

70—16

国外机械技术参考资料

不銹鋼腐蝕譯文专集

第 17 期

(总 21 期)

第一机械工业部机械科学研究院

1964年10月

目 录

一、在不銹鋼应用方面的經驗与进展 (德文)	(1)
二、奥氏体鉻—鎳鋼的点腐蝕 (德文)	(11)
三、黑色金属的大气腐蝕机理 (英文)	(21)
四、用电位測量法研究应力腐蝕开裂 (英文)	(28)
五、不銹鋼的应力腐蝕 (日文)	(41)
六、不銹鋼的点蝕 (日文)	(45)

在不銹鋼应用方面的經驗与进展

I. 克腊斯, H. 格雷芬

用在化学設備制造中的鉄基合金的使用, 很早以来就都清楚了。由于在不銹鋼的化学稳定性方面已无太大进展可以期待, 目前多注意研究不銹鋼的特殊使用范围、工艺性的改善, 例如可焊接性和可加工性、热强度、冷韌性、硬度以及冶炼特性等。

本文报导了在这方面的进展以及一些新型材料的使用經驗。

不銹和耐酸鋼

不銹和耐酸鋼在化学工业中占有特殊的位置, 它是在化学設備制造中应用最广泛的材料之一。这种鋼的两大类(鉻鋼和奥氏体鉻鎳鋼)的化学成分和特性, 包含在鋼鉄材料标准400之中。于1960年3月的第三版中, 考虑到了近年来在合金結構对材料抗蝕性的影响方面所取得的經驗。

有关这方面的問題, 可以在R. Oppenheim[1]和S. Plankensteiner[2]的論文中找到。因此本文在这方面不作詳細叙述。本文报导一些有趣而又在不銹鋼的一般特性中較难遇到的腐蝕情况。因而对化工設備的制造者都很有意义。

含鉻13%的鉄素体鉻鋼具有空气硬化趋势, 这对焊接是不利的。为此, 在美国发展了一种含鋁的鉻鋼(含鉻13%), 特别是应用在石油設備上, 借以减小空气硬化趋势。近几年来, 德国也出产了这种鋼, 在鋼鉄材料表中的材料号为4002, 其化学成分約为: <0.08% 碳、~13% 鉻、~0.2% 鋁。这种鋼对化学工业有一定的用途, 因为一方面它在焊接之后不一定要求热处理以消除硬化, 这对要求抗腐蝕性不很高的大型构件优点很明显, 另一方面它比含鉻17%的鋼的机械工艺性好。

研究由这种材料制成的箱体的漏气情况得知, 在未經退火的焊縫过渡区很容易出現局部腐蝕。該过渡区是由于热影响而形成的硬化結構(馬氏体和中間組織), 即使添加鋁也不能完全消除它。

如图1a、1b和2a、2b所示, 随焊接溫度和焊条种类(奥氏体或鉄素体)的不同, 或者紧靠焊縫, 或者距焊縫一个小距离处出現腐蝕空穴。从金相組織图可以看出, 腐蝕的一部分发生在晶間(图3a和3b), 所以整个看来, 这种腐蝕現象与鉄素体鉻鋼的晶間腐蝕有密切关系。与奥氏体鉻鎳鋼不同, 这里的晶間腐蝕是当由較高溫度(900°C以上)比較快地冷却时出現的, 因而估計是由于碳化物析出而引起的。研究晶間腐蝕鉻鋼中分离出的析出物的伦琴射綫显微鏡結構分析确認, 其中主要是特殊碳化物 $Cr_{23}C_6$ 。可以很好地用来解释奥氏体鉻鎳鋼晶間腐蝕現象的所謂貧鉻理論(鉻量貧乏), 基本上也可以用在鉻度影响的明显差別。过去在研究鉻准确地解释含鉻量13%的含鋁鉻鎳

勻碳化物, 使晶体边缘区的含
析出的速度快, 所以导致了溫
各量17%或更高的鋼进行的。
特别是牽涉到鋁的影响。鋁对

整个腐蚀过程有特殊的作用，在与不含铝的相同成份的钢进行对比试验时发现，在无铝铬钢的焊缝附近没有如此大的腐蚀倾向。下面将指出，如何寻找影响反应机构的过程。观察铁-铬-碳三元相图〔4〕，首先可以发现，在850°C、1000°C和1150°C各作一条水平线，这时的钢为含铬10—15%的二相区，其中铁素体与奥氏体处于平衡状态。另外还可以发现，处于平衡状态的铁铬固溶体 ($\alpha+\gamma$) 的成分很不一样， γ 固溶体中的含碳量多，而 α 固溶体中的含铬量多。在1150°C时钢中含碳约0.1%，含铬13%，这时在 α 固溶体中含铬约15.5%，含碳约0.01%，而 γ 固溶体含铬约11%、含碳约0.2%。在对13%的铬钢进行焊接时，还很难全面地看出 $\alpha+\gamma$

