

高強度鋼譯文集

鞍鋼鋼鐵情報研究所



一九七九年二月

目 录

1. 微量元素对钢铁腐蚀的影响 1
2. 现代超高强度结构钢导论 25
3. 脱碳对一类超高强度钢板断裂韧性的影响 65
4. 用液体铝喷射法制沸腾——镇静钢 80
5. 稀土金属对优质钢性能的影响 93
6. 高强度钢 111

微量元素对钢铁腐蚀的影响

钢铁材料中一般都含有多种微量元素，这些元素对钢的抗腐蚀性能有显著的影响。以下分述微量元素对钢的各种腐蚀的影响。

钢的大气腐蚀：

对碳钢和低合金钢的大气腐蚀速度影响最显著的元素是铜。如图1所示，当钢中含铜量超过0.04%时，腐蚀速度显著降低。所以在抗大气腐蚀钢中一定要含有一定量的铜。铜的作用因钢中硫含量的变化而不同，当钢中硫含量极少时，铜的作用不太显著，磷也是一种提高钢的耐大气腐蚀性能的有效元素，一般加入0.05—0.10% P。

图2所示的是在工业区中，合金元素对大气腐蚀的影响。

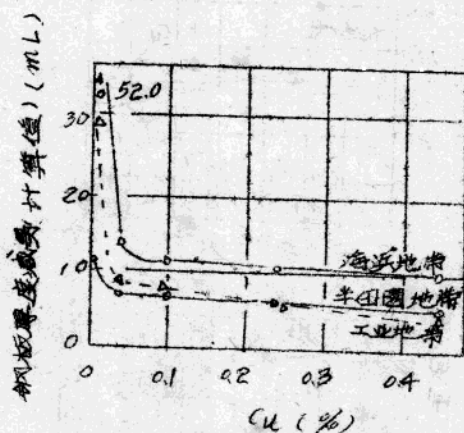


图1 铜对钢的大气腐蚀的影响 (15年)

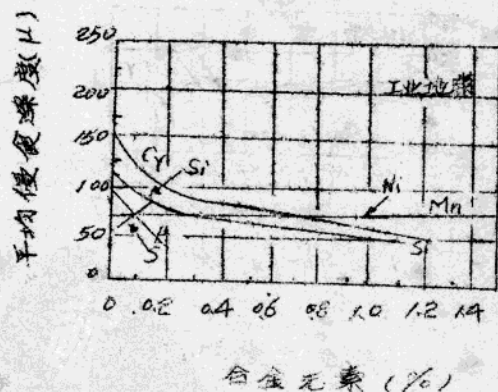


图2 合金元素对钢的大气腐蚀的影响 (17年)

~ 2 ~

由图 2 可知, Cr , Ni , Si 等元素对提高钢的抗大气腐蚀性能是有效的, 而 Mn 在工业区对提高钢的抗大气腐蚀没有太大效果, 而在海滨区是有效的, (几乎没有影响。当 Al , Be , Sb 等元素和 Cu 共存于钢中时, 它们对提高钢的抗大气腐蚀是有效的, As , Bi , Pb , cd 等元素没有显著影响。在工业区使用的 $0.5\% Ni - 0.5\% Cu$ 钢中加入少量的 Y , N , B 等元素可以抑制其腐蚀速度。

钢的海水腐蚀

海水用钢的用途是多种多样的, 但大体可以分为两类: 一类是海洋结构件; 一类是钢管, 用于吸取流动海水及热交换器。海水用钢做成的海洋结构件当处于海洋大气, 海水飞溅区, 潮沙区, 海水中及海底泥土等不同地区时, 其腐蚀情况也不同。

