

1964 年全国腐蝕和防护科学技术会议

报 告 集

1964 年全国腐蝕和防护科学技术会议报告集編輯委员会編

1964 年全国腐蚀和防护科学技术会议报告集

編輯委員會名单

石声泰	余柏年	沈增祚	繆紀生
蕭紀美	叶康民	左景伊	杜发一
郑純涛	史宗法	张銘助	翁心源

內 容 簡 介

本報告集共收入 49 篇論文,按文章性质分为两大类: 1. 金属腐蚀及其防护. 2. 耐蚀的非金属材料及其他. 前者分別介绍金属的晶間腐蝕、金属材料在各种介质中的腐蝕行为及其防护方法, 后者分別介绍耐蚀水泥和其它耐蚀的非金属材料 和 涂层. 有些論文, 仅刊登摘要.

1964 年全国腐蚀和防护科学技术会议报告集

1964 年全国腐蚀和防护科学技术会议报告集編輯委員會編

目 录

一. 金属腐蚀及其防护

金属及合金的晶間腐蝕問題.....	蕭紀美	(3)
关于不銹鋼晶間腐蝕試驗标准方法若干問題的研究.....	周其良 孙玉良 陈秀英 王在恩	(14)
鉻錳氮不銹鋼晶間腐蝕性能的研究.....	陈良爽 馮鉄英 師昌緒	(22)
1Cr20Mn13NB 不銹耐酸鋼及其 δ 鉄素体含量对晶間腐蝕和冲击韌性的影响.....	于福洲	(39)
合金中各相(区)对晶間腐蝕的作用 I. 終态时效 Al-Cu 合金	陈俊明 徐乃欣 徐涌泉	(48)
薄片状及絲状不銹鋼晶間腐蝕深度电阻法定量測定的研究.....	顧凌祥	(54)
鉄-鉻-硅合金抗硝酸腐蝕的研究.....	韓文安 計永茂	(66)
碳鋼在硝酸鈹中的阳极保护及其控制系統.....	黎廷樞 刘小光 姜淑秀 刘永胜 董仁鐸	(70)
不銹鋼与鋁在醋酸及其混合液中耐蝕性能的研究.....	朱慧君 赵永鎬 梁大裕	(78)
醋酸銅氨液再生系統的腐蝕和防护試驗总结.....	吉林化肥厂防腐蝕研究組	(89)
几种碳素鋼及低合金高强度鋼的大气腐蝕性能的研究.....	于敬敦 钟积礼 崔秀岭 李慧玲	(98)
含銅鋼軌腐蝕試驗初步报告(人工模拟腐蝕試驗部分).....	李兴廉 汪其敏 邱浩鳴 肖瑞琳 王君如 熊长清 谈仲生	(106)
1Cr18Ni9Ti 不銹鋼的鈍化处理及其在鈍化过程中的电化学行为研究	顧凌祥 何七林	(111)
氧化硫及氧化鉄杆菌在溶液中对鋼的腐蝕作用.....	呂人豪 区嘉輝	(123)
石墨和金属的接触腐蝕(第二报).....	左景伊 聂世凱	(133)
几种金属及鍍层的人工腐蝕与天然腐蝕变换系数的研究.....	陈克忠 吳守潤	(147)
少量貴金属元素对提高鋼鉄上渗鉄层耐蝕性能的效用.....	石声泰 方敦輔	(164)
鉄在熔盐中的阴极保护.....	石声泰 關立昌	(170)
輸油管綫阴极保护站工业性試驗报告.....	張中廉	(174)
鈮的氧化.....	陈鶴鳴	(186)
鋁及鋁銅合金的阳极氧化.....	曹楚南	(197)
碳鋼表面噴鋁防工业水腐蝕試驗报告.....	石連秀 石凤兰	(204)

自氢化物槽中电镀铝的初步研究	曾良宇 易俊明	(210)
焦磷酸盐-氰化物溶液电镀中锡青铜	上海市轻工业研究所 上海自行车厂	(215)
镀锌钢板锈色缺陷消除的总结	王良映 张明宜 尤振国 吴铁康 张 桥 郑宝良	(227)
以大地作回路的远距离供电对地下通信电缆的腐蚀问题	张子英 价松茂	(231)
18-8 不锈钢中的贫铬区随着敏化时间的发展(摘要)	华保定 沈行素 周德瑞 李桂芝	(242)
复相不锈钢的相界面能及界面沉淀(摘要)	萧纪美 袁弘鸣 侯声宏	(243)
阴极沉积物的保护作用(摘要)	戴鍾道 季明棠 顾锦城	(245)
阴极保护用阳极材料在土壤中性能的研究(摘要)	叶康民 朱慧楠 张华民 王海龙	(248)
Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 对镁合金铬酸盐氧化膜质量的影响(摘要)	张声才 宗乐溪 高亢之	(249)
铜扩散对包铝材料腐蚀性能的影响(摘要)	高亢之 譚克武	(250)
合成氨原料气的腐蚀问题(摘要)	兰州化肥厂	(251)
气相缓蚀剂对钢铁制件防锈的研究试验(摘要)	陆正中 张金朝 熊良謨等	(252)
管道电缆腐蚀初论(摘要)	张子英 王瑞升	(253)

二. 耐蚀的非金属材料及其他

论硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥与火山灰质硅酸盐水泥的抗硫酸盐指标	童三多	(257)
硅酸盐水泥、矿渣水泥、火山灰质水泥的抗碱性能	童三多 赵福欣	(264)
水玻璃耐酸水泥抗稀酸性、抗水性和抗渗性不良的基本原因的探讨	黄学奇 李玉梅	(273)
水泥抗硫酸盐侵蚀性能非破损检验方法的研究	童三多 杨龙官	(281)
硫黄水泥施工经验	何琼瑜 任德和	(290)
掺入糠醇树脂提高水玻璃耐酸水泥抗水性、抗稀酸性的初步试验	黄学奇 李元俊	(300)
防止水玻璃耐酸砂浆裂缝起壳的研究	张金岱 郭瑞林 曾英兰	(308)
水玻璃耐酸胶泥应用中的几个问题	徐兰洲 刘文才	(314)
煤焦油环氧的性能及应用的研究	申建濛 孙得民 周振生 顾念武	(328)
辉绿岩水玻璃耐酸胶泥	賴民权	(336)
可脱离性阶段防护涂层	潘昌发	(357)
用耐氨水水泥制造氨水储罐试验报告	南京化学工业公司永利宁厂等	(371)
不同配方聚氯乙烯塑料抗霉性能比较的研究	齐祖嗣	(381)

