

中国—瑞典

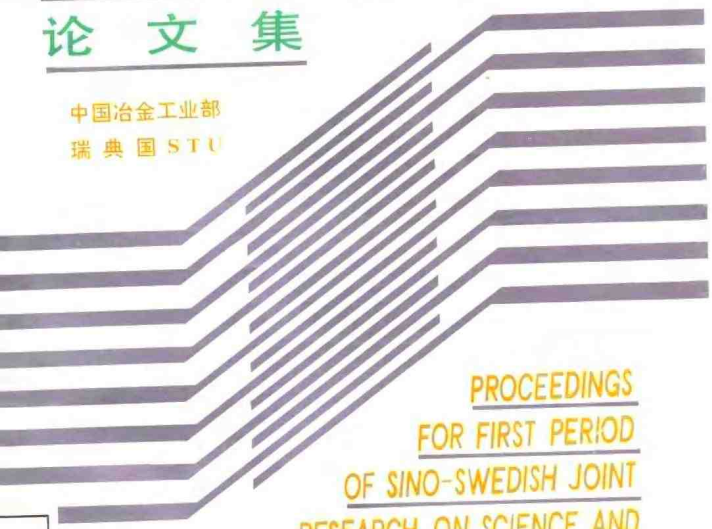
冶金科技合作

第一阶段共同研究

论文集

中国冶金工业部

瑞典国 STU



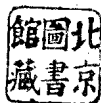
PROCEEDINGS
FOR FIRST PERIOD
OF SINO-SWEDISH JOINT
RESEARCH ON SCIENCE AND
TECHNOLOGY OF METALLURGY

冶金工业出版社

中国—瑞典冶金科技合作 第一阶段共同 研究论文集

中国冶金工业部
瑞典国 STU

冶金工业出版社



L 430540

本文集共分不锈钢热制、粉末冶金和喷射冶金三部分共16篇论文。内容包括：添加稀土元素对不锈钢热性能的影响；低温烧结钢热变形的研究及铁素体热压新工艺；喷粉使铁水脱硫、脱磷、脱钨工艺的研究等。

本书可供从事不锈钢、粉末冶金及喷射冶金研究工作的科学工作者及工程技术人员阅读或参考。

中国—瑞典冶金科技合作 第一阶段共同研究论文集

中国冶金工业部
瑞典 STU

★

冶金工业出版社出版

(北京王府井大街大柘里街10号)

冶金工业出版社发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

★

787×1092 1/16 印张 20 字数 478 千字

1987年10月第一版 1987年10月第一次印刷

印数00,001~1,000册

统一书号：15062·4664 定价8.60元

ISBN 7-5024-0078-8/TG·12

前 言

为了贯彻党中央对外开放政策，加强国际科技合作交流，提高科研工作起点，促进技术进步，在国家科委支持与指导下，冶金工业部与瑞典技术发展局（STU）于1982年签订了长期科技合作协议。根据协议精神，双方就共同感兴趣的科研项目进行合作研究。研究成果由中瑞双方共享。

合作研究第一阶段确定的不锈钢热钢、粉末冶金和喷射冶金三个项目。自1982年4月开始，中方先后派出6名研究人员赴瑞典冶金研究所（MEFOS）和瑞典金属研究所（SIMR）进行上述三个项目的合作研究工作，国内也同时发展了相应的工作。至1985年7月三个项目全面结束，共写出论文16篇，其中一些论文已在国际性学术会议上发表，获得好评。

1985年10月，由冶金部科技司主持在昆明召开了有中瑞双方专家参加的第一阶段中瑞冶金科技合作成果总结交流会。征得瑞典技术发展局的同意，印刷出版这次总结交流会议全部论文的论文集译本。

本文集包括不锈钢热钢、粉末冶金和喷射冶金三个部分，共16篇论文。不锈钢热钢部分主要反映了添加稀土元素对各种不锈钢耐腐蚀性、抗氧化性及抗蠕变性能的影响方面的研究成果。粉末冶金部分主要涉及低温烧结钢热变形的研究及铁素体热压新工艺的探索。喷射冶金部分主要包括铁水脱硫、脱磷、脱钼的理论及工艺研究。