图 3 所示的是合金元素对钢的耐腐蚀性能的影响。

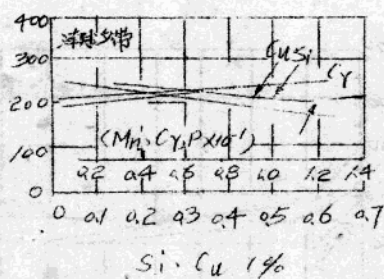
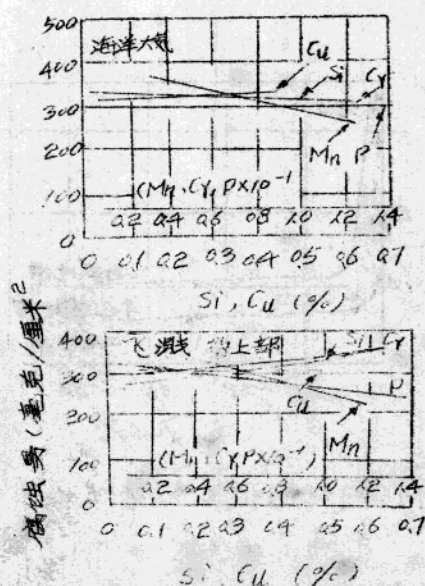


图 3 合金元素对钢的耐蚀性能的影响 (1年)



由图 3 可知 Mn, P 在所有情况下对提高钢的抗海水腐蚀性都能有效。Cr 在海水飞溅区对钢的耐蚀性有坏的影响。钢在海水中的腐蚀量要比在海水飞溅区小很多, 这是因为在流动的海水中, 向钢板表面扩散的氧量增大, 从而使钢在流动海水中的腐蚀速度要比在静止海水中大数十倍。第 1 表所示的是微量元素对海水中碳钢的腐蚀影响。

第 2 表所示的是在流动的 3% NaCl 液中含合金元素对钢腐蚀的影响。

由表 2 可知, Al, Si, Cr, P, Mn, Cu, Mo 等元素在各种流速, 温度条件下对具有退火组织钢的抗腐蚀性都是有效的, 而碳元素则是有害的。而对具有正火组织的钢来说, Al, Cu, Cr 等元素是有效的。基于上述研究结果, 调查 2Cr-0.2Mn 钢中的微量元素含量, 将该钢种做为耐海水腐蚀用钢。

微量元素对海水中的碳钢的腐蚀的影响

表 1

No	Cu	微量元素 (%)	腐蚀速度 (千分之二时)	
			1/2 时 钢板	
			2 年	5 年
51	0.2		5.100	13.6
48	0.2	0.35b	4.9	10.8
49	0.7	0.5AS	4.6	13.8
60	0.2	0.4Be	3.5	8.3
53	0.2	0.25B ₁	5.3	15.0
52	0.2	0.15Pb	4.8	11.2
58	0.2	0.25Nb, 0.2W(1)*	4.8	11.5
59	0.2	0.25Nb, 0.2W(2)	4.6	11.8
57	0.2	0.35Ta, 0.15Nb, 0.15W	4.5	10.6
50	0.2	0.6Sn	4.8	11.5
45	0.2	0.25V	5.1	11.9
54	0.2	0.65W(1)	4.7	12.5
55	0.2	0.65W(2)	4.5	12.1

* 不同炉次的试样

~ 4 ~

在流动的3% NaCl 中, 合金元素对钢的腐蚀的影响

表2

液温	效果	900°C 正火			900°C 正火
		0	0.25米/秒	2米/秒	2米/秒
20°C	有益	(Mn) *	Al, Cr ($\leq 2\%$)	Al, Si, Mo, Cr, P (Cu)	
	有害		C, Cr (5%)	(Mn)	
	相互作用		Cr, Cr, 当含碳 量内5%时, 碳量 越高, 抗蚀性 越差。	(Mo, Cr) 含碳量越低, Mo 愈有效	
35°C	有益	Al, Cr, P, Mn	Mn	Al, P, Si	Al
	有害	C	C (5%)	—	
	相互作用	Mo, Cr, 当含碳 量低时 Mo 有效 碳量高时, Mo 没有有效	(S, Cu) 当 S 量 为 0.02% 时, Cu 有效。	Mo, Cr, 含碳量 低时 Mo 有效, 含碳量高时, Mo 有害	
55°C	有效	Al, Cr, P	Mn, Cr	Cr, Al	Cr, Cu (C), Mn
	有害	C			
	相互作用	S, Mn, 当 S 量 为 0.005% 时 Mn 特别有效		S, Cu 当钢中含 S 量为 0.020% 时, Cu 有效。	

