

前 言

根据毛主席“洋为中用”的教导，为了配合材料的研究工作，我们选译了本译文集，收集了近几年国外研究成果，供科研、设计、生产和使用部门参考，本书主要包括：一、天然海水中各种不锈钢的腐蚀研究，二、海水热交换用的不锈钢研究，三、海水淡化设备中各种不锈钢的研究，四、冶金因素对各种不锈钢耐点蚀、缝隙腐蚀等的影响，五、点蚀、缝隙腐蚀的机理和试验方法，六、耐海水腐蚀不锈钢等。

本译文集系由冶金部钢铁研究院、上海第三钢铁厂及本所有关同志选译。由于我们的水平有限，错误在所难免，希望读者批评指正。

编 者

1977年10月

前 言

根据毛主席“洋为中用”的教导，为了配合材料的研究工作，我们选译了本译文集，收集了近几年国外研究成果，供科研、设计、生产和使用部门参考，本书主要包括：一、天然海水中各种不锈钢的腐蚀研究，二、海水热交换用的不锈钢研究，三、海水淡化设备中各种不锈钢的研究，四、冶金因素对各种不锈钢耐点蚀、缝隙腐蚀等的影响，五、点蚀、缝隙腐蚀的机理和试验方法，六、耐海水腐蚀不锈钢等。

本译文集系由冶金部钢铁研究院、上海第三钢铁厂及本所有关同志选译。由于我们的水平有限，错误在所难免，希望读者批评指正。

编 者

1977年10月

目 录

新钢种的研究、应用与各因素的影响

1. 不锈钢在天然海水中的腐蚀——组织、合金元素和表面状态的影响	1
2. 在 Helgoland 进行的不锈钢天然腐蚀试验	11
3. 在北海进行的不锈钢海水腐蚀试验	18
4. 关于耐海水不锈钢	27
5. 一种不可磁化的高屈服强度耐海水腐蚀不锈钢的发展及其性能	34
6. 由海生物沾污引起的不锈钢缝隙腐蚀	48
7. 关于船用冷凝器两相不锈钢的实际使用	51
8. 海水用不锈钢	62
9. 火力发电厂冷凝器管耐海水不锈钢的应用	70
10. 最近的特殊无缝不锈钢管	74
11. 海水用传热钢管材料的研究	82
12. 耐海水热交换器用不锈钢管的进展	99
13. 在一个 3000 加仑/日不锈钢海水淡化试验中评价材料的性能	120
14. 海水淡化厂用铁素体不锈钢的研究	128
15. 耐海水新型不锈钢 (29Cr-4Mo)	145
16. 关于不锈钢的耐海水性	153
17. 合金元素对 18%Cr 奥氏体不锈钢抗点蚀性的影响	157
18. Mo、Si 对 Cr-Ni 不锈钢点蚀性能的影响	165
19. 合金元素对不锈钢点蚀性能的影响	171
20. 含 Mo 奥氏体不锈钢的点蚀	178
21. 新的高铬铁素体不锈钢	181
22. 耐孔蚀不锈钢的研究进展	192
23. 高纯铁素体不锈钢的缝隙腐蚀	200
24. 含 Mo 新型耐蚀不锈钢	207
25. 高纯 Fe-26Cr-1Mo 铁素体不锈钢的机械性能	219
26. Mn 在奥氏体不锈钢中某些方面的影响	230
27. 耐点蚀、缝隙腐蚀和应力腐蚀破裂的新型高铬铁素体钢	234
28. 钢与合金焊接热影响区的腐蚀及其防护	243

腐蚀试验方法与机理

29. 点蚀和缝隙腐蚀实例	256
---------------------	-----

30. 不锈钢缝隙腐蚀的机理及其发生的预测	263
31. 局部腐蚀试验方法	268
32. 不锈钢硫化物夹杂上点蚀的引发	273
33. 不锈钢在氯化物溶液中的点蚀机理	285
34. (Mn, X)S对局部腐蚀的影响	291

钢 的 性 能

35. UHB 904L 奥氏体不锈钢	296
36. UHB 44L	300
37. Carpenter No.7-Mo	304
38. Crucible 26-1	309
39. Nitronic 50	312
40. Cooper Alloy PH-55A	316
41. JS700	320
42. Empire ISO-40	323

新钢种的研究、应用与各因素的影响

不锈钢在天然海水中的腐蚀—组织、合金元素和表面状态的影响

一、引言

UHB 钢研所曾在博胡斯马尔蒙的瑞典腐蚀试验站西海岸租借了一个海水腐蚀试验架。在本报告中报导了一些标准和非标准的奥氏体和铁素体-奥氏体不锈钢在比较平静的海水试验一年的耐蚀性。

二、试验

材料的成分

供研究使用的材料分以下几组: 18/9 类型, 18/13-3Mo 类型, 18/14-4Mo 类型, 含 Si 的 18/8 类型, 18/20-4Mo 类型, 20/25-MoCu 类型, 和铁素体-奥氏体钢。各组中的钢或多或少地含有 Ni, Mo, Si, Cu, Ti, Nb 和 N 等元素。

