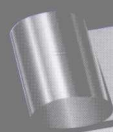


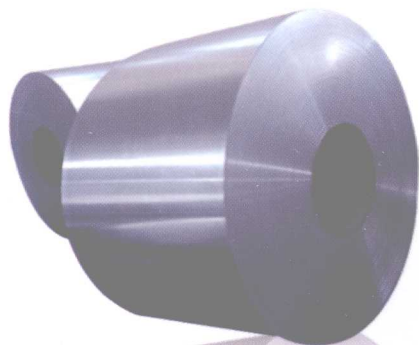


不锈钢板带材 生产技术



李登超 编著

BUXIUGANG BAN DAICAI SHENGCHAN JISHU



化学工业出版社

不锈钢板带材 生产技术

李登超 编著

BUXIUGANG BAN DAICAI SHENGCHAN JISHU



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

不锈钢板带材生产技术/李登超编著. —北京: 化学工业出版社, 2008. 6

ISBN 978-7-122-02977-5

I. 不… II. 李… III. ①不锈钢-板材-生产工艺②不锈钢-带材-生产工艺 IV. TG335.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 075972 号

责任编辑: 刘丽宏

文字编辑: 丁建华

责任校对: 蒋 宇

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 20 字数 456 千字 2008 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

前言

不锈钢以其优异的耐蚀性、漂亮的外表，深受人们的喜爱。我国从 1952 年开始生产不锈钢，近十年来，随着国民经济的高速发展和人们生活水平的提高，对不锈钢的需求大增，推动了我国不锈钢行业的高速发展。从 2000 年以后，不锈钢产量年平均增长速度达到了 48%，2005 年我国不锈钢产量达到 316 万吨，2006 年突破 500 万吨，首次位列世界第一。我国不锈钢的消费结构以板材为主，2005 年消费不锈钢材 522 万吨，其中板材为 444 万吨，占 85%。

我国不锈钢工业发展虽然起步较晚，但通过采用国际上最先进的装备并经过自主创新集成，近几年新建的不锈钢厂的技术装备普遍达到了世界先进水平。

不锈钢材生产工艺和设备与普通碳素钢材生产工艺和设备差异很大，技术难度较大，但专门介绍不锈钢材生产技术方面的图书比较少，在一定程度上影响了人才培养和职工培训工作的质量。为此，笔者在收集整理大量文献资料的基础上，结合多年的教学经验编成此书。

本书主要介绍不锈钢冶炼、连铸、热轧和冷轧的相关知识和技术，贯穿了冷轧不锈钢板带材生产的全过程，重点阐明不锈钢生产中采用较多的冷轧车间工艺和设备。本书可供不锈钢生产领域的工程技术人员阅读，也可作为大专院校材料成形及控制、金属压力加工专业的学生以及相应专业岗位的企业职工培训教材。

限于编者水平，书中不当之处，恳请读者批评指正。

编著者

目录

第1章 不锈钢概论	1
1.1 不锈钢的定义	1
1.2 不锈钢的分类	2
1.3 不锈钢的耐蚀性	2
1.3.1 不锈钢的钝化	2
1.3.2 金属的腐蚀	5
1.4 不锈钢的金属学知识	12
1.4.1 不锈钢的相图	13
1.4.2 各种元素对不锈钢的性能的影响	25
1.5 各类不锈钢的热处理特点	28
1.5.1 马氏体不锈钢特点及热处理	28
1.5.2 铁素体不锈钢特点及热处理	30
1.5.3 奥氏体不锈钢特点及热处理	32
1.5.4 双相不锈钢特点及热处理	34
1.5.5 沉淀硬化不锈钢	37
1.5.6 不锈钢热处理规范	39
1.6 各类不锈钢的特性和用途	45
1.7 不锈钢钢种的发展动向	49
1.7.1 奥氏体不锈钢的演变	49
1.7.2 以氮代碳的含氮不锈钢	50
1.7.3 Cr-Mn-Ni-N (200 系列) 不锈钢	50
1.7.4 超级铁素体不锈钢的发展	51
1.7.5 超级奥氏体不锈钢的发展	51
1.7.6 超级马氏体不锈钢的发展	52
1.7.7 抗菌不锈钢的发展	53
第2章 不锈钢冶炼技术	54
2.1 不锈钢冶炼的基本特点	54
2.2 不锈钢冶炼工艺路线	56
2.2.1 一步法	56
2.2.2 二步法	56