一. 金属腐蚀及其防护

金属及合金的晶間腐蝕問題

蕭 紀 美

(北京鋼鐵学院)

晶間腐蝕是一种沿着晶粒間界进行的局部破坏现象,这种腐蝕促使晶粒之間喪失結合力,因而这部分的金属材料强度几乎全部消失。

本文将首先概述在电解液中的重要晶間腐蝕现象,在这个基础上評述流行的理論和試驗方法,并指出提高金属及合金抗晶間腐蝕能力的途径。

一. 現 象

借助于浸蝕剂,金相工作者可以观测晶粒的大小和位錯的分布;利用晶間腐蝕,冶金工作者可以制造奥氏体不銹鋼的粉末。但是,应用金属材料的人所遇到的常常是晶間腐蝕的危害现象。

电炉冶炼不銹鋼时,不可避免地使它含有碳,在随后的热处理、焊接或使用过程中,如碳化鉻在晶界析出,便会在特定的介质內出现晶間腐蝕。鋁合金大多是采用时效硬化原理来强化的,这些时效硬化型的鋁合金普遍地存在着晶間腐蝕趋势。例如杜拉鋁,由于在晶界析出 θ 相(CuAl_2),因而会产生晶間腐蝕。既然这类金属材料的晶間腐蝕与晶間沉淀有关,那么就有可能采取控制晶間沉淀的措施来改变晶間腐蝕的危害性:表1示例地指出热处理工艺对于杜拉鋁晶間腐蝕破坏的影响^[1];作者总结了影响不銹鋼晶間腐蝕的各项冶金因素^[2]。

在还原性酸(例如 HCl)中耐蝕的鎳鉬合金,其成分为: 0.05% C-29% Mo-7% Fe,在邻近

表1 热处理工艺及样品厚度对于杜拉鋁晶間腐蝕的影响

腐蝕条件: 交替浸入 3% NaCl 溶液,共15昼夜

固 溶 处 理		固 溶 处 理 + 时 效 处 理			
样 品 厚 度: 0.6 毫 米		自 然 时 效		180°C 时 效 8 小 时	
冷 却 条 件	σ_B 的 损 失, %	样 品 厚 度, 毫 米	σ_B 的 损 失, %	样 品 厚 度, 毫 米	σ_B 的 损 失, %
冷 水 中 淬 火	11	0.5	42	0.5	82
沸 水 中 淬 火	30	1.0	15	1.0	46
油 中 淬 火	31	1.5	8	1.5	36
空 气 中 冷 却	66	3.0	3	3.0	26

注: 文献[1], p. 18, 34.

焊接区处也有晶間腐蝕现象。研究結果指出^[3]：这种合金的晶間腐蝕原因与奥氏体不銹鋼及杜拉鋁相似，是由于在晶界析出 Mo_2C 所引起的；因而可以采取降低碳量、增加鋁量、采用固溶处理、加入形成稳定碳化物的元素（鈮或鈮）等来避免或降低晶間腐蝕趋势。

上述的三类耐蝕材料，都可以采取自固溶温度急速冷却避免晶間沉淀的热处理工艺来抑制晶間腐蝕趋势。但是含有 5—9% Mg 的鋁合金却有截然不同的晶間腐蝕现象^[4]：

- (1) 自固溶温度急速冷却时所引起的晶間腐蝕趋势反而大于緩冷时所引起的趋势；
- (2) 冷加工可以加速晶間腐蝕。

研究結果指出，这些加速晶間腐蝕的工艺都促进了晶間沉淀。看来，晶間沉淀确是引起晶間腐蝕的一种原因；而相同的工艺对不同合金的晶間沉淀的影响却不一定是相似的。为了控制晶間腐蝕现象，必須对具体合金的脫溶沉淀现象进行具体的分析。Al-Mg 合金的异常脫溶沉淀现象可以用如下两点事实进行解释：鎂与缺位的結合力較强；晶界組織疏松，是缺位的归宿场所。冷加工产生缺位，导致更多的鎂原子与缺位的結合对，加速鎂向晶界的扩散，因而促进了晶界沉淀。自固溶温度急速冷却所保存的多余缺位及所产生的內应力，也可以有类似冷加工的效应^[4-7]。

多相合金由于晶間沉淀而有晶間腐蝕，那么单相合金会不会有晶間腐蝕呢？ α -黄銅是单相合金，在含有氨的潮湿空气中会发生晶間断裂的季裂现象。Speiser 及 Spretnak^[8]基于黄銅的晶界区为阳极、季裂趋势随鋅量的增多而增加、鋅的表面张力低于銅的表面张力等事实，提出鋅富集在晶界的看法，并认为可能是下列反应引起晶界区的阳极性：



溶质原子在晶界区偏聚是合金中相当普遍的现象，因为这种偏聚可以降低系統的自由能，使合金处于較为稳定的状态。从相图来看，銅与金能构成連續固溶体，但单相 Cu-Au 固溶体的晶界区在 FeCl_3 溶液中的电位較晶內为負，所导致的晶間腐蝕是銅的选择性溶解：光谱分析未发现溶液中有金；金相观察証明了疏松的海綿状金残存在晶界区^[9]。Hilliard 等人^[10]测定了 Cu-Au 合金晶界能随温度的变化，推論了銅富集在晶界，这可能是这种合金晶界阳极性的原因。

18/8 型 CrNi 奥氏体不銹鋼在固溶状态为单相固溶体，Colombier 等人^[11,12]用示踪原子 ^{14}C 直接証明了碳在固溶处理时已富集在晶界，这糾正了一般的看法——固溶时，碳在合金中均匀分布；敏化时，碳迅速扩散至晶界形成碳化鉻而导致貧鉻区^[13]。McLean^[14]用透射式电子显微技术証明了 Fe-C 及 Fe-N 合金中碳及氮在 α -Fe 晶界的富集；萧紀美等人^[15]总结了这方面的研究結果，提出了从动力学观点及結構不均匀概念去处理实际合金中亚稳热力学平衡的实用相图問題。

从微观角度考虑，单相合金并非单相。由于晶界区的成分有别于晶內，因而統計平均地来看，单相固溶体实际上是含有“晶粒相”及“晶界相”的复相合金。一般的合金相图并未包含这

种界面效应^[15].