表 1 给出各组及各种型号的成分。

表 1

组	UHB 分类 Stainless	炉号	序号	化 学 成 分 %									
				C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Ti	Nb
18/9	3VM	L	1	0.059	0.47	1.89	18.1	9.2	—	0.065			
	24L	D	2	0.025	0.44	1.84	18.1	12.3	3.2				
18/13-3Mo	24LN	D	3	0.030	0.59	1.82	18.6	13.4	2.8	0.20			
	24LN+Nb	L	4	0.028	0.47	1.83	18.0	13.3	2.7	0.18			0.31
18/14-4Mo	624	D	5	0.048	0.47	1.89	18.0	13.0	2.6				0.56
	24	D	6	0.046	0.56	1.69	17.5	14.5	4.2				
Si-合金化 18/8	34L	L	7	0.023	0.46	1.74	17.2	14.5	4.3	0.040			
		L	8	0.048	2.1	1.61	18.3	18.1		0.053			
		L	9	0.027	3.6	1.93	18.2	14.0		0.053			
		L	10	0.023	3.6	1.94	16.8	15.5	2.3	0.053			
		L	11	0.020	1.95	1.8	18.4	12.1	—	0.13			
		L	12	0.026	2.1	1.8	18.2	14.2	2.2	0.18			
18/20-4Mo		L	13	0.026	0.60	1.93	17.7	24.1	4.3	0.041			
		L	14	0.020	0.37	1.85	17.7	19.4	4.4	0.14			
20/25-Mo-Cu	904L	D	15	0.022	0.90	1.80	19.9	25.3	4.7		1.54		
	D	D	16	0.031	0.37	0.77	19.2	23.8	2.8		2.2	0.37	
铁素体-奥氏体 钢	44	L		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Al	O	
			17	0.082	0.48	6.95	25.1	3.5	1.6	0.071	0.006	0.026	
			18	0.025	1.22	1.97	19.2	4.8	2.8	0.029	0.010	0.010	
			19	0.025	0.48	0.96	25.2	5.1	1.63	0.14	0.004	0.017	
		L	20	0.030	0.51	0.97	25.1	5.0	1.56	0.16	≈0.014	0.013	

* D=生产炉号 L=实验室炉号

材料的试验条件

试验材料是从工厂生产和试验室熔炼的原始板坯和扁钢上取下来的, 工厂生产的材料是交货状态的, 即经过固溶处理并酸洗过的材料, 试验室材料, 奥氏体和铁素体-奥氏体材料分别在 1050°C 和 980°C 固溶处理并在实验室酸洗, 奥氏体钢是在 HF/HNO₃ 液中酸洗, 铁素体-奥氏体是在 HF/H₂SO₄ 液中酸洗。

显微组织

对于各种型号的奥氏体钢和铁素体-奥氏体钢金相检验结果, 在很大程度上象所预料的那样, 并且试验证明所有试样的组织特性都符合于典型组织。

试样的尺寸和表面处理。

试样的标准尺寸是: 端部有 $\phi 18\text{mm}$ 固定孔的长试样: $200 \times 40 \times 2\text{mm}$ 。没有固定孔的短试样: $100 \times 40 \times 2\text{mm}$ 。

在某种或某些情况下, 酸洗后试样的两个平面用 220 int 砂纸磨光。随后所有试样均在 20% HNO₃ 40°C 钝化 0.5 小时。

所有试样平的表面是经过酸洗(钝化和研磨)钝化的。

对酸洗和磨光后的表面粗糙度的测量证明, 磨光表面平均是光滑的, 粗糙度平均值 R 和 Ra 是: 酸洗表面分别约为 5 和 10, 磨光表面分别为 3 和 0.5。

试验试样的类型和安装

试验板靠两个用聚氯乙烯塑料管套起来的 $\phi 13\text{mm}$ 杆构成的试样夹安装在试验架上。杆穿过板上的孔并且依靠粗糙的聚氯乙烯塑料管做成的中间块把每一个试样固定在试样夹上。试样夹和附加架子都是用 UHB SS24, 17/12-3Mo 不锈钢制造的。试样夹放在框架上, 所以和试样的纵向是垂直的。

使用二种类型的试样: 单样和双样。双样由二个相同钢试样把磨光平面合在一起构成, 一个带孔试样长度大约为 200 mm, 另一个不带孔的短试样长度大约为 100 mm。使得磨光表面之间的缝隙倾向于缝隙腐蚀, 两块板子用 $\phi 1.5\text{mm}$ UHB SS24 钢丝连在一起。

单样只是带有孔的长试样。

图 1 和图 2, 给出了试样以及安装到试样夹上的详细说明。

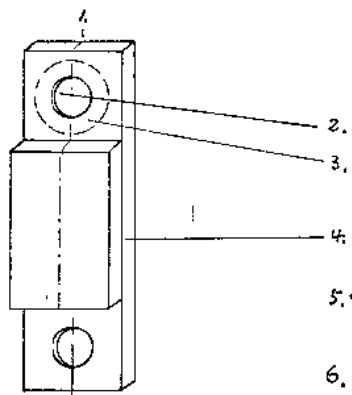


图 1 试样

1—双样 2—钻孔表面钢-PVC 缝隙 3—钻孔周围表面钢-PVC 缝隙表面 4—钢与钢形成的缝隙 5—端面 6—除了 2 和 3 面外的平面

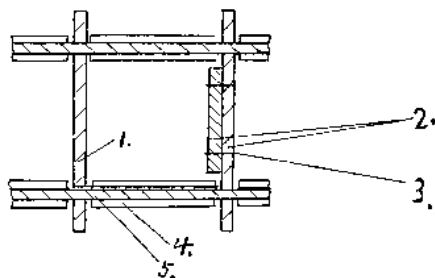


图 2 试样夹

1—单样试样 2—双样试样 3—UHB SS24 丝 4—试样支架 $\phi 13\text{mm}$, 包以聚氯乙烯套管 5—聚氯乙烯套管隔离物

三、试验介质和试验时间

试验地点 Bohus-Malmö 是在比约尔胡尔曼, 距吕塞契尔 12 公里远的地方。用来装设试验框架的浮动码头固定在离海岸大约 5 米, 深约 3 米的 Skutehamnsskären 东北方, 试样放在低于海面大约 1 米的位置。奥氏体不锈钢试验是从 1968 年 9 月底持续到 1969 年 8 月中。铁素体-奥氏体钢正好在奥氏体钢取出后放入海水中的, 它们几乎准确试验了一年, 即在 1970 年 8 月中取出。

