

灰口铸铁与碳钢耐酸腐蚀研究

实习工厂 楼南金

提 要

本文通过化学热处理的方法——硼氮共渗，来改变碳钢与铸铁表层的化学成份，改善表层的组织结构和提高电极电位，从而获得耐酸腐蚀层。

通过一系列热处理工艺，耐酸腐蚀试验和金相分析，确定了最佳的硼氮共渗剂配方及处理工艺。灰口铸铁的片状石墨尺寸小于四级时，硼氮共渗可显著提高其耐酸腐蚀性能，普通碳钢处理后，在常温下，能承受不同浓度的盐酸、硫酸的腐蚀。因此，在适当条件下，可用它来代替部分不锈钢，节约稀贵的镍铬合金。

一、 前 言

化工机械中的零件要受到不同酸、碱、盐液的腐蚀，因此，如何防止或减少零件在不同介质中的腐蚀是很有价值的，特别对于量大面广，价格低廉的灰口铸铁和碳钢的耐腐蚀研究更显得重要。因为化工厂85~90%的化工设备是用铸铁和碳钢制成的，其中铸铁制品又占50%以上^{〔1〕〔2〕}。由此可见，防止或减少灰口铸铁和碳钢的腐蚀是很有现实意义的。

目前，国内外对提高铸铁和碳钢的耐腐蚀方法基本上有两种途径：

合金化方法

在铸铁中加入铬、镍、硅、钼、铜、锰等，有的能提高铸铁基体的电极电位，有的能形成单相组织，有的形成稳固的氧化膜。如高硅耐蚀铸铁和稀土高硅耐蚀铸铁，含硅量14.5~17%，能形成坚固的 SiO_2 膜，并能提高基体的电极电位，所以这种铸铁在硫酸、硝酸、醋酸中具有较好的抗腐蚀性^{〔3〕〔4〕}。但由于含有大量硅，所以机械性能很差，脆性很大，根本无法进行机械加工。同时铸造工艺又复杂，所以这类铸铁在实际应用上受到限制，特别不宜制作承受动负荷的零件。又如铬镍奥氏体耐蚀铸铁和不锈钢，是一种优良的耐腐蚀材料。但由于含有大量稀贵铬、镍元素，这些都是我国稀缺元素，价格又贵，所以不宜推广应用。

表面处理

表面喷涂（或镀）一层防腐蚀材料或改变表面层的化学成份，以达到提高耐腐蚀性。我们采用化学热处理方法来改变钢和灰口铸铁的表面层的化学成份，从而提高工件的耐腐蚀性能。这方面工作国内外研究甚少，普遍认为由于铸铁中有片状石墨存在，采

用化学热处理方法来提高耐腐蚀可能性不大,但考虑到灰口铸铁和碳钢是量大面广,工艺性能又好,加工容易,而且价格低廉,虽然有石墨存在,对耐腐蚀性不利,但是否可以渗上耐腐蚀的元素,提高其层深,减少石墨的危害性,从而提高耐腐蚀性。

通过试验,发现采用固体硼氮共渗来提高灰口铸铁和碳钢的耐腐蚀性是可行的。

二、试验条件与试验方法

1.试样的材料与尺寸

试样用一般灰口铸铁和45#钢,经机械加工(刨、铣),试样尺寸图(1)所示。 $\varnothing 6$ 毫米孔系酸蚀试验时,串挂塑料绳及便于制备金相试样。

2.固体共渗剂原料

KBF_4 、 NH_4HCO_3 、 B_4C 、 NaBF_4 等为化学试剂。

硼铁、硅铁、锰铁、碳化硅、尿素、碳酸钠等为工业纯级。其中硼铁、硅铁、锰铁、碳化硅粉碎成80—100目粉剂,木炭的颗粒直径为0.4—1毫米。

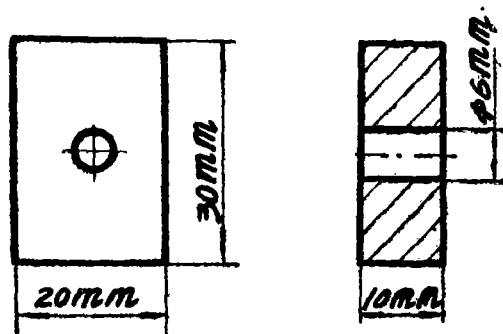


图 1

硼铁的化学成份如表(1)所示。

表 1 B—Fe 的化学成份

成 份	B	Si	Al	P	C	S
含 量 %	25.53	2.96	1.83	0.096	0.05	0.006

3.硼氮共渗的容器

箱体用低碳钢板焊成。试样用箱尺寸为80×160×210毫米、生产用箱尺寸为300×480×690毫米。

4.加热设备

a.试验用炉: 8 吨硅碳棒高温箱式电炉, 在空气中加热。

b.生产用炉: 75 吨箱式电炉, 在空气中加热。

5.试验方法

根据不同的配方把各种渗剂原料分别按一定重量百分比混合均匀装入箱中,并埋入用汽油洗干净的试样,试样放置与一般固体渗碳相同,之后加盖密封,先用耐火泥封,再复盖上碎玻璃或硼酸。碎玻璃或硼酸加热后熔化而形成熔封。加热到指定温度后开始计算保温时间,保温后取出箱体空冷至室温,开箱取样。把渗后试样以两个为一组,中间夹上铜片,并用螺栓夹紧,尽量使中间无缝隙,把试样表层磨去2毫米左右,制成

金相试片。用硝酸酒精溶液作蚀显剂。为了区别相,同时用硝酸酒精溶液和P.P.P试剂蚀显。然后进行全相观察,并进行显微硬度和层深的测定。渗后的试样放在不同浓度的硫酸、盐酸溶液中进行腐蚀试验。

