

• 高等学校教学用书 •

金属高温氧化导论

GAODENG XUOXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

高等学校教学用书

金属高温氧化导论

N. 伯 克 斯 著
G. H 迈 耶
赵 公 台
赵 克 清 译

冶金工业出版社

高等学校教学用书

金属高温氧化导论

N.伯克斯 著
G.H.迈耶

赵公台 译
赵克清

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 7 字数 183 千字

1989年10月第一版 1989年10月第一次印刷

印数00,001~1,400册

ISBN 7-5024-0502-X

TG·76(课)定价1.70元

译者的话

本书系根据匹兹堡大学N.伯克斯教授和G.H.迈耶教授合著的“Introduction to High Temperature Oxidation of Metals”一书翻译的。伯克斯和迈耶先生的这部书是近年来金属高温氧化领域中的一部力作，它文字简洁、条理清晰、深入浅出。凡具有物理冶金学基础知识的大学生和专业工程师均可凭借本书进行自学。

金属高温氧化是金属腐蚀与防护科学的一个重要学科，它涉及化工、能源、航空及航天工业以及高温技术等广泛的领域，与此有关的技术在经济建设中能发挥巨大的效益。

为了吸取国外先进科学技术，提高我国的教学水平，我们翻译了这部书以供高等学校高年级学生或研究生开设金属高温氧化课程之需。

在本书翻译过程中曾得到北京科技大学马肇曾教授和北京航空航天大学黄子勋教授的热情帮助，译者在此表示深切的谢意。

由于译者水平所限，书中可能存在缺点和错误，望读者指正。

序

在高温条件下，没有液相的水存在时，金属与环境介质中的气相或凝聚相物质发生化学反应而破坏的过程，习惯称为高温腐蚀，亦称为高温氧化。因此，高温氧化这一领域范围较广，牵涉的因素也多，但对它的研究和认识还很不够。

近年来，由于航空、航天、能源、化工等方面的需要，根据国外文献统计，有关高温腐蚀和防护方面的研究开发工作有较快的发展，其在整个腐蚀与防护科学的领域中所占的比例也有所增加。在国内，自第六个五年计划以来，对这方面的研究也日益受到重视。

正是由于这样的原因，目前很迫切需要出版一本能供科研和工程技术人员、研究生和大学生系统学习和参考的高温氧化方面的书。美国匹兹堡大学教授Birks和Meier合著的《金属高温氧化导论》在一定程度上可以满足这方面的需要。

这本书着重讨论高温氧化方面的基础理论：包括高温氧化的热力学和动力学、纯金属和合金在单元或多元介质中的反应、金属的热腐蚀，同时也在一定程度上介绍脱碳和保护气氛的有关原理。全书写得比较系统、简明扼要，而且对基础理论阐述得清楚而有条理，颇有独到之处，易于读者掌握。但其对近年来愈来愈受到重视的热腐蚀现象和理论，写得略嫌简略，同时对于高温防护方面也较少涉及。这方面，读者可适当补充阅读所引的有关参考文献，及其它资料。

赵公台和赵克清同志的这个译本，译文切合原意，文笔简洁易读，将有利于这个领域的教学工作，也为国内从事有关专业学习和工作的同志提供了方便，故为之序以兹推荐。

黄子勋

1987.2.5

英文版前言

几乎没有一种金属，尤其是一般技术中所使用的金属，能在低温和高温气氛中暴露时保持稳定。因此，当今绝大多数在使用中的金属都是易于遭受损伤的，它们不是在室温被腐蚀，就是在高温被氧化。腐蚀的程度变化很大。某些金属，例如铁，会很快地生锈和氧化；而另一些金属，如镍和铬，遭受腐蚀则相当慢。可以看出，这些材料在侵蚀气氛中的变化情况主要决定于在金属上生成的表面层的性质。