* 括号中元素的可靠率为 90% , 其他元素可靠率大于 95% 。

图4所示的是合金元素对在人造海水(121°C, 溶解氧 < 50 ppm, 0.3 呎/秒)中的铁基合金腐蚀速度的影响。这些铁基合金在海水淡化法中, 作为传热管的材料。由图4可知, 在高温脱气海水中, Zr, Ti, V 等元素对防止铁基合金的腐蚀是有效的。

酸腐蚀

对硫酸, 盐酸, 磷酸, 醋酸等还原性酸来说, 是钢铁表面的由阳极及阴极构成的局部电池作用使钢铁腐蚀。钢中的 C, P, S 等是加速腐蚀的元素。C 在钢中形成的渗碳体能促进阴极反应的进行。另外, 在钢中含碳量相同的条件下, 珠光体组织比球化体组织的腐蚀作用大。

图5所示的是 P 对钢铁腐蚀的影响。

随着钢中磷含量的增加, 钢的腐蚀速度增大, 这是由于钢中磷化物的形成使其阴极过电压降低所致。当硫含量在 0.~0.08% 的范围内时, 盐酸中钢铁

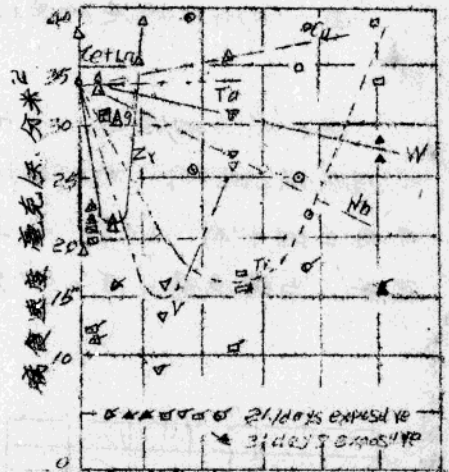


图4. 合金元素对在人工海水中(121°C, 溶解氧 < 50 ppm, 0.3 呎/秒)的铁基合金腐蚀速度的影响

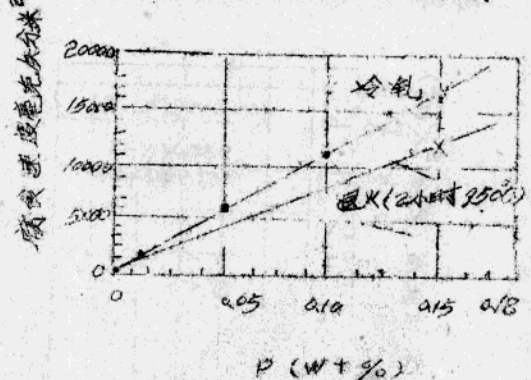


图5 在 0.12 N 盐酸中, P 对钢铁腐蚀的影响

~6~

的腐蚀速度呈直线的增加。如图5所示，Sn加入到钢中，可以改善钢的抗腐蚀性性能，它在磷酸、醋酸中也显示出同样的改善抗腐蚀性能的作用。

如图7所示，在硫酸中铜对碳素钢的腐蚀速度有显著的影响。

图7中所示的是4号碳素钢在42% H_2SO_4 中的腐蚀试验结果。

图8所示的是在1% H_2SO_4 (26°C, 5小时) 中，Cu, S对钢腐蚀的影响。高村等认为对含铜为0.15~0.5%的钢来说，只有当钢中有0.01%以上的S存在时，其抗硫酸性能才能发挥出来，当硫含量小于0.01%时，钢的腐蚀量变大。