既然单相合金会有晶間腐蝕, 那么純金属是否也有晶間腐蝕呢? 这是一个有实际意义的理論問題. 近十余年物理工作者利用腐蝕坑的方法, “直接”观察位錯的分布. 这种方法是利用腐蝕易在缺陷露头处开始的现象, 但是, 杂质也容易在晶体缺陷处富集, 那么腐蝕坑到底是由于杂质? 还是由于缺陷? 由于富集晶界或其他晶体缺陷所需的杂质质量极微, 故在一般的“純”金属中, 杂质的偏聚是引起腐蝕坑的主要原因^[16]. 此外, 浸蝕液中如含有微量电极电位較正的金属离子, 也会由于沉积使腐蝕坑易于显示, 例如用 7% HCl 研究高純度鋁的腐蝕坑时, 如溶液中含有千万分之五的 CuCl_2 , 则可显示小角晶界, 如不含有微量 Cu^{++} , 則只能显示大角晶界(文献[17], p. 380). 但是, 在某些情况下, 杂质也不一定是引起腐蝕坑的必要条件^[16].

Perryman 的工作結果(表 2)^[24] 指出了杂质鉄对于高純度鋁晶間腐蝕的影响; 并可进行如下的初步解释:

表 2 高純度鋁在 0.3N NaOH 溶液中的腐蝕現象
試驗時間: 三晝夜

鉄 含 量, %	640°C 保溫 三天, 水 淬		640°C 保溫三天, 炉冷 70 小时	
	晶 間 腐 蝕	晶内選擇性腐蝕	晶 間 腐 蝕	晶内選擇性腐蝕
0.001	无	有	无	有
0.009	輕 微	有	严 重	无
0.021	显 明	无	有 些	少 量
0.037	严 重	无	极 少	显 明

注: 文献[17], p. 661; 文献[24].

(1) 只有鉄含量低到 0.001%, 才不会有晶間腐蝕.

(2) 当鉄含量 $\geq 0.021\%$ 时, 水淬样品使鉄溶于鋁中, 則在放氢的腐蝕反应时晶内为阴极, 晶界区为阳极, 故有明显及严重的晶間腐蝕; 而炉冷样品使鉄以第二相方式在晶界析出, 故晶界区为阴极, 晶間腐蝕效应极微.

(3) 当鉄含量为 0.009% 时, 由于沒有晶界析出现象, 而晶界偏聚的鉄量因冷却速度而有所不同, 故晶間腐蝕趋势也会随着变化.

鋇是耐盐酸的純金属. 含有杂质 ($\text{Ni} < 0.0020\%$, $\text{Cr} = 0.017\%$, $\text{Mn} = 0.0065\%$, $\text{Fe} = 0.12\%$) 的工业純鋇焊件, 在混合热酸 (15% HCl + 85% 有机酸) 中有严重的晶間腐蝕现象^[19, 20]. 其原因是: 这些杂质在 $\beta\text{-Zr}$ 中的溶解度較大, 并能稳定 $\beta\text{-Zr}$, 高温时它們富集在晶界, 冷却时这种残存在晶界的 β 最后会析出中間相, 因而构成晶内为 $\alpha\text{-Zr}$ 、晶界为中間相的微电池系統^[19]. 提高純度或焊后进行 982°C-水淬的固溶处理, 可以消除或减少晶間腐蝕.

早期的鋅基模鑄合金由于鋅的純度不高, 在潮湿大气内有晶間腐蝕现象. 采用 99.99% 的純鋅, 并在 $\text{Zn}-4\%\text{Al}$ 合金中加入 0.04% Mg 可以有效地抑制这种晶間腐蝕. Roberts 的研究結果^[20]指出: 99.999% 純鋅在 95°C 的潮湿空气中无晶間腐蝕; 少量 (0.075%) 的鋁引起晶間腐蝕; 而在 $\text{Zn}-\text{Al}$ 合金加入 0.03—0.05% Mg 又可以抑制这种破坏.

保护电纜用的鉛套,由于地下的散失电流,也会出现晶間腐蝕现象(文献[17], p. 265)。

从上面所举的实例可以看到,晶間腐蝕是金属及合金中的一种极为普遍的现象:在 Fe、Al、Cu、Ni、Zr、Zn、Pb 等合金中均观察到这种腐蝕破坏;在单相及多相合金中都出现这种现象;它們都是由于在特定介质中晶界区的阳极性所引起的。

二. 理 論

在电化学腐蝕理論的基础上,人們都接受晶間阳极区的看法. 这一方面是由于晶間既遭受選擇性腐蝕,它必須是阳极;另方面,微区电位的測定也証實了晶間阳极区的存在^[21,22]. 但是对于这种阳极区的来源、发展和分布却有不同的看法,因而有不同的晶間腐蝕理論。

在評述現有的理論之前應該強調地指出一个重要的概念:实用的金属材料很少达到平衡状态,而其内部又具有各式各样的晶体缺陷,因此忽略和內不均匀性的合金平衡相图在說明金属材料的实际問題时,便会有很大的局限性. 看来,从相的形成过程以及相內及相間結構不均匀性观点处理亚稳平衡的合金問題,将会更接近实际情况而获得有益的结果^[18]. 接受过程遵循最小阻力(或最小激活)途径的规律、考虑晶体缺陷对各种过程的影响、分析过程所导致的后果,下面将在这些基础上評述单相合金晶間腐蝕、多相合金晶間腐蝕、晶界区的电极电位三个問題。