2.2.3	三步法	56
2.2.4	不锈钢冶炼生产工艺路线的选择	57
2.3	电炉炼钢	60
2.3.1	电炉炼钢的特点	60
2.3.2	电炉单炼法的操作过程	60
2.4	AOD 炉和 VOD 炉炼钢	63
2.4.1	AOD 炉	63
2.4.2	VOD 炉	66
2.4.3	AOD、VOD 精炼工艺	68
2.5	GOR 炉炼钢	78
2.5.1	GOR 炉精炼工艺原理	78
2.5.2	GOR 炉精炼不锈钢的工艺制度	79
2.5.3	GOR 炉精炼不锈钢的工艺特点	79
2.6	宝钢以高炉铁水为主原料的不锈钢冶炼技术	80
2.6.1	工艺流程设计	80
2.6.2	工艺分析	80
2.6.3	生产实践	81
第 3 章	不锈钢连铸技术	84
3.1	连铸操作过程	84
3.2	连铸机台数、机数和流数	84
3.3	连铸坯凝固冷却的冶金准则	85
3.4	不锈钢凝固特点	86
3.5	不锈钢连铸特点	87
3.6	不锈钢连铸机分类	88
3.7	宝钢不锈钢连铸板坯生产线	89
3.7.1	产品大纲	89
3.7.2	不锈钢板坯连铸工艺和装备	90
3.8	典型钢种连铸坯缺陷及对策	94
3.8.1	1Cr18Ni9Ti (321) 不锈钢连铸坯	94
3.8.2	0Cr18Ni9 (AISI304、SUS304) 不锈钢连铸坯	96
3.8.3	430 (1Cr17) 不锈钢连铸坯特点	98
3.8.4	Cr13 型钢连铸特点	100
第 4 章	不锈钢中板生产	104
4.1	中厚板规格和轧机	104
4.2	不锈钢中板生产流程	104
4.3	坯料准备及加热	106
4.3.1	坯料准备	106

4.3.2 加热	106
4.4 轧制	108
4.4.1 二辊轧机轧制	108
4.4.2 万能轧机轧制	109
4.5 矫直	110
4.6 精整	111
4.7 热处理	111
4.7.1 热处理工艺特点	111
4.7.2 热处理设备	112
4.7.3 热处理流程	113
4.7.4 1Cr13 不锈钢中板连续热处理实例	113
4.8 热轧中厚钢板的酸洗方法	115
4.8.1 碱-酸法	115
4.8.2 碱洗	116
4.8.3 配酸操作	117
4.8.4 不锈钢板的酸洗操作	118
4.9 不锈钢板的白化	119
第5章 热轧不锈钢带板生产技术	120
5.1 热轧不锈钢带板规格和轧制	120
5.2 精整	121
5.3 常见缺陷及其产生原因	121
5.4 宝钢热轧不锈钢带板生产技术	122
5.4.1 项目简介	122
5.4.2 加热炉	127
5.4.3 热轧在线磨辊技术	131
5.4.4 轧线过程计算机控制系统	135
5.5 炉卷轧机在不锈钢生产中的应用	141
5.5.1 现代炉卷轧机轧钢区域设备布置	143
5.5.2 酒钢热轧不锈钢生产	144
5.6 不锈钢热轧工艺润滑	147
5.6.1 不锈钢热轧工艺润滑的必要性和优点	147
5.6.2 热轧工艺润滑的机理及特点	147
5.6.3 热轧工艺润滑的关键技术	147
5.6.4 太钢 1549mm 热连轧机热轧工艺润滑实践	149
5.7 典型钢种热轧工艺设计	152
5.7.1 热轧 SUS304 不锈钢带生产工艺	152
5.7.2 SUS430 热轧带钢工艺	153

第 6 章 冷轧不锈钢带板生产技术	158
6.1 冷轧不锈钢带板生产工艺特点	158
6.2 冷轧不锈钢带板生产工艺流程	159
6.2.1 传统生产线	159
6.2.2 连续生产线	162
6.3 原料准备	167
6.4 退火	168
6.4.1 退火分类	168
6.4.2 不锈钢带的退火设备选型	169
6.4.3 冷轧不锈钢带退火工艺	170
6.5 不锈钢酸洗	172
6.5.1 不锈钢氧化皮的生成机理及其特性	172
6.5.2 清除不锈钢表面氧化皮的方法	173
6.5.3 连续退火酸洗机组实例	181
6.6 光亮退火板生产技术	185
6.6.1 光亮退火的目的和优点	185
6.6.2 光亮退火板的生产流程	186
6.6.3 无氧化退火理论	186
6.6.4 光亮退火机组实例	190
6.7 不锈钢的修磨	191
6.7.1 修磨分类	191
6.7.2 修磨设备和工艺	191
6.7.3 新型不锈钢修磨、抛光工艺和设备	194
6.8 平整(调质轧制)	199
6.8.1 平整的目的	199
6.8.2 平整机和平整辊	200
6.8.3 平整工艺条件	200
6.8.4 平整工艺对提高不锈钢冷轧带钢质量的作用及控制	201
6.9 冷轧不锈钢带的检查与缺陷处理	204
6.9.1 冷轧不锈钢带的检查	204
6.9.2 冷轧不锈钢带的缺陷及去除	205
6.10 冷轧不锈钢带生产工艺实例	206
6.10.1 SUS430 不锈钢的冷轧工艺及质量	206
6.10.2 SUS304 冷轧不锈钢生产过程的质量控制	208
第 7 章 不锈钢带板冷轧机	212
7.1 森吉米尔二十辊轧机	213
7.1.1 工作机座	214
7.1.2 进出口辅助装置	221