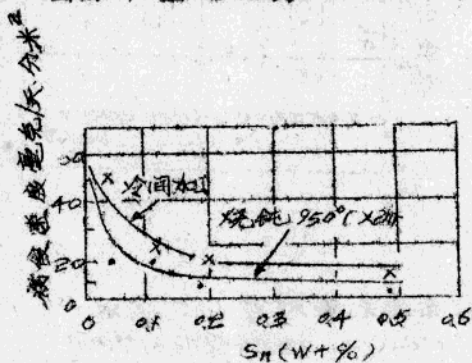


图6

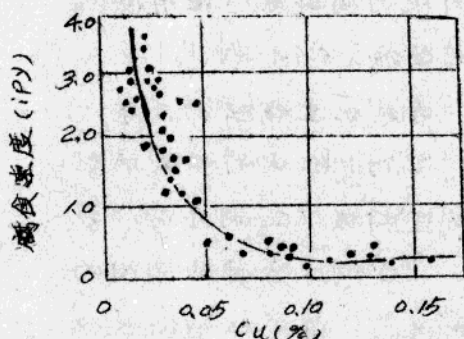


图7在42% H_2SO_4 中铜对碳素钢的腐蚀速度的影响(室温, 24小时)

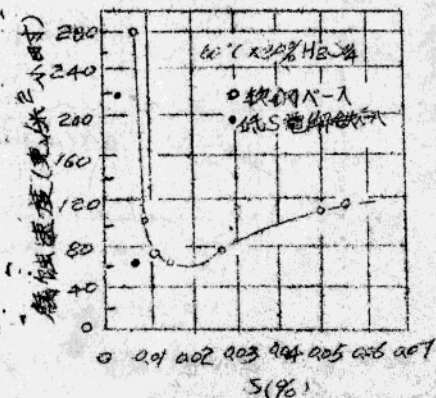


图9在3% H_2SO_4 (160°C) 中，硫对钢的腐蚀的影响

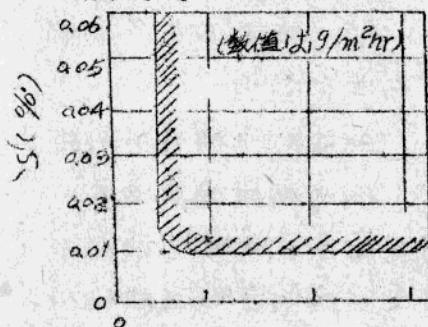


图10在1% H_2SO_4 (26°C, 5小时) 中铜，硫对钢腐蚀的影响

图9所示的是在30% H_2SO_4 (60°C) 中硫对钢腐蚀的影响。由该图可知, 硫对钢的腐蚀有显著的影响, 当硫含量小于0.01%时, 钢的腐蚀速度反而增大。这是由于当硫含量多时形成的 CuS 保护膜对提高钢的抗蚀性能有一定作用。

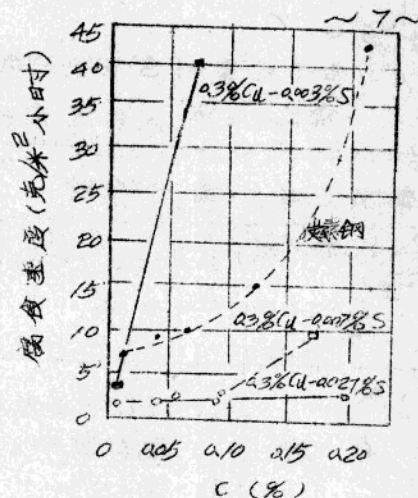


图10所示的是在 $1N H_2SO_4$ (35°C) 中, C, S 对钢的腐蚀的影响。钢中 Al 和 Cu 共存时, 对抗腐蚀是有效的。Sn, As, Sb, Se 等元素对提高钢的抗腐蚀性能都是有效的。

