

# 金属材料学

Metal Material and Heat Treatment

主讲教师：曾燕屏

# 第六章 不锈钢耐酸钢

# § 6-1 金属材料的耐蚀性

## 一、腐蚀的基本类型

常见的金属与合金腐蚀破坏的基本类型如下：

### 1. 均匀腐蚀

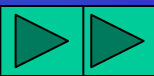
- 这种腐蚀发生在金属材料的整个表面，使截面积不断减小。
- 评定均匀腐蚀的方法是：在试验条件下，测得单位面积上经一定时间腐蚀后所损失的重量，然后换算为腐蚀速度(mm/年)。

## 2. 晶间腐蚀

- 是一种选择性的腐蚀破坏，腐蚀集中发生在金属的晶界区，因此称作晶间腐蚀。
- 是一种危害很大的腐蚀破坏。
- 奥氏体不锈钢焊接后焊缝及热影响区在许多介质中均可产生晶间腐蚀。

## 3. 点腐蚀

- 不锈钢在含有氯离子( $\text{Cl}^-$ )的介质中表面会出现点状凹坑腐蚀，称为点腐蚀。



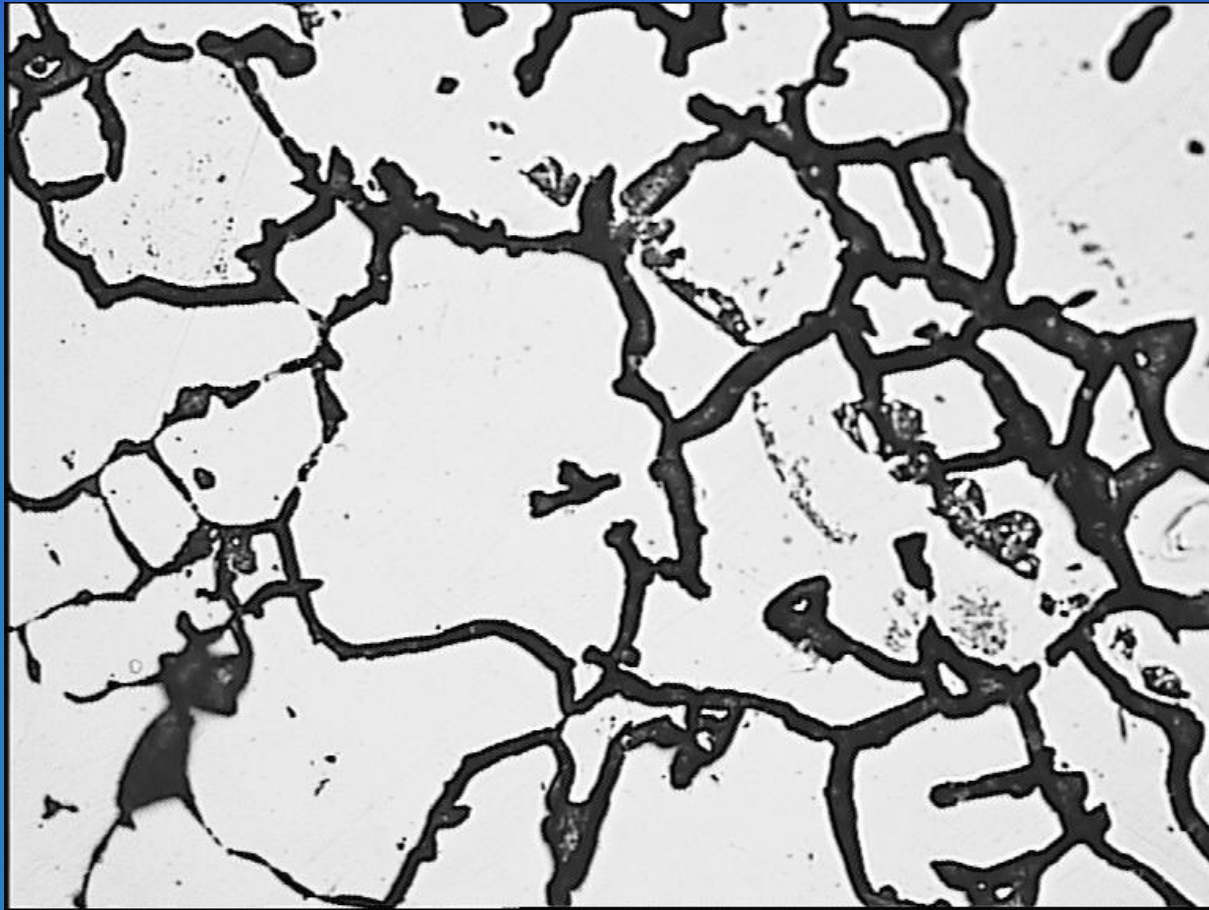


图6-1 有晶间腐蚀的奥氏体不锈钢Cr18Ni9



## 4. 应力腐蚀

- 凡是应力和腐蚀介质共同作用引起的断裂，统称为应力腐蚀破坏。
- 这种腐蚀破坏当应力不存在时，腐蚀甚微；
- 施加应力经过一段时间后，金属会在腐蚀并不严重的情况下发生脆断。

应力腐蚀断裂有以下三个共同特征：

(1) **应力**必须是**拉伸**的，拉伸应力愈大，断裂时间愈短；

(2) **腐蚀介质**是**特定的**，只有某些金属与介质的组合才会产生应力腐蚀断裂，例如黄铜的氨脆、锅炉钢的碱脆，低碳钢的硝脆，奥氏体不锈钢的氯脆等。

(3) **断裂速度**(0.001~0.3cm/小时)**远大于**没有应力时的**腐蚀破坏速度**，但又**小于**单纯的**力学断裂速度**，断口属于脆断型。

- 对不锈钢耐酸钢来说，晶间腐蚀、点腐蚀和应力腐蚀是不允许发生的，凡是有其中一种腐蚀，即认为钢在该介质中是不耐蚀的。
- 对一般腐蚀，根据不同的使用情况对耐蚀性提出不同的指标，一般分两大类：



## (1) 不锈钢

- 指在大气及弱腐蚀介质中耐蚀的钢。