7.1.3 轧机传动装置	223
7.1.4 工艺润滑和冷却系统	224
7.1.5 森吉米尔轧机的轧辊	225
7.2 四柱式二十辊轧机	228
7.2.1 机架	229
7.2.2 轧辊系统	231
7.2.3 轧机调整机构	232
7.2.4 自动换辊机构	235
7.3 十二辊轧机 (CRM)	236
7.3.1 辊系	236
7.3.2 穿带台	237
7.3.3 轧制线调整机构	237
7.3.4 板形控制	238
7.3.5 工艺润滑系统	243
7.4 三种不锈钢带板冷轧机的比较及应用	245
7.4.1 不锈钢的变形特点	245
7.4.2 对冷轧机的基本要求	245
7.4.3 我国主要不锈钢带板冷轧机比较	245
7.5 单机架可逆冷轧机厚度自动控制系统	248
7.5.1 各种基本 AGC	249
7.5.2 AGC 系统方案	251
7.5.3 现代森吉米尔二十辊冷轧机厚度自动控制系统	253
7.6 冷轧不锈钢带板轧制规程	255
7.6.1 压下规程	255
7.6.2 张力制度的制订	262
7.6.3 轧制速度的确定	266
7.6.4 冷轧不锈钢带板轧制工艺规程实例	266
7.7 多辊轧机的操作	269
7.7.1 小型十二辊和二十辊可逆式冷轧机的基本操作要点	269
7.7.2 冷轧带钢生产中的事故和排除	270
附录	271
附录 1 不锈钢的钢号表示方法	271
附录 2 各国不锈钢和耐热钢牌号对照	275
附录 3 不锈钢冷轧钢板和钢带标准	281
附录 4 不锈钢的表面加工	299
参考文献	307

第 1 章

不锈钢概论

1.1 不锈钢的定义

不锈钢 (stainless steel) 是指具有抵抗大气、酸、碱、盐等腐蚀作用的合金钢的总称, 其中能抵抗酸、碱、盐等腐蚀性较强介质的腐蚀作用的钢称为耐酸不锈钢 (简称耐酸钢或耐蚀钢)。

碳钢在腐蚀介质的作用下, 表面会很快生成松散的氧化铁层, 就是常说的锈, 它不能阻止金属与介质的接触, 外界的氧原子不断向内扩散而使钢件继续生锈、腐蚀, 以致完全破坏。

不锈钢是在碳钢的基础上添加一定含量的铬元素冶炼制成的。由于铬的影响, 在腐蚀介质的作用下, 不锈钢件表面生成一层致密、不易脱落的氧化物膜, 称作“钝化膜”。这层膜极薄而透明, 肉眼几乎看不到, 看到的依然是银白色的金属表面。这层膜使金属与外界的介质隔离, 阻止金属被进一步腐蚀; 并且它还具有自我修复的能力, 如果一旦遭到破坏, 钢中的铬会与介质中的氧反应重新生成钝化膜, 继续起保护作用。不锈钢表面各处的钝化膜成分、结构及形态越均匀, 则其不锈钢性和耐蚀性就越好。

在大气及弱腐蚀介质中, 钢的锈蚀速度小于 0.01mm/a 就可以认为是不生锈的。不锈钢的耐腐蚀性能, 主要取决于钢中铬元素的含量及其组织结构, 但也与腐蚀介质的种类、浓度、温度、压力、流动速度以及钢中其他合金元素含量等因素有关。不锈钢能够不生锈、耐腐蚀, 所需要的最低铬含量: 美国、欧洲标准中规定为不小于 10.5% (质量分数); 日本工业标准规定一般不小于约 11% 。一般地说, 不锈钢的最低含碳量应为 $12\%\sim 13\%$, 耐酸钢的含铬量不应低于 17% 。

为了使不锈钢既具有良好的耐腐蚀性能, 又具有良好的力学和物理等其他性能, 根据不同要求, 钢中除添加较高含量的合金元素铬以外, 还匹配添加镍、钼、锰、氮等其他合金元素。这样, 不仅可以改变钝化膜的化学组成, 强化它在苛刻介质中的耐腐蚀能力, 而且使钢材获得足够的强度、塑性和韧性, 以及良好的工艺性能, 如可焊接性、加工成形性等。

不锈钢这一术语, 使用非常广泛, 其含义归纳起来, 大体有三种类型:

- ① 原义型——仅指在无污染的大气中能够“不生锈”的钢。
- ② 习惯型——指原义型含义的不锈钢和耐酸钢的统称 (或简称)。
- ③ 广义型——指习惯型含义的不锈钢和耐热不锈钢的泛称。

我国标准把不锈钢和耐酸钢总称为不锈钢,属于习惯型含义。按照国家标准 GB/T 20878—2007 的定义,不锈钢就是以不锈、耐蚀性为主要特性,且铬含量至少为 10.5%,碳含量最大不超过 1.2% 的钢。

我国标准将不锈钢同耐热钢分开,不予混淆,分别有各自的国家标准。此外,以铁为基的不锈钢和高镍耐蚀合金应予区别,凡以镍为基 ($\text{Ni} \geq 50\%$) 和 $\text{Ni} \geq 30\%$ 、 $\text{Fe} + \text{Ni}$ 总量 $\geq 50\%$ 的耐蚀合金依次称为镍基和铁镍基耐蚀合金。