三 试验结果及分析

硼氮共渗与渗层分析

我们曾做近60炉不同配方的工艺试验,现将与本文有关的部分试验工艺以及渗层深度分别列于表2。从层深来看: N、2N、M、1M、B₁(铸铁)、B₁、C₁(45钢)较

表2 硼氮共渗与渗硼的工艺与层深

序号	试样材料	渗剂成份(重量%)	处理温度	保温时间 (小时)	渗层深度 (微)	其它
A	灰口铸铁	10%KBF ₄ + 20%B-Fe + 70%SiC	850℃	5	85~92.4	
B	"	10%KBF ₄ + 65%BFe + 20%木炭 5%NH ₄ HCO ₃	850℃	5	92.4~12.8	
C	"	原A炉渗剂再加8%KBF ₄	860℃	5	78~185	
D	"	13%硼砂 + 2%硅铁 + 10% KBF ₄ + 30%SiC + 45%石墨	"	5	925~99.4	
E	"	原B炉 + 8%KBF ₄ + 4% NH ₄ HCO ₃	"	6	106~117	
F	"	原D炉 + 8%KBF ₄	"	6	42.5	
H	"	10%KBF ₄ + 5%NH ₄ HCO ₃ + 20%木炭粉 65%硼铁	"	6	92	
J	"	10%KBF ₄ + 20%硼铁 + 60% SiC + 10%Na ₂ CO ₃	"	6	85~92	
K	"	50%硼铁 + 5%KBF ₄ + 15% SiC + 5%锰铁 + 25%木炭	"	6	142	
L	"	原H炉 + 20%KBF ₄ + 5%尿 素 + 3%Na ₂ CO ₃	"	6	106	
M	"	47%硼铁 + 8%KBF ₄ + 20% 尿素 + 25%木炭	570℃ 860℃	2 4	142~178	
N (原B)	灰口铸铁	65%硼铁, 10%KBF ₄ + 5% NH ₄ HCO ₃ + 20%木炭	570 860	2 4	215~250	

序号	试样材料	渗剂成份(重量%)	处理温度 ℃	保温时间 (小时)	渗层深度 (微米)	其它
1M	"	原M炉+5%KBF ₄ +10% 尿素	860	6	142	最后一 小时 825℃
2N	"	原N炉+5%KBF ₄ +3% NH ₄ HCO ₃	"	"	121—215	
O	"	原K炉+10%SiC+5%锰铁 +3%NH ₄ HCO ₃ +5%KBF ₄ +10%硼铁	830	8	85~92	
P	"	原N炉+5%KBF ₄ +3% NH ₄ HCO ₃ +10%硼铁	830	8	142~156	
Q	"	同M炉(47%硼铁+8% KBF ₄ +20%尿素+25%木炭)	570 860	2 5	156~166	
R	"	同B炉(65%硼铁+10%KBF ₄ 20%木炭+5%NH ₄ HCO ₃)	570 860	2 5	110~120	
S	"	原Q炉再加10%尿素+5% KBF ₄ +10%硼铁	570 820	2 6	107	
U	"	原R炉再加5%KBF ₄ +5% NH ₄ HCO ₃	570 860	2 6	107	
X	"	47%硼铁+8%KBF ₄ +20% 木炭+25%尿素	570 860	2 5	142	
Y	"	65%硼铁+10%KBF ₄ +20% 木炭+5%NH ₄ HCO ₃	570 820	2 7	107	
V	"	原X炉再加5%KBF ₄ +20% 尿素+10%硼铁+10%木炭	570 820	2 7		
W	"	原Y炉再加5%KBF ₄ +5% NH ₄ HCO ₃ +10%硼铁 +10%木炭	570 820	2 7		
9	灰口铸铁 45钢	10%碳化硼+70%碳化硅 +10%氟硼酸钾+10%锰铁	570 870	3 7	71	
0 ₁	灰口铸铁 45钢	50%硼铁+10%氟硼酸钾 +20%尿素+20%木炭	570 870	3 7	91.3	
A ₁	灰口铸铁 45钢	60%硼铁+10%氟硼酸钾 +10%尿素+20%木炭	570 870	3 7	114 106	
B ₁	灰口铸铁 45钢	55%硼铁+15%尿素 +20%木炭+10%氟硼酸钾	570 870	3 7	142~135 178	

续表 2

C ₁	灰口铸铁 45钢	55%硼铁+10%尿素+5%碳化硼+10%氟硼酸钾+20%木炭	570 870	3 7	192	
D ₁	灰口铸铁 45钢	55%硼铁+10%尿素+20%木炭+15%氟硼酸钠	570 876	3 7	142 50	

