

第七届全国不锈钢年会

不锈钢论文集

PROCEEDINGS OF THE 7TH CHINESE NATIONAL
CONFERENCE ON STAINLESS STEELS

中国金属学会特殊钢学会不锈钢学术委员会 编

35083
64

原子能出版社

中国·北京

1988

第七届全国不锈钢年会

不 锈 钢 论 文 集

中国金属学会特殊钢学会
不锈钢学术委员会 编

原 子 能 出 版 社

中 国 北 京

1988

内 容 简 介

本文集共收入 1988 年全国不锈钢年会论文 32 篇。论文内容范围较广, 包括不锈钢的耐蚀性研究, 合金元素的影响, 铁素体不锈钢脆性机理, 双相钢应力腐蚀性能研究, 冶炼工艺研究, 热塑性研究及固渣保护浇注工艺研究等。文集在一定程度上反映了近年来我国在不锈钢、耐热钢和耐蚀合金专业领域中取得的科研成果和经验。本文集可供从事不锈钢研究、生产的有关工程科技人员参阅, 亦可供大专院校有关专业师生参考。

第七届全国不锈钢年会

不锈钢论文集

中国金属学会特殊钢学会不锈钢学术委员会 编

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

昊海印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本 787×1092¹/₁₆·印张 15 字数 371 千字

1988 年 6 月北京第一版·1988 年 6 月北京第一次印刷

印数 1—2000

ISBN 7-5022-0113-0

T·7 定价: 4.50 元

前 言

承蒙各单位领导、专家、学者们的积极支持，不锈钢论文集与广大读者见面了。本文集汇集了 32 篇论文。

这些论文集中反映了我国近两年来在不锈钢的产品质量、工艺改进、设备更新、新材料研制，腐蚀机理，以及应用等方面的研究工作取得的可喜成果。

其中，针对超低碳不锈钢大钢锭表面开裂问题，研究了裂纹形成的机理，采取了措施，解决了钢坯表面开裂的质量问题。对 18-8 型奥氏体不锈钢，通过控制钢中的残余元素，残余 α 相数量以及降低某个元素的含量，不仅解决了质量问题，提高了成材率，而且也带来了经济效益。

热强钢 2Cr13 叶片材料，采用轧后余热淬火处理，利用形变热处理强化机理，提高了强韧性，代替了国外调质工艺，节约了大量的能源。

其中有的单位把真空处理罐改造成 VOD 精炼设备，炼出了大批优质 18-8 型超低碳不锈钢和超低碳双相不锈钢。碳含量约为 0.01%，氮小于 5ppm，双相比比例合适，具有良好的耐蚀和加工性能，取得了令人满意的效果。有的单位利用引进设备，生产出焊接不锈钢管材，可部分代替无缝钢管应用于化工、石油精炼等工业部门。

新型材料高纯铁素体不锈钢和高纯奥氏体不锈钢的开发和研究，取得了进一步的成果。高纯铁素体不锈钢已在制碱、化肥、纺织、家用器具等方面获得日益广泛的应用。随着高纯铁素体不锈钢生产量不断增加，组织和性能，脆性断裂的研究也在不断深入。Cr18Mo2 的析出相和脆性形成机理的研究，使生产工艺日趋稳定和成熟。在降低奥氏体不锈钢应力腐蚀敏感性及解决非敏化态的晶间腐蚀方面，发展了高纯奥氏体不锈钢；同时对它的耐非敏化态晶间腐蚀的机理进行了初步研究和探讨。高钼不锈钢在硫酸、磷酸、纸浆漂白等方面获得了广泛成功的应用。

双相不锈钢的应用逐渐被人们所认识。随着钢种的发展，产量的扩大，对其机理的研究也日趋广泛。许多研究者采取各种现代科学手段，对其抗应力腐蚀破裂机理和合金元素，特别是氮的作用以及表面膜的性能进行了研究。

本文集中的各篇论文，虽经编辑组十几位同志的选编和加工，但限于时间和编辑水平，难免有不妥之处，欢迎同志们批评指正。

在编辑过程中，有关领导、各论文作者以及其他有关同志对文集的出版给予了热情支持，在此一并表示衷心的感谢。

第七届全国不锈钢年会

筹委会编辑组

一九八八年六月

目 录

1. 在湿法磷酸中高 Cr、Mo 奥氏体不锈钢的腐蚀和电化学特性.....
.....冶金部钢铁研究总院 杨长强等 (1)
2. Nb 在 18-5 型双相不锈钢中的作用.....
.....冶金部钢铁研究总院 王欣增等 (10)
3. 超纯奥氏体不锈钢 00Cr25Ni22Mo2N 非敏化态晶间腐蚀与磷(硅)的晶界
偏聚.....
.....南京化工学院 方耀华等 (18)
4. 高纯 Cr18Mo2 铁素体不锈钢脆性断裂机理的研究.....
.....冶金部钢铁研究总院 刘斌等 (25)
5. 氮对18-5 双相不锈钢耐局部腐蚀性能影响的研究.....
.....冶金部钢铁研究总院 王向军等 (33)
6. Cr、Mo 对高纯铁素体不锈钢耐湿法磷酸腐蚀机理影响的探讨.....
.....冶金部钢铁研究总院 元芳等 (39)
7. 氮对 00Cr18Ni5Mo3Si2 双相不锈钢应力腐蚀破裂性能影响的研究.....
.....北京化工学院 艾文山等 (50)
8. 氮对00Cr18Ni5Mo3Si2 双相不锈钢应力腐蚀破裂性能影响的评价.....
.....北京化工学院 艾文山等 (57)
9. δ -铁素体含量对 Fe-Cr-Ni-Mn-N 系不锈钢氢脆敏感性的影响.....
.....中国科学院金属研究所 周舟等 (65)
10. 氢及形变对 Fe-Cr-Ni-Mn-N 系不锈钢组织和性能的影响.....
.....中国科学院金属研究所 刘建潮等 (70)
11. Mn 对 18-8 型奥氏体不锈钢行为的影响.....上海第三钢铁厂 薛立干 (77)
12. 1Cr12Ni2WMoVNb (GX-8) 钢的回火转变研究.....

