

〔美〕A·约翰·塞德赖克斯



不锈钢的腐蚀

机械工业出版社

不锈钢的腐蚀

[美]A.

吴剑 译

罗永赞 杨荫 校



机械工业出版社

本书系根据美国John Wiley & Sons出版公司1979年出版的,A. 约翰·塞德赖克斯(John Sedriks)著的“不锈钢的腐蚀”(Corrosion of Stainless Steels)一书译出。

本书按组织结构分类,对各类不锈钢的特性及用途进行了阐述。并按腐蚀类型对不锈钢常见的各种腐蚀形式的特点及规律性进行了较为全面的叙述,特别着重阐明了合金元素、杂质以及热处理等冶金因素对不锈钢耐腐蚀性能的影响。

本书可供各企业和科学研究单位从事腐蚀与防护工作的人员参考,也可作高等院校金属腐蚀与防护专业或金属材料专业的教学参考书。

CORROSION OF STAINLESS STEELS

A. JOHN. SEDRIKS

JOHN WILEY AND SONS

1979 NEW YORK

* * *

不 锈 钢 的 腐 蚀

[美] A. 约翰·塞德赖克斯

吴剑 译

罗永赞 杨荫 校

*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

北京市密云县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本787×1092 1/32·印张11¹/₂·插页1 字数251千字

1986年5月北京第一版·1986年5月北京第一次印刷

印数0,001—3,800·定价3.05元

*

统一书号: 15033·6049

译者的话

由于工业技术的巨大进展而提出的腐蚀问题促使人们在腐蚀领域里进行了极为大量的研究工作，从而腐蚀科学，取得了惊人的进展。为了及时地系统地介绍腐蚀领域的最新研究成果，指导人们有效地解决所遇到的腐蚀问题，美国电化学协会腐蚀分会以R.T.Foley为主席组成了一个“腐蚀丛书编辑委员会”，组织有关方面的专家编写了一部“腐蚀丛书”。该丛书的特点是各个分册都对腐蚀学科的现代理论以及对可供工程技术人员参考的手册之类的专门资料进行了评述，因此，这套丛书对从事基础研究的科学工作者以及在某个领域中遇有腐蚀问题的工程技术人员都会是有所裨益的。

A. 约翰·塞得赖克斯所著“不锈钢的腐蚀”一书系“腐蚀丛书”的一个分册。

不锈钢是用以制备具有抗腐蚀要求的设备、机件等极重要的金属材料，广泛地应用于石油、化工、化肥、纺织、造纸、医药、原子能、宇宙航行以及海洋开发等工业部门，并取得了良好的效果。然而，无论是从事设计、制造，还是从事科研、生产的人员，对于为一定目的而选用的材料应具有什么样的性能，在认识上都有一个过程，更重要的是在各工业生产部门中，不锈钢的耐蚀性能不是绝对的，而是有条件的、相对的。在一定的条件下，不锈钢也会发生腐蚀——“生锈”。事实上，在各工业部门中，不锈钢设备发生腐蚀的事例是屡见不鲜的，给国民经济造成了巨大的损失。不锈钢的腐蚀问题已是应用中急待解决的问题之一了。

为了防止不锈钢的腐蚀，必须对不锈钢的特性及其发生腐蚀的规律性有一个深刻、全面地了解。A. 约翰·塞德赖克斯所著“不锈钢的腐蚀”一书正是针对这一目标，从金属学和金属腐蚀理论的角度出发，对各类不锈钢的特性，包括组织结构、力学性能、耐腐蚀性能等，以及对不锈钢常见的各种腐蚀形式，特别是局部腐蚀形式发生的规律性，包括发生的条件，腐蚀的机理，影响的因素及防止措施进行了较为全面地阐述，书中特别阐明了冶金因素是如何影响不锈钢的耐腐蚀性能的。这对于全面深刻地认识不锈钢的“不锈”和“生锈”，正确选择和使用不锈钢，充分发挥不锈钢的潜力，有效地防止不锈钢设备的腐蚀，都有一定的参考价值。为此，本着对我国“四化”建设作点贡献这一目的，特将本书译出，供有关同志参考。

在翻译本书的过程中，曾得到吴季恂高级工程师以及刘宪之等同志的鼓励、支持及指导和帮助，罗永赞、杨荫等同志对译稿进行了细致、认真的校对，对译文中不妥甚至错误之处进行了指正。另外，在翻译过程中，还就书中的某些问题与我的同事进行了有益的讨论，为此，一并表示深切的感谢。

