	导热系数
μ	摩擦系数
μ_f	动力黏度
$\rho, \Delta\rho$	密度及其变化量
σ, k	玻尔兹曼常量
$\tau(H)$	焓关系的温度函数
ν	轧制速率或水流的喷射速率
f_b	稳定薄膜
s	饱和蒸汽
(i)	最后一次迭代

目 录

《博士后文库》序言

前言

专有名词表

第 1 章 绪论	1
1.1 金属材料氧化铁皮	1
1.2 研究方法	2
1.3 本书提要	2
第 2 章 金属材料高温氧化的理论基础	4
2.1 高温氧化的热力学基础	4
2.1.1 Ellingham 图	4
2.1.2 高温氧化的扩散机制	6
2.1.3 氧化物生长引起的内应力	8
2.1.4 氧化铁皮的生长动力学	9
2.2 热加工中的氧化铁皮	10
2.2.1 铁的氧化物	10
2.2.2 瞬时高温氧化	13
2.2.3 氧化铁皮内的相变	17
2.3 热轧后氧化铁皮的相变行为	19
2.3.1 热轧中形成的氧化铁皮	19
2.3.2 四氧化三铁的析出过程	20
2.3.3 三次氧化铁皮的分类	24
2.3.4 热轧带钢卷取后的氧化铁皮结构	26
2.4 氧化铁皮的力学性能	28
2.4.1 热轧中氧化铁皮的力学性能需求	28
2.4.2 氧化铁皮的力学实验研究	29
2.4.3 FeO 氧化铁皮的塑性行为	30
2.5 氧化铁皮的分析方法	31
2.5.1 氧化实验检测分析方法	32

2.5.2 数值模拟技术	33
2.6 小结	35
第 3 章 实验检测设备与表征分析	36
3.1 实验检测设备	36
3.1.1 原位共聚焦高温氧化实验平台	36
3.1.2 可调气氛的热力学实验系统	37
3.1.3 快速冷却的热轧实验轧机	38
3.1.4 通用力学测试 —— 摩擦计	39
3.2 氧化铁皮的分析表征技术	40
3.2.1 光学显微镜	40
3.2.2 扫描电子显微镜	40
3.2.3 原子力显微镜	40
3.2.4 聚焦离子束显微镜	41
3.2.5 三离子束切割制样系统	41
3.2.6 电子背散射衍射	41
3.2.7 X 射线衍射仪	42
3.3 小结	42
第 4 章 氧化铁皮的显微结构	43
4.1 等温氧化实验	43
4.1.1 实验材料与合金钢样本制备	43
4.1.2 原位共聚焦高温氧化操作流程	44
4.1.3 氧化铁皮样本的制备	45
4.2 氧化铁皮的显微结构分析	45
4.2.1 微合金钢原初材料的表征	45
4.2.2 原位高温氧化的实时检测	47
4.2.3 氧化铁皮的表面形貌	48
4.2.4 氧化铁皮的断面粘结行为	50
4.2.5 氧化铁皮表面几何形貌的特征分析	53
4.2.6 氧化铁皮组分的 X 射线衍射分析	54
4.3 等温氧化过程的实验分析	55
4.3.1 初始氧化的机制	55
4.3.2 钢基体的晶粒细化效应	57
4.4 小结	61
第 5 章 参数对氧化铁皮形成的影响	62
5.1 热轧快速冷却实验	63

5.1.1	氧化材料与热轧操作步骤	63
5.1.2	快速冷却系统	64
5.2	工艺参数与氧化铁皮的生成	66
5.2.1	快速冷却速率的影响	66
5.2.2	轧制压下量的影响	69
5.2.3	氧化铁皮的表面粗糙度	71
5.2.4	氧化铁皮内的物相转变	72
5.3	一氧化铁分解反应的影响因素	74
5.3.1	氧化铁皮的共析反应机制	74
5.3.2	四氧化三铁接缝层的形成机制	75
5.4	小结	76
第 6 章	氧化铁皮的晶粒与晶界特征	77
6.1	氧化实验前后的微合金钢基体	77
6.1.1	氧化实验前	77
6.1.2	热轧快速冷却氧化实验	78
6.1.3	电子背散射衍射技术的晶粒重构	79
6.2	氧化铁皮的物相鉴定	80
6.2.1	电子背散射衍射氧化物相扫描	80
6.2.2	氧化铁皮的能谱分析	82
6.3	氧化铁皮晶体学特征分析	84
6.3.1	氧化铁皮的晶粒取向分析	84
6.3.2	氧化铁皮的晶粒尺寸分布	86
6.3.3	不同晶粒尺寸时的取向分布	88
6.4	氧化物相的晶界特征	91
6.4.1	氧化铁皮的晶界分布	92
6.4.2	重合位置点阵晶界类型	94
6.5	晶界在氧化铁皮中的作用	96
6.5.1	氧化物晶界处的扩散控制氧化	96
6.5.2	氧化物晶界处的变形机制	99
6.6	小结	100
第 7 章	氧化铁皮的织构演变	102
7.1	极图描绘的织构变化	102
7.2	取向密度分布函数的分布	106
7.2.1	理想的纤维相关的织构组分	107
7.2.2	取向密度分布函数截面分布	110