对金属高温氧化这个课题可以做大量的实验研究和理论阐述。因此，它通常是个令人感兴趣的研究题目。它的理论阐述包括了冶金、物理、化学等广泛领域中的原理，并可由广泛的多种学科的人来从事研究，从而相互补充，相得益彰。

起初，研究高温氧化的目的是防止在使用中金属的破坏，即把这种破坏作为金属在高温和氧化气氛中暴露的结果来研究。近年来，获取大量机理性数据已成为可能。这些数据涉及到各种各样的现象，例如，通过氧化物锈层的质量迁移，氧化物或金属物质的气化，机械应力在氧化过程中的作用，在含有两种以上的复杂氧化介质中锈层的生长以及合金成分和显微结构与氧化作用之间的重要关系。为了获得这些资料在研究中实际上使用了所有的物理和化学的有关实验技术。

本书旨在向学生和在工作中需要了解高温氧化知识的专业工程师介绍这一课题，重点放在能使读者对氧化中的基本过程有所理解。

为此目的，本书无意提供广泛而详尽的文献资料。我们认为，给出广泛而详尽的文献未必有助于理解高温氧化的基本原理，而只会增加有关事例的内容，徒增书的篇幅和价格，而与宗旨无益。读者可以在以前出版的有关这一题目的书和评论文章中

找到广泛的文献引证。同样，对实验技术的介绍也只限于让读者了解如何进行这方面的研究工作，而不涉及实验的细节。有关实验细节的介绍，读者也可以在上述书中找到。

本书前五章介绍金属和合金在典型环境中的简单的氧化过程。而后面几章的范围是讨论混合(即含有两个以上的氧化剂的)介质中的反应和如在热腐蚀中涉及一种凝聚相的反应。最后，作为金属高温氧化原理的应用实例，还要介绍控制气氛和钢的氧化及脱碳，这两个题目均有重要的经济意义。

N.伯克斯 G.H.迈耶

1982年于匹兹堡

目 录

译者的话

序

英文版前言

第一章 研究方法

1.1 引言	1
1.2 研究反应动力学的不连续方法	3
1.3 研究反应动力学的连续方法	4
1.4 观察试样的方法	8

第二章 热力学基础

2.1 引言	10
2.2 基础热力学	11
2.3 热力学图的绘制和应用	12
2.4 小结	30
参考文献	30

第三章 氧化机理

3.1 引言	33
3.2 氧化机理	33
3.3 迁移机理	34
3.4 n-型或负半导体	36
3.5 p-型或正半导体	40
3.6 氧化速率	43
3.7 瓦格纳氧化理论	45
3.8 线性速率规律	58
3.9 从线性规律到抛物线规律的转变	64
3.10 对数速率规律	64

参考文献	69
------------	----

第四章 纯金属的氧化

4.1 引言	71
4.2 形成单一锈层的体系	74
4.3 形成复合锈层的体系	78
4.4 有重要挥发物的体系	86
4.5 氧在金属中有较大溶解度的体系	94
4.6 具有明显锈层裂纹的体系	95
参考文献	97

第五章 合金的氧化

5.1 引言	99
5.2 反应的分类	99
5.3 贵金属为基本金属,含有贱金属合金元素的体系	100
5.4 贱金属为基本金属,含有贱金属合金元素的体系	114
5.5 合金氧化的其它因素	128
5.6 氧化保护涂层	138
参考文献	140

第六章 金属在混合介质中的反应

6.1 引言	143
6.2 铁-硫-氧系统	143
6.3 其它环境	152
6.4 影响保护性锈层渗透的因素	154
6.5 小结	158
参考文献	158

第七章 热 腐 蚀

7.1 引言	160
7.2 碱性熔解	163
7.3 酸性熔解	167
7.4 小结	173
参考文献	173

第八章 金属保护气氛控制

8.1	引言	175
8.2	防止或控制氧化物层的形成	176
8.3	实验室提供的保护气氛	177
8.4	工业提供的控制气氛	186
8.5	气氛类型	186
8.6	监测与控制	190
8.7	加热方法	191
	参考文献	192

