

材料科学经典著作选译

CAMBRIDGE

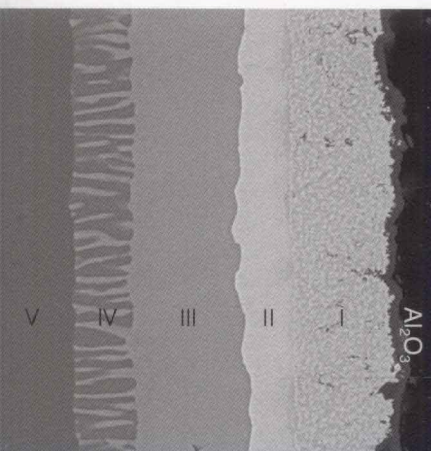
第二版

# 金属高温氧化导论

Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals

Neil Birks, Gerald H. Meier, Frederick S. Pettit 著

辛丽 王文 译  
吴维岷 审校



 高等教育出版社  
HIGHER EDUCATION PRESS

材料科学经典著作选译

第二版

Jinshu Gaowen Yanghua Daolun

# 金属高温氧化导论

Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals

Neil Birks, Gerald H. Meier, Frederick S. Pettit 著

辛丽 王文 译

吴维岷 审校



高等教育出版社·北京  
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

图字：01 - 2008 - 2628 号

*Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*, 2nd Edition, ISBN: 9780521480420, by Neil Birks, Gerald H. Meier, Frederick S. Pettit, first published by Cambridge University Press 2006.

All rights reserved.

This simplified Chinese edition for the People's Republic of China is published by arrangement with the Press Syndicate of the University of Cambridge, Cambridge, United Kingdom.

© Cambridge University Press & Higher Education Press, 2010

This book is in copyright. No reproduction of any part may take place without the written permission of Cambridge University Press or Higher Education Press.

This edition is for sale in the mainland of China only, excluding Hong Kong SAR, Macao SAR and Taiwan, and may not be bought for export therefrom.

此版本仅限于在中华人民共和国境内(但不允许在香港、澳门和中国台湾)销售。不得出口。

#### 图书在版编目(CIP)数据

金属高温氧化导论：第2版/(美)伯格斯(Birks, N.), (美)迈尔(Meier, G. H.), (美)佩蒂特(Pettit, F. S.)著; 辛丽, 王文译.  
—北京：高等教育出版社, 2010. 11

(材料科学经典著作选译)

书名原文：Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals  
ISBN 978 - 7 - 04 - 030273 - 8

I. ①金… II. ①伯…②迈…③佩…④辛…⑤王… III. ①金属材料 - 高温腐蚀②金属表面保护 IV. ①TG172. 82

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 173421 号

---

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010 - 58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	咨询电话	400 - 810 - 0598
邮政编码	100120	网 址	<a href="http://www.hep.edu.cn">http://www.hep.edu.cn</a> <a href="http://www.hep.com.cn">http://www.hep.com.cn</a>
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	<a href="http://www.landaco.com">http://www.landaco.com</a> <a href="http://www.landaco.com.cn">http://www.landaco.com.cn</a>
印 刷	北京铭成印刷有限公司	畅想教育	<a href="http://www.widedu.com">http://www.widedu.com</a>
开 本	787 × 1092 1/16	版 次	2010 年 11 月第 1 版
印 张	19.75	印 次	2010 年 11 月第 1 次印刷
字 数	360 000	定 价	49.00 元

---

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

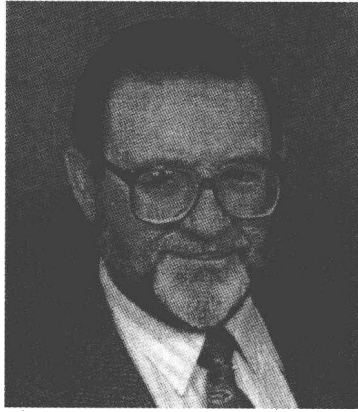
物料号 30273 - 00

本书简明地论述了金属与合金高温氧化过程问题。在新版中，保留了原版的基础理论，增添了有关材料高温退化现象研究的最新进展。对复杂体系的氧化过程的讨论涉及复杂环境中的反应乃至防护技术，包括涂层和气氛控制。作者试图按知识的逻辑性并从专业的角度梳理整个论题，使得修订版更适合学习材料高温退化知识的学生，也是相关研究工作者了解这一重要过程的指南。

