

1964

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编辑委员会编

科学出版社

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

科 学 出 版 社

1 9 6 6

1964 年全国腐蚀和防护科学技术会议报告集

編輯委员会名单

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	张銘勛	翁心源

內 容 簡 介

本报告集共收入 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.前者分別介紹金属的晶間腐蚀、金属材料在各种介质中的腐蚀行为及其防护方法,后者分別介紹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员会編

*

科学出版社出版

北京朝阳門內大街 117 号

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

上海新华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

*

1966 年 1 月 第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1966 年 1 月第一次印刷 印张: 25

精装: 0001—2,340 插頁: 2

平装: 0001—2,260 字数: 530,000

統一书号: 15031 · 216

本社书号: 3354 · 15—2

定价: [科七] 精装本 4.20 元
平装本 3.40 元

編輯說明

国家科学技术委员会腐蝕和防护专业組于1964年6月8日至16日在青島举行了全国第三次腐蝕和防护科学技术會議。参加这次會議的有关单位代表共195人。會議檢閱了1963年工作成果、举行了学术报告、協調了1964—1965年的研究工作計劃并討論了如何加强专业組和各分組的工作。

这次會議收到的論文和有关資料共91篇，由于時間的关系，只宣讀和討論了其中的43篇。这些报告反映了自1962年12月在上海举行的全国第二次腐蝕和防护科学技术會議后，一年半来各单位所获得的科学技术成果。

从全部的91篇論文和报告中，經編輯委员会审查并和原单位研究后共选出了49篇汇编成本报告集。根据文章的性质，分成两大类：第一类为金属腐蝕及其防护；第二类为耐蝕的非金属材料及其它。在金属方面又分为晶間腐蝕、金属材料在各种介质中的腐蝕行为，以及防护方法。非金属方面分为耐蝕水泥及其它耐蝕的非金属材料和涂层。有些文章仅刊登摘要的，則排在最后面。

在編审过程中，蒙徐兰洲、顾国成、吳名达、于福洲、华保定、江贊襄等同志协助审閱部分論文报告，赵鈞同志协助进行了組織联系工作，謹向他們表示感謝。由于時間仓促，作者和編委又散处各地，因此，工作做得不够細致，錯誤之处在所难免，希讀者不吝指正，如有意见，請寄北京六鋪炕石油科学技术情报研究所翁心源轉。