第九章 钢的脱碳

9.1	引言	193
9.2	同时进行的等温氧化与脱碳过程	194
9.3	氧化速率对脱碳的影响	199
9.4	前脱碳的影响	201
9.5	非等温氧化与脱碳同时发生的过程	201
9.6	小结	202
	参考文献	202

附录 A	平面试样内氧化速率的严格推导	203
------	----------------------	-----

A1	瓦格纳近似法	208
----	--------------	-----

附录 B	杂质对氧化物缺陷结构的影响	210
------	---------------------	-----

B1	n-型氧化物	210
----	--------------	-----

B2	p-型氧化物	212
----	--------------	-----

第一章 研究方法

1.1 引言

氧化试验的目的通常是研究在各种不同的温度、压力、气体成分等特殊条件下金属或合金的氧化机理和反应动力学。这种试验最简单的方法就是把一个已知质量和尺寸的试样放在炉内适当的时间，然后取出试样并使其冷却，尔后，称量试样以确定氧化的程度，其氧化形态可以用各种X-射线和金相技术加以观察。

虽然上述试验方法很简单，但其不足之处在于反应的开始时间无法准确地测定。使反应开始的几种常用方法是：

- (1) 容器内充入反应气体经加热后放入试样。
- (2) 试样放入充有反应气体的冷容器内，尔后加热。
- (3) 样品放入冷的容器，将容器抽真空或充以惰性气体尔后加热，在达到所需要的温度时注入反应气体。

在上述三种方法中，反应的开始时间都是不确定的，因为加热试样需要时间，而且即使在真空或惰性气体中特别是较活泼的金属都不可避免地会形成薄的氧化膜，因此，在允许反应气体进入从而使反应开始的时候，已经有一个氧化物层存在了。

曾经想利用在氢气中开始加热，然后注入反应气体排出氢的方法来解决反应开始时间不确定的问题。但是，注入反应气体也需要（虽然是有限的）时间，因此，这个方法本身仍包含着反应开始时间的不确定性。

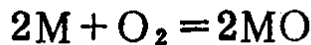
使用薄试样，可以把加热试样所需要的时间减至最少，从而解决上述问题。但应当注意：不能使试样太薄，这种试样因其热质低，以致在氧化开始时产生的反应热迅速释放，引起试样严重过热。

反应开始时间的不确定性一般只影响短时（小于10分钟）暴露的结果，对较长时间的暴露，反应开始时间就不那末重要了。

但是，在有些情况下，例如合金中的某种元素的选择性氧化，则是长期起作用的因素。实际上，在设计试样和实验方法时必须考虑这些因素的影响。

许多早期的研究工作都单纯地着眼于氧化速率而不是氧化机理。

在金属表面上的氧化反应按下式进行：



其反应速率可用几种方法进行研究，反应进行的程度可用下面几个量加以测量：

- (1) 金属的消耗量；
- (2) 氧的消耗量；
- (3) 生成的氧化物量。

其中只有(2)项是可以直接并连续测定的。

(1) 金属的消耗量 实际上金属的消耗量可以通过观察试样的质量损失或者观察残留金属的厚度来确定。这两种方法都必须把样品从炉中取出，这就中断了氧化过程。

(2) 氧的消耗量 氧的消耗量可以通过观测试样质量的增加或者通过氧的消耗量来确定。这两种方法均可使用连续自动记录装置。

(3) 生成的氧化物量 生成的氧化物量可以通过测量生成的氧化物的质量或者通过测量氧化物的厚度来确定。当然，这时必须破坏试样，这一点同方法(1)相仿。

在上述测量方法中，只有测量增重(质量增加)和耗氧量的方法提供了进行连续测量的可能性。所有其它方法都需要在测量之前破坏试样，这类方法的缺点就在于为了获得一组动力学数据就必须使用几个试样。如果一种试样或研究方法能够获得连续的结果，那末一个试样就能提供全部反应动力学数据。