(1) 单相合金的晶間腐蝕

在热处理历程中,合金将会向自由能較低或最低的亚稳态或稳定态轉变. 粗略地說,若热处理的时间是足够的久,則合金将会达到合金平衡相图所指示的状态;如合金的成分使合金位于单相区,則热处理时间的延长,只会使合金內部的成分更为均匀化而已. 但是,这只是一种近似的看法,因为合金內部含有不平衡的晶体缺陷例如位錯及晶界,这些缺陷是难于消除的,我們必須处理这种亚稳平衡問題. 从合金的自由能考虑,若合金元素偏聚在位錯或晶界,将会降低自由能,分別形成 Cottrell 气团及晶界吸附区. 因此,单相合金进行均匀化处理时,首先会发生降低化学位的扩散过程,使成分均匀化. 当宏观的成分不均匀性消失后或者在消失过程中,热力学稳定的缺陷会逐渐达到平衡的浓度 C_v ; 在亚稳平衡的晶界区及位錯綫附近也会分別含有与合金平均浓度 C_0 不同的溶质浓度 C_s 及 C_g ; 晶粒可能长大,位錯的数目及排列也可以改变;而晶粒內部还有成分的不均匀性以及原子离开陣点的靜位移(一般分別用参数 α_i 及 β_i 描述). C_v 、 C_s 、 C_g 、 α_i 及 β_i 与均匀化处理温度以及組元的特性有着密切的关系. 因此,从較微观的角度来看,所謂的均匀化处理并不能达到均匀化目的,而所能达到的是热力学上亚稳平衡的不均匀結構^[20].

接受 $C_g \neq C_0$ 的看法,可以定性地說明单相合金的晶間腐蝕现象,这种看法叫作**晶界吸附理論**. 在上节我們曾用这种理論說明黃銅的季裂^[8]、Au-Cu 合金的晶間腐蝕^[9]及“純”鋁的晶間腐蝕(表 2)^[24]; Edeleanu^[25]曾建議 Al-Mg 合金的晶間腐蝕是由于 Mg 在晶界的偏聚; Аpxapov^[26]曾指出晶界吸附与晶間腐蝕的关系。

概括地說,若在給定的介质中溶质是較為活泼的元素,則只有在晶界富集的正吸附,才会引起晶間腐蝕;若溶质是較不活泼的元素,則只有負吸附才会引起晶間腐蝕。

晶界吸附理論的发展有待于 C_g 与热处理温度(T)之間关系的确定。在发展过程中,不同的工作者对于这种关系有着不同的看法。例如, Perryman 曾认为 Al-Fe 合金中 C_g 与 T 的关系与相图中固溶綫相似^[34],而在討論 Al-Mg 合金时,又认为 C_g 是随着温度的降低而增加的^[41]; Speiser 等^[6]认为 C_g 是小于在同一温度下的最大固溶度的;作者等^[35]总结了这方面的理論公式和研究方法,并討論了影响 C_g 的各项因素。这方面工作結果不仅有助于改善单相合金抗晶間腐蝕的能力,对了解多相合金的晶間腐蝕现象也是有益的。

“純”金属晶間腐蝕的原因有物理的和化学的两种:前者认为晶間結構較疏松,这个区域的原子易于离子化而进入溶液;后者认为是晶界吸附所引起的。接受物理原因的看法,势必会得到純金属一定会有晶間腐蝕的推論;但是根据化学的原因,則“純”金属不一定都会有晶間腐蝕。从表 2 的数据来看,化学的論点是較為充分的。

(2) 多相合金的晶間腐蝕

工业上使用的金属材料,大多都含有沉淀相:有些合金(例如杜拉鋁),是为了应用时效硬化而有意地加入能形成沉淀相的合金元素(例如銅);而另一些合金(例如鎳奥氏体不銹鋼),由于冶炼过程中带来不可避免的杂质(例如碳),因而在随后的热处理及焊接过程中,总会有第二相的溶解和沉淀問題。这类合金的晶間腐蝕原因一致认为是晶間沉淀所引起的,但是,为什么晶間沉淀会产生阳极性因而导致晶間腐蝕,对于不同的合金却有不同的看法。从现有的合金脫溶沉淀理論^[27]来分析,这些看法可以归納为如下的两大类:

第一类,脫溶的結果——这些看法是从热力学及結構学角度考虑,依据平衡相图及金相組織分析沉淀相的性质、沉淀相的形貌、沉淀相所导致的应力、沉淀相附近的貧乏区对于晶間腐蝕的影响,因而分别有**阳极相理論**、**沉淀相形貌論**、**应力論**、**貧乏論**。

第二类,脫溶的过程——这些看法是从动力学角度考虑,从脫溶各阶段特别是亚穩沉淀相来討論晶間腐蝕問題,因而有**亚穩沉淀相理論**。假如将晶界吸附认为是晶界区的預沉淀现象,則上面所提到的**晶界吸附理論**也可属于这一类。

近年来关于金属化合物的电极电位及腐蝕过程的研究結果,指出了分析晶間腐蝕問題时必须考虑沉淀相在腐蝕介质中的稳定性,这便是第三类看法:

第三类,腐蝕的过程——**沉淀相的亚穩理論**。

值得指出,这三类看法并不是相互抵触、而是相輔相成的,它們只是在不同的情况下所起的作用不同而已。在下面將簡略地評述这些看法。

貧乏論是最早提出的、而又广泛被接受的理論。貧鎳論可以滿意地說明奥氏体不銹鋼的晶間腐蝕問題^[23];用貧銅論^[28]及貧鋁論^[3]可以分別說明杜拉鋁及鎳鋁合金的晶間腐蝕問題。近年来的实验工作一方面对貧乏論提出更有力的論据,另一方面也对貧乏論提出丁异议。