在本文集出版的时候，我们应当再一次感谢瑞典技术发展局的Paul Forsgren先生对中瑞冶金科技合作所给予的热情友好的帮助。在合作期间，瑞典冶金研究所所长 Berg 先生和瑞典金属研究所所长 Lagneborg 先生也提供了很多支持，在此一并感谢。

一九八七年五月

目 录

不 锈 耐 热 钢

添加稀土金属对不锈钢耐点蚀性能的影响.....	3
碳和氮含量对奥氏体不锈钢 253MA 蠕变性能的影响.....	37
铈对奥氏体不锈钢253MA蠕变性能的影响.....	57
奥氏体不锈钢 253MA 在蠕变过程中沉淀相的形成.....	70
稀土对00Cr18Ni14Mo2不锈钢耐孔蚀性能的影响.....	87
铈对奥氏体耐热钢高温氧化性能的影响.....	106
稀土在耐热钢中的应用研究.....	113

粉 末 冶 金

烧结钢预成形坯的热锻粗.....	123
热复压烧结钢的性能.....	188
低温粉末锻造钢的力学性能.....	223
铁素体热复压粉末冶金低合金钢的力学性能.....	254
热复压对烧结钢力学性能的影响.....	262

喷 射 冶 金

用含 CaF_2 或 CaCl_2 的氧化钙基粉剂对铁水同时脱磷、脱硫.....	273
向含钒铁水喷吹 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$ 脱硫、脱磷、脱钒的冶金反应特征.....	287
喷吹钠盐处理钒铁铁水脱硫、脱磷、脱钒的工艺研究.....	297
高硅铁水的喷粉脱硫研究.....	308

不 锈 耐 热 钢

添加稀土金属对不锈钢耐点蚀性能的影响

李丕钟 (中国冶金部钢铁研究总院)

Rachel Jargelius (瑞典金属研究所)

Rolf Otterberg (瑞典金属研究所)

摘 要

本文研究了添加稀土金属(REM)对四种奥氏体不锈钢(SS2353、SS2562、Sanicro28和254SMO),一种铁素体不锈钢(Monit)和一种双相不锈钢(SAF2205)耐点蚀性能的影响。

着重探讨了添加稀土金属后钢的耐点蚀行为与夹杂物的体积分数、化学成分和形态之间的关系。

采用质点分析扫描电镜对SS2353和SS2562钢中的非金属夹杂物进行了多参数自动分析鉴定。

研究发现,添加适量的稀土元素能显著地改善钢的耐点蚀性能。存在一个最佳REM/S比值范围,在此范围内,钢中非金属夹杂物的体积分数、化学成分及形态得到最佳改善,从而使钢具有良好的耐点蚀性能。

研究指出,在单相钢中硫化物是点蚀形核的最敏感部位,其中复合硫化物 $(RE)_xS_y \cdot MnS$ 是最有害的;而尺寸较小的球状硫化物则危险性较小。硫化物的化学成分和体积分数是决定点蚀形核的主要因素。但是,当这些因素不变时,硫化物的形状和尺寸分布就变得重要了。在双相不锈钢中,点蚀形核的主要部位是奥氏体-铁素体相界。这类钢的耐点蚀性能与REM/S比值没有明显的依赖关系。

钙处理也能改变夹杂物的化学成分和形态,因而也能改善钢的耐点蚀性能。

1. 引 言

最初,向不锈钢(特别是高合金奥氏体不锈钢)中添加稀土金属是为了改善其热加工性能。但是,添加稀土金属也能提高耐热不锈钢的抗氧化性能。至于添加稀土对不锈钢耐局部腐蚀性能的影响如何,此前研究较少,尚不十分清楚。