由于译者外文和业务水平有限，书中不当及错误之处，在所难免，敬希读者批评指正。

译者 1984年6月

前 言

本书是一本有关不锈钢腐蚀这一广泛论题的入门书。编写这本书的目的，主要是为了那些在这方面力求获得一些基础知识及了解其发展远景的工程师和大学生编写的。本书特别着重于阐述冶金因素如何影响不锈钢的耐腐蚀性能，有关不锈钢的用途、腐蚀问题及其发展和生产方面的内容，主要取材于美国的一些原始资料。

在阅读本书时，应当记住，不锈钢由于其耐腐蚀而被广泛地用作各种结构材料，而且在大多数的实际应用中并未出现因腐蚀而造成的问题。然而，为了将不锈钢的应用扩大到需求量更大的工程领域而进行的种种尝试，使人们对不锈钢的耐腐蚀性仍十分关切，且往往着眼于确定不锈钢的使用范围。为了对超出这些范围所使用的有关材料提出某些展望，在本书中对某些高合金耐蚀材料进行了一些探讨也是很必要的。

本书所采用的许多图、表是经版权者允许而引用的。我仅对下述允许我引用这些图表资料的团体表示感谢：美国化学协会、金属协会、麦克劳-希尔图书公司、珀尔加蒙出版社、美国材料试验协会、焊接研究协会、美国金属学会、美国冶金工程师学会、纽恩斯-巴特沃思、非尔思·布朗有限公司、喀波特公司、沃尼兹化学出版社、皇家出版局、化学工程师协会、技术监督局、布朗-包维瑞、英国土木工程师

协会、山特维克钢铁厂有限公司、马歇尔宇宙飞行中心、普勒鲁出版社、美国机械工程师协会、美国海军研究实验所、电化学协会[?]、杜邦公司、索耶耳出版公司、国际腐蚀工程师协会、铸造行业杂志、里恩霍尔德出版公司、住友金属、燃料和冶金杂志有限公司、爱德华-阿诺德出版有限公司、摩根-格拉皮恩有限公司、美国钢铁学会、日本腐蚀工程协会以及约翰·威利父子公司。

此外，在我编写本书的过程中，很多专家朋友曾给予我很大帮助，他们为我提供了关键性的资料或对本书进行了审阅工作，在此也一并表示感谢。在这些专家中，我尤其要感谢国际镍公司的厄尔·霍希、托尼·格雷以及诺耳曼·福林特、迈克·亨索恩以及非尔思·布朗有限公司的约翰·杜鲁门。然而应该说明，他们中的任何人对本书的不足之处，概不承担任何责任。我还要感谢国家标准局的吉里·克鲁基耳和国际镍公司的雷·狄克耳对我的帮助和鼓励，以及玛丽·斯塔撒尔斯基对打印手稿所付出的辛勤劳动。

A·约翰·塞德赖克斯

目 录

1 绪论	(1)
1-1 不锈钢的类型	(1)
1-2 不锈钢的标识符号	(3)
1-3 美国不锈钢的产量	(5)
1-4 不锈钢的熔炼方法	(5)
1-5 常见的不锈钢腐蚀类型	(10)
2 成分、组织及机械性能	(14)
2-1 奥氏体不锈钢	(14)
2-1-1 含镍不锈钢	(14)
(i) AISI300系列 (ii) δ -铁素体 (iii) 敏 化 (iv) 应变或低温冷却诱发的马氏体 (v) 硫化物夹杂	(14)
2-1-2 镍-锰-氮不锈钢	(27)
2-1-3 双相不锈钢	(29)
2-1-4 高合金	(30)
2-2 铁素体不锈钢	(33)
2-2-1 AISI400系列	(33)
(i) 韧性-脆性转变 (ii) 475℃脆性 (iii) σ -相脆性和高温脆性 (iv) 焊缝韧性 (v) 敏化	(35)
2-2-2 新型高铬、低间隙铁素体不锈钢	(46)
2-3 马氏体不锈钢	(47)
2-3-1 AISI400系列	(47)
2-3-2 回火的影响	(53)
2-4 沉淀硬化不锈钢	(54)