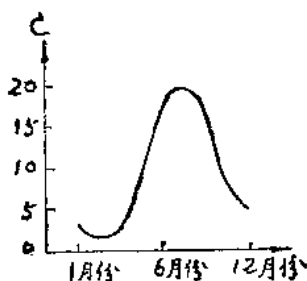


图3 海水温度深度 0~5 米

关于海水温度和其他材料是由吕塞契尔鱼场试验室提供的。在离布胡斯-马尔蒙大约 10 公里的 Gullmar Troskelm, 几年来在各种深度下进行了测量。最近几年在 0~5 米深的海水中盐(氯化物)含量大体上变动在 2.2~2.8% 之间, 在最冷的月份盐含量趋向于较高值, 水的 pH 值大致变动在 8.0~8.2 之间, 温度变化大体符合图 3 曲线, 氧含量大约是 6.5mg/l。

瑞典腐蚀研究所提供的资料指出布胡斯——马尔蒙地区的水是非常清洁的, 含盐量最高为 3.4%。

四、海生物附着

一年试验后附着物非常厚, 试样表面基本上全部被各种海生物所覆盖。海生物主要种类是螺蛳类, 贻贝, 海藻。

不同型号的钢试样表面有大致相同程度各种海生物的附着层。

试样从海水中取出后用水冲洗清理, 大部分海生物十分容易脱落, 而藤壶类掉下后, 在试板上留下圆形白色壳体。简单冲洗后除了锈点和这些碎壳外, 试样十分干净。根据碎片数来划分不同钢和表面是不可能的。

试样平面上藤壶类附生物的碎片数量变动在 10~50 个之间, 碎片直径变动在 3~12 毫米间, 由于在海生物下面的所有腐蚀都发生在这些小动物下面, 因此对它们的生活方式详述如下:

布胡斯-马尔蒙周围有两种类型的螺蛳类, 一种是春天繁殖的, 另一种是夏天繁殖的。幼虫附在一些支架上并粘附在试样上, 随后迅速长大。前一种主要在 4~5 月生长, 另一种在 8~9 月生长。在 9 月份内后一种附着物的危险大大降低。如果营养(浮游动物有机体)供应良好, 甲壳类动物就可能越冬, 然而由于与冰盐接触时它们实际很有可能被刮掉, 但是留下来附着非常好的薄壳(主要是石灰组成的)。这种附着物的危险在海面附近最大, 并随浸入海中深度的增加而减少。

从腐蚀的观点来看这些动物最值得注意的因素是它们是否能够形成引起氧浓度差而造成危险的缝隙等, 氧浓度差可能是缝隙腐蚀的原因和/或假如它们在此过程中从腐蚀观点能够产生浸蚀性的物质或者消耗一些元素从而引起溶解离子的浓度差。

这些小动物的结构和外貌具有这样一种性质, 在动物下面活化钢表面和附着物周围钝

化钢表面之间不可能形成强的伽戈尼电池。缝隙不是这些小动物的外形,也不是小动物附着层,而是在钢与藤壶类动物外壳表面之间形成缝隙。另一方面,如果这种小动物挣脱出来或由于自然原因而死掉的话,则留下前面所谈的附着的贝壳,在这里的空隙就可能意味着缝隙腐蚀的危险。

未能发现藤壶类动物消耗或产生甚么物质,但是测量这种动物分泌粘液的 pH 值表明,此介质是中性的,尽管 Cu 离子对大多数海生物具有毒杀作用,但含 Cu 钢的附着物仍然完全象其他钢一样厚。这可以解释为一般腐蚀率提供危险剂量的 Cu 离子太低的缘故。

五、类型、位置和腐蚀外貌

在试验过程中所发生的所有表面侵蚀,均发生在钢与聚氯乙烯塑料管之间,钢与钢之间以及被藤壶类动物附着的表面上(即在圆形白色贝壳沉积物下),其他表面完全没有侵蚀,试样的非自由表面上出现的一般点蚀象在实验室进行点蚀试验时的情况一样。主要腐蚀类型是如下的缝隙腐蚀。

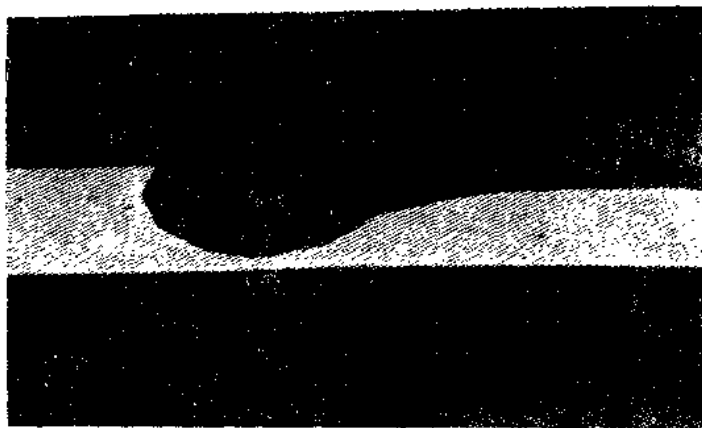
缝隙腐蚀主要发生在与聚氯乙烯塑料垫圈形成裂缝的固定孔表面周围,在钻孔表面本身,钢与聚氯乙烯塑料管之间的缝以及钢与钢磨光面上形成的缝,缝隙腐蚀不十分普遍。应当指出,缝隙几何形状这个重要因素并不象钢与钢以及钢与聚氯乙烯塑料之间紧密压紧所形成的各种缝隙那么清楚。因为不能随意使之形成一定形状的缝隙,但是在试验时板与垫片的位移就会形成不同尺寸的缝隙。一般来讲钻孔表面上的缝隙腐蚀只出现在其周围比较小部分上,而在钢与钢缝隙形成的表面上腐蚀是比较普遍的,在某些情况下钻孔表面的腐