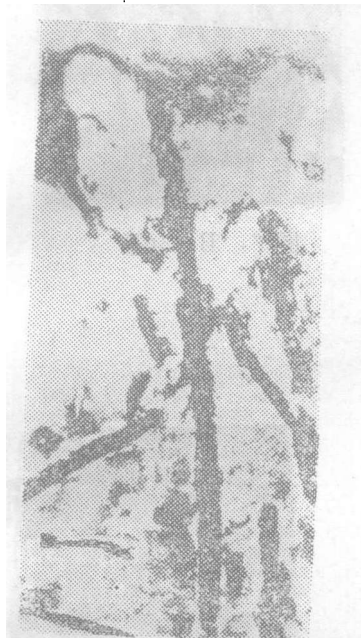


图 2 N 250X



图 4 1 M 100X
P.P.P腐蚀剂

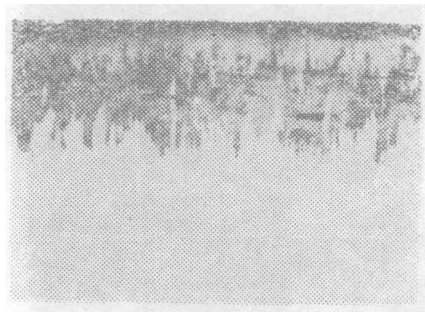


图 3 2.A(45#)100X
P.P.P.腐蚀剂

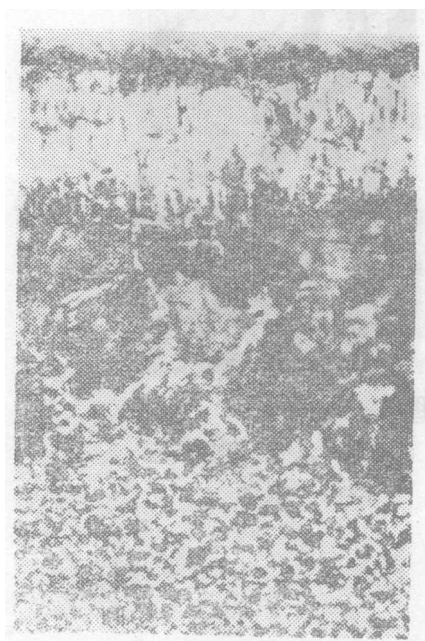


图 5 B₁(45#) 100X



图6 Y(45*) 250X



图7 B 250X

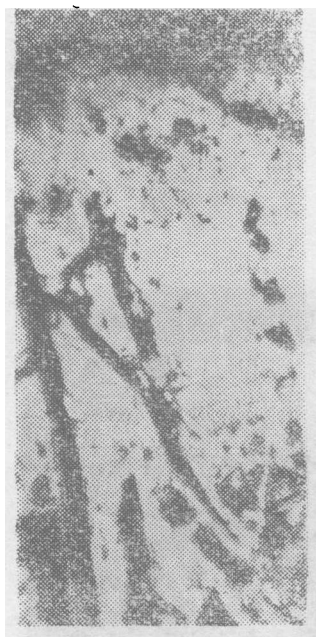


图8 N250
P.P.P与硝酸酒精
溶液 浸蚀

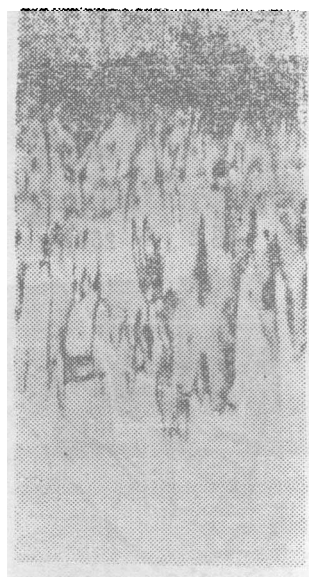


图9 G(45) 250X
P.P.P 浸蚀

表3

试 样 材 料	处 理 情 况 与 编 号	在 下 列 条 件 下 腐 蚀												腐 蚀 时 间 (小 时)	腐 蚀 温 度 (℃)
		10% H ₂ SO ₄		20% H ₂ SO ₄		30% H ₂ SO ₄		40% H ₂ SO ₄		50% H ₂ SO ₄		50% HCl			
		原 重	失 重	原 重	失 重	原 重	失 重	原 重	失 重	原 重	失 重	原 重	失 重		
铸 铁	未 处 理	45.9	5.3			45.7	7.3							24	20—30
	渗 硼(A)	45.1	0			45	0							24	20—30
	渗 硼(B)	45.5	0			44.95	0							24	20—30
铸 铁	未 处 理	44.2	13.5	44.3	14.4	43.3	17.7							128	20—30
	渗 硼(C)	45.98	0.78	45.6	1.64	45.2	0.1							128	20—30
	渗 硼(D)	44.7	1.5	45.3	1.8	45.7	6.67							128	20—30
铸 铁	未 处 理	45.2	7.8	43.9	1.9	44.5	32.1							285.5	"
	渗 硼(E)	43.9	0	43	0	43	0							285.5	"
	渗 硼(F)	45	15	43.6	0.9	43.6	27.1							285.5	"
铸 铁	未 处 理	44.2	17.7			42.5	30.3	42.5	0	42	0			335	20—30
	渗 硼(K)	43.25	8.85			43.3	0.5	45.4	0	42.8	0			335	20—30
	渗 硼(L)	43.05	11.55			44	0	44	0	43.6	0			335	20—30
铸 铁	未 处 理	43.2	20			44	38.9	44.5	0	43.5	0			353	"
	硼氮共渗(M)	43	0.5			43.7	0	43.5	0	44.1	0			353	"
	渗 硼(N)	42.25	18.4			44.1	0	43.5	0	44.4	0			353	"
铸 铁	未 处 理	42.6	16.1			42.5	40.2							552	"
	硼氮共渗(1M)	44.3	0			44.15	0							552	"
	渗 硼(2N)	43	1.2			43.7	0							552	"
铸 铁	未 处 理	44	11.5			43.8	11.3							471	15—25
	渗 硼(O)	52.5	0			54	0.3							471	"
	渗 硼(P)	54.3	0			54	0.2							471	"
铸 铁	未 处 理	39.8	28.6	39.8	36.4	40.2	36.65					40.3	31.5	569	15—25
	硼氮共渗(2A)	44.9	0	45.1	11.4	46	0					46.3	0	569	"
碳 钢(45*)	未 处 理	48.9	48.0	49.7	49.7	48.9	41.2					46.3	46.3	569	"
	硼氮共渗(2A)	51.2	0	50.7	0	51	0					50	0	569	"
1Cr18Ni9Ti	未 处 理	39	0.25	39.7	3.1	40.3	18.3					39.3	10.8	569	"
铸 铁	未 处 理	40.2	28.95	40.1	39.1	39.9	36.5					32.2	28.35	545	"
	硼氮共渗(3B)	45.5	7.3	47	0	46.7	0					46.2	0	545	"
碳 钢(45*)	未 处 理	48.7	48.7	49.4	49.4	49.9	46					51	51	545	"
	硼氮共渗(3B)	51.7	0	51.2	0	45.6	0					49.7	0	545	"
铸 铁	未 处 理	45.8	7.8	45.2	10.2	45.9	7.9					45.1	14.9	64.5	20—30
	硼氮共渗(3A)	46.3	0	45.4	0	45.9	0					46.25	0	64.5	20—30
碳 钢	硼氮共渗(3A)	50.2	0	50.4	0	43.5	0					49.2	0	61.5	20—30
1Cr18Ni14MO2	未 处 理			17.2	2.7	17.25	9.45					17	0.1	61.5	20—30
铸 铁	未 处 理	45.8	20	45.2	36	45.9	13.2					45.1	27.3	382	20—30
	硼氮共渗(3A)	46.1	0	45.4	0	45.9	0					46.25	0	382	"
碳 钢(45*)	硼氮共渗(3A)	50.2	0	50.4	0	43.5	0					49.2	0	382	20—30
1Cr18Ni14MO2	未 处 理			17.2	8.5	17.25	17.25					17	0.1	382	"
00Cr18Ni14MO2Cu2	未 处 理					14.2	14.2							382	20—30
铸 铁	未 处 理					47.5	39.6							791	"
	硼氮共渗(3B)					48.7	0							791	"
碳 钢	硼氮共渗(3B)					49.7	0							791	"
1Cr18Ni9Ti	未 处 理					39.1	31.8							791	"