当阐述氧化动力学时，可以使用上面提到的任何一个变量，并把它作为时间的函数来进行测量。当然，由此就可以确定反应的程度。如今，测量置于氧化条件下的试样质量变化是最常用的

方法。

实验证明，下面几个描述氧化速率的规律是基本的规律。

- (1) 线性规律；
- (2) 抛物线规律；
- (3) 对数规律。

在线性规律中，反应速率不随时间而改变。线性规律主要适用于反应速率是由表面反应步骤或者通过气相的扩散来控制反应。

在抛物线规律中，反应速率与时间的平方根成反比。当通过锈层的扩散是一个速率控制过程时，就能满足抛物线规律。

对数规律则适用于较低温度下，仅仅形成很薄（在20~40 Å的范围）氧化物膜的条件。

在一定条件下，某些体系甚至可以表现出混合的动力学特征，例如铌在大约1000℃时在空气中的氧化过程，开始遵循抛物线规律，但是后来变为服从线性规律，即氧化速率长时间保持不变。

1.2 研究反应动力学的不连续方法

在确定反应动力学的不连续方法中，试样先称重和测量尺寸，然后在高温氧化条件下暴露一定时间，尔后取出再称重。用溴溶液来腐蚀锈层—金属界面处的金属，可以把氧化物锈层取下，以备详细观察。反应的程度可以通过下述方法简单地加以确定：

(1) 记录氧化试样质量的增加，该增量即为进入锈层的氧的质量。

(2) 记录除掉锈层的样品的质量损失，该失重即等于形成锈层的金属的量，条件是金属的锈层可以干净地除掉并且不存在亚锈层或者不涉及内侵蚀。

(3) 测量试样尺寸的变化。

如上所述，在这些方法中，每个试样只能给出一个点，其缺

点是：

(1) 画一条完整的反应动力学曲线需要许多个试样；

(2) 由于实验条件的差别，从每个试样所获得的数据可能不是等效的；

(3) 各个点之间的反应过程无法观察。

可是这些方法有一个明显的优点，就是方法本身和所需仪器都非常简单。

1.3 研究反应动力学的连续方法

这种方法分为两类：一类是监测增重；另一类是监测气体的消耗量。

1.3.1 增重法

连续监测的最简单方法是使用弹簧秤。在这种情况下，试样被挂在一个灵敏的弹簧上，用测差计来测量弹簧的伸长。当由于氧化而使试样增重时，这个装置就对反应给予半连续的监测，装置的示意图及其说明如图1.1所示。该装置一个重要特点是其上悬挂点的设计，如图所示，中空玻璃管也起着气体出口的作用。玻璃管可以转动、上升或下降，以便于准确放置试样及校准弹簧。悬挂装置被严格地固定在玻璃管上并为弹簧提供一个锯齿形的水平支撑，这样，弹簧悬挂点就可以在水平面上进行调节。因为装有弹簧的派热克斯（硼硅酸）耐热玻璃管和炉管之间不能很精确地对准，所以上述设计是必要的，并且，为了准确地安放试样，必须慎重地提供一些调节弹簧位置的方法。当然，可以装配一台带有位移转换器的弹簧秤，用电的方法把测得的增重（质量增加）自动记录下来。虽然一个简易的弹簧秤被认为是半连续性的实验方法，但它的优点在于能从单个试样得到全部反应曲线。弹簧秤的缺点是需要平衡精度和灵敏度之间的矛盾：要提高精度，就需要用大的试样；而要提高灵敏度，就需要使用弹性较小的弹簧。很明显，使用弹性较小的弹簧来承载大试样是不可能的，所以用这种方法得到的准确度只能在两个因素之间调和。