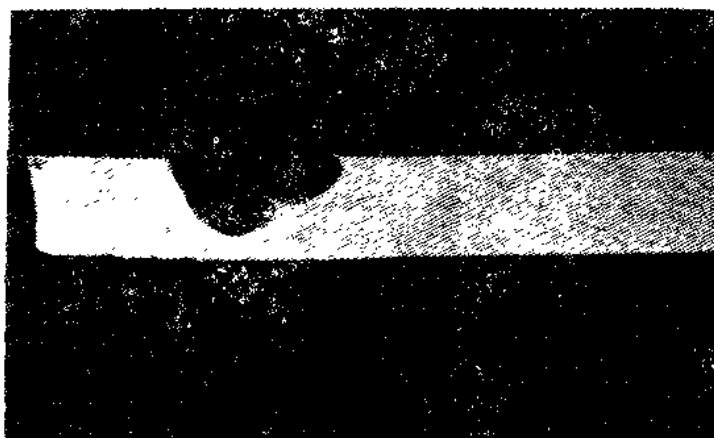
相片 1: 钢 No17: 25/5-1.5Mo
磨光表面 缝隙腐蚀: 钢-PVC 及钢-钢



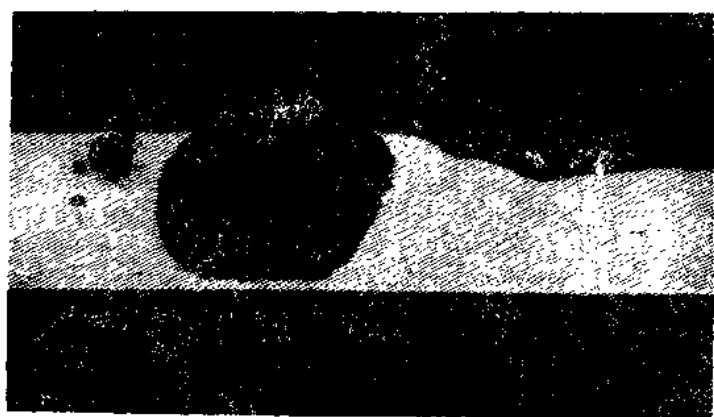
相片 2: 钢 No11 18/12-2Si-N
磨光表面 藤壶下缝隙腐蚀和腐蚀



相片 3: 磨光表面, 钢号 No11 18/12-2Si-N $\times 8.5$
 藤壺下腐蚀侵蚀



相片 4: 磨光表面, 钢 No1 18Cr/9Ni $\times 8.5$
 B 面(图 1)缝隙腐蚀



相片 5: 磨光表面 钢 No9 18/14-3.5Si $\times 8.5$
 藤壺下缝隙腐蚀/点蚀/族蚀

蚀,在缝隙腐蚀面上存在深的点蚀,如前所述藤壶类动物沉积物是很好附着在金属表面上的白色的圆形硬壳,在某些情况下是在金属表面与贝壳同贝壳中间空隙之间所形成的间隙。贝壳下面的金属表面的腐蚀或轻微侵蚀通常沿着同心圆出现的,有时也在沉积物中心下面完整的



相片 6: 钢 No19 25/5-1.5Mo-N $\times 500$

A 面(图 1)缝隙腐蚀

横断面,相片 6 表明铁素体-奥氏体钢 25/5-1.5Mo-N 在图 1A 区域缝隙腐蚀的显微组织,此相片表明腐蚀主要发生在奥氏体-铁素体相界面上。

表 2

组	分 类	型 号 成 分	最大深度 毫米	浸 蚀 数 ≥ 0.2 毫米	浸 蚀 的 主 要 类 型	
					缝隙腐蚀	生物附着下的 腐蚀
18/9	JHB SS3MM	18/9	≥ 1.5	15(3种)	×	(×)
18/3-3Mo	UHB SS24L	18/12-3Mo	≈ 1.0	10(3种)	×	×
	UHB SS24LN	18/13-3Mo-N	≈ 0.3	3(3种)	×	—
	UHB SS24L+Nb	18/13-3Mo-N-Nb	≤ 0.1	0(1种)	—	—
	UHB SS624	18/13-3Mo-Nb	1.0	3(1种)	×	—
18/14-4Mo	UHB SS34	17/14-4Mo	1.0	3(1种)	×	—
	UHB SS34L	17/14-4Mo	0.5	10(3种)	×	—
Si 合金化 18/8		18/18-2Si	0.8	> 10 (1种)	×	×
		18/14-3.5Si	≈ 2.0	> 10 (1种)	×	×
		17/15-2Mo-3.5Si	0.2	1(3种)	—	×
		18/12-2Si-N	1.4	> 10 (1种)	×	×
		18/14-2Mo-N	≤ 0.1	0(3种)	—	—
18/20-4Mo		18/24-4Mo	0.8	1(3种)	×	—
		18/20-4Mo-N	0.4	4(3种)	×	—
20/25-Mo-Cu	UHB SS904L	20/25-5Mo-1.5Cu	≤ 0.1	0(3种)	—	—
		18/24-3Mo-2Cu-Ti	≤ 0.1	3(3种)	—	—
铁素体- 奥氏体钢	UHB SS44	25/5-1.5Mo	2.5	10(3种)	×	—
		19/5-3Mo-1Si	1.7	11(3种)	×	—
		25/5-1.5Mo-N	2.0	7(3种)	×	—
		25/5-1.5Mo-N-(Al)	接近 1.2	7(1种)	×	—

六、合金元素、组织和表面状态的影响

表2指出了侵蚀的位置,类型,数量和最大深度,关于侵蚀大小和程度参阅相片和前文看来:

——所有产生局部腐蚀的钢种主要腐蚀类型是缝隙腐蚀。

——海生物附着物下面的腐蚀首先发生在含 Si 不锈钢。

——所有铁素体-奥氏体钢最大的腐蚀深度都比最差的含 Mo 奥氏体不锈钢差。

下面适用于奥氏体不锈钢。

——最好的一组,腐蚀深度都不大于 0.1 毫米。含 N₁ 量 13~25%, 加 Mo 和 N, N+Si 或加 N+Cu 的 18/8 不锈钢均包括在这一组中。