注: 重量单位为克

深,见表2与图(2)(4)(5)(6)。其中N与2N的配方是相同的,M与1M的配方是相同的。

1) N与2N是固体渗硼

催渗剂:氟硼酸钾(KBF_4)、碳酸氢氨(NH_4HCO_3)等为化学纯试剂。其中氟硼酸钾既是催渗剂又是渗硼剂^[5]。

填充剂:木炭、工业级。

2) M、1M是硼氮共渗

氟硼酸钾与木炭作用同上,供硼氮剂是硼铁合金和尿素。氮是由尿素提供,采用日本进口的工业用尿素,含氮量不小于46.6%。在570℃加热时,由于尿素热分解而得到活性(N)原子与试样表面接触,渗入工件表面与铁原子化合而形成氮化物,主要是 Fe_3N 。

硼是由硼铁和氟硼酸钾提供,加热到700℃以上时,主要渗硼,但已渗到试样中的氮继续往工件内部扩散,从而得到含氮硼的渗层。虽然表(2)所举的各种配方都具有一定的渗层,但效果均不如N、M、O、 B_1 、 C_1 炉。

3)从图(2)中发现有些黑色物,虽然在这些黑色物中有的是石墨,因860℃长时间加热时,可引起珠光体中渗碳体分解成石墨和铁素体,分解出来的石墨沉积在原先的石墨上,从而使石墨变粗,但也有些较大的黑色物,无论从外形和大小都不像是石墨,通过显微硬度鉴定,初步认为是空洞(或疏松组织)。

4)渗层内侧有较多的颗粒状的化合物(见图(2)(7)(8)),此化合物位于针状硼化物末端与底层之间,这可能是(C、B)的化合物。不少资料^{[6][8][9][10][11]}中也报导过渗层内侧有一层富碳区存在。

5)45#钢的过渡层较厚,碳元素聚集而形成共析组织(见图(5)(6)),而且奥氏体晶粒明显长大。

6)经X—衍射检定,经硼氮共渗处理过的试样渗层有 FeB 、 Fe_2B 、 Fe_3N 见图(10)。而渗硼处理,只有硼化物见图(11)。用P·P·P与硝酸酒精腐蚀时, FeB 相的外部(即靠零件表面的方向)为多孔状(见图(8)),图(8)与图(2)是同一试样,图(2)只用硝酸酒精溶液腐蚀。图(3)(4)(9)用P·P·P腐蚀剂蚀显。

经电子探针检验,试验条件是:试样用石油醚擦试干净,工作电压15KV,试样电流0.084MA,使用4*谱仪,发现有一定量的B、N。

7)显微硬度的测定,用HMT—3型显微硬度计,以100克的载荷测量其硬度,硬度压痕见图(2)(6)(7)。渗层硬度值为 $\text{Hm}1280\sim1600$ (负荷100克),基体硬度为 $\text{Hm}200\sim300$ 。