-北京航空材料研究所 钟培道 (84)
13. 不锈钢在尿素甲铵液中的耐蚀性及其选材.....冶金部钢铁研究总院 季祥民等 (92)
14. 提高 17-4PH 合金 550°C 时效状态下强度的研究.....上海冶金局情报所 吴 涛
上钢五厂研究所 丁成林 (101)
15. 钢中铁素体含量对 18-8 型奥氏体不锈钢质量影响的初步探讨.....大连钢厂 丛家骅等 (111)
16. 高钼耐蚀不锈钢的性能和应用.....上海钢铁研究所 顾菊方 (116)
17. RS-2 不锈钢的耐腐蚀性及其应用.....上海钢铁研究所 郑正康等 (123)
18. 国产常用不锈钢耐蚀性能研究.....齐齐哈尔钢厂 梁珮环等 (129)
19. 联邦德国 MB839 柴油机排气阀破裂的分析研究.....冶金部钢铁研究总院 程世长等 (136)
20. 高纯 Cr18Mo2 铁素体不锈钢的显微组织.....重庆特殊钢厂 欧金玉等 (143)
21. 21-4N 奥氏体耐热钢碳化物层状析出及其性能.....齐齐哈尔钢厂 梁珮环
东北重型机械学院 张嫩芝 (149)
22. 改善 304L、316L 大锭开坯质量的工艺研究.....太原钢铁公司 (157)
23. 0Cr18Ni9Ti 中板热处理工艺合理化研究.....太原钢铁公司 (165)
24. 改善 12%Cr 型热强钢碳化物分布形态的工艺研究.....抚顺钢厂研究所 高会友 (170)
25. EF-VOD 法在冶炼超低碳双相不锈钢中的应用.....大连钢厂 杨兆斌等 (177)
26. 18-8 奥氏体不锈钢弹簧钢丝强化工艺研究.....大连钢厂 吴武楠等 (183)
27. 用楔形轧制试验研究耐蚀钢及合金的热塑性.....大连钢厂 庄亚昆等 (190)
28. 关于 0Cr18Ni12Mo2Ti 和 00Cr17Ni14Mo2 不锈钢的热塑性问题.....上海第五钢铁厂 李家骥等 (199)
29. 不锈钢焊管工艺研究.....上海第五钢铁厂 陈仲田等 (206)
30. FB-1 固渣保护浇注铬不锈钢的工艺研究.....太原钢铁公司 (211)
31. 江钢 1 号固体渣研制.....江西钢厂 甘志强 (218)
32. 叶片钢轧后余热淬火工艺的研究.....本溪钢铁公司 王晓芳 (224)

CONTENTS

1. CORROSION AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF HIGH CHROMIUM AND MOLYBDENUM AUSTENITIC STAINLESS STEELS AND ALLOYS IN WET PHOSPHORIC ACID SOLUTION YANG CHANG QIANG, et al.
2. EFFECTS OF Nb IN TYPE 18-5 DUPLEX STAINLESS STEEL WANG XINZENG, et al.
3. INTERGRANULAR CORROSION AND PHOSPHOR SEGREGATION AT GRAIN BOUNDARY OF NON-SENSITIZED 00Cr25Ni22Mo2N HIGH PURITY AUSTENITIC STAINLESS STEEL FANG YAOHUA, et al.
4. STUDY ON MECHANISM OF BRITTLE CRACKING FOR HIGH-PURITY Cr18Mo2 FERRITIC STAINLESS STEEL LIU BIN, et al.
5. INFLUENCE OF NITROGEN ON LOCALIZED CORROSION RESISTANCE OF 18-5 DUPLEX STAINLESS STEEL WANG XIANGJUN, et al.
6. INFLUENCE OF Cr AND Mo ON CORROSION MECHANISM OF HIGH PURITY FERRITIC STAINLESS STEEL IN WET PHOSPHORIC ACID QI FANG, et al.
7. STUDYING THE INFLUENCE OF NITROGEN ON THE SCC PROPERTIES OF 00Cr18Ni5Mo3Si2 DUPLEX STAINLESS STEEL AI WENSHAN, et al.
8. EVALUATION OF THE INFLUENCE OF NITROGEN ON THE SCC PROPERTIES OF 00Cr18Ni5Mo3Si2 DUPLEX STAINLESS STEEL AI WENSHAN, et al.
9. EFFECT OF δ -FERRITE CONTENT ON HYDROGEN EMBRITTLEMENT SENSITIVITY OF Fe-Cr-Ni-Mn-N STAINLESS STEELS ZHOU ZHOU, et al.
10. INFLUENCE OF HYDROGEN AND DEFORMATION ON MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF Fe-Cr-Ni-Mn-N SERIES STAINLESS STEELS LIU JIANCHAO, et al.
11. EFFECT OF MANGANESE ON THE PROPERTIES OF 18-8 AUSTENITIC STAINLESS STEEL XUE LIGAN, et al.
12. STUDY ON TEMPERING TRANSFORMATION OF 1Cr12Ni2WMo-VNb (GX-8) STEEL ZHONG PEIDAO
13. CORROSION RESISTANCE OF STAINLESS STEELS IN UREA-AMMONIUM CARBAMATE SOLUTION CONTAINING OXYGEN JI XIANGMIN, et al.
14. STUDY ON ENHANCING STRENGTH AND HARDNESS OF 17-4PH ALLOY AGED AT 550°C WU TAO, et al.
15. INFLUENCE OF FERRITE CONTENT ON THE QUALITY OF 18-8 AUSTENITIC STAINLESS STEEL

