

钢的成分、组织与性能

(第二版)

第六分册：耐热钢与高温合金

谢长生 崔崑 编著

第六分册



科学出版社

钢的成分、组织与性能

(第二版)

第六分册：耐热钢与高温合金

谢长生 崔崑 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

《钢的成分、组织与性能》系列著作全面介绍常用钢类的成分、组织、性能,以及它们之间的关系,同时介绍各钢类相关标准及工程应用。本书为第六分册,介绍各类耐热钢与高温合金的化学成分、组织特点、性能要求,以及相关的国家标准和行业标准,并与国外同类钢种进行比较。

本书适合从事钢材研究、应用的科研人员、工程技术人员阅读,也适合高等院校金属材料类专业的师生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

钢的成分、组织与性能. 第六分册,耐热钢与高温合金/谢长生,崔崑编著. —2版. —北京:科学出版社,2019. 1

ISBN 978-7-03-059783-0

I. ①钢… II. ①谢…②崔… III. ①钢-研究②耐热钢-研究③耐热合金-研究 IV. ①TG142

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 276787 号

责任编辑:牛宇锋 / 责任校对:郭瑞芝
责任印制:师艳茹 / 封面设计:刘可红

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>

天津文林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 11 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2019 年 1 月第 二 版 印张:19

2019 年 1 月第一次印刷 字数:372 000

定价:118.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第二版前言

钢铁工业是我国国民经济的重要支柱产业,在经济建设、社会发展、国防建设等方面发挥着重要作用,为保障国民经济稳定快速发展做出了重要贡献。1996年我国粗钢产量达1.0002亿t(未包含港澳台数据),跃居世界第一产钢大国,2010年达到6.3亿t(当年世界钢产量为14.1亿t)。近年我国的钢产量增长趋缓,主要任务是研发高技术水平品种,淘汰落后产能。目前,我国大型钢铁企业和一些技术先进的钢铁企业的吨钢综合能耗已接近国际先进水平。2017年我国粗钢产量达到8.317亿t(当年世界钢产量为16.912亿t)。

近年来,我国钢铁工业在大型化和现代化方面有了很大的进展,许多企业优化了工艺流程,建立了高效率、低成本的洁净钢生产体系,提高了钢的冶金质量。此外,控制轧制和控制冷却技术已广泛应用,以强化冷却技术为特征的新一代控冷技术有了较快的发展和应用。我国近年兴建的中厚钢板厂已引进和自主开发了一些具有国际先进水平的轧后控冷系统,可以生产出高强度并具有良好的韧性的中厚钢板,提高了众多品种的低合金钢和微合金钢的使用性能,提高了产品的规格。

建筑、机械、汽车等领域是推动钢材需求的主要部门。为节约资源,国家积极引导和促进高效钢材的应用,提倡在建筑领域使用400MPa及以上高强螺纹钢取代335MPa螺纹钢。在新修订的国家标准中,取消了335MPa级的螺纹钢牌号。2007年我国成立了汽车轻量化技术创新战略联盟,努力发展高强汽车用钢以实现商用汽车减重300kg的目标。2006~2017年,我国陆续制定了《汽车用高强度热连轧钢板及钢带》系列国家标准,包括7个部分;还制定了《汽车用高强度冷连轧钢板及钢带》系列国家标准,包括11个部分,其中包括双相钢、相变诱导塑性钢、复相钢、液压成形用钢、淬火配分钢、马氏体钢、孪晶诱导塑性钢等,并已成功开发出1200MPa、1500MPa高强钢,为汽车轻量化提供了支持。

机械、汽车、航空工业的发展促进了机械制造用钢(包括弹簧钢和轴承钢)的发展。新修订的国家标准中,对这类钢的硫、磷和其他杂质元素的含量有了更为严格的要求,对低倍组织和非金属夹杂物的要求也更为严格。为满足航空发动机、直升机等高新技术领域的需求,国内外开发出高性能的轴承齿轮钢。用这些钢制成的零部件,有更好的耐磨性、韧性,以及更长的机械疲劳和接触疲劳寿命,因此,具有更高的使用寿命和安全性。

模具钢是工具钢中的一种。由于用模具生产零件具有材料利用率高、制品尺寸精度高等优点,能极大地提高生产率,在工具钢中,模具钢产量的比例日益增加。

因此,最近在修订国家标准《合金工具钢》(GB/T 1299—2000)时,将其名称更改为《工模具钢》(GB/T 1299—2014),新纳入的模具钢牌号有 46 个。

为节约战略资源镍,国内外加速了现代铁素体不锈钢的研究和发展,开发出一些新的铁素体不锈钢和超级铁素体不锈钢。我国高铬铁素体不锈钢产量份额(包括高铬马氏体不锈钢)在 20 世纪 80 年代仅占我国不锈钢产量的 10% 左右,近年已接近 20%。

耐热钢主要应用于大型火电机组和内燃机。在新修订的这种钢的国家标准或行业标准中,都加严了对成分、组织和质量的控制,并引进了国内外一些使用性能良好的钢种。高温合金的发展不仅推动了航空/航天发动机等国防尖端武器装备的技术进步,而且促进了交通运输、能源动力等国民经济相关产业的技术发展。金属材料领域中许多基础概念、新技术、新工艺都曾率先在高温合金研究领域中出现。进入 21 世纪以来,世界各国在高性能高温合金材料研究方面的步伐明显加快,需要对高温合金发展的新进展作一简单评述,主要包括:成分设计方法,组织结构等的定量表征,以及变形、强化与损伤过程的研究。