1964年全国腐蝕和防护科学技术会议报告集

編輯委员会

1965年3月

目 录

一. 金属腐蚀及其防护

金属及合金的晶间腐蚀问题.....	萧纪美	(3)
关于不锈钢晶间腐蚀试验标准方法若干问题的研究.....	周其良 孙玉良 陈秀英 王在恩	(14)
铬锰氮不锈钢晶间腐蚀性能的研究.....	陈良爽 冯铁英 师昌绪	(22)
1Cr20Mn18NB 不锈钢耐酸钢及其 δ 铁素体含量对晶间腐蚀和冲击韧性的影响.....		
.....	于福洲	(39)
合金中各相(区)对晶间腐蚀的作用 I. 终态时效 Al-Cu 合金		
.....	陈俊明 徐乃欣 徐涌泉	(48)
薄片状及丝状不锈钢晶间腐蚀深度电阻法定量测定的研究.....	顾浚祥	(54)
铁-铬-硅合金抗硝酸腐蚀的研究.....	韩文安 计永茂	(66)
碳钢在硝酸中的阳极保护及其控制系统.....	黎廷枢 刘小光 姜淑秀 刘永胜 董仁鐸	(70)
不锈钢与铝在醋酸及其混合液中耐蚀性能的研究.....	朱慧君 赵永鎬 梁大裕	(78)
醋酸铜氨液再生系统的腐蚀和防护试验总结.....	吉林化肥厂防腐蚀研究组	(89)
几种碳素钢及低合金高强度钢的大气腐蚀性能的研究.....		
.....	于敬敦 钟积礼 崔秀岭 李慧玲	(98)
含铜钢轨腐蚀试验初步报告(人工模拟腐蚀试验部分).....		
.....	李兴濂 汪其敏 邱洁鸣 肖瑞琳 王君如 熊长清 谈仲生	(106)
1Cr18Ni9Ti 不锈钢的钝化处理及其在钝化过程中的电化学行为研究		
.....	顾浚祥 何七林	(114)
氧化硫及氧化铁杆菌在溶液中对钢的腐蚀作用.....	吕人豪 区嘉辉	(123)
石墨和金属的接触腐蚀(第二报).....	左景伊 聂世凯	(133)
几种金属及镀层的人工腐蚀与天然腐蚀变换系数的研究.....	陈克忠 吴守润	(147)
少量贵金属元素对提高钢铁上渗钛层耐蚀性能的效用.....	石声泰 方敦辅	(164)
钛在熔盐中的阴极保护.....	石声泰 闻立昌	(170)
输油管綫阴极保护站工业性试验报告.....	张中廉	(174)
铌的氧化.....	陈鹤鸣	(186)
铝及铝铜合金的阳极氧化.....	曹楚南	(197)
碳钢表面喷铝防工业水腐蚀试验报告.....	石连琇 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)
镀锌钢板鍍色缺陷消除的总结		
.....	王良映 张明宣 尤振国 吴铁炼 张 侨 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 徐松茂	(234)
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 宗乐滨 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. 现 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 損 失, %	样 品 厚 度, 毫 米	σ_B 的 損 失, %	样 品 厚 度, 毫 米	σ_B 的 損 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、增加鉬量、采用固溶处理、加入形成稳定碳化物的元素（钒或铌）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 -黃銅是单相合金，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]基于黃銅的晶界区为阳极、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，这纠正了一般的看法——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 , 則可显示小角晶界, 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^[18].

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 溶液中的腐蝕现象

試驗時間: 三昼夜

鉄 含 量, %	640°C 保 温 三 天, 水 淬		640°C 保 温 三 天, 炉 冷 70 小 时	
	晶 間 腐 蝕	晶 內 选 擇 性 腐 蝕	晶 間 腐 蝕	晶 內 选 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內为阴极、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.

鋳是耐盐酸的純金属. 含有杂质 ($\text{Ni} < 0.0020\%$, $\text{Cr} - 0.017\%$, $\text{Mn} - 0.0065\%$, $\text{Fe} - 0.12\%$) 的工业純鋳焊件, 在混合热酸 (15% HCl + 85% 有机酸) 中有严重的晶間腐蝕现象^[18, 19]. 其原因是: 这些杂质在 $\beta\text{-Zr}$ 中的溶解度較大, 并能穩定 $\beta\text{-Zr}$, 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, 因而构成晶內为 $\alpha\text{-Zr}$ 、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, 在潮湿大气內有晶間腐蝕现象. 采用 99.99% 的純鋅, 并在 Zn-4%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 Zn-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选择性腐蝕,它必須是阳极;另方面,微区电位的測定也証实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,因此忽略相内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内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^[15]. 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,只会使合金内部的成分更为均匀化而已. 但是,这只是一种近似的看法,因为合金内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,热力学稳定的缺位会逐渐达到平衡的浓度 C_0 ; 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;而晶粒内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_0 、 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^[23].

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; Архаров^[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^[24],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^[4]; Speiser 等^[8]认为 C_g 是小于在同一温度下的最大固溶度的;作者等^[15]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(例如鉻鎳奧氏体不銹鋼),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,因而分別有阳极相理論、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。在下面将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。貧鉻論可以滿意地說明奧氏体不銹鋼的晶間腐蝕問題^[23];用貧銅論^[28]及貧鉍論^[3]可以分別說明杜拉鋁及鎳鉍合金的晶間腐蝕問題。近几年来的实验工作一方面对貧乏論提出更有力的論据,另方面也对貧乏論提出了異議。

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

有晶界貧鉻区之外, 华保定等^[80]用恒电位法、比色分析法及定量金相法测定了这类鋼敏化处理後貧鉻区的成分及宽度, 結果指出, 含鉻少于 9.28% 及少于 16.16% 的貧鉻区宽度分别为 520 Å 及 3780 Å. Левитин 等^[81]用化学浸蝕法及定量金相法获得类似的结果, 貧鉻区的宽度约为 900 至 4100 Å. 电子显微术^[82] 及 X 射线显微术^[83] 分别证实了 Al-Cu 合金时效後貧銅区的存在.