1.2 不锈钢的分类

不锈钢有几百个钢种,性能各异,分类方法很多。

(1) 按组织分类 不锈钢的金相组织与化学成分和热处理状态密切相关,按加热到高温或由高温冷却到室温时有无相变和在室温时的主要金相组织来分类,有马氏体不锈钢、铁素体不锈钢、双相不锈钢和奥氏体不锈钢。

(2) 按钢中主要成分或钢中一些特殊元素分类 按钢中主要成分或钢中一些特殊元素,分为铬不锈钢、铬镍不锈钢、铬镍钼不锈钢、铬锰镍(氮)不锈钢、低碳不锈钢、超低碳不锈钢、高钼不锈钢、高纯不锈钢等。

(3) 按性能特点和用途分类 按性能特点和用途,分为耐硝酸不锈钢、耐硫酸不锈钢、耐点蚀不锈钢、耐应力腐蚀不锈钢、低温和超低温不锈钢、无磁不锈钢、高强度不锈钢、超塑性不锈钢、易切削不锈钢,以及一些专用不锈钢等。某些不锈钢可能同时具有上述多种使用特性。

(4) 按主要节约元素分类 按主要节约元素,分为节镍、无镍不锈钢,节铬不锈钢等。如 Cr-Mn-N 和 Cr-Mn-Ni-N 不锈钢(以锰、氮代镍),以硅、铝代铬的不锈钢等。

(5) 按不锈钢中含碳量及其他有害杂质元素含量分类 按不锈钢中含碳量及其他有害杂质元素含量,分为普通不锈钢、低碳不锈钢和超低碳耐热钢及高纯不锈钢等。

(6) 按耐腐蚀性能分类 按耐腐蚀性能,分为耐应力腐蚀不锈钢、耐点蚀不锈钢、耐磨蚀不锈钢等。

按照 GB/T 13304—1991《钢分类》以及国际上通用的分类方法是按钢的金相组织划分,分为五类,即铁素体不锈钢(ferritic grade stainless steel)、奥氏体不锈钢(austenitic grade stainless steel)、马氏体不锈钢(martensitic grade stainless steel)、奥氏体-铁素体双相不锈钢[austenitic-ferritic (duplex) grade stainless steel]、沉淀硬化不锈钢(precipitation hardening grade stainless steel)五大类。

1.3 不锈钢的耐蚀性

1.3.1 不锈钢的钝化

(1) 钝化现象 在金属电动势顺序中某些较活泼的金属放在某特定环境中,将会由原来的活泼状态变为不活泼状态。例如,铁在稀硝酸中腐蚀很快,在浓硝酸中则很缓

慢。这种耐蚀状态称为金属的钝化。在日常生活和工业上常常利用钝化现象达到保护金属防止腐蚀的目的。

纯铁在腐蚀介质中一般处于活化状态，是不耐蚀的。但它若在浓硝酸中就会处于钝化状态，此时铁的表面上生成一层很致密的具有尖晶石结构的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜，并和铁牢固结合，阳极腐蚀过程受到阻滞，腐蚀暂时停止。若不断把表面 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜破坏（例如用机械摩擦、加化学试剂溶解），铁的腐蚀将继续发生。要使铁达到钝化，溶液中必须有氧存在，才能在微阳极表面生成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜。这种薄膜的稳定性易被许多酸和离子所破坏，只有在强氧化剂（如浓硝酸）中才能维持稳定的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜。要提高钢的耐蚀性，必须提高这种钝化膜的稳定性，即形成比 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 更稳定的合金元素的复合氧化膜。

铬是提高钢钝化膜稳定性的必要元素。铁中加入铬量 $w(\text{Cr})$ 超过 $10\%\sim 12\%$ ，合金的钝化能力有显著提高；当铬的摩尔分数量 $x(\text{Cr})$ 每次达到 12.5% 、 25% 、 37.5% 时，合金在硝酸中的腐蚀速度都相应有一个突然的降低。研究表明，当钢中铬 $w(\text{Cr})$ 达到 10% 后，钝化膜中才富集了铬的氧化物。随钢中铬含量增高，钝化时间延长，表面钝化膜中的铬含量增高。在不锈钢中，这种富铬的复合氧化膜的厚度在 $1.0\sim 2.0\text{nm}$ ，并具有尖晶石结构，在许多介质中有很高的稳定性。从图 1-1 可见铬含量对钝化作用的影响。

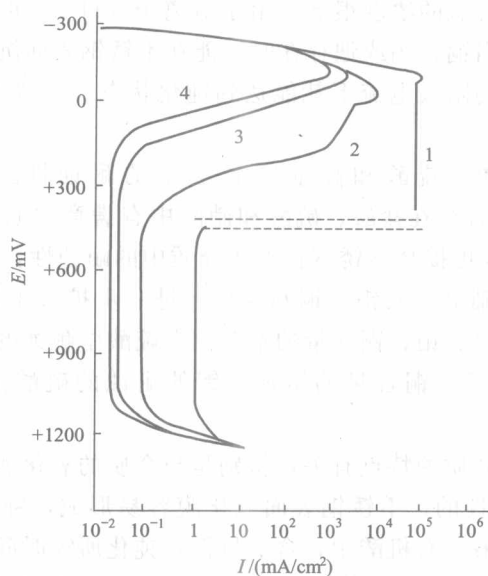


图 1-1 铁铬合金中铬含量对阳极极化曲线的影响 $[\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4)=10\%\text{溶液}]$