——第二组产生少量侵蚀,其最大腐蚀深度为 0.2~0.4 毫米,包括加 Mo 和 N 或加 Mo 和 Si 的 18/8 钢。

——第三组包括仅加 Mo 合金化的 18/8 钢和 18/8-2Si 钢。应该指出 18/24-4Mo 钢尽管是高 N₁ 的,但也包括在耐蚀性比较差的这一组中。这些钢最大侵蚀深度是 0.5~1 毫米,侵蚀数量是比较大的。

——没有进一步增加合金元素或仅用 Si 和/或 N 合金化的 18/8 钢,显然是最坏的一组,其侵蚀深度为 1.5~2 毫米并有大量侵蚀。

图4清楚地表明了合金元素的影响,奥氏体不锈钢根据它们中间的侵蚀深度加以分类。根据侵蚀数量分类,实际上可得到相同的顺序。

不同类型的钢种中 Cr 含量几乎是相同的,因此不可能研究它对于在海水中局部腐蚀的影响。

钢的表面状态对耐蚀性是非常重要的,很明显。

——磨光表面比酸洗表面对缝隙腐蚀和海生物附着物的腐蚀更为敏感,见表3。

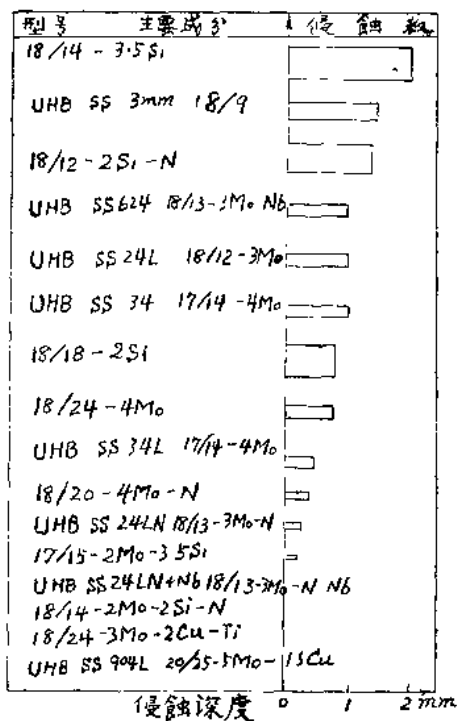


图 4

表3 表面情况对奥氏体不锈钢耐蚀性的影响

表面情况	缝 隙 腐 蚀			海生物附着下的腐蚀		
	每个平面上 侵蚀的总数	侵蚀深度占平面的百分数		每个平面上 侵蚀总数	侵蚀深度占平面的百分数	
		>0.2 毫米	>0.5 毫米		>0.2 毫米	>0.5 毫米
磨光	17	接近 50%	接近 35%	16	接近 14%	接近 11%
酸洗	03	接近 7%	接近 0%	09	接近 8%	接近 0%

奥氏体不锈钢磨光表面比酸洗表面有着大得多的侵蚀数量,在具有缝隙腐蚀深度 ≥ 0.2 毫米和 ≥ 0.5 毫米的平面上侵蚀百分数:在磨光面上分别是50%和35%,而酸洗表面上分别为7%和0%。在附着物碎片下面腐蚀深度 ≥ 0.5 毫米的平面上腐蚀百分数是:磨光面大约11%,酸洗面0%。这种差别是因为两种表面条件比较近似,故不可能是由于附着物程度不同的缘故。

铁素体-奥氏体钢的酸洗表面显然没有侵蚀,而磨光表面侵蚀深度则大约为2.5毫米。

七、讨 论

腐蚀类型

如前所述腐蚀的主要类型是缝隙腐蚀,和在藤壶类动物附着层下面的腐蚀(含Si的18/8钢特别明显)。

某些观察指出,小动物附着物下面的侵蚀是缝隙腐蚀,并且没有由于小动物生活状态为转移的环境变化而引起的腐蚀。其中只有少数小动物引起腐蚀,可能这些动物比较早期就死掉离开壳体,从而形成在钢与贝壳之间的空间以及在贝壳中心的空隙。在有些情况下贝壳空隙下面的表面是未受腐蚀的,当动物头部离开时可能作为原电池初始氧浓差电池的阴极。贝壳碎片(寿命)的大小与侵蚀之间不存在明显的关系,而缝隙的耐侵蚀性(不是由于动物引起的)和小动物下面的耐侵蚀性之间却存在着比较明显的关系,在某种程度上可以说有类似的形成机理(初始氧的浓差电池)。

因此不能根据耐海生物的性能来对钢作专门分类,图4指出的顺序适用于耐缝隙腐蚀。

钢与钢之间的缝隙在此试验中并不象钢与聚氯乙烯塑料之间的缝隙那么十分倾向于引起缝隙腐蚀。根据文献[9]指出钢与电绝缘材料之间的缝隙比钢与电导材料之间的缝隙腐蚀较为强烈。

合金元素

根据在海水中点蚀与缝隙腐蚀形成的机理有一定的相似性,比较了一些有关不同合金元素对于18/8钢抗点蚀的影响方面的文献数据与本文报导的合金元素对缝隙腐蚀倾向的相应影响方面的数据。

在这些试验中,只增加Si含量达到3.5%左右时对腐蚀无影响或可能有非常小的不良影响。根据文献[9],Si对缝隙腐蚀和点蚀无影响,但文献[10]指出对点蚀有很小的有益作用,而文献[11]指出Si含量大约高于4%时增加了抗点蚀性。这个结果适合无Mo的Cr-Ni奥氏体钢。

一般知道Mo对提高耐点蚀和缝隙腐蚀性都有良好的效果。这种效果在[9, 11]和其它文献中都详细叙述过。在本试验中由于加Mo合金化而表现出较好的抗缝隙腐蚀性。

根据[9]在Cr-Ni-Mo钢中增加Ni含量到40%,对抗点蚀或抗缝隙腐蚀并无明显的作用。根据[12]在奥氏体不锈钢中Ni的有益作用,甚至于Ni超过20%也不明显。根据[13],当Ni含量从13.5%增加到39%时,提高了奥氏体不锈钢的抗点蚀性。在我们的研究中没有观察到Ni的有益作用。18/24-4Mo钢的蚀点比17/14-4Mo钢的蚀点稍深。