但是应该指出, 在光学金相或电子金相图片中所观察到的、浸蝕效应不同的晶界区不一定是溶质貧乏区, 也可以是貧乏缺位的无沉淀区^[45, 84]. 这是由于晶界是缺位的归宿场所, 因而邻近晶界的区域貧乏缺位, 需要缺位而析出的沉淀相无法在这个区域沉淀, 故出现无沉淀的区域.

电子显微镜的研究结果揭发了奥氏体不銹鋼晶間腐蝕的形貌. 18/8 CrNi 鋼经过 675°C 敏化处理两小时后, 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与晶粒内部不同的区域. 在沸騰的 65% HNO_3 或 17.2% $\text{HNO}_3 + 0.15\% \text{HF}$ 溶液中的腐蝕, 正是沿着这些区域进行的^[85]. 这不仅对貧鉻論提出了佐证, 也指出了腐蝕的部位. 但是, 对于含鈦或銱的 18/8 鋼, 腐蝕却是通过溶解焊接区树枝状 TiC 或 NbC 进行的, 用貧鉻論显然不能解释这种选择性腐蝕现象^[85].

其它用电子显微镜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 形貌与敏化温度有关: 高于 730°C 时, 晶間的碳化鉻为孤立的顆粒, 晶間腐蝕趋势較小; 低于 650°C 时, 晶間碳化鉻在晶界面上为連續的片状, 晶間腐蝕較为严重. 这些工作者认为晶間碳化鉻与邻近的基体构成腐蝕微电池, 貧鉻区的存在并不是必要的条件. 因为在固溶处理後的 18/8 鋼板之間夹有碳化鉻顆粒, 也会产生鋼板在紧邻碳化鉻处的腐蝕, 而夹入石英粉, 却无这种腐蝕. 这些研究結果提出了晶間腐蝕的沉淀相形貌論, 并对貧乏論提出了质疑.

貧鉻論无法解释铁素体不銹鋼的晶間腐蝕现象——自高温淬火後可以产生晶間腐蝕, 而在 650—815°C 短期回火却可以消除这种腐蝕. 早在 1952 年 Houdremont 等^[87]曾提出, 在淬火过程中晶界析出耐蝕性較差的富铁碳化物, 因而引起晶間腐蝕. 随后的 Левин 的系統研究工作^[88]证实了这种看法: X 射线及化学分析結果指出, 具有晶間腐蝕趋势的样品 (自 1200°C 淬火) 中的碳化物为 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, 其中 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Cr}) = 52.1\%$; 而在 760°C 回火 30 分钟, 所析出的碳化物为 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$, 其中 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Cr}) = 27.2\%$. 金相观察指出, 碳化物为被浸蝕的阳极相, 而溶于介质中的元素几乎是純铁. 看来, 铁素体不銹鋼晶間腐蝕的原因是由于亚穩的碳化物的沉淀以及这种碳化物在腐蝕过程的分解, 这便是亚穩沉淀相理論. 由于这种亚穩相是阳极, 也可以叫作阳极相理論. 考虑到这种相在腐蝕介质中的分解特性, 也可叫作沉淀相的亚穩理論.