- CONG JIAHUA, et al.
16. PROPERTIES AND APPLICATIONS OF A HIGH-MOLYBDENUM
STAINLESS STEEL GU JUFANG
17. CORROSION-RESISTANCE OF RS-2 STAINLESS STEEL AND
ITS APPLICATION.....ZHENG ZHENGKANG, et al.
18. STUDY ON CORROSION RESISTANCE OF AVAILABLE STAI-
NLESS STEELS MADE IN CHINA.....
..... LIANG PEIHUAN, et al.
19. FRACTURE ANALYSIS OF EXHAUST VALVES OF WEST GER-
MAN DIESEL ENGINE MB839
.....CHENG SHICHANG, et al.
20. THE MICROSTRUCTURE OF EXTRA-LOW INTERSTITIAL
FERRITIC STAINLESS STEEL.....OU JINGYU, et al.
21. LAMINATED CARBIDE PRECIPITATION AND ITS EFFECT
ON THE PROPERTIES OF 21-4N AUSTENITIC HEAT RESIST-
ING STEELLIANG PEIHUAN, et al.
22. STUDY ON IMPROVING THE QUALITY OF SLAB ROLLED
FROM SUS 304L 316L HEAVY INGO T.....
.....TAIYUAN IRON AND STEEL COMPANY
23. RESEARCH ON RATIONALIZATION OF HEAT TREATMENT
PROCESS FOR 0Cr18Ni9Ti STEEL PLATE.....LLING
RESEARCH INSTITUTE,TAIYUAN IRON AND STEEL COMPANY.
24. TECHNOLOGICAL STUDY ON IMPROVEMENT OF THE MO-
RPHOLOGY AND DISTRIBUTION OF CARBIDES IN 12%Cr ST-
EEL..... GAO HUIYOU
25. APPLICATION OF EF-VOD PROCESS IN SMELTING ULTRA
LOW CARBON DUPLEX STAINLESS STEEL
..... YANG ZHAOBIN, et al.
26. INVESTIGATION OF THE 18-8 AUSTENITIC STAINLESS SPR-
ING WIRE STRENGTHENING TECHNOLOGY.....
..... WU WUNAN, et al.
27. INVESTIGATION OF HOT WORKABILITY OF THE CORRO-
SION-RESISTING STEEL AND ALLOY WITH THE WEDGE-
ROLLING TEST ZHUANG YAKUN, et al.
28. STUDY ON HOT DUCTILITY OF 0Cr18Ni12Mo2Ti AND 00Cr-
17Ni14Mo2 STEELS.....LI JAXIANG, et al.
29. STUDY ON THE TECHNOLOGY OF STAINLESS STEEL WEL-
DED TUBES..... CHEN CHONG-TIAN, et al.
30. STUDY OF FB-1 SOLID SLAG PROTECTIVE PROCESS IN
TEEMING CHROMIUM STAINLESS STEELS
..... TAIYUAN IRON AND STEEL COMPANY
31. ON THE DEVELOPMENT OF JIANGXI STEEL NO.1 SOLID
SLAG.. .. .GAN ZHIQIANG
32. INVESTIGATION OF DIRECT-QUENCHING AFTER ROLLING
FOR TURBINE BLADE STEEL.. .. .WANG XIAOFANG

在湿法磷酸中高 Cr、Mo 奥氏体不锈钢的腐蚀和 电化学特性

杨长强 黄 敏 康喜范 张廷凯 杨 薇 郁龙寿

(冶金部钢铁研究总院)

摘 要

本文主要用恒电位方法、腐蚀试验和ESCA研究了奥氏体不锈钢和合金在含不同量 Cl^- 、 F^- 、 Fe^{3+} 等的湿法磷酸中的电化学特性、腐蚀性能和钝化膜组成。其结果概括如下:

1. 在湿法磷酸中不锈钢的致钝电流随溶液中 Cl^- 和 F^- 离子含量的增加而增加。不锈钢在钝化状态下钝化电流和腐蚀率随溶液中 F^- 离子含量的增加而增加。
2. 在湿法磷酸中加入 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 离子提高了不锈钢钝化倾向和耐蚀性。加入 Fe^{3+} 将改变阴极极化曲线的斜率,促使材料钝化。
3. 不锈钢的钝化倾向随着钢中 Mo、Cr 含量的增加而增加,钝化状态的腐蚀率随着钢中 Cr 量增加而降低。
4. 表面膜的主要成分是 Fe 和 Cr 的氧化物。

Corrosion and Electrochemical behavior of High Chromium and Molybdenum Austenitic stainless Steels and Alloys in Wet Phosphoric Acid Solution

Yang Chang qiang, Huang Min, Kang Xifan
Zhang Tingkai, Yang Wei, Yu Longshou
(Central Iron and Steel Research Institute)

Abstract

The electrochemical corrosion behaviors and compositions of passive films of austenitic steels and alloys in wet phosphoric acid with various levels of Cl^- , F^- , Fe^{3+} etc contents have been investigated by means of the constant potential method, corrosion test and ESCA. The results obtained are summarized as follows,

1. Passivation current of stainless steel in wet phosphoric acid solution increases with increasing Cl^- F^- ions content. The passivation current and corrosion rate under passivation condition of stainless steel increases with increasing F^- ion content.
2. The passivation tendency and corrosion resistance of stainless steel in wet phosphoric acid solution are enhanced by adding Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} ions. The slope of the cathodic polarization curve is Changed by adding Fe^{3+} ions, promoting passivation

of the material.

3. The passivation tendency of stainless steel increases with increasing Mo, Cr levels and the corrosion rate under passivation condition decreases with increasing of Cr level in the steel.