内尔·伯格斯(NEIL BIRKS)，匹兹堡(Pittsburgh)大学材料科学与工程系荣誉教授。

杰拉德·迈尔(GERALD H. MEIER)，匹兹堡大学材料科学与工程系威廉·怀特福德(William Kepler Whiteford)讲座教授。

弗雷德·佩蒂特(FREDERICK S. PETTIT)，匹兹堡大学材料科学与工程系哈利·塔克(Harry S. Tack)讲座教授。



内尔·伯格斯教授

此书献给作者之一内尔·伯格斯教授，他在编写第二版时去世了。内尔是一位才华横溢的科学家和教育家，在高温氧化、腐蚀、冲蚀和过程冶金学等很多领域造诣颇深。他也是我们的一个好朋友。

内尔发表的许多学术著作和他所培养的众多学生是他在科学和工程方面贡献的极好见证。我们期望这本书为他在学术方面的成就画上一个圆满的句号。

杰拉德·迈尔  
弗雷德·佩蒂特

# 译者序

《金属高温氧化导论》第一版1983年出版，第二版2006年出版。第一版被译成中文发表后，在一段时间内，曾经是国内高温腐蚀领域唯一的一本中文参考书，在我们成为高温腐蚀领域的研究生的那段时间，还是我们学习的教材和主要的参考书籍。书中涉及的金属与合金高温氧化基础理论等指引我们走进这一学科，爱上这一学科，并成为在这一学科耕耘多年的科技工作者。每当我们在科研工作中遇到难题时，我们还会经常翻看这本书，它也总是能给我们一些新的启示。

新版《金属高温氧化导论》，在保留原版的基础理论的基础上，增添了有关材料高温退化现象研究的最新进展，对复杂体系的氧化过程的讨论涉及复杂环境中的反应乃至防护技术，包括涂层和气氛控制。随着材料性能的提高，材料服役的环境更加苛刻恶劣，因此增添上述部分内容非常必要。第二版涉猎的内容更加丰富，更加贴近实际，更加符合科学技术迅猛发展的趋势。这本书脉络清晰，深入浅出，适合本专业的学生以及相关科技工作者参考。

有幸受高等教育出版社的邀约，我们把该书的新版译成中文奉献给读者。本书的序，引言，第1、2、3、4、8、10、11章及附录由辛丽译，第5、6、7、9章由王文译。译文经吴维岷先生审定。在翻译过程中，译者所在的中国科学院金属研究所、金属腐蚀与防护国家重点实验室的诸多同事：王福会、朱圣龙、彭晓、牛焱、曾潮流等曾给予帮助并提出了有益的建议，在此表示衷心的感谢。

在本书的翻译过程中，我们对原书中的一些错误作了订正并采纳于译文中。

由于时间仓促和译者水平所限，译文仍难免有欠妥之处，盼读者不吝赐教。

译者

2010年4月9日于沈阳

# 致谢

作者衷心感谢以往和现在的学生们在学术上的贡献。J. M. Rakowski, M. J. Stiger, N. M. Yanar 和 M. C. Maris - Sida 博士协助准备了本书的图表, 在此表示感谢。

J. L. Beuth 教授 (Carnegie Mellon University), H. J. Grabke 教授 (Max-Planck Institut für Eisenforschung), R. A. Rapp 教授 (Ohio State University) 对部分手稿给予了有益的评论, 在此表示衷心的感谢。

# 序

暴露在不论是高温和低温的气氛中，几乎所有的金属，尤其是那些工业上常用的金属，都是不稳定的。因而，大多数金属在使用时，或在室温因腐蚀或在高温因氧化而发生退化。腐蚀的程度相差很大，一些金属，例如铁，会迅速生锈并氧化，而另一些金属，例如镍和铬，腐蚀速率相对要慢许多。金属表面氧化膜的性质对材料在腐蚀性气氛中的行为起决定作用。