《钢的成分、组织与性能》一书的上、下册于 2013 年出版,距今已 5 年有余。在此期间,我国钢铁的生产技术不断进步,产品质量和性能持续提升,开发出一些高技术产品,更新了大部分国家标准并制定出一些新的标准。因此有必要对原书进行修订,再版发行。

在《钢的成分、组织与性能》第二版中更新了 58 个与钢种有关的国家标准或行业标准,还列入了 27 个新制定的与钢种有关的国家标准或行业标准。

为便于读者查阅,本书由原来的上、下册,更改为第二版的六个分册。其中,第一分册:合金钢基础,包括原书的第 1 章至第 4 章,第二分册:非合金钢、低合金钢和微合金钢,以原书的第 5 章为主干,第三分册:合金结构钢,包括原书的第 6 章和第 7 章,第四分册:工模具钢,以原书的第 8 章为主干,第五分册:不锈钢,以原书的第 9 章为主干,第六分册:耐热钢与高温合金,以原书的第 10 章为主干。

由于编著者学识有限,书中难免存在不妥和疏漏之处,尚祈读者不吝指正。

崔 崑

2018 年 9 月

第一版前言

人类现代文明与钢材的大量生产和使用密不可分。高技术 在钢铁工业上的应用使钢铁工业成为世界上最高产、最高效和技术最先进的工业之一,因而钢材价格也比较低。钢材具有良好的综合性能,是世界上最为常见的多用途制造材料。钢材制成的产品服役报废后,绝大部分可以回收利用,具有良好的循环再生能力。环保技术与钢铁生产工艺的结合,使得钢铁生产中空气排尘与污泥外排正在减少,产生的固体废弃物已近全部回收利用,因此钢铁材料是与环境协调、友好的材料。与其他基础材料相比,钢铁材料,特别是作为基础结构材料,在 21 世纪仍将占据主导地位。

近年来国内陆续出版了不少有关各类专用钢的书籍,也出版了一些有关钢铁材料工程的大型工具书。作者撰写本书的目的是想在一部作品中对工程上常用的钢类(不包括电工用钢)作较全面的介绍,着重阐明合金元素在钢中的作用,钢的成分与其热处理特点、组织、性能之间的关系及其工程应用。

2005 年,国家标准化管理委员会召开了全国标准化工作会议,要求加大采用国际标准和国外先进标准的力度,进一步促进提高我国产品、企业和产业的国际竞争力。之后有关部门加快了钢标准的修订和制定工作,我国国家标准与国际标准一致性水平大幅提升,我国钢标准体系更加科学、技术更加先进、市场更加适应、贸易更加便利。本书尽量采用最新制定的国家标准和行业标准,对国内常引进的国外钢号和各类材料的发展方向亦作了适当的介绍。

本书重视钢种的热处理工艺、性能和应用,特别是国家标准中列入的钢号,使从事钢铁材料工程的科技人员能依据部件或构件的服役条件合理选用钢材。

全书共 10 章。第 1 章简要介绍钢的生产过程及其对钢的冶金质量的影响。自 20 世纪中叶以来,世界钢铁生产工业装备技术快速发展,普遍采用了炉外精炼、连铸等新技术。1978 年我国钢铁工业进入了稳定快速发展时期。近年通过大量引进国外先进的工业设备和技术创新,我国一些大中型钢铁企业的装备和生产工艺已进入世界钢铁生产企业的先进行列,大大促进了我国钢质量的提高和新钢种的开发。第 2 章介绍常用的铁基二元相图与钢的相组成,这是各类钢的成分设计基础。第 3 章介绍合金元素对钢中相变的影响,主要分析钢中加入合金元素后对各种热处理相变所产生的影响,以及各类组织的特征和性能,对各种相变的不同理论不作过多的分析,因为这方面已有许多专著。第 4 章介绍合金元素对钢的性能的影响,这些性能包括力学性能(强度、塑性、韧性、硬度、疲劳和磨损)、钢的淬透

性、热变形成形性(控制轧制和控制冷却、锻造性能)、冷变形成形性(拉伸、胀形、弯曲)、焊接性、切削加工性。对于钢的热处理性能及表面处理,除淬透性外,未专门作介绍,同样因为这方面已有许多专著和大型手册。第5~10章为各大类钢的介绍,在各章中又将各大类钢分为若干小类。钢的分类方法有多种:按化学成分、按质量等级、按组织、按用途等。本书的分类不拘一格,第5章大体上是按化学成分分类,后面各章是按用途分类,而且也不是很严格。例如,第5章中在论述 TRIP 钢时,既有低合金钢又有合金钢,这是为了论述的系统性。

本书第1~9章由崔崑撰写,并经华中科技大学谢长生教授和张同俊教授审阅,第10章由谢长生教授撰写,经崔崑审阅。全书最后由崔崑统一定稿。

本书对钢材领域的科学研究人员、材料科学专业的师生、广大的钢材应用部门和材料选用者均有参考价值。读者如果具有物理冶金(金属学)和金属热处理的基本知识,阅读本书不会有困难。

在撰写本书过程中,引用了大量的专著、论文,以及标准中的图、表和数据,作者均注明出处,并尽可能引用原始文献,在此谨向文献作者、标准制定者和刊物的出版者表示诚挚的感谢!

本书的撰写得到华中科技大学材料科学与工程学院和华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室的支持和资助,作者表示衷心的感谢!