在淬火过程为甚么能在铁素体不銹鋼晶界析出富铁的碳化物呢? 早在 1946 年, Colombier^[89]曾认为固溶时碳已在晶界富集, 随后冷却时, 由于鉻扩散的限制, 故只能形成富铁的碳化物, 这便是晶界吸附理論与亚穩沉淀相理論相輔相成地說明問題的实例. 高温时碳在晶界

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,并没有晶間腐蝕,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。我們最近用晶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(相对于晶内),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 A、A₁、AM、B、B₁、Γ 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。

各种試驗方法的細節例如沸騰硝酸法中硝酸体积、六价鉻离子浓度、硝酸浓度规格等对实验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现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^[2]。

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现象和提高沉淀相的耐蝕性:

第一,提高金属材料的純度,去除有害杂质. 从耐蝕性考虑,碳是不锈钢中有害杂质,故世界各国已先后将超低碳($<0.03\%C$)奥氏体不锈钢列为标准鋼号,而冶金工作者在尽力克服冶炼这种超低碳鋼的困难^[2]. 采用 99.99% Zn 及高純度鋅可分別解决模鑄鋅合金在潮湿空气中^[20]及鋅在热盐酸中^[19]的晶間腐蝕問題.

第二,加入合金元素,固定有害杂质. 由于碳对于奥氏体不锈钢及鋅鉬合金是有害杂质,除在冶炼时尽量控制碳在低限外,也可加入能形成稳定碳化物的元素例如鈦^[28]、鈮^[28,3]、钒^[3]等,分別可降低或避免 $Cr_{23}C_6$ 及 Mo_2C 在不锈钢及鋅鉬合金晶界的析出.

第三,加入少量合金元素,控制晶界吸附及晶界沉淀. 由于硼可以吸附在鋼中的晶界,故在 18/8 型不锈钢中加入微量的硼(0.006%),对晶間腐蝕趋势有所改善^[49]. 在 Al-Zn-Mg 合金中加入約 0.08% Ag,由于使晶界无沉淀区大为减小,并細化及加速了晶內沉淀,因而改善了沿晶間断裂的应力腐蝕趋势^[50]. 少量的鎢($\sim 0.1\%$)加入 Al-Cu 合金中,由于加速并細化了 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断裂^[53]; 早期 Wilson 研究了 36 种合金元素对于 70/30 黃銅季裂的影响,結果指出硅是最有利的元素^[54]; 这些效果也可能是与晶界的选择性吸附有关.

第四,采用适当的热处理及加工工艺,改变晶界沉淀相的类型、份量和形貌. 采用固溶及随后快速的固溶处理可以溶解晶界沉淀相,是解决奥氏体不锈钢^[2,28]、杜拉鋁^[1,28]、鋅鉬合金^[3]等晶間腐蝕問題有效的措施. 采用稳定化热处理,使含鈦的奥氏体不锈钢中的 $Cr_{23}C_6$ 溶解,而所溶解的碳与鈦化合以 TiC 方式析出,这是改善晶間腐蝕趋势的慣用措施^[28]. 冷加工后再时效,可促使沉淀相在晶內滑移帶上的析出,减少了晶間析出相的量,对提高奥氏体不锈钢及杜拉鋁的抗晶間腐蝕能力是有利的^[1,28]. Al-Zn-Mg 合金由于晶界区貧乏缺位而无沉淀,可通过时效-冷加工-时效的工艺克服这种缺点,改善沿晶界的应力腐蝕断裂趋势^[55]. 改变时效或敏化处理的温度及時間,甚至改变这种处理的加热速度,都会改变脫溶产物的序列和形貌^[15,27],因而改变晶間腐蝕趋势. 也应该指出,不同的合金由于其脫溶沉淀机构不同,相同的工艺不一定会获得类似的結果,前面討論的 Al-Mg 合金便是很好的实例^[4].

第五,系統地研究金属化合物的电化学反应,通过合金化来改善其耐蝕性. 本論文集中陈俊明等同志总结及开展了这方面工作^[56],故不重述.

今后的研究方向仍会是沿着总结影响各类合金晶間腐蝕的冶金因素、建立及发展合理的晶間腐蝕試驗方法、深入探寻晶界吸附及晶界沉淀规律、系統地研究金属化合物的电化学反应等方面开展的.

最后值得指出的是,晶間腐蝕不仅会在电解液中进行,在其它腐蝕介质中也会有这种严重的局部破坏. 上面所討論的防护晶間腐蝕的措施,特别是有关晶界吸附、晶界沉淀及金属化合物化学稳定性的考虑,对于解决其他晶間腐蝕問題也会有参考价值的. 例如在熔态鋁中不锈