除了早期 Schafmeister^[29]用化学分析法証明了 18/8 型 CrNi 奥氏体不銹鋼敏化处理

有晶界貧鉻區之外，華保定等^[80]用恒電位法、比色分析法及定量金相法測定了這類鋼敏化處理後貧鉻區的成分及寬度，結果指出，含鉻少於 9.28% 及少於 16.16% 的貧鉻區寬度分別為 520 Å 及 3780 Å。Левитин 等^[81]用化學浸蝕法及定量金相法獲得類似的結果，貧鉻區的寬度約為 900 至 4100 Å。電子顯微術^[82] 及 X 射線顯微術^[83] 分別証實了 Al-Cu 合金時效後貧銅區的存在。

但是應該指出，在光學金相或電子金相圖片中所觀察到的、浸蝕效應不同的晶界區不一定是溶質貧乏區，也可以是貧乏缺位的無沉淀區^[15,84]。這是由於晶界是缺位的歸宿場所，因而鄰近晶界的區域貧乏缺位，需要缺位而析出的沉淀相無法在這個區域沉淀，故出現無沉淀的區域。

電子顯微鏡的研究結果揭發了奧氏體不銹鋼晶間腐蝕的形貌。18/8 CrNi 鋼經過 675°C 敏化處理兩小時後，在晶界上有孤立的突起的 Cr_{23}C_6 顆粒，而在碳化物顆粒之間有與晶粒內部不同的區域。在沸騰的 65% HNO_3 或 17.2% $\text{HNO}_3 + 0.15\% \text{HF}$ 溶液中的腐蝕，正是沿着這些區域進行的^[85]。這不僅對貧鉻論提出了佐証，也指出了腐蝕的部位。但是，對於含鈦或鈮的 18/8 鋼，腐蝕却是通過溶解焊接區樹枝狀 TiC 或 NbC 進行的，用貧鉻論顯然不能解釋這種選擇性腐蝕現象^[85]。

其它用電子顯微鏡研究不銹鋼晶間腐蝕的工作結果指出^[86]，晶間沉淀的 Cr_{23}C_6 形貌與敏化溫度有關：高於 730°C 時，晶間的碳化鉻為孤立的顆粒，晶間腐蝕趨勢較小；低於 650°C 時，晶間碳化鉻在晶界面上為連續的片狀，晶間腐蝕較為嚴重。這些工作者認為晶間碳化鉻與鄰近的基體構成腐蝕微電池，貧鉻區的存在並不是必要的條件。因為在固溶處理後的 18/8 鋼板之間夾有碳化鉻顆粒，也會產生鋼板在緊鄰碳化鉻處的腐蝕，而夾入石英粉，卻無這種腐蝕。這些研究結果提出了晶間腐蝕的**沉淀相形貌論**，並對貧乏論提出了質疑。

貧鉻論無法解釋鐵素體不銹鋼的晶間腐蝕現象——自高溫淬火後可以產生晶間腐蝕，而在 650—815°C 短期回火卻可以消除這種腐蝕。早在 1952 年 Houdremont 等^[87]曾提出，在淬火過程中晶界析出耐蝕性較差的富鐵碳化物，因而引起晶間腐蝕。隨後的 Левин 的系統研究工作^[88]証實了這種看法：X 射線及化學分析結果指出，具有晶間腐蝕趨勢的樣品（自 1200°C 淬火）中的碳化物為 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ ，其中 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Cr}) = 52.1\%$ ；而在 760°C 回火 30 分鐘，所析出的碳化物為 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ ，其中 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Cr}) = 27.2\%$ 。金相觀察指出，碳化物為被浸蝕的陽極相，而溶於介質中的元素幾乎是純鐵。看來，鐵素體不銹鋼晶間腐蝕的原因是由於亞穩的碳化物的沉淀以及這種碳化物在腐蝕過程的分解，這便是**亞穩沉淀相理論**。由於這種亞穩相是陽極，也可以叫作**陽極相理論**。考慮到這種相在腐蝕介質中的分解特性，也可叫作**沉淀相的亞穩理論**。

在淬火過程為什麼能在鐵素體不銹鋼晶界析出富鐵的碳化物呢？早在 1946 年，Colombier^[89]曾認為固溶時碳已在晶界富集，隨後冷卻時，由於鉻擴散的限制，故只能形成富鐵的碳化物，這便是**晶界吸附理論**與**亞穩沉淀相理論**相輔相成地說明問題的實例。高溫時碳在晶界

区的富集已有不少的实验证据^[11,14,15].

对于贫乏论的另一个冲击是关于金属化合物的电极电位和腐蚀过程的研究. 贫铜论解释杜拉铝的晶间腐蚀时,曾认为在短路的三电极系统中 CuAl_2 为阴极^[28],将 CuAl_2 看作是稳定而不分解的阴极相是否恰当? Голубев^[40]根据这种质疑,对于 CuAl_2 的腐蚀行为进行了研究,结果指出,不管它是否与铝接触, CuAl_2 的腐蚀量都远大于铝;而 CuAl_2 腐蚀时,是铝的溶解,而红色的铜则残存在表面. 这便是沉淀相的亚稳理论,这种理论将杜拉铝的晶间腐蚀看作是许多面积比值不同的铝-铜双电极系统,也可以说明热处理工艺与晶间腐蚀趋势的关系:

- (1) 自然时效时,晶间未形成连续链状的 CuAl_2 ,故晶间腐蚀趋势较低;
- (2) 人工时效时,在晶间形成连续链状的 CuAl_2 ,故晶间腐蚀趋势很大;
- (3) 过时效时,晶间的 CuAl_2 聚集长大,故晶间腐蚀的趋势又减小.

