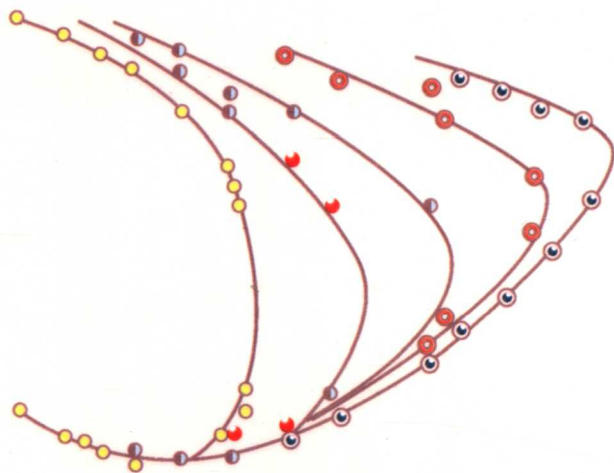


BUXIUGANGDE JINSHUXUE WENTI

不锈钢的金属学问题

(第2版)

肖纪美 著

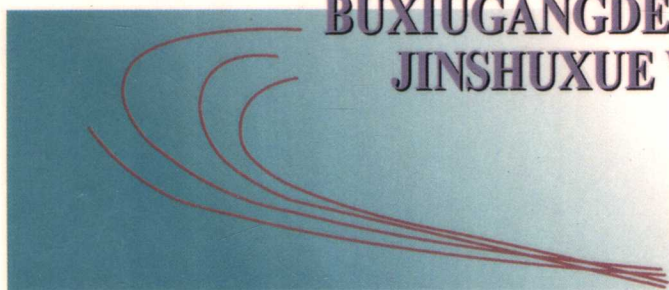


冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>



BUXIUGANGDE JINSHUXUE WENTI



ISBN 7-5024-3988-9



9 787502 439880 >

ISBN 7-5024-3988-9

TG · 393 定价 58.00 元

销售分类建议：材料科学

不锈钢的金属学问题

(第2版)

肖纪美 著

北 京

冶金工业出版社

2006

内 容 简 介

本书应用金属物理、金属化学及金属力学原理,分别论述了不锈钢的组织结构、腐蚀及力学性能三方面问题。在组织结构方面,本书详细讨论了决定相稳定性的基本参量,介绍了多元系的实用相图,较详细地阐述了奥氏体稳定性,讨论了化学组元及几何学组元构成的广义相以及液固结晶的几个实际问题;在腐蚀方面,从电位-pH图、极化曲线及钝化膜入手,分别讨论了腐蚀过程的热力学、动力学及结构学问题,并详细讨论了三个局部腐蚀问题——晶间腐蚀、点蚀及缝隙腐蚀;在力学性能方面,分析了强度和强化、韧性和韧化、应力腐蚀和氢脆四个问题。

本书介绍的基本参量、实用相图、广义的相、液固相线、不锈钢性、晶间腐蚀、韧化措施、氢脆机理、氢致变化以及对材料学方法论的介绍和对性能、结构、环境、过程、能量的看法,对于其他金属材料的研究与开发,也有参考意义。

本书可供高等院校师生和科研单位从事材料研发人员阅读,也可供企业的工程技术人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

不锈钢的金属学问题/肖纪美著. —2版. —北京:冶金工业出版社, 2006. 8

ISBN 7-5024-3988-9

I. 不… II. 肖… III. 不锈钢—金属学 IV. TG142.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 043476 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 张 卫(联系电话:010-64027930;电子信箱:bull2820@sina.com)

王雪涛(联系电话:010-64062877;电子信箱:2bs.@cnmip.com.cn)

美术编辑 李 心 责任校对 王贺兰 李文彦 责任印制 牛晓波

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1983 年 9 月第 1 版, 2006 年 8 月第 2 版, 2006 年 8 月第 2 次印刷

169mm×239mm; 22.5 印张; 438 千字; 343 页; 7801~10800 册

58.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

编者的话

近几年,我国不锈钢生产发展很快,2001年起,我国成为世界不锈钢消费大国;2005年我国不锈钢粗钢产量已达到316万t,跃居世界第二位。据有关专家预测,2006年我国不锈钢粗钢产量将达到550万t,不锈钢钢材产量将达到460万t,表观消费量将达到约660万t;到2010年,我国不锈钢粗钢产量、钢材产量和表观消费量都将突破1000万t。未来五年,我国国内市场对不锈钢的需求还会不断增长:从消费量上看,1990~2005年我国不锈钢表观消费量的年平均增速为23.4%,我国还有工业和制造业对不锈钢需求的增加、城市居民对不锈钢消费的升级换代和我国广大农村不锈钢产品市场的开发等,都会促进我国未来不锈钢消费不断增长;从产量上看,2005年,国产不锈钢的产量只满足国内市场的57%左右,2005年我国进口不锈钢钢材313万t;从品种结构上看,我国不锈钢产品在不断替代进口的低端产品的同时,还要开发不锈钢的高端产品。由此可见,我国未来不锈钢生产发展的空间很大。

不锈钢材不仅具有优异的力学、化学和工艺性能(如耐蚀性、耐热性、耐磨性、成形性、相容性以及很宽温度范围内的强韧性),而且其外观精美、强度高、质量轻,在石油、化工、机械、造船、核电、军工、建筑、生活用品等重工业、轻工业、建筑业、生活制品等行业中获得广泛的应用。目前的彩色不锈钢板和压花不锈钢板,更使建筑物增色添彩。

由不锈钢制成的铁道电气车辆的底架、侧板、顶棚及车内装饰件,可以减轻车重、节省能源、延长车辆使用寿命、减少维修。此外,不锈钢还广泛应用在地下铁道车辆、空中缆车、轮船的螺旋桨、飞机的引擎和汽车排气管等方面。

不锈钢还是太空开发、海洋开发、原子能利用(反应堆壳体、热交换器、堆芯等结构材料)、石油化工生产(各种反应塔体、管道、热交换器、阀、配件等装置)、合成纤维生产、石油和天然气的运送管道、酿造、饮料、罐头食品、制糖、牛奶等食品、制药、厨房设备等领域设备制造的重要金属材料。

肖纪美院士在 20 世纪 50 年代就从事不锈钢机理与工程应用的研究,是国内此领域的学术带头人,并于 1983 年在我社出版了《不锈钢的金属学问题》一书。

近年来,由于国内市场对不锈钢产品的需求不断增加,各钢铁企业、研究单位、高校更加重视不锈钢的生产与研究,相关专业技术人员对这方面的技术书籍的需求也在增加,因此有必要将《不锈钢的金属学问题》重新编写出版。编写的原则是,在总体格局不变的基础上,增加“宏观思考”一章;删减原书中对奥氏体不锈钢内容的介绍,增加对铁素体不锈钢内容的介绍,特别是第 2~4 章增加了新的资料。

本书由引言、组织结构——金属物理问题、腐蚀——金属化学问题、力学性能——金属力学问题与不锈钢的宏观思考等 5 章组成。

本书概念清楚、论述清晰,作者从性能、结构、环境、过程、能量的角度对不锈钢机理和现象进行的分析和阐述的思路和方式,可使读者了解作者的学术精髓;同时,本书涉及的理论与方法也适合分析其他材料,如耐热钢、耐磨钢等。希望本书的出版会促进国内企业及研究单位在此方面的深入研究与开发工作。

2006 年 3 月

前 言

从 1900~1915 年,在世界上先后出现了三大类不锈钢,并陆续投入工业生产。20 世纪 80 年代,在主要产钢国家中,不锈钢的产量已超过钢总产量的 1%、总产值的 8%;20 世纪 90 年代以后,世界上不锈钢年产量已达 1150 万 t,约占全世界钢产量的 1.5%;在经济上占有一定的地位。不锈钢的用途很广,既是耐蚀材料,又是耐热材料,还可以作为低温材料、无磁材料、耐磨材料来应用,其共性是具有不锈性。不锈钢在经济上及技术上的这种地位,是由它的特性所决定的。不锈钢的基体可以有体心立方和面心立方的晶体结构;通过相变和形变,又可获得马氏体、间隙相、金属间化合物等合金相;采用固溶强化、加工硬化、沉淀硬化、马氏体强化等措施,又可具有使用范围很广的力学性能;在不同的化学介质中或电位下,又具有复杂的极化曲线。因此,从金属学角度来看,不锈钢研究的内容非常丰富。

作者在论述不锈钢的金属学问题时,既涉及到人们对于这个问题的认识过程和现有的水平,也与作者的业务经历和读者对象有关。

1950 年以来,作者由于工作的需要,曾从不同的角度学习、研究和讲授不锈钢:50 年代前半段,作者在美国的企业研究室从事不锈钢的应用研究,包括腐蚀、热处理、表面处理和冷加工;50 年代后半段,先在美国的企业研究所从事无镍奥氏体不锈钢耐热钢的原始性研究工作,包括这种多元系的相图和相变、腐蚀和蠕变;1957 年回国后,继续从事这方面工作,并将铬含量向下延伸到约 8%;20 世纪 60 年代前半段,讲授“金属材料学”时,采用以性能为中心的体系,讲授“合金相理论”时,曾考虑如何将这些理论应用于不锈钢。60 年代前半段从事晶界和脱溶沉淀的科研时,有关内容之一便是不锈钢的晶间腐蚀。关于这个问题,先后写了两篇综合评述,1974 年秋,应太原不锈钢专业会议的邀请,作了“不锈钢中金属学问题的进展”的综合报告,后经整编扩大成文,该文便是本书的基础。自从 1973 年作者从事“断裂”方面的科研工作以来,已开始从断

裂力学和金属物理角度,重新考虑和研究不锈钢的应力腐蚀和氢脆问题。作者的这些与不锈钢有关的业务经历,决定了本书的体系和重点,不可避免地也会有些特点和偏见。

不锈钢只是金属材料中的一大类,因而“不锈钢学”也只是“材料科学与工程”中的一个小分支。可以认为,生产的需要,对于材料科学与工程这门学科的发展起着决定性的作用;而基础科学的进展,对于这门学科的前进又起着促进的作用。这两种力量的合力,使这门学科加速前进。本书尝试应用金属物理、金属化学及金属力学的理论,分别讨论不锈钢中三个重要的实际问题:组织结构、腐蚀及力学性能。

技术科学的进展,也使貌似不同的许多现象,得到物理本质的统一,有可能归纳出几个简单的原理,然后从此演绎出许多规律和理论。本书改写了第1章第2节,将“金属学问题”改为“材料学方法论的思考”,从较广的材料学方法论角度论述材料学中五个基本问题:性能、结构、环境、过程和能量。关于性能,讨论了内因和外因;关于结构,提出广义的相;关于性能和结构,讨论了相关性和过程性两种方法;关于环境,提出腐蚀广论;关于过程,提出三个原理,其方向是能量下降,其途径是阻力最小或耗时最短,其结果是适者生存;关于能量,讨论了八类问题,平衡条件,过程失稳、方向、进度、类型、速度及选择,性能参量。

第2章分八大节。第1节从金属物理角度讨论了相稳定性的基本参量——原子尺寸因素和电子因素,以及有关的能量——结合能、形成热、费密能、弹性应变能、层错能,作为理解不锈钢中合金相及相变的基础。第3节讨论了Fe-Cr-C三元相图;第4节讨论了Fe-Cr-Ni及Fe-Cr-Mn三元相图。第5节在讨论实用相图时,重点讨论了奥氏体稳定性,介绍了实用相图资料,可供合金设计时参考;并讨论了 σ 相及 α'' 相的形成条件。第6节讨论了几何学组元与化学组元所形成的广义相,并重点讨论了晶界吸附区及其应用,并分析了以晶体缺陷为结构组元的“广义的相”。在第7节的液固结晶中,结合不锈钢的应用和发展,介绍了非晶态合金;讨论了焊接热裂倾向;分析了含氮不锈钢的气泡问题;并介绍了多元系中活度系数的处理方法以及活度系数的物理意义。第8节介绍了双相不锈钢的发展历程、合金元素作用及典型钢号。

第3章分三大节。第1节借用了金属学方法处理了不锈性问题:从合金相图的对比,介绍了腐蚀热力学——电位-pH图;讨论了极化曲线

如何描述电极过程的动力学问题;从结构学观点讨论了钝化膜。第2节及第3节分别讨论了两个重要的局部腐蚀问题,即晶间腐蚀及点蚀、缝隙腐蚀,并按现象、机理及防护措施三部分阐述这些问题。

第4章分五大节。第1节扼要介绍了三类不锈钢力学性能的一般规律。然后第2节及第3节分别讨论了强度和强化以及韧性和韧化;第4、5节分别讨论了应力腐蚀和氢脆。

第5章为不锈钢的宏观思考,分两大节。第1节,扼要叙述以前各章的主要观点和内容。第2节回顾人们对于不锈钢金属学问题的认识历程,瞻望未来,提出四点看法,希望对于今后发展,也许有所帮助。

附录中列入两个表。其中附表A列出了一个化学公司不锈钢管道及设备685次失效事故原因的统计分析,腐蚀及力学原因约各占一半,而腐蚀原因中均匀腐蚀、局部腐蚀及应力腐蚀约各占三分之一。

每一类金属材料,在其发展历程中,各自积累了对本身特定规律的认识,这些特定规律既可进一步概括,从而发展具有共性的规律,也可相互借鉴,彼此相互启发。基于这种考虑,本书在应用金属学的一般原理阐述不锈钢问题的同时,还借助了其他金属材料的研究结果,来分析不锈钢的金属学问题。本书介绍结构的基本参量、实用相图、广义的相、液固相线、不锈性、晶间腐蚀、韧性和韧化、氢脆机理、氢致变化等内容,在分析其他金属材料时,也有参考意义。

完成第2版书稿时,我特别要感谢在治学和出版过程中师友和冶金工业出版社编辑们的指点和帮助,以及妻子洪镜纯53年来在国内外的风雨同舟。

作 者

2005年10月于北京科技大学

简 明 目 录

1 引言	1
1.1 不锈钢	1
1.2 材料学方法论的思考	2
2 组织结构——金属物理问题	21
2.1 概貌	21
2.2 基本参量	22
2.3 Fe-Cr-C 三元合金的相图	38
2.4 Fe-Cr-Ni 及 Fe-Cr-Mn 三元相图	44
2.5 实用相图	48
2.6 广义的相	83
2.7 液固结晶	108
2.8 双相不锈钢	122
3 腐蚀——金属化学问题	125
3.1 不锈性	125
3.2 晶间腐蚀	164
3.3 点蚀及缝隙腐蚀	197
4 力学性能——金属力学问题	210
4.1 力学性能的一般规律	210
4.2 强度和强化	218
4.3 韧性和韧化	226
4.4 应力腐蚀断裂	240
4.5 氢脆	281
5 不锈钢的宏观思考	317
5.1 不锈钢的技术问题	317
5.2 不锈钢生产的生存问题	319
附 录	325
参考文献	327

详细目录

1 引言	1
1.1 不锈钢	1
1.2 材料学方法论的思考	2
1.2.1 引论	2
1.2.1.1 定义和判据—材料	2
1.2.1.2 学科的分支	3
1.2.2 分论	5
1.2.2.1 性能论	5
1.2.2.2 结构论	7
1.2.2.3 环境论	8
1.2.2.4 过程论	9
1.2.2.5 能量论	12
1.2.3 结论	18
1.2.3.1 小结	18
1.2.3.2 材料观	19
1.2.3.3 事物观	19
1.2.3.4 人生问题四方程	19
2 组织结构——金属物理问题	21
2.1 概貌	21
2.2 基本参量	22
2.2.1 电子因素	23
2.2.2 原子尺寸因素	25
2.2.2.1 系统的外界条件	25
2.2.2.2 配位数	26
2.2.2.3 结合键	27
2.2.2.4 合金化	28
2.2.3 参量与能量	32
2.2.3.1 结合能与原子间距	32

2.2.3.2 形成热及费密能·····	33
2.2.3.3 弹性应变能·····	34
2.2.3.4 层错能·····	35
2.3 Fe-Cr-C 三元合金的相图·····	38
2.3.1 Fe-Cr 二元相图·····	38
2.3.2 Fe-Cr-C 三元相图·····	39
2.3.2.1 铬对 Fe-C 相图的影响·····	39
2.3.2.2 碳对 Fe-Cr 相图的影响·····	41
2.3.2.3 铁素体不锈钢及马氏体不锈钢·····	41
2.4 Fe-Cr-Ni 及 Fe-Cr-Mn 三元相图·····	44
2.4.1 Fe-Ni 及 Fe-Mn 二元相图·····	44
2.4.2 Fe-Cr-Ni 及 Fe-Cr-Mn 三元相图·····	45
2.4.3 奥氏体不锈钢·····	47
2.5 实用相图·····	48
2.5.1 γ 相的稳定性·····	49
2.5.1.1 $\gamma/\gamma + \alpha/\alpha$ 相界限·····	49
2.5.1.2 马氏体转变·····	53
2.5.1.3 脱溶沉淀·····	61
2.5.2 σ 相的形成·····	75
2.5.3 475℃脆性及 α'' 相·····	81
2.6 广义的相·····	83
2.6.1 $\square M$ ·····	84
2.6.2 $\perp M$ ·····	87
2.6.3 $\cap M$ ·····	91
2.6.3.1 固溶度因素与晶界吸附·····	96
2.6.3.2 $\cap M$ 的成分——二元系·····	97
2.6.3.3 $\cap M$ 的成分——多元系·····	99
2.6.3.4 沿晶破坏·····	103
2.7 液固结晶·····	108
2.7.1 液固相线的应用·····	109
2.7.2 非晶态合金(金属玻璃)·····	111
2.7.2.1 力学性能·····	112
2.7.2.2 磁学性能·····	113
2.7.2.3 化学性能 ^[247~255] ·····	115
2.7.2.4 工艺性能·····	117

2.7.3 含氮不锈钢的气泡问题	118
2.8 双相不锈钢	122
2.8.1 概念	122
2.8.2 成分及类型	123
2.8.3 典型钢号及化学成分	123
3 腐蚀——金属化学问题	125
3.1 不锈性	125
3.1.1 电位-pH图——热力学问题	125
3.1.1.1 金属腐蚀	125
3.1.1.2 电极电位——化学热力学分析	127
3.1.1.3 电极电位——结构和过程分析	129
3.1.1.4 电极电位与电动势	131
3.1.1.5 电极电位的不均匀性	133
3.1.1.6 电位-pH图	136
3.1.2 极化曲线——动力学问题	139
3.1.2.1 阳极过程	140
3.1.2.2 阴极过程	141
3.1.2.3 极化性能及欧姆电阻	144
3.1.2.4 极化电阻与腐蚀速度	144
3.1.2.5 交换电流密度和 Tafel 常数	147
3.1.2.6 不锈钢的极化曲线	150
3.1.3 钝化膜——结构学问题	155
3.1.3.1 膜的成分和电化学因素	156
3.1.3.2 膜的结构和电子学因素	162
3.1.3.3 膜的破坏和力学因素	163
3.1.3.4 表面处理和不锈钢性	163
3.2 晶间腐蚀	164
3.2.1 奥氏体不锈钢	165
3.2.1.1 试验方法	165
3.2.1.2 碳化铬沉淀引起的晶间腐蚀	168
3.2.1.3 σ 相沉淀引起的晶间腐蚀	177
3.2.1.4 晶界吸附引起的晶间腐蚀	180
3.2.1.5 MC 沉淀引起的晶间腐蚀	181
3.2.2 铁素体不锈钢	182

3.2.2.1 现象	182
3.2.2.2 机理和措施	184
3.2.3 理论和实践	189
3.2.3.1 晶间	190
3.2.3.2 腐蚀	190
3.2.3.3 晶间腐蚀现象	191
3.2.3.4 晶间腐蚀理论	192
3.2.3.5 晶间腐蚀实践	194
3.3 点蚀及缝隙腐蚀	197
3.3.1 闭塞电池腐蚀	197
3.3.2 点蚀	199
3.3.2.1 表象规律	199
3.3.2.2 点蚀机理	202
3.3.3 缝隙腐蚀	205
3.3.3.1 现象与机理	205
3.3.3.2 试验方法	207
3.3.3.3 防护措施	208
4 力学性能——金属力学问题	210
4.1 力学性能的一般规律	210
4.1.1 铁素体不锈钢	210
4.1.2 马氏体不锈钢	211
4.1.3 奥氏体不锈钢	213
4.2 强度和强化	218
4.2.1 奥氏体不锈钢的强度规律	218
4.2.2 超高强度不锈钢	220
4.2.2.1 半奥氏体型沉淀硬化不锈钢	220
4.2.2.2 马氏体型沉淀硬化不锈钢	222
4.2.2.3 奥氏体型沉淀硬化不锈钢	223
4.2.2.4 马氏体时效钢	223
4.2.2.5 发展动向	225
4.3 韧性和韧化	226
4.3.1 韧性的意义	226
4.3.1.1 应力、应变和应变能	227
4.3.1.2 内因和外因	228

4.3.1.3 能量和过程	229
4.3.1.4 韧性和脆性	231
4.3.2 韧化的措施	232
4.3.2.1 铁素体不锈钢的低温脆性	232
4.3.2.2 相关性解决的脆性问题	235
4.3.2.3 过程性提供解决脆性问题的途径	238
4.4 应力腐蚀断裂	240
4.4.1 引言	240
4.4.2 奥氏体不锈钢的氯脆	242
4.4.2.1 表象规律	242
4.4.2.2 断裂机理	257
4.4.2.3 抑制措施	272
4.4.3 不锈钢的其他应力腐蚀断裂	275
4.4.3.1 铁素体不锈钢的氯脆	275
4.4.3.2 奥氏体不锈钢的碱脆	278
4.5 氢脆	281
4.5.1 氢脆基础知识	282
4.5.1.1 合金相	282
4.5.1.2 扩散	287
4.5.1.3 氢致变化	297
4.5.2 氢脆机理	301
4.5.2.1 统一看法	301
4.5.2.2 定量论据	303
4.5.3 马氏体及沉淀硬化不锈钢	305
4.5.3.1 水溶液中应力腐蚀	305
4.5.3.2 高压氢气	311
4.5.4 奥氏体不锈钢	311
4.5.4.1 氢致马氏体转变与氢脆	311
4.5.4.2 稳定奥氏体不锈钢的氢脆	313
5 不锈钢的宏观思考	317
5.1 不锈钢的技术问题	317
5.2 不锈钢生产的生存问题	319
5.2.1 技术科学的发生与发展	319
5.2.2 对不锈钢中金属学问题的认识	320

5.2.3 学科的渗透与交织	321
5.2.4 冲破束缚,继续前进	322
附 录	325
参考文献	327

1 引 言

1.1 不锈钢

不锈钢中所谓的“不锈”，只具相对的含义。不锈钢是指一系列在空气、水、盐等水溶液、酸以及其他腐蚀介质中具有高度化学稳定性的钢种。现有的不锈钢从化学成分来看，都是高铬钢；由于在大气中，当钢中铬含量大约超过 12% 时，基本上不会生锈，因此习惯上将铬含量超过这一含量的钢种统称为不锈钢。钢的这种不锈性一般认为与钢在氧化性介质中的钝化现象有关。

钢的腐蚀速度将会随着钢中铬含量的增加而下降，并且在一定铬含量时有一个跃变。产生这种跃变的铬含量，因腐蚀介质及钢的其他成分的差别而有所不同。图 1-1 示出硝酸温度与钝化时钢中所需铬含量的关系：温度愈高，则钝化时所需铬含量愈高。在 15℃ 的 33% 硝酸中，7% Cr 就足够使钢钝化；而 80℃ 时，却需要约 13% Cr 才能使钢钝化。因此，一般用 12% Cr 来定义不锈钢^{[11]11页}，只是一种粗略的工程概念，没有必要为其严格限制。

不锈钢的不锈性既然与钢中的铬含量有关，那么要了解不锈钢的组织结构，就必须根据 Fe-Cr-C 三元相图和更复杂的多元相图去分析不锈钢在热处理及加工过程中组织的变化。

不锈钢可以分为四大类：

- (1) 铁素体不锈钢；
- (2) 马氏体不锈钢；
- (3) 奥氏体不锈钢；
- (4) (奥氏体 + 铁素体) 双相不锈钢。

这种分类取决于不锈钢在使用时主要的相是铁素体、回火马氏体、奥氏体或奥

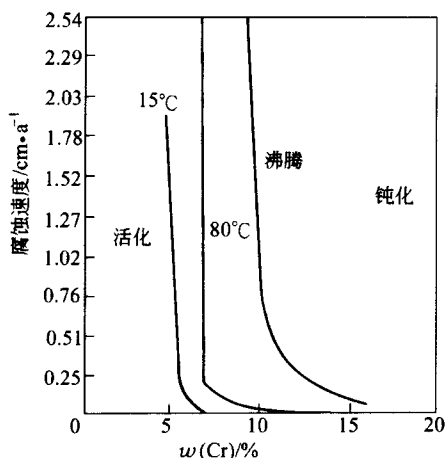


图 1-1 硝酸(33%)温度对 Fe-Cr 合金
腐蚀速度的影响^{[2]28页}