

不 銹 鋼

点腐蝕与縫隙腐蝕

上海化學工業設計院石油化工設備設計建設組

JD050-96
3007

不 锈 钢

点腐蚀与缝隙腐蚀

上海化学工业设计院石油化工设备设计建设组

一 九 七 六 · 七

毛主席语录

中国人民有志气,有能力,一定要在不远的将来,赶上和超过世界先进水平。

我们一定要有无产阶级的雄心壮志,敢于走前人没有走过的道路,敢于攀登前人没有攀登过的高峰。

人类总得不断地总结经验,有所发现,有所发明,有所创造,有所前进。停止的论点,悲观的论点,无所作为和骄傲自满的论点,都是错误的。

出 版 说 明

最近在一化工厂的建设中发现不锈钢贮罐产生大量点蚀及缝隙腐蚀的事例，影响了工程进度也造成了很大的浪费。据了解在其它化工厂中也有发现。

不锈钢在石油化学工业中应用较广，为了防止这类事故，我们组织有关单位查找并收集了一些资料。这些资料包括了不锈钢点腐蚀及缝隙腐蚀的发生机理，防止方法以及一些事例，现汇编成本书供参考。

本书可供石油化学工业及其它工业中从事不锈钢容器设计、制造及使用方面的人员参考。

上海化学工业设计院石油化工设备设计室编

一九七六年二月

目 录

水对不锈钢的腐蚀.....	1
附录一：SUS304 不锈钢在某厂贮罐盛水水质中的临界点腐蚀电位的测定.....	5
不锈钢的点腐蚀.....	8
点腐蚀评论.....	11
几种不锈钢点腐蚀的相对临界电位.....	24
点腐蚀——测试方法和解释的最近进展评论.....	31
不锈钢的点腐蚀和缝隙腐蚀.....	38
不锈钢的点蚀与缝隙腐蚀及其措施.....	44
金属的缝隙腐蚀.....	54
不锈钢点蚀及缝隙腐蚀事例调查一览表.....	74

水对不锈钢的腐蚀

上海材料研究所一室腐蚀组

上海化工设计院石油化工设备设计建设组

某化工厂生产装置中有 33 只不锈钢立式贮罐，容积由 10.5 米^3 至 1340 米^3 不等，材质为镍铬奥氏体不锈钢 SUS 304, SUS 304L, SUS 316, SUS 316L (如以我国材料牌号表示方法表示则相当于 0Cr19Ni10, 00Cr19Ni10, 0Cr17Ni12Mo2, 00Cr17Ni12Mo2) 具体成分见附表。贮罐采用板厚为 4~6 毫米(顶 4 毫米, 底 5 毫米, 圈板 4~6 毫米)。因基础沉降要求, 在制造安装后充水, 水源来自消防笼头, 经 3~4 个月后放水检查, 发现有严重点状腐蚀。(见附图)。

贮罐为现场拼装, 先焊底及顶, 底顶焊接有搭接及对接两种形式。圈板用倒装法(即上升法)组装, 焊接采用不开坡口对接(间隙为 3 毫米)。人孔开口采用碳弧气刨。焊条分别为 308, 308L 及 316, 直流反接, 焊前焊条经 120°C 烘烤。采用分段对称焊接。焊后对焊缝进行酸洗(酸洗胶泥配方容量比为: 盐酸 3 份, 硝酸 1 份, 硫酸 $\frac{1}{2}$ 份, 水 3 份加酸性白土配成胶泥)涂上酸洗胶泥后 15~20 分钟发泡, 然后冲洗中和。底板焊缝用真空检漏, 人孔及加强板焊缝以 2~3 公斤/厘米² 压力水冲洗检漏, 顶板焊缝以 35 毫米水柱盛水试验, 圈板焊缝则采用盛水检漏。

充水近四个月 after 个别贮罐外壁有黄水渗出, 放水检查后发现各贮罐有大量局部腐蚀。腐蚀处为凹状深孔, 外形呈不规则圆形, 直径最大约有 5 毫米, 最深达 4~5 毫米。局部腐蚀在母材、焊缝、热影响区都有, 而以焊缝及热影响区为多。罐内附件如扶梯, 标尺等均有腐蚀。如一贮罐直径约 6 米多, 在底板直径焊缝上约有近四十个腐蚀坑, 较多地发生在焊缝的接弧、咬边、气孔处以及母材上的焊接飞溅及点焊处。贮罐阀门及人孔的垫片内侧处一圈也有严重腐蚀, 环面腐蚀深度达 1~2 毫米。

在贮罐圈板上(包括立缝、横缝及母材)每一腐蚀坑处均有沿罐壁向上及向下发展的黄色锈渍尾巴。立缝上黄色疏松锈末堆积较多, 成蘑菇状。底板上的腐蚀处均有黄色锈渍。而在腐蚀坑处则呈金属色泽, 但若用铁丝一捅该处即出现孔洞, 腐蚀向孔洞深处及孔洞内部四周发展。

经化验该地区水质情况: pH 值在 7.3~7.65, Cl^- 含量在 75.6~150 毫克/升。 SO_4^{2-} 含量在 29.7~72.9 毫克/升, 耗氧量为 1.03~4.48 毫克/升。实际取样分析贮罐充水时 Cl^- 含量为 153 毫克/升, 放水时含量为 142~181 毫克/升; pH 值在 8.44~7.3 之间。

有一只材质为 SUS304 的地下方形贮罐因雨水流入积存腐蚀特别严重, 计有二百多个点状腐蚀孔。分析水质 Cl^- 含量达 1152 毫克/升。

我们认为造成这些局部腐蚀的主要原因为水中含有氯离子和存在因焊接所引起的缝隙所致。某些有钝化——活化转变的金属和合金对点腐蚀是比较敏感的, 其中尤以不锈钢为甚。在海水或其它含氯离子的水溶液中, 碳钢主要发生危害性较小的均匀腐蚀, 而不锈钢则会发生

危害性较大的点腐蚀和缝隙腐蚀。

点腐蚀是局部腐蚀的一种,从外表观察可发现在整个暴露于侵蚀性介质中的表面上往往仅零星地出现一些腐蚀小孔,而表面的其余部分则受到保护或腐蚀得极轻微。由于大阴极小阳极的不利的电极比例,以及小孔中介质的侵蚀性愈变愈大的自催化作用,使点腐蚀一旦发生就以较快的速度发展。特别在静止介质中发展更迅速。在设备的关键部分往往只要出现为数不多的腐蚀穿孔,就可能使整套设备失效。因此,点腐蚀是一种破坏性很大的腐蚀形式。

不锈钢点腐蚀一般认为可分成核和发展两个阶段。

关于点腐蚀的成核阶段的理论,众说纷纭。有人认为暴露在表面上的硫化物夹杂周围、刮痕、晶体缺陷、贫铬区等钝化膜薄弱点上氯离子优先吸附。当不锈钢的电位超过某一值时,氯离子浓度已足以使 Fe 与 Cl^- 开始一个可能以形成络合物为过渡的反应,使这些活性点的腐蚀速度剧增。这一电位称之为该合金——介质条件下的临界点腐蚀电位(或击破电位)。有的点腐蚀核心还没有发展成为小孔,侵蚀性离子就会因溶液的对流作用而冲走,使反应停止。因此,并不是所有点腐蚀核心都会发展成为腐蚀小孔。这也说明静止介质中点腐蚀严重,而流动介质相对来说点腐蚀就不那么严重。

从介质条件的外因考虑,不锈钢点腐蚀多半与溶液中存在卤素离子有关,其中 Cl^- 、 Br^- 、 ClO^- 等侵蚀性最大,而 F^- 、 I^- 则相对地较小。此外,还需有氧化剂同时存在,如介质熔液中的溶解氧。但是以氧化性的金属氧化物的侵蚀性最大,例如 CuCl_2 、 FeCl_3 、 HgCl_2 等。这些金属离子都是阴极去极化剂,因此毋需溶解氧的存在,也能使腐蚀反应顺利进行。

在点腐蚀的发展阶段中,小孔内的腐蚀过程创造了促进点腐蚀和保持其活性的有利条件,因此具有所谓自催化的特性。以不锈钢在中性 NaCl 溶液中的点腐蚀发展情况为例:小孔内发生合金溶解的阳极反应,小孔外周围的合金表面上发生溶解氧还原的阴极反应。前一反应将引起小孔内金属离子的过剩,从而使 Cl^- 迁移到孔内以保持电中性,因此使孔内溶液中金属氯化物的浓度逐渐增大。金属氯化物经水解后生成金属氢氧化物及盐酸, pH 值逐渐下降,有时可高达 2 左右。 H^+ 和 Cl^- 浓度的提高都有利于合金的溶解,因此出现了互为因果的自催化过程。

值得注意的是缝隙腐蚀的危害性甚至比点腐蚀更大。在电解质溶液中,金属与金属或金属与非金属之间所形成的缝隙,其宽度足以使介质进入缝隙而又使这些介质处于停滞状态,则在缝隙内部的金属其腐蚀将明显加剧,称为缝隙腐蚀。

这种腐蚀的起因是:在刚与介质接触时,缝隙内、外的金属都处于钝化状态。由于维持钝态的微小腐蚀,使缝隙内介质中的溶解氧因得不到补充而逐渐消耗,因此,电值往负方向变动。同时,缝隙内的阳极反应愈来愈多地依赖于外面的阴极反应来维持。缝隙表面一旦成为宏电池的阳极则由于金属盐的水解而使介质酸化。按钝化膜稳定电位(E_{Flade})与 pH 关系之表达式 $E_{\text{Flade}} = E^\circ_{\text{Flade}} - 0.059 \text{ pH}$,随着 pH 降低, E_{Flade} 向正方向变动。当缝隙表面电位负于 E_{Flade} 时,缝隙表面即发生剧烈的活化腐蚀。与此相比,缝隙外表面的电位虽因极化而也向负移动,但因 E_{Flade} 基本上未变动,故仍处于钝态。缝隙腐蚀的发展阶段的机理则与点腐蚀相似。缝隙腐蚀在很多介质中都会发生,而以氯化物溶液中为甚。在设备中由于结构上的或某些偶然因素,缝隙往往是很难避免的,因此,近年来已有人把它列为不锈钢最大的弱点。法兰垫片下面的局部腐蚀是典型的缝隙腐蚀。

从现场情况看,焊缝及热影响区或母材上点焊及焊接飞溅处腐蚀情况严重。在同样水质

条件下有一与碳钢相连接的含钛不锈钢管腐蚀就不那么严重。此外有些厂反映在更高氯离子的条件下使用的换热器的腐蚀不如这些贮罐那样严重。

我们以前也遇到一个类似情况，有一材质为 1Cr13 的聚合釜，在作水压试验后未将盛水（上海黄浦江水）放空，盛水积存近一个月后在釜体内壁发现有深达 3~4 毫米的腐蚀孔。至于换热器的情况与贮罐有所不同，换热器中的冷却水是处于流动状态的，且有些不锈钢与碳钢并用，在同样条件下其腐蚀就不严重。因为当不锈钢与碳钢连接而一起暴露在含有 Cl^- 的水溶液中时，如果不锈钢的电位因此而极化到低于临界点腐蚀电位时，将不容易发生点腐蚀。

一般情况下，相同成分的焊缝其各方面性能较母材差是正常的。因母材经过固溶处理，又经酸洗，钝化。焊缝不可能进行固溶化处理，当然其耐蚀性较母材差。在接弧或气孔处容易造成“缝隙”为缝隙腐蚀创造了条件。同样焊接热影响区的母材因受焊接热量的影响改变了原来母材的状态，其耐蚀性当然要差一些。点焊或焊接飞溅物破坏了母材的钝化保护膜，并造成了“缝隙”使腐蚀造成了有利条件。

总之我们认为这次不锈钢贮罐腐蚀的主要原因是氯离子对不锈钢的缝隙腐蚀和点腐蚀。制造加工工艺，焊接工艺以及对焊缝酸洗，钝化的可能的不足，是造成腐蚀的很重要的促进因素。

为避免不锈钢贮罐发生这类局部腐蚀，建议采取如下措施：

1. 降低水质的 Cl^- 含量，有报道对换热器冷却水要求水质 Cl^- 含量为：冷却水走管内则在 330 毫克/升内；冷却水走管间则在 1~5 毫克/升内（相当于静止状态）。如水质达不到要求可采用添加缓蚀剂来减缓腐蚀的发生。据上海化工学院防腐教研组介绍经试验室测定选用三聚磷酸钠具有较好的缓蚀作用，其含量达 200 毫克/升即可起缓蚀作用。

2. 对不锈钢的制造加工应严格按照工艺要求进行，对子工具如锤子、刷子要采用铜锤、铜丝刷或不锈钢丝刷，制造加工时应尽可能避免接触铁器，避免破坏钝化保护膜。

3. 焊接工艺要严格，防止任意引弧，点焊，防止焊接飞溅物粘在母材上，焊缝外观应符合有关规定，不应有咬边，缩孔，空气等。焊缝应作酸洗，钝化处理。酸洗，钝化后要充分冲洗中和，避免酸液残留。

4. 从选材角度看国内习惯于采用含钛的稳定型不锈钢，如 1Cr18Ni9Ti, Mo2Ti, Mo3Ti；而美、日等国则常用超低碳型或超低碳型含钼不锈钢，如 304L、316L、也有用含钛或含铌的稳定型不锈钢，如 321、347 型。从成分看 304 型不锈钢的耐蚀性不如 1Cr18Ni9Ti，但这次贮罐局部腐蚀在 304L 及 316 中同样发生。当然这次选材的主要考虑不是 Cl^- 的腐蚀，而是以今后贮存介质为准的。但看来可对这些材料的临界点腐蚀电位作测定，以资比较。

附表：材料化学成分

材 料 牌 号	C	Cr	Ni	Mo
304	≤ 0.08	18~20	8~12	—
304L	≤ 0.03	18~20	8~12	—
316	≤ 0.08	16~18	10~14	2~3
316L	≤ 0.03	16~18	10~14	2~3
308	≤ 0.08	19.5~22.0	9.0~11.0	—
308L	≤ 0.03	19.5~22.0	9.0~11.0	—

附图：点腐蚀外观情况



图1 SUS 304L 贮罐底板
母材上点腐蚀情况



图2 SUS 304L 贮罐圈板
立缝上锈渍堆积情况



图3 SUS 304L 贮罐圈板上横缝
点蚀及彗星式尾巴情况

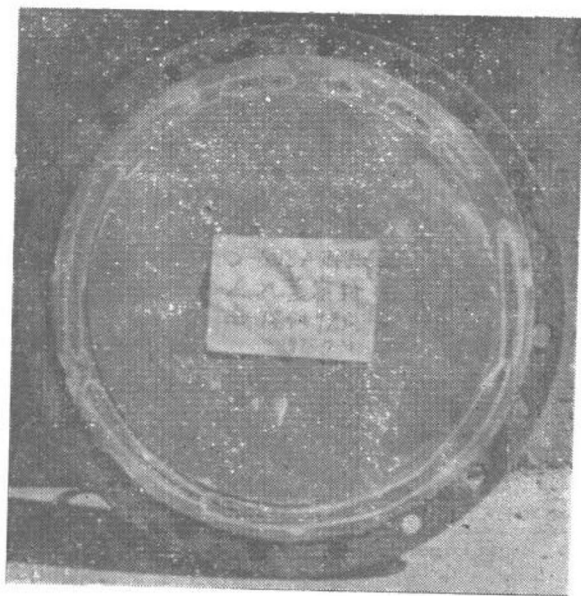


图4 SUS 304L 人孔盖垫片内侧环圈腐蚀情况

附录一：SUS 304 不锈钢在某厂贮罐盛水水质 中的临界点腐蚀电位的测定*

上海化工学院防腐蚀教研组

上海新康玩具厂

I 简述

活化钝化型金属——如不锈钢在含有卤素离子及溶解氧的水溶液中，能产生点腐蚀，当有点腐蚀源(往往是金属中的夹杂物，或隙缝或缺陷等其他原因造成)存在时，会产生大阴极小阳极为特点的点腐蚀。点腐蚀具有自催化反应特点，因而腐蚀电流极大，亦即腐蚀速度极快，使金属在很短的时间内在局部区域(点)产生腐蚀穿孔。

目前还没有点腐蚀的定量测定方法，而只能测定其腐蚀趋势。其中应用最广泛的方法是测定金属在固定介质(Cl^-)中的临界腐蚀电位(E_c)来表示材料的点蚀趋势，通常亦可用击穿电位或破裂电位(E_B)来表示。 E_c 的电位越正，材料的点蚀趋势越小； E_c 正值越低，点蚀趋势越大。 E_c 值如果低于开路电位(自然腐蚀电位)则必然产生点腐蚀，但近年来认为单纯 E_c 值来说明点腐蚀趋势是很不全面的，应当在 E_c 值外再加上保护电位 E_P 是指在这个电位以下，点蚀不能再继续进行。可用下面的示意图来说明 E_c 和 E_P 联合用来作点蚀趋势的说明。

从右图中可看出，如果材料的 E_c 值越正，抗点蚀性能好。如果 E_c 值相同的二种材料，还要看 E_P 值的高低。如果 ΔE 值越小，即 E_c 值和 E_P 值越接近，材料的性能也越好，如果 E_c 值很高而 E_P 很低，则可能产生点蚀区面积很大，仍然不是好的抗点蚀材料。

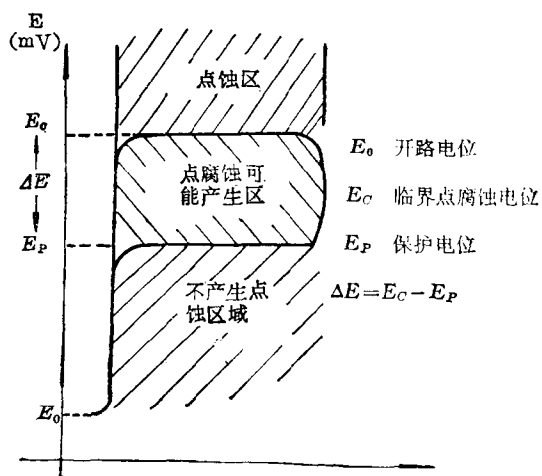


图1 点腐蚀趋势示意图

II SUS 304 不锈钢在贮罐盛水水质 中击穿电位值 E_B 和保护电位值 E_P 的测定

(一) 水质情况：

为了研究点腐蚀趋势分别进行了贮罐水和工业用水的水质分析。测试温度 $28^\circ \pm 2^\circ \text{C}$ 。

贮罐水 pH = 8.00

Cl^- 141 毫克/升

SO_4^{--} 52.2 毫克/升

Ca^{++} 19.5 毫克/升

Mg^{++} 10.7 毫克/升

HCO_3^- 141 毫克/升

工业水 pH = 7.75

96.0 毫克/升

23.9 毫克/升

19.8 毫克/升

9.5 毫克/升

174.0 毫克/升

* 本文内个别字句在印刷时略有修改——上海化工设计院石油化工设备设计建设组

测试方法：恒电位阳极化曲线测定，敞口不通气，电位台介率 50 毫伏/3 分钟。测保护电位时当电流密度为 1000 微安/厘米² 时反向，仪器用 JH-2 恒电位仪，Pz-8 数字管电压表。

测试材料：用现场割下 SUS 304 不锈钢的母材及焊接热影响区作测试材料。

(二) 测试结果：

表 1 在不同水质中，母材和热影响区的 E_0 、 E_B 和 E_P 值

测试材料	介 质	E_B (击穿电位) (伏)	E_0 (开路电位) (伏)	E_P (保护电位) (伏)
304 母材	工业用水	① +0.75	-0.03	-0.10
		② +0.65	-0.098	-0.10
304 热影响区	工业用水	① +0.62	-0.14	-0.10
		② +0.57	+0.01	-0.10
304 母材	贮罐用水	① +0.57	-0.08	+0.05
		② +0.62	-0.15	+0.10
304 热影响区	贮罐用水	① +0.45	-0.14	+0.20
		② +0.54	-0.17	+0.15

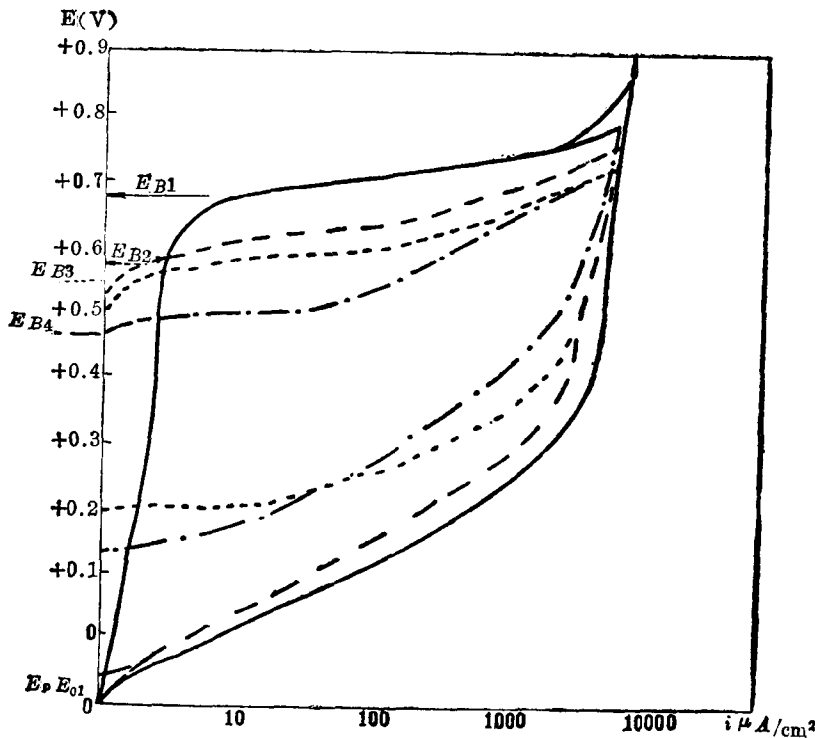


图 2 在不同水质中母材和热影响区的阳极极化曲线示意图

- E_{B1} 母材在工业用水中+0.65 伏
- E_{B2} 热影响区在工业用水中+0.57 伏
- E_{B3} 母材在贮罐水中+0.57 伏
- · - · - E_{B4} 热影响区在贮罐水中+0.45 伏

Ⅲ 几点看法

(一) 关于水质问题: 我们认为水质除 Cl^- 较高外并没有什么特殊的有害离子, 测试数据基本上是重复的。贮罐水的 Cl^- 较高于工业用水, 因而击穿电位 E_B 值亦较工业用水的 E_B 值低 100 毫伏。为了便于说明问题, 把美国材料试验协会 (ASTM) 的公报中的 304 不锈钢在不同 Cl^- 浓度中的击穿电位值的图列上供参考(图 3), 这是用动电位法的阳极化曲线测量, 温度是 23°C , 电位扫描都是 0.700 伏/小时, 图上可看出当 Cl^- 浓度为 100 毫克/升时击穿电位 E_B 值为 +0.55 伏这和测得的数据相接近的。

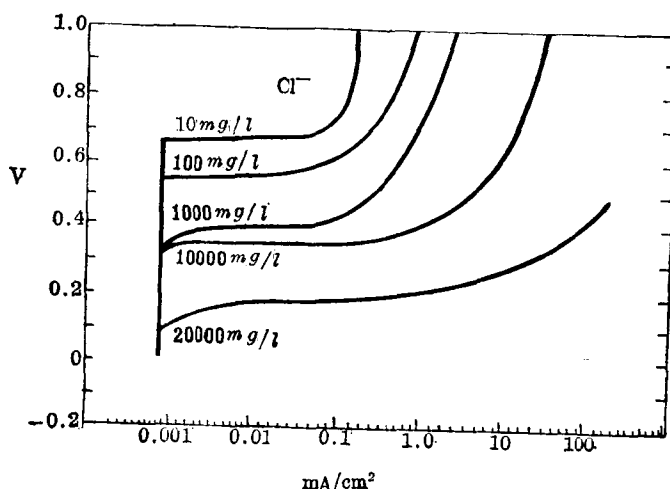


图 3 304 不锈钢在不同的 Cl^- 浓度中的动电阳极化曲线

(二) 焊接影响问题: 由表 1 可看出不论工业用水或贮罐水热影响区的击穿电位 E_B 值较母材区低 100 毫伏。这说明焊接对材料的抗点蚀性能是有较显著的影响的, 由于我们得到的材料是没有产生点蚀, 又由于刨割和封样关系, 试样离焊接区的距离大于 5 毫米, 使数据的差值不是最大, 如果用有过点蚀的离焊缝区在 5 毫米内的材料, 其击穿电位可能会更低。

(三) 由保护电位 E_P 的数值可看出, 这批材料尽管 E_B 击穿电位值较高, 但 E_P 值均很低, 也就是 ΔE 都 >200 毫伏, 图 1 中的可能产生点蚀区域的面积较大, 因而不是很好的抗点蚀材料。

(四) 开路电位值虽低, 击穿电位值高, 但由于保护电位值较低这种材料在这种水质中加上其他因素, 是有可能点蚀的, 除了飞溅沫子和焊接的苍蝇脚等明显缝隙外, 还应对焊接工艺, 酸洗等其他方面加以改进。

由于我们工作水平较低, 提出以上几点看法, 供分析原因时作参考。

不锈钢的点腐蚀

一般说来,耐蚀性好的不锈钢的最大问题是晶界腐蚀、应力腐蚀及点蚀。前二者在其它章节已作了阐述,这里只说一下点蚀问题。

1. 点蚀生成的机理

点蚀是大部分金属都有的一种腐蚀形式。特别是对为抗蚀而施以钝化处理的材料来说,微小的点蚀都有可能使整个材料遭到破坏,因此点蚀问题很重要。晶粒内或晶界处都会发生点蚀,由于钝化处理之故晶粒或晶界的一部分就形成局部电池的阳极,而另一部分就形成阴极,而且两极的面积之差很大,加之易产生阴极的去极作用,从而使阴极电源密度变大,所以点蚀就相当严重,有关点蚀发展的研究虽很多,但对其发生原因尚有许多不明之处。

在特定的小部分中,所发生的腐蚀就意味着该处的钝化被破坏。所以由此形成的局部电池的电位差,在 18-8 不锈钢中竟达 0.5 V 以上,这是由于阴极的去极作用较大及点蚀内的氧气不足所致,腐蚀并非沿表面扩展而是缓慢地向内部渗透,腐蚀影响阴极,液体中的溶存氧气量及其扩散率支配着腐蚀,例如当盐水中无溶解氧时,则就不发生点蚀,由于 Fe^{+++} 的去极作用要比溶解氧更强,所以就产生较多的点蚀,即增加侵蚀度。反之,如硝酸盐去极作用少,点蚀也少,钝化就较稳定。18-8 不锈钢在加有 3% NaNO_3 的浓度为 10% 的 FeCl_3 溶液中并不发生点蚀,且侵蚀度也不过为 0.002 mdd (毫克/分米²·天),若不添加一些硝酸盐溶液,则侵蚀度将增大到几百倍以上,氯离子特别容易引起点蚀,此时在点蚀部生成 FeCl 或其它合金成分的氯化物,由于这些生成物是酸性故加速了腐蚀。

总之,促进点蚀的因素考虑有:氧化性不足、滞液、腐蚀生成物的沉积、接触及细隙的存在、钢材表面的不均一性(杂质、夹杂物、偏析、伤痕、残余应力)等。

2. 点蚀的影响因素

氧或氧化剂、氯离子是最主要的环境影响因素,氧兼有控制钝化而引起的阳极腐蚀作用和起到阴极去极剂的作用,能否发生腐蚀取决于二种作用中那一种占优势。例如 AISI 304 不锈钢在食盐水中,若去除溶解的氧就能够抑制点蚀,反之若氧在 60 公斤/厘米²压力下,也不会

发生点蚀,若含氧量较多则钝化作用就较好。

氯离子几乎不可避免地生成点蚀,它与阳离子是没有作用的,其浓度的影响也较少,但在食盐水中若浓度增加则点蚀也就会减小(如图 1 所示)。但数据的偏差较大,在氯化物溶液中,当标准氧化还原电位在 -0.15V 以下时,就将发生点蚀。如 AISI 304 材在 10% 的 NiCl 中其侵蚀度为 0.026 吋/年,并且不发生点蚀,这是由于低原子价的 Ni 盐,氧化还原电位为零所致,但当在 NiCl 中添加 H_2O ,则即使是 AISI 316 也会发生严重的点蚀,此时氧化还原电位在 -0.15 V 以下。通风的中性或者类似通风的中性氯化物

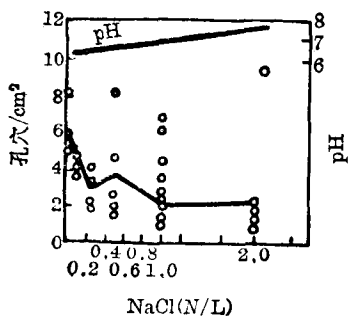


图 1 NaCl 浓度及 304 钢 (25℃) 的点蚀影响

也要发生点蚀，这也可用氧化还原电位来说明。

流动的液体一般能减少点蚀，如水流动时就能消除缝隙和凹坑处的腐蚀生成物，再加上氧气的供给便能达到保持钝化的作用。表 1 表示 AISI 316 材流动状态时比静止状态时的点蚀要少。

表 1 液体流动与静止时的点蚀比较

	8×12×1/4吋重量减少(克)	点蚀深度(吋)
静止	13	0.073
流速 4~5 呎/秒	0	0.002

点蚀随温度的上升而增多，但如果达到沸点时却不会发生。点蚀在 90℃ 左右最容易发生，沸腾时氧气逸出所以就不发生点蚀，但是实际上完全没有氧的状态几乎是不存在的。这随钢种不同而有差别，例如 304 材的点蚀是随温度上升而减少，见图 2。

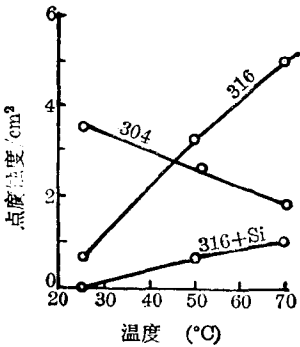


图 2 温度对于 0.1 N NaCl 溶液中的 18-8 不锈钢的点蚀影响

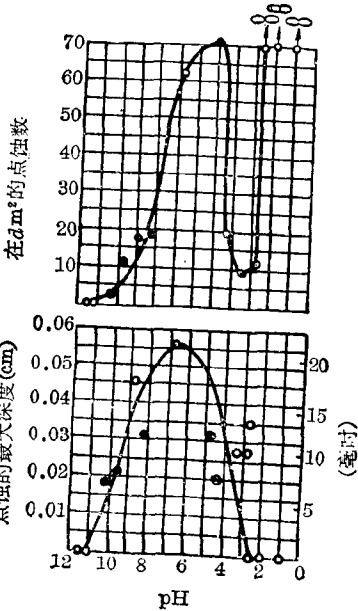


图 3 在 4% NaCl (90℃) 中的 18-8 不锈钢的点蚀数及其深度和 pH 的关系

增加溶液中的 pH 值点蚀会显著地减少，如在盐水中加 1% 的 Na_2CO_3 则 18-8 不锈钢就有 2~5 年不会发生点蚀。在 4% 的盐水中若 $\text{pH} < 3$ 则将发生全面腐蚀，若 $\text{pH} > 3$ 就发生点蚀，点蚀常发生在中性范围内(图 3)，因此如此时添加 0.8% 的 NaOH，则腐蚀量可减至为 $1/4$ ，点蚀完全消失，加入 NaOH 可使整个电位显著降低，局部电池的电位差也减小而使点蚀消失，此外在阳极部生成的 FeCl_2 由于 NaOH 的关系而形成氢氧化物并发生沉淀，这也是使点蚀消失的一个原因。

不锈钢的点蚀与其表面偏析、夹杂物、热处理有关，另外与机械加工等也有关，但正确的原因尚不清楚，在相当于炭化物析出的温度下进行热处理，则点蚀便增多。若钢中的炭含量减少则点蚀也明显减少，如图 4 所示。但以 Ti 稳定的 18-8 不锈钢若在 600℃ 加热 112 小时其点蚀要比用 1100℃ 淬

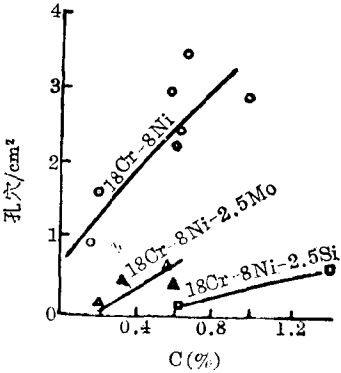


图 4 C 对于 0.1 N NaCl 的不锈钢的影响

火的点蚀为多，而以 Nb 稳定的 18-8 不锈钢却没有同样的效果，此外低碳 (C 0.001%) 真空熔炼的 18-8 不锈钢也没有这样情况，由此可见点蚀的原因不在于碳化物。铁素体组织与奥氏体的腐蚀是相同的，但论点蚀而言前者为多，非金属夹杂物的影响较小。

钝化处理比简单的酸洗处理更有效地减少点蚀，其减少率就 304 材来说约为 2.5，对 316 材来说为 15，对低 N、低 C 的含 Mo 不锈钢竟可达 30。含 Mo 的材料虽一般难以发生点蚀，但与只经酸洗不含 Mo 的材料差不多，因此要加强钝化处理。AISI 302B 材比普通的 18-8 系要好，主要是有 Si 元素关系，所以在酸洗时若能添加一点 Si 便可有效地减少点蚀。同时含有 Mo 和 Si 则效果更好，且其含量约为 $Mo + Si = 2 \sim 3\%$ 较妥，若超过 2.5% 加工就困难。氮也对抗点蚀是有影响的，通常 18~8 系不锈钢的含氮量约为 0.02%，若含量增加 5~10 倍，则点蚀便能显著减少。氮能稳定奥氏体，若能再加入 Si、Mo 便能抑制铁素体的生成，因此要减少钢材的点蚀最好能使其含有 Si、Mo、N 元素，并尽量降低 C 含量。

为抑制点蚀应尽量利用上述有影响因素中的有利因素，而避开不利因素，归纳起来列于下：

- (1) 尽量降低卤素离子浓度，卤素中以溴为最不利，氟的影响最少。
- (2) 尽量加强液体的氧化能力，或者使氧化能力全部消失。此外，还应使与钢材表面接触的液体的氧化能力没有大的差别，这意味着要使液体流动，还应经常保持表面清洁。
- (3) 在液体中加入氧化剂、如在 0.1 N 的 NaCl 中若能加入 0.4~0.6 的克/升的 $NaNO_3$ ，则能完全抑制 304 钢的点蚀，也可以添加铬酸盐能有更好效果。
- (4) 添加 NaOH 以提高 pH 值。
- (5) 应用阴极防腐法。
- (6) 选择点蚀较少的钢种，并进行水淬，钝化处理。

译自(日)“ステンレス钢便覧”1960 版 P. 89~92
杭州制氧机研究所 蒋永孚 译

点 腐 蚀 评 论

摘 要

本文讨论了下列因素对点腐蚀的机构和速度的影响：腐蚀介质的组成，金属或合金的组成和结构，温度，pH，热处理，冷加工以及钝化金属上氧化膜的结构。对腐蚀点生长的动力学，点蚀敏感的位置，研究点蚀倾向性的方法以及点腐蚀的不同理论也作了讨论。

关于点蚀最近的一篇综合评论是由 Kolotyrkin 在 1963 年发表的^[1]。此后出现了许多文献。本文概述世界上不同作者所得到的最重要的结果和结论。

点蚀研究的主要方向是：

1. 研究用各种电化学方法精确测定击穿电位。
2. 研究合金元素对点蚀的影响。
3. 研究电解质组成的影响。
4. 研究如温度、pH 值、冷加工、热处理等各种因素的影响。
5. 测量点形成的诱导时间。
6. 利用光学或电子装置对金属上点蚀最为敏感的位置的显微观察。
7. 研究腐蚀点的形状。
8. 研究在恒电位和恒电流条件下点生长的动力学。
9. 研究氧化膜的性质，如结构、厚度和导电性。

关于研究点蚀最好的方法有两种意见。一些作者认为，点蚀应该用电化学方法，即恒电位、动电位或恒电流法进行研究，这时研究电极上仅发生阳极反应；而另一些作者认为，同时发生阴极和阳极过程的条件更为合适一些，即用化学方法来研究。因而，他们利用含有 Cl^- 离子和氧化还原电位比击穿电位要高的物质的溶液。在这样的条件下，这两种反应均在所研究的金属表面上发生。通常，在“自然”条件下，阴极反应是以氧的还原而发生的。

有些工作表明，上述两种方法得到类似的结果，但在文献中也陈述了这两种方法之间的差异。

一种金属或合金对于点蚀的倾向性可用如下的方法确定：(1) 测定击穿电位；(2) 测定溶液中引起点蚀的最低 Cl^- 离子浓度；(3) 测量在一合宜的标准溶液中点的数目以及深度和宽度。

点蚀倾向性的测量

击穿电位 E_b 表征金属耐点蚀能力，因而能考虑用 E_b 来测量不同金属和合金在腐蚀介质中的点蚀敏感性。

图 1 示出用测量 E_b 来比较各种金属对于点蚀的敏感性。如图 1 所示，在 3% NaCl 溶液

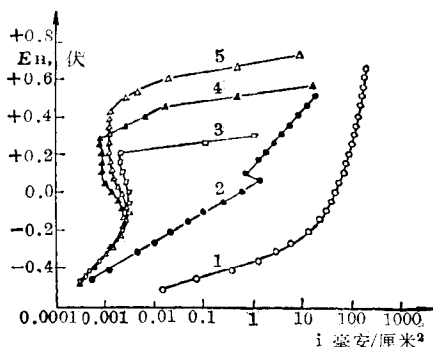


图1 各种钢和合金在30℃ 3% NaCl溶液中的阳极极化曲线(50毫伏/3分钟)

1—软钢；2—镍；3—430不锈钢；
4—304不锈钢；5—316不锈钢

电位、恒电流和化学方法所得到的 E_b 值^[2~10]。其中有些人发现用所有上述方法得到的 E_b 值之间的良好关系。例如，Forchhammer 和 Engell^[9] 将这四种方法用于不同铬镍不锈钢，在3% NaCl 溶液中得到几乎相同的 E_b 值。

相反，另一些作者却断定，用不同方法测定的 E_b 值是不一致的^[5~8, 11~15]。对这些不同的原因作了充分的讨论^[5, 7, 11]。其结论是， E_b 的正确数值可用“点·到·点”恒电位法取得。这种方法仅对于点的成核过程的诱导时间不太长的情况才合适。对于长的诱导时间，此方法是很费事的^[4, 16]。

E_b 的正确数值亦能用恒电流方法得到，因为在恒电流条件下点蚀在一个等于 E_b 的稳定阳极电位下发生^[4, 17]。然而，利用恒电流法时常不能得到 E_b 的稳定值。在一定的条件下，产生电位的周期振荡，振幅约几百毫伏^[18~20]。

通过下述测量也能获得 E_b 的正确值，此测量是将相应于整个金属表面的稳定钝态电位范围和已存在的点生长发生的电位范围区别开来。将金属表面在相应于点容易成核的电位范围内进行预先活化后，能用恒电流(如不发生振荡)、恒电位或类似恒电位法进行这种测量。

Pourbaix^[21] 区别了两个特征电位，即利用动电位法从负电位到正电位测量极化曲线来确定一个电位，叫击穿电位，以相反方向测量得到另一个电位，叫做再钝化或“保护”电位。

我们认为，Pourbaix 的“保护”电位就是真实的击穿电位。当用动电位法或类似恒电位法所得到的击穿电位不等于保护电位时，点的成核则受到抑制，这种现象是由于 Cl^- 离子的低浓度或金属表面的高度均一性所引起的^[7]。

为了比较不同金属和合金对点蚀的敏感性，除依靠测定 E_b 的这些方法外，还可以采用其他方法。

有人在一定的非腐蚀性阴离子的溶液中测量了点蚀开始发生所必需的 Cl^- 离子的最低浓度。根据 Stolica 的工作^[21]，Fe-Cr 和 Fe-Cr-Ni 合金在 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 中受到浸蚀的 Cl^- 的最低浓度值列于表1。

此表指出，随着 Cr 含量增加到约25%，点蚀所必需的最低浓度也增加。在此含量以上，无进一步的变

表1 引起点蚀所需的 Cl^- 最低浓度

合 金	$\text{Cl}^- (\text{N})$
Fe	0.0003
5.6Cr-Fe	0.017
11.6Cr-Fe	0.069
20Cr-Fe	0.1
24.5Cr-Fe	1.0
29.4Cr-Fe	1.0
18.6Cr-9.9Ni-Fe	0.1