铝银合金也有类似的腐蚀现象^[41]. 含 40% Ag 的铝合金,经过 550°C 固溶及 300—450°C 时效后,置于温度为 6°C 的冰箱中,四星期后全部裂成粉末. X 射线法确定了这些粉末是含水的氧化铝、银及铝银固溶体的混合物,并没有 Ag_2Al ;而腐蚀前的金相组织中则含有约 50% 的 Ag_2Al . 这些结果指出了金属化合物 Ag_2Al 在腐蚀过程中的分解. 在大块样品上测定电极电位的结果指出,在酸性或碱性溶液中,对于 Al-40% Ag 合金来说, Ag_2Al 是阴极. 因此, Al-Ag 合金腐蚀时,腐蚀可能开始于与 Ag_2Al 相邻的 Al-Ag 固溶体,腐蚀产物——Ag 作为阴极,引起了 Ag_2Al 的分解;这种分解一旦开始,分解产物将促使 Ag_2Al 继续分解.

对于铝来说,银及铜均为阴极,因而其相应的沉淀相 Ag_2Al 及 CuAl_2 的分解,将会加速腐蚀过程的进行. 如沉淀相是阳极,将会有甚么变化? Al-Mg 及 Al-Mg-Si 合金的沉淀相 Mg_2Al_3 及 Mg_2Si 均为阳极,晶间腐蚀是由于晶间的这些阳极相的溶解;它们在晶间的分布愈连续,则晶间腐蚀的趋势将会愈大. 这便是阳极相理论. 在 Al-Mg 合金的晶间还可能有亚稳相 β' 的沉淀或镁原子的富集,这又分别涉及到亚稳沉淀相理论及晶界吸附理论.

Al-Zn-Mg 合金的沉淀相 MgZn_2 是阳极, Голубев^[40]根据 MgZn_2 的电极电位随时间的变化及腐蚀特征,解释了为甚么这类铝合金较杜拉铝耐晶间腐蚀.

最后应该提到应力论的观点. 脱溶沉淀过程中,由于沉淀相与基体的比容不同以及它们之间的共格关系,都会产生内应力,而这种内应力的分布又是不均匀的,因而就有可能在晶间沉淀物附近有阳极区的存在. Lula 等^[42]企图用这种观点来说明铁素体不锈钢的晶间腐蚀,但是在这方面还缺乏直接的实验数据,因此应力论只是一种可能的推论而已.

不仅是沉淀相可以引起晶间腐蚀,其它的晶界区相变产物也可以引起这种破坏. 最熟悉的例子是奥氏体不锈钢中晶间 δ 相在敏化处理所形成的 σ 相,也会加速在硝酸中的晶间腐蚀^[43],铁素体不锈钢的晶间腐蚀原因也可能是在晶界区形成马氏体薄膜^[2,42].

(3) 晶界区的电极电位

最后应该澄清一个概念: 晶界区是否都是阳极? 这一方面取决于腐蚀介质,另一方面也取决于晶界区的成分和结构.

虽然在絕大多数情况下,晶界易于受蝕,在显微镜下以黑沟的形式出现;但是表2的数据已經指出,純度很高的鋁,並沒有晶間腐蝕,而純度稍低的鋁,在某些热处理条件下也沒有晶間腐蝕。

早期的研究工作結果^[44]指出,99.99% Sn 的晶界在 Na_2CO_3 溶液中为阴极,在显微镜下晶界为突出的峰,不再是被腐蝕的谷。我們最近用品間断面的电极电位法研究錫在 Cu-Sb 合金晶界吸附的规律时^[45],发现这种合金的晶界区在 CuSO_4 、 CuCl_2 等溶液中为阴极(相对于晶內),并且在显微镜下晶界为突起的峰^[46]。

因此,沒有理由假定所有合金的晶界区在所有的腐蝕介质中都是阳极。这就提供了通过合金化(特别是加入少量合金元素)及各种工艺来抑制或避免晶間腐蝕的可能性。

三. 試驗方法、防护措施和研究方向

近十余年来,一方面由于生产的需要,在使用金属材料的历程中积累了更多的晶間腐蝕的现象,对于影响这种现象的各项冶金因素有了更深入的了解;另一方面在电化学腐蝕理論的基础上,金属学及金属物理的进展使晶間腐蝕理論也有了較为深入的发展,这种发展的結果使我們对于现象的了解較为深入,对晶間腐蝕的試驗方法也会有較为統一的認識,对防护晶間腐蝕的措施提出了一些新的看法。

工业上要求一种檢驗金属材料在給定腐蝕条件下长期使用是否有晶間腐蝕的試驗方法,而實驗室却常常是采用加速方法来測定金属材料是否有晶間腐蝕敏感性,这两者之間会有差距的。以奥氏体不銹鋼为例,各国曾采用的有: 1. 65%沸騰硝酸法, 2. 硫酸-硫酸銅法, 3. 硫酸-硫酸銅-銅屑法, 4. 硫酸-硫酸銅-鋅屑法, 5. 60% H_2SO_4 阳极浸蝕法, 6. 硝酸-氟化鈉法(苏联国家标准分別将这些方法叫作 Д、А、АМ、В、В、Г 法), 7. 10%草酸阳极浸蝕法, 8. 硝酸-氢氟酸法, 9. 硫酸-硫酸鉄法九种。近年来关于这些試驗方法对于不同不銹鋼的适用性已开展了研究,例如 Streicher 曾选用 1、2、7、8、9 五种方法比較了 18/8 型、18/8/Mo 型及 18/8/Ti 型三类不銹鋼^[48,47], 結果指出,只有第 1 种方法才能檢驗 18/8/Mo 型 σ 相所引起的晶間腐蝕,只有第 1 种及第 8 种方法才能檢驗 18/8/Ti 型 σ 相所引起的晶間腐蝕,建議在硝酸介质中应用的不銹鋼,應該采用第 1 种方法。