仅仅增加18/8钢的N含量,不改善抗点蚀和抗缝隙腐蚀性能,或只有中等的改善。我们发现N同样没有改善的作用。

对 N 和/或 Si+Mo 的作用有不同观点,根据文献[9]指出 Si 和 N 对于 Cr-Ni-Mo 钢抗点蚀和缝隙腐蚀性无明显作用。但是文献[5]指出 N+Mo, 文献[16, 17, 3]指出 Si+Mo 都有改善抗点蚀性的效果。根据[10], Si+Mo 和/或 N+Mo 起到有益的作用。文献[14]也指出,含 Si 的 Cr-Ni-Mo 钢的良好抗点蚀性。我们的工作确切证明了 N 和/或 Si(2-3.5%)明显改善含 Mo 奥氏体不锈钢抗点蚀和抗缝隙腐蚀性能。

关于 Cu 在 Cr-Ni-Mo 钢中的影响,文献[18]指出,此合金元素降低了在含氯化物溶液中的耐蚀性,而文献[19]却指出与此相反的效果。在我们的试验中,18~20%Cr, 24~25%Ni, 3~5%Mo 和 1.5~2%Cu 钢表现出最好抗缝隙腐蚀性,而含 18%Cr, 20~24%Ni, 4%Mo 的钢产生某种程度的侵蚀;不含 N 的钢最大侵蚀深度为 0.8 毫米,含 N 钢最大为 0.4 毫米,显然加 Cu 到奥氏体 Cr-Ni-Mo 钢中会明显和比较强烈地改善钢的抗缝隙腐蚀性能。在这种情况下的改善效果不可能与 Cu 离子杀死海生物这个事实有关系。

根据文献报导,Nb 对抗点蚀性有不良影响,但是我们研究工作证明 Nb 和 Ti 没有特别明显的影响。

关于各种合金元素对奥氏体 Cr-Ni 不锈钢抗点蚀性和抗缝隙腐蚀性影响效果所作的比较证明,主要合金元素对这两种类型的腐蚀的影响是相似的。在某种程度上强调了缝隙腐蚀和点蚀形成机理的相似性。

合金元素对于铁素体-奥氏体不锈钢在海水中耐蚀性的影响没有在本文讨论。这是因为这些钢在铁素体和奥氏体相中合金元素还不十分清楚,也不了解合金元素在相界面上的偏析。

我们发现在最大侵蚀深度方面铁素体-奥氏体钢有着比最差的含 Mo 奥氏体钢的耐蚀性还差。与加速点蚀试验结果比较,点蚀试验结果是出乎意料的严重,象一般含 Mo 约为 1.5% 的铁素体-奥氏体钢的耐点蚀性恰如在试验室试验时的 18/12-3Mo 奥氏体钢那样,在天然海水中的试验结果与试验室加速试验结果之间的差别,可能是由于试验室试验时仅研究材料对侵蚀开始的抵抗性,而海水试验结果却是对抗侵蚀开始和侵蚀速度全部影响的研究结果。因此应当指出,铁素体-奥氏体钢至少有象含 Mo 的 18/12-3Mo 钢那样好的抗侵蚀开始的性能,另一方面,当侵蚀一旦发生,铁素体-奥氏体钢的腐蚀速度是相当高的。

由于侵蚀数量(耐腐蚀开始的性能)和侵蚀深度(腐蚀速度)之间有着比较明显的相互关系,所以不打算根据耐腐蚀开始的性能和腐蚀速度来划分奥氏体钢。

表面状况

根据此处研究,表面状态对耐蚀性是非常重要的。酸洗表面表现出比磨光表面好得多的耐蚀性。

对耐蚀性有影响的表面状态重要因素是:表面,外形,冷变形程度,脱碳和增碳,贫 Cr 等。一般认为光滑表面比粗糙表面具有较好的抗点蚀性。在光滑表面上有较少而深的侵蚀,在粗糙表面上有较多而浅的侵蚀。

冷变形可能增加点蚀的危险性,文献[5]指出,磨光表面所显示出的点蚀电位较 20°C 酸洗后的表面点蚀电位稍低。即磨光表面有稍高的点蚀敏感性。

根据不同的精整表面的方法,有可能除去也有可能产生各种厚度的有害层,酸洗可能去除冷变形及高温氧化的贫 Cr 表面层,磨光当然亦可能除去有害层,但它本身又产生了某种程度的冷变形。

在我们的研究中,磨光表面尽管是宏观光滑表面,但仍然表现出比酸洗表面多得多面且较深的侵蚀。其原因不清楚,但可能是由于以上所提到的一个或几个因素所致。

另外可能的解释是:对于大多数类型的腐蚀,钢组织的不均匀性对侵蚀起始是非常重要的。非金属相,偏析和位错密度增高区域,可能是在许多腐蚀介质中引起点蚀和一般腐蚀的薄弱点。在奥氏体不锈钢点蚀方面上述区域和相的例子,可以认为:碳化物, δ -铁素体, σ -相,硫化物夹杂,奥氏体相中偏析,冷变形区域,某些晶界等等。与基体比较起来这些区域一般是非常小的面且比较均匀地分布在基体中。当磨光或抛光表面时,这些薄弱区域往往形成切口,所以它们的全部试验表面相当于整体组织的一部分。当表面酸洗(腐蚀)时,在许多介质(酸洗液)中,上述区域的侵蚀速度必然高于完整基体的侵蚀速度。腐蚀速度连续变化直到薄弱区域被腐蚀掉,随后整个表面缓慢侵蚀直到出现新的不均匀质的区域。