4. The main constituents of surface film are oxides of Fe and Cr.

磷酸是化学工业的重要原料。磷酸生产主要有火法和湿法。湿法磷酸生产方法是将磷灰石、硫酸和工业水置于浸出槽中在 $70\sim 95^{\circ}\text{C}$ 下搅拌浸出, 磷酸盐在槽中分解。由磷灰石、硫酸、工业水带入的 F^- , Cl^- , Si^{4+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , 绝大部分溶解于磷酸溶液中。

纯磷酸比硫酸和盐酸腐蚀性小。但湿法生产的磷酸, 由于含 SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , 使材料的腐蚀变得十分复杂和严重。

控制磷酸中杂质含量及调整合金中各种元素的含量, 对材料腐蚀和电化学特性将产生重要的影响。文献中虽然报道了一些不锈钢在湿法磷酸中的腐蚀和电化学特性, 但是缺乏介质与材料的综合研究。

本文主要用电化学方法、全浸失重法和电子分光镜化学分析 (ESCA) 研究了湿法磷酸中各种杂质和材料中主要元素 (Cr、Mo、Ni 等) 对腐蚀和电化学特性的影响, 以及材料在湿法磷酸中形成的表面膜的组成、结构、耐蚀性及影响因素。

一、试验过程

① 试验材料 用真空或非真空感应炉冶炼, 铸锭, 并锻轧成所需的试料。表 1 列出部分试验合金的化学成分。

② 极化曲线的测定 使用 $10\times 10\times 3\text{mm}$ 方样, 在 $50\%\text{HNO}_3$ 、 50°C 钝化处理 30 分钟, 于试样一面焊上钢丝, 然后镶在氯化聚醚中研磨至 700# 水砂纸并用蒸馏水冲洗, 吹干。用试剂级 H_3PO_4 , H_2SO_4 , HF , NaCl 等及蒸馏水配成所需的溶液。试样在 -500mV 活化 2 分钟, 以 $50\text{mV}/\text{分}$ 扫描速度在溶液中进行极化, 测定极化曲线。

③ 全浸试验 热轧后固溶处理的试样, 加工成 $25\times 50\times 3\text{mm}$, 经抛光, 然后用蒸馏水冲洗, 烘干。用试剂级的 H_3PO_4 , H_2SO_4 , NaF , NaCl , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot \text{XH}_2\text{O}$ 和蒸馏水配制成所需的溶液, 在特制的带冷凝器的 1000ml 聚四氟乙烯罐内进行试验, 测定腐蚀率。

④ ESCA 试验 与研究材料中合金元素对表面膜的组成和结构的影响, 我们选择了 00Cr20Ni25Mo4.5Cu, Fe-Ni 基新二号 (A) 和新 26 号合金轧后固溶处理的材料, 加工成 $14\times 14\times 3\text{mm}$ 试样, 经抛光, 蒸馏水冲洗, 与全浸试验样一起装入带冷凝器的 1000ml 聚四氟乙烯罐内进行试验, 72 小时后取出供检验。

表 1 试验用材料的化学成分(%)

序号	牌号	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	[Cu]	N
1	00Cr17Ni14Mo2	0.020	18.10	13.10	2.30	0.82	0.79	0.018	0.012	/	/
2	Carpenter20Nb	0.017	20.02	34.8	2.20	0.71	0.68	0.017	0.010	3.10	/
3	Incoloy合金825	0.015	19.90	42.7	3.09	0.69	0.72	0.015	0.009	1.98	/
4	00Cr20Ni25Mo 4.5Cu	0.018	20.36	25.20	4.60	0.62	0.47	0.013	0.007	1.70	/
5	Hastelloy合金G	0.015	22.10	45.8	6.6	0.70	0.68	0.012	0.006	2.02	/
6	Hastelloy合金C	0.017	16.60	64.8	15.8	0.68	0.62	0.010	0.007	/	/
7	Fe-Ni基新二号-A	0.020	26.42	35.20	4.0	0.70	0.52	≤0.02	≤0.02	1.6	/
8	A2	0.020	25.98	34.9	2.1	≤1.0	≤1.0	≤0.02	≤0.02	/	/
9	A3	0.019	26.20	35.4	3.02	≤1.0	≤1.0	≤0.02	≤0.02	/	/
10	A4	0.020	25.89	34.8	5.0	≤1.0	≤1.0	≤0.02	≤0.02	/	/
11	F6	0.018	25.4	25.08	4.0	≤1.0	≤1.0	≤0.02	≤0.02	/	0.28
12	新26号	0.020	37.2	基	5.1	≤1.0	≤1.0	≤0.02	≤0.02	/	/
13	000Cr26Mo3	0.008	26.10	/	3.4	≤1.0	≤1.0	≤0.02	≤0.02	/	0.017

二、试验结果

1. 磷酸中各种杂质的影响

① F^- , Cl^- 对材料阳极极化特性的影响 图 1 示出 F^- , Cl^- 对 00Cr20Ni25Mo4.5Cu 在含 4% SO_4^{2-} 的 70% H_3PO_4 中阳极极化曲线的影响。 Cl^- 或 F^- 的加入, 明显地增加了致钝电流。 F^- 还增加维钝电流。 $F^- + Cl^-$ 对致钝电流的影响较单独加 F^- 或 Cl^- 时致钝电流的和要大。

② Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} 的影响 图 2 指出 Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} 分别对 00Cr20Ni-25Mo4.5Cu 在 50% $P_2O_5 + 4\% SO_4^{2-} + 1\% F^- + 0.1\% Cl^-$ 中阳极极化曲线的影响。它们都降低钢的致钝电流密度, 明显降低维钝电流密度, 并使过钝电位向正方向移动。显然 Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} 的抑制作用是由于这些离子与 F^- 离子生成络合物, 从而减少了溶液中有效 F^- 。从图 2 可看出 Si^{4+} 的抑制作用比 Mg^{2+} , Al^{3+} 显著。

