

不锈钢的金属学问题

Fe

Fe Cr C

Cr Ni Fe

肖 纪 美

冶金工业出版社

Cr Mn

不锈钢的金属学问题

肖 纪 美

冶金工业出版社

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的问题。在组织结构方面，本书详细地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，较详细地讨论了奥氏体稳定性，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，并详细地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、氢脆四个问题。

本书所介绍的基本参量、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、氢致变化等，以及本书所提出的对于性能、结构、过程、能量的看法，对于其他金属材料，也有参考意义。

本书读者对象是高等院校和科研单位有关专业人员，以及从事这方面工作的工程技术人员。

不锈钢的金属学问题

肖纪美

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张147/8字数389千字

1983年9月第一版，1983年9月第一次印刷

印数00,001~7,800册

统一书号：15062·3945 定价1.85元

前 言

1900到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。半个多世纪以来，在主要产钢国家中，不锈钢已超过钢总产量的1%、总产值的8%，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；它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，不锈钢是一类研究内容很丰富的对象。

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：五十年代前半段，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；五十年代后半段，先在美国的企业研究所从事无镍奥氏体不锈钢耐热的原始研究工作，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%；六十年代前半段，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。六十年代前半段从事晶界和脱落沉淀的科研时，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。1973年从事“断裂”方面的科研以来，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。本书第一章对于金属学问题，归纳出四个基本概念：性能、结构、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；关于过程，提出三原理，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，讨论了五类典型问题，即平衡条件、失稳条件、过程限度、过程速度及过程选择。

第二章分六大节。在§1，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。在§2，讨论了Fe-Cr-C三元相图；在§3，讨论了Fe-Cr-Ni及Fe-Cr-Mn三元相图。在§4，讨论实用相图时，重点地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。在§5，讨论了几何学组元与化学组元所形成的广义相，并重点地讨论了晶界吸附区及其应用。在§6的液固结晶中，我们结合了不锈钢的应

用和发展,介绍了金属玻璃,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。

第三章分三大节。在§1,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。在§2及§3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。

第四章分五大节。在§1,扼要地介绍了三类不锈钢力学性能的一般规律。然后在§2及§3,分别讨论了强度和强化以及韧性和初化;在§4及§5,分别讨论了应力腐蚀和氢脆。

第五章为结语,分两大节。在§1,扼要叙述以前各章的主要观点和内容。在§2,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。

附录中列入六个表。由于国际文献上经常遇到美国不锈钢的牌号,因而表A1至A3列了美国钢铁学会(AISI)三类不锈钢的化学成分,可供查阅。从经济和技术观点考虑:表A4列了美国各种不锈钢在1942、1957、1971及1977年的钢锭年产量,纵横比较,既可看出各种不锈钢的兴衰,也可看出总产量的变化;表A5列了一个大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又约各占三分之一。

在科技文献上,有各种度量衡单位。本书只图阐明原理,并为了保持原始工作测量数据的有效数字,故未全换算为国际制。为了读者的方便,表A6列入本书常用量的换算系数,可供查阅。

每一类金属材料,在其发展历程中,各自积累了对本身的特定的规律的认识,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，彼此受到有益的启发。基于这种考虑，本文尝试应用金属学（包括金属物理、金属化学及金属力学三个方面）的一般原理，并借助于其他金属材料的研究结果，来分析不锈钢的金属学问题。本书介绍的结构的基本参量、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，在分析其他金属材料时，也有参考意义。

作者

1981年10月于北京钢铁学院

目 录

前言

第一章 引言	1
§1 不锈钢.....	1
§2 金属学问题	2
§2.1 性能与结构	3
§2.2 过程与能量	6
§2.3 小结	17
第二章 组织结构——金属物理问题	20
§1 基本参量	20
§1.1 电子因素	21
§1.2 原子尺寸因素	23
§1.2.1 系统的外界条件	24
§1.2.2 配位数	25
§1.2.3 结合键	26
§1.2.4 合金化	27
§1.3 参量与能量	32
§1.3.1 结合能与原子间距.....	32
§1.3.2 形成热及费密能.....	34
§1.3.3 弹性应变能.....	35
§1.3.4 层错能.....	37
§2 Fe-Cr-C三元合金的相图	41
§2.1 Fe-Cr二元相图	41
§2.2 Fe-Cr-C三元相图	42
§2.2.1 铬对Fe-C相图的影响	44
§2.2.2 碳对Fe-Cr相图的影响	45
§2.2.3 铁素体不锈钢及马氏体不锈钢.....	48
§3 Fe-Cr-Ni及Fe-Cr-Mn三元相图.....	50

§ 3.1	Fe-Ni及Fe-Mn二元相图	51
§ 3.2	Fe-Cr-Ni及Fe-Cr-Mn三元相图	52
§ 3.3	奥氏体不锈钢	55
§ 4	实用相图	56
§ 4.1	γ 相的稳定性	57
§ 4.1.1	$\gamma/\gamma+\alpha/\alpha$ 相界限	57
§ 4.1.2	马氏体转变	63
§ 4.1.3	脱溶沉淀	72
	(1) $M_{23}C_6$ 的溶解度曲线及沉淀	72
	(2) MC 及 M_6C 的固溶和沉淀	79
	(3) 金属间化合物的沉淀	84
	(4) 晶体缺陷的作用	87
	(5) 应用	88
§ 4.2	σ 相的形成	90
§ 4.3	475°C脆性及 α' 相	98
§ 5	广义的相	102
§ 5.1	$\square M$	102
§ 5.2	$\perp M$	106
§ 5.3	$\wedge M$	111
§ 5.3.1	固溶度因素与晶界吸附	117
§ 5.3.2	$\wedge M$ 的成分——二元系	119
§ 5.3.3	$\wedge M$ 的成分——多元系	121
§ 5.3.4	沿晶破坏	128
	(1) 沿晶脆断	129
	(2) 晶间腐蚀	133
	(3) 应力腐蚀	133
§ 6	液固结晶	134
§ 6.1	液固相线的应用	134
§ 6.2	金属玻璃 (非晶态金属)	137
§ 6.2.1	力学性能	139
§ 6.2.2	磁学性能	140

§ 6.2.3 化学性能.....	143
§ 6.3 含氮不锈钢的气泡问题	147
第三章 腐蚀——金属化学问题	154
§ 1 不锈性.....	154
§ 1.1 电位—pH图——热力学问题.....	154
§ 1.1.1 金属腐蚀	155
§ 1.1.2 电极电位——化学热力学分析	158
§ 1.1.3 电极电位——结构和过程分析	159
§ 1.1.4 电极电位与电动势	162
§ 1.1.5 电极电位的不均匀性	166
(1) 金属相的不均匀性	166
(2) 液相的不均匀性	168
(3) 系统的外界条件的不均匀性.....	169
§ 1.1.6 电位—pH图	170
§ 1.2 极化曲线——动力学问题	174
§ 1.2.1 阳极过程.....	175
§ 1.2.2 阴极过程.....	177
§ 1.2.3 极化性能及欧姆电阻.....	181
§ 1.2.4 极化电阻与腐蚀速度.....	182
§ 1.2.5 交换电流密度和Tafel常数	185
§ 1.2.6 不锈钢的极化曲线.....	189
§ 1.3 钝化膜——结构学问题	197
§ 1.3.1 膜的成分和电化学因素	197
§ 1.3.2 膜的结构和电子学因素.....	207
§ 1.3.3 膜的破坏和力学因素.....	209
§ 1.3.4 表面处理和不锈钢性.....	209
§ 2 晶间腐蚀	210
§ 2.1 奥氏体不锈钢	211
§ 2.1.1 试验方法.....	211
§ 2.1.2 碳化铬沉淀引起的晶间腐蚀.....	216
(1) 现象.....	216
(2) 机理.....	220

(3) 措施.....	224
§ 2.1.3 σ 相沉淀引起的晶间腐蚀.....	230
§ 2.1.4 晶界吸附引起的晶间腐蚀.....	234
§ 2.1.5 MC沉淀引起的晶间腐蚀.....	237
§ 2.2 铁素体不锈钢.....	239
§ 2.2.1 现象.....	239
§ 2.2.2 机理和措施.....	242
(1) 亚稳沉淀相理论.....	242
(2) 亚稳相溶解理论.....	243
(3) 沉淀相应力理论.....	244
(4) 贫铬理论.....	244
(5) 措施.....	248
§ 2.3 理论和实践.....	249
§ 2.3.1 晶间.....	249
§ 2.3.2 腐蚀.....	250
§ 2.3.3 晶间腐蚀现象.....	251
§ 2.3.4 晶间腐蚀理论.....	253
§ 2.3.5 晶间腐蚀实践.....	256
(1) 试验方法.....	256
(2) 敏化处理.....	259
(3) 钢种选择.....	259
§ 3 点蚀及缝隙腐蚀.....	260
§ 3.1 闭塞电池腐蚀.....	260
§ 3.2 点蚀.....	263
§ 3.2.1 表象规律.....	263
§ 3.2.2 点蚀机理.....	268
§ 3.3 缝隙腐蚀.....	271
§ 3.3.1 现象与机理.....	271
§ 3.3.2 试验方法.....	274
§ 3.3.3 防护措施.....	276
第四章 力学性能——金属力学问题	278
§ 1 力学性能的一般规律.....	278

§ 1.1	铁素体不锈钢	278
§ 1.2	马氏体不锈钢	280
§ 1.3	奥氏体不锈钢	282
§ 2	强度和强化	289
§ 2.1	奥氏体不锈钢的强度规律	289
§ 2.2	超高强度不锈钢	291
§ 2.2.1	半奥氏体型沉淀硬化不锈钢	292
§ 2.2.2	马氏体型沉淀硬化不锈钢	294
§ 2.2.3	奥氏体型沉淀硬化不锈钢	295
§ 2.2.4	马氏体时效钢	296
§ 2.2.5	发展动向	298
§ 3	韧性和韧化	300
§ 3.1	韧性的意义	300
§ 3.1.1	应力、应变和应变能	300
§ 3.1.2	内因和外因	302
§ 3.1.3	能量和过程	303
§ 3.1.4	韧性和脆性	305
§ 3.2	韧化的措施	308
§ 3.2.1	铁素体不锈钢的低温脆性	308
§ 3.2.2	相关性解决的脆性问题	312
§ 3.2.3	过程性提供解决脆性问题的途径	315
§ 4	应力腐蚀断裂	317
§ 4.1	引言	317
§ 4.2	奥氏体不锈钢的氯脆	321
§ 4.2.1	表象规律	321
(1)	外因	322
(2)	内因	327
§ 4.2.2	断裂机理	341
(1)	电化学基础	342
(2)	金属物理研究的贡献	350
(3)	断裂力学分析的贡献	352
(4)	应力大小和腐蚀速度	356

(5) 组织结构的影响.....	358
(6) 小结.....	360
§ 4·2·3 抑制措施.....	362
(1) 应力和强度.....	362
(2) 介质和环境.....	363
(3) 材料选择.....	364
(4) 阴极保护.....	364
§ 4·3 不锈钢的其它应力腐蚀断裂.....	366
§ 4·3·1 铁素体不锈钢的氯脆.....	366
(1) 现象.....	366
(2) 影响因素.....	367
§ 4·3·2 奥氏体不锈钢的碱脆.....	369
(1) 现象.....	370
(2) 影响因素.....	372
§ 5 氢脆.....	375
§ 5·1 基础.....	376
§ 5·1·1 合金相.....	376
(1) 化合物.....	376
(2) 固溶体.....	377
(3) 氢的形态.....	381
§ 5·1·2 扩散.....	383
(1) 扩散系数.....	383
(2) 陷阱效应.....	386
(3) 应力梯度下扩散.....	395
§ 5·1·3 氢致变化.....	396
(1) 化变.....	396
(2) 相变.....	398
(3) 形变.....	400
§ 5·2 机理.....	401
§ 5·2·1 统一看法.....	401
§ 5·2·2 定量论据.....	405
(1) 氢压理论.....	405

(2) 弱键理论.....	406
§5.3 马氏体及沉淀硬化不锈钢	407
§5.3.1 水溶液中应力腐蚀.....	407
(1) 影响因素.....	407
(2) 断裂力学分析.....	411
§5.3.2 高压氢气.....	414
§5.4 奥氏体不锈钢	415
§5.4.1 氢致马氏体转变与氢脆.....	415
§5.4.2 稳定奥氏体不锈钢的氢脆.....	417
§5.4.3 高压氢气.....	421
第五章 结语	423
§1 摘要	423
§2 体会	426
附录	433
(1) 美国钢铁学会 (AISI) 规定的不锈钢的化学成分.....	434
(2) 美国不锈钢生产情况	435
(3) 不锈钢化工设备的失效分析.....	437
(4) 表A6参量的换算系数.....	438
参考文献	439

第一章 引言

§1 不 锈 钢

所谓“不锈”，只具相对的含义。不锈钢是一系列在空气、水、盐的水溶液、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，因此习惯上将铬量超过这种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量的关系：温度愈高，则钝化时所需铬量愈高。在15°C的33%硝酸中，7%Cr就足够使钢钝化，而80°C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（文献[11]，p.11），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，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。

不锈钢可以分为三大类：

- (a) 铁素体不锈钢；
- (b) 马氏体不锈钢；
- (c) 奥氏体不锈钢。

这种分类取决于不锈钢在使用时主要的相是铁素体、回火马氏体或奥氏体。前两种是铬钢，第二种可以进行淬火及回火的调质处理，而第三种是在铬钢中加入其他元素（最常见的是镍），

使奥氏体能在室温稳定。因此我们应该首先分析Fe-Cr平衡图以及碳对它的影响；再讨论镍及其他元素对于生成及稳定奥氏体的效应。

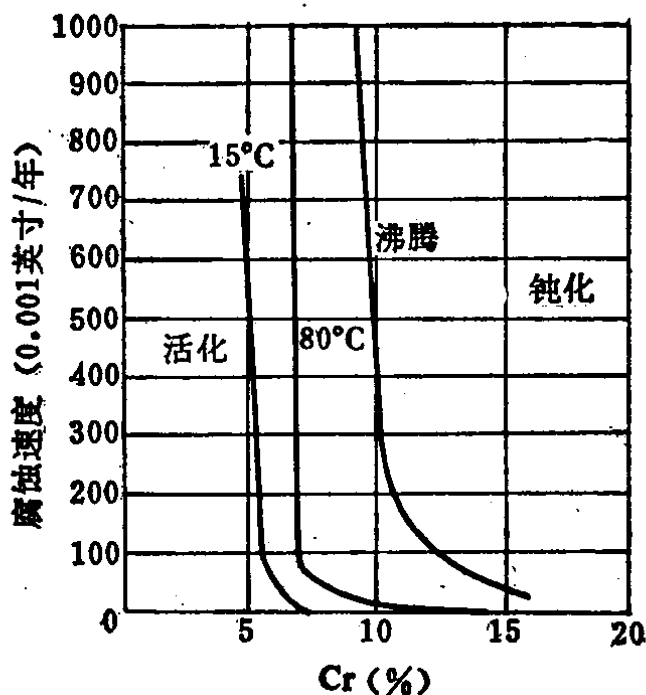


图 1-1 硝酸 (33%) 温度对Fe-Cr合金腐蚀速度的影响 (文献〔2〕p.28)

不锈钢不仅是广泛使用的耐蚀材料；而且具备较好的耐热性（包括抗氧化性及高温强度），因而也是一类重要的耐热材料；稳定的奥氏体不锈钢，在液态空气低温下，仍能保持很高的冲击韧性，因而又是很好的低温结构材料；这类不锈钢不具铁磁性，因而也是无磁材料；高碳的马氏体不锈钢，不仅耐蚀，也有很好的耐磨性，因而不锈钢又是一类耐磨材料。因此，不锈钢具有广泛而优越的性能，其共性是不锈性。

不锈钢在使用条件下，可以具备奥氏体、铁素体或回火马氏体组织。认识不锈钢，要借鉴于其它合金钢的知识，反之，对于不锈钢的认识对了解和发展其它合金钢也有一定的参考意义。

§ 2 金属学问题

材料是通过它具备的性能为人类服务的，而材料的性能却取决于材料内部的结构（包括成分及组织，见 § 2·1）。不管是性能

的测试，或者是结构的变化，都会涉及到过程，人类在分析和理解自然过程时，自觉或不自觉地应用了能量分析的方法。我们讨论过材料科学与工程中这四个重要概念和问题^[12]：性能、结构、过程与能量。在下面，我们将扼要地指出不锈钢中这些金属学问题。

§ 2.1 性能与结构

合金是通过它所具备的性能为生产服务的，不锈钢的耐蚀性和力学性能便是这一类钢材的主要性能。

材料的性能是一种参量，用于表征材料在给定外界条件下所表现的行为。因此，材料的性能是随内因和外因而改变的。

在不同的外界条件下，相同的材料也会有不同的性能。例如，合金的断裂强度这个力学性能，如不注明外界条件，其意义是含糊的。假如我们说，含30%Zn的黄铜的室温抗拉强度是32公斤/毫米²，从工程观点来看，这个叙述就足够确切，因为人们可以理解这个性能的外界条件是：室温，空气，拉伸负荷，工业标准规定的拉伸速度和计算方法。随着外界条件的变化，材料可以有各式各样的断裂强度，如室温抗拉强度，各种温度及断裂时间的持久强度，各种化学介质内的应力腐蚀断裂强度等。又例如，合金的耐蚀性这个化学性能，随着化学介质及温度将会有很大的变化。因此，合金的性能是随外界条件而变的，这些外界条件包括温度、应力、磁场、电场、辐照和化学介质等。为了对合金的性能有较深入的了解，我们需要研究合金在给定外界条件下的变化过程，例如拉伸过程、蠕变过程、疲劳过程、磁化过程、导电过程、腐蚀过程和应力腐蚀断裂过程等。

当外界条件固定时，合金的性能取决于合金的内部构造。这种构造便是组成合金的粒子种类和分量，以及它们在运动中的排列方式，习惯上将前者叫作成分，后者叫作组织和结构，在下面将会看到，这三者可统称为结构。因此，性能可图解如下：

$$\boxed{\text{外界条件}} \longrightarrow \boxed{\text{结构}} \longrightarrow \boxed{\text{性能}} \quad (1.1)$$