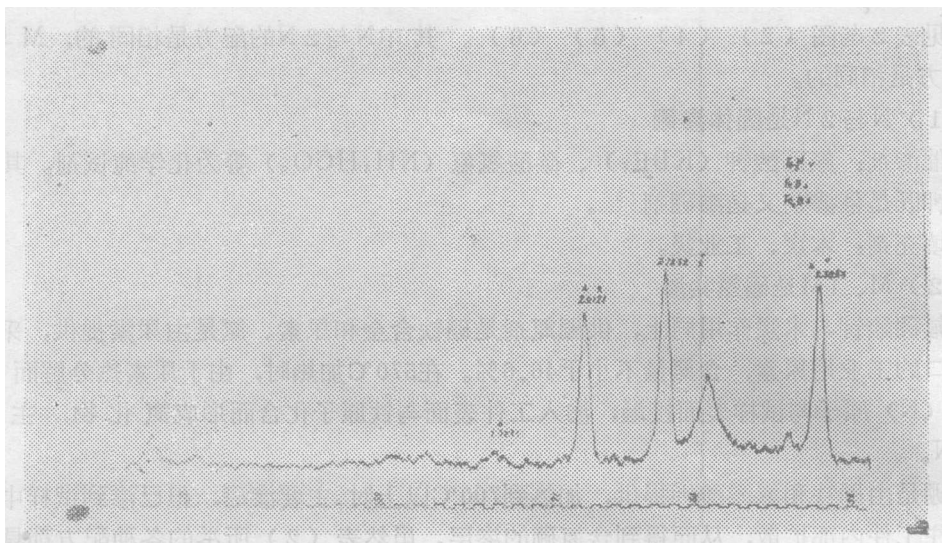


图10

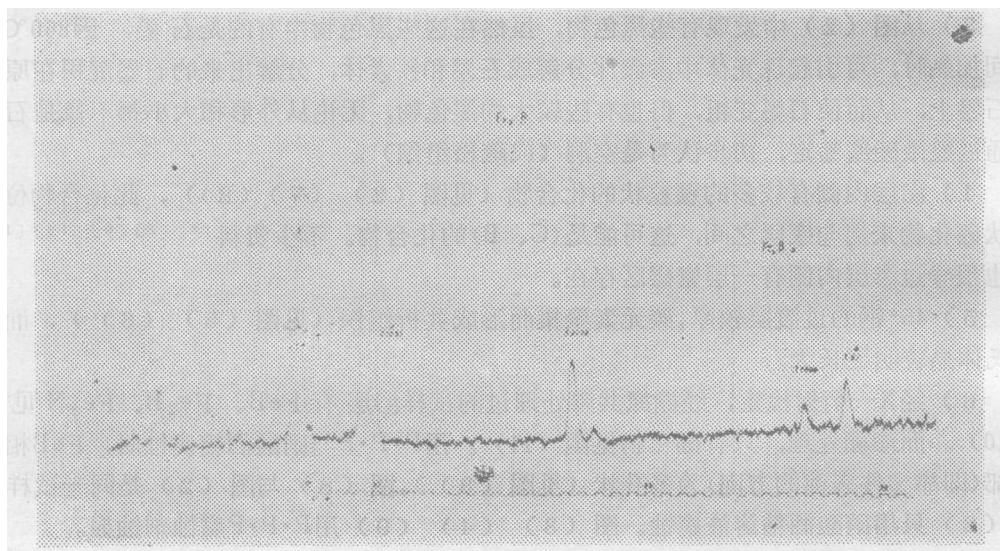


图11

四、腐蚀试验及结果分析

把试验的试样清洗干净后，用架盘药物天平（感量0.5克）称出各个试样的重量，把处理过的试样与未处理过试样同时放入不同浓度的硫酸与盐酸溶液中进行腐蚀试验。根据文献〔7〕得出的硫酸、盐酸的浓度对钢铁的腐蚀速度曲线（见图（12）（13））。选择了不同浓度酸液来进行腐蚀试验。

（一）硫酸腐蚀试验

曾对不同浓度的硫酸进行腐蚀试验，如10%、20%、30%、40%、50%、70%（体积比）。通过试验发现：1）硫酸浓度到达40%时，不管经过处理的零件或没经过

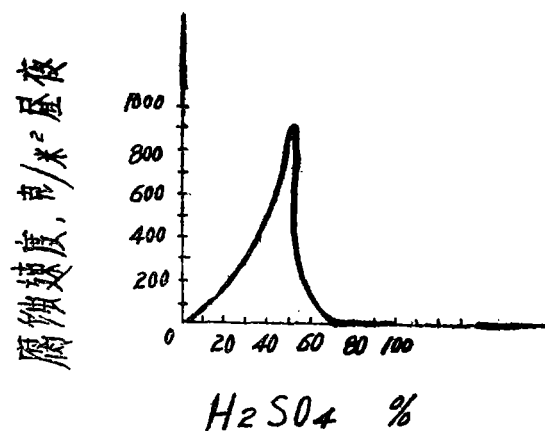


图12 铁在20℃时的溶解速度与硫酸浓度之间的关系⁽⁷⁾

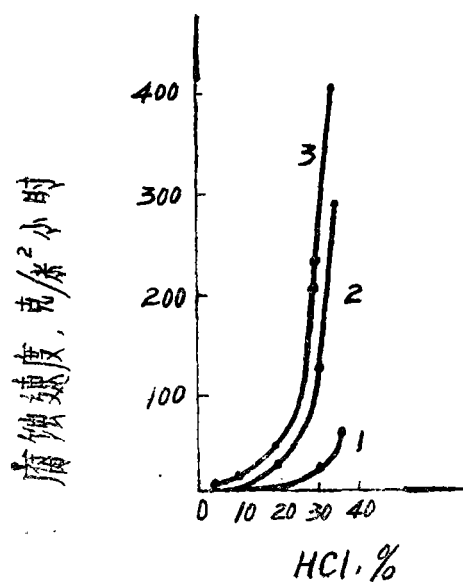


图13 铁和碳钢在25℃时的溶解速度与盐酸浓度之间的关系⁽⁷⁾

1—工业纯铁, 2—10号钢 ($\sim 0.1\%C$), 3—30号钢 ($\sim 0.3\%C$)。

处理的零件腐蚀量甚微,基本上没有腐蚀(见表3)。

1) 硫酸浓度30%时(体积比),对未处理过的试样腐蚀速度最快(见表(3))。从表(3)可见,与1 M、2 N同时进行腐蚀试验的未处理的试样、经552小时腐蚀后只剩重2.3克(原重40.2克)。

2) 硫酸浓度10%时,最容易攻破经处理过试样的防腐层,如N炉试样在30%硫酸中腐蚀353小时,其失重为0(见表(3))。而在10% H_2SO_4 中经同样的腐蚀时间,其失重量为18.4克。

3) 硼氮共渗处理过的铸铁、碳钢和1Cr18Ni9Ti、1Cr18Ni14Mo2、00Cr18Ni14Mo2Cu2不锈钢的耐腐蚀性能的比较:

硼氮共渗后的碳钢比铸铁具有更高的抗腐蚀性。虽然硼氮共渗过的铸铁,其电极电位稍比碳钢高(表(6)(7)),但由于铸铁中有石墨存在,同时铸铁质量又差,石墨粗大,从而降低了抗腐蚀性。

从表(3)可见,经硼氮共渗处理过的试样在不同的浓度硫酸中,其耐蚀性均比1Cr18Ni9Ti、1Cr18Ni14Mo2、00Cr18Ni14Mo2Cu2不锈钢为优。经硼氮共渗过的碳钢与铸铁试样,在不同浓度硫酸中,经382小时腐蚀后,其腐蚀量均为零(见表3)。在同样条件下,1Cr18Ni14Mo2、00Cr18Ni14Mo2Cu2不锈钢均有不同程度的腐蚀。其中1Cr18Ni14Mo2不锈钢,在30%硫酸中,经216小时腐蚀后,17.25克重的试样全部腐蚀完。00Cr18Ni14Mo2Cu2不锈钢,在30%硫酸中经384小时腐蚀后,14.2克重的试样全部腐蚀完。不锈钢未经钝化处理,因为我们所试验的工件是在磨蚀条件下工作的,薄的钝化层极易磨掉,为了便于比较,所以未经钝化处理。

图14是在30% H_2SO_4 , 酸的温度为20℃, 经791小时腐蚀后试样的宏观图, 3·B、3 B均经硼氮处理过的45钢与灰口铸铁, 铸铁的成份见表(4)含有一定量钛, 其抗腐蚀性能大大提高, 不锈钢是1Cr18Ni9Ti。

