

钢铁技术发展趋势丛书

低合金耐蚀钢

——开发、发展及研究

〔日〕松岛 岩著 靳裕康 译

冶金工业出版社

钢铁技术发展趋势丛书

低合金耐蚀钢

——开发、发展及研究

[日]松岛 岩 著
靳裕康 译

北 京
冶金工业出版社
2004

北京市版权局著作权合同登记号 图字: 01-2002-6748 号
LOW-ALLOY CORROSION RESISTANT STEELS
A History of Development, Application and Research
© 1995 IWAO MATSUSHIMA

图书在版编目(CIP)数据

低合金耐蚀钢:开发、发展及研究〔日〕松岛 岩著;
靳裕康译. —北京:冶金工业出版社,2004.5
(钢铁技术发展趋势丛书)
ISBN 7-5024-3397-X

I. 低… II. ①松… ②靳… III. 低合金钢:
耐蚀钢—研究 IV. TG142.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 118050 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(E-mail:bull2820@sina.com) 美术编辑 王耀忠
责任校对 王贺兰 李文彦 责任印制 牛晓波
北京铁成印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销
2004 年 5 月第 1 版,2004 年 5 月第 1 次印刷
850mm×1168mm 1/32; 8.625 印张;226 千字;258 页;1—3000 册
26.00 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)

出版说明

20 世纪 90 年代末,日本钢铁学会组织日本国内钢铁界的专家学者,编写了《钢铁技术发展趋势丛书》。该丛书从不同专业,不同角度,对钢铁技术,尤其是对日本钢铁技术的发展历程进行了系统的回顾和总结,并对钢铁技术的现状及未来发展趋势进行了评价和预测。

日本是钢铁技术最先进的国家之一。虽然日本的国情及钢铁技术发展背景与我国不同,但其钢铁技术发展历程及经验教训对我国的钢铁工业会有有一定的启迪价值。

冶金工业出版社在中国金属学会理事长翁宇庆同志及副理事长仲增墉同志的关心和支持下,准备陆续将此套丛书介绍给我国读者,并希望此套丛书(中文版)的出版,能对我国钢铁技术的发展有所裨益。

《钢铁技术发展趋势丛书》发刊词

我国的钢铁技术现在处于世界领先地位,这是先辈们长期不懈的努力所赐,令我们感到骄傲,同时也感到肩负着莫大的责任。为了构筑钢铁技术的工学体系,为了该领域新的研究和开发,我们作为当今的技术工作者,要承担起对技术中潜在的大量信息进行取舍和选择的基础性建设工作。

日本钢铁学会过去曾多次出版过反映我国钢铁技术状况的便览和技术资料。学术性刊物《铁和钢》也发表过许多研究成果,记述了不断进步的技术和我们在技术方面的成长过程。但是现在有种钢铁技术已经达到饱和点的感觉,弥漫着停滞的气氛。为了打破这种局面,以新的想像去发展钢铁技术,就要回顾一下我们曾经倾注了心血和努力所培养、积累的技术和研究经验,从中获取新的启示。有鉴于此,必须以先辈们积累的珍贵知识财富为背景来建立工学体系。

遗憾的是,我国的工程技术人员在这方面并不擅长。因此,我在副会长任上的 1991 年 12 月,曾向日本钢铁学会培训委员会提出出版具有以下特点的学术丛书,作为朝此方向迈进的第一步:

(1)作为展望技术发展历史的平台。其内容包括:技术是在怎样的背景下发生的,怎样展开的,又是怎样形成的,要从长远发展的目光来评述。

(2)组建“知识产权分会”,以该会的权威性来挑选执笔人。执笔人可按自己的意见对题材进行取舍、选择和评价,组织人员,确定内容等。

(3)基本内容应是《铁和钢》(或以此为基准的资料)所记载的具有历史价值的综述论文,并用现在的观点加以评价。

(4)经过数年形成一个系列之后,将它作为钢铁科学技术的路标,初级的知识财产。

幸运的是,此项工作得到了培训委员会和理事会的理解与支持,作为纪念日本钢铁学会成立 80 周年的规划,《钢铁技术发展趋势丛书》第 1 系列共 10 卷出版发行了。我们期待这一规划能在技术成就的背景下,为今后钢铁工学的研究及技术构成,提供积极发言的基础。