③ Fe^{3+} 的影响 图 3, 4 指出了三种材料在不含 Fe^{3+} 和含 Fe^{3+} 的 50% $P_2O_5 + 4\% SO_4^{2-} + 1\% F^- + 0.1\% Cl^- + 0.5\% Si^{4+}$ 溶液中阳极极化曲线和阴极极化曲线。含 1% Fe^{3+} 的阴极极化曲线与 00Cr20Ni25Mo4.5Cu 的阳极极化曲线相交于活化区, 所以处于亚稳定状态, 而对于 Fe-Ni 基新二号(A)、新 26 号合金, 阴极极化曲线越过活化区与阳极极化曲线相交于钝化区, 因此处于钝化状态。在含 $Fe^{3+} 1\%$ 的溶液中实测的阳极极化曲线如图 4

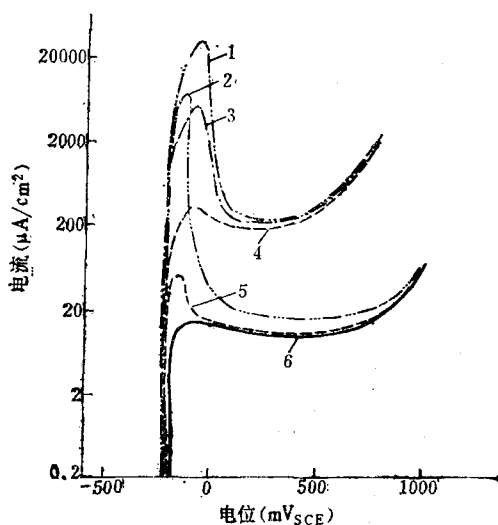


图 1 00Cr20Ni25Mo4.5Cu 在含不同杂质的80°C 50%P₂O₅溶液中的阳极极化曲线

- 1—50% P₂O₅+4% SO₄²⁻+1% F⁻+0.1% Cl⁻;
 2—50% P₂O₅+4% SO₄²⁻+0.1% Cl⁻;
 3—50% P₂O₅+4% SO₄²⁻+1% F⁻+0.02% Cl⁻;
 4—50% P₂O₅+4% SO₄²⁻+1% F⁻;
 5—50% P₂O₅+4% SO₄²⁻;
 6—50% P₂O₅;

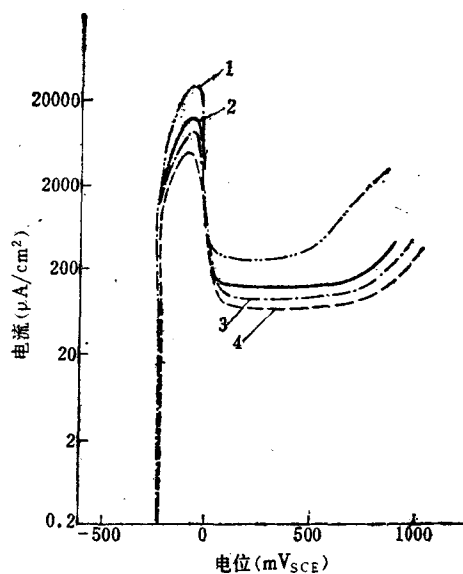


图 2 00Cr20Ni25Mo4.5Cu在加Si⁴⁺, Al³⁺, Mg²⁺80°C 50%P₂O₅+4% SO₄²⁻

+1% F⁻+0.1% Cl⁻ 溶液中阳极极化曲线

- 1—50% P₂O₅+4% SO₄²⁻+1% F⁻+0.1% Cl⁻;
 2—50% P₂O₅+4% SO₄²⁻+1% F⁻+0.1% Cl⁻+0.5% Al³⁺;
 3—50% P₂O₅+4% SO₄²⁻+1% F⁻+0.1% Cl⁻+0.5% Mg²⁺;
 4—50% P₂O₅+4% SO₄²⁻+1% F⁻+0.1% Cl⁻+0.5% Si⁴⁺

所示。

2. 合金元素的影响

① 阳极极化曲线 图 5、6 示出不同合金含量的材料在 40°C 和 80°C 50%P₂O₅+4% SO₄²⁻+1% F⁻+0.02% Cl⁻ 溶液中的极化曲线。

Cr 的影响: 图 7 给出 Cr 含量对 Ni-Mo 含量大致相同的材料在 80°C 50%P₂O₅+4% SO₄²⁻+1% F⁻+0.02% Cl⁻ 或 0.1% Cl⁻ 溶液中活化区致钝电流和钝化区维钝电流的影响。随着材料中 Cr 含量的增加致钝电流急剧降低, 明显地提高了材料的钝化能力。钝化区的维钝电流从 8200 μA/cm² 降至 22 μA/cm²。

Mo 的影响: 图 8 中指出不同 Mo 含量对大致相同的 Cr-Ni 材料活化区致钝电流的影响。随 Mo 量增加, 致钝电流明显降低。

Ni 的影响: 图 9 指出, Ni 对材料在湿法磷酸中腐蚀性能的影响不大。

合金元素对材料在湿法磷酸中电化学特性的影响可归纳于图 10。

② 腐蚀速率 表 2 给出若干材料在湿法磷酸中的腐蚀试验结果。显然合金元素含量直接影响材料在湿法磷酸中的腐蚀率。

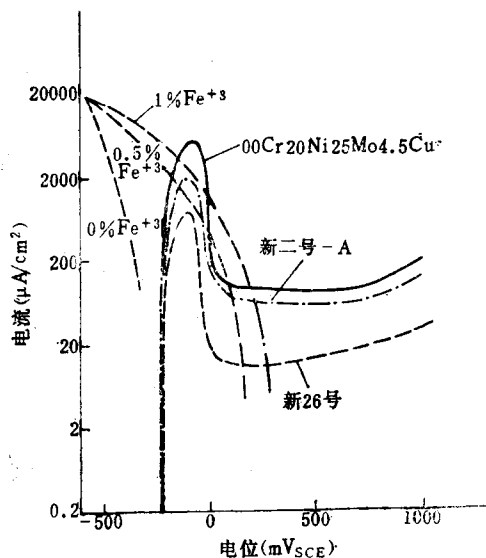


图 3 00Cr20Ni25Mo4.5Cu, Fe-Ni 基新二号-A 新 26 号在 50% P_2O_5 + 4% SO_4^{2-} + 1% F^- + 0.1% Cl^- + 0.5% Si^{4+} 中阳极极化曲线及加 Fe^{3+} 后的阴极极化曲线