由于作者学识有限,书中必有不妥之处,恳请读者不吝指正。

崔 崑

目 录

第二版前言

第一版前言

第 10 章 耐热钢与高温合金	1479
10.1 对耐热钢与高温合金的要求	1480
10.1.1 耐热钢与高温合金的抗氧化性能	1480
10.1.2 耐热钢与高温合金的高温力学性能	1496
10.1.3 耐热钢与高温合金的强化	1510
10.2 热强钢	1514
10.2.1 动力机组锅炉用钢管	1514
10.2.2 电站机组叶轮、紧固件用钢	1549
10.2.3 汽轮机叶片用钢	1554
10.2.4 奥氏体热强钢	1569
10.3 抗氧化钢	1581
10.3.1 铁素体和马氏体抗氧化钢	1581
10.3.2 奥氏体抗氧化钢	1584
10.4 阀门钢	1589
10.4.1 阀门钢的成分与性能	1589
10.4.2 马氏体阀门钢	1596
10.4.3 奥氏体阀门钢和阀门合金	1604
10.4.4 发动机排气阀的技术条件	1615
10.5 高温合金	1619
10.5.1 铁基高温合金	1621
10.5.2 镍基高温合金	1629
10.5.3 钴基高温合金	1666
10.5.4 Ti-Al 系金属间化合物高温结构材料	1674
10.6 高温合金近期研究动态与展望	1696
10.6.1 发展历程及技术难点评述	1698
10.6.2 合金成分设计	1713
10.6.3 变形、强化与损伤研究	1725
参考文献	1738
索引	1749

第 10 章 耐热钢与高温合金

耐热钢与高温合金是为制造 550~1100℃ 甚至更高温度环境中工作的结构件而开发的一类高温金属材料,它广泛用于动力、石化、航天、航空、核工业、交通运输、冶金等工业部门。

耐热钢是指在高温下具有较高强度和良好化学稳定性的合金钢。耐热钢最初用于蒸汽锅炉及蒸汽轮机,后来由于燃气轮机、航空技术及宇航事业的发展,以及化工、石油等工业部门中高温高压技术的发展,对耐热钢提出了越来越高的要求。

耐热钢可以有多种分类方法,这些分类方法都是根据钢的某一特点而划分的,因而可以相互交叉。下面是耐热钢的一些主要的分类方法^[1]:

耐热钢按特性可分为:①抗氧化钢(或称耐热不起皮钢),通常指在高温下长期工作不会因介质侵蚀而破坏的钢;②热强钢,即在高温下仍具有足够强度而不会大量变形或破断的钢。

耐热钢按组织状态可分为:①珠光体(型)耐热钢;②马氏体(型)耐热钢;③铁素体(型)耐热钢;④奥氏体(型)耐热钢;⑤沉淀硬化(型)耐热钢。

耐热钢按主要用途可分为:①锅炉和汽轮机用耐热钢,主要用于制造锅炉管、汽轮机叶片、叶轮、紧固件、主轴和转子等;②航空涡轮发动机用耐热钢,主要用于制造压气机盘、叶片、阀门、涡轮盘等;③燃气轮机用耐热钢,主要用于制造整体锻造转子和涡轮盘、紧固件,叶片等;④内燃机用耐热钢,主要用于制造汽车、拖拉机等用的在高温和燃气腐蚀条件下工作的气阀,特别是工作条件更加恶劣的排气阀;⑤火箭发动机用耐热钢,主要用于制造燃烧室的外壁材料,以及涡轮盘、轴、燃烧室隔板、涡流进气导管等;⑥工业炉用耐热钢,在冶金、机械、建材等工业中广泛用于制造热交换器、加热炉管等的耐热部件。耐热钢还常用于制造耐热钢铸件,如冶金厂的各种退火炉罩、炉底辊、辐射管、马弗罐等。除上述用途外,还有其他一些重要用途。

在耐热钢不能满足更高温度下工作的零件性能要求时则需要使用高温合金。高温合金是指能够在 600℃ 以上高温承受较大复杂应力,并具有表面稳定性的高合金化铁基、镍基或钴基奥氏体金属材料。高温、较大应力、表面稳定和高合金化是铁基、镍基或钴基奥氏体高温合金不可缺少的四大要素,缺少其中任何一个要素的金属材料都不属于高温合金^[2]。最常用的高温合金是镍基合金,它是在 Cr20Ni80 合金的基础上加入强化元素而发展起来的,可以在 650~1150℃ 使用。随着我国科研能力的增强,近十余年来还开发出高温钛合金、高温金属间化合物、

超高温钨基复合材料等自成体系的高温材料^[3]。

本章首先从耐热钢与高温合金的抗氧化性能、高温力学性能等方面来了解对耐热钢与高温合金的要求,然后从热处理工艺特点、组织变化与性能特点、典型应用举例及最新发展动态等方面对热强钢、抗氧化钢、阀门钢及高温合金等进行介绍。

10.1 对耐热钢与高温合金的要求

高温强度和高温化学稳定性是耐热钢和高温合金应具有的两大性能。对高温下使用的耐热钢和高温合金的最基本性能要求有两条:一是能满足高温使用条件下对力学性能的要求;二是具有高温化学稳定性。此外,它们还应具有良好的铸造、热加工等工艺性能。