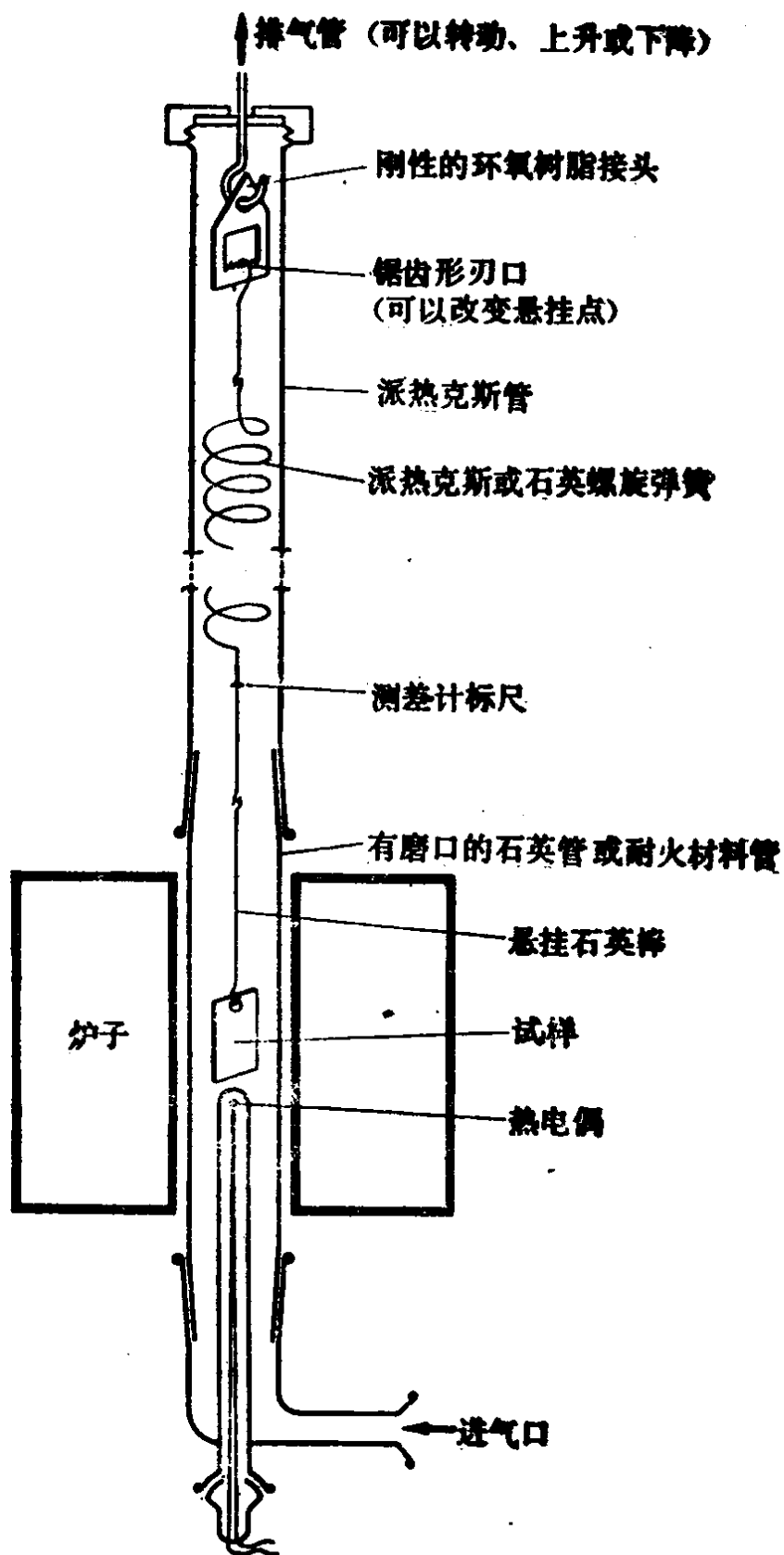


图 1.1 简单的弹簧秤图 (详细结构参看 Mrowec, S.和Stoklosa, A., J. Thermal. Anal., 2, 73, 1970)