1— $w(\text{Cr})=2.8\%$ ；2— $w(\text{Cr})=9.5\%$ ；3— $w(\text{Cr})=14\%$ ；4— $w(\text{Cr})=18\%$

镍也能提高铁的耐蚀性，在非氧化性的硫酸中更为显著。当镍的摩尔分数 $x(\text{Ni})$ 为 12.5% 和 25% 时，耐蚀性明显提高，见图 1-2。镍加入铬不锈钢中，能提高其在硫酸、醋酸、草酸及中性盐（特别是硫酸盐）中的耐蚀性。

锰也能提高铬不锈钢在有机酸加醋酸、甲酸和乙醇酸中的耐蚀性，而且比镍更有效。

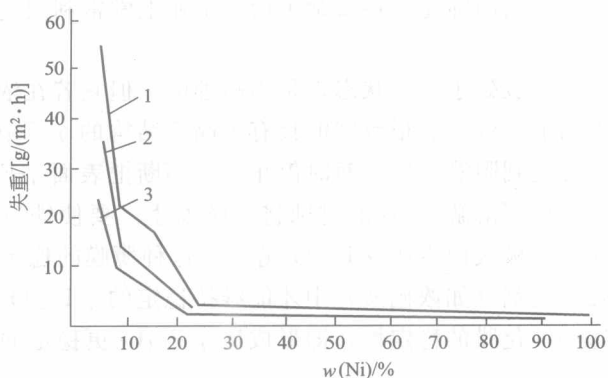


图 1-2 镍对铁镍合金在硫酸中 (60°C, 100h) 耐蚀性的影响

1— $\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4)=20\%$ ；2— $\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4)=10\%$ ；3— $\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4)=5\%$

钼能提高不锈钢钝化能力，扩大其钝化介质范围，如在热硫酸、稀盐酸、磷酸和有机酸中。含钼不锈钢中可以形成含钼的钝化膜，如 Cr18Ni8Mo 钢表面钝化膜的成分为 $\varphi(\text{Fe}_2\text{O}_3)=53\%$ 、 $\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_3)=32\%$ 、 $\varphi(\text{MoO}_3)=12\%$ 。这种含钼的钝化膜在许多强腐蚀介质中具有很高的稳定性。它还能防止氯离子对膜的破坏。

贵金属铂等只要少量加入不锈钢中就能有效地提高在硫酸及有机酸中的耐蚀性。在这些非氧化性酸中，溶解氧的浓度很低，由于氢离子 (H^+) 的去极化作用，不锈钢不容易达到自钝化状态。当铜、铂或钯存在时，能在不锈钢表面沉积下来，作为附加微阴极，促使不锈钢在很小的阳极电流下就能达到钝化状态。一般不锈钢中加入 $w(\text{Cu})=2\%\sim 3\%$ 的铜。

硅能提高钢在盐酸、硫酸和高浓度硝酸中的耐蚀性。含硅 $w(\text{Si})=14.5\%$ [$x(\text{Si})=25\%$] 的 Fe-Si 合金在盐酸、硫酸和硝酸中有满意的耐蚀性。在不锈钢中加入 $w=2\%\sim 4\%$ 的硅时，也可提高不锈钢在上述介质中的耐蚀性。

在 Cr18Ni9 钢的基础上加入钼、铜和镍后，进一步扩大了钢在硫酸中的耐蚀性的浓度和温度范围。不同镍、钼、铜含量的不锈钢在硫酸中耐蚀的浓度和温度范围，见图 1-3。随着不锈钢中镍、钼、铜含量的增加，钢的耐蚀的硫酸浓度和温度范围有显著扩大。

不锈钢的钝化还与介质的特点有关，特别是与介质的氧化能力有关。在氧化性介质如硝酸中， NO_3^- 是氧化性的，不锈钢表面氧化膜容易形成，钝化时间也短。在非氧化性介质，如稀硫酸、盐酸、有机酸中，含氧量低，钝化所需时间要延长。当介质中含氧量低到一定程度后，不锈钢就不能钝化。如在稀硫酸中，铬不锈钢的腐蚀速度甚至比碳钢还快。所以必须根据工作介质的特点来正确选择使用不锈钢耐蚀钢种。

对大气、水、水蒸气等弱腐蚀介质，只要固溶体中铬含量 $w(\text{Cr})$ 大于 $10\%\sim 12\%$ ，就保证不锈。

在氧化性酸如硝酸中，由于有足够的氧使不锈钢耐蚀钢在短期内达到钝化状态，但是酸中含有 H^+ 作为阴极去极化剂，故随 H^+ 浓度增加，钝化所需铬含量也要增加。只有这样，氧化膜中铬含量才能提高，含高铬的氧化膜在硝酸中才具有很好的稳定性。故 $w(\text{Cr})$ 必须高于 16% 的钢，才有较高的钝化能力。