10.1.1 耐热钢与高温合金的抗氧化性能

10.1.1.1 金属的氧化过程

耐热钢与高温合金均为金属材料,而金属材料在高温下发生的气体腐蚀主要是氧化,因此耐热钢与高温合金的氧化过程实际上就是它们与氧化性介质反应生成氧化物的过程。

氧化是一种典型的化学腐蚀,它具有介质与金属直接接触而发生化学反应、反应产物可附着在金属表面、反应过程没有电流产生等化学腐蚀的特点。在高温工况条件下,当 O_2 、 CO_2 、 H_2O 及 H_2 等气体与纯净的金属表面接触时,介质分子就吸附于金属表面并分解成介质原子,然后介质原子与金属原子之间发生化合作用。化合作用的结果首先使钢脱碳(针对于耐热钢),随后使金属氧化(针对于耐热钢和高温合金),其反应可用下式表示:



式中,Me 代表金属原子;X 代表介质原子。

如果腐蚀产物 MeX 是可挥发气体或以不完整的膜覆盖在金属表面,则介质可以继续与金属表面接触,并按吸附、分解、化合的过程使金属继续氧化。反之,如果腐蚀产物 MeX 能完整地覆盖在金属表面上,要使氧化过程能够进一步发展,则必须使金属原子或金属离子与氧原子或氧离子的相互迎面扩散,然后相遇并化合成 MeX 而使氧化膜继续长大。

图 10.1 是金属氧化时金属原子或金属离子与氧原子或氧离子穿过氧化膜扩散生长的示意图,至于氧化膜的生成区靠近氧化膜的哪一边,则取决于金属原子或金属离子与氧原子或氧离子两者的扩散速率。

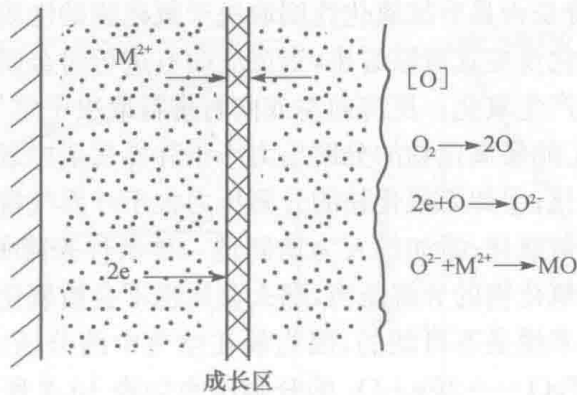


图 10.1 金属原子或金属离子与氧原子或氧离子穿过氧化膜扩散生长的示意图^[4]

金属原子或金属离子与氧原子或氧离子两者的扩散速率又取决于它们的粒子半径。表 10.1 给出了部分常见金属与非金属的原子半径和离子半径。

表 10.1 部分常见金属与非金属的原子半径和离子半径^[4]

原子符号	原子半径/Å	离子符号	离子半径/Å	原子符号	原子半径/Å	离子符号	离子半径/Å
Be	1.12	Be ²⁺	0.31	Cu	1.28	Cu ²⁺	0.96
Al	1.43	Al ³⁺	0.50	Nb	1.47	Nb ³⁺	0.70
Si	1.18	Si ⁴⁺	0.41	Mo	1.39	Mo ⁶⁺	0.62
Ti	1.49	Ti ⁴⁺	0.68	O	0.60	O ²⁻	1.40
Cr	1.25	Cr ³⁺	0.65	S	1.04	S ²⁻	1.84
Mn	1.29	Mn ²⁺	0.80	Cl	1.07	Cl ⁻	1.81
Fe	1.26	Fe ²⁺	0.75	H	0.79	H ⁺	1.27
Fe	1.25	Fe ³⁺	0.67	C	0.77	C ⁴⁺	0.15
Ni	1.25	Ni ²⁺	0.78	C	0.77	C ⁻	2.60

由表 10.1 可见,金属的离子半径比相应金属的原子半径小,氧化剂的阴离子半径比相应氧化剂的原子半径大。因此,在一般情况下可以推测,从氧化膜内侧向外侧运动的主要是金属离子与电子(而不是原子),而从氧化膜表面向内部扩散的则是氧化剂的阴离子。此时,氧化剂是在氧化膜的外表面依靠穿过氧化膜转运出来的电子而实现离子化。由表 10.1 还可以看到,金属离子的半径显著地小于氧离子的半径,这说明在相互迎面扩散过程中金属离子的迁移速率较大,因而氧化膜主要在其成长区的外表面上生长。自然,在化学腐蚀过程中离子扩散的假设并不排斥还有原子平行地进行扩散的可能性。

随着氧化膜的增厚,金属离子与氧离子的扩散越来越困难,这时候形成的氧化膜具有抑制金属继续发生氧化的作用。我们把这种具有抑制金属继续发生氧化的氧化膜称为保护膜。金属氧化到一定程度后是否会继续氧化,则取决于氧化膜的性质。

由上可见,氧化膜的形成是化学反应过程,氧化膜的增厚则是扩散和化学反应

的综合过程,金属本身是否具有抗氧化性则取决于氧化膜的性质。

从前面的金属氧化反应式可以看出,当反应向右进行时金属产生氧化,当反应向左进行时金属不能产生氧化。反应向左或向右进行取决于空气中氧的分压力和氧化物的分解压力:①如果氧化物的分解压力小于外界气氛中氧的分压力,则反应向右而使金属发生氧化;②如果氧化物的分解压力大于外界气氛中氧的分压力,则反应向左而金属不会被氧化;③如果人为地制造一种条件来降低气氛中的氧的分压力并使它小于金属氧化物的分解压力,那么金属也不会被氧化。