使用连续自动记录天秤确定氧化反应的方法是最普遍、最方便，但很遗憾也是最昂贵的方法。很明显，操作人员必须准确地判断从弹簧秤上得到的精度和灵敏度三者哪个是更需要的。对于简单的氧化试验、通常选择一台加载能力达25克、灵敏度极限为100微克的天秤就足够了。这种天秤不是特别灵敏的，但奇怪的是许多研究人员使用复杂得多的昂贵的半显微天秤来做这种工作。

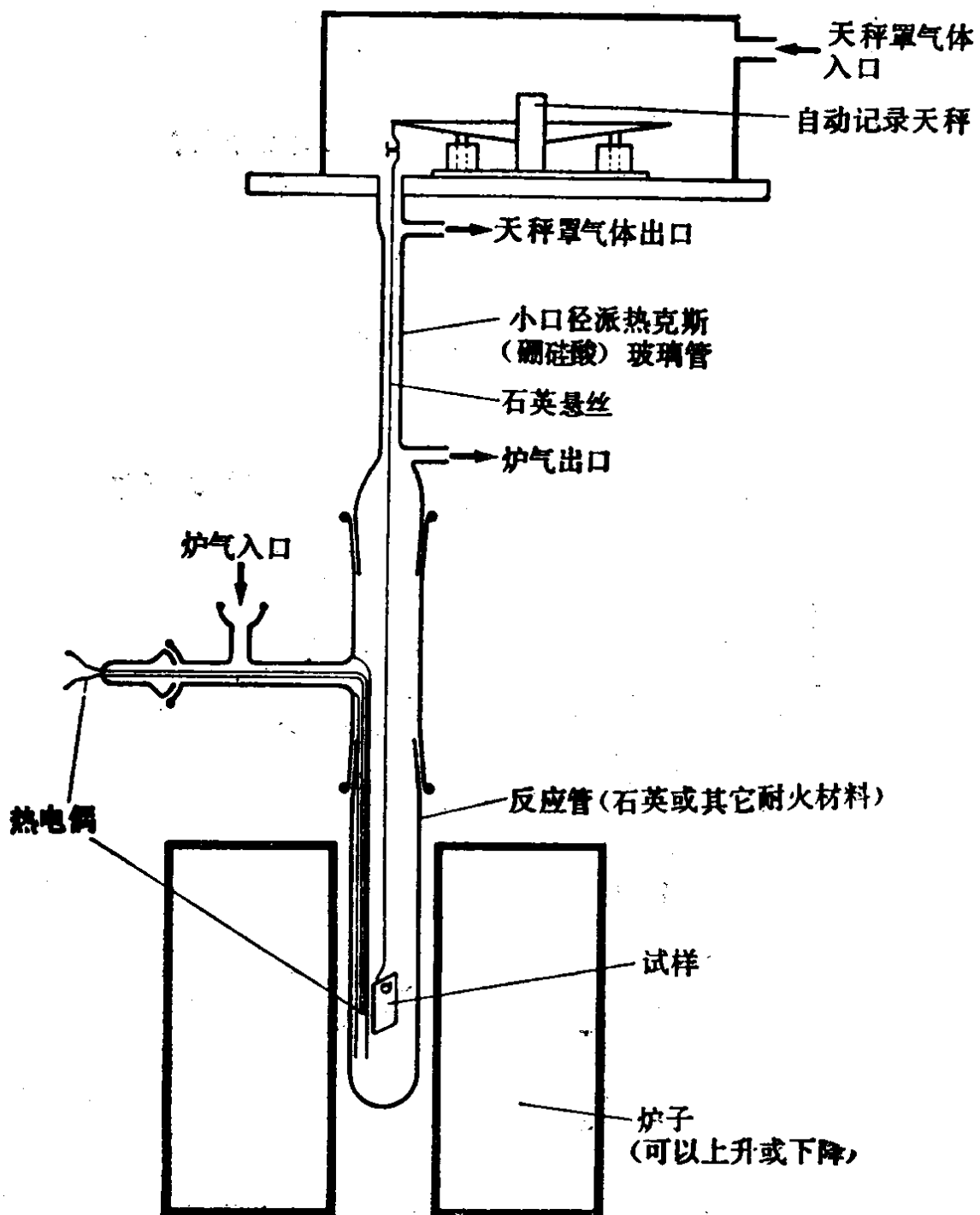


图 1.2 使用自动记录天秤的典型试验装置

事实上，很多问题都出在使用很灵敏的天秤加上为达到高精度而使用的小试样上。当气体成分变化和温度改变时，由于阿基米德浮力的变化，采用这种技术就带来很大误差。当试样上面气体流速变化时，由于动态浮力的变化，也引入误差。使用中等精度的天秤及连接一个较大平面的大试样是合适的，这种操作大都没有问题。图1.2是在作者实验室中使用的连续读数热天秤的示意图。

使用自动记录天秤可以获得反应动力学的连续记录。用这种方法，可以显示其它方法无法揭示的许多细节。例如，当氧化物层发生少量剥落时，由于天秤记录这一瞬时失重，可以立即发现这一现象。当天秤指出的速度低于正常反应规律所预期的速度时，则表示有锈层与金属表面分离。增重速度的瞬时微小增加，则指出发生锈层破裂。这些细节如图1.3所示。正确地解释来自自动

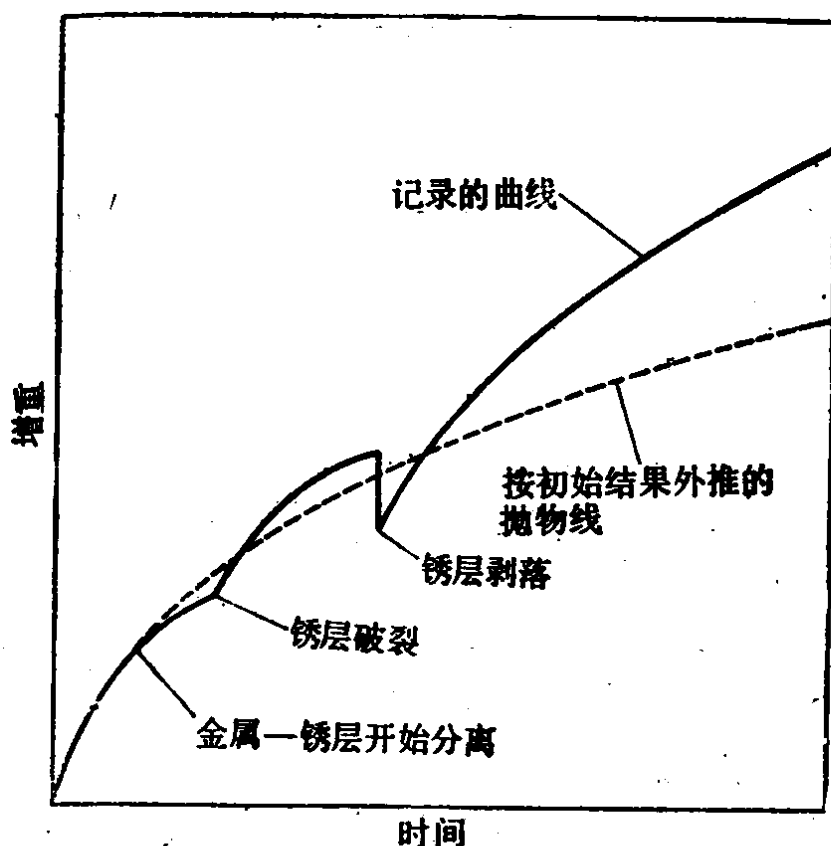


图 1.3 理想氧化反应增重—时间曲线。展示出用连续自动监测揭示的特征（被夸大了），但用非连续技术时这些特征可能漏掉从而导致错误的解释