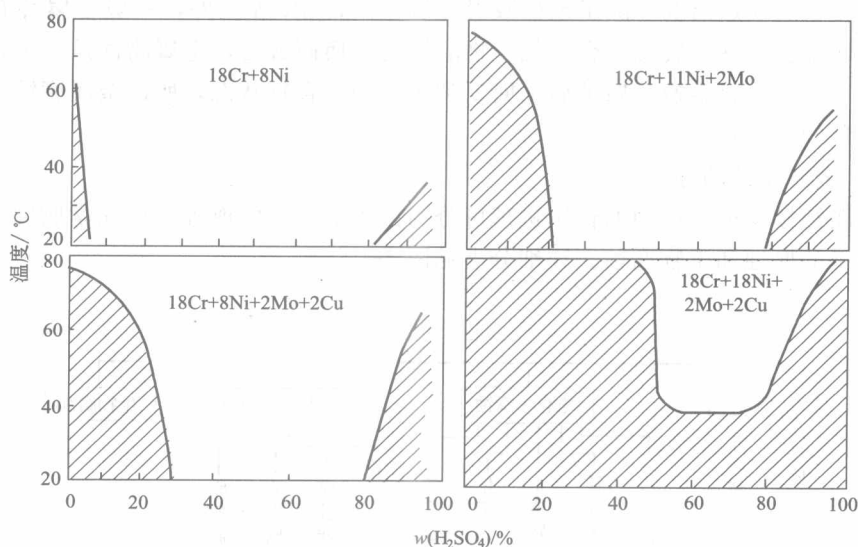


图 1-3 钼、铜、镍对 Cr18Ni9 钢钝化范围的影响 (斜线部分钢的腐蚀速度小于 0.1mm/a)

在稀硫酸等非氧化性酸中, 由于介质中溶有的氧量较低, 而 SO_4^{2-} 又不是氧化剂, H^+ 浓度又高, 一般的铬不锈钢和 Cr18Ni9 型不锈钢难以达到钝化状态, 因而是耐蚀的。若再提高铬含量, 非但耐蚀性不能提高, 有时甚至要降低。在这类介质中, 不锈钢需要加入提高钢的钝化能力的元素, 如镍、钼、铜等。盐酸也是一种非氧化性酸, 不锈钢耐蚀钢在其中也不耐蚀, 一般需采用 Ni-Mo 合金, 使合金表面生成稳定的 MoOCl_2 保护膜, 才能保持良好的钝化能力。

强有机酸中, 由于介质中氧含量低, 又有 H^+ 存在, 一般铬和铬镍不锈钢难以钝化, 必须向钢中加入钼、铜、锰等元素, 以提高不锈钢耐蚀钢的钝化能力。

(2) 钝化的途径

① 自钝化。这是指那些在空气中和很多种含氧的溶液中能自发钝化的金属。在空气中除铝以外, 能自发钝化的金属还有铬、钛、钽及不锈钢。

② 化学钝化。用化学方法使金属由活泼状态变为钝态。例如把金属放在一些强氧化剂 (如浓硝酸、重铬酸盐、铬酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、浓硫酸、氯酸盐、高锰酸盐等) 中处理, 可以生成保护性氧化膜。能引起金属钝化的物质叫钝化剂。上述强氧化剂都是钝化剂, 但非氧化剂也可以使某些金属钝化。例如盐酸可使钼、铜、铌钝化, 氢氟酸可使镁钝化, 氯离子也可使汞和银钝化。用化学方法使金属钝化已用于生产中。在尿素生产中, 为了使合成塔的钢材在钝态下工作, 生产过程中要不断通氧。由于硝酸可使不锈钢钝化, 不锈钢的问世, 就解决了硝酸生产设备的严重腐蚀问题。

③ 阳极钝化。用外加电流使金属阳极极化而获得钝态。例如, 把 18-8 型不锈钢浸在 30% 的硫酸中会强烈腐蚀。如果用直流电源对 18-8 型不锈钢通以阳极电流 (这时 18-8 型不锈钢与作为辅助电极的铂片组成电解池, 18-8 型不锈钢为阳极, 铂片为阴极), 则不锈钢在 30% 硫酸溶液中将保持稳定。

1.3.2 金属的腐蚀

金属与周围环境介质之间发生化学或电化学作用而引起的变质和破坏称为金属腐

蚀。从热力学的观点出发，除了极少数贵金属（Au、Pt 等）外，一般金属都有在环境介质中由元素状态逐渐转变为金属化合物的倾向。换言之，金属腐蚀是一个自发破坏过程。由于金属和合金遭受腐蚀后又回复到矿石的化合物状态，所以金属腐蚀也可以说是冶炼过程的逆过程。