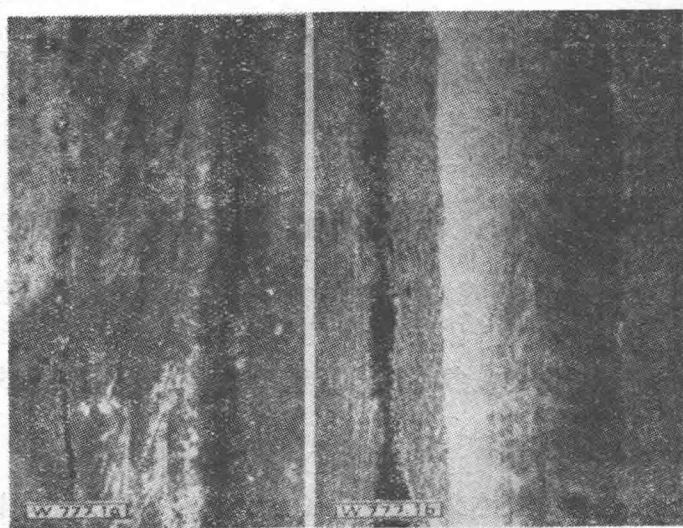


图1. 13%的铬钢+铝，在焊接过渡区有局部腐蚀

a) 焊半呈奥氏体

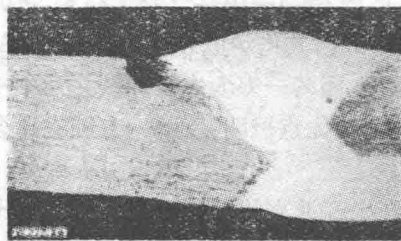


图2a. 图1a的横截面

b) 焊半呈铁素体

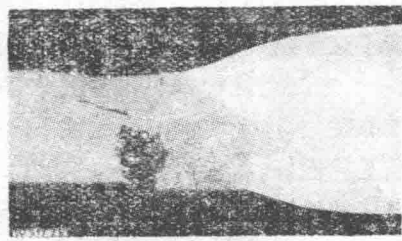


图2b图1b的横截面

相区中两相成分区别的程度如何。估计还需要进行较长时间的退火。肯定在奥氏体中会有较高的碳量，因为碳在铁素体中的扩散速度很快。因而在接着出现的冷却过程中，碳将从过饱和的奥氏体向着铁素体移动，这种现象在钢于中间阶段的上部范围内相变时也会出现〔5〕。铝在这些过程中的影响只能大致估计。铝可以使 γ -相区缩小，并从而使平衡向着有利于铁素体的方向移动，亦即减少相变和硬化。从这一事实出发可以得出结论，少量铝添加剂可以使13%铬钢的 $\alpha+\gamma$ 相区的 γ 固溶体部分减少，同时使平衡状态奥氏体部分的含铬量降低和含碳量增高。因而在冷却时， γ 固溶体中含碳量强烈的过饱和，当转化为中间阶段时，产生很强的析出碳化物的趋势。碳化物中含铬越多，这一金相组织的腐蚀可能性越大。这里也报导了一些有关17%铬钢晶间腐蚀引起的有趣的损坏情况，因为通过它可以得到一些普遍规律。这些规律涉及到利用碳化剂使碳稳定的问题。对奥氏体不锈钢来说，为了脱去碳的联接通常多用钛和

鈦 / 鈮, 而对鉄素体鉻鋼則一般只采用鈦。重要的是在确定鈦的含量时要考虑到鉻不銹鋼中的含氮量, 因为鈦与氮的亲合力很强, 所鈦一部分鈦不能与碳作用, 而是与氮优先发生作用, 因而有时会降低稳定性, 并从而造成高的晶間腐蝕可能性。鈦的最低含量为 $5 \times \% (C + 2N)$ 。图 4 举例表明了由于晶間腐蝕而使 17% 鉻鋼水管的未退火焊縫过渡区漏水的腐蝕情况。材料的化学成分为:

(%) 0.08C, 0.02N₂, 0.23Ti;

按照上述公式进行检查可以看出, 这样的含鈦量是不稳定的。表 1 列出了用电解分离的两种 17% 鉻鋼焊縫过渡区析出物的伦琴射綫显微結構检查結果。随着由于缺鈦而造成的不稳定性, Cr₂₃C₆ 的含量急剧增多。由于含鉻量很高的碳化物的析出, 将导致晶界区缺鉻, 从而使金属容易产生晶間腐蝕。

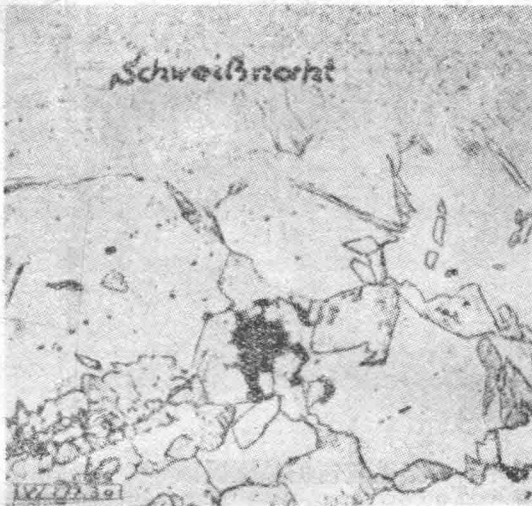


图3a 图2a的金相組織

用鈮来使碳稳定, 在奥氏体鋼上采用甚多, 而对鉻不銹鋼也有使鑄造和加工容易的优点。因而也曾嘗試在17% 鉻鋼中加鈮作稳定剂。但結果說明, 以鈮作稳定剂不能保証不出現晶間腐蝕。在热交換管上进行水压試驗已发现在焊縫过渡区漏水。

图 5 表示用奥氏体焊条焊接以鈮为稳定剂的17% 鉻鋼管 (普通自来水管) 的腐蝕試驗結果。由图中可以看出明显的晶間腐蝕。在含氮量为0.02—0.03% 的情况下, 从化学分析結果 [0.08% C, 0.94% Nb] 来看, 該鋼只是輕微的不稳定。增加鈮 (Nb) 的含量 (达含碳量的16倍), 同样也出現晶間腐蝕。因而可以認為, 焊縫过渡区 (特别是用奥氏体焊条时) 的腐蝕原因与鈮在鋼中的特性有关。出現晶間腐蝕的先决条件是当从焊接溫度冷却下来时有碳化鉻析出来; 这就决定了在固溶体中溶解的碳量, 而該碳量在另一方面又与高溫下碳化鈦或碳化鈮的溶解度有关。因而估計碳化鈮在焊接过渡区的高溫下具有比碳化鈦高的溶解度, 或碳化鈮的溶解速度高。由于焊接时加热時間很短, 所以这种差别一定会有影响。因为在鉄素体不銹鋼方面还没有足够的研究資料, 故目前只能說, 利用鈮作稳定剂还有一定困难, 因而

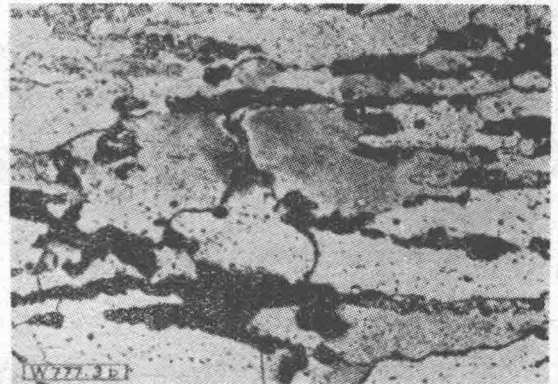


图3b 图2b的金相組織

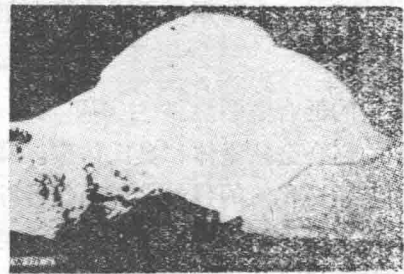


图4 含17%鉻的不稳定鉻鋼 (由于含鈦量不足) 焊縫过渡区的晶間腐蝕

推荐作为铬不锈钢的稳定剂。

表1. 含17%铬的钛稳定化的铬钢中析出物的伦琴射线显微结构分析结果（在焊缝过渡区的析出物）单位为%

成分	碳化钛+氮化钛	$Cr_{23}C_6$	Fe_2Ti
0.08C 0.02N ₂ 0.23Ti	17-30	63-77	6-12
0.08C 0.01N ₂ 0.43Ti	64-70	15-26	10-15