表 4

化学元素	C	Si	Mn	S	P	Ti
含量(%)	3.68	1.94	0.87	0.101	0.116	0.03

(二) 经不同的化学热处理处理过的试样在盐酸、硫酸中对比腐蚀试验

硼氮共渗(固体)、渗硼(固体)、碳氮硼三元共渗(液体)、软氮化(液体)、渗钒(液体)的试样在10%、20%、30%的盐酸中进行腐蚀试验。腐蚀结果见表(5)。

30% H_2SO_4 腐蚀时间: 791小时

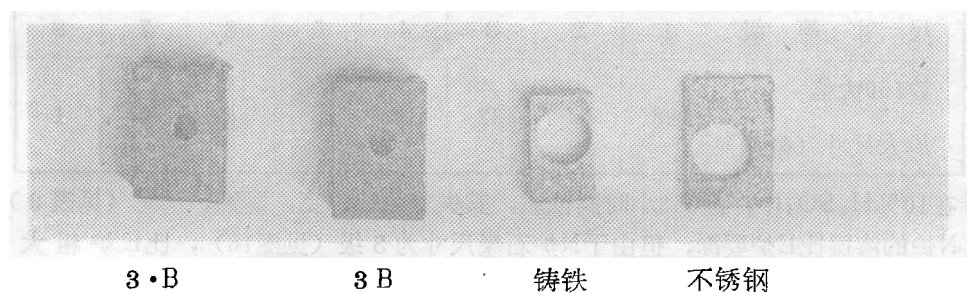


图14 硼氮共渗

从表(5)可见, 硼氮共渗、渗硼处理的试样在不同浓度的盐酸、硫酸腐蚀456小时后失重量为0。而经碳氮硼三元共渗、软氮化、渗钒处理后的试样均遭到不同程度的腐蚀。特别是经渗钒处理后的试样腐蚀尤其严重。同时发现经渗钒处理后的灰口铸铁试样在不同浓度盐酸中腐蚀后, 其比重大大减轻(约 $2\text{克}/\text{cm}^3$), 试样内部已遭受严重腐蚀, 而外形较完整。渗钒的灰口铸铁试样在30% H_2SO_4 中经456小时腐蚀后, 44克试样全部腐蚀完。

(三) 石墨对耐腐蚀性能的影响

1. 石墨对灰口铸铁耐腐蚀性能影响最大。按照美国材料试验协会(ASTM)片状石墨分类标准(见表(6)[11])。

表5

试样 材料	处理情况与编号	30% H_2SO_4		10% HCl		20% HCl		30% HCl		腐蚀时间 (小时)	腐蚀温度 ($^{\circ}C$)
		原重	失重	原重	失重	原重	失重	原重	失重		
灰 口 铸 铁	硼氮共渗(V)	41.5	0	41.2	0	44	0	42.5	0	456	20
	渗硼(W)	42.5	0	42	0	42.5	0	42.5	0	456	20
	碳氮硼三元共渗	44.5	8.4	42.5	3.45	41.4	13.4	42.5	26.1	456	20
	软氮化	45.5	33.2	42.2	10.64	43	20.5	42.5	31	456	20
	渗钒	44	44	43.5	11.9	44.5	22.7	41.5	30.5	456	20

当铸铁试样中石墨片状尺寸大于4级时, 抗腐蚀性能较差: 如Q炉与1M炉配方相同, 热处理工艺也差不多(见表(2)), 但由于Q炉石墨片比1M粗大(见图(15)(16)), 所以抗腐蚀性能差。又如E炉与N炉配方相同, 热处理工艺也差不多, E炉在10%、20%、30% H_2SO_4 溶液中腐蚀255.5小时后, 其腐蚀量(失重)均为零。而N炉

表6

ASTM A247—67片状石墨尺寸标准

尺寸等级	1	2	3	4	5	6	7	8
放100大倍	128	64	32	16	8	4	2	1
最大尺寸(毫米)								

试样在10% H_2SO_4 中,经353小时腐蚀后,其失重为18.4克,腐蚀较严重(见表3)。虽然N炉的渗层比E炉要深,但由于N炉石墨尺寸为3级(见图18),比E炉粗大(见图(17)(18)),由于粗大石墨,可使腐蚀介质沿石墨长驱直入,引起电化学腐蚀,所以N炉比E炉试样腐蚀严重(见表3)。

2.由于铸铁中有石墨存在,使铸铁电化学腐蚀速度大大加速,这是因为铸铁是多相组织,即铁素体,渗碳体和石墨。它们具有不同的电位,铁素体的电位最低,其值是-0.44伏特。所以铸铁与电解液接触时,在试样表面必然形成许多微电池,其中渗碳体