随便选择酸洗时间加以酸洗后的试验表面,可能具有引起点蚀的不均质区比原始磨光表面存在的不均质区(很大)少得多,如所推测的那样,不均质区的“直径”比这些不均质区之间的距离要小得多,而且不均质区将在酸洗液中以比基体更高速度遭受腐蚀。

根据上述情况,因为缝隙腐蚀一般是先于点蚀而发生,所以酸洗表面应比磨光表面更耐缝隙腐蚀。

为了研究酸洗和钝化的设想的影响,除了可能受以前进行过的热加工和固溶处理干扰影响外,面用不同方法试验了酸洗的和磨光的 18/12-3Mo 钢的抗点蚀性。结果是无论是钝化的还是非钝化的试样的耐点蚀性都随着酸洗时间的延长(最短等于半小时)而显著增高。这种结果指出,以上对酸洗的有益影响所作的解释是正确的。但是必须考虑到酸洗的有益作用是由于它消除了由于磨光所形成的一层很薄的冷变形层(对点蚀有不良影响)的缘故。

杨长强 译自《6th Scandinavian Corrosion Congress》May 24~27, 1971, 36-1~9 页 耿文范校

在 Helgoland 进行的不锈钢天然腐蚀试验

自 1968 年以来,西德钢铁工程师协会腐蚀分会在黑耳郭兰的天然腐蚀试验中对不锈钢也进行了研究。首批用奥氏体铬-镍钢进行的试验指出了 Mo 含量对海水腐蚀的影响。其中亦叙述了试验条件、挂样以及试样评定的细节。“不锈钢”系列中的其他钢种还在继续进行试验,尚未结束。本报告大略地报导了试验计划,并给出迄今所得到的结果。

表 1 大致列出了所使用钢种的化学成分与挂片时间,并给出各个试验计划。

表 1 1971~1975 年间“不锈钢”腐蚀试验所挂试验材料的化学成分

钢 种		挂 片 时 间	化 学 成 分 %				
标 号	材料号		C	Cr	Mo	Ni	其 他
硫化物,稳定化元素以及组织稳定性的影响							
X5CrNiMo1810 电渣重熔	1.4401	1971 年 9 月 至	0.059	18.08	2.13	11.34	80.008
X5CrNiMo1810	1.4401	1975 年 5 月	0.051	18.05	2.11	11.28	80.013
普通方法冶炼的							
X10CrNiMoTi1810	1.4571	1972 年 5 月	0.035	17.90	2.35	11.90	Ti 0.50
X10CrNiMoTi1810	1.4580	至	0.049	18.49	2.25	11.99	Nb 0.73
X10CrNiMoTi1810	1.4406	1975 年 5 月	0.024	17.18	2.34	11.81	N 0.11
铁素体——奥氏体钢							
X2CrNiMoSi18-5	1.4417	1971 年 9 月至 1975 年 5 月	0.03	18.7	2.6	4.6	Si 1.95
X4CrNiMoNb25-7	1.4582	1972 年 5 月至 1975 年 5 月	0.046	25.41	1.5	6.7	Nb 0.67
X2CrNiMoN22-5-2	—	1973 年 5 月至	0.033	22.0	1.92	4.44	N 0.13
X2CrNiMoN22-5	1.4406	1975 年 5 月	0.019	21.9	3.4	6.0	N 0.15
时效硬化钢							
X7CrNiMoAl15-7	1.4532	1972 年 5 月至 1975 年 5 月	0.035	15.2	2.35	7.0	Al 1.2
耐海水腐蚀性能较好的钢种							
X1CrMo28-2	1.4133	自 1971 年	0.005	29.0	1.86	—	N 0.002
X2CrNiMoN25-25	1.4465	9 月起	0.024	24.39	2.59	24.36	N 0.15
镍含量的影响							
X5NiCrMoCuNb20-18	1.4505	1972 年 5 月	0.05	17.4	2.3	18.3	Cu 2.1 Nb 0.6
NiCr21MoInconel825	2.4538	至 1975 年 5 月	0.02	21.9	3.27	41.0	Cu 2.1 Ti 0.71 Al 0.10
硅含量的影响							
X2CrNiSi18-15	—	1971 年 9 月至 1974 年 5 月	0.02	17.23	—	14.95	Si 4.5

(续表)

钢 种		挂 片 时 间	化 学 成 分 %				
编 号	材料号		C	Cr	Mo	Ni	其 他
钼含量的影响							
X5CrNiMo17-13	1.4449	1971 年 5 月至 1974 年 5 月	0.037	16.25	4.2	14.2	N 0.03
X3CrNiMoN17-13-5	1.4439	1972 年 5 月至 1975 年 5 月	0.03	17.0	4.35	14.0	N 0.15
缝隙腐蚀试验							
X5CrNi17-13	1.4401	1972 年 5 月至	0.03	17.3	2.25	11.55	
X2CrNiMo18-16	1.4439	1974 年 5 月	0.02	19.09	3.39	16.57	
用钛阳极和铜阳极进行的阴极保护							
X5CrNi18-9	1.4301	1972 年 5 月至	0.039	17.99	0.28	10.2	
X5CrNiMo18-10	1.4401	1974 年 5 月	0.036	16.77	2.21	11.02	
无锰锰钢							
X50MnN20	—	1972 年 9 月至 1975 年 5 月	0.50	0.08	—	—	Mn 19.9 N 0.08

纯度与稳定化元素的影响

在 Travemünde 报道了在 Helgoland 进行的一项三年挂片结果, 在 X5CrNiMo18-10 钢(材料号 1.4401)上, 除了在聚氯乙烯和金属垫片以及藤壶附生物下面产生缝隙腐蚀和点蚀外, 还出现了一种形状特殊的蜗牛状腐蚀, 它更容易发生在试样的边缘。这就有必要检验一下是否降低硫含量, 改进纯度或者一种稳定化的奥氏体组织和在含 18%Cr, 10%Ni, 2%Mo 的钢中加入稳定化元素 Ti 和 Nb 后能否改善腐蚀行为, 特别在切割的边缘。因此设计了由普通方法冶炼的与电渣重熔的 X5CrNiMo18-10 钢以及 X10CrNiMoTi18-10, X10CrNiMoNb18-10, X2CrNiMoN18-13 钢制成的试样(见表 1)。