上述情况②对铁来说是不可能的,因为氧在空气中的分压力为 0.2atm,而铁在各种温度下发生 $2\text{FeO} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{O}_2$ 的分解压力如表 10.2 所示。从表 10.2 的这些数据可以看出,铁的氧化物在各种温度下的分解压力都低于空气中氧的分压力,因此 Fe 在高温下是不抗氧化的。

表 10.2 FeO 在各种温度下的分解压力^[4]

温度	600K(327℃)	800K(527℃)	1000K(727℃)	1400K(1127℃)	1800K(1527℃)
分解压力/atm	5.1×10^{-42}	9.1×10^{-30}	2.0×10^{-22}	5.9×10^{-14}	3.3×10^{-9}

上述情况③则是可以做到的,如生产中的真空热处理、惰性气体或控制气氛中加热等,都是利用这一原理来防止氧化的。

上面的压力分析只介绍了金属氧化的可能性,而没有解决氧化速率的问题。因此,我们可以设想,虽然金属发生氧化,但如果其氧化速率能减小到某种允许的程度,这种金属也可以在工业生产中应用。

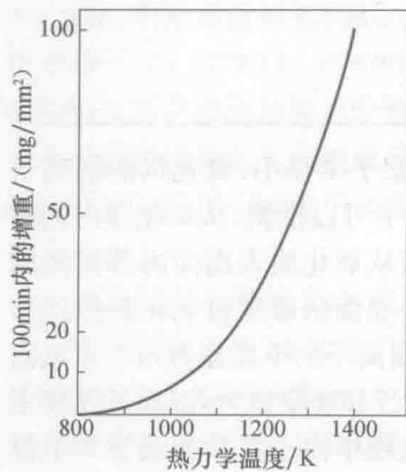


图 10.2 空气中铁的氧化速率与热力学温度的关系^[4]

当氧化介质一定、合金成分相同时,金属的氧化速率在一般情况下主要与温度及时间有关。

图 10.2 与图 10.3 分别给出了金属铁的氧化速率与温度和时间的关系曲线。从图 10.2 可以看到,铁的氧化速率随着温度升高而明显增大,这是由两方面的原因造成的,一方面是温度升高使氧化反应加快,另一方面是温度升高使扩散加快。而从图 10.3 却可以看到另一方面的情况,即在 252℃ 或 305℃ 空气中,随着时间的增加,铁的氧化速率增长缓慢,这是由于随着氧化膜的增厚、扩散阻力加大的缘故,但铁的这种效果只能持续到 575℃ 左右。图 10.4 给出了铁在空气中氧化速率的另一个转变点:850~880℃。

在该温度范围内,铁的氧化速率随着温度的上升而缓慢增大,这是铁素体转变为奥氏体而造成,但此温度范围内铁的氧化速率仍然比 575℃ 以下要大得多。

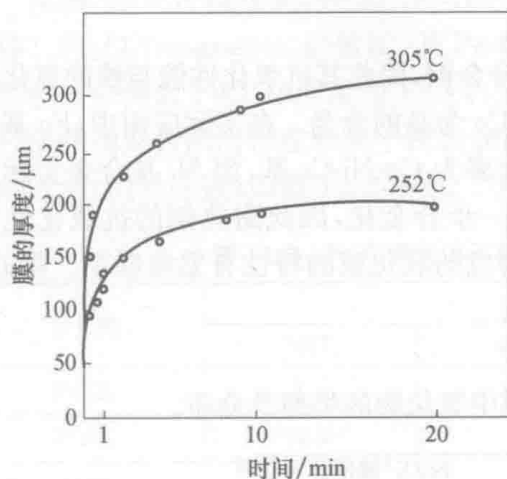


图 10.3 较低温度下铁在空气中的氧化速率与时间的关系^[4]

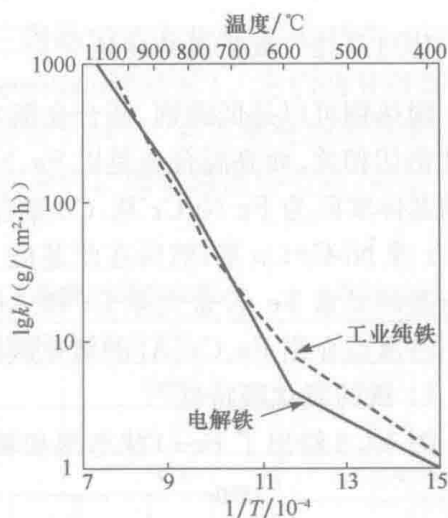


图 10.4 铁在空气中的氧化速率的对数与 $1/T$ 之间的关系^[4]

至于氧化速率与时间的关系,则大致可分为如图 10.5 中直线 I、曲线 II 与曲线 III 所示的三种情况:

(1) 不生成完整的连续氧化膜,如 K、Na、Ca、Ba、Mg 等。它们的氧化速率是恒定的,这时氧化速率与时间之间的关系有图 10.5 中曲线 I 所示的直线关系,且可用方程 $dy/dt=K$ 或 $y=Kt+A$ 来表示,式中 y 为氧化膜厚度, t 为时间, A 、 K 为常数。

(2) 可以生成完整的氧化膜但它不阻碍扩散,这类金属有 Fe、Cu、Ni、Mn、Zr、Ti 等。这时氧化速率与时间之间的关系遵循图 10.5 中曲线 II 所示的抛物线规律,即 $dy/dt=K/y$ 或 $y^2=Kt+A$ 。