本研究的目的是试图弄清楚添加稀土金属对不锈钢的耐点蚀性能究竟能有多程度的改善,并试图将添加稀土对点蚀行为的影响与其对夹杂物化学成分及形态变化的影响联系起来。

2. 实 验

2.1 材料及其热处理

本研究采用的材料取自商品钢SS2353、SS2562、Sanicro28和254SMO(奥氏体钢); Monit(铁素体钢)和SAF2205(双相钢),各含不同数量的稀土元素。材料分别由Sandvik、Avesta和Uddeholm公司提供。

试验材料的化学成分示于表1。试样在实验室炉中经氩气保护淬火处理,加热时间15 min,加热温度分别为:1050℃(SS2353),1075℃(SS2562),1110℃(Sanicro28),1200℃(254SMO),1000℃(Monit)和1060℃(SAF2205),然后水淬。

表1 研究钢的化学成分(重量%)

钢 种	炉号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	Al	O ppm	Ce	N	REM S	Ca
SS2353	00	0.026	0.55	1.52	0.032	0.004	17.17	12.85	2.65	0.32	0.034		31	0.00	0.069	0	
	47	0.014	0.35	1.48	0.010	0.012	17.25	13.58	2.47	0.028		0.002	116	0.005	0.033	0.1	
	91	0.010	0.36	1.60	0.015	0.003	17.08	13.52	2.60	0.04		0.002	30	0.005	0.040	1.7	
	90	0.025	0.59	1.49	0.033	0.002	17.20	12.65	2.61	0.36	0.005		29	0.02	0.067	10	
	02	0.037	0.49	1.71	0.010	0.003	17.15	13.78	2.38	0.052		0.004	44	0.030	0.044	10	
	50	0.014	0.34	1.51	0.011	0.005	17.21	13.42	2.45	0.033		0.022	40	0.065	0.041	13	
	07	0.011	0.34	1.60	0.014	0.003	17.36	13.80	2.38	0.045		0.003	39	0.079	0.058	26.3	
														0.003		1.51	Ca
SS2562	21	0.012	0.48	1.47	0.027	0.002	19.8	24.9	4.1	1.36				0.01	0.044	2	
	40	0.016	0.48	1.57	0.027	0.005	20.06	24.67	4.34	1.49	0.01		29	0.01	0.044	2	
	53	0.012	0.41	1.38	0.024	0.009	20.05	24.86	4.37	1.52	0.00		26	0.02	0.044	2.2	
	10	0.020	0.43	1.38	0.021	0.004	20.08	25.53	4.55	1.36	0.004		38	0.032	-	8	
	11	0.017	0.38	1.32	0.022	0.003	19.77	25.65	4.55	1.36	0.004		30	0.029	-	9.7	
	N	0.023	0.40	1.67	0.026	0.002	19.8	24.6	4.68	1.53	0.01	0.004	30	0.024	0.058	12	
	W	0.013	0.43	1.75	0.013	0.003	19.53	24.90	4.50	1.50		0.003		0.07	-	23.3	
	66	0.011	0.47	1.56	0.019	0.001	19.77	25.11	4.32	1.51	0.006		26	0.05	0.067	50	Ca
Sanicro 28	57	0.011	0.15	0.67		0.003	26.94	31.19	3.36	1.00				0.01	0.045	3.3	
	35	0.012	0.20	0.03		0.003	26.74	30.93	3.43	1.03				0.05	0.018	16.7	
	27	0.013	0.07	1.87	0.016	0.003	26.85	30.93	3.47	0.98				0.07	0.031	28.3	
	24	0.013	0.08	1.72	0.015	0.003	26.88	30.87	3.52	1.00				0.10	0.047	33.3	
254SMO	71	0.014	0.32	0.46	0.028	0.005	20.17	17.94	6.08	0.68	0.01			0.01	0.216	2	
	12	0.012	0.38	0.56	0.022	0.003	20.03	17.74	6.06	0.72	0.004			0.02	0.209	6.7	
	39	0.022	0.33	0.50	0.025	0.002	20.33	17.70	6.03	0.70	0.005	0.020		0.04	0.180	20	
Monit	20	0.024	0.53	0.35		0.001	24.71	4.07	3.99		0.38			0.002		2	
	22	0.021	0.53	0.35		0.001	24.73	4.07	3.99		0.38			0.002		2	
	31	0.019	0.53	0.35		0.001	25.1	4.00	3.8		0.39			0.030		30	
SAF2205	25	0.025	0.31	1.61	0.025	0.003	22.36	5.60	2.96	0.08		0.009		0.010	0.14	3.3	
	61	0.017	0.36	1.59	0.010	0.003	21.71	5.59	2.48	0.026		0.020		0.06	0.14	20	