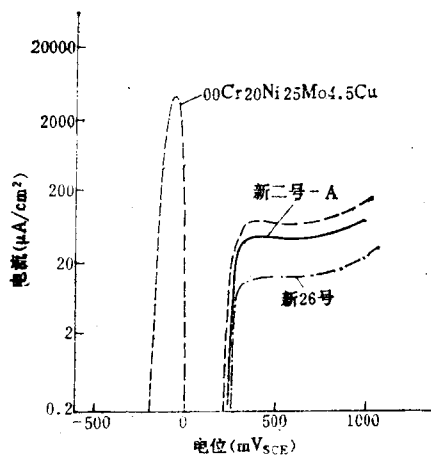


图 4 00Cr20Ni25Mo4.5Cu, Fe-Ni 基新二号-A 新 26 号在 50% P_2O_5 + 4% SO_4^{2-} + 1% F^- + 0.1% Cl^- + 0.5% Si^{4+} + 1% Fe^{3+} 溶液中阳极极化曲线

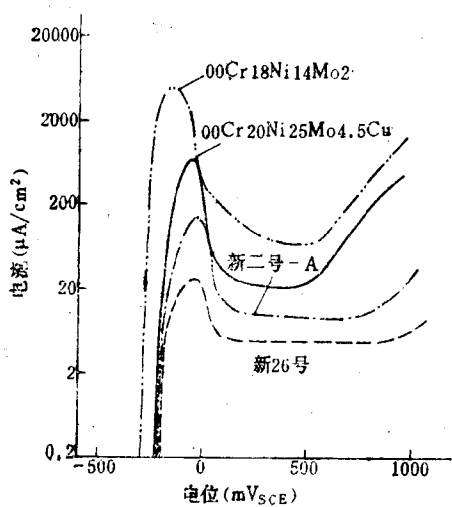


图 5 各种材料在 40°C 50% P_2O_5 + 4% SO_4^{2-} + 1% F^- + 0.02% Cl^- 中的阳极极化曲线

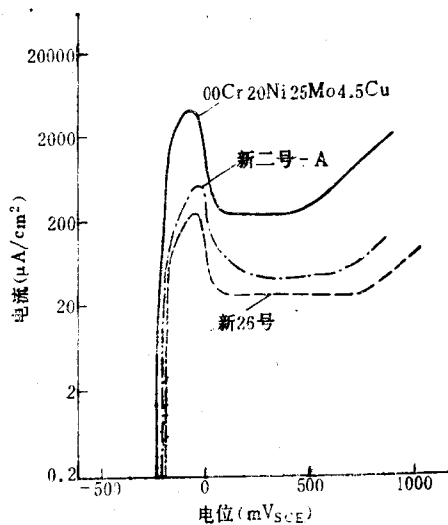


图 6 各种材料在 80°C 50% P_2O_5 + 4% SO_4^{2-} + 1% F^- + 0.02% Cl^- 中的阳极极化曲线

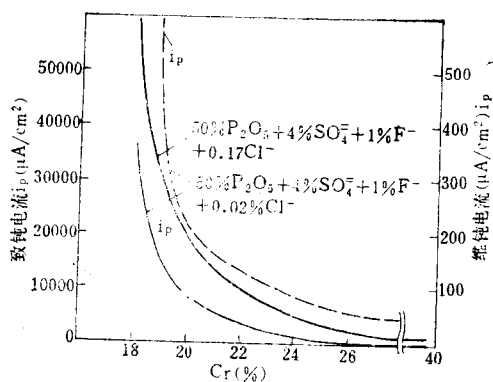


图 7 Cr 含量对于材料在湿法磷酸中致钝电流和维钝电流的影响

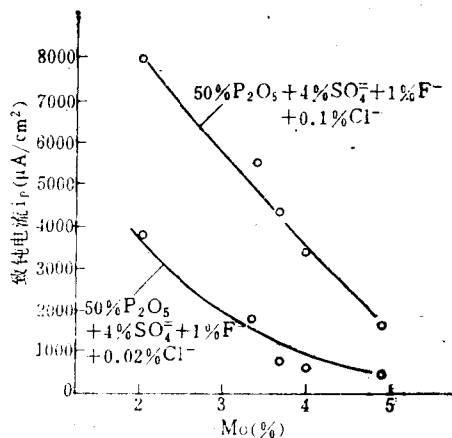


图 8 Mo 含量对于材料在湿法磷酸中致钝电流的影响

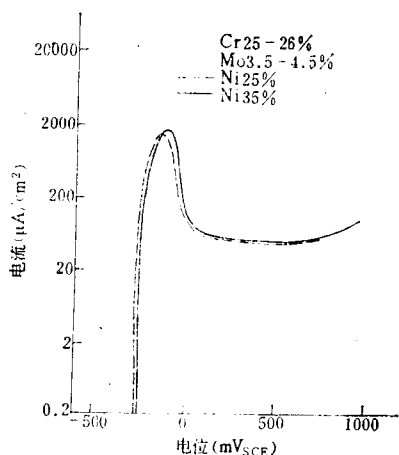


图 9 Ni 含量对材料在湿法磷酸中阳极极化曲线的影响

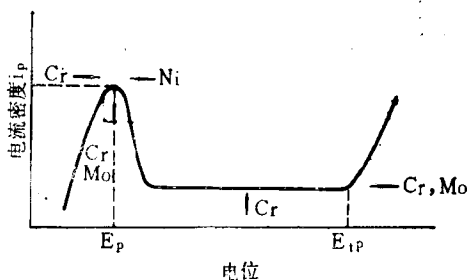


图 10 若干合金元素对不锈钢在湿法磷酸中阳极极化曲线的影响的示意图

Cr 的影响: 图 11 指出 Cr 含量对于材料在湿法磷酸中腐蚀率的影响。

Ni 的影响: 从表 3 可以看出 Ni 对材料在湿法磷酸中腐蚀率影响不大。

Mo 的影响: 图 12 指出 Mo 含量对不同 Cr 量的 Ni-Mo 材料在湿法磷酸中腐蚀率的影响。可以看出, Mo 对 Cr20~21% 的材料影响是显著的, 而对 Cr 25~26% 不甚明显。