图10. 在 $1N H_2SO_4$ (35°C) 中, C, S 对钢的腐蚀的影响

为了弄清锅炉上钢材露点腐蚀的机理, 作者认为必须考虑硫酸的温度、浓度等试验条件, 作者调查了不同环境下合金元素的影响, 其结果如图11和表3所示。

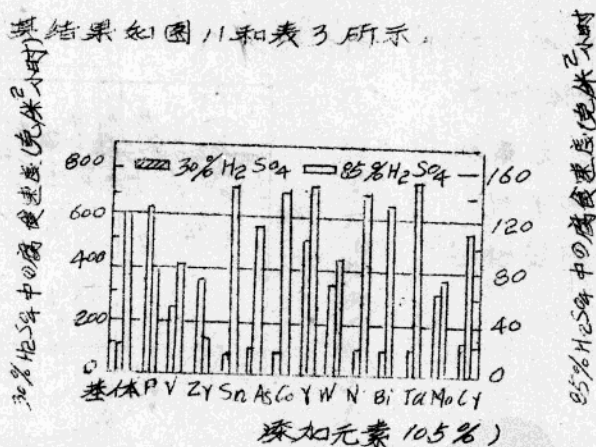


图11 在硫酸中微合金元素对 $0.5Cu-0.5Ni$ 钢的腐蚀性能的影响

~ B ~

合金元素对含铜钢的抗硫酸腐蚀性能的影响。

(除 γ 、Si外,其他元素的加入量小于1%)

表 3

腐蚀过程	第一阶段	第二阶段	第三阶段
试验方法 合金元素的作用	30% $H_2SO_4 \times 60^\circ C \times 4$ 小时	85% $H_2SO_4 \times 160^\circ C \times 4$ 小时	85% H_2SO_4 -活性碳混合物 $\times 110^\circ C \times 24$ 小时
有效	S (0.01N 0.035%) ……最有效, Sn, As, Sb, Si	Si ($\geq 0.2\%$)……最有效, P, Zr, V, W, Mo, Ti	C, B
有害	P, Y, Zr, Mo, W, Ti, V, Cr ($\geq 5\%$)……非常有害, C ($< 5\%$)……相当有害。	γ ($\geq 5\%$)	Si ($\geq 0.3\%$)……Cu-Cr 钢, V ($\geq 0.4\%$)……Cu-B 钢, As, Sb, ……Cu 钢

氏以等调查了微量元素对不锈钢的抗硫酸腐蚀性能的影响, 其结果如图12所示。即Cu, Pb, Sn是有效元素, Sb, As, Bi等没有太大的影响。另外, 高村等认为P, S, As, Sb等元素在单独添加到钢中时有害, 而当这些元素和Cu一起加入到钢中时, 可以改善钢的耐腐蚀性能。

孔 蚀、

不锈钢与各种环境中的有害阴离子浓度,

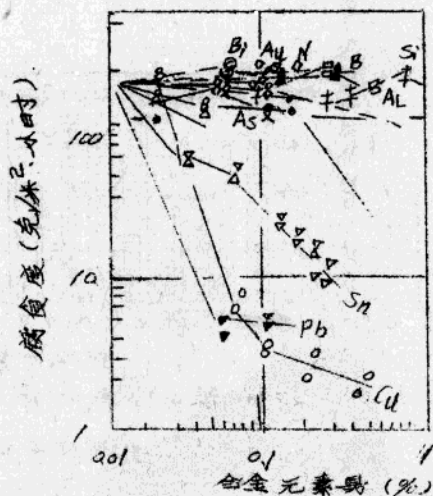


图12 在沸腾的5% H_2SO_4 中微量合金元素对18Cr-20Ni-2Mo钢的腐蚀的影响

~ 9 ~

PH值及温度等相对应存在着特有的孔蚀电位。即钢的抗孔蚀性能可以由钢的孔蚀电位的高低来进行比较。罗森菲尔德等认为孔蚀是钢的间隙腐蚀的特殊情况，它在表面的钝化薄膜微小缺陷下生成，而间隙腐蚀是在宏观的间隙下生成，当间隙下的氧化剂不足时，由于随着阳极溶解的进行PH值降低等，在此孔蚀电位低时就可能发生间隙腐蚀。