2.2 腐蚀试验

2.2.1 FeCl₃全浸试验

全浸试验按美国ASTM G48A标准方法进行。试验溶液为100 g FeCl₃·6H₂O+900 ml H₂O,试验温度分别为22℃(SS2353),50℃(SS2562, Sanicro28, Monit和SAF2205)和85℃(254SMO),试验时间为24h或72h。

试样尺寸为50×25mm²,用120号水砂纸磨光。为了避免在全浸试验中试样发生边缘腐蚀现象,将试样在50℃的50% HNO₃溶液中进行30min钝化处理。钝化处理后,将试样

两侧均用120号水砂纸重新磨光,而边缘则仍保持钝态。

2.2.2 点蚀击穿电位测量

采用动电位扫描技术(20mV/min)测定点蚀击穿电位。试验溶液为1MNaCl。试验温度分别为30℃(SS2353),60℃(SS2562, Sanicro28, Monit),55℃(SAF2205)和95℃(254SMO)。

试样尺寸为40×16mm²。为了避免测量过程中在试样的覆盖部分和暴露部分的边界处发生缝隙腐蚀现象,将试样各个面都用600号水砂纸磨光并在50℃的50% HNO₃溶液中钝化处理30min,然后将试样严格封闭在特殊的防水胶纸内,并在试样中心部开辟一面积约为1cm²的圆形暴露区。测量之前,将这一圆形暴露区的中心部重新用600号水砂纸磨光。测量完成之后,在实物显微镜下对试样进行仔细检验,如果发现试样出现缝隙腐蚀痕迹,则剔除其点蚀电位测量数据。

2.2.3 临界点蚀温度(CPT)和临界缝隙腐蚀温度(CCT)

测定临界点蚀温度的试样尺寸为50×25mm²。经120号水砂纸磨光后,如前一样进行边缘保护钝化处理。试验溶液为6%FeCl₃。试验开始温度为35℃。在溶液中暴露24h后,取出试样进行仔细检查,看是否有点蚀发生。若无点蚀,则将试样重新磨光,并将试验温度提高5℃,继续进行另一个24h的暴露试验,依此类推,直到试样出现点蚀。把产生明显点蚀现象的最低温度定义为临界点蚀温度(CPT)。

测定临界缝隙腐蚀温度的试样尺寸为25×25mm²。试样制备方法同前。采用类似Streicher^[1]所使用的缝隙腐蚀试样夹持装置。这种装置可在试样每一表面造成20个缝隙。为了保证均匀一致的缝隙条件和再现性,夹持装置的垫片用600号水砂纸仔细磨平,并将试样用力矩扳手(0.1Nm)装配紧密。试验溶液为0.1%NaCl+0.1%K₃Fe(CN)₆。试验起始温度为25℃。其余程序和CPT试验相同。把产生明显缝隙腐蚀现象的最低温度定义为临界缝隙腐蚀温度(CCT)。

2.2.4 点蚀形核部位(BCMT试验)

点蚀形核部位试验在7.98g AlCl₃·6H₂O+8.12gFeCl₃·6H₂O+50ml乙醇+50ml丙三醇溶液中进行。试样经仔细磨光后,再用1μm抛光膏抛光,然后浸入室温的上述溶液中。经一定时间浸渍后,取出试样清洗,然后在光学显微镜或扫描电镜下检查点蚀形核部位。

2.2.5 应力腐蚀断裂试验

应力腐蚀断裂试验采用U型弯曲试样在40%CaCl₂沸腾溶液(120~122℃)中进行。以断裂时间评价其耐应力腐蚀性能。

2.2.6 表面处理对耐点蚀性能的影响

除一般经120号水砂纸磨光的试样外,还在进行了FeCl₃试验前对试样进行如下的表面处理:

(1) 1μm抛光膏抛光处理;

(2) 120号水砂纸磨光并在50℃的50% HNO₃中进行30min钝化处理;

(3) 120号水砂纸磨光并在50℃的15% HNO₃+3% HF溶液中酸洗处理。

FeCl₃试验方法同前。

2.3 夹杂物分析

2.3.1 金相分析

试样经 $1\ \mu\text{m}$ 抛光并抛光，然后在光学显微镜下检验夹杂物，随后在 60°C 的 $10\text{ml HNO}_3 + 100\text{ml HCl} + 100\text{ml H}_2\text{O}$ 溶液中显示晶界组织。在双相钢的情况下，采用沸腾的 $20\text{g KOH} + 20\text{g K}_3\text{Fe(CN)}_6 + 200\text{ml H}_2\text{O}$ 溶液区分两相组织。所有的检验都沿试样纵向进行，这样夹杂物的主方向就平行于试样表面。

2.3.2 PASEM分析

试样制备方法与光学金相试样相同。采用PASEM系统（质点分析扫描电镜）对非金属夹杂物进行多参数自动分析。分析结果表示为夹杂物面积分数、平均形状因子及累积尺寸分布。

3. 结 果

3.1 腐蚀试验

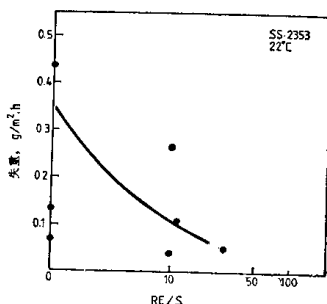


图 1 REM/S对SS2353钢在 FeCl_3 全浸试验中失重的影响

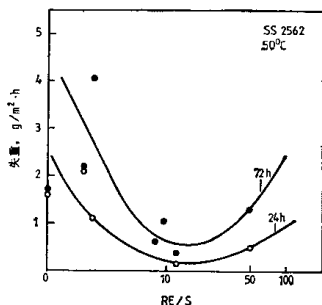


图 2 REM/S对SS2562钢在 FeCl_3 全浸试验中失重的影响

3.1.1 FeCl₃全浸试验

全浸试验结果示于图1~6, 表示为试样失重与REM/S比值之间的关系。SS2562 钢中点蚀坑最大深度与REM/S的关系示于图 7。

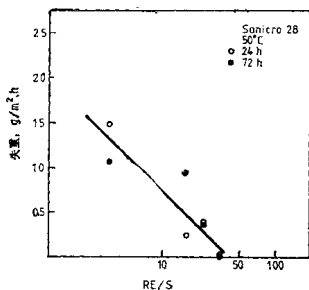


图 3 REM/S对Sanicro28钢在FeCl₃全浸试验中失重的影响

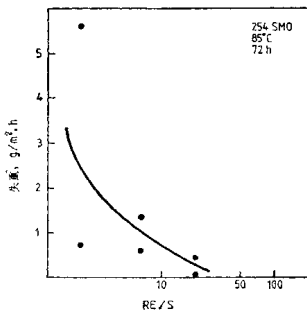


图 4 REM/S对254SMO钢在FeCl₃全浸试验中失重的影响

对于所有单相钢来说, 添加稀土元素均能显著改善其耐点蚀性能。但是, 在某些情况下, 最佳REM/S值却低于所研究的最大添加量。这一点对SS2562钢来说最为明显。当REM/S值为5~20时, 其失重和点蚀深度均最小; 而当提高稀土添加量达到REM/S=50时, 其耐点蚀性能却下降。

在双相钢SAF2205的情况下, 发现与上述有所不同, 即添加稀土元素反而使钢的耐点蚀性能降低。但是, 应该指出, 这种反常倾向很可能是由于试样的PRE值 ($PRE = \%Cr$