3. 合金元素对表面膜的影响

① 表面膜的结构 图 13 示出 Fe-Ni 基新二号 (A) 在湿法磷酸中全浸试验 72 小时后的 ESCA 分析结果。表面膜中有合金元素 Fe, Cr, Ni, Mo, Cu 和非金属元素 O 和 C。Cr 出现氧化物和金属态高低结合能的二个峰值。Fe 在溅射 1 分钟处仅出现氧化物, 而溅射 3 分钟处则出现了氧化物和金属二个峰值。金属态的出现表明钝化膜非常薄, 仅为几十个 Å。Ni, Mo, Cu 为金属态。

表 2 几种材料在湿法磷酸中的腐蚀率

实验介质及条件	实验材料	腐蚀率(g/m ² ·h)
介质: 70% H ₃ PO ₄ + 4% SO ₄ ²⁻ + 0.5% F ⁻ + 60ppm Cl ⁻ + 0.6% Fe ³⁺ 温度 90°C 时间: 1+3+3天	Carpenter20Nb-3	6.2
	Incoloy825	5.7
	00Cr20Ni25Mo4.5Cu	0.80
	Hastelloy 合金G	0.54
	Hastelloy 合金C	0.52
	新二号(A)	0.11
	新 28 号	0.044

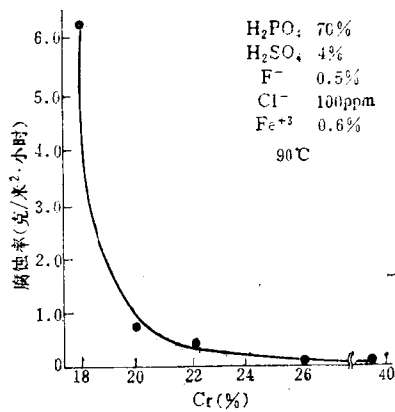


图 11 Cr 含量对奥氏体不锈钢和合金在湿法磷酸中腐蚀率的影响 (钢中 Mo3.5-5.0%)

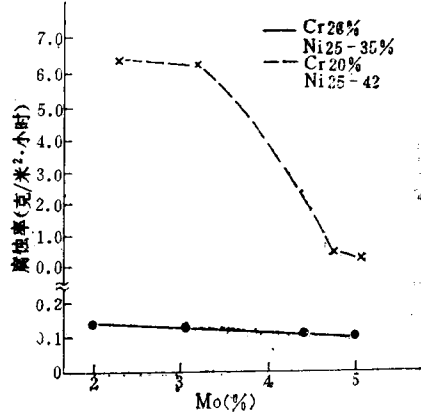


图 12 Mo 含量对奥氏体不锈钢或合金在湿法磷酸中腐蚀率的影响

表 3 不同 Ni 量的 Cr26Mo3 材料在湿法磷酸中的腐蚀率

实验介质及条件	实验材料	腐蚀率(g/m ² ·h)
介质: 50% P ₂ O ₅ + 4% SO ₄ ²⁻ + 0.5% F ⁻ + 60ppm Cl ⁻ + 0.6% Fe ³⁺ , 90°C 时间: 1+3+3天	00Cr26Ni35Mo4Cu	0.11
	00Cr25Ni25Mo4Cu	0.124
	00Cr26Mo3	0.118

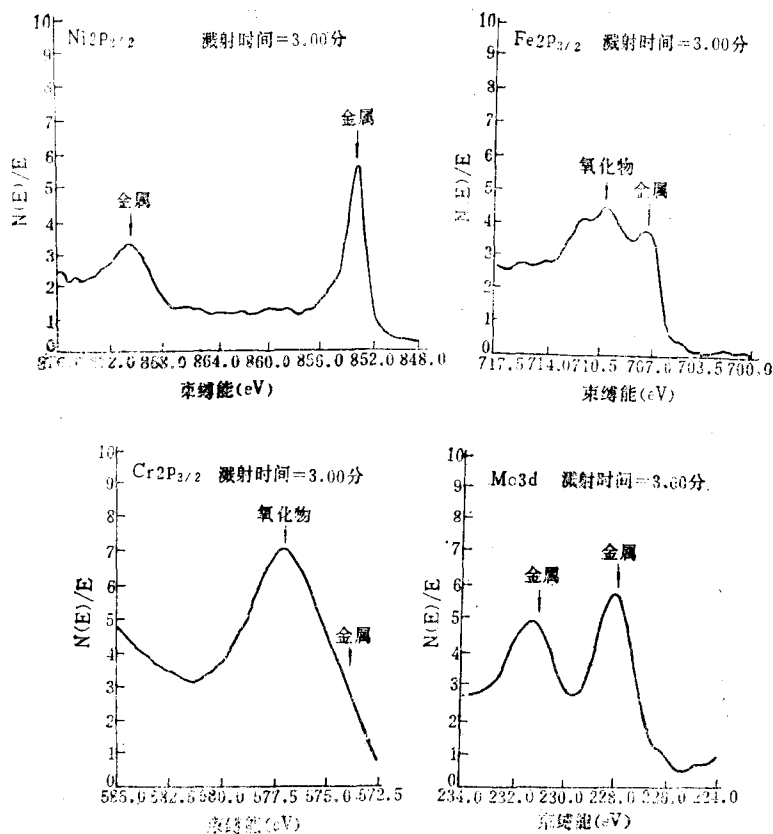


图 13 00Cr26Ni35Mo4Cu 试样在湿法磷酸 (90°C) 全浸72小时后表面膜 ESCA 分析结果

② 表面膜的组成 图 14 示出表面膜内合金元素 Cr, Ni, Fe 浓度的分布。Cr 在表面膜外层富集, 随着膜中氧的增加 Cr 的氧化物增加。材料中 Cr 含量愈高, 膜中 Cr 含量也愈高。Ni 沿表面膜剖面往外层减少, 表面膜与基体的交界处没有 Ni 的富集。Fe 沿着表面膜的剖面往外层减少。