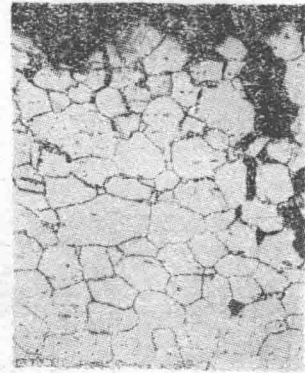
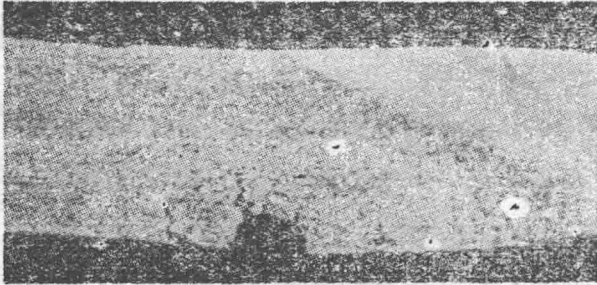


图5 17%铬钢（以铌为稳定剂）自来水管焊缝过渡区的晶间腐蚀
耐热和耐蚀钢

除了通用的低合金耐热钢（主要用锅炉制造中）之外，近年来特别是在化学高压技术中逐渐采用更多的高合金铁素体和奥氏体钢。高的含铬量可以改善高压氢的稳定性和提高抗化学腐蚀性，如抵抗硫化氢的侵蚀，以及改善材料的抗氧化能力。可以通过加入钼、钨和钒来提高耐热性。对奥氏体钢来说，希望能有稳定的奥氏体组织，因而在含铬16%的钢中，至少要加入12%的镍。也可以通过加入钼、钒、钨、铌和氮来提高这种钢的耐热性。铌不仅可以使碳稳定，而且还能改善材料的耐热性。相对于铁素体耐热钢（含铬量较高）来说，奥氏体耐热钢的优点是在550°C以上的抗腐蚀性和耐热性较好。

表2列出了一些铁素体耐热钢和奥氏体耐热钢的化学成分。从表中可以看出，铁素体钢的含铬量限制在12%以下，因为超过这个含量将引起所谓“475°-脆化”。这种脆化乃指铬钢在400-530°C之间受载后在室温的脆性状态。这种脆性状态可以通过20°C时材料的冲击韧性下降来证实。E. Baerlecken和H. Fabritins [6]指出，假定载荷作用周期为100,000小时，为了避免脆化，含铬量不得超过12.8%。这种钢一般是在调质状态下使用，因此为了使调质深透，应在材料中加入一些镍，特别是对截面较大的材料。淬火是在1000-1050°C时投入油或空气中。

含铬12%的耐热钢，随着长时间的高温加负荷，其抗蚀性一般说来会有某些降低。这显然与金相组织的变化有关，也可能是由于碳化物的析出。为了检查结构的稳定性，Baerlecken

在煮沸的浓硝酸中进行試驗，找出了抗蝕性与加热時間和加热溫度的关系。煮沸時間約为32小时。图10示出，随着加热時間的增长，材料損失增大，而溫度越低損失的越多。随着溫度的降低，曲線的最高点移向更长的加热時間。在500°C时，加热10,000小时还未达到最高点。其原因可归結为，开始时形成的含鉄量很多的碳化物中，在加热过程中逐漸增加了构成特殊碳化物的元素的含量，特别是鉻。从而降低了周围的含鉻量，造成了抗蝕性的降低。随着加热時間繼續加长，由于鉻的扩散作用造成浓度的均衡，从而使抗蝕性又有些增高。

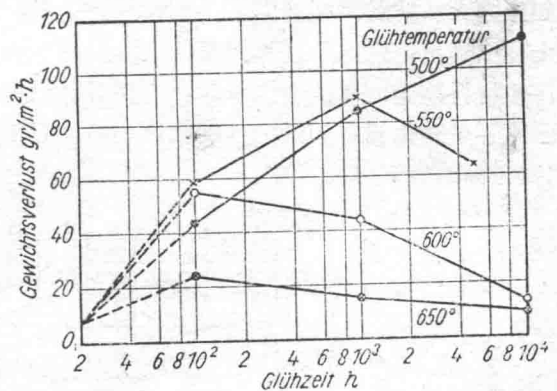
表2 一些耐热不銹鋼的化学成分

形式	材料代号 (按照 DIN 17006)	No	化学成分 (%)							
			C	Cr	Mo	Ni	V	W	Nb	其它
鉄素体	X20CrMo121	4921	0.17	11.5	1.0	0.2	—	—	—	—
	X20CrMoV121	4933	0.20	11.5	1.0	0.4	0.3	—	—	—
	X20CrMoWV121	4935	0.20	11.5	1.0	0.4	0.3	0.5	—	—
奧氏体	X8CrNiNb1613	4961	0.06	16.0	—	13.0	—	—	—	—
	X8CrNiMoNb1616	4981	0.06	16.5	1.8	16.5	—	—	>10x%C	—
	X8CrNiMoVNb1613	4988	0.06	16.5	1.3	13.0	0.7	—	—	0.1N ₂
	X8CrNiMoBNb1616	4986	0.06	16.5	1.8	16.5	—	—	—	0.05B

鉻耐热鋼比奧氏体鋼[7]对应力腐蝕开裂的敏感程度小得多。實驗室研究結果指出，在很高的机械和化学应力下，氯化鎂溶液，氯化鈉溶液和扩散进去的氢可以引起材料的损坏[8、9、10]。总的說来，含12%鉻的耐热鋼不容易被腐蝕。

奧氏体耐热鋼的腐蝕状态，除了由于氯化物和氢氧化鈉溶液而引起的穿晶应力腐蝕开裂之外[11、12、13]，还有一些与高溫持久应力有关的典型特点。下面以X8CrNiMoVNb1613为例加以說明。当将这种冷硬化的鋼制成管状用于化学高压合成时，在比較短的工作時間內即出現晶間裂紋。管子从外部用热气加热至500-550°C。损坏的情况非常象应力裂紋腐蝕。可以設想，一种特殊的結構状态使裂紋沿着晶界出現。

用含硫酸的硫酸銅溶液检查材料的抗晶間腐蝕能力(史特勞斯試驗)发现，损坏了具有强烈的晶粒分散趋势。由于材料在原始(供貨)状态并不存在这种腐蝕傾向，所以可以認為是由工作溫度影响的。通过加热試驗可以确定，晶間腐蝕与加热時間和加热溫度有关，图12則表示了容易出現晶間腐蝕的区域。由图中可以看出，按照一般規律稳定而且經過热处理的奧氏体鋼(含鉻量为10x%C)在高溫持久載荷作用下，失去了抗晶間腐蝕的稳定性，即鋼的稳定化只是在短時間的热作用下才有效，如



[W 777.10]

图10. X20CrMoWV121鋼高溫持久試驗的抗蝕性。溶液：煮沸浓硝酸

对于焊接时的热。图13是在晚些时候由 H. J. Wiester 和 G. Pier [4] 进行试验得出的结果，试验是在含硫酸铜的沸腾硫酸溶液中进行的。图中表示了三种奥氏体耐热钢的晶粒分散状态。易蚀区的大小与加热温度关系很大，温度增高，则易蚀区扩大。对于含钒钢来说，也研究了在750°C时出现的硬化。对前两种钢来说，随着退火温度的增高，易蚀区的上限扩大了，而对含钼、钒和氮的¹⁶/₁₃铬镍钢来说，易蚀区的下限也向着低温方向扩大。K. Bungardt和G. Lenartz [15] 以及 H. J. Wiester, H. J. Schuller和P. Schwab [16] 报导了钒稳定的奥氏体钢中导致晶间腐蚀的析出物。从而可以提出一般腐蚀过程的机构。