+ 3 × %Mo) 不同所造成的 (见4.2节中两种炉号双相钢的情况)。

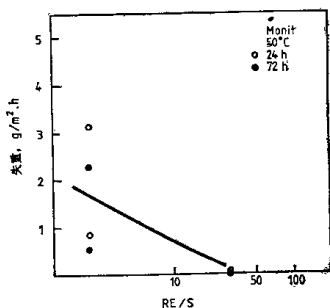


图 5 REM/S对Monit钢在FeCl₃全浸试验中失重的影响

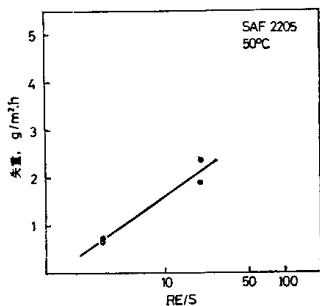


图 6 REM/S对SAF2205钢在FeCl₃全浸试验中失重的影响

3.1.2 击穿电位

所有研究钢的点蚀击穿电位值都示于表 2 及图8~13。显然，添加稀土元素有提高点蚀电位的作用，尽管这种作用对某些合金（例如SS2562）比其它合金（例如SS2353）更为明显。从点蚀电位的测量结果看来，其最佳REM/S值与FeCl₃全浸试验所得的结果完全一致，即：

钢 类	最佳REM/S值
SS2353	7~15
SS2562	5~20
254SMO	5~10

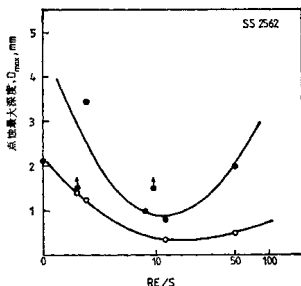


图 7 REM/S对SS2562钢FeCl₃试验后点蚀坑最大深度的影响

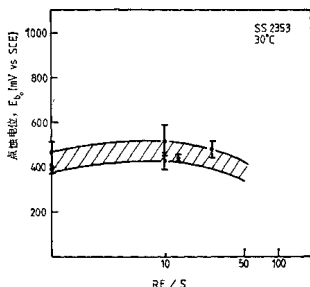


图 8 SS2353钢点蚀电位与REM/S的关系

当REM/S高于上述数值时, 钢的耐点蚀性能下降。

双相钢SAF2205两个炉号的点蚀电位十分相近。尽管它们之间不同的PRE值(%Cr + 3 × %Mo)有某些抵偿作用, 那么炉号61(REM/S=20)也应有较高的点蚀电位; 然而FeCl₃试验结果却与此相反。关于这种矛盾现象的可能原因将在4.3.3中讨论。

3.1.3 临界点蚀及缝隙腐蚀温度(CPT和CCT)

仅对部分试样进行了CPT和CCT测定, 结果示于表3和4。表中数据说明, 添加适量的稀土元素(或Ca处理)能够显著改善钢的耐点蚀及耐缝隙腐蚀性能。

3.1.4 点蚀部位

AlCl₃和FeCl₃的甘油酒精溶液^[2]可使试样表面上产生许多小的点蚀坑, 因而很有利于研究点蚀坑的形核部位和形貌。

表 2 点蚀击穿电位测量结果

钢 种	试验温度	炉 号	PRE	S	REM/S	点蚀电位 E_p
	℃		(%Cr+3%Mo)			mV (SCE)
SS2353	30	00	25.2	0.001	0	465 ± 39
		47	21.7	0.012	0.4	389 ± 13
		91	24.9	0.003	1.7	406 ± 26
		90	25.0	0.002	10	517 ± 63
		02	24.3	0.003	10	426 ± 36
		50	24.6	0.005	13	433 ± 12
		07	24.5	0.003	25.3	475 ± 36
SS2562	60	21	33.0	0.002	1.5(Ca)	900 ± 15
		40	33.1	0.005	2	510 ± 47
		53	33.2	0.009	2.2	466 ± 63
		10	33.7	0.004	8	589 ± 32
		11	33.4	0.003	9.7	645 ± 51
		N	33.8	0.002	12	892 ± 143
		W	32.5	0.003	23.3	672 ± 120
Sanicro28	60	66	32.7	0.001	50(Ca)	677 ± 46
		57	37.0	0.003	3.3	487 ± 38
		35	37.0	0.003	16.7	463 ± 81
		27	37.4	0.003	23.3	613 ± 64
254SMO	95	24	37.4	0.003	33.3	702 ± 132
		71	38.4	0.005	2	647 ± 75
		12	38.2	0.003	6.7	697 ± 28
Mon it	60	39	38.4	0.002	20	644 ± 41
		20	36.7	0.001	2	771 ± 1
		22	36.7	0.001	2	832 ± 35
SAF2205	55	31	36.5	0.001	30	758 ± 223
		25	31.2	0.003	3.3	249 ± 19
		61	29.2	0.003	20	241 ± 66