7.3 不同晶粒尺寸的织构情况	116
7.3.1 不同晶粒尺寸时的极图检测	116
7.3.2 多种晶粒尺寸 Fe_3O_4 的最优取向分布	118
7.4 基于织构分析接缝层的形成	120
7.5 工业生产中的氧化铁皮织构	122
7.6 小结	124
第 8 章 氧化铁皮的局部应变分析	125
8.1 局部应变分析方法	125
8.2 局部应变分析区域的设定	126
8.2.1 氧化铁皮的晶界和相界分布	127
8.2.2 Fe_3O_4 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的取向关系	128
8.3 氧化铁皮界面层的局部应变	129
8.3.1 表面层的局部应变	129
8.3.2 中间层的局部应变	131
8.3.3 氧化铁皮/基体界面层的局部应变	133
8.4 氧化物局部应变与宏观应变的关系	134
8.5 施密特因子评估氧化铁皮的非均匀性变形	137
8.6 小结	139
第 9 章 能动反应机制和数值模拟	141
9.1 短时扩散氧化机制	141
9.1.1 热轧辊缝处的带钢氧化	141
9.1.2 不同温度下 Fe_3O_4 的形成	143
9.1.3 氧化铁皮内接缝层的形成	144
9.1.4 快速冷却时氧化物间的分解转化	145
9.2 氧化热力学分析	146
9.3 高温氧化扩散过程的模拟	149
9.3.1 扩散模型的本构方程	149
9.3.2 数值模拟的边界条件	152
9.3.3 扩散过程的结果分析	153
9.4 高温氧化的焓基数值模拟	155
9.4.1 焓基数值模拟的算法	155
9.4.2 数值模拟的限定条件	157
9.4.3 焓基数值模拟分析	157

9.5 小结	158
第 10 章 氧化铁皮的摩擦学性能	160
10.1 氧化铁皮的摩擦学实验	160
10.1.1 热力学氧化实验的材料	160
10.1.2 可调气氛的高温氧化实验	160
10.1.3 氧化铁皮的摩擦学实验	162
10.2 氧化铁皮的摩擦学性能结果分析	164
10.2.1 Fe_3O_4 的析出	164
10.2.2 氧化铁皮中析出颗粒的摩擦学性能	168
10.2.3 氧化铁皮析出颗粒的形成机制	171
10.3 晶界与织构对摩擦学性能的影响	172
10.3.1 氧化铁皮晶界对摩擦学性能的影响	172
10.3.2 氧化铁皮的织构与摩擦学性能	173
10.4 纳米粒子润滑中的氧化铁皮	175
10.4.1 水基纳米粒子润滑的源起	175
10.4.2 纳米粒子的润滑机制	177
10.4.3 纳米粒子与氧化铁皮	179
10.5 小结	180
第 11 章 金属材料 3D 打印中的氧化薄膜	182
11.1 3D 打印技术的起源与演进	182
11.2 金属材料 3D 打印的范畴与分类	183
11.2.1 粉末激光选区烧结	184
11.2.2 粉末激光选区熔融	184
11.2.3 激光工程化净成形技术	186
11.3 金属熔融再固化中的氧化薄膜	188
11.3.1 影响打印构件强度的工艺参数	188
11.3.2 氧化夹杂物的生成	192
11.3.3 选区熔融中的氧化薄膜的特征	194
11.3.4 合金元素对氧化物膜的影响	195
11.3.5 金属快速熔融再固化中的氧化机制	196
11.4 金属材料 3D 打印中高温氧化的研究展望	197
第 12 章 金属材料高温氧化的总结与展望	200
12.1 研究成果小结	200
12.1.1 微合金钢的初始氧化及其工艺参数的影响	200

12.1.2 基于织构分析的氧化铁皮特征·····	200
12.1.3 氧化铁皮应用与拓展：纳米润滑与 3D 打印·····	201
12.2 金属材料高温氧化铁皮的研究展望·····	202
参考文献·····	204
致谢·····	229
编后记·····	230
彩图	