当温度超过900°C以上时，碳化钒的溶解度快速提高，因而随着淬火温度的提高，有更多的碳溶解在固溶体中。在接着进行的低温退火时，碳以碳化钒或碳化铬的形式析出来。温度越低，析出来的碳化铬(Cr₂₃C₆)越多。

虽然这个过程不处于平衡状态，但是这个过程的出现，一方面是由于钒原子的直径大，使钒比铬的扩散速度低，另一方面由于碳化物中铬的浓度比钒的浓度要小的多。例如，铬的含量仅为碳化钒中碳的4倍，而钒则为碳的100倍以上，由于晶界有碳化铬Cr₂₃C₆析出，使晶粒边缘区的含铬量降低，因而容易腐蚀。这种情况，只有当铬的扩散速度（与温度有关）如此之大，使贫铬区能立即得到铬的补充时，才能得到改善。这种条件大概在750-800°C以上可以满足，在这个区域内碳化钒的形成加快，而碳化铬的溶解度增大。值得注意的是在考虑使材料稳定所需的含钒量时，要同时考虑到含氮量，因为钒与氮的亲合力大，所以首先析出的不是碳化钒，而是氮化钒。这一规律对16/13铬镍钼钒钢特别重要，因为这种钢含有约0.1%的氮（见表2）。

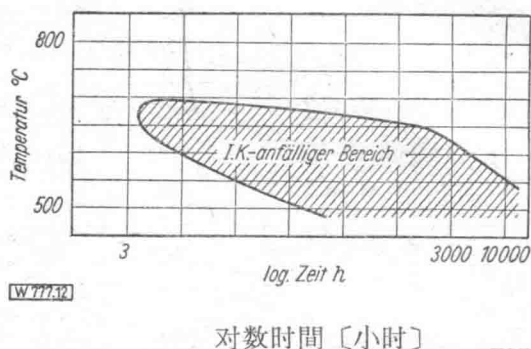


图12· 在温度作用下晶间腐蚀区

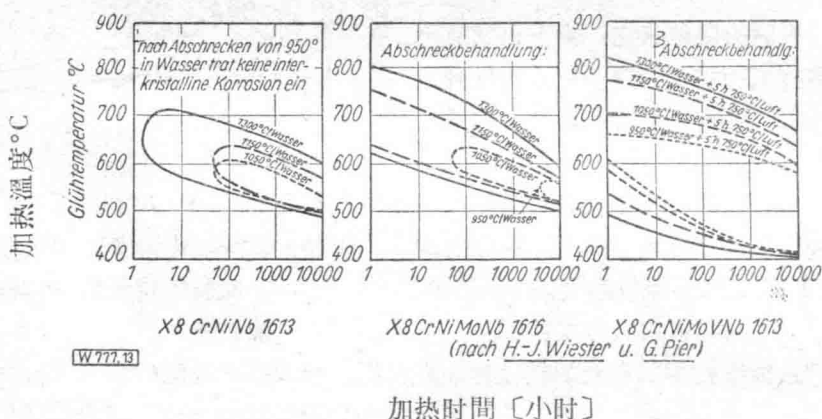


图13. 奥氏体耐热钢的晶粒分散状态

1. 950°C水淬后不出现晶间腐蚀
2. 淬火处理
3. 淬火处理

假如不考虑含氮量，則将使易蝕区加寬，向高溫方向扩大。

图 14 表示在持久溫度作用下出現的組織变化；奧氏体鋼受到了晶間腐蝕。利用沸騰 $MgCl_2$ -溶液检查这些材料（这是一种常用于检查穿晶粒应力裂紋腐蝕的溶液），則除了出現应力裂紋外，还发现有很多晶間裂紋（图15）。上述这种在具有附加焊接压力的高压管上出現的损坏情况，是由于含硫酸热气冷凝液引起的晶間裂紋，或者至少对它起加速作用。图 16 表示两个 X8CrNiMoVNb1613 弓形夹紧器在 $100^{\circ}C$ 的上述这种热冷凝液中遭受晶間腐蝕的情况。在很短時間之后即沿晶界出現裂紋。图 17 表示相同材料試件在純稀硫酸中和在热气冷凝液中的腐蝕寿命。

从图中可以看出，在单对数坐标系中，寿命（至試件破坏所需的时间）与所加拉应力（以抗拉强度的百分数表示）成直綫关系，即两者之間为指数函数关系。寿命与溫度的关系及寿命与浓度的关系在双对数坐标系中为一条直綫（图18a和18b）。晶間腐蝕是在硫酸中产生晶間腐蝕裂紋的原因，按照奧氏体鋼的热处理不同，可以得到不同的直綫，从而引起腐蝕寿命的改变。結果使寿命曲綫平行地移动。

这种腐蝕显然是应力裂紋腐蝕的一种特殊形式，但其腐蝕机构尚未精确地得知。从到目前为止所进行的試驗中可以判断，通过外界电压，可以使晶間腐蝕材料晶粒边界的活化电位向着鈍性电位方向移动。在这之后才出現含硫酸盐的稀硫酸对晶界的侵蝕。