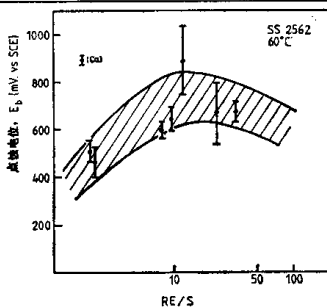


图 9 SS2562钢点蚀电位与REM/S的关系

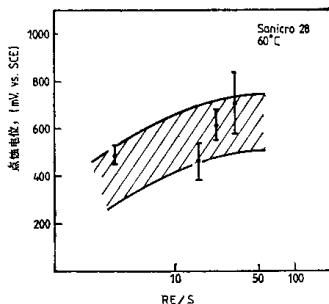


图 10 Sanicro28钢点蚀电位与 RE/S 的关系

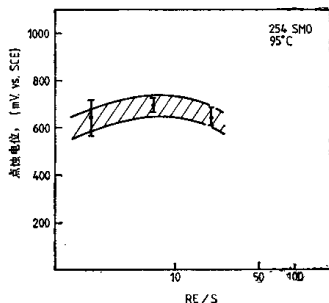


图 11 254SMO钢点蚀电位与 RE/S 的关系

如图14~16所示,在单相钢中、点蚀大量起源于夹杂物。 MnS 、 $(RE)_2S_3$ 及复合夹杂物等是形成点蚀的最敏感部位。其中复合硫化物(图16)最为有害,这可能是由于当这类夹杂物外层的 MnS 部分溶解后容易形成有害的缝隙的缘故。

图17系双相不锈钢SAF2205两个炉号中的点蚀情况。尽管也发现有的点蚀坑在夹杂物(I)上形核,但绝大多数点蚀是在奥氏体—铁素体相界(P)上形核并随后向奥氏体内扩展。

3.1.5 应力腐蚀断裂(SCC)

SS2353和SS2562钢在40%沸腾 $CaCl_2$ 溶液中的应力腐蚀试验结果示于表5。显然,添加稀土元素也能改善它们在氯化物溶液中的抗应力腐蚀断裂性能。这符合一般的规律,即

表 3 部分试样在6%FeCl₃中的临界点蚀温度

钢 种	炉 号	REM/S	CPT, °C
SS2362	40	2	40
	53	2.2	40
	N	12	50
	W	23.3	45
	66	50	45
Sancro28	57	3.3	50
	35	16.7	50
	27	23.3	60
	24	33.3	55
Monit	20	2	50
	31	30	60

表 4 部分试样在0.1%NaCl+0.1%K₃Fe(CN)₆中的临界缝隙腐蚀温度

钢 种	炉 号	REM/S	CCT, °C
SS2362	53	2.2	25
	N	12	55
	21	Ca 处理	50
SS2353	00	0	20
	07	20.3	30

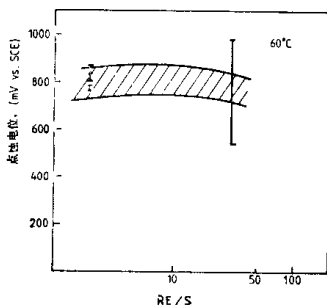


图 12 Monit钢点蚀电位与REM/S的关系