挂片 3 年后果然在藤壶附生物下以及所有垫片下都出现了缝隙腐蚀。切割边上腐蚀范围的大小与硫含量高低以及可能还与硫的分布有很大的关系。这可以在经 3 年挂片后的全浸区内清楚地观察到。含 0.003% 硫的电渣重熔试样受到的腐蚀最小。而含 0.013% 硫的普通方法冶炼的试样受到的侵蚀亦比早期试验计划中含硫 0.025% 的试样小得多。

不能确定稳定化元素对组织稳定性有明显的影响。

含有不同铬和钼量的铁素体-奥氏体钢

对于各种不同合金含量的铁素体-奥氏体钢组织要尽量根据企业情况、通过适当选择生产流程和热处理制度, 使之具有不受合金含量影响的同一铁素体与奥氏体比的组织。在全部四个试样材料的加固处, 金属及聚氯乙烯垫片下面都出现缝隙腐蚀。各个钢种之间程度上有很大差别。X2CrNiMoSi18-5 的侵蚀最严重, X2CrNiMoN22-5 最小。

时效硬化钢

试验采用两种热处理状态的时效硬化钢 X7CrNiMoAl15-7, 由此获得了不同的强度。因为预期飞溅区和浸区的耐蚀性较低, 所以试样只是挂在这两个区内。在此两种热处理

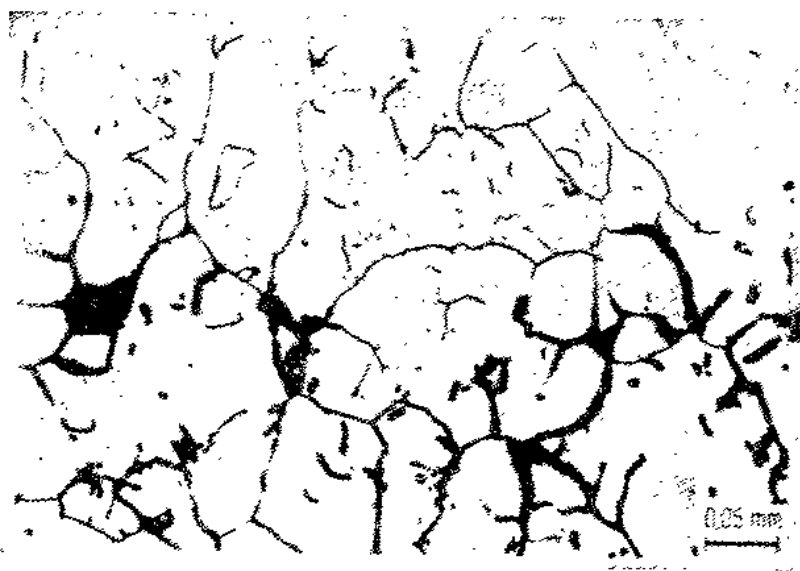
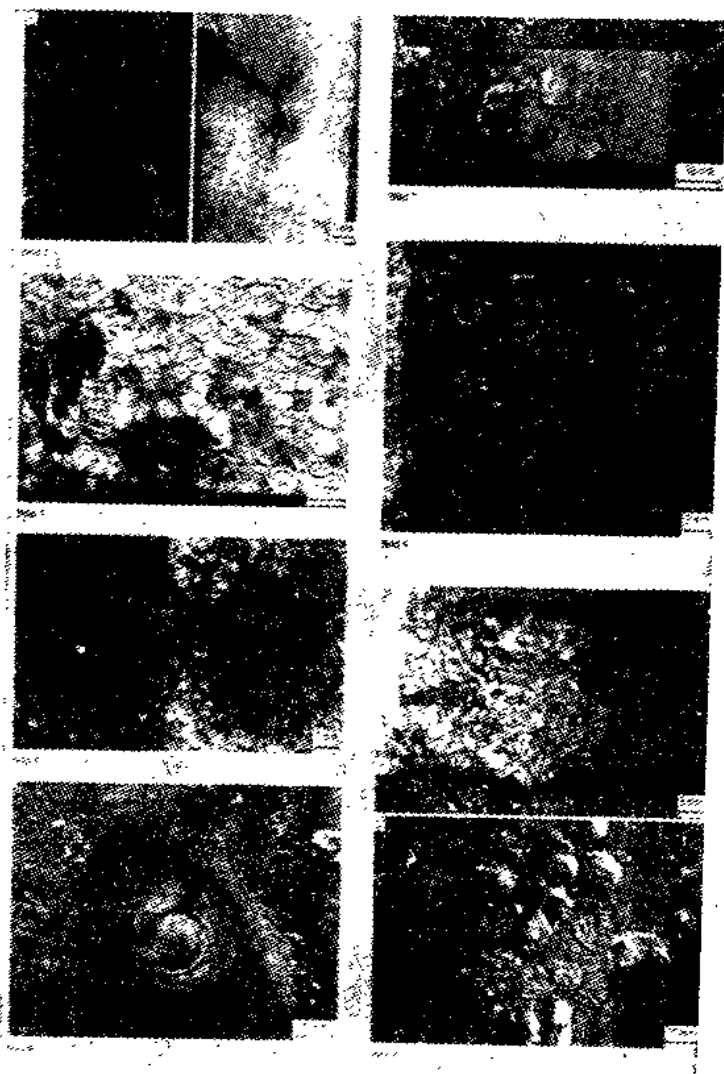


图1 在海水中的缝隙腐蚀, X3CrNiMoN17-13-5 钢垫片, VZA 钝化



左行图: 由上而下, 第一图为
2a 及 2b, 以下依次
为图 3, 5, 6。
右行图: 由上而下为图 7, 8,
9a, 9b。