最后,对出版本丛书给予充分理解并鼎力支持的地人书馆表示衷心感谢。

(社团法人)日本钢铁学会 培训委员会 知识产权分会
委员长 增子 昇

1995 年 1 月

《钢铁技术发展趋势丛书》

第 2 系列丛书发刊词

有关出版“钢铁技术发展趋势丛书”的宗旨,在第一系列丛书的发刊词中已有阐明。第二系列丛书的出版目的亦是相同的,如果说稍有不同之处,便是此系列丛书的作者大多年轻一些,他们正好是日本钢铁工业独立自主、蓬勃发展时期,活跃在第一线的学者们。因此,在阅读第二系列丛书时,似乎能感受到他们的朝气与活力。

作者们在百忙之中勤于笔耕,才使此丛书得以在进入 21 世纪前顺利出版,在此向作者们诚致敬意。同时向日本钢铁学会生产技术部事务局渡边昭子女士致谢,感谢她在本系列丛书编辑工作中的辛勤劳动。

(社团法人)日本钢铁学会 培训委员会 丛书 WG
主编 雀部 实
1999 年 12 月

前言

几年前,在对我国的腐蚀防蚀做出了很大贡献的伊藤五郎博士的告别仪式之后,我和后来提出并筹划出版本丛书、并担当主编的日本钢铁学会知识产权分会原副会长、东大教授增子昇在中目黑车站的茶馆里进行过一个多小时的谈话,至今记忆犹新。

记得当时的话题是从“最近出版的书刊对以前的文献引用不够”这一内容开始的。因为学术、技术的进步迅速,相关文献的数量庞大,怎么也不能全部阅读,可是目前的书刊看不到研究或技术的发展过程,或者对过去积累的知识财富没有充分利用,这在某种意义上是对过去的研究没有给以应有的尊重,这对今后的发展是不妥当的。我们在这一观点上大有同感。我想这次谈话与本丛书的实现有直接联系。

以后,承蒙知识产权分会的推荐,我成为本丛书中的《低合金耐蚀钢》的执笔

者,深感责任的重大。在写作中,本人把有关研究及技术发展的历史展望作为基础,叙述其背景和进展,并尽力把对技术进步有贡献的研究、开发作为重点进行介绍。因此,本书列举了一些公司名或商标,这对于本学会来说似乎没有先例,可是为了达到本丛书的目的,希望谅解。

即使阅读过去的文献,也未必能了解这项技术全部的发展过程或相互之间的关系。然而通过作者的经验和理解,重点地叙述了发展,所以不可避免地带入相当主观的记述。当然,本人愿真挚地听取不同意见,进一步进行修正。为了重视历史的发展和关键环节,本书与其大量引用相关文献,不如采取集中叙述的方式,希望读者给以理解。

我对本书所引用的大部分文献又重新阅读了一遍,因此脱稿时间比预定的要延迟,这给有关各方增添了麻烦,深表歉意。关于得到原版有困难的文献,本书写明了记载该内容的容易得到的文献。再者,为了真实体会历史的发展,本书把有益的几篇解说、综述作为资料附在卷末。我向很快允许转载文献的各位作者以及出版单位表示衷心感谢。

本书的主题是“低合金耐蚀钢”。低合金耐蚀钢的种类很多,可是考虑到出版字数或作者能力的限制,本书仅收入了耐候钢、耐海水钢、耐硫酸露点腐蚀钢、耐沟状腐蚀电焊钢管4种钢。我在钢铁公司的腐蚀防护的研究部门工作了30多年,承蒙科学界、同业界以及公司内各位同仁的关照,使我经历了我国耐蚀钢的研究开发与发展的历史。利用这些经验,我将本书所述的各种低合金耐蚀钢,分为材料的开发、应用以及研究的进步和贡献两部

分,一方面交换个人的见解,另一方面叙述技术和知识财富构筑的历史进程。

在此向给予我执笔机会的本学会培训委员会和知识产权分会的各位,以及为出版本书尽过力的本学会事物局的各位表示衷心的感谢。

松島 岩
1995年1月

目 录

1 绪论	1
1.1 钢铁材料的耐蚀性	1
1.2 低合金耐蚀钢的位置	3
参考文献	6
2 耐候钢	7
2.1 开发的经过和发展	7
2.1.1 耐候钢的诞生	7
2.1.2 耐候钢的诞生和在美国的 发展	11
2.1.3 耐候钢美国近期的发展	19
2.2 日本的耐候钢	21
2.2.1 在日本的开发和生产	21
2.2.2 在建筑物上的应用	26
2.2.3 在桥梁上的应用	41
2.2.4 在输电铁塔上的应用	53
2.2.5 在铁道车辆上的应用	56
2.3 锈研究的进步	58
2.3.1 耐候钢锈的入门	58
2.3.2 锈的种类和耐候性	61
2.3.3 锈层的电化学参与和耐 候性	63
2.3.4 锈层的织构和耐候性	70
2.4 应用技术	83

2.4.1	耐候钢的试验法	83
2.4.2	结构因素的影响	89
	参考文献	94
3	耐海水钢	100
3.1	耐海水钢的开发和应用	100
3.1.1	耐海水钢的诞生	100
3.1.2	在日本耐海水钢的开发	108
3.2	腐蚀科学的进步和贡献	118
3.2.1	合金元素的效果和锈层的性质	118
3.2.2	合金元素对局部腐蚀的影响	127
	参考文献	132
4	耐硫酸露点腐蚀钢	135
4.1	开发的经过和发展	135
4.2	腐蚀科学的进步和贡献	143
4.2.1	腐蚀环境和试验方法	143
4.2.2	合金元素的效果	145
	参考文献	149
5	耐沟状腐蚀电焊钢管	151
5.1	开发的经过和发展	151
5.2	腐蚀科学的进步和贡献	157
5.2.1	MnS 对腐蚀的影响	157
5.2.2	合金元素的效果	161
5.2.3	沟状腐蚀的侵蚀速度	164
	参考文献	168
资料		170
资料 1	在日本耐候钢的诞生	堀川一男 171
资料 2	关于耐候钢	鹤野达二 门 智 184
资料 3	具有锈层钢的大气腐蚀	久松敬弘 203
资料 4	铁锈生成的现状和未解决的问题	三泽俊平 218
资料 5	海水腐蚀和 Mariner 钢	紺野和义 242

1 绪 论

1.1 钢铁材料的耐蚀性

10日元的铜币不容易腐蚀。这是因为在大气或水等接近中性的环境中,铜的表面可自然生成很薄的氧化亚铜(Cu_2O)膜,这层膜保护铜不受腐蚀。像寺院屋顶那样长期暴露在室外风雨中的铜饰物,也会生成一种叫做“铜绿”的锈。自然生成的铜绿通常是碱性硫酸铜。这种铜绿也具有保护基体防止腐蚀的优秀性质。如上所述,与其说是铜金属自体的反应性,不如说是由于生成的覆膜和锈表现出良好的耐蚀性[●]。

光亮的铁表面也存在自然生成的薄的氧化物覆膜。可是这种覆膜在自然腐蚀环境中容易被破坏,生成所谓的铁锈。铁锈并不是不具有对腐蚀的保护性,而是因为它的能力低,所以通过锈层进行腐蚀的速度还不能达到实用上可以允许的程度。

继石器时代和青铜器时代之后,铁作为人类文化发展的第三阶段登场,由于其优良的力学性能,据说古罗马人曾手持铁制的刀剑征服过周围使用青铜器的民族,然而苍天不会恩赐一切,可以说两千多年来的铁器使用历史是同时与腐蚀进行斗争的历史。

正像NHK面向小学生的校园广播^[2]中所说的那样,为了防止铁锈,可以用一种东西覆盖在其表面上,这连小孩都已经知道。这样一来,涂漆或电镀自古以来就发展起来。可是,当考虑到耐蚀性优秀的铜或与青铜的差别只是由于表面生成小于 $1\mu\text{m}$ 的覆膜或 $10\mu\text{m}$ 厚度的锈的性质不同时,于是人们提出是否能够依靠铁自身的能力生成耐蚀性好的覆膜或锈这样的课题。

● 关于铜或铁锈的科学知识见文献[1]。

我们在与铁长期相处之中知道,在有的场合下,铁不容易生锈或者腐蚀减厚极小^①,所以产生了“古时候的铁不容易生锈”^②这样一种观点^[3-6]。

的确,日本的名刀不容易生锈。这是由于作为制刀原料使用的“和钢”中锰和硫含量比普通现代钢的低很多,不能生成 MnS ,所以在表面薄膜上不能够生成锈的缺陷。如果采用与普通钢铁生产工艺不同的特殊生产方法,用现在的技术也能生产出与性能优良“和钢”具有同等防锈性能的钢。可是一旦被水等浸湿,“和钢”也同样和现代钢一样被腐蚀。

古普塔王朝在 4~5 世纪建造,从 12 世纪至今位于现在场所的所谓的“德里铁塔”,地上高度 7m,用约 6t 的锻铁制造。从当时的制造技术来看,其规模是令人吃惊的,而且在寺院的院子里暴露在风雨中几乎没有被腐蚀^③。关于这一点,对 Hadfield 钢所熟知的 Sir Robert Hadfield 于 1912 年曾经有过报道^[7],以后也有许多人对此提出各种看法^[8],尽管其中有人认为纯度高、磷多(由于场所不同 0.08%~0.28%)、表面的溶渣或制造时的氧化物具有防腐作用,然而认为大气清洁干燥环境好的说法更有说服力。

依据罗马遗址出土的大量铁钉没有被腐蚀的事实,可以认为这是由于铁钉的外侧形成了氧的吸气剂后使中央部分处于缺氧状态。在现代社会中,暴露在雨中的铁道导轨腹部几乎没有被腐蚀,可以认为它是因为处在行驶的列车所卷起的风的环境中^④。

名刀不容易生锈暂且不说,仅就腐蚀减厚而言,看上去好像耐腐蚀性优秀的例子也不是因为材质优秀,而且是因为环境好。

在材质上努力提高铁的耐蚀性的过程中,如果把铁和相当量的铬制成合金就会增加对氧的抵抗性,这一 19 世纪前半叶的发现与 20 世纪初的铁素体系以及奥氏体系不锈钢的开发^[9]有联系。

① 所谓“生锈”是指在有光泽的铁上产生锈,并进一步扩展;所谓“腐蚀减厚”是指超过一定阶段全面或局部产生的实质性的减厚。二者都属于腐蚀。

② 这种“锈”是腐蚀在情绪上的表现,是指腐蚀全体。

③ 在积存雨水的部分生成凹坑。

④ 钢制枕木也同样。废线上的轨道的腹部很快地被腐蚀。

然而,提出本书所涉及的课题——低合金耐蚀钢的始祖,自 1900 年以来一直被认为是 Buck,他通过各种实验研究证实,在钢中添加少量的铜对减轻大气腐蚀是非常有效的^[10]。该研究结果与 1933 年 U. S. Steel 公司开发的世界最早的低合金耐蚀钢 COR-TEN 进行工业生产有联系。

在组成范围内,为了从本质上提高低合金钢实用环境下的耐蚀性,可以采用添加合金元素把钢铁的锈制成像铜绿那样有保护性覆膜的方法,或者在钢能够钝化的环境中,采用添加少量合金元素使钢更容易钝化的方法。

本书所介绍的 4 种合金耐蚀钢中,耐候钢和耐海水钢把锈变得更具有保护性就是根据上述原理。耐候钢的锈美观而且能够提高保护性,这种锈的保护性的本质一直成为 20 世纪后半期的研究课题。该课题非常复杂甚至可以说神秘莫测,虽然获得了各种研究结果,但其机理至今为止尚不十分清楚。

耐硫酸露点腐蚀钢在酸性环境中使用,作为钢材来说具有特殊的使用目的,然而形成了有保护性的腐蚀生成物覆膜还是助长了钝化覆膜生成,从耐蚀机理的观点来看,仍然是提高了覆膜的耐蚀性。

耐沟状腐蚀电焊钢管其特征不是降低腐蚀量,而是具有防止在焊缝上发生腐蚀集中或局部化的特性,不是所生成的覆膜或锈的性质,而是非金属杂质在焊接热影响下的行为的重新组合,以及钢自身金属学因子的改善。

这 4 种低合金钢的共同点都是日本在 20 世纪后半期研究开发并进入实用阶段,已经形成了耐蚀金属材料的一个领域。耐硫酸露点腐蚀钢以及耐沟状腐蚀电焊钢管是日本独有的钢种,与这些钢所进行的相关研究对加速腐蚀科学进步的效果极大。

1.2 低合金耐蚀钢的位置

对于低合金耐蚀钢来说,除了本书中所涉及的耐候钢、耐海水钢、耐硫酸露点腐蚀钢和耐沟状腐蚀电焊钢管以外,还有耐硫化物

应力腐蚀裂纹钢、耐氢诱起裂纹钢等。虽然其价格都略高于普通钢,可是它们提高了对某一特定腐蚀环境下的耐蚀性。当然,如果成本、性能不佳也不能使用,并且如果它们不优于其他的防蚀手段也不会成功。成本和性能不能只根据材料的价格或者耐用寿命来决定。

首先是性能,低合金耐蚀钢总是受到某种使用技术的限制。钢便宜而且力学性能及焊接性等加工性好是它的优点,耐蚀性是以保持这些优点为前提的附加价值。因此,为了不损害这些优点,添加合金元素也受到其种类或数量的限制,故附加的耐蚀性也受到限制。尤其耐候钢或耐硫酸露点腐蚀钢,如果不在适当的环境下使用就不能发挥优秀的耐蚀性。还有,耐候钢即使在适合的大气环境下使用,也要求构造物形状不积雨水或不形成水道,并保持良好的通风条件。

应用技术不只是为了耐蚀性的需要。添加合金元素往往引起焊接性的下降。当然,在材料设计上要考虑焊接性。多数情况下,低合金耐蚀钢需要特殊的焊接材料,焊接施工及其管理比一般的碳钢麻烦。

重要的问题是这些应用技术需要开发,为了利用它的结果要求具有适当的技术和技能,并不是说只根据使用说明书就可以了。

对于低合金耐蚀钢的耐蚀性,按照使用目的的不同各有不同的详细规定。把耐候钢以裸露状态用于桥梁,例如对于 50 年的桥梁所要求的耐用年限来说,因为耐候钢没有规定允许腐蚀度,强度设计上需要满足 50 年腐蚀减厚度小于 $0.2 \sim 0.3\text{mm}$ 的要求。即使其耐蚀性比碳素钢的好,经过 25 年材料寿命已尽,已经没有利用价值。从这个意义来说,耐海水钢还不能承受要求使用寿命为 50 年的用途上;而耐硫酸露点腐蚀钢虽然在修补比较简单的烟道或热交换器的元件上有优点,可是在修补复杂的多管式热交换器管上寿命还不够,所以没有广泛应用。

低合金耐蚀钢的应用成本不仅是材料的价格差,而且包括上述应用技术的直接费用、间接费用。例如,在耐候钢应用于桥梁的

初期,焊接上的繁杂手续进而使成本出现问题。可是随着社会发展,耐候钢不涂漆也可以使用的成本指标成为更重要的指标之后,才实现了多用途。

决定低合金耐蚀钢实用是否合理的因素是复杂的,然而它可以和时代一起发生变化。在受石油冲击经济持续低迷中,钢桥再涂漆,费用将成为很大的经济负担,如果这种社会状况不改变,耐候钢在桥梁上的应用将不会盛行。

最近,随着地球环境保护、高龄化、回避 3K(脏、累和危险)、低维修、节省人力等的社会要求和变化,人们对低合金耐蚀钢的评价产生了很大的影响。耐候钢不需要涂漆的特性由于具有防止污染的作用,增大了其作为桥梁材料的价值,然而在要求更高的低维修性、轻型化的潮流中,作为车辆用材料反而被不锈钢或铝合金所代替。

如果这样的社会要求及其变化的机遇不好的话,低合金耐蚀钢就不会成功。耐海水钢是为了配合 20 世纪 50~60 年代(昭和 30 年代)开始的加快港湾修建计划而开发的钢种,可是,在高度发展的经济中由于不太考虑耐久性而很少被采用。1985 年(昭和 60 年)经过 25 年以上的港口设施出现了腐蚀问题时,比耐海水钢贵而且耐久性长、进行过包敷处理的防蚀桩更能适合时代的需求。

未来 21 世纪的社会还将会产生新的需要。作为 20 世纪产物的低合金耐蚀钢将会经历什么样的命运?有什么样新的低合金耐蚀钢产生出来?这是令人感兴趣的问题。例如,如果钢桥的使用寿命按一部分人所说的那样达到 300 年的话,那么能够满足该要求的所谓耐候钢又是什么样的呢?