2-5	铸造不锈钢	(64)
2-5-1	耐蚀铸造不锈钢	(64)
	(i) 奥氏体铸造不锈钢 (ii) 马氏体、铁素体 以及沉淀硬化型铸造不锈钢	(64)
2-5-2	耐热铸造不锈钢	(72)
3	电化学	(77)
3-1	混合电位理论	(77)
3-2	外推法测量腐蚀速度	(79)
3-3	线性(电阻)极化法测量腐蚀速度	(82)
3-4	活化-钝化转变及钝性	(84)
3-5	阳极保护和阴极保护	(88)
3-6	电化学技术在评价局部腐蚀中的应用	(92)
4	点腐蚀	(94)
4-1	引言	(94)
4-2	测量点腐蚀倾向的方法	(96)
4-2-1	电化学法	(96)
4-2-2	氯化铁试验	(100)
4-3	成分的影响	(103)
4-4	显微组织的影响	(107)
4-5	环境的影响	(117)
4-6	表面状态的影响	(121)
5	缝隙腐蚀	(126)
5-1	引言	(126)
5-2	测量缝隙腐蚀倾向的方法	(128)
5-2-1	电化学法	(128)
5-2-2	缝隙腐蚀的数学处理法	(137)
5-2-3	自然缝隙腐蚀试验	(137)
5-2-4	氯化铁试验	(140)

5-3	成分的影响	(142)
5-4	显微组织的影响	(150)
5-5	其它因素	(150)
5-6	缝隙腐蚀的防止	(154)
6	晶间腐蚀	(157)
6-1	引言	(157)
6-2	测量晶间腐蚀倾向的方法	(160)
6-2-1	酸浸试验	(160)
6-2-2	电化学评定	(165)
6-3	焊接引起的敏化	(166)
6-4	刀状腐蚀	(169)
6-5	连多硫酸开裂	(170)
6-6	成分和显微组织的影响	(174)
6-6-1	奥氏体不锈钢	(174)
6-6-2	铁素体不锈钢	(181)
	(i) AISI400系列; (ii) 高铬、低间隙铁素体 不锈钢	(181)
6-6-3	双相不锈钢	(185)
6-7	退火(非敏化态)不锈钢的晶间腐蚀	(189)
7	应力腐蚀开裂	(194)
7-1	引言	(194)
7-2	氯化物开裂	(196)
7-2-1	概况	(196)
7-2-2	奥氏体不锈钢	(200)
	(i)氯化镁试验 (ii)成分的影响 (iii)应力的影 响 (iv)环境的影响 (v)显微组织的影响	(200)
7-2-3	铁素体不锈钢	(231)
	(i) 概况 (ii) 成分的影响 (iii) 显微组织的	

影响	(231)
7-2-4 双相不锈钢	(236)
7-2-5 马氏体及沉淀硬化不锈钢	(239)
7-3 碱裂	(240)
7-3-1 概况	(240)
7-3-2 奥氏体不锈钢和高合金	(240)
7-3-3 铁素体、双相以及马氏体不锈钢	(247)
7-4 氧裂	(249)
7-5 其它环境中的开裂	(255)
7-6 氢脆	(255)
7-6-1 概况	(255)
7-6-2 不含硫化物环境中的开裂	(257)
7-6-3 含有硫化物环境中的开裂	(262)
8 腐蚀疲劳、电偶腐蚀、磨耗腐蚀以及气蚀	(269)
8-1 腐蚀疲劳	(269)
8-1-1 引言	(269)
8-1-2 冶金因素的影响	(273)
8-1-3 试验和环境因素的影响	(280)
8-2 电偶腐蚀	(281)
8-3 磨耗腐蚀	(287)
8-4 气蚀	(288)
9 全面腐蚀	(290)
9-1 引言	(290)
9-2 腐蚀速度的表达方式	(293)
9-3 酸	(301)
9-3-1 硫酸	(301)
9-3-2 盐酸	(304)
9-3-3 磷酸	(307)

9-3-4	硝酸	(309)
9-3-5	有机酸	(311)
9-3-6	其它酸	(316)
9-4	碱	(318)
10	燃气腐蚀和熔融物腐蚀	(321)
10-1	引言	(321)
10-2	氧化	(322)
10-2-1	引言	(322)
10-2-2	氧化的特征	(323)
10-2-3	成分的影响	(325)
10-2-4	显微组织的影响	(330)
10-2-5	环境的影响	(334)
10-3	硫化	(338)
10-3-1	引言	(338)
10-3-2	二氧化硫环境	(338)
10-3-3	氢-硫化氢环境	(341)
10-3-4	硫蒸气	(342)
10-3-5	燃烧气氛	(344)
10-4	渗碳	(345)
10-5	氮化	(348)
10-6	卤素气体	(348)
10-7	熔融物	(351)
10-7-1	燃灰	(351)
10-7-2	液态金属和熔融盐	(352)
附录		(355)

1 绪 论

1-1 不锈钢的类型

美国生产的不锈钢在其钢的总产量中所占的比例不到2%。然而，由于它们是大多数重点工业，特别是化学、石油、加工以及动力工业中用于制造关键耐腐蚀设备的结构材料，因此，它在技术和经济上的重要程度远远超过上述百分比。

不锈钢是含铬量大约不低于11%的铁合金。如图1-1所示^[1]，这一含铬量防止了合金在无污染的大气中生成铁锈；正是由于这一特点，这类合金才获得了“不锈”这一通用的名称。不锈钢的耐腐蚀性能是由一层很薄的能在各种不同的环境中自行愈合的表面膜所赋予的。

目前，被认为是属于不锈钢之列的合金已有170多种，而且，每年还要出现一些新的和现有合金的改型合金。现在，某些钢中的含铬量已接近30%，而且，为使钢具有某些特殊性能或为了便于加工制造，还添加了很多其它的元素。例如，为了改善耐腐蚀性能而添加镍和钼；为了提高强度而添加碳、钼、钛、铝以及铜；为了改善切削性能而添加硫和硒；为了改善成型性和提高韧性而添加镍。

通常，习惯于按照金相组织把较普通的不锈钢分成三类：奥氏体型不锈钢（面心立方）、铁素体型不锈钢（体心立方）以及马氏体型不锈钢（体心正方或立方）。

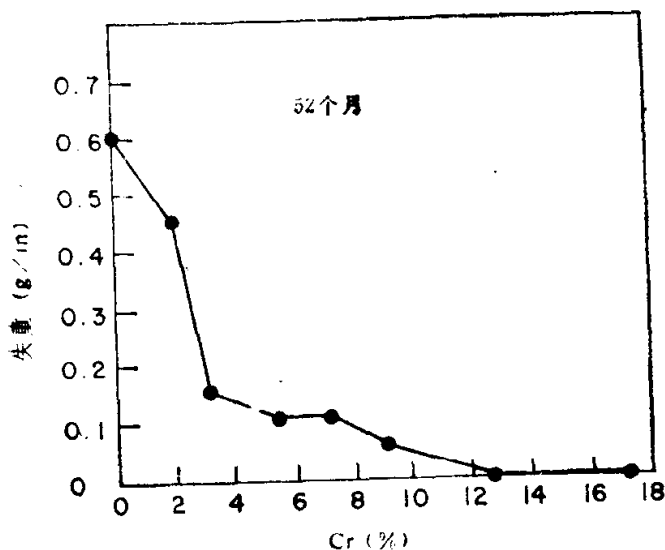


图1-1 铬对低碳钢抗大气腐蚀性能的影响 (出自Binder和Brown)

注: lin=25.4mm. (下同)

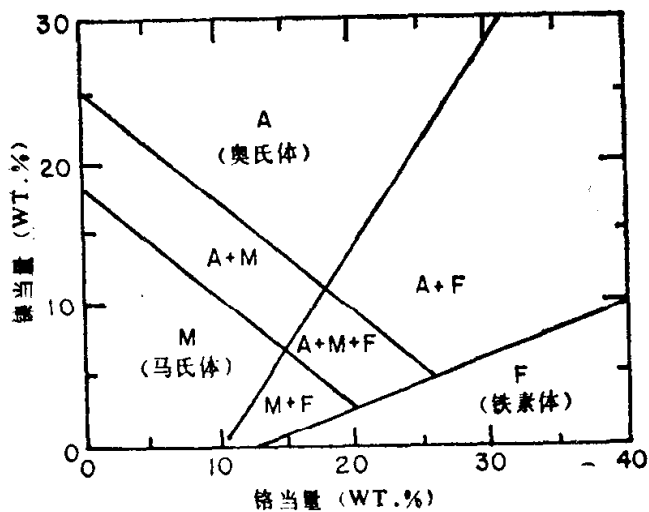


图1-2 经Schneider修改过的Schaeffler图

一种简单的(虽然有点近似的)表示不锈钢的金相组织与其化学成分之间关系的方法是借助于Schneider^[3]修改过的Schaeffler图^[2],如图1-2所示。这个图示出了从1050℃高温迅速冷却至室温所获得的组织结构,它不是平衡图。当初,建立这个图是为了估算奥氏体不锈钢焊缝中 δ -铁素体的含量^[2,4]①。在建立这个图时,通常把存在于不锈钢中的合金元素分为奥氏体稳定化元素或 δ -铁素体稳定化元素。每一种元素的相对“效力”都可用按照重量百分数表示的镍当量(奥氏体稳定化元素)或铬当量(铁素体稳定化元素)方便地表示出来。镍当量和铬当量构成Schaeffler图的两条轴线,其数值可由下式计算^[5]:

$$\begin{aligned}\text{镍当量}(\%) = & \% \text{Ni} + \% \text{Co} + 30(\% \text{C}) + 25(\% \text{N}) \\ & + 0.5(\% \text{Mn}) + 0.3(\% \text{Cu})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{铬当量}(\%) = & \% \text{Cr} + 2(\% \text{Si}) + 1.5(\% \text{Mo}) + \\ & 5(\% \text{V}) + 5.5(\% \text{Al}) + 1.75(\% \text{Nb}) \\ & + 1.5(\% \text{Ti}) + 0.75(\% \text{W})\end{aligned}$$

1-2 不锈钢的标识符号

美国钢铁学会是用三位数字来标示各种标准级的可锻不锈钢的。其中,奥氏体型不锈钢用200和300系列的数字标示,而铁素体和马氏体型不锈钢用400系列的数字标示。例如,某些较普通的奥氏体不锈钢是以201、301、304、316以及310为标记,铁素体不锈钢是以430和446为标记,马氏体

① δ -铁素体是在凝固过程中形成的,它与 α -铁素体不同, α -铁素体是奥氏体或马氏体的转变产物。

不锈钢是以410、420以及440C为标记^①。双相（奥氏体-铁素体）不锈钢、沉淀硬化不锈钢以及含铁量低于50%的高合金通常是采用专利名称或商标来命名，本书全部参照这种方法来标示各种合金^②。各种商标的所有权列于本书的附录中。铸造不锈钢通常是采用合金铸造研究所（ACI）的牌号来标示，它们将在本书的第二章给以介绍。

当谈到在相当苛刻的环境中能够耐腐蚀的材料时，普遍认为奥氏体不锈钢的耐蚀性是优异的。在腐蚀性较为和缓的环境中，铁素体不锈钢具有足够的耐蚀性能，在轻度腐蚀性环境中，若要求材料具有高强度或高硬度，则马氏体不锈钢和沉淀硬化不锈钢是可适用的。概括说来，应该认识到，对于某些会引起局部腐蚀（如点腐蚀和缝隙腐蚀）的非常苛刻的环境，即使是合金含量较高的奥氏体不锈钢也可能是不耐蚀的。对于这类情况，在寻求耐腐蚀材料时，可以在奥氏体型的Ni-Cr-Fe-(Mo、Cu、Nb)合金系列中考虑、选用。同样，对于在高温水、苛性碱或气态氯环境下使用的设备，也可以考虑选用Ni-Cr-Fe合金。不过，在为数众多的工业用途中，不锈钢都能提供令人满意的耐蚀性能。为了展望各类不锈钢的使用程度，考察一下近年来不锈钢的生产数字及其熔炼技术的发展是颇有裨益的。

① 一种新的合金标号系统（即统一标准编码系统（UNS））目前正在制定，以标示各类不锈钢。

② 为了确切的标示合金，采用商标或其它专利牌号是必要的，这是一种通用的方法。但这并不意味着商标表示法已得到本书所涉及到的任何部门的认可或推荐，也不意味着这样标示的任何材料是唯一可买到的，或对于任何固定的应用场合必定是最好的材料。

1-3 美国不锈钢的产量

在美国，常常用各种牌号的不锈钢钢锭的相对产量来粗略地表示其相对使用率。表 1-1 所列的统计数字，是到目前为止由美国钢铁学会公布的美国近年来不锈钢钢锭的产量。那怕是粗略地察看一下这些统计数字，也可发现耐腐蚀性能良好的奥氏体型不锈钢（300系列）的产量压倒了铁素体型和马氏体型（400系列）不锈钢而占据着主导地位。在二十世纪七十年代，304 奥氏体不锈钢就已经是应用最普遍的牌号，在大多数的年份里，它的产量都超过铁素体不锈钢和马氏体不锈钢产量的总和。另外，316型不锈钢的产量也在增加。

从抗腐蚀的观点来看，特别令人感兴趣的是，即使是在不锈钢产量下降的1975年，超低碳级的304L和 316L 不锈钢的产量仍保持稳定。这些不锈钢的碳含量被降低至0.03%以下，为的是改善钢的抗敏化性能，这种敏化作用会使得钢经焊接或高温下使用之后在晶界产生腐蚀。

1-4 不锈钢的熔炼方法

目前，不锈钢的生产方法正在发生某些变革，而影响这些变革的一个因素（虽然并不是唯一的因素）一直是不锈钢中碳量的易控制性。各种熔炼方法可能获得的最低含碳量列于表1-2中。尽管有许多生产方法至今还被用于不锈钢的生产，但普遍采用的方法还是在电炉中吹气熔化炉料以及造渣精炼。通常还是采用吹氧法来降低碳含量。然而，采用吹氧法的效率通常只能将碳含量降至大约0.04%，再低就将造成铬的严重烧损。以往为了符合304L和316L这类超低碳不锈