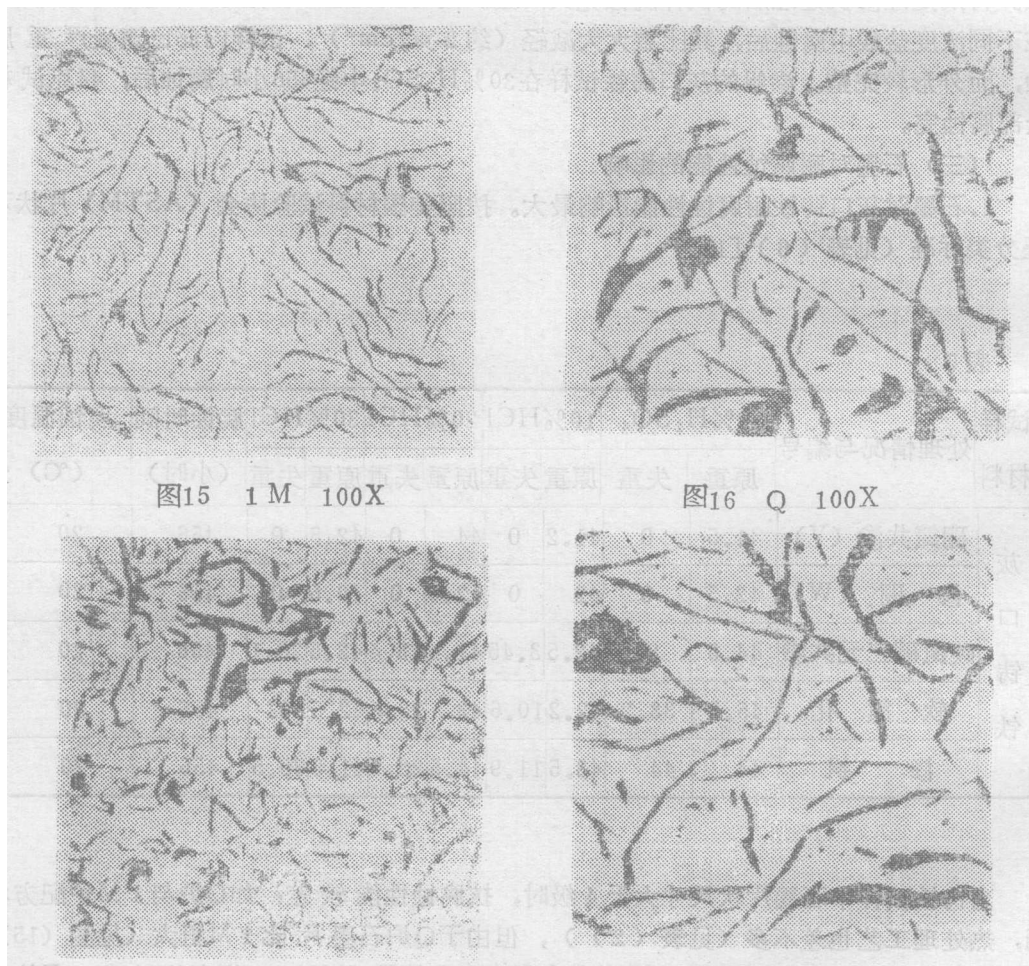


图15 1 M 100X

图16 Q 100X

图17 E 100X

图18 N 100X

和石墨是阴极，铁素体是阳极，由于这些具有较大电位差的微电池作用，使铸铁遭受强烈的腐蚀。同时，由于铸铁表面有较多的阴极夹杂物，因而使工件在非氧化性酸中腐蚀更剧烈。

(四) 采用不同的共渗配方对铸铁和碳钢耐腐蚀性的影响

M和N炉，E和F炉化学热处理工艺，腐蚀条件均相同，但由于所用配方不同，其腐蚀量显著不同〈见表(3)〉。

从表(3)可见，采用硼氮共渗的M、IM炉抗腐蚀性能最好，为什么硼氮共渗后能显著提高耐腐蚀性呢？这与表面层的组织结构和性质有关。硼氮共渗开始时，以渗氮为主，随着温度的升高、尿素的分解和消耗逐渐以渗硼为主。因此表面层主要是 Fe_2B 、是以硼原子为坚强的格架，铁原子填充其间。根据电子探针半定量测定，表层含有0.3%N。 Fe_2B 、 Fe_3N 共同构成了致密的表面层，这种表面层具有熔点高、硬度高、对非氧化性酸稳定等特点。表面层的多相结构，可以形成多级原电池，产生电化学腐蚀，但由于表面层 Fe_2B 、 Fe_3N 等所组成的基体电极电位较高〈见表(7)

(8)〉，而且它们的电极电位也比较接近，因此形成原电池的电动势很小。硫酸浓度增大，可提高原电池的电动势，但提高的甚微，同时由于在硫酸溶液中氢的极化作用，产生超电压，使阴极电位降低，腐蚀电池的电动势减少，所以灰口铸铁和碳钢经硼氮共渗后耐腐蚀性大大提高。

五、电极电位的测定

用标准的甘汞电极作参比电极，在常温下(20℃)，对D、E二炉试棒的电极电位的测定，硫酸、盐酸的浓度按体积比，测定的电极电位的数值见表(7)(8)。

D、E炉的配方如下：

D炉：10% KBF_4 +60%B-Fe+20%木炭+10%尿素。

E炉：5% KBF_4 +5% B_4C +60%B-Fe+20%木炭+10%尿素。

灰口铸铁的电极电位 表7

炉 号	10% H_2SO_4	20% H_2SO_4	30% H_2SO_4
未处理	-0.22079	-0.1920	-0.1704
E ₁	-0.09889	-0.07650	-0.05164
E ₂	-0.10364	-0.0804	-0.0634
E ₃	-0.10052	-0.0783	-0.0598
D ₁	-0.0993	-0.0770	-0.0563
D ₂	-0.092168	-0.0666	-0.04763
1Cr18Ni9Ti	-0.0900	-0.0913	-0.11382

炉号	50% HCl	70% HCl
未处理	-0.1880	-0.1601
E	0.0390	0.0332
D	0.0828	0.011
1Cr18Ni9Ti	0.0034	0.0010

45钢的电极电位

表 8

炉号	10% H ₂ SO ₄	20% H ₂ SO ₄	30% H ₂ SO ₄
未处理	-0.2433	-0.1953	-0.1676
D ₁	-0.1217	-0.0848	-0.0571
D ₂	-0.1018	-0.0832	-0.05899
D ₃	-0.1032	-0.09270	-0.06021
E ₁	-0.1299	-0.0964	-0.06378
E ₂	-0.1136	-0.0880	-0.0567

炉号	50% HCl	70% HCl
未处理	-0.1790	-0.1763
E	0.0140	0.0790
D ₁	0.0590	0.0244
D ₂	0.060	0.020

从表(7)(8)可以看出：在硫酸溶液中无论是铸铁还是碳钢经硼氮共渗处理后的试棒，其电极电位均比未处理过的试棒高得多。1Cr18Ni9Ti不锈钢，在10% H₂SO₄溶液中，其电极电位比铸铁与碳钢稍微高一点，但在20%、30% H₂SO₄溶液中，铸铁与碳钢的电极电位均比1Cr18Ni9Ti要高。

从表(7)(8)可以看出：在盐酸溶液中，无论是铸铁还是碳钢经硼氮共渗处理后的试棒，其电极电位均比未处理过的试棒要高得多。同时比1Cr18Ni9Ti也高，其电极电位为正值。这一点也验证了硼氮共渗的试样在盐酸中具有较好的抗腐蚀性。

六 硼铁—氟硼酸钾—尿素的硼氮共渗机理

尿素在常温下是固体物质,其熔点为127℃,在570℃下发生热分解,反应如下:



生成的活性氮原子,与试样表面接触后,则与铁化合而形成渗氮层。

硼铁、氟硼酸钾加热时,硼铁中的硼在高温下被氧化合成 B_2O_3 。氟硼酸钾在高温下发生分解,即生成 BF_3 〔12〕($\text{KBF}_4 \rightarrow \text{KF} + \text{BF}_3$), B_2O_3 再与 BF_3 反应($2\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{BF}_3 \rightarrow 3\text{B}_2\text{O}_2 + 3\text{F}_2$),生成的 B_2O_2 极不稳定,与试样的表面接触后被铁还原,生成活性硼原子渗入金属表面而形成渗硼层。

在含有 KBF_4 的渗剂中,发生渗硼效应的机理是由于催渗剂促其分解,并夺取其中一部分氟而形成 BF_2 产生渗硼作用。〔5〕

配方中含有尿素,在570℃保温2—3小时和随后的加热保温过程中,在渗硼的前沿产生一富氮层(以 Fe_3N 形式存在)。硼铁、氟硼酸钾在加热时分解出活性硼原子,在700℃以上加热时,即渗入工件表面,从而获得硼氮共渗层。

七 经硼氮共渗处理过的化工设备零件及其使用寿命

对酸泵各种叶轮进行硼氮共渗,其中图(19)是洛阳符家屯硫酸厂所用的酸泵铸铁叶轮,由于腐蚀与磨损,一般只能使用3个月左右。按M炉配方,经硼氮共渗后已使用十一个月了,停机检查,工件毫无损坏,估计还可以用较长时间,目前仍在使

用,详情见附表。除此之外,还对在硫酸中使用的各种叶轮,轴、螺钉、螺母进行硼氮共渗处理,目前还正在实际考核之中。

结 束 语

(1) 石墨尺寸小于四级的灰口铸铁,经硼氮共渗后,在常温下,在不同浓度的硫酸与盐酸中具有较好的抗腐蚀性。石墨尺寸愈小,分布愈均匀,抗腐蚀性愈好。

(2) 采用47%硼铁、8%氟硼酸钾、20%尿素、25%木炭

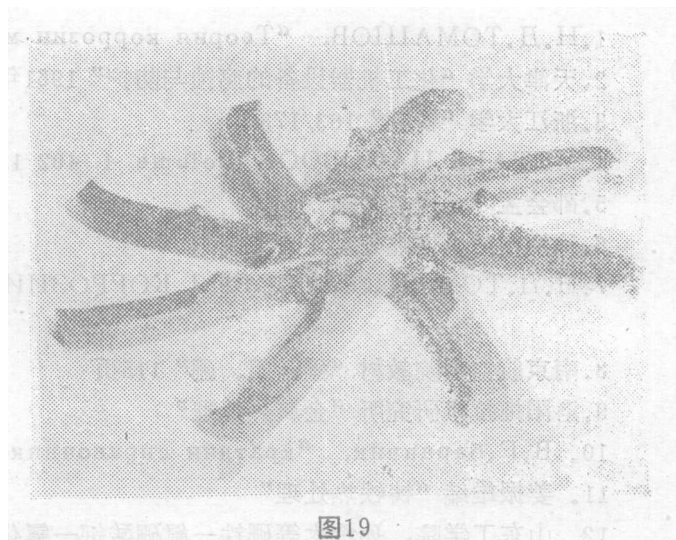


图19

配方进行硼氮共渗, 在本试验中的耐蚀效果较佳。

(3) 硼氮共渗工艺采用570℃保温2~3小时, 随后升温到850℃保温5~7小时之后, 炉冷到600℃出炉是合适的。

(4) 从共渗45钢试样的金相组织表明, 硼氮化合物层下的过渡层中有富碳区, 硼氮共渗后其表层是由FeB、Fe₂B、Fe₃N所组成, 表层含氮量约0.3%左右。

(5) 硼氮共渗与渗硼处理过的灰口铸铁试样, 在不同盐酸浓度下, 均具有较好的抗腐蚀性, 而采用碳氮硼三元共渗, 软氮化、渗钒均遭受不同程度的腐蚀, 特别渗钒尤甚。

(6) 经硼氮共渗的碳钢在不同浓度的硫酸中, 其抗腐蚀性优于经硼氮共渗过的铸铁, 同时也优于未经钝化处理的1Cr18Ni9Ti、1Cr18Ni14Mo2、00Cr18Ni14Mo2 Cu2不锈钢。

(7) 铸铁与碳钢经硼氮共渗处理后, 其电极电位有较大的提高, 从而具有较好的抗腐蚀性。在20%、30% H₂SO₄与50%、70%盐酸中, 其电极电位高于1Cr18Ni9Ti不锈钢, 所以其抗腐蚀性比1Cr18Ni9Ti好。经硼氮共渗处理过的铸铁虽然电极电位比碳钢高, 但由于铸铁中有片状石墨, 所以其抗腐蚀性不如碳钢。

附 件

郑州工学院热处理组提供的硫酸泵耐腐蚀叶轮使用情况记录:

叶 轮 种 类	H ₂ SO ₄	使 用 时 间	使 用 寿 命	备 注
硼氮共渗叶轮	98%	79年11月21日	仍 在 使 用	酸温60°—80°
一 般 叶 轮	98%		一般3个月左右	同 上

洛阳符家屯硫酸厂

参 考 文 献

1. Н.Д.ТОМАШОВ, “Теория коррозии металлов” 1952年
2. 天津大学 “化工机器设备的腐蚀与防护” 1961年
3. 浙江大学 “铸铁” 163/173页
4. METALS HANDBOOK Volume 1 402 1961
5. 邵会孟 “金属热处理” 1979年
6. 徐炳根 “金属热处理” 1979年8
7. Н.Д.ТОМАШОВ “ТЕОРИЯ КОРРОЗИИ И ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ” 1959
8. 南京航空学院教材 “碳、氮、硼” 115页 1977
9. 洛阳拖拉机研究所 “金属热处理” 1978.3
10. В.Г.баранник, “краткий справочник по коррозии” 1953
11. 姜振雄编 “铸铁热处理” 1978
12. 山东工学院, 孙希太等硼铁—氟硼酸钾—氧化铝粉末渗硼及其应用 1979