能够引起晶間腐蝕的晶間析出物不仅影响腐蝕特性，而且与其它析出物联合起来可以对寿命起不利的影響。

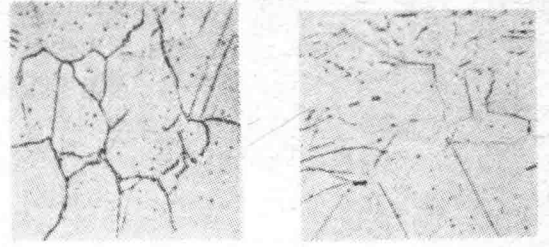


图 14. 在工作之后 X8CrNiMoVNb1613 鋼的組織（放大400倍）

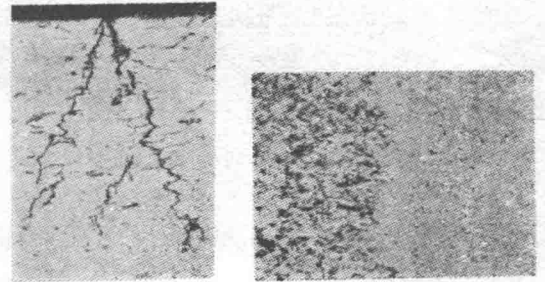


图 15. 应力裂紋腐蝕

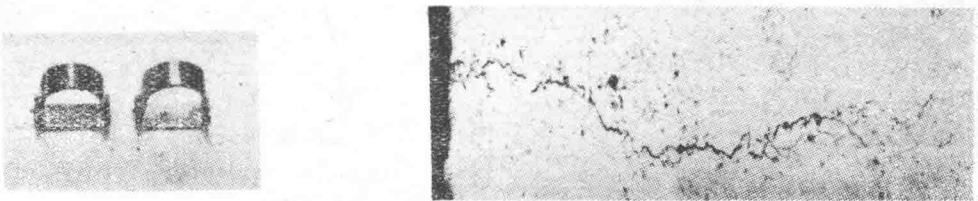
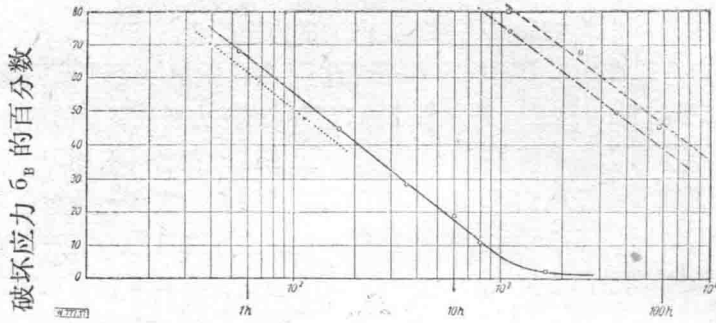


图 16. 晶間应力裂紋腐蝕

在析出物出現的同时，材料的蠕变速度降低和可变形性下降。从而造成抗切变强度的降低，这对局部过载区（例如未退火焊缝）特別重要。可以将焊缝的过渡区看作是高溫退火区因而在以后經受高溫持久載荷时，将大量地出現析出物。从而可以解释在某些酸溶液中出現的焊缝边缘腐蝕現象。

为了避免在焊缝过渡区出現裂紋，或者为了消除晶間腐蝕，建議在进行消除应力退火的同时，进行 $850^{\circ}-900^{\circ}C$ 数小时的穩定退火，使已經溶解了的碳預先以无害的形式析出来。



到破坏为止的寿命 [分]
 图17 奥氏体鋼的晶間应力裂紋腐蝕
 腐蝕寿命試驗

材料: X8CrNiMoVNb1613

化学成分 (%): C 0.08, Si 0.54, Mn 1.46, Cr 16.75,
 Ni 12.67, Mo 1.41, V 0.75, Nb/Ta 0.74, N₂ 0.123

状态1: 冷硬化+5小时/750°C退火+22000小时

500°C、500大气压。\$\sigma_B=71.5\$。\$\sigma_{0.2}=40.0\$。

状态2: 与状态1同+5小时/830°C退火。

\$\sigma_B=65.5\$。\$\sigma_{0.2}=42.0\$

状态3: 与状态2同+1000小时/550°C退火。

\$\sigma_B=68.6\$。\$\sigma_{0.2}=41.2\$。

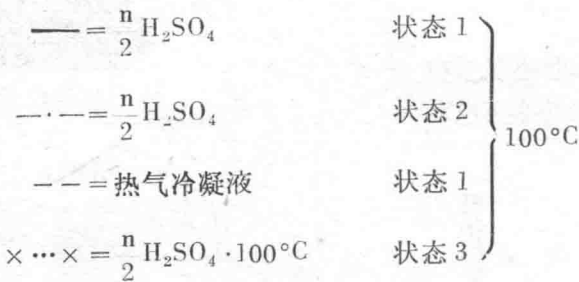


图18a. 寿命与温度的关系

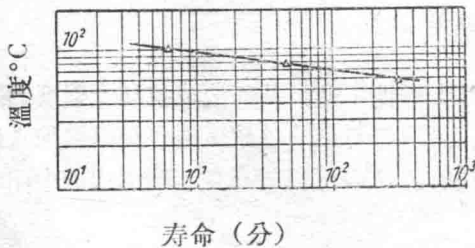
材料: X8CrNiMoVNb1613

原始状态: 冷硬化+5小时/750°C

工作条件: 22000小时、500°C

試驗載荷: 49公斤/毫米²

試驗溶液: $\frac{n}{2} H_2SO_4$ (n=克分子浓度)



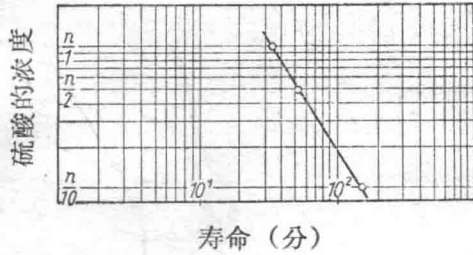


图18b. 腐蝕剂浓度的影响

材料: X8CrNiMoVNb1613

原始状态: 冷硬化+5小时/750°C

工作条件: 22000小时、500°C

試驗載荷: 49公斤/毫米²

試驗溶液: 硫酸 ($1n; \frac{1}{2}n; \frac{1}{10}n$)

溫度: 100°C

奥氏体铬锰镍-钢

为了对这种鋼的腐蝕性能,特别是应力裂紋腐蝕与晶粒分散倾向有所了解,进行了一系列的試驗,結果列于表7。試件上皆加有相当于最低延伸极限的載荷。从破坏時間(寿命)可以看出,在含氮溶液中对应力裂紋腐蝕很敏感。从图23可以看出,一部分裂紋沿着晶界,一部分裂紋穿过晶粒。即使在含H₂S的酸溶液中,所有試件在短時間(33-110小时)之后都由于穿晶裂紋而致坏(图23)。

在这种鋼上发现的对H₂S溶液的敏感性,经过比較試驗証明,也适用于其它所有高錳奥氏体鋼。

表7. 铬錳鋼的腐蝕寿命試驗

材 料	試 驗 溶 液	σ_3 公斤/毫米 ²	寿命 (至破裂)
Remanit 1860M	42%沸騰MgCl ₂	30	0.5小时
Remanit 1860M	CH ₃ COOH + H ₂ S/pH=2; 室溫	30	35.3小时
Remanit 1860MS	42%沸騰MgCl ₂	30	0.75小时
Remanit 1860MS	CH ₃ COOH + H ₂ S/pH=2; 室溫	30	33.6小时
Remanit 1860M 焊接	42%沸騰MgCl ₂	25	1.0小时
Remanit 1860M 焊接	CH ₃ COOH + H ₂ S/pH=2; 室溫	25	110.2小时
Remanit 1860MS 焊接	42%沸騰MgCl ₂	25	1.1小时
Remanit 1860MS 焊接	CH ₃ COOH + H ₂ S/pH=2; 室溫	25	52.6小时

这种在含硫酸盐介質中的裂紋腐蝕,按照 I. Class [19]的建議,可以称之为阴极应力裂紋腐蝕,因为裂紋是氢气引起的,而氢气发生在阴极,并且通过硫酸盐离子的促进而扩散进金属中,铬錳、或铬錳镍奥氏体与18/8铬錳鋼不同,容易在含H₂S的介質中出現应力裂紋腐蝕。原因是18/8铬錳鋼经过强烈的冷硬化。通过晶間腐蝕試驗发现,1860M出現严重的晶粒分散而1860MS只有輕微的腐蝕。5毫米厚的焊接試件,不经过焊后热处理,沒有晶粒分散現象。因而可以認為, Cr-Mn-Ni 鋼比Cr-Ni 鋼可以含較多的碳量。試驗是在含硫酸銅溶液

