

腐蚀与防护全书

不 锈 钢

中国腐蚀与防护学会 主编

王正樵 吴幼林等 编著

化学工业出版社

腐 蚀 与 防 护 全 书

不 锈 钢

中国腐蚀与防护学会 主编

王正樵 吴幼林等 编著

化 学 工 业 出 版 社

(京)新登字039号

腐蚀与防护全书

不 锈 钢

中国腐蚀与防护学会 主编

王正华、吴幼林等 编著

责任编辑：李志清

封面设计：季玉芳

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本850×1168^{1/32}印张9^{5/8}字数259千字

1991年12月第1版 1991年12月北京第1次印刷

印 数 1—3,140

ISBN 7-5025-0958-5/TQ·556

定 价8.55元

内 容 简 介

本书共分六章，系统地介绍了不锈钢的发展概况、发展趋势和各类不锈钢（马氏体不锈钢、铁素体不锈钢、奥氏体不锈钢、双相不锈钢和沉淀硬化不锈钢）的物理、力学、加工、焊接、耐腐蚀等性能。结合各具体钢种，详细地叙述了均匀腐蚀和各种局部腐蚀的规律性。着重阐明合金元素、杂质、析出相、热处理等冶金因素对耐蚀性的影响。简要说明了各种防蚀措施，尤其侧重于耐蚀材料的选择。书中还介绍了各类不锈钢在各领域中的应用，并列出了相应钢种的成分。

本书可供机械、冶金、化工、石油、石油化工、纺织、轻工等国民经济各部门进行材料研究、生产、设备设计、制造部门以及广大腐蚀领域的科技工作者、有关院校师生参考。

本书由有关专业人员共同编写，编写人有王正樵（第1章），吴幼林（第2章），陆正良（第3章），柯长强（第4章），王欣增（第5章），魏振宇（第6章）。潘健武审阅。

序

腐蚀与防护科学是本世纪30年代发展起来的一门综合性技术科学，目前已成为一门独立的学科，并正不断发展。

腐蚀是材料在各种环境作用下发生的破坏和变质，遍及国民经济各部门，给国民经济带来巨大损失。根据工业发达国家的调查，每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的2—4%，我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达二百亿元，搞好腐蚀与防护工作，已不是单纯的技术问题，而是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全、发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。全面普及腐蚀科学知识，推广近代的防护技术，以减少腐蚀造成的经济损失，延长材料和设备的使用寿命，促进城乡经济的发展和企业经济效益的提高，是当前急待解决的问题。

为此，中国腐蚀与防护学会和化学工业出版社决定共同组织编写《腐蚀与防护全书》。《全书》分总论、腐蚀理论、环境腐蚀与防护、耐蚀材料、防蚀技术、腐蚀试验与监控等六篇数十个分册，并将陆续出版。

《全书》属于专业百科性质的大型综合性工具书，全面系统地阐述腐蚀学科的理论和应用，总结国内外的腐蚀与防护经验，反映近代的防护技术；内容广泛，兼顾知识性、教育性和实用性。主要供腐蚀与防护专业以及与该专业有关的工程技术人员阅读使用，也可供企业管理干部与大专院校有关专业师生参考。

《全书》的编写工作曾得到腐蚀与防护领域许多专家、工程技术人员及所在单位领导的热情协助和支持，对此，表示衷心地感谢。

由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，望读者批评指正。

《腐蚀与防护全书》编委会

1990.11

目 录

第1章 概论	1
1. 不锈钢的发展概况	1
2. 合金元素对不锈钢组织的影响	2
2.1 铬	2
2.2 镍	4
2.3 钼	7
2.4 其他元素	7
2.5 组织图	10
3. 不锈钢的类别	11
4. 不锈钢的钝性和腐蚀类型	13
4.1 钝性	13
4.1.1 钝性的电化学含义	13
4.1.2 钝化的条件	14
4.1.3 电位-pH图	14
4.1.4 钝性的破坏与修复	16
4.2 腐蚀类型	20
4.2.1 均匀腐蚀	20
4.2.2 晶间腐蚀	21
4.2.3 点腐蚀	23
4.2.4 缝隙腐蚀	24
4.2.5 电偶腐蚀	24
4.2.6 应力腐蚀破裂	25
4.2.7 腐蚀疲劳	27
第2章 马氏体不锈钢	28
1. 特征和用途	28
2. 耐蚀性	37
第3章 铁素体不锈钢	43
1. 铁素体不锈钢简介	43

1.1 概况	43
1.2 分类	43
2. 铁素体不锈钢的共性	44
2.1 合金元素Cr、Mo等的作用	44
2.2 碳、氮化物析出	49
2.3 σ 相析出	53
2.4 475℃脆性	54
3. 普通铁素体不锈钢	57
3.1 成分、组织和力学性能	57
3.2 耐蚀性	59
3.2.1 均匀腐蚀	59
3.2.2 晶间腐蚀	60
3.2.3 点蚀和缝隙腐蚀	62
3.2.4 应力腐蚀	67
4. 高纯铁素体不锈钢	70
4.1 成分、组织和性能	70
4.1.1 成分和力学性能	70
4.1.2 杂质元素的作用	71
4.1.3 应力腐蚀和475℃脆性间的相关性	77
4.2 常用高纯铁素体不锈钢	84
4.2.1 18Cr-2Mo钢	84
4.2.2 26Cr-1Mo钢	86
4.2.3 28Cr-2Mo钢	91
4.2.4 29Cr-4Mo钢	93
4.2.5 30Cr-2Mo钢	95
第4章 奥氏体不锈钢	100
1. 奥氏体不锈钢的成分和组织	100
1.1 成分	100
1.2 组织	100
1.2.1 Fe-Cr-Ni系	100
1.2.2 碳化物析出	106
1.2.3 中间相	114
1.2.4 Fe-Cr-Mn系	123

2. 奥氏体不锈钢的物理性能和力学性能	125
2.1 物理性能	125
2.2 力学性能	128
2.2.1 室温性能	128
2.2.2 低温性能	134
2.2.3 高温性能	136
3. 奥氏体不锈钢的焊接性能	144
3.1 奥氏体不锈钢物理特性对焊接性能的影响	147
3.2 焊接热过程和焊缝耐腐蚀性	148
3.3 焊缝裂纹	149
3.4 焊接工艺	151
3.5 填充金属的选择	151
4. 奥氏体不锈钢的耐腐蚀性	154
4.1 水溶液中的腐蚀	154
4.1.1 均匀腐蚀	154
4.1.2 晶间腐蚀	163
4.1.3 点蚀	168
4.1.4 缝隙腐蚀	177
4.1.5 应力腐蚀	183
4.1.6 腐蚀疲劳	195
4.1.7 其他腐蚀	200
4.2 在高温气体中的腐蚀	201
4.2.1 氧化	201
4.2.2 硫化	206
4.2.3 渗碳	209
4.2.4 其他	210
4.3 在特殊介质中的腐蚀	213
4.3.1 液态金属腐蚀	213
4.3.2 熔盐腐蚀	215
4.3.3 燃料灰腐蚀	215
5. 奥氏体不锈钢的应用	217
5.1 在化学工业中的应用	217
5.1.1 硫酸	217

5.1.2	亚硫酸	218
5.1.3	硝酸	219
5.1.4	磷酸	219
5.1.5	醋酸	219
5.1.6	盐酸	220
5.1.7	氢氧化钠	221
5.2	在其他的无机化学工业中的应用	221
5.2.1	食盐	221
5.2.2	氯	222
5.2.3	氮	222
5.3	在石油精炼工业中的应用	222
5.4	在石油化学工业中的应用	223
5.5	在造纸和纸浆工业中的应用	224
5.6	在合成树脂工业中的应用	224
5.7	在肥料工业中的应用	225
5.8	在食品工业中的应用	225
5.9	在医疗事业中的应用	226
第5章	双相不锈钢	227
1.	双相不锈钢的成分和组织	228
1.1	成分	228
1.2	组织	231
1.2.1	Fe-Cr-Ni状态图	231
1.2.2	合金元素对相比例的影响	232
1.2.3	热处理与相比例的关系	233
1.2.4	热处理对相成分的影响	235
1.2.5	双相不锈钢中的组织转变	237
2.	双相不锈钢的物理和力学性能	240
2.1	物理性能	240
2.2	力学性能	241
2.2.1	室温力学性能及其影响因素	241
2.2.2	高温性能	243
2.2.3	加工性能	244
3.	双相不锈钢的焊接性能	245

3.1	双相不锈钢的焊接	245
3.2	焊缝的力学性能	246
3.3	焊缝的耐腐蚀性能	247
4.	双相不锈钢的耐蚀性	248
4.1	均匀腐蚀	248
4.2	晶间腐蚀	250
4.3	点蚀和缝隙腐蚀	255
4.4	应力腐蚀	257
4.4.1	合金元素对应力腐蚀行为的影响	258
4.4.2	相结构与应力腐蚀的关系	260
4.4.3	双相不锈钢耐应力腐蚀机理	262
5.	双相不锈钢的应用	264
第6章	沉淀硬化不锈钢	267
1.	沉淀硬化不锈钢的化学成分和组织	267
1.1	化学成分	267
1.1.1	沉淀硬化不锈钢的化学成分	267
1.1.2	沉淀硬化不锈钢的类型和合金化特点	267
1.2	组织	273
1.2.1	沉淀硬化不锈钢的组织特点	273
1.2.2	热处理与组织转变	274
2.	物理和力学性能	277
2.1	物理性能	277
2.2	力学性能	277
2.2.1	室温性能	277
2.2.2	高温性能和低温性能	277
3.	沉淀硬化不锈钢的焊接性能	284
3.1	马氏体沉淀硬化不锈钢	284
3.2	半奥氏体沉淀硬化不锈钢	285
3.3	奥氏体沉淀硬化不锈钢	284
4.	沉淀硬化不锈钢的耐蚀性	286
4.1	均匀腐蚀	286
4.1.1	马氏体沉淀硬化不锈钢	286
4.1.2	半奥氏体沉淀硬化不锈钢	287

4.2 应力腐蚀	287
4.3 其他腐蚀	288
4.3.1 点蚀	288
4.3.2 腐蚀疲劳	291
4.3.3 空蚀	291
5. 沉淀硬化不锈钢的应用	291
参考文献	291

第 1 章 概 论

1. 不锈钢的发展概况^[1,2,3]

不锈钢通常是指含铬量在12—30%的铁基耐蚀合金。

不锈钢的发明已有七十多年的历史。早在1913年英国的Brearly报道了一种含铬的铁基合金具有良好的耐蚀性，并称这类铁素体Fe-Cr合金为不锈钢。几乎在同一时期德国也用不锈钢称呼Strauss和Maurer共同开发的奥氏体Fe-Cr-Ni合金。法国在1917年根据Chevenard的工作研制了含Cr、Ni的专用钢。这以后随着生产和制造工艺的发展，从1925—1935年英、美、德等国相继在氨和硝酸生产厂中大量使用17%Cr铁素体和18%Cr-8%Ni奥氏体不锈钢。随后奥氏体钢的产量不断增加，并超过了铁素体钢，美国至70年代中期两者产量之比大约为2:1。在相当长的一个时期大量研究与开发主要集中在奥氏体不锈钢。后来由于石油、化工、能源及原子能、宇航、海洋开发等尖端技术的迅速发展，对不锈钢提出了更高的综合性能要求，不仅要求有良好的耐蚀性，还要求有高强度、耐高温高压、防辐照、耐低温等性能，使不锈钢的品种类型得到进一步的开拓。特别是从70年代以来，不锈钢的工业精炼技术普遍采用AOD（氩氧脱碳）法和VOD（真空氧脱碳）法，为新型钢种的开发提供了工艺条件。广泛使用的含钛（铌）稳定化奥氏体不锈钢被超低碳奥氏体不锈钢所取代。高性能的铁素体不锈钢得到很大发展。不锈钢的使用范围近十几年来向轻工和家庭生活方面迅速扩展。

不锈钢在一些发达国家占钢产量的比例为1—2%，在个别不锈钢出口国高达5%以上。长期以来美国不锈钢产量一直居世界首位。日本60年代产量猛增四倍，1970年开始超过美国跃居首位，1984年产量超过250万吨。近十年来西方国家不锈钢产量年平均增长35万吨。目前世界不锈钢总产量已突破1000万吨，生产的钢种达百余

种，其用途遍及化工、石油、纺织、轻工、核能、航空等各个领域。

当前不锈钢的开发动向，一是节省资源，发展节约稀缺、昂贵元素的钢种；二是开发高性能不锈钢，可在恶劣环境中使用或具有特殊性能。属于前者的如低碳、氮铁素体不锈钢和奥氏体-铁素体双相不锈钢，含氮奥氏体不锈钢，节铬不锈钢等；属于后者的如耐海水不锈钢，高切削性不锈钢，高软磁不锈钢等。

我国于1952年开始生产不锈钢，以奥氏体不锈钢1Cr18Ni9Ti为主。此后三十年不锈钢的研制和生产有很大发展，纳入国家标准的钢号约五十种。近十余年来发展更为迅速。1987年不锈钢的产量比1980年提高了2.6倍。为满足军工和化肥等工业的需要，研制了多种特殊用途的奥氏体不锈钢和双相不锈钢，使用效果良好。高性能的铁素体不锈钢正在开发应用。随着AOD、VOD二次精炼装备的陆续建成，低碳和超低碳不锈钢得到了相当的发展。不锈钢的轻工产品和厨房设备已进入市场。今后在发展不锈钢生产的同时，应着力改善产品结构，提高产品质量，并进一步加快实现由1Cr18Ni9Ti钢向超低碳不锈钢的过渡。

2. 合金元素对不锈钢组织的影响 (1.4.5)

不锈钢的耐蚀性主要是由铬的存在决定的。铁-铬二元系是不锈钢的基础。添加其他各种合金元素可明显影响和改变合金的组织性能，从而获得适合于不同用途的各种类型不锈钢。

2.1 铬

铬是不锈钢的主要合金元素，对耐蚀性起着决定作用。钢中含铬约5%已能明显提高其耐蚀性。但不锈钢中含铬量通常在12%以上。

铁-铬状态图示于图1-1。铬是稳定 α 铁和缩小 γ 铁相区的元素。纯铁的 A_{c3} 点位于910℃，随铬含量增加， A_{c3} 点先下降，在7.5%Cr时为830℃，继而迅速升高。 A_{c4} 点对纯铁为1390℃，随铬含

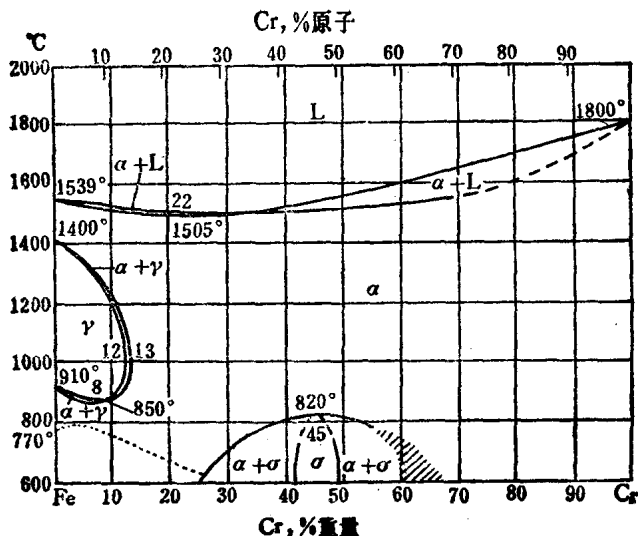


图 1-1 铁-铬状态图

量增加而降低，在12—13% Cr时降至约1000°C，这时 γ 区也就封闭了。这里状态图被分割为两部分。铬含量小于12%的合金在加热或冷却时发生 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 转变，而铬含量大于13%的合金则不发生任何相变，整个温度范围内均保持 α 相组织，其晶粒度不能通过热处理加以改变。

在铬含量约45%的合金中，低温时有 σ 相析出。 σ 相是FeCr化合物，当温

度高于820°C时便溶于 α 相中。铁素体铬钢中存在 σ 相会使钢产生脆性。这种脆性常在600—800°C温度范围内长时间保温后出现。

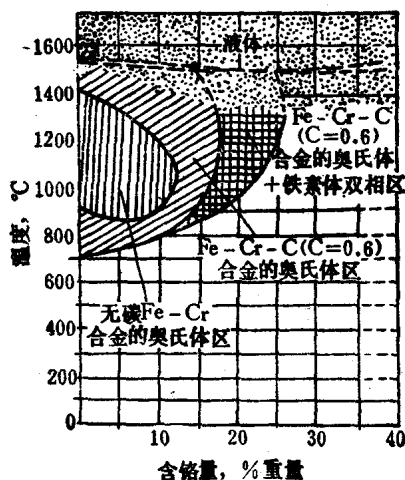


图 1-2 碳对铁铬合金组织的影响

碳的存在对状态图有显著影响，它使 γ 相界移向高铬方面，并扩大了 $\alpha + \gamma$ 双相区。图1-2表示了含0.6% C的情况，这时 γ 相界右移最大。

碳的影响还表现在形成特殊的碳化物。随铬含量不同，可形成 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ ， $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ ， $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 等。

根据碳含量的不同，可把含18%Cr的钢分成三类。即小于0.08% C的铁素体钢，0.08—0.22% C的奥氏体-铁素体钢及大于0.22% C的奥氏体钢。

2.2 镍

镍是 γ 相形成元素，扩大 γ 相区，形成无限固溶体。镍在 α 铁中最大溶解度约7%，不形成碳化物。

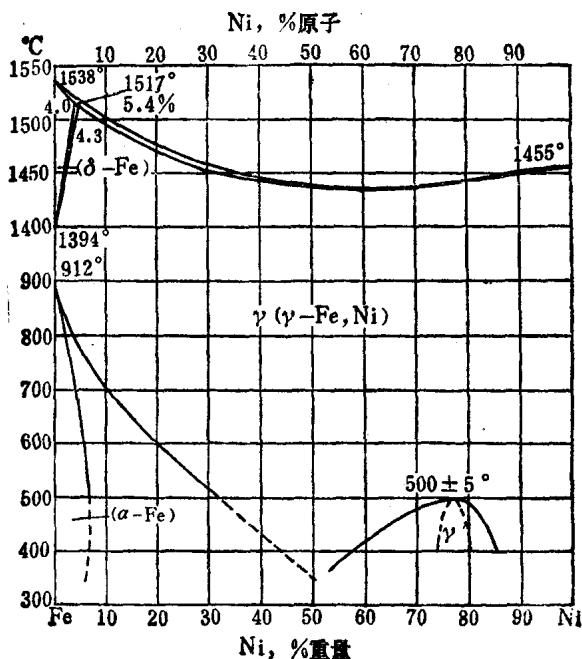


图 1-3 铁-镍状态图

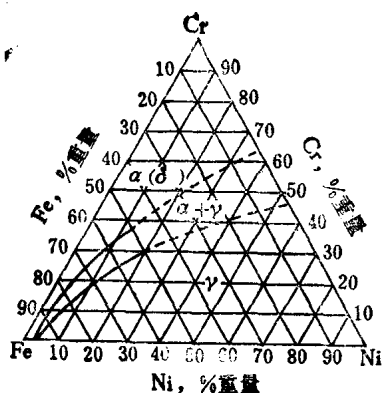


图 1-4 铁镍铬系接近凝固温度的截面

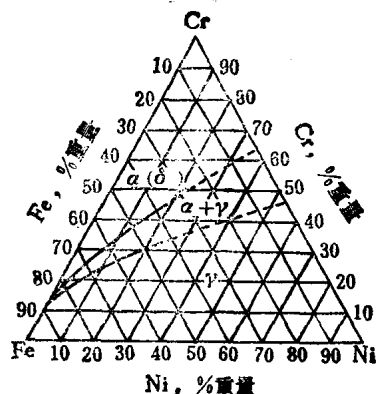


图 1-5 铁镍铬系在900—1300℃的截面

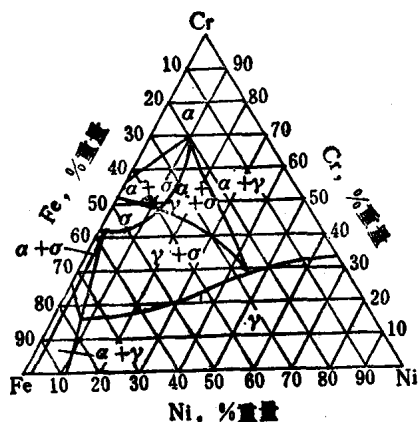


图 1-6 铁镍铬系在650℃的截面

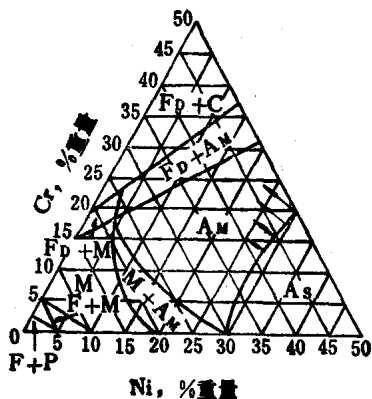


图 1-7 铁镍铬系室温组织
(从1100℃迅速冷却)

A_M —介稳奥氏体; A_s —稳定奥氏体;
 F —铁素体; F_D — δ 铁素体; M —马氏体;
 C —碳化物; P —珠光体

镍增加钢的淬透性,降低临界冷却速度。

图1-3是铁-镍状态图。由于转变速度小,600℃以下相界不准确,以虚线表示。

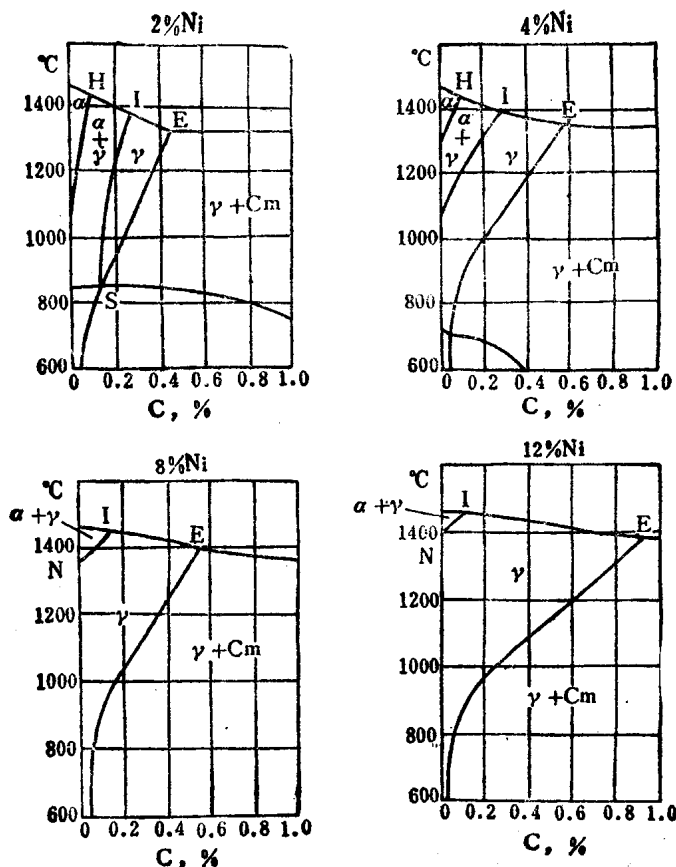


图 1-8 0—1.0%C, 18%Cr和2—12%Ni钢的状态图

图1-4到1-7是铁镍铬三元状态图的截面。图1-4是恰低于固相线的截面。对多数合金凝固温度约为1400—1450℃。图1-5是最大 γ 温区的状态图,该温区为900—1300℃。可见降低温度使富铁角的 γ 相区扩大了。图1-6是650℃的状态图,可以看出这时出现了 σ 相。图1-7是从 γ 最大的温度快速冷却至室温的组织,这时的残余奥氏体是一种介稳的或不稳定的奥氏体,容易通过冷加工或进一步冷却发生转变。