(3) 不但可以生成完整的氧化膜,而且它还可以阻碍扩散,如 Cr、Si、Al 等。这时氧化速率与时间之间的关系遵循图 10.5 中曲线 III 所示的对数规律(或渐近线规律),即 $dy/dt=K/e^y$ 或 $y=\ln Kt$ 。

此外,人们还在一些金属和合金中发现了氧化速率与时间之间的立方规律,在高温合金的涂层上还发现有氧化速率与时间之间的四次方和五次方规律。

上面介绍了金属的氧化过程及压力、温度、时间对氧化过程的影响,那么什么样的氧化膜可以抑制氧化过程继续进行,即具有抗氧化性呢?这就需要从分析氧化膜的特性着手。

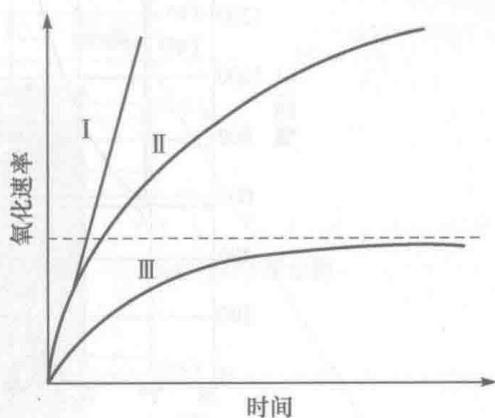


图 10.5 氧化速率与时间的关系

10.1.1.2 氧化膜的特性

耐热钢可以是低碳钢、低合金钢或高合金钢,因此其抗氧化性能与铁的氧化膜特性密切相关,而高温合金是以 Fe、Ni 或 Co 为基的合金。在实际应用中,Fe 基合金的基体实际为 Fe-Ni-Cr 基,Co 基合金大多为 Co-Ni-Cr 基,而 Ni 基合金实际为 Ni-Cr 或 Ni-Cr-Co 基,然后在此基础上进一步合金化,因此耐热钢的抗氧化性主要与基体元素 Fe、合金元素 Cr 和 Al 等构成的氧化膜的特性有紧密联系。据此,以下将重点介绍 Fe、Cr、Al 的氧化膜特性。

1) 铁的氧化膜特性^[4]

图 10.6 给出了 Fe-O 状态图和氧化膜中氧化物的类型及分布。

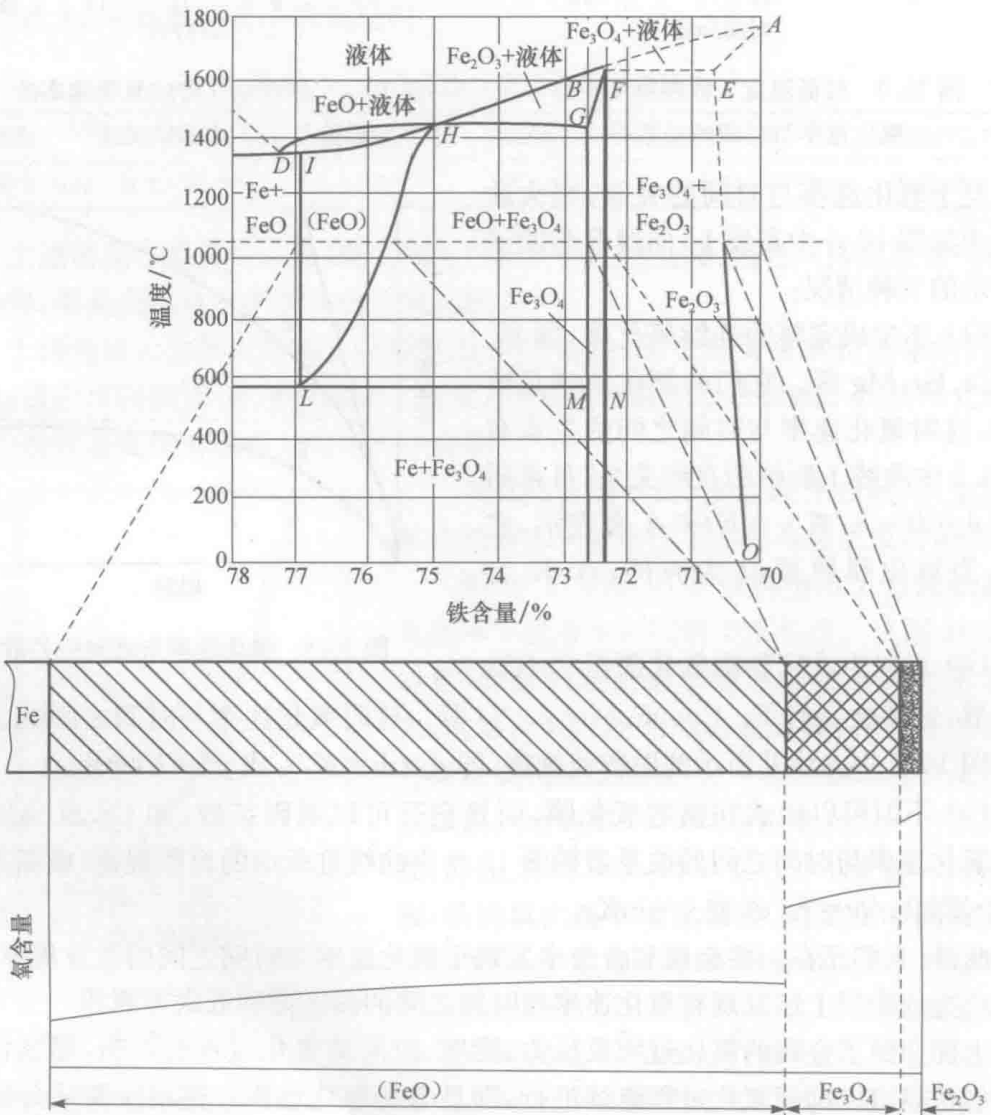


图 10.6 Fe-O 状态图和氧化膜中氧化物的类型及分布^[4]