(史特勞斯溶液)中进行的。

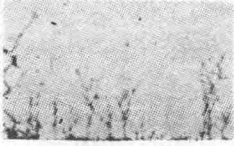


图23. 鉻錳鎳鋼的应力裂紋腐蝕

在42%沸騰 $MgCl_2$ 溶液中出現
的晶間裂紋和穿晶裂紋

在含 H_2S 的醋酸溶液 ($pH=2$,
室溫) 出現的穿晶裂紋

这种鋼的焊接与18/8鉻鎳鋼相同。焊条可以采用与焊接件相同的材料或18/8鉻鎳鋼焊条。奥氏体鉻錳鎳鋼的腐蝕特性与奥氏体鉻鎳鋼有些不同。在使用时要予以注意。这种鋼不能取代鉻鎳鋼。

参考文献25种 (略)

程瑞全摘譯自 *Werkstoffe und Korrosion* 1960. No. 9. 529-547

奥氏体铬-镍钢的点腐蚀

H. 格雷芬

在不同溶液中点腐蚀的研究—氧化还原系，氧气和 pH- 值的影响—画出了电位时间曲线和电流电压曲线—硝酸盐添加剂的影响—卤素离子的电化学特性—合金元素的影响—点腐蚀与压力裂纹腐蚀的关系。

I. 引言

钝性金属和合金，其中也包括奥氏体铬-镍钢，在很多腐蚀介质中是稳定的，因而经常用在化学工业中。但是在一定条件下，有时在表面上出现范围很小的腐蚀，由于其外观像一个斑点，故称之为点腐蚀，在较短时间内就会在材料上形成一个穿孔。显然，这种点腐蚀是一种特殊的腐蚀形式，而且是非常有害的，因为在相同的电流密度下，局部侵蚀比均匀分布的腐蚀使材料破坏的快很多。单纯从外观来看，虽然非钝性金属也有可能出现点腐蚀，但其腐蚀机理却是典型地针对钝性金属和合金的。这种腐蚀形式与应力裂纹腐蚀联系起来才有趣。而在实际中也经常出现这种腐蚀形式的联合。图1表示18/8/2铬-镍-钼钢硫酸铵饱和体的点腐蚀，在其母液中含有少量的氯化物。图2表示18/8铬-镍-钢管在氯化氨中的点腐蚀及其向应力裂纹腐蚀的过渡。

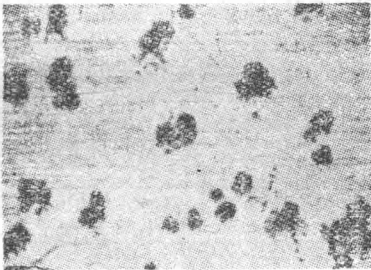


图1. 18/8/2铬-镍-钼钢的硫酸铵饱和体内壁的点腐蚀

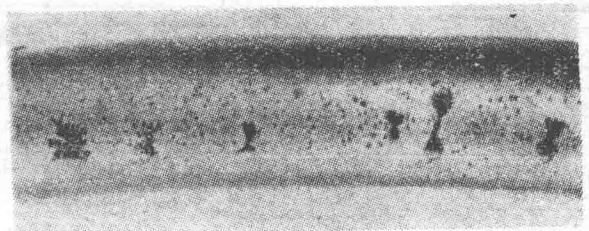


图2. 18/8/铬-镍钢管的点腐蚀及其向应力裂纹腐蚀的过渡

从外观即可看出，由于金属表面某些点的钝膜破裂而造成点腐蚀。这时形成活性-钝性元电池。根据下面将要叙述的试验可以估计，对奥氏体不锈钢来说，该无电池的电位差约为0.5伏。但是这里存在理论上的困难，因为这种假设与U.F. 弗朗克 [1] 的“全部或毫无”钝性定律相矛盾。人们必须假设，在所形成的孔中的腐蚀产物具有特殊的意义，这时出现一定的电化学条件，它将使电极的不均匀性稳定。这时要特别考虑到由于孔底电阻的提高和酸的堆积而引起的电压降和钝化电位 (Flade电位) 的偏移。

当在大面积阴极上的去极化作用足够充分时，腐蚀元电池的工作很强烈，并且导致小面积阳极的快速穿孔。通过这些考虑，可以将点蚀机构分为两个阶段。

1. 局部活性区的形成；
2. 孔的形成和长大，直至穿孔。

目前对于第一点还很难作出理論說明(以后还要談到它),对第二点則已有观察資料了。

經驗和試驗都指出,一般說来只有一組阴离子有可能局部地破坏鈍性薄膜。这就是卤族元素,但氟化物例外[2]。因而在含有氯化物、溴化物和碘化物的溶液中可以找到点腐蝕。具有正氧化电位的还原氧化系对点腐蝕有促进作用[3]。关于氧的作用,一方面作为制造鈍性层的氧化剂,另一方面作为阴极的去极化剂[3、4],也已經叙述过了。

下面所报导的研究結果;进一步說明了奥氏体铬-鎳-鋼点腐蝕的过程。試驗中采用的材料相当于DIN17006中的材料号No.4541,即×10铬鎳鈦18/9。

Ⅰ. 煮沸試驗和电位-時間-曲綫

表1列出了点腐蝕的試驗結果,材料是18/8铬-鎳-鋼,溫度为80°C,在10%的氯化鎂(MgCl₂)溶液中添加各种盐类。在試驗过程中,不断地将空气通入溶液中去。在添加剂中,以硫酸鉄和硫酸銅为最有效。在两种情况下都是产生具有正电位的可还原性阳离子。反应过程 $Fe^{+++} + \ominus \rightarrow Fe^{++}$ 生成的电位为0.77伏,而反应过程 $Cu^{++} + \ominus \rightarrow Cu^{+}$ 生成的电位为0.17伏(相对于1克分子溶液)。由于三价鉄盐的水解作用,使溶液呈强酸性(PH值約为1—2),只有借助还原氧化系的强氧化能力,才能使电位靜止,从而使点腐蝕有可能产生。当采用硫酸銅(CuSO₄)-盐的弱酸溶液时,即使是低得多的氧化电位,也足以造成点腐蝕。当然这些还原氧化系同时也作为强的阴极去极化剂,并且从而加速孔的形成过程,假如在氯化鎂(MgCl₂)溶液中加入一些三价的铬盐,例如CrCl₃,則鋼試件变成活性,并且溶解。三价的铬具有—0.41伏的氧化电位,因而是一种很好的还原剂。