金属的高温氧化是一个值得深入研究和理论探讨的课题，也是非常吸引人的研究课题。其理论探讨涵盖了冶金学、化学和物理学的原理，具有不同学科背景的人都可涉足，也因此可以共同努力，取长补短。

起初，人们研究这个课题的主旨在于，如何能够有效防止暴露在高温氧化性气氛中的金属材料的退化。近年来，已经有大量涉及这类反应过程动力学和机制的数据公开发表。这些数据覆盖了众多的实验现象，例如通过氧化膜中的传质、氧化物和金属组元的挥发、氧化过程中应力的作用、含多氧化剂的复杂环境中氧化膜的生长、合金的组成、显微组织与氧化之间的重要关系等。这些信息的获得实际上当归因于多种物理和化学分析技术在本领域的应用。

本书旨在将金属高温氧化这一学科介绍给有需要的学生和专业工程技术人员，重点放在阐明与氧化有关的基本的或基础的过程。

围绕这一宗旨，本书并没有试图进行繁琐甚至广泛的文章综述，在我们看来，这只会增加实验事实方面的内容，而不会增进对学科的理解；只会增加这本书的页数和提高它的价格，而不会强化将这本书作为学科概述这一目标。本领域先前发表的书籍和综述文章中已经引用了大量相关文献，可供参考。同样，对研究手段的阐述也限于令读者能够理解所涉课题的研究是怎样进行，而不涉及繁琐的实验细节。至于后者，则可参考其他文献。

本书前五章介绍有关金属与合金的简单氧化过程的经典理论，后几章则把讨论扩展到复杂环境中的反应，即含多氧化剂的环境、热腐蚀过程涉及凝聚相的反应，以及冲蚀颗粒的加入引起的复杂反应过程等。最后，介绍了高温环境中应用的一些典型涂层以及制备过程中保护气氛的应用。

杰拉德·迈尔和弗雷德·佩蒂特  
2005年于匹兹堡



# 引言

写本书的目的在于向读者介绍有关固体材料(通常指金属材料)与活性气体环境(氧通常是其组元之一)之间高温下反应过程的基本原理。这些原理用途繁多,包括那些需要利用氧化反应的场合,诸如在硅基半导体表面形成氧化硅绝缘层或在钢板坯的生产流程中借助快速表面氧化去除其表面缺陷等。然而,更多地是用在材料与气体环境之间有不良反应,人们想要尽可能地降低反应速率的场合。

术语“高温”需赋予定义。与水溶液腐蚀不同,本书所涉及的温度,是指某一系统的温度应足够高,若系统中有水的话,它只能以蒸汽而非液体的形式存在。须知,大多数金属和合金露置于 $100\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的氧化性环境中会形成生长非常缓慢的薄的腐蚀产物,对后者的细致表征需要透射电镜。尽管本书中的一些理论可能适用于薄膜,“高温”则是指 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及以下的温度。

就设计高温服役的合金而论,这些合金必须不仅能耐氧的侵蚀,还要耐环境中的其他氧化剂的侵蚀。此外,实际的环境并非只是气相,合金表面还常有沉积灰分。因此,对于实际的情况而言,与其说是材料的抗氧化,不如说是抗高温腐蚀的问题更确切。

反应发生的速率取决于生成的反应产物的性质。碳等材料的反应产物是气态的( $\text{CO}$ 和 $\text{CO}_2$ ),不能阻止反应的进一步发生。因此,设计在高温下使用的材料的防护是通过形成一层固态反应产物(通常为氧化物)将气氛与部件隔离开。由于进一步的反应速率受制于反应剂通过这层固态产物层的迁移速率,因此,耐高温材料是这样的材料,即它们生成的氧化物(通常为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{SiO}_2$ )具有最低的反应剂迁移速率,也就是说它们的氧化物具有最低的生长速率。而其他材料,如果它们的氧化速率‘足够慢’,而且具有较好的力学性能(强度、蠕变抗力),更易加工成器件(优良的可成形性和可焊性),或者比较便宜,经常会被用在温度较低的场合。

在某些情况下,可以适当调整结构合金的组成,使其表面形成能够满足所需耐蚀性的阻挡层。但在实际应用过程中,由于合金物理性能的限制,很多情况下合金的成分不能按照这种需求进行调整,这时就要通过在结构合金表面施加涂层来实现必需的成分优化,在涂层表面形成所需的反应产物阻挡层。

普通工程合金按照使用温度粗略划分为以下等级:

- 低合金钢：表面形成  $M_3O_4$  ( $M = Fe, Cr$ ) 表面层，用于约 500 °C 以下。
- 钛合金：表面形成  $TiO_2$  层，用于约 600 °C 以下。
- 铁素体不锈钢：表面形成  $Cr_2O_3$  层，用于约 650 °C 以下，这个温度极限的确定是基于材料的蠕变性能而不是氧化速率。
- 奥氏体 Fe - Ni - Cr 合金：表面形成  $Cr_2O_3$  层，具有比铁素体合金更高的蠕变强度，用于约 850 °C 以下。
- 奥氏体 Ni - Cr 合金：表面形成  $Cr_2O_3$  层，用于约 950 °C 以下，950 °C 是通过形成  $Cr_2O_3$  层来实现氧化防护的上限。
- 奥氏体 Ni - Cr - Al 合金、渗铝和  $MCrAlY$  ( $M = Ni, Co, Fe$ ) 涂层，表面形成  $Al_2O_3$  层，用于约 1 100 °C 以下。
- 1 100 °C 以上需使用陶瓷和难熔合金，后者发生灾难性氧化，必须施加抗氧化性能更好的涂层，通常是形成  $SiO_2$  的材料。

按照指定的需求进行“合金选择”必须考虑以上所有因素。虽然有时也会提及其他性能，本书的重点是氧化和腐蚀行为。

# 目 录

致谢

序

引言

1 研究方法 .....	1
2 热力学基础 .....	15
3 氧化机理 .....	35
4 纯金属的氧化 .....	65
5 合金的氧化 .....	89
6 不同氧化剂中的氧化反应 .....	141
7 金属在混合气氛中的反应 .....	153
8 热腐蚀 .....	179
9 金属在氧化性气氛中的冲蚀 - 腐蚀 .....	221
10 防护涂层 .....	235
11 控制气氛以保护生产流程中的金属 .....	265
附录 A 半无限固体 Fick 第二定律的解 .....	280
附录 B 内氧化动力学的严格推导 .....	284
附录 C 掺杂对氧化物缺陷结构的影响 .....	289
索引 .....	293

# 1

## 研究方法

研究高温氧化可采取多种方法。人们通常关注氧化过程动力学，同时也想了解氧化过程的本质即氧化机制。图 1.1 是金属或合金表面生成的氧化膜的截面示意图。机理性研究一般需要对反应产物的组成和形貌，以及金属或合金基材进行仔细检测。本章将介绍有关氧化动力学测量和反应产物形貌检测的通用技术。

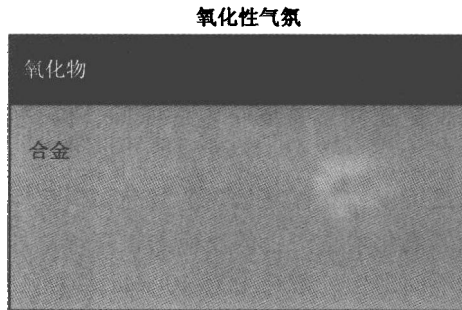


图 1.1 金属或合金表面生成的氧化膜的截面示意图

为厘清服役时材料的退化过程动力学和相应的显微组织特征，选用的实验条件很有讲究。实验条件应该与实际工况一致。但是实际工况一般难以精确地获知，即使有时可以完全知道实际工况，但要依照实际工况建立一种条件可控的实验也很难。而且真实的模拟实验通常是不切实际的，因为所设计材料的实际服役时限很长，要在实验室做一个如此长时间的实验并非切实可行。针对这个问题给出的解决方案就是进行加速模拟实验。

设计加速模拟实验需要了解材料显微组织和形貌变化方面的知识。所有的工程材料从制备开始到使用寿命终结的全过程，其显微组织都伴随着发生演化。加速模拟实验必须要选择适当的实验条件，使实验材料的显微组织发生的变化能代表实际工况的情形，而且要求在较短的时间内完成。因此设计加速模拟实验必须了解材料退化过程的相关知识。

## 反应动力学测量

在实验室研究中，实验方法通常很简单，样品放入炉中，控制在要求的温度，氧化适当的时间，然后取出，冷却，检测。

尽管过程很简单，但是反应开始的时间不好确定。经常会用下面几种方法开始实验：

- (1) 将样品直接置于加热到设定温度的含有反应气体的反应室中。
- (2) 将样品低温下置于含有反应气体的反应室中，再加热。
- (3) 先将样品低温下置于反应室中，将反应室抽真空或充入惰性气体，然后加热，至设定温度后再充入反应气体。

上述几种方法中，反应开始的时间均是不确定的，这是由于样品加热需要一定的时间，而且即使在惰性气体中或真空条件下，金属表面也不可避免地形成薄氧化膜，尤其对活泼金属更是如此，因此当通入反应气体使反应开始时，样品表面已经存在一层氧化物膜了。

为解决这一问题，人们尝试在氢气中加热样品，然后充入反应气体将反应室中的氢气赶出，但这同样需要一定的时间，因此反应开始的时间又不好确定了。

采用薄的样品可以缩短样品加热的时间，但要注意样品不要太薄，以免由于氧化初期甚低的氧化增重产生的反应热快速释放导致样品严重过热。

反应开始的不确定性一般只会对 10 min 左右的短期暴露结果有影响，对长时间氧化影响不明显。但是，在一些情况下例如合金中一种组元发生选择性氧化，其影响就要持续较长时间。因此实际设计样品和实验方案时要将这些因素考虑进去。

很多早期的研究只是简单地侧重于氧化速率的测量而不是氧化机制的探索。若金属的氧化反应按反应式(1.1)进行:



其表面氧化物的生长速率可采取几种方法测量,反应进行的程度可由下面几个量来描述。

- (1) 金属的消耗量;
- (2) 氧的消耗量;
- (3) 生成氧化物的量。

其中只有(2)可直接地连续地追踪测量。

#### **金属的消耗量**

可通过测量样品的失重量或剩余的金属厚度来确定。这两种情况都要将样品从炉中取出,使氧化过程中断。

#### **氧的消耗量**

可通过测量样品的氧化增重量或氧的消耗量来确定。这两种测量方法都可建立在连续自动记录的基础上。

#### **生成氧化物的量**

可通过测量生成的氧化物的质量或氧化层的厚度确定。当然,两者之中后者必须破坏样品,与方法(1)类似。

在上述方法中,只有测量样品的氧化增重和氧的消耗量的方法才有可能获得连续的实验数据,其他方法在测量前必须破坏样品。这样就有一个缺点,即为了获得一系列动力学数据,必须用数个样品。而对于能获得连续实验数据的方法,仅一个样品就可以给出一个完全的反应动力学的结果。

在表征氧化动力学时,可使用上述任一个量,并作为时间的函数进行测量,因为它们都能表明氧化进行的程度。现在,最常用的是测量暴露于氧化环境中的样品的质量变化。

实验发现氧化速率遵从几种规律,基本的有线性规律、抛物线规律和对数规律。

(1) 线性规律:氧化反应速率与氧化时间无关,反应控制步骤为表面反应或气相扩散。

(2) 抛物线规律:氧化反应速率与氧化时间的平方根的倒数成正比,反应控制步骤为氧化膜内扩散。

(3) 对数规律:只在形成非常薄的氧化膜(2~4 nm)的情形下才能观察到,一般金属的低温氧化遵循这种规律。

某些条件下金属的氧化速率还可能呈混合型,例如,铌在1000℃空气中氧化时,开始时氧化速率遵循抛物线规律,后来转变为线性规律,即氧化速率

长时间保持恒定。

## 反应速率的不连续测量法

这种情况下，先将样品称量、测量尺寸，然后置于高温氧化环境中保温一段时间，取出，冷却后再称量，或将氧化膜从样品表面剥除后再称量。氧化反应程度的表征可简单地通过测量样品的氧化增重，即氧化膜中氧的摄取量，或测量氧化膜剥除后样品的失重，即生成氧化膜消耗的金属量得到。再者，可通过测量样品尺寸的变化获得。如前面提到的，在这种测量方法中，由于一种样品只能给出一个数据点，因此存在以下缺点：(a)测出一条完整的反应动力学曲线需要很多样品；(b)由于实验中的变数使得从每种样品得到的数据之间的相关性较差；(c)无法观察各个实验数据点之间的反应进程。但另一方面，这种方法也有其明显的优势，即所需的仪器装置非常简单，而且可获得每个数据点的显微组织信息。

## 反应速率的连续测量法

主要分为两种类型：连续称量法和反应气的气体消耗量连续测量法。

### 连续称量法

最简单的连续称量法是使用弹簧天平。将样品悬挂在一个高灵敏度的弹簧上，当样品因氧化而增重时，弹簧就会伸长，其伸长量可用高差计测量出来。这是一个监测反应过程的半连续的方法，其测量装置示意图见图 1.2<sup>[1]</sup>。该装置的一个重要特色就是上部悬挂点的设计，在图 1.2 中显示为一个中空的、同时也可作为排气管的玻璃管，它可以旋动、升降，以便于样品准确定位和弹簧的对中；一个悬挂件刚性地固定在该玻璃管上，其底部做成锯齿形刃口，以便弹簧在悬挂时可水平移动调整，这是由于悬挂有弹簧的玻璃管和炉管之间的匹配不可能非常完美，为谨慎起见，弹簧丝的位置必须可调，从而保证样品放在合适的位置。若弹簧天平配以差动变压器，还可以借电信号测量并自动记录氧化增重。虽然这种简单的弹簧天平只能作为一种半定量的测量方法，但它的优点在于用单个样品可得到整个动力学曲线，它的缺点就是要平衡测量精度和灵敏度之间的矛盾。要提高精度，就需要用大的样品。而要提高灵敏度，就需要精细的弹簧，而精细的弹簧相对较易碎。很明显，使用一个精细弹簧来承载一个大的样品是不可能的，所以天平的精度只能在这两种矛盾的因素之间协调。

到目前为止，应用最广泛、最方便，但也是最昂贵的测量氧化反应动力学的设备就是自动连续记录天平了。很明显，操作者首先要确定期望用天平得到什么样的精度和灵敏度，一般简单的氧化实验选择一台承重量为 25 g、最大测量精度为 100  $\mu\text{g}$  的天平就比较合适。这不是一种特别灵敏的天平，然而让人

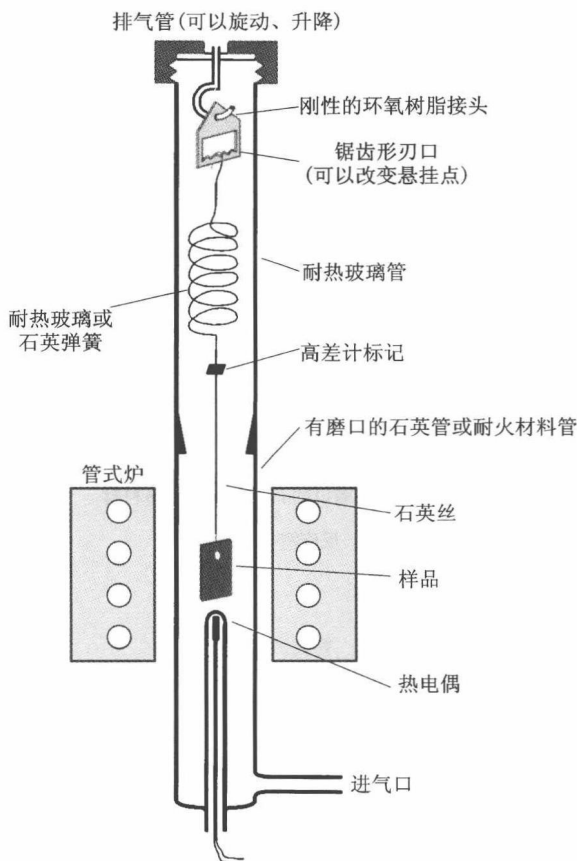


图 1.2 简单弹簧天平结构图(更先进的设计见文献 1)