从图 10.6 可以看到, Fe 与 O 可以生成三种稳定的氧化物: FeO(Wüstite, 维氏体)、 Fe_3O_4 (magnetite, 磁铁矿) 及 Fe_2O_3 (hematite, 赤铁矿)。它们的分布如下: 靠近基体一侧为 FeO, 中间层为 Fe_3O_4 , 最外层为 Fe_2O_3 。各层氧化物的厚度或者三种氧化物是否同时存在取决于铁表面的氧化条件。随着温度的升高, 各层氧化物的含量(质量分数)如表 10.3 所示。

表 10.3 Fe 在空气中不同温度下各氧化层的含量^[5] (单位: %)

氧化物	以下温度下各氧化层含量			
	700℃	800℃	900℃	950℃
Fe_2O_3	1.0	0.75	0.66	0.78
Fe_3O_4	5.0	4.1	4.3	4.4
FeO	余量			

另外, 在铁基体与 FeO 之间有一部分由氧和铁所形成的固溶体, 在 FeO 与 Fe_3O_4 之间、 Fe_3O_4 与 Fe_2O_3 之间还各有一个中间层, 这些中间层中含有相邻氧化物的混合物或固溶体。它们的各层结构如图 10.7 所示^[6]。

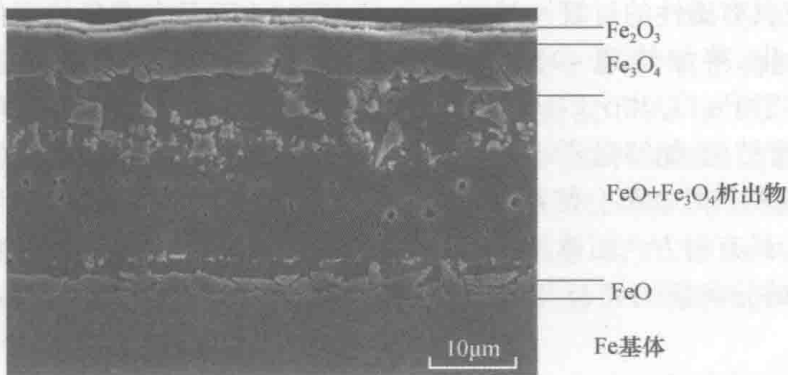


图 10.7 氧化铁皮的结构^[6]

氧化亚铁 FeO 具有 NaCl 型的立方晶格, 晶体学名称叫维氏体。由图 10.6 可知, 维氏体在高于 570~575℃ 时形成, 而当它自高温冷下来时会发生 $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ 转变。维氏体中氧含量(原子分数)大于 50%, 过剩的氧在 FeO 中能够夺取部分铁的阳离子的电子(使 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), 过剩氧本身则以离子状态占据着阴离子结点, 这样晶格中就有一部未占据的阳离子结点形成空位, 维氏体的这种性质为 Fe^{2+} 沿着空位移动、电子的转移($\text{Fe}^{2+} - e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) 创造了条件, 这两个方面的原因造成了铁在约 600℃ 时开始强烈氧化的条件。

FeO 能存在的最高温度为 1424℃。在 FeO 存在区间有很宽的氧浓度的变化, 当它自高温冷下来时, 在共析点靠近 Fe 基体的一侧氧浓度变化很小, 几乎看不到先共析 Fe 粒子的析出, 而在靠近 Fe_3O_4 的一侧, 则有相当数量的先共析 Fe_3O_4 的

析出,析出物的析出速率很快。试样在 980℃ 氧化后,即使水冷也不能阻止其在 FeO 中的析出,析出主要在靠近 Fe₃O₄ 层的一侧。FeO 冷却至约 570℃ 以下将发生 $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ 的共析转变。

室温氧化铁皮的组织结构,随自高温开始冷却的温度和速率的不同而有很大的差异。冷却速率很快,高温形成的 FeO 将保留至室温,其中分布着一些 Fe₃O₄ 析出物。如果冷却速率很慢,FeO 将分解为 Fe₃O₄ 和金属 Fe 的混合物。在一定的冷却的条件下,570℃ 以上,先共析 Fe₃O₄ 首先析出并继续长大,而在 570℃ 以下将在 Fe 基体和 FeO 的界面上形成新的 Fe₃O₄ 析出物,称之为 Fe₃O₄ 层(图 10.7)。随着冷却速率的减缓,最后 FeO 将分解为片层状的 Fe₃O₄+Fe 的共析体,残余的 FeO 也越来越少。Fe₃O₄ 层生成的机制尚有不同的解释。加快冷却速率可抑制 Fe₃O₄ 层的生成^[6]。