各种試驗方法的細节例如沸騰硝酸法中硝酸体积、六价鉻离子浓度、硝酸浓度规格等对試驗結果也会起着重要的影响^[48],这些影响反映在各国試驗标准的不断修改。

看来,选择及制定試驗方法时,應該在了解晶間腐蝕現象的基础上考虑試驗目的、試样的选择及制备、热处理制度、試驗条件及評級方法、合格标准五个問題^[49]。

关于晶間腐蝕的理論,人們都接受了晶間阳极性的看法,但对于不同合金的这种阳极区的来源、发展和分布却有不同的观点。近十年来,由于对于晶界吸附、晶界沉淀及沉淀相的化学稳定性等方面已开展了不少的研究,这方面的知識使我們能較为深入地了解已有的防护晶間腐蝕的措施,并能提供一些新的看法。这些措施可以归納为通过合金化、热处理及压力加工来

控制晶界吸附及晶界沉淀現象和提高沉淀相的耐蝕性:

第一,提高金屬材料的純度,去除有害雜質。從耐蝕性考慮,碳是不銹鋼中有害雜質,故世界各國已先後將超低碳($<0.03\%$ C)奧氏體不銹鋼列為標準鋼號,而冶金工作者在盡力克服冶煉這種超低碳鋼的困難^[2]。採用99.99% Zn 及高純度鎢可分別解決模鑄鋅合金在潮濕空氣中^[20]及鎢在熱鹽酸中^[19]的晶間腐蝕問題。

第二,加入合金元素,固定有害雜質。由於碳對於奧氏體不銹鋼及鎳鉍合金是有害雜質,除在冶煉時盡量控制碳在低限外,也可加入能形成穩定碳化物的元素例如鈦^[28]、鉕^[28,3]、鉬^[3]等,分別可降低或避免 Cr_{23}C_6 及 Mo_2C 在不銹鋼及鎳鉍合金晶界的析出。

第三,加入少量合金元素,控制晶界吸附及晶界沉淀。由於硼可以吸附在鋼中的晶界,故在18/8型不銹鋼中加入微量的硼(0.006%),對晶間腐蝕趨勢有所改善^[49]。在Al-Zn-Mg合金中加入約0.08% Ag,由於使晶界無沉淀區大為減小,並細化及加速了晶內沉淀,因而改善了沿晶間斷裂的應力腐蝕趨勢^[50]。少量的錳($\sim 0.1\%$)加入Al-Cu合金中,由於加速並細化了 θ' 在晶內的析出^[51],可以改善Al-Cu合金的晶間腐蝕^[52]。在91/7/2 CuAlFe合金中加入0.3% Sn,可以避免在高压蒸汽或含酸的高压蒸汽中的晶間腐蝕斷裂^[53];早期Wilson研究了36種合金元素對於70/30黃銅季裂的影響,結果指出硅是最有利的元素^[54];這些效果也可能是與晶界的選擇性吸附有關。

第四,採用適當的熱處理及加工工藝,改變晶界沉淀相的類型、份量和形貌。採用固溶及隨後快速的固溶處理可以溶解晶界沉淀相,是解決奧氏體不銹鋼^[3,29]、杜拉鋁^[1,28]、鎳鉍合金^[3]等晶間腐蝕問題有效的措施。採用穩定化熱處理,使含鈦的奧氏體不銹鋼中的 Cr_{23}C_6 溶解,而所溶解的碳與鈦化合以 TiC 方式析出,這是改善晶間腐蝕趨勢的慣用措施^[28]。冷加工後再時效,可促使沉淀相在晶內滑移帶上的析出,減少了晶間析出相的量,對提高奧氏體不銹鋼及杜拉鋁的抗晶間腐蝕能力是有利的^[1,28]。Al-Zn-Mg合金由於晶界區貧乏缺位而無沉淀,可通過時效-冷加工-時效的工藝克服這種缺點,改善沿晶界的應力腐蝕斷裂趨勢^[55]。改變時效或敏化處理的溫度及時間,甚至改變這種處理的加熱速度,都會改變脫溶產物的序列和形貌^[15,27],因而改變晶間腐蝕趨勢。也應該指出,不同的合金由於其脫溶沉淀機構不同,相同的工藝不一定会獲得類似的結果,前面討論的Al-Mg合金便是很好的實例^[4]。

第五,系統地研究金屬化合物的電化學行為,通過合金化來改善其耐蝕性。本論文集中陳俊明等同志總結及開展了這方面工作^[56],故不重述。

今后的研究方向仍會是沿着總結影響各類合金晶間腐蝕的冶金因素、建立及發展合理的晶間腐蝕試驗方法、深入探尋晶界吸附及晶界沉淀規律、系統地研究金屬化合物的電化學行為等方面開展的。

最後值得指出的是,晶間腐蝕不僅會在電解液中發生,在其它腐蝕介質中也會有這種嚴重的局部破壞。上面所討論的防護晶間腐蝕的措施,特別是有關晶界吸附、晶界沉淀及金屬化合物化學穩定性的考慮,對於解決其他晶間腐蝕問題也會有參考價值的。例如在熔態鋁中不銹

鋼的腐蝕是與鎳具有較大的溶解速度有關的，18/8/Mo 型不銹鋼在 760—870°C 鉅中由於 σ 相在晶界的形成，也會出現晶間腐蝕^[57]。在含鈳、氯及硫的爐渣中腐蝕時，發現有晶界滲透及晶內擴散的腐蝕機構^[58]，如為前者，則晶界吸附及晶界沉淀顯然會影響這種含鈳、氯、硫燃料燃燒時所引起的晶間腐蝕的進行。用於火箭中的鎳管，由於燃料中含有硫，在 550°C 以上會產生晶間腐蝕^[59]，這種已有破壞的鎳管可以通過真空退火處理去掉晶間硫化物網以及脫氫，有效地提高其抗晶間腐蝕的能力。