奇怪的是很多研究者选用更复杂、昂贵的半-微天平做这种工作。实际上使用非常灵敏的天平和小样品以期达到高的准确度会带来很多问题。当气体成分和温度变化时，由于阿基米得浮力发生变化设备会产生测量误差，而且通过样品的气体流速变化时，动力学浮力发生变化，也导致设备产生测量误差。因此为避免这些问题出现，建议使用具有大平面面积的大样品和中等精度的天平。图 1.3 是笔者实验室使用的连续测量热天平的示意图。

自动记录天平为连续记录反应速率提供了可能性，用这种方法测量可获得用其他方法测量可能漏掉的许多细节，例如，氧化层发生少量剥落时就会立即被天平以失重的形式记录下来；当天平显示的氧化速率远低于按正常的氧化反应规律应有的氧化速率，则表示氧化膜从金属表面剥离；氧化增重速率的微小增加则表示氧化膜发生开裂，如图 1.4 所示。正确解释从自动记录热天平获得的数据需要技巧和耐心，但从各方面来讲都是值得的。



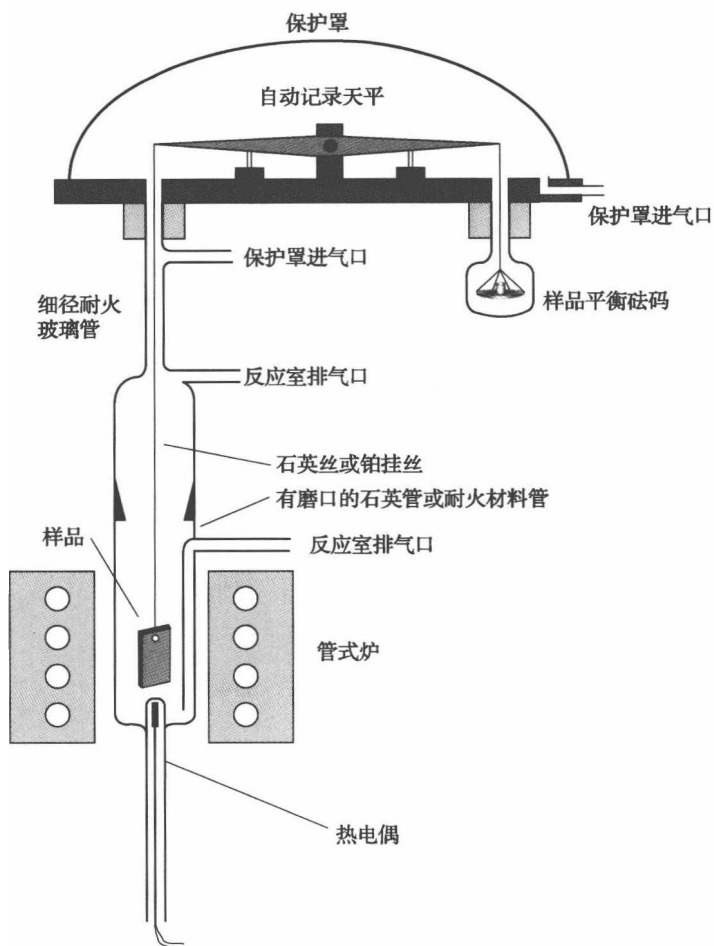


图 1.3 带自动记录天平的测量氧化动力学的典型实验装置

### 气体消耗量

基于气体消耗量的连续测量方法主要有两种。一是系统体积保持恒定，连续地或非连续地测量气体压力的降低，但是反应过程中氧化剂气压的明显变化肯定会导致氧化速率的变化。二是系统压力保持恒定，测量由于氧化气氛的消耗引起的体积变化，该变化过程可自动测量并记录。这种测量方法只适用于气氛为单一气体的情况，例如纯氧，在混合气氛的情况下，例如空气中，由于氮气不消耗，体积的缩小只代表氧气的消耗量，氧分压就会降低，氧化速率随之可能发生变化。这个问题在一定程度上能够通过充入比反应中消耗的气体量大得多的气体来解决，但是这样又面临试图测量大量气体的微小体积变化的困难。测量气体消耗量的另一难点在于其测量的灵敏度有赖于室温和大气压的变化。