- 凡腐蚀速度小于 $0.01\text{mm}/\text{年}$ ，就认为是“完全耐蚀”；
- 凡腐蚀速度小于 $0.1\text{mm}/\text{年}$ ，就认为是“耐蚀”；
- 凡腐蚀速度大于 $0.1\text{mm}/\text{年}$ ，就认为是“不耐蚀”。

## (2) 耐酸钢

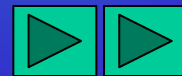
- 指在各种**强烈**腐蚀介质中能耐蚀的钢。
- 凡腐蚀速度小于0.1mm/年，就认为是“完全耐蚀”；
- 腐蚀速度小于1.0mm/年，就认为是“耐蚀”；
- 腐蚀速度大于1.0mm/年，就认为是不耐蚀。
  - ✓ 不锈钢耐酸钢简称不锈钢，对其还要求有足够的**强度**和良好的**工艺性**(塑性和焊接性)。

## 二、提高金属材料耐蚀性的途径

### 1. 合金元素对钢耐蚀性的影响

- 纯铁在一般的腐蚀性介质中是不耐蚀的，但若把它放在浓硝酸中，就看不到铁的强烈腐蚀。
- 此时铁的表面生成了一层很致密的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜，它和铁牢固地结合起来，使铁的阳极溶解受到阻碍，这就是常说的钝化现象。
- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 稳定性较差，容易被许多酸或离子所破坏。
- 要提高铁的耐蚀性或钝化能力，必须增大氧化膜的稳定性。

- 铬能强烈提高铁的钝化能力；
  - ✓ 当铁基固溶体中铬的含量增加到原子百分数为12.5%、25%和37.5%(相应为1/8、2/8、3/8原子比)时，这种提高发生突变，钢的腐蚀速度突然降低；
  - ✓ 这种变化规律通常叫做n/8规律( $n=1, 2, 3\dots$ )，即在一定介质中铬对钢耐蚀性影响的原子比规律。
  - ✓ 此时钢的钝化膜中富集了铬的氧化物 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ，这种富铬的钝化膜在不少介质中都具有良好的稳定性，因而提高了钢的耐蚀性。



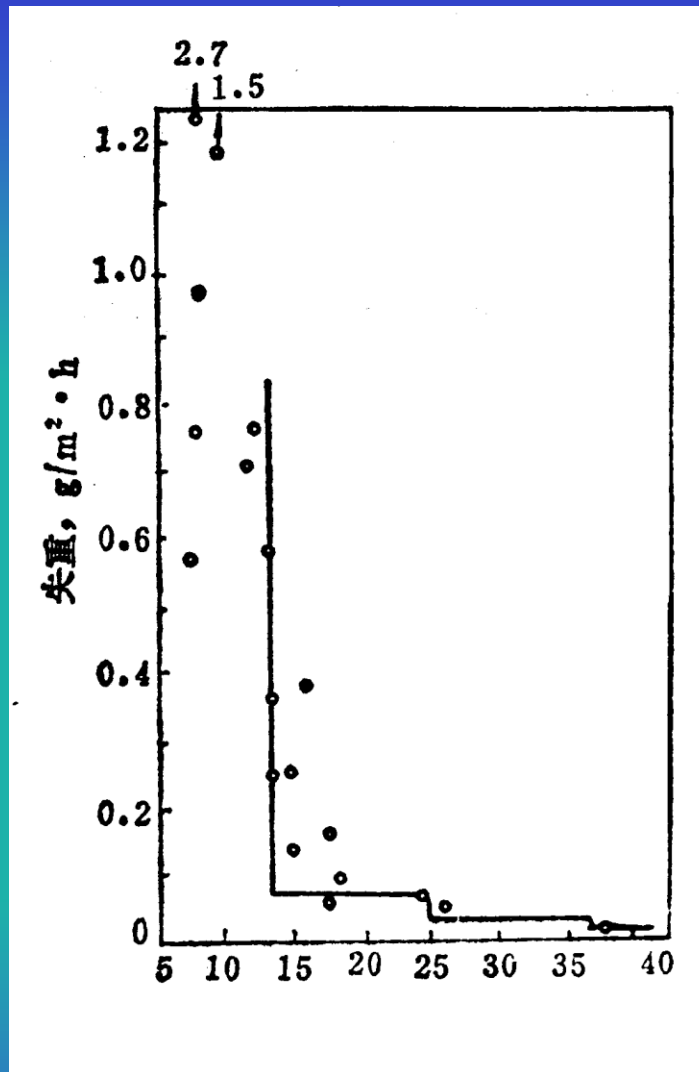


图6-2 铁铬合金在90℃50% $\text{HNO}_3$ 溶液中腐蚀速度与铬含量的关系



- 镍也能提高铁的耐蚀性，尤其是在非氧化性的硫酸中更为显著。
  - ✓ 在Fe-Ni合金中，当镍含量增加到原子百分数为12.5%、25%时，其耐蚀性明显提高。
  - ✓ 镍加入铬不锈钢中，可提高铬不锈钢在硫酸、醋酸、草酸及中性盐(特别是硫酸盐)中的耐蚀性。
- 锰能大大提高铬不锈钢在有机酸(如醋酸、甲酸、乙酸等)中的耐蚀性。

● 钼能提高不锈钢在非氧化性介质(如热硫酸、稀盐酸、磷酸以及有机酸)中的耐蚀性。

- ✓ 不锈钢中加入钼，可形成含钼的氧化膜；
- ✓ 这种氧化膜较为致密，在许多强腐蚀介质中具有很高的稳定性；
- ✓ 能阻止 $\text{Cl}^-$ 离子的穿透，防止 $\text{Cl}^-$ 离子对膜的破坏，因而能防止点腐蚀。

- 不锈钢中加入少量贵金属如铜、铂及钯可有效地提高钢在硫酸、盐酸和有机酸中的耐蚀性。
- 硅能提高不锈钢在盐酸和硫酸中的耐蚀性，尤其是在铬镍奥氏体钢中加入3~5%的硅，可提高钢抗应力腐蚀的能力。



## 2. 工作介质对不锈钢耐酸钢耐蚀性的要求

- 在氧化性介质(如硝酸)中，不锈钢容易形成氧化膜，因此，钝化所需要的时间就短；
- 在非氧化性介质(如稀硫酸、盐酸及有机酸)中，由于氧含量较低，钝化不锈钢所需要的时间就要延长；
- 而当介质中氧含量低到一定程度，不锈钢就不能钝化；
- 因此，必须根据工作介质的特点正确选择使用不锈钢。

- 在大气、水蒸气、水和其他弱腐蚀介质中，只要固溶体中的铬含量大于12%，就可保证钢的不锈性。
- 在氧化性酸(如硝酸)中，固溶体中的铬含量必须高于16%才会有较高的钝化能力。
- 在稀硫酸等非氧化性酸中，一般的铬不锈钢或铬镍不锈钢均不耐腐蚀。为了提高不锈钢的耐蚀性，需要增加镍、钼和铜的含量。

- 在强有机酸中，由于氧含量低，一般铬和铬镍不锈钢难以钝化，这时就要用Cr-Mn型不锈钢代替Cr-Ni型不锈钢；并在Cr-Mn基础上，再加入Mo和Cu使钢易达到钝化状态。
- 在含有Cl<sup>-</sup>离子的介质中，因为容易产生点腐蚀，所以，需要用含钼的铬镍钢。

## § 6-2 不锈钢耐酸钢

- 不锈钢耐酸钢中Cr、Ni、Mn、Mo、Cu、Si、C、N、Ti、Nb等合金元素对钢的组织有不同的影响：
  - ✓ Cr、Mo、Ti、Nb、Si为铁素体形成元素；
  - ✓ Ni、Mn、Cu为奥氏体形成元素。
- 为了表明钢的实际成分和所得到的组织的关系，人们把钢中铁素体形成元素折合成铬的作用，把奥氏体形成元素折合成镍的作用，制成了**铬当量**[Cr]-**镍当量**[Ni]图。

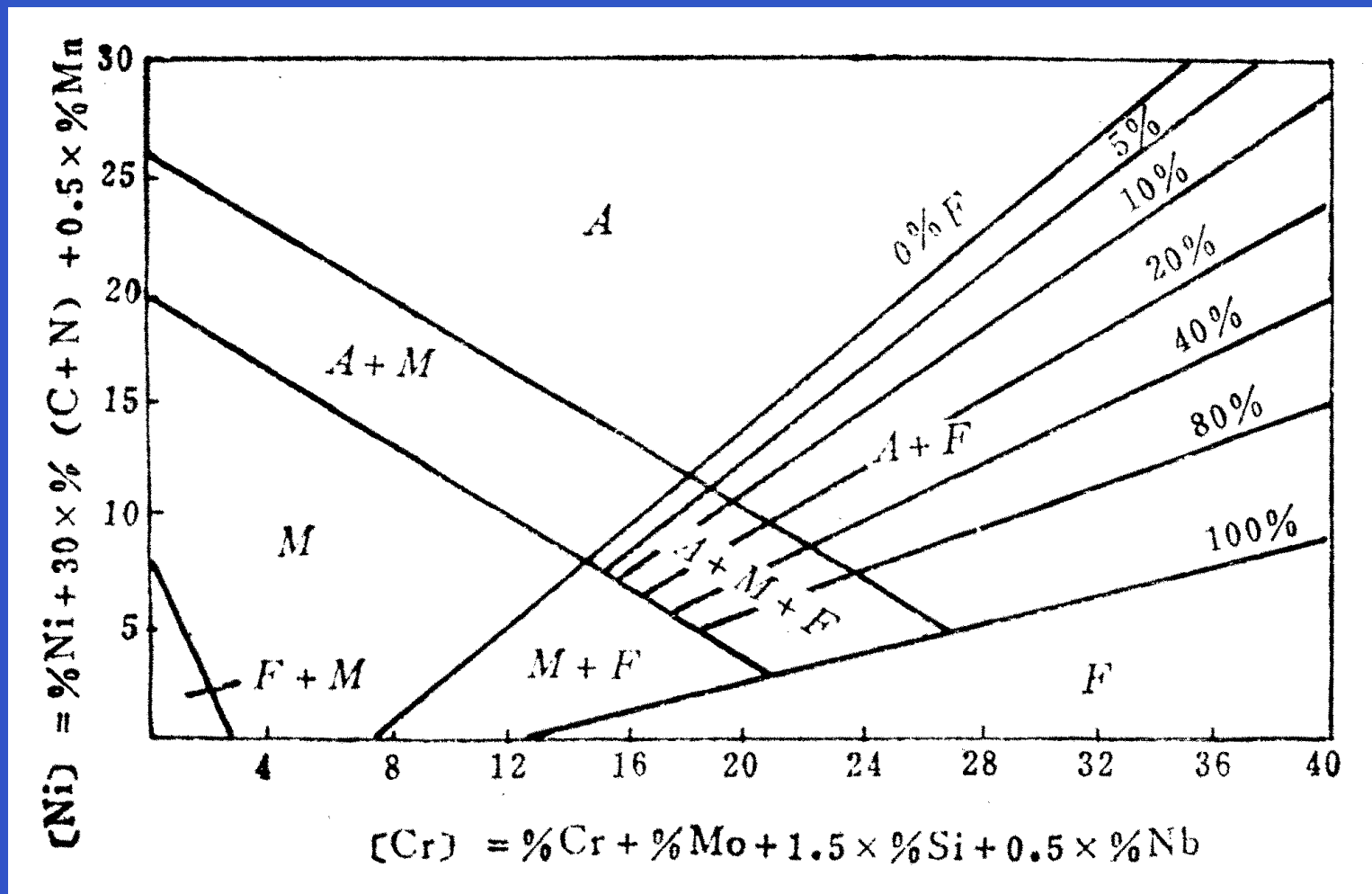


图6-2 铬当量和镍当量状态图(焊后冷却)

- 这个图适用于Cr-Ni系统。
- 碳在不锈钢中是有害的，尤其是在奥氏体不锈钢中，碳以 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 在晶界析出，造成奥氏体不锈钢的晶间腐蚀，所以在奥氏体不锈钢中碳含量必须 $\leq 0.10\%$ 。
- 根据目前应用的不锈钢的基本组织，可将它分为五大类：

## (1) 马氏体不锈钢

- 包括含碳量在0.05-0.45%范围的各种Cr13型不锈钢。
- 除含碳量 $<0.10\%$ 者外，高温时都是单相奥氏体，淬火后得到马氏体组织。
- 含碳量 $<0.10\%$ 的0Cr13钢以及Cr17Ni2钢，在高温时为 $\gamma+\delta$ ，淬火后为M+ $\delta$ 的复相组织，习惯上也将它们归属于马氏体不锈钢类。
- 此外，高碳的不锈轴承钢9Cr18也属此类。

## (2) 铁素体不锈钢

- 这类钢在加热和冷却时都不发生 $\alpha \leftrightarrow \gamma$ 相变，始终保持铁素体组织，如0Cr17Ti、Cr25Ti等。

## (3) 奥氏体不锈钢

- 具有单相奥氏体组织，其中铬镍奥氏体钢有1Cr18Ni9Ti、00Cr18Ni10等；铬锰镍奥氏体钢有1Cr18Mn8Ni5N。



#### (4) 奥氏体-铁素体复相不锈钢

- 具有奥氏体加铁素体复相组织，如Cr21Ni5Ti、00Cr18Ni5Mo3Si2等复相钢，含铁素体50~70%。

#### (5) 沉淀硬化不锈钢

- 经过适当热处理，在**马氏体**基体上析出**强化相**而产生沉淀强化，这类钢属于高强度或超高强度不锈钢。