③ 表面膜的腐蚀性 三种材料的试片在湿法磷酸中全浸试验 (与表面膜试验样同时进行), 结果示于表 4, 随膜中 Cr 量的增加, 耐蚀性能明显提高。

表 4 研究表面膜的试样的腐蚀率

试验介质, 条件	试验用材料	腐蚀率(g/m ² ·h)
介质: 50% P ₂ O ₅ + 4% SO ₄ ²⁻ + + 0.5% F ⁻ + 60ppm Cl ⁻ + 0.5% Fe ³⁺ , 温度, 90°C 试验时间, 3天	00Cr20Ni25Mo4.5Cu	0.358
	00Cr26Ni35Mo4Cu	0.102
	00Cr37Ni基Mo5	0.042

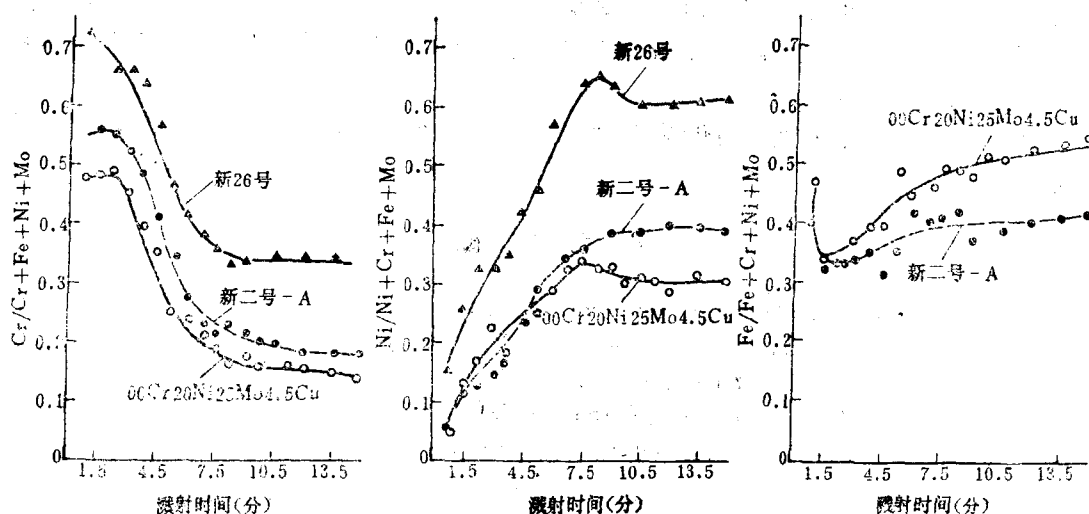


图 14 表面膜中元素浓度(原子比)的深度分布

注: 溅射速度为 $10\text{\AA}/\text{min}$

4. 讨论

① 湿法磷酸生产中, 由于磷灰石来源不一, 硫酸品位和工业水中 Cl^- 含量不同, 浸出后磷酸中杂质含量有很大的差异。电化学和全浸试验结果表明, Cl^- 离子吸附在金属表面, 抑制了材料的钝化。 SO_4^{2-} , F^- 特别是 F^- 明显地增加 Cl^- 对活化区阳极溶解的去极化作用, F^- 离子既提高致钝电流又显著地增加材料在钝化状态下的钝化电流。 Al^{3+} , Mg^{2+} , Si^{4+} 由于与 F^- 生成络合物, 从而降低了致钝电流和维钝电流, Si^{4+} 较 Mg^{2+} , Al^{3+} 的作用明显。 Fe^{3+} 的加入, 在阴极反应过程中产生 $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 反应, 从而改变了阴极极化曲线的斜率, 以致只有在阴极电流超过阳极最大电流(即致钝电流)时, 材料才能被钝化。阴极电流大小取决于溶液中 Cr、Mo 含量以及溶液中去极化及抑制极化的杂质(F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Si^{4+} 等)含量。

② 研究表明, Mo 显著地降低材料的致钝电流, 使材料容易钝化。Cr 除增加材料从活化态转到钝化态的能力外, 还降低了钝化区的钝化电流, 显著地降低材料在湿法磷酸中的腐蚀率。Ni 无明显的影响。因此应用于湿法磷酸中的材料, 其 Cr、Mo 含量应该根据介质中 F^- , Cl^- , 以及, Si^{4+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 含量来确定。

③ 材料在湿法磷酸中形成的表面膜, 随腐蚀试验时间的增加, Cr 在表面膜中富集, 主要生成 FeCr_2O_4 等尖晶石, 合金中 Cr 含量增加, 表面膜中 Cr 尖晶石结构的氧化物也增加。Ni, Mo, Cu 在表面膜中呈金属态, Mo, Cu 含量很少。Si, Mn 被溶液溶解。试验一定时间后, 材料的表面膜生成, 厚度可达到动平衡。合金元素的溶解和氧化, 使合金元素在表面膜中富集。材料中 Cr 愈高, 表面膜中 Cr 富集的也愈高, 膜的稳定性也愈大。Mo 可促进 Cr 在表面膜中富集, 然而其作用和特性还有待进一步研究。