Fe₃O₄ 具有磁性,它有“尖晶石”型的立方晶格(尖晶石为具有 MeO·Me₂O₃ 型分子式和类似立方晶格的矿石,二价的金属 Me²⁺ 可以是 Mg、Fe、Mn 与 Zn,三价的金属 Me³⁺ 可以是 Fe、Cr、Al 等)。磁性 Fe₃O₄ 从室温至熔点 1597℃ 都是稳定的,在具有氧化性的介质中加热时有 $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的转变发生,在 200℃ 时形成具有磁性的过渡性结构—— $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,此时只有成分的变化而没有晶体结构的变化,待加热到 400~500℃ 时才失去磁性而转变成稳定性结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。由于 Fe₃O₄ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 堆砌得比较紧密,而且有各个结点之间距离比较小的尖晶石型结构,能够强烈地阻止扩散,故具有一定的抗氧化性,这就是温度小于 575℃ 时或蒸汽处理都会使钢有一定的抗氧化性的原因。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有斜方六面体晶系的结构,在高于 1100℃ 时它将部分地分解,因为此时 Fe₂O₃ 的分解压力接近于大气中氧的分压。在铁的熔点时,Fe₂O₃ 将完全分解。

由上可知,当铁在空气中缓慢加热时,其氧化过程如下:在 200℃ 以下加热时,氧化膜 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (或 Fe₃O₄) 的成长过程很缓慢,遵循氧化的对数规律,在氧化膜达到比较小的厚度时,氧化过程就几乎停止;在加热到 250~275℃ 时,氧化膜的外层发生 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (或 Fe₃O₄) 向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的转变,氧化膜继续增厚;在加热到高于 575℃ 时,已经生成三层氧化物——FeO-Fe₃O₄- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,氧化过程大大加速,此时遵循抛物线规律^[4,6]。

2) 铬的氧化膜特性

合金元素 Cr 与 O 可以生成四种氧化物:CrO、Cr₂O₃、CrO₂ 及 CrO₃。对耐热钢和高温合金而言,其中存在于低温下并具有立方结构的 CrO 与 CrO₂ 并不重要,而重要的是 Cr₂O₃ 与 CrO₃。

CrO₃ 为熔点较低的暗红色晶体,热稳定性较差,加热到 435℃ 时会通过反应式 $4\text{CrO}_3 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2 \uparrow$ 发生分解,因此它在耐热钢与高温合金中也是不能

稳定存在的。

Cr_2O_3 属于六方晶系,熔点 2024°C ,是 Cr 的氧化物中唯一能够稳定存在的化合物。在耐热钢与高温合金中,由于合金元素 Cr 转变为 Cr_2O_3 的生成自由能较低而容易使 Cr 被选择性氧化,导致合金表层 Cr 的浓度降低而形成由表及里的浓度梯度。当合金内部 Cr 的扩散供给不能弥补由于 Cr_2O_3 氧化膜生成所消耗的 Cr 量时, Cr_2O_3 层出现贫铬区而造成 Cr_2O_3 氧化膜减薄,最终导致 Cr_2O_3 氧化膜破损而失去保护作用。Wagner 合金高温氧化理论给出了保护性 Cr_2O_3 氧化膜的再生条件,只有合金表层的 Cr 浓度大于形成连续 Cr_2O_3 氧化膜所需的 Cr 浓度临界值 (1000°C 以下 Fe-Cr 合金的临界值约为 14%) 时,才能保证 Cr_2O_3 氧化膜具有良好的抗氧化性,但是 Cr_2O_3 氧化膜在高温下会进一步氧化,通过反应式 $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CrO}_3(\text{g})$ 生成挥发性的 CrO_3 。这一反应在 950°C 以上就十分快速,因此 Cr_2O_3 氧化膜的使用温度不适于超过 1000°C 。

3) 铝的氧化膜特性

铝的氧化物只有一种,即 Al_2O_3 ,它有四种同素异形体,即 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$,其中最主要的是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。在含有水分的氧化性气氛中,将最终生成具有保护作用的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化膜^[7]。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构与 Cr_2O_3 相似,同属六方晶系,熔点 2040°C ,热稳定性非常高,它不会随温度的升高而产生挥发性的组分,加之其氧化膜致密,因而在高温下 Al_2O_3 氧化膜的抗氧化能力比 Cr_2O_3 氧化膜强,但一般认为 Al_2O_3 氧化膜与基体的结合力比 Cr_2O_3 氧化膜稍差。由于 Al_2O_3 氧化膜的生成自由能比 Cr_2O_3 氧化膜的生成自由能低,因而 Al_2O_3 氧化膜的形成比 Cr_2O_3 氧化膜的形成更为容易,当 Al 和 Cr 共存时,只要动力学条件满足, Al_2O_3 氧化膜将优先形成。含有适当量 Al 的耐热钢和高温合金在高温下具有优良的抗氧化性。

耐热钢与高温合金在高温下同样会发生氧化,但怎样的氧化速率才能在工业上使用就涉及金属的抗氧化性标准。

10.1.1.3 抗氧化性的评定方法

通常用来评定金属材料抗氧化性的方法主要是重量法。所谓重量法,就是用单位时间、单位面积上氧化后重量增加或减少的数值来表示金属抗氧化性的大小的一种方法。重量法又分减重法和增重法两种。用重量法评定金属抗氧化性的试验方法见 GB/T 13303—91《钢的抗氧化性能测定方法》。下面介绍各种重量法的特点。

减重法常用于碳钢、低合金钢或氧化物容易剥落的材料。这种方法的准确性取决于氧化物去除干净而又不伤及金属表面的操作。使用这种方法测量抗氧化性时可用下式算出氧化速率 $K(\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}))$: