

一九七七年

国际不锈钢年会论文集

上海科学技术文献出版社

1977 年国际不锈钢年会论文集

《1977 年国际不锈钢年会论文集》编辑组编

*

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 12.5 字数: 321,000

1981 年 4 月第 1 版 1981 年 4 月第 1 次印刷

印数: 1—1,700

书号: 15192·139 定价: 1.55 元

《科技新书目》187-140

前 言

在特殊钢的广阔领域中，不锈钢的重要性越来越为人们所认识。这是因为不锈钢不仅具有优良的耐腐蚀性，而且强度很高。尤其近十年来其耐低温、耐热、耐点蚀、耐应力腐蚀以及耐海水腐蚀等性能有了不断提高和发展，因而，在从家庭炊具、建筑物内外装饰、石油化工，一直到航空、原子能和火箭导弹等的各个领域中都得到了更为广泛的应用。特别是近代科学技术的发展，对不锈钢的性能要求更加多样化，不锈钢的用途也日益扩大。因此，世界各国对不锈钢的研究和生产都在竞相发展。

为在专业用钢领域里促进国际间的交流和合作，1977年9月在英国伦敦召开了国际不锈钢会议，共有二十多个国家，三百多名代表参加，会上发表了二十篇论文，其中美国五篇、瑞典四篇、日本三篇、西德三篇、法国二篇以及其它国家二篇。其内容包括不锈钢的发展和展望；不锈钢的物理冶金；不锈钢的冶炼新工艺对性能的影响以及新型不锈钢的研究和应用。这些论文介绍了超铁素体不锈钢的冶炼方法，除VOD法、AOD法外，着重介绍了CLU法；详细叙述了高铬铁素体不锈钢抗腐蚀性能的研究，各种腐蚀形成的机理及其鉴定试验方法。此外，还介绍了双相不锈钢的加工成形性。其内容相当广泛，涉及到不锈钢当前发展的重大课题，反映了当今世界各国不锈钢的研究和发展水平，也是我国不锈钢生产研究工作中所遇到的一些问题。因此，对我国研制新型不锈钢，改善现用不锈钢的性能都具有相当的参考价值。为此，特组织力量将该论文集全文译出，以供国内不锈钢生产单位、高等院校以及有关使用部门的广大科研人员、工程技术人员和有关专业师生参考。

本译文集涉及到一些新的技术,限于水平,可能有错误之处,望读者指正。

在本译文集审校过程中曾得到伍玉珍、张敬贤两同志的帮助,特此致谢。

编 者

1980. 6.

目 录

不锈钢的物理冶金

不锈钢的过去、现在和未来.....	1
铁素体不锈钢中碳及氮对韧性和晶界腐蚀的影响	32
含铝不锈钢的冶金学	44
Fe-Cr-Mo 铁素体不锈钢物理冶金学	52

生产工艺对不锈钢性能的影响

抗点蚀不锈钢生产工艺	65
克勒索-卢瓦尔公司冶炼的不锈钢.....	73
GLU 不锈钢精炼法的经验	76
轧制工艺及间隙元素含量对铁素体不锈钢机械性能和腐蚀性能的影响	79
VOD(LD-Vac) 法生产的低间隙铁素体铬钼不锈钢的加工及其性能	96
生产超低间隙铁素体不锈钢而改进的 VOD 法发展状况	113

新型不锈钢应用

不锈钢的冲压成形性能	125
最新研制的含 0.02%C、22%Cr、3%Mo 和 0.12%N 的铁素体/奥氏体钢的性能和 应用及其与钼合金化奥氏体钢的比较	129
铁素体铬钼不锈钢的应力腐蚀裂纹	137
用 AOD 精炼法生产高铬铁素体不锈钢的进展	140
316L 钢在硝酸溶液中的腐蚀概况	152
化学加工工业对不锈钢性能的要求	158
低间隙的 18 和 25%Cr-Mo 铁素体不锈钢的性能和应用	170
18Cr-2Mo 铁素体不锈钢和高铬铁素体/奥氏体不锈钢在日本的应用	174
一种新型易切削不锈钢	181
海水用的不锈钢	191

不锈钢的过去、现在和未来

Michael A. Streicher

不锈钢的发现

在英国举行这次不锈钢讨论会是很恰当的,六十五年前正是在英国,哈里·布雷利首先认识到含铬的铁基合金具有优良的耐腐蚀性,也是布雷利首先指出利用这种性能可以制造“不生锈”的刀具。他企图解决步枪枪管的腐蚀和生锈问题,用铬对铁进行合金化,在金相工作中发现了这些钢能耐侵蚀剂的腐蚀。后来将这些铁素体组织的 Fe-Cr 合金称为“不锈钢”。

这个名称后来也用于奥氏体组织的 Fe-Cr-Ni 钢。这类钢是在德国几乎同时发展成商业产品的。在德国,揭示含 8% Ni 的 Fe-Cr 奥氏体合金的耐腐蚀性的也是一个偶然的发现。1921 年埃德瓦德·莫勒在实验室中注意到一些由贝诺·斯特劳思所制造的合金在酸雾中暴露数月也不受腐蚀。这些合金因为一加工就开裂所以被搁置在一边。根据以往的 Fe-Cr-Ni 合金的冶金学试验,莫勒设计了一种用水淬的退火热处理工艺,使大量的碳化铬在固溶体中沉淀,使合金成为可塑性加工的。

贝诺·斯特劳思是埃森的克鲁伯工厂弗里德里克研究室的物理部主任。该研究室成立于 1883 年。莫勒是在 1909 年作为该室的第一冶金学家参加该室工作的。斯特劳思很快就在德国和其他国家申请专利,并发展商品生产。到 1914 年他们的 V2A 钢(20%Cr-7%Ni-0.25%C)的产量大增。虽然这些奥氏体合金的成分的专利是以斯特劳思的姓氏

发表的,但莫勒的偶然发现和他的热处理工艺却被看作是奥氏体不锈钢在化工厂获得工业应用的起点。

由于生产和制造技术的进展,1925~1935 年间,铁素体不锈钢(17% Cr)和奥氏体不锈钢(18% Cr-8% Ni)两者在英、美、德的氨厂和硝酸厂都得到大规模的使用。但是最终奥氏体合金的产量大大超过了铁素体合金的产量,近年来在美国要多 1~2 倍。至今,大量的研究和发展工作仍然集中在奥氏体钢种方面。但近十年来,在铁素体不锈钢新钢种的发展和商品化方面,又重新活跃起来。

钝化状态

不仅是不锈钢的实际应用起源于英国,对不锈钢的耐蚀机理的令人信服的解释也起源于英国。迈克尔·法拉第根据暴露在硝酸中的铁的实验说明了瑞士的舍恩拜恩曾在 1863 年提出的钝化状态。法拉第把铁对浓硝酸的耐蚀性归因于在金属表面形成了一层有保护作用的氧化铁膜,该膜由金属和钝化介质反应产生。膜一旦形成,它就慢慢溶解在周围介质中,并由此决定金属的腐蚀速度。根据对暴露于含有硫酸铁抑制剂的沸腾的 50% 硫酸中的不锈钢的钝化情况的观察,钝化状态不是一种惰性的状态或静止的状态,而是一种动平衡状态,在这种状态中既有持续的溶解,也有在表面分散的点上钝化膜的恢复。托马斯霍夫也发表过有关钝化状态的类似见解。

因为在法拉第当时还没有从钝化金属上剥离下氧化膜的技术, 所以不能直接显示和辨认出肉眼所看不到的保护膜。因此直到1908年, 保护膜的存在与否还是个争论不休的问题。1930年埃文斯用简单的电化学方法直接证实了保护膜的存在, 该方法能从钝化表面剥离出保护膜, 从而可在显微镜下进行观察。

对导致各种 Fe-Cr 合金钝化的因素的系统研究首先是由蒙纳兹博士进行的。蒙纳兹博士是使这些合金产生钝化的许多方法的发明者, 也是解释这些状态的基本原理的倡导者。下面列举一些他在1911年的发现:

1. 含铬 $\geq 12.5\%$ 的 Fe-Cr 合金在室温下耐各种浓度硝酸的腐蚀, 含铬 $\geq 14\%$ 的 Fe-Cr 合金甚至在沸腾温度下也耐硝酸腐蚀。

2. 在还原酸中, 增加铁中的铬则提高腐蚀速度。

3. 加入钼可提高 Fe-Cr 合金在含氯化物盐的硝酸中的耐腐蚀性。

4. 钝化程度取决于氧的来源, 氧来自溶液中的化合物, 或者来自溶解的氧气。

5. 在 Fe-Cr 合金不会钝化的溶液中, 例如含氯化物盐的硝酸溶液中, 将铂丝与试样联接, 或者加铂作为合金化元素, 或者使用一个阴极或采用外加电势的方法使 Fe-Cr 合金成为阳极(阳极保护), 都可以导致 Fe-Cr 合金的钝化。所有这些方法都改变了在贵金属方向上的合金的电势。

蒙纳兹与他的论文的顾问博彻斯一起取得了含钼2~3%的30~40%铬合金的专利。尽管他们使用了由戈德施米特方法制得的低碳铬铁, 这种合金仍太脆无法加工。因此虽然蒙纳兹指出含铬合金是值得化学工业注意的, 但是认识到1911年的非常广泛的发现的意义却是新近的事。

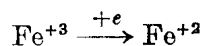
合金元素的作用

一般的酸腐蚀

铬 将含铬量递增的一组合金在温度一定和浓度一定的酸中进行试验, 往往会发现在某一个很窄的含铬量范围内, 腐蚀速度急剧地由高变低。钝化所必须的最小含铬量与酸的种类、酸的浓度和温度有关。因此, 对 Fe-Cr 合金并不存在着一个固定的铁铬含量比能在各种浓度、温度和成分的酸中都产生钝化。因为在钝化状态下限制过程的速度就是保护性氧化膜在酸中的溶解速度, 所以也无法定出一个固定的含量比。对氧化膜进行的化学分析表明, 膜中各种金属成分的比例与金属中的比例不同, 即各种金属成分形成氢氧化物的速度不是相同的。

实践中发现含14~18% Cr 的合金在某些酸介质中具有耐腐蚀性, 由此生产出了信誉很高的商品合金——AISI430 钢(表1)。增加铬含量到产生钝化所需的含量以上, 可以进一步明显降低腐蚀速度。这导致了在某些介质中使用 Fe-24~27% Cr 合金(446 钢), 这种合金最初是用以抗高温氧化的。

铁中的铬含量对氧化介质腐蚀的影响见图1。在含有硫酸铁的沸腾的50%硫酸溶液中, 当含铬量从12%增加到25%时, 钝化腐蚀速度降低了99.4%。小于12% Cr 的合金在这种溶液中是呈活性的, 溶解速度超过6000 毫米/年。当溶液中的硫酸铁超过某一最小浓度时(该最小浓度随合金的铬含量而异), 不锈钢便钝化, 相对于标准甘汞电极的腐蚀电位由-0.6 伏变到+0.6 伏(表2)。虽然腐蚀速度相当快, 并能很方便地测量到, 但也没有氢气逸出。阴极反应是铁离子的还原:



此反应与铁、铬和镍的阳极溶解在电化学上是等价的:

表1 不锈钢和有关合金的成分

钢 种	成 分 (%)					
	Cr	Ni	Mo	C	N	其 它
304	18.0~20.0	8.0~12.0	—	≤0.08	—	Mn≤2.0; Si≤1.0
304L	18.0~20.0	8.0~12.0	—	≤0.03	—	Mn≤2.0; Si≤1.0
310	24.0~26.0	19.0~22.0	—	≤0.25	—	Si≤1.50
430	14.0~18.0	—	—	≤0.12	—	Mn≤1.0; Si≤1.0
446	23.0~27.0	—	—	≤0.20	≤0.25	Mn≤1.50; Si≤1.0
316	16.0~18.0	10.0~14.0	2.00~3.00	≤0.08	—	Mn≤2.0; Si≤1.0
316L	16.0~18.0	10.0~14.0	2.00~3.00	≤0.03	—	Mn≤2.0; Si≤1.0
321	17.0~19.0	9.0~12.0	—	≤0.08	—	Ti≥5×%C
347	17.0~19.0	9.0~13.0	—	≤0.08	—	Cb≥10×%C
Carpenter 20Cb-3	19.0~21.0	32.5~35.0	2.00~3.00	≤0.06	—	Cb+Ta=8×%C Cu: 3.00~4.00
Hastelloy C	14.5~16.5	~54	15.0~17.0	≤0.08	—	Fe: 5.5; W: 4; Co: 2.5

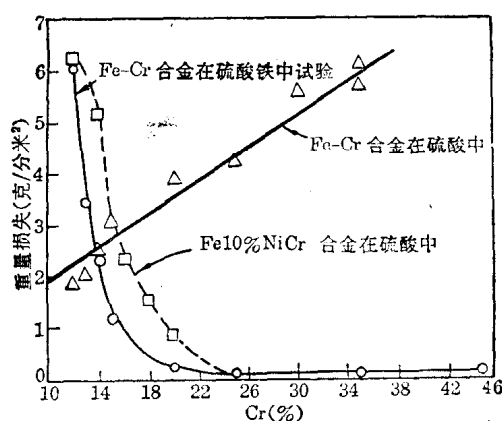
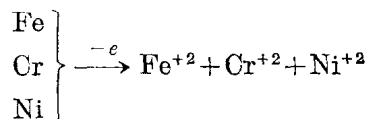
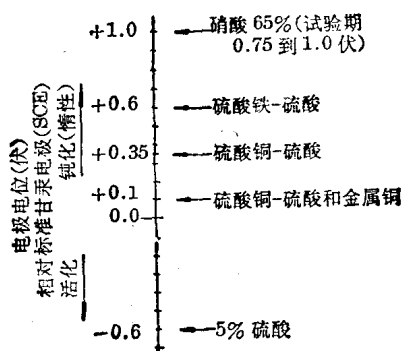


图1 Fe-Cr 和 Fe-10%Cr 合金在硫酸溶液中的一般腐蚀
硫酸铁: 含 25 克/600 毫升硫酸铁的 50% 沸腾的硫酸
硫酸: 5% 沸腾的

表2 在沸腾酸中和在氯化物溶液中不锈钢的腐蚀电位



阴极反应中有用的铁离子消耗掉后, 则突然转为活化状态, 在沸腾的 50% 硫酸溶液中会剧烈地逸出氢气。

在含硫酸铁的硫酸溶液中, 钝化状态下的腐蚀与酸的浓度及钢中合金的含量有关。如图 2 所示, 改变酸的浓度能使腐蚀速度有

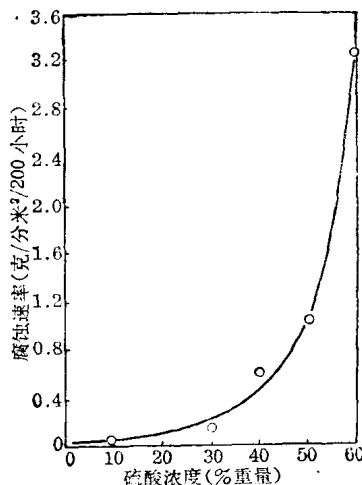


图2 硫酸浓度对 304 钢在钝化状态下腐蚀速度的影响
含 15 克/600 毫升硫酸铁的沸腾溶液
沸腾点: 10%—102°C
50%—123°C
60%—140°C

表3 在沸腾酸中的一般腐蚀

合 金	腐 蚀 速 度 (毫米/年)							
	硝酸 (65%)	含硫酸铁的 50% 硫酸	甲酸 (45%)	草酸 (10%)	醋酸 (20%)	硫酸氢钠 (10%)	硫酸 (10%)	盐酸 (1%)
碳钢 (AISI 1020)	4500	—	630	62	170	1000	1300	430
430 钢 (16% Cr)	0.5†	7.9*	2200	160	80	2300	6400	1500
446 钢 (25% Cr)	0.2†	0.9*	250	180	0.0†	1600	6900	1900
Fe-35% Cr (高纯度)	0.2†	0.2*	0.2* (1100)	0.0* (800)	0.0†	0.2* (2700)	0.4* (5000)	1500
304 钢 (18 Cr-8 Ni)	0.2†	0.6*	44	15	0.1†	70	400	81
316 钢 (18 Cr-10 Ni-2.5 Mo)	0.3†	0.6*	13	2.4	0.1†	4.3	22	71
Carpenter 20 Cb-3 (20Cr-34Ni-2.5Mo-3.5Cu)	0.2†	0.2*	0.2†	0.2	0.1†	0.3	1.1	0.0
Hastelloy Alloy C (16 Cr-54 Ni-16 Mo-4W)	11.4†	6.1*	0.1†	0.2	0.0†	0.2	0.4	0.3
钛	0.3†	5.9*	22	24	0.0†	6.4	160	5.6
Fe-18Cr-2Mo(Ti)	[5.8]*	[4.1]*	10	250	0.0†	930	2400	850
Fe-26Cr-1Mo(高纯度)	0.1†	0.4*	0.1	0.2* (550)	0.0†	0.0* (1800)	3400	0.7* (2000)
Fe-26Cr-1Mo(Ti)	0.1†	0.3*	0.1	0.1* (350)	0.0†	0.0* (1500)	3200	0.1* (1600)
Fe-28Cr-2Mo-4Ni(Nb)	0.2†	0.3*	0.1	0.1	0.0†	0.0	0.2	0.0
Fe-29Cr-4Mo	0.1†	0.2*	0.1	0.3	0.0†	0.2* (500)	1300	0.2* (550)
Fe-29Cr-4Mo-2Ni	0.1†	0.2*	0.1	0.1	0.0†	0.0	0.2	0.2

1. 酸浓度用重量百分数, 试验试样为 25×25 毫米,

溶液 600 毫升, 试验时间: 高腐蚀速度为 5 分钟, 低腐蚀速度为 10 天

2. 0.1 毫米=4.0 密耳/年

* 当试样浸没时, 试样钝化; 当试样接触铁棒同时暴露在溶液中, 试样处于活性状态时自身不再钝化。括号内数字是活性状态的腐蚀速度, 下面划横线的腐蚀速度是用铁棒活化的自身再钝化数据

† 用铁棒不能活化

[] 剧烈的晶间腐蚀

很大的变化, 但腐蚀电位无明显变化, 相对标准甘汞电极的腐蚀电位值近似为 +0.6 伏。

由于腐蚀速度随含铬量有很大的变化 (图 1), 因此可以将该溶液作为一种灵敏的试剂, 用以检验不锈钢晶界处碳化铬和氮化。铬沉淀周围的贫铬区。这将在晶间腐蚀章节中讨论。

图 1 还显示了在逸氢活化状态和相对标准甘汞电极的腐蚀电位为 -0.6 伏时的试验结果。将同样的一组 Fe-Cr 合金暴露在不含硫酸铁的沸腾的 5% 硫酸中, 由于氢气逸出速度很快, 只有大大降低酸的浓度, 才能做到在可以控制的条件下进行试验。与蒙纳兹

的研究结果相应, 发现在还原酸中的活性腐蚀状态下, 增加合金中的铬含量会加快腐蚀速度。当铬含量从 10% 增加到 35% 时, 溶解速度增加 2 倍。

铬含量对沸腾酸腐蚀的影响在表 3 中也有表现。为了比较商业用 430 和 446 钢的数据, 表中还列出了碳钢 (0.2% C) 和低碳、低氮、35% Cr 合金的腐蚀速度。斯泰格尔沃尔德首次研究了这种高纯组份, 甚至在 65% 沸腾的硝酸中, 加 16% Cr 也能明显降低腐蚀速度。在醋酸中, 加铬也会降低腐蚀速度, 对于 25% Cr 合金则完全耐腐蚀。在其他所有酸中, 加 16% Cr 则会提高腐蚀速度。将铬

增加到 25 % 会更进一步提高在硫酸和盐酸中的腐蚀速度,但却能降低在甲酸和硫酸氢钠中的腐蚀速度。35% Cr 合金的腐蚀速度也证实了 16~25% Cr 合金在大多数酸中出现最大腐蚀速度。高纯合金的钝化与合金的低含碳量有关。

镍 由于 Fe-16~25% Cr 合金是体心结构,加上它的一般含碳约为 0.1%,故塑性相当低,从而使加工工艺复杂。这些合金还具有高的缺口敏感性,即具有高的脆性转变温度,在此温度以下韧性断裂转变为脆断。当加足够的镍时,体心结构可变为面心的奥氏体非磁性结构,使合金具有较好的塑性,甚至在很低温度下合金也具有高的冲击强度。18% Cr 合金加 8% Ni 生成完全奥氏体组织 (AISI 304), 25% Cr 合金加 20% Ni 生成完全奥氏体组织 (316 钢)。

在氧化性酸和还原性酸中,加镍都确实会增加 Fe-Cr 合金的腐蚀速度。在还原性酸中的实例见图 1。比较在沸腾的 5% 硫酸中的两条腐蚀曲线可见,含 Cr 小于 16% 的含 10% Ni 的合金比含铬量相同的无镍合金具有较高的腐蚀速度,仅当含铬量超过 16% 时,腐蚀才大为减少。因此,在含有 10% Ni 的情况下,将含铬量增加到 16% 以上能改变铬的有害影响。这表明,在这种成分的合金中,铬和镍对逸氢腐蚀(活化状态)的速度有着迭加的影响。图 3 表示,最初的 2% Ni 在减少逸氢腐蚀方面比超过此含量时更为有效。

在氧化性酸中镍的影响还与含铬量有关。皮尔林和阿克曼发现,在大于 15% Cr 的合金中,增加含镍量直到 30% 都会使合金在 5% 硝酸中的腐蚀速度增加。仅当含镍量大于 30% 时腐蚀速度才减小。

铜 蒙纳兹发现,铜可增加不锈钢在氯化物介质中的钝性。表 3 中 304 钢和 316 钢只要有 2.5% 的铜就能使合金在大多数还原酸中的放氢速度显著地减少,但对两种氧化性酸的腐蚀没有显著的影响。以下章节有关

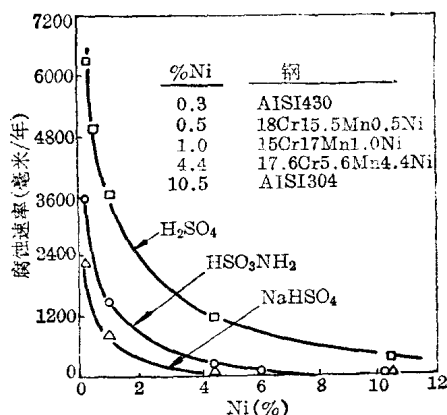


图 3 活化状态镍对腐蚀的影响

沸腾酸: 10% 重量百分数
(HSO_3NH_2 ——氨基磺酸)

新的铁素体合金的讨论中也表明同镍一样,在还原性酸中钼可将铬转变为有用的合金化元素。钼在耐氯化物点蚀和缝隙腐蚀方面的作用将在以下的章节中讨论。

表 3 列出的 430 钢、446 钢、304 钢和 316 钢在还原性酸中的腐蚀速度,仅仅表明了各种合金化元素的作用。在醋酸中除三个以外,腐蚀速度都太大,所以在所示的温度和浓度下不能使用这些合金。

Cr-Ni-Mo-Cu (合金 20) 为了提供在较宽范围的浓度和温度的硫酸溶液中的耐腐蚀性,将 316 钢中镍含量由 11% 增加到 30%,并在一种于 1932 年由德国研究并标准化了的合金中加入了 22% Cu。1935 年方坦纳在杜邦发明了一种类似的铸造合金,该合金含 20% Cr、29% Ni、2.35% Mo 和 3.25% Cu。钼能提高在浓度为 20~70% 的硫酸中的耐腐蚀性;而铜能提高在浓度小于 20% 或大于 70% 的硫酸中的耐腐蚀性。增加镍含量可提高浓度为 75% 以下的酸中的耐腐蚀性。1947 年,因改进了熔炼工艺,这种合金有了加工成产品的可能。1948 年采用加铌的方法,铌与碳结合,使碳化铬沉淀并对晶间腐蚀的敏感性都降到最低限度。

然而,1960 年发现,这种合金在 20~80% 的硫酸溶液中会产生特殊形式的应力

腐蚀裂纹。格拉芬认为这种裂纹的形成是由于铜的阴极反应所致。铜从合金中溶解出来后重新沉积在表面，加速了表面附近的阳极反应。1965 年用含镍量由 29% 增加到 34% 的办法解决了这个问题，即现在的 Carpenter 20 Cb-3 合金(表 1)。

这种合金的腐蚀速度很低，它可在表 3 中的所有介质中使用。含镍量高还可提高合金耐氯化物应力腐蚀裂纹的能力，但对耐氯化物的缝隙腐蚀无效。然而，增加这些合金元素含量会大大提高价格。直径为 25 毫米的 Carpenter 20 Cb-3 焊管的成本是 316L 管子的 2.6 倍。

镍基 Hastelloy 合金 C 在还原性酸中的耐腐蚀性类似 Carpenter 20 Cb-3，在氧化性溶液中，Hastelloy 合金 C 由于含钼量高(16%)，因此性能较差。此合金的一般腐蚀数据见表 3。

晶间腐蚀 沉淀物的影响

碳化铬和氯化铬

用于化工设备的一些早期不锈钢发现有机械强度降低现象。很快就找到了引起机械强度降低的原因是腐蚀。早期奥氏体不锈钢的含碳量约 0.15%。在斯特劳思、肖特凯、欣纽伯、阿博恩和贝恩的最早研究中发现，钢在 425~875°C 加热时，碳与铬结合。碳化铬 $(Fe, Cr)_{23}Cb$ 的沉淀物首先在晶界形成。沉淀物中高的含铬量引起沉淀物附近金属的贫铬。结果产生了晶间腐蚀。

实例见图 4，446 钢(25% 铬)的试样经热处理在晶界处析出碳化铬的沉淀物。为了控制晶粒大小，在这种商业合金中故意加了 0.2% 氮(氮是一种奥氏体形成元素)，所以该合金的 50% 组织是奥氏体。在 Fe-Cr 合金中，氮也和铬反应并在晶界上形成 $\beta-Cr_2N$ 。正如根据图 1 所能预料到的，在氧化性的硫酸铁/硫酸溶液中产生了晶间腐蚀。反之，同

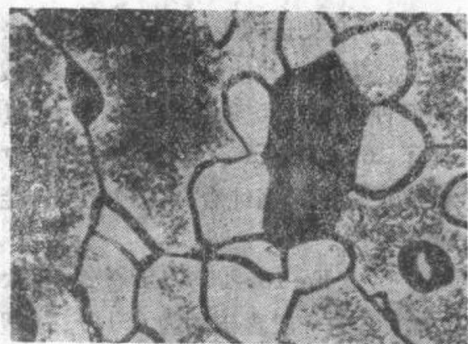


图 4 强化型 446(25Cr) 钢在硫酸铁/50% 硫酸中开始腐蚀 × 500

钢：在 1150°C 加热 1 小时在沸腾溶液中暴露 14 小时

组织：晶间腐蚀，但在奥氏体-奥氏体晶界无晶间腐蚀，铁素体基体中的奥氏体块(组织)

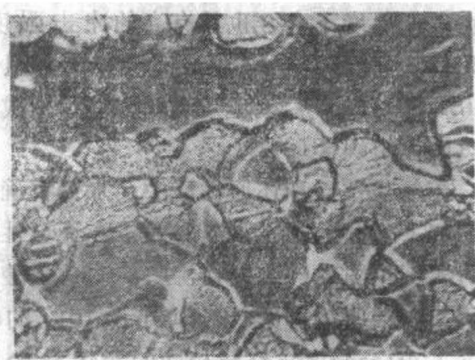


图 5 强化型 446 钢在 5% 沸腾硫酸中开始腐蚀 × 500

钢：在 1150°C 加热 1 小时

暴露：30 秒 组织：无晶间腐蚀，优先在奥氏体腐蚀

样的试样(图 5)暴露在 5% 还原性硫酸中，就无晶间腐蚀，因为在这种溶液(图 1)中，Fe-Cr 合金的腐蚀速度随着含铬量减少而减小。固溶在奥氏体晶粒中的碳和氮量比固溶在铁素体晶粒中的多，由于奥氏体晶粒的腐蚀速度较大，所以在奥氏体和铁素体晶粒之间形成了台阶。同样，图 1 还表明，减少含 10% 镍的铁合金中的铬含量会减少合金在 5% 硫酸中的腐蚀速度。因此，经敏化处理的 18Cr-10Ni 合金(304 钢，图 6)中，贫铬区最先侵蚀，有晶间腐蚀。

梅拉和尼尔森在 1951 年将含碳化物沉淀物的奥氏体不锈钢溶解于溴的甲醇溶液中，确定了铬沉淀物的形状、大小和位置。此

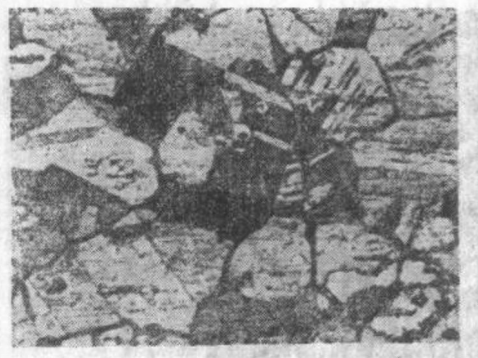


图6 强化的304型钢在5%
沸腾硫酸中开始腐蚀

钢: 在675°C加热1小时

暴露: 5分钟 组织: 晶间腐蚀, 晶粒位移($\times 250$)

方法可留下细小的碳化物颗粒, 然后再用电子显微镜观察。碳化物颗粒是在晶界成核, 并平行于结晶面向金属晶粒内长大。图7是由于缓冷通过析出温度范围而形成的一个大沉淀物的一个例证。

热处理

奥氏体Fe-Cr-Ni合金在1050°C以上进行退火处理可使碳化物分解并使碳溶入固溶体。采用快速通过析出温度范围(875~425°C)的淬火工艺能防止碳化物的析出。因为氮在奥氏体中的溶解度大, 故在奥氏体不锈钢中不容易形成氮化铬。

碳和氮在铁素体合金中的扩散速度比在奥氏体合金中大得多。因此, 即使当铁素体合金从约800°C以上温度水淬时, 也不能阻止碳化铬和氮化铬的析出。沉淀物的最快析出温度范围为540~600°C。但因铬在铁素体合金中的扩散速度也比在奥氏体合金中更大些, 所以通过在800°C较短时间的热处理可以对沉淀物附近的贫铬区进行铬的补充。因此, 对铁素体合金来说, 即使含有碳化铬和氮化铬也可避免晶间腐蚀。

低碳

将18Cr-8Ni奥氏体钢中的碳降低到在焊接和消除应力退火时不产生沉淀的程度, 就可以大大解决碳化铬的问题。能够允许的最大含碳量取决于焊接时供给的热量和



图7 304钢的碳化物沉淀物通过
敏感区慢冷形成的树枝状碳化铬

上: 从晶界向晶粒长大的树枝状碳化物痕迹
在草酸中电解腐蚀($\times 1000$)

下: 把试样溶解在溴甲醇溶液中的孤立碳化物
透射电子显微镜($\times 5000$)

被焊接物的厚度, 即取决于冷却速度。18Cr-8Ni钢在700°C加热五周后测得碳的溶解度仅为0.007%。对实际使用来说, 如有超低碳级的304和316钢中的0.02~0.03%的含碳量就能满足大多数要求。1947年左右出现了这类304L和316L钢是由于采用了向钢液吹氧使脱碳成为可能的结果。

1970年以来, 由克里沃斯凯发展的氩-氧脱碳法使得进一步改进脱碳过程、改进成分的再现性和降低生产成本有了可能。氩的存在降低了一氧化碳的分压, 控制了钢水中的含碳量。虽然此方法是基于众所周知的物理化学原理, 但是混吹效果的发现是偶然观

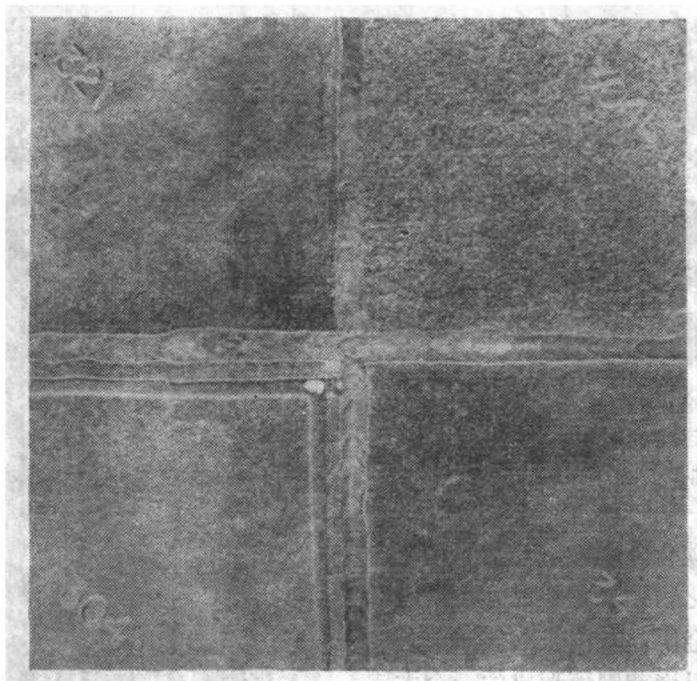


图8 焊缝的破坏及其防止方法

通过焊接连接4块不同的板,然后将其暴露在热的硝酸/氢氟酸溶液中。通过降低含碳量(304L)或用钛(321)和铌(347)的稳定作用防止304钢表现出的焊缝破坏

察到的结果。因钨价格的下跌,此方法在工业上更易使用,尤其适于新型铁素体不锈钢的脱碳。

含碳量的减少降低了18Cr-8Ni合金的强度,在某些情况下则需要设计较厚的和成本更大的型材。为减少费用,有时使用稳定化钢、321(钛)和347(铌)。

稳定剂的使用

在将含碳量降低到低水平的大生产方法获得发展之前,人们就已经加入钛和铌来结合碳元素。为了防止碳化铬形成,板、管和棒等轧材首先必须加热到1100°C左右,使所有碳化物溶入奥氏体组织,然后冷到900°C并保温几小时,以使钛和铌与碳反应。其结果是在随后的工艺过程中,在碳化铬析出的温度范围(425~875°C)加热时,再没有碳来形成碳化铬了。三十年前已有介绍稳定化钢的,在欧洲,许多年来钛是优先选用的元素。在美国,最常用的合金是347钢,最近在430钢中也加入了钛。

图8列举了三种克服晶间腐蚀敏感的方法。将4个试片焊接在一起,并将其暴露在可引起碳化铬沉淀物周围的贫铬区晶界腐蚀的溶液中,结果在含碳量较高的304钢中,来自熔融焊接金属的热量使碳化铬在与焊缝金属平行的而不是紧接着的区域内沉淀析出。

厄普、贝克和方坦纳研究了在18Cr合金中将碳化铬的沉淀析出的方式从铁素体合金(430钢)转到奥氏体合金(304钢)所要求的镍含量。如同所料,304钢在650~760°C加热时,易发生晶间腐蚀。430钢经同样热处理,由于铬扩散到围绕碳化铬和氮化铬沉淀物的贫铬区,所以耐晶间腐蚀。304钢通过在1040°C以上进行淬火能得到最佳耐晶间腐蚀性,但这种工艺却使430钢更易晶间腐蚀,然而在430钢中仅加入3.0%Ni,就能使它对热处理的敏感性变得与304钢一样。

σ 相

在540~1000°C范围,加热316钢含钼

(2.5% Mo)不锈钢, 则在晶界能产生另一种沉淀物(金属间化合物- σ 相)。该沉淀物系四方晶体结构, 且富钼和富铬。与在极大多数氧化性和还原性酸中引起晶间腐蚀敏感的碳化铬不同, σ 相仅在强氧化性的硝酸介质中减弱抗晶间腐蚀性。这是由于 σ 相高钼含量的结果, 它不是导致了围绕 σ 相的贫钼区的直接腐蚀, 而是导致了这些 σ 相颗粒的直接腐蚀。在沸腾的 65% 硝酸中, 相对标准甘汞电极的腐蚀电位约为 +1.0 伏。在氧化性较小的硫酸/硫酸铁盐溶液中, 相对标准甘汞电极的腐蚀电位是 +0.6 伏, 在含钼合金中的 σ 相不导致晶间腐蚀。

在某些含碳量很低(例如 0.01%)的 316 钢中, 人们发现, 在 675°C 加热一或两个小时不影响显微组织, 在晶界没有碳化物或明显的 σ 相沉淀物。然而在硝酸中观察到高速的晶间腐蚀。由于在 700°C 长期加热, 使这种合金快速形成了易于观察到的 σ 相沉淀物, 而在 1060°C 进行的固溶退火和水淬能消除对晶间腐蚀的敏感性, 所以很显然是 σ 相的这种亚微观、预沉淀形式造成了这类合金晶间腐蚀。表 4 将进一步讨论此现象。

在 310 钢和 16% Cr、25% Cr (430、446) 钢中也可形成 σ 相。但是形成速度很慢以至只有当这些合金是在出现 σ 相的温度范围内使用时, σ 相才值得重视。

表 4 碳化铬和 σ 相对晶间腐蚀的影响

合 金		腐蚀速度比*		草酸腐蚀组织 (敏化试样)
AISI	C(%)	硫酸铁- 50% 硫酸 (120 小时)	65% 硝酸 (240 小时)	
304	0.063	11.8	12.8	沟 状
304	0.031	2.1	2.0	沟 状
316L	0.022†	1.0	133.0	间断的
316L	0.020	1.4	35.6	间断的
316	0.046	7.8	19.0	沟 状

* 敏化试样的腐蚀速度÷固溶退火试样的腐蚀速度
敏化热处理: 675°C 1 小时

† 705°C 敏化 1 小时

晶间腐蚀鉴定试验

硫酸铜

在某些环境中铁素体和奥氏体不锈钢都受到快速晶间腐蚀, 为此有必要对合金鉴定。试验是在这些合金使用时接触到的溶液中进行。广泛使用的硫酸铜/硫酸试验法是 1926 年哈特菲尔德观察在含硫酸铜的硫酸洗槽中奥氏体不锈钢的晶间腐蚀时得到的。晶界上含有碳化铬沉淀物的奥氏体钢是“敏感”的, 因此在沸腾溶液中最先被腐蚀, 而在晶面仅有相当慢的腐蚀。试验的严酷程度与硫酸浓度有关, 哈特菲尔德最初使用的浓度为 8% 左右。最近改进后的浓度已增加到 16% 和 50%。在这些溶液中相对标准甘汞电极的腐蚀电位接近 +0.35 伏。又如罗查提出的那样, 把金属铜(板或颗粒)和不锈钢试样一起浸在试验瓶中会使腐蚀电位降到 +0.1 伏。金属铜的浸入大大提高了腐蚀速度。316 和 316L 钢中晶界的 σ 相在硫酸铜试验中不引起晶间腐蚀。

哈特菲尔德的试验溶液, 首次为防止在工业中使用敏感的不锈钢提供了质量控制方法。它还成为一种研究工具直接应用于晶间腐蚀的研究, 在通过热处理以及加合金(钛、铌)来防止晶间腐蚀的方法的研究中也得到应用。根据试验溶液中的硫酸浓度及钢的合金含量的不同, 鉴定方法可采用在试验以后弯曲的试样上的裂纹的直观检查, 也可采用对晶粒的逐渐破坏及晶粒位移的直观检查。在 50% 硫酸溶液中可用重量损失来鉴定。

硝酸

在用 Fe-Cr 合金做硝酸装置方面, 休伊在 1930 年叙述了一种可确定腐蚀速度重现性的试验方法, 用以定性区分各种牌号的新型铁-铬不锈钢的差异。休伊提出了在玻璃制仪器中进行周期为 5 个 48 小时的 65% 沸腾硝酸试验。选择 65% 浓度的酸是为了能

迅速得到结果(240小时), 因为此浓度接近恒定的沸腾浓度(68.5%), 所以也便于进行温度控制。不久发现此试验也能用于检验Fe-Cr和Fe-Cr-Ni不锈钢对晶间腐蚀的敏感性。

将“敏感性”不同的各种不锈钢的试样同时放在硝酸和硫酸铜/硫酸中试验。通过大量试验的比较, 确定硝酸溶液不仅可以检验因碳化铬引起的敏感性, 还可以检验出316、347和321不锈钢中所发现的因 σ 相沉淀物引起的敏感性。在这种高氧化性溶液中, 相对标准甘汞电极的腐蚀电位为+1.0伏。而且此试验溶液在腐蚀产物影响溶解速度方面是独特的。德朗报道: 仅溶解0.004%的铬就能明显地提高腐蚀速度。

后来的研究者指出: 加速溶解是由于六价铬的作用。当铬溶解在酸中时, 铬成二价蓝色离子进入溶液, 这些二价离子迅速转变为三价的绿色离子。在65%沸腾的硝酸中, 这些三价离子又被逐渐氧化到六价桔黄色的状态。六价铬不仅提高了敏化钢的一般腐蚀或晶面腐蚀的速度和晶间腐蚀的速度, 而且还会使那些在晶界无任何沉淀物的退火材料在溶液中也产生晶界腐蚀。因此正如德朗提出的, 必须通过经常变换试验溶液(每48小时)或对试验容器进行蒸馏设计以避免在硝酸试验中腐蚀产物的聚集。但是, 并非所有此种现象都能得到控制。硝酸能溶解某些非金属夹杂物, 其中包括在钛稳定钢中含有较多的碳化钛和氮化钛的颗粒。这些颗粒被溶解后留下的坑限制了被溶解的腐蚀产物的运动并使六价铬积聚。这就引起了一种自加速溶解过程, 它使因一般腐蚀和晶间腐蚀形成的坑快速扩展。因此, 对硝酸试验中高速腐蚀的解释可能是很复杂的, 而且对其它介质的适用性很有限。

在硝酸试验中, 只有因碳化铬沉淀而造成高速腐蚀的情况, 才有较普遍的适用性。而硫酸铜试验和其它几个新方法对伴随碳化

铬而产生的敏感性提供了明确的测定方法。因此, 硝酸试验主要应用于包括在硝酸的介质中使用的材料作模拟试验。这又回到了它的本来目的。有意思的是, 对于不能快速形成 σ 相的Fe-Cr合金(430钢, 446钢), 在测定存在有碳化铬和氮化铬的合金对晶间腐蚀的敏感性方面, 下述的较新试验比硝酸试验更加有效(图9)。

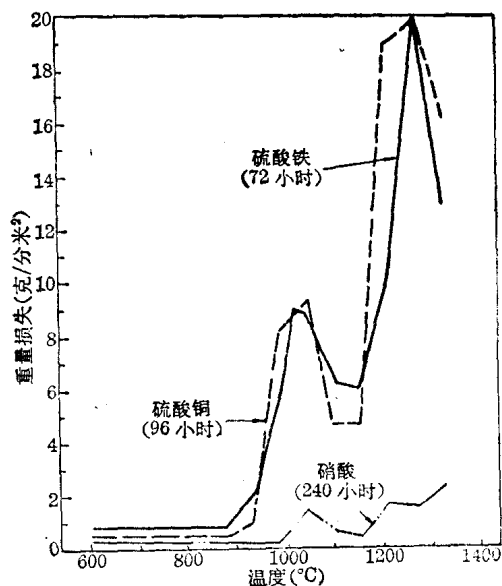


图9 在沸腾的酸溶液中, 热处理对446钢腐蚀的影响

热处理: 1小时, 水淬 酸溶液: 65% 硝酸 硫酸铁/50% 硫酸 硫酸铜/含金属铜的50% 硫酸

草酸腐蚀

如果在除硝酸之外的所有介质中的晶间腐蚀是仅与碳化铬和氮化铬沉淀有关(在304, 304L, 316和316L钢中), 那么对此种形式腐蚀敏感性的测定就可简化为确定这些沉淀物的存在。为了使一般人也能实际应用质量控制, 为了对实验结果有明确的评价, 需要有标准化的方法和简单的鉴定标准。为了满足这些要求, 设计了电解草酸腐蚀试验和沸腾的硫酸铁/50%硫酸试验。在草酸腐蚀试验中, 规定了标准的电解腐蚀条件以及“合格”的和“不合格”的腐蚀组织。具有“合格”的腐蚀组织(图10A和10B)的试样没有产

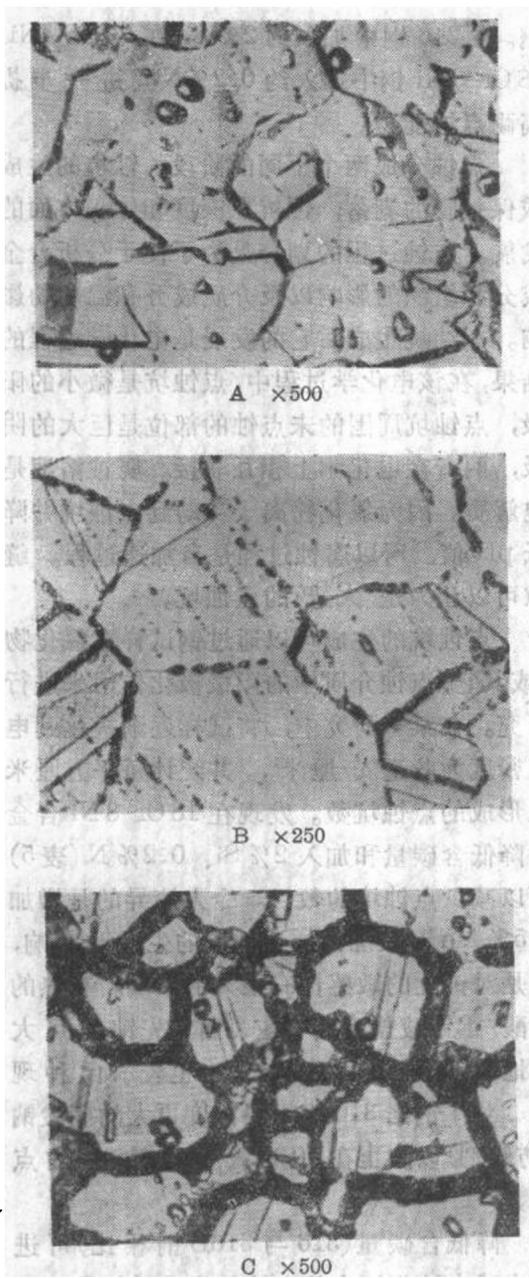


图 10 草酸腐蚀试验组织

- A. 间断组织 固溶退火
- B. 变相组织 在晶界的敏化沟没有完全包围晶粒
- C. 沟状组织敏化沟在围绕晶粒的晶界上

生晶间腐蚀，因此根据快速试验的结果就可将具有这些组织的材料投入使用。抛光、腐蚀和确定组织大约只须 15 分钟。“不合格”的腐蚀组织(图 10C)表明，试样产生晶间腐蚀。为了定量地确定敏感程度，把试样放在沸腾的酸中进行试验。测量重量损失再转换

成腐蚀速度。然后，根据与最大允许腐蚀速度的相对关系来决定是否合格。这个允许的腐蚀速度取决于试验溶液、合金成分和预先进行的“敏化”热处理。这种热处理是用于那些在制作过程中进行焊接或消除应力热处理的合金，以估计材料对处在敏化范围的热处理的反应。

因此，目前草酸腐蚀试验作为一种快速鉴定方法与各种酸的晶间腐蚀鉴定试验(如硫酸铜/硫酸、硝酸、硝酸/氢氟酸和硫酸铁/硫酸试验)一起用于对奥氏体不锈钢的鉴别。在 ASTM A 262 中也作了规定。草酸腐蚀试验既不适用老牌号的铁素体合金(Fe-Cr)也不适用新型铁素体不锈钢(Fe-Cr-Mo)，因为敏化晶界对所采用的腐蚀技术的对应性还不能给出各种用作鉴别的能进行常规分类的组织。

硫酸铁

硫酸铁/50% 硫酸试验在 120 小时(为硝酸试验的一半)内可得到试验结果，并且不受腐蚀产物的影响。因此各种试样能同时进行试验。最重要的是此试验仅对 304、304L、316 和 316L 钢中因碳化铬产生的敏感性而灵敏。它不能检验在 316 和 316L 钢中的 σ 相。但在 321 钢(18Cr-8Ni-Ti)的某些炉次中，也形成有 σ 相，这也会稍微提高在硫酸铁试验中的腐蚀速度。

表 4 的比值说明了 120 小时硫酸铁试验与 240 小时的硝酸试验之间的差异，304 钢的二个炉次的相对固溶退火(去除碳化物)试样的敏感比值在两种试验中都基本相同。然而对于 316 和 316L 钢来说两种试验存在着很大差别。两炉 316L 钢的硫酸铁试验的比值约为 1.0，这表明，固溶退火试样和敏化试样的腐蚀速度基本相同。在 675°C 和 870°C 加热的试样不存在晶间腐蚀。但是尽管这两类钢在硝酸中的比值都是很高的，敏化试样的显微组织在晶界上既没有碳化物也没有 σ 相颗粒，这两类钢在硝酸试验中的比值都很高。

在草酸腐蚀试验中,这两类钢具有“台阶组织”(图10),这说明了亚微观的或看不见的 σ 相的特性。将钢在1070°C退火和水淬能消除或者溶解这种 σ 相。两种试验中的比值清楚地表明,表4中的316钢既含有碳化物又含有 σ 相沉淀物。

草酸腐蚀试验和硫酸铁/硫酸试验都只能用以检验和测定伴随有碳化铬沉淀物的晶间腐蚀的敏感性。根据实际使用或长期的工厂试验认为,在碳化铬存在的条件下会导致晶间腐蚀的介质中,不能使用这些敏感材料。奥尔德·沃伦和焊接研究协会已经发表了进一步的长时试验结果,报告中对那些碳化物会引起或者不会引起对晶间腐蚀的敏感性的介质列出了众多的数据。在那些根据资料表明无晶间腐蚀的介质中使用敏感材料的主要问题在于难以预见在不锈钢设备使用期间是否有工艺条件,溶液成分和温度的变化。这些变化会使这种介质由“安全”变为“不安全”。在那些无法应用这些数据的介质中,为慎重起见不锈钢要在最佳条件下使用,即须去除碳化铬沉淀物。

这些为合金的使用者所广泛采用的测定不锈钢晶间腐蚀敏感性的评价试验,不仅提供了不锈钢在化学的及其它设备上使用的最佳条件,而且有利于不断地改进合金的成分(低碳级)和轧制工艺。在研究中,它们成了研究晶间腐蚀的机理和发展合金的工具。1945年以来杜邦公司在发展这些试验方法和将其使用于质量控制的验收方面在美国一直处于领先地位。

点腐蚀和缝隙腐蚀

如上所述,蒙纳兹发现,氯化盐能减弱Fe-Cr合金的钝化状态,而加钼能提高合金在此介质中的耐腐蚀性。316钢中的钼不仅增加了对还原酸的耐腐蚀性,还使此合金在氯化物点蚀和缝隙腐蚀介质中略微优于304

钢。在316钢中加入约2% Si,在23Cr-4Ni-18Cr-8Ni钢中加入约0.2% N可进一步提高耐点蚀能力。

点蚀分成两个不同的阶段:蚀坑的生成或保护膜的剥落;蚀坑在深度和体积方面的发展。点蚀过程的划分是为了便于分析合金成分和组织的影响以及介质成分和温度的影响。点蚀坑生成后它的发展是电化学过程的结果,在该电化学过程中,点蚀坑是微小的阳极,点蚀坑周围的未点蚀的部位是巨大的阴极,两者在电化学上相互联接。腐蚀溶液是电解质。因为氯化物离子移动到点蚀坑并降低pH值,所以腐蚀过程是自加速过程。缝隙可以认为是“人造”的点蚀坑。

点蚀坑的生成可以通过钢试样在氯化物(或其它)点蚀介质中的阳极极化作用来进行研究。在某一研究中,将试样逐渐极化到电流密度为3毫安/厘米²,并统计每平方厘米上形成的点蚀坑数。发现在18Cr-8Ni合金中降低含碳量和加入2% Si、0.2% N(表5)可以减少点蚀坑的数目。令人惊异的是增加2.5% Mo对酸洗试样点蚀坑的生成无影响,但是对钝化的敏感性有很大的影响。在热的硝酸/重铬酸盐溶液中使表面预先钝化可大大地减少点蚀的产生。图11也表示此种现象。304钢比316钢需要浓度更大的硝酸钠(防腐剂)以防止在10%氯化铁溶液中的点蚀。

降低含碳量(316与316L钢相比)可进一步减少钝化钢中的点蚀的生成(表5),相反硅可减少点蚀坑的生成,但可加速点蚀坑的扩展,因此不会增加对钝化的敏感性。这些发现具体体现在含2.5% Si和0.23% N的316钢——SP-2中。只有当所有四个因素,即硅、钼、低碳和0.23%氮都具备时,才能明显改进抗点蚀和抗缝隙腐蚀性能,从而超过304钢(图12)。

即使在室温下,只要同时具备氧化性铁离子、高浓度的氯化物离子和低至1.6的pH