表1. 在不同的MgCl₂-溶液中18/8铬-鎳鋼的煮沸試驗

溶液	試驗溫度[°C]	試驗周期[日]	点蝕情况的判断
10% MgCl ₂ + 空气	80	8	一些小的腐蝕点
10% MgCl ₂ + 3% NaNO ₃ 空气	80	8	一些小的腐蝕点
10% MgCl ₂ + 3% K ₂ Cr ₂ O ₇ 空气	80	8	一些小的腐蝕点
10% MgCl ₂ + 3% Fe ₃ (SO ₄) ₃ 空气	80	2	强烈的点腐蝕, 活性逐漸增加
10% MgCl ₂ + 3% CuSO ₄ 空气	80	2	强烈的点腐蝕
10% MgCl ₂ + 3% CrCl ₃ 空气	80	8	試件充分活化, 溶解

当还原氧化系的阴离子为可还原时,它对点腐蝕速度无大影响。即使是典型的鈍化剂,如硝酸盐和重铬酸盐,在所采用的这种浓度下也很难发生作用。在图3中表示了氯化鎂(MgCl₂)試驗的电位-時間-曲綫(參見表1)。18/8铬-鎳-鋼在純氯化鎂(MgCl₂)溶液中的电位表現出慢速的上升,这里只有空气中的氧是唯一的氧化剂。

試件的电位約达 0 毫伏。这时出現的点腐蝕非常微小；主要产生在稜边上。在接近中性的氯化物溶液中，当超过一定的电位时才能观察到点腐蝕，該电位与氯离子的浓度及 pH-值有关。

图 4 表示 18/8 鉻-鎳-鋼 在醋酸盐溶液 (pH=4.9) 中，带有和不带有氯化物添加剂时的电流-电压-曲綫 (摘自 M. Pourbaix[5])。当电位超过約 600 毫伏时，开始出现点腐蝕。这一点可以称之为点腐蝕电位。随着点腐蝕的开始，首先出現一个电位降，这是由于形成了腐蝕混合电位之故，它表现出一定的不連續性。同时可以观察到明显的电流升高。随着 pH-值的降低 (酸度增加) 和氯化物含量的增高，点腐蝕电位向着負 电位方向移动，因而在强酸溶液中 (pH=1-2) 鈍化电位 (Flabe-电位) 与点腐蝕电位之間只剩下很小的差别了。

从上述情况可以看出，在近似中性的氯化物溶液中，只有当氧化剂能将鋼的稳定电位至少移至点腐蝕电位以上时，才有可能出現点腐蝕。这就可以解释，在沸騰的溶液中，由于它可以溶解的空气氧 (作为氧化剂) 很少，所以有时根本不发生腐蝕现象，而在低温下，由于随着温度的降低，在溶液中溶解的氧气增加，却总是有点腐蝕出現。在沸騰溶液中的腐蝕最小。

在表 2 中列出了 18/8 鉻-鎳鋼 在氯化鉄 (FeCl₃) 溶液中的一系列煮沸試驗。試驗的目的在于寻找温度、浓度、空气氧、pH-值和鈍化添加剂的影响。在 10% 的含空气 FeCl₃-溶液中，在 80°C 时出現明显的点腐蝕；在沸騰温度下，只是在开始时有点腐蝕出現，以后試件逐渐活化，这时产生逐渐增大的面腐蝕。在 5% 的 FeCl₃ 溶液中，即使是在沸騰温度下也出現明显的点腐蝕，可以看到很多微孔。随着氯离子浓度的提高和 pH-值的降低，保持残余鈍性所必需的氧气量跟着增大，因而在沸騰的溶液中 (所溶解的氧气浓度下降) 有时会出现完全的活化。假如将氧气消除，在没有阳极极化的条件下，永远也不会出現点腐蝕。若通过添加碱使酸性水解氯化鉄溶液的 pH-值增大至 6，則可使点腐蝕速度急剧下降。当 pH-值超过 7 时，在煮沸試驗中已看不到点腐蝕了。

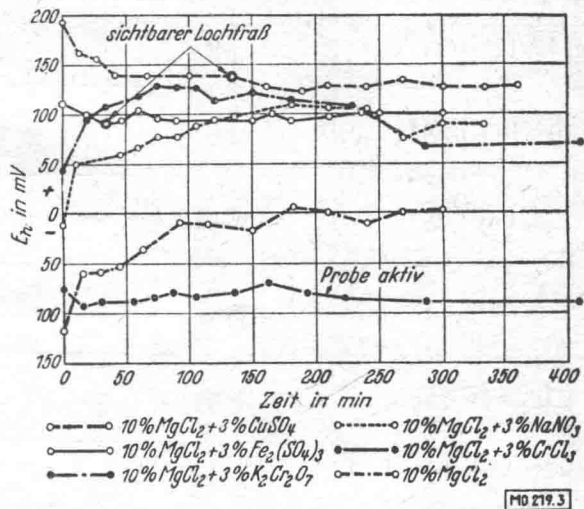
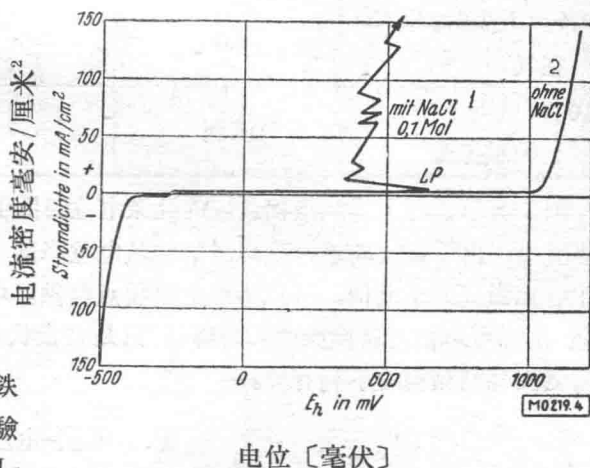


图 3. 在不同的溶液中 (80°C/空气) 18/8 鉻鎳鋼 的电位-時間曲綫



电位 [毫伏]

图 4. 18/8 鉻-鎳鋼 在醋酸盐 (PH=4.9) 中 在带有和不带有氯化鈉 (NaCl) 添加剂时的电流-电压-曲綫 (摘自 Po urbaix)

1. 带有 0.1 克分子的氯化鈉；
2. 沒有氯化鈉

表2. 18/8鉻-鎳鋼在各种 FeCl_3 溶液中进行的煮沸試驗

溶 液	試驗溫度[°c]	試驗周期[日]	点腐蝕情况的判断
5% FeCl_3 空气	80	6	在4天之后出現明显的点腐蝕
10% FeCl_3 空气	80	4	严重的点腐蝕
5% FeCl_3 空气	沸騰	6	4天之后即出現很多微孔
10% FeCl_3 空气	沸騰	4	开始时有點腐蝕，繼而产生逐漸增大的活化
10% FeCl_3 氮气	沸騰	6	沒有点腐蝕，表面溶解，試件活化
10% FeCl_3 +HCl pH~1.0空气	沸騰	4	試件充分活化溶解
10% FeCl_3 +NaOH pH~6.0空气	沸騰	16	只在断面上有輕微的点腐蝕
10% FeCl_3 +3% NaNO_3 空气	80	2	很多微孔
10% FeCl_3 +10%Na NO_3 空气	沸騰	6	沒有点腐蝕試件上有一层薄膜