参 考 文 献

- [1] С. Е. Павлов 著，游黃寬譯，杜拉鋁的腐蝕(1957)，17—77 頁。
- [2] 蕭紀美，不銹鋼的發展趨勢(北京鋼鐵學院，1962)。
- [3] G. N. Flint, *J. Inst. Metals*, **87**, 303 (1958—1959)。
- [4] E. C. W. Perryman, *Stress Corrosion Cracking and Embrittlement* (1956), p. 61—80。
- [5] E. C. W. Perryman, *Trans. AIME*, **206**, 1247 (1956)。
- [6] E. C. W. Perryman, *Acta Met.*, **3**, 412 (1955)。
- [7] C. Panseri, F. Gato and T. Federighi, *Acta Met.*, **6**, 198 (1958)。
- [8] R. Speiser and J. W. Spretnak, *Stress Corrosion Cracking and Embrittlement* (1956), p. 92—106。
- [9] W. D. Robertson and R. Bakish, *Stress Corrosion Cracking and Embrittlement* (1956), p. 32—47。
- [10] J. E. Hilliard, M. Cohen and B. L. Averbach, *Acta Met.*, **8**, 26 (1960)。
- [11] L. Colombier, J. Hochman, et J. Bourrart, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **245**, 1135 (1957)。
- [12] P. Lacombe, 1st. Intern. Cong. on Metallic Corrosion (1962), p. 21—35。
- [13] H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control* (1963)。
- [14] D. McLean, 4^e Colloque de metallurgie, Propriétés des joints de grains (1961), p. 35—94。
- [15] 蕭紀美、周政謙、周永所，亞穩相及亞穩固溶度(北京鋼鐵學院，1964)。
- [16] J. W. Mitchell, Direct Observation of Imperfections in Crystals (1962), p. 3—27。
- [17] U. R. Evans, *The Corrosion and Oxidation of Metals*, (1960)。
- [18] W. E. Kuhn, *Corrosion*, **18**, 103t (1962)。
- [19] B. S. Payne and D. K. Priest, *Corrosion*, **17**, 120 (1961)。
- [20] C. W. Roberts, *J. Inst. Metals*, **81**, 301; 690 (1962—1959)。
- [21] R. B. Mears and R. H. Brown, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1001 (1941)。
- [22] L. W. Smith and V. J. Pingel, *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 48 (1951)。
- [23] 蕭紀美，合金相理論(北京鋼鐵學院，1963)，80 頁。
- [24] E. C. W. Perryman, *Trans. AIME*, **197**, 911 (1953)。
- [25] C. Edeleanu, *J. Inst. Metals*, **80**, 187 (1951—1952)。
- [26] В. И. Архаров, Межкристаллитная коррозия и коррозия металлов в напряженном состоянии (1960), стр. 3—14。
- [27] 蕭紀美，合金的脫溶沉淀(北京鋼鐵學院，1964)。
- [28] 蕭紀美，金屬材料的腐蝕問題——腐蝕金屬學(中國工業出版社，1962)，86—94，119—122 頁。
- [29] P. Schafmeister, *Archiv Eisenhüttenw.*, **10**, 405 (1936—1937)。
- [30] 華保定等，科學通報，№ 1，81 (1964)。
- [31] В. В. Ловитин, А. Н. Танапаева, *ФММ*, **13**, № 1, 82 (1962)。
- [32] H. K. Farmer and U. R. Evans, *J. Inst. Metals*, **84**, 413 (1955—1956)。
- [33] A. W. Ruff, Jr., X-ray Microscopy and X-ray Microanalysis, Proc. 2nd Intern. Sym. (1960), p. 153—160。
- [34] H. S. Rosenbaum and D. Turnbull, *Acta Met.*, **6**, 653 (1958); **7**, 664 (1959)。
- [35] A. L. Angerman and P. M. Kranzlein, *Trans. ASM*, **53**, 433 (1961)。
- [36] R. Stickler and A. Vinckier, *Trans. ASM*, **54**, 362 (1962)。
- [37] E. Houdremont und W. Tofaute, *Stahl und Eisen*, **72**, 539 (1952)。
- [38] И. А. Левин 著，易松譯，金屬腐蝕(1960)，125—153 頁。
- [39] L. Colombier, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **223**, 388 (1946)。
- [40] А. И. Голубев 著，易松譯，金屬腐蝕(1960)，253—268 頁。

- [41] H. H. Stadelmeier and E. M. Whitener, *Corrosion*, **16**, 20 (1960).
- [42] R. A. Lula, A. J. Lena and G. C. Kiefer, *Trans. ASM*, **46**, 197 (1954).
- [43] M. A. Streicher, *Corrosion*, **20**, 57t (1964).
- [44] G. Derge, *Trans. Electrochem. Soc.*, **75**, 459 (1939).
- [45] 萧纪美、周政謙、尤清照, 电极电位法研究晶界吸附問題的探討, 北京鋼鐵学院論文集 (1964).
- [46] 周永忻, 北京鋼鐵学院金属物理专业 62 級畢業論文 (1963).
- [47] M. A. Streicher, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 161 (1959).
- [48] 徐克鰲, 1962 年全国腐蝕和防护科学技术會議報告集(上海科学技术出版社, 1964), 65—74 頁。
- [49] J. W. Farrell and P. C. Rosenthal, *Metal Progress*, **77**, 101 (1960).
- [50] I. J. Polnear, *J. Inst. Metals*, **89**, 193 (1960—1961).
- [51] 樊犁云, 北京鋼鐵学院金属物理专业 63 級畢業論文(1964).
- [52] H. K. Hardy, *J. Inst. Metals*, **83**, 337 (1954—1955).
- [53] J. E. Klement, etc., *Corrosion*, **16**, 127 (1960).
- [54] T. C. Wilson, etc., Sym. on Stress Corrosion Cracking of Metals, ASTM-AIME (1944), 173—193.
- [55] G. Thomas, *Electron Microscopy and Strength of Crystals* (1962), p. 849—851.
- [56] 陈俊明等, 从晶間沉淀物来提高某些鋁合金的耐蝕性, 本論文集。
- [57] H. W. Leavenworth and D. P. Gregory, *Corrosion*, **18**, 43t (1962).
- [58] W. J. Greenert, *Corrosion*, **18**, 57t—67t; 91t—102t (1962).
- [59] B. Steverding, *Corrosion*, **18**, 433t (1962).