1.3.2.1 金属腐蚀的分类

金属腐蚀按腐蚀过程中的作用机理可分为四大类：化学腐蚀、电化学腐蚀、在机械因素作用下的腐蚀和生物腐蚀。详细分类见图 1-4。

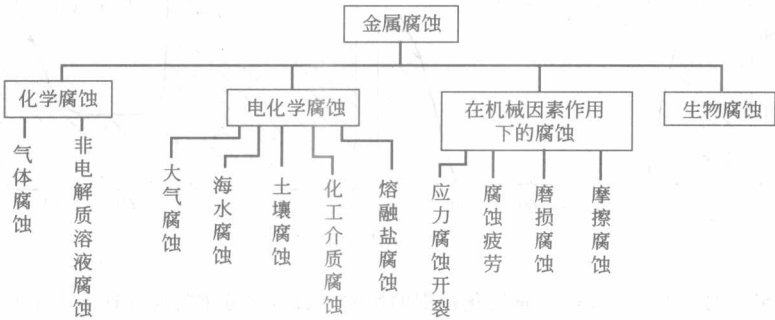


图 1-4 金属腐蚀分类

1.3.2.2 金属腐蚀的破坏形式

按照金属腐蚀的破坏形式，可将腐蚀分为两大类：全面腐蚀和局部腐蚀。全面腐蚀指遍布金属结构整个表面上和连成一片的腐蚀破坏。局部腐蚀仅仅发生在受腐蚀介质作用的金属表面上的个别地方，而其他大部地方基本不腐蚀。全面腐蚀与各种局部腐蚀破坏形式见图 1-5。

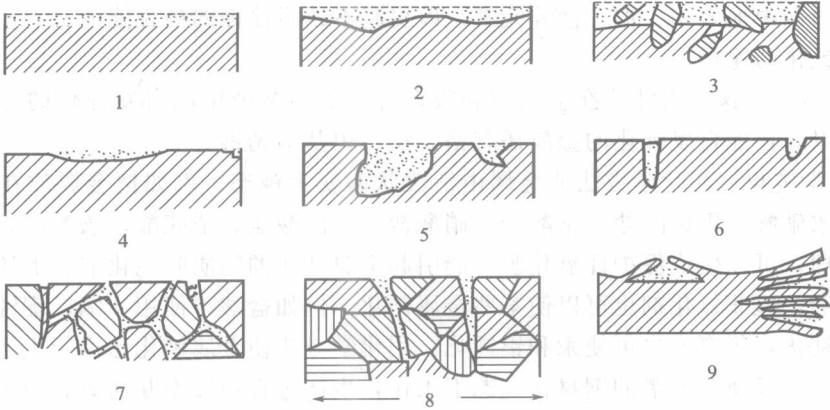


图 1-5 金属腐蚀的破坏形式

1—均匀腐蚀；2—不均匀腐蚀；3—选择性腐蚀；4—斑状腐蚀；5—溃疡腐蚀；
6—点腐蚀；7—晶间腐蚀；8—穿晶腐蚀；9—表层下腐蚀

全面腐蚀又有均匀腐蚀与不均匀腐蚀之分。均匀腐蚀是腐蚀作用均匀地发生在整个金属表面上，金属表面上各部分的腐蚀速度基本相同。例如钢材在大气中的锈蚀和银的变色、金属的高温氧化等都属于这一类腐蚀。均匀腐蚀的危险性最小，设计金属结构时

也较易控制。因为知道了某种材料在给定介质中的均匀腐蚀速度就可以算出相应的使用年限和该材料的设计安全系数。

均匀腐蚀有时又叫总腐蚀、全面腐蚀、一般腐蚀。均匀腐蚀发生过程中,进行金属溶解反应和物质还原反应的区域(阳极区和阴极区)都是非常微小的,甚至是超显微级的(例如不同原子之间构成的阴、阳极),阴、阳极区域的位置是不固定的,是在腐蚀过程中随机变化的,结果腐蚀分布相对均匀。

在实际工作中,其耐蚀性常常是指耐均匀腐蚀的能力,同一种合金在不同介质中有不同的耐蚀性。耐蚀性的标准是人为确定的,目前多采用10级标准,见表1-1。耐均匀腐蚀的材料不一定真正耐蚀,在实际生活中更多的是不均匀腐蚀和局部腐蚀。局部腐蚀常导致设备、部件的突然破坏,其危害性大于均匀腐蚀。

表 1-1 合金耐蚀性的 10 级标准

耐蚀性类别	腐蚀率/(mm/a)	等级	耐蚀性类别	腐蚀率/(mm/a)	等级
完全耐蚀	<0.001	1	高耐蚀	0.10~0.50	6
				0.50~1.0	7
很耐蚀	0.001~0.005	2	欠耐蚀	1.0~5.0	8
	0.005~0.01	3		5.0~10.0	9
耐蚀	0.01~0.05	4	不耐蚀	>10.0	10
	0.05~0.10	5			

在实际工作中,不均匀腐蚀虽然同样发生在整个金属表面上,但各部分的腐蚀速度相差甚大。不均匀腐蚀又可分为:

① 斑状腐蚀。腐蚀像斑点一样分布于金属表面上,所占面积较大,但不很深。

② 溃疡腐蚀(脓疮腐蚀)。在有限的金属表面积上集中了又深又大的损坏部分。

以上两种腐蚀形态开始发生在涂料保护有缺陷或被机械损坏的金属表面较小区域。随着时间的延长,腐蚀破坏大面积扩展,最终连成一片,形成不均匀腐蚀。

1.3.2.3 局部腐蚀

(1) 电偶腐蚀 电位序或电化学活性系列,标准氢的活性被定为0,其他材料都与氢对比,判定是活性(负电位的金属)或钝性(正电位的金属)。具有不同电极电位的两种或两种以上金属(或同一金属的各个部位)在电解质溶液中接触时,各自的腐蚀速度可以发生很大的变化。由于腐蚀电位不同,在这些异金属间有电偶电流流动。通常,电位较低的金属溶解速度增大,造成接触处的局部腐蚀,而电位较正的金属溶解速度反而减小。这就是电偶腐蚀,亦称接触腐蚀或双金属腐蚀。它实质上是两种或两种以上不同的电极构成腐蚀电池的腐蚀。当倾向于腐蚀的金属与具有较正电位的金属接触时,由于阳极在阴极去极化电流作用下发生了钝化,从而改变了电池两极的极性。原来的阳极腐蚀速度反而下降。例如将黄铜零件接到一个镀锌的钢管上,则在连接面附近的镀锌层变成阳极而被腐蚀,接着钢管也逐渐被破坏,而黄铜却作为阴极受到保护。

在电解液中,与接触钝性金属的较活性金属(阳极)首先腐蚀。如果活性金属的面积小于其接触的材料,腐蚀率是非常高的,碳钢螺栓或铆钉与不锈钢板接触的情况就是这样。碳钢螺栓会加速腐蚀。合理的设计或电绝缘都可避免电偶腐蚀。

(2) 点蚀 点蚀又称孔蚀,是最常见的局部腐蚀形式之一。点蚀是局限于金属表面

个别小点的腐蚀形态。从外表看，在整个暴露于腐蚀介质中的表面上仅有零星星的一些腐蚀小孔（蚀坑），而表面的其余绝大部分不腐蚀或腐蚀很轻微。蚀孔有大有小，多数情况下为小孔。一般地说，蚀孔的直径等于或小于它的深度，只有几十微米。它在金属表面的分布，有些较分散，有些较密集。蚀孔口多数有腐蚀产物覆盖，少数呈开放式。点蚀的破坏性和隐患性甚大。发生点蚀时虽然金属的失重不大，但由于阳极面积非常小，阳极上流过的腐蚀电流密度很大，造成很高的金属溶解速度，严重时可使金属设备穿孔破坏。点蚀还会使晶间腐蚀、剥蚀、应力腐蚀开裂和腐蚀疲劳等加剧，在很多情况下是这些局部腐蚀的起源。

不锈钢的点蚀是在不锈钢表面上局部形成的具有一定深度的小孔或锈斑。由于点蚀常常被锈层、腐蚀产物等覆盖，因而难以发现。在金相显微镜下观察点蚀，其断面有多种形貌。如图 1-6 所示。

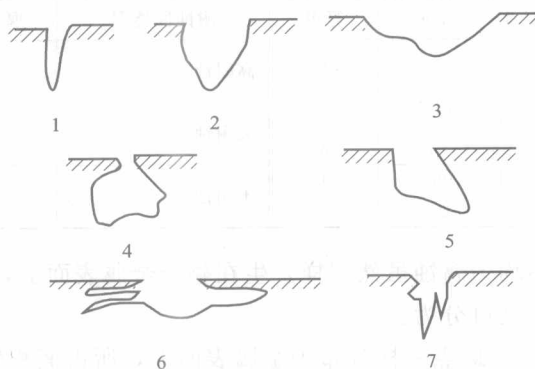


图 1-6 常见不锈钢点蚀断面形貌示意图

1—窄而深的孔坑；2—长圆形孔坑；3—碟形孔坑；4—闭口孔坑；5—切向孔坑；6,7—不定形孔坑

点蚀一般系在特定腐蚀介质中，特别是在含有 Cl^- （包括 Br^- 、 I^- ）离子的介质中产生。使不锈钢产生点蚀的常见介质有：大气、水及水蒸气、海水、漂白液、各种有机和无机氯化物等。

点蚀可在室温下出现并随腐蚀介质温度升高而更易产生并更趋严重。一般认为，不锈钢的点蚀是在金属表面非金属夹杂物、析出相、晶界、位错露头缺陷处，由于钝化膜较脆弱，在特定腐蚀介质作用下，钝化膜修复能力差而造成的破坏。点蚀的出现包括成核和扩展两个阶段。

Cl^- 半径很小，可穿透不够致密的氧化膜而与钢起作用，生成可溶性的腐蚀产物，而在钢表面的局部造成点蚀。含钼不锈钢能抗点蚀。

防止不锈钢点蚀的措施：提高不锈钢的纯度并降低不锈钢的不均匀性，选择钝化和再钝化能力强的材料是防止不锈钢点蚀的有力措施。

（3）缝隙腐蚀 不锈钢表面上若存在金属和非金属夹杂物，例如金属微粒、砂粒、灰尘、脏物、海生物，或者由于结构上的原因，例如铆接、螺栓连接、垫片（圈）、管与管板胀接、与非金属接触等，均可形成缝隙。在腐蚀介质作用下，缝隙内出现腐蚀，就是缝隙腐蚀。