图5表示了与上述試驗相适应的几条电位時間曲綫。18/8鉻-鎳鋼試件在10% FeCl_3 的沸騰溶液中，由于氧气缺乏，可以清楚地从电位降落观察到其活化；但是在测量的开始阶段，由于有相当高的正电位，所以仍然会出现点腐蝕。中和溶液中的自由盐酸，可以将电位降至負值。这样可以使点腐蝕程度大为降低，只是在板状試件的稜边有时可能出现一些小腐蝕点，这与側面軋制結構的不利有关。

III. 电流-电压曲綫

为了进一步深入研究，特别是关于点腐蝕的电化学，画出了几条电流-电压曲綫。图6表示了18/8鉻-鎳鋼在浓度为0.1n的硫酸中于沸騰溫度并在溶液中通空气的条件下所得出的曲綫。由图中可以看出，曲綫呈現亚稳鈍化系，因为可以找到一个活性和一个鈍性靜止电位，在图中分别以 R_a 和 R_p 表示之。假如在溶液中加入0.5%的氯化鈉，并且重新求出电流-电压曲綫，則活性和鈍性靜止电位虽然都存在，但 R_p 向負电位方向移动。在阳极极化时，电流密度迅速增加，而且在鈍性区并不形成极限电流（这种极限电流在一般情况下是会出現的，在純硫酸溶液中得出的曲綫上可以看的很清楚）。繼續添加氯化鈉（在图中画出了含氯化鈉10%的电流-电压曲綫），則鈍性靜止电位完全消失。18/8鉻-鎳鋼的 R_a ，在所有情况下都是充分活性的，即不出現点腐蝕，而是产生溶解。在氯化物含量較小时，由于仍然有鈍性靜止电位存在，因而在这个电位下的鋼会产生点腐蝕。当 R_p 消失时（在氯化物含量較高的情况

下)，則只能通过阳极极化来产生点腐蝕。从此可以看出，具有正氧化电位的还原氧化系，对点腐蝕起很大的促进作用，这在简单的煮沸試驗中已看的很清楚了。图7表示18/8 鉻-鎳鋼在10% 通氣鉻化鉄（三价的鉄）溶液中的电流-电压曲綫。当温度为50°C时，靜止电位为+190毫伏；当溶液处于沸騰点时，靜止电位移至-5毫伏。在+190毫伏下，鋼試件很快即产生强烈的点腐蝕；而在沸騰溶液中，試件被活化（均匀的溶解），并且只在阳极极化时才出現点腐蝕。

从上述可以看出，只有当鋼在腐蝕溶液中的电位高于 Flade 电位（亦即当沒有卤素化合物存在时，鋼表现为充分的鈍态时的电位范围）。并且进而超过所謂点腐蝕电位时（这一点只是在比較中性的卤素化合物溶液中才有較大意义）才会出現点腐蝕。在所采用的酸性溶液中，該电位与 Flade-电位相距很近（前面已提到过）。在沸騰溶液中靜止电位朝向活性范围的移动，是由于作为阴极的剩余鈍膜的破裂所致。破裂的原因則是缺乏氧气。

氧化剂对奥氏体鉻-鎳鋼在酸溶液中的点蝕状态有各种不同的作用。当有可还原的阳离子（如 Fe^{+++} 离子或 Cu^{++} 离子）存在时，与空气氧联合作用的结果，即使在 pH- 值很低的溶液中，也可以形成位于鈍性范围内的靜止电位。这时如有卤素存在，則出現局部活化。此外，这些卤素由于具有吸收电子的能力，所以也作为强的阴极去极化剂。由于空气氧能够重新氧化所形成的 F^{++} 离子，所以这种还原氧化系永远也不会失去作用。但是由于缺乏靜电引力，可还原的阴离子很难对阴极起去极化作用。在一般情况下，含氧酸的阴离子甚至会起极化作用，因此可以把它們算在抑制剂內。假如在能够造成点腐蝕的溶液中加入硝酸盐，而且添加的浓度足够时，可以使腐蝕減弱 [3,4]。作为反应生成物出現的亚硝酸离子具有良好的抑制作用，而分解出来的氧对鈍态的保持也有利。

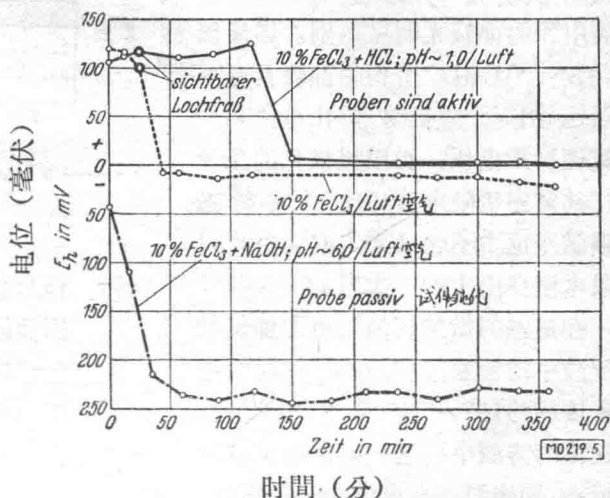


图5. 18/8鉻-鎳鋼在沸騰的 $FeCl_3$ 溶液中的电位-時間曲綫

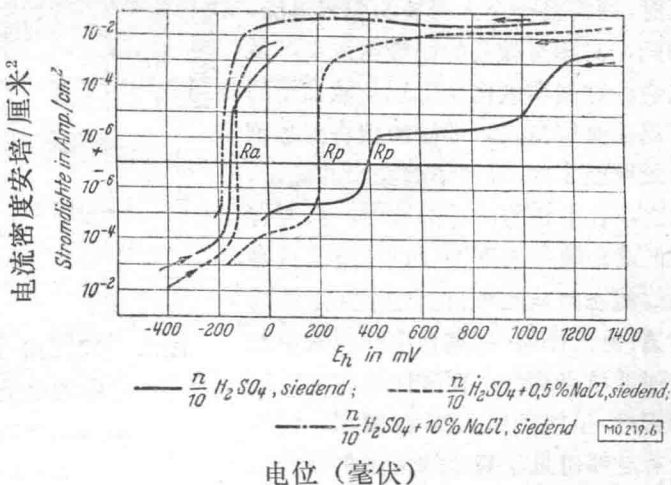


图6. 18/8鉻-鎳鋼在含氯化鈉的硫酸溶液中的电流-电压曲綫

— $\frac{n}{10}$ 硫酸，沸騰； ····· $\frac{n}{10}$ 硫酸+0.5% 氯化鈉，沸騰； ····· $\frac{n}{10}$ 硫酸+10% 氯化鈉，沸騰