托马斯霍夫等的试验结果如图13所示，由该图可知，稀土和钛等是有效元素，V，Mo，Si等只有在加入量相当大时才有效，当Cr的加入量大于30%，Ni的加入量大于15%时，孔蚀电位显著升高。

表4所示的是由于加氮而造成的SUS 316钢的孔蚀电位的升高。

N对在5% NaCl中的SUS 316钢的孔蚀电位的影响

表4

N (%)	电位 (毫伏)	
	40°C	80°C
0.057	350 ~ 360	190 ~ 140
0.14	810 ~ 820	250 ~ 310
0.25	1000 ~ 960	325 ~ 350
0.29	100	460 ~ 405
0.35	960	380
0.20	740 ~ 720	

~10~

由表4可知, 由于钢中加入 0.1~0.2% N, 钢的抗孔蚀性能得到改善。与此相反, 有的报告谈到, Ebyite 261 钢在含 C 为 0.002, 含 N 0.008 的情况下其抗腐蚀性能得到改善。

图14所示的是碳对钢的抗孔蚀性能的影响。由该图可知, 含碳量越少, 抗孔蚀性能越高。钢中硫以 FeS 或 MnS 的形式单独或围绕氧化物存在, 它有使孔蚀易于发生的作用。

晶界腐蚀:

关于敏化不锈钢的晶界腐蚀有各种说法, 有的认为在其晶界上由于形成贫 Cr 区而促进腐蚀, 有的认为由于在晶界上应变的影响, 或由于高电位的碳化物的形成等

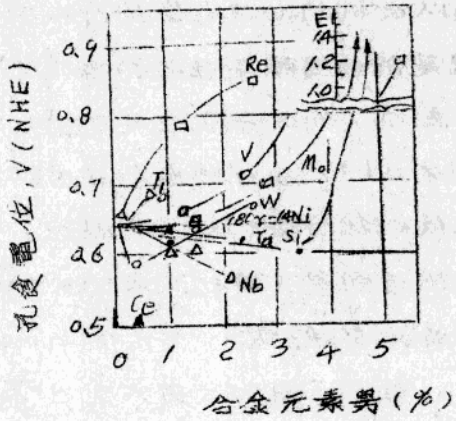


图13. 合金元素对在 0.1N Na₂S₂O₃ (25°C) 中的 18Cr-14Ni 不锈钢的孔蚀电位的影响

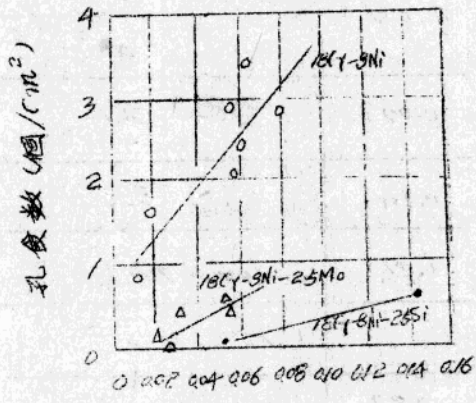


图14 碳对 18Cr-9Ni 钢的抗孔蚀性能的影响

而促进晶界腐蚀，对钢的晶界腐蚀有影响的元素有：C，Mn，Si，Ni，图15所示的是C的影响。

认为主要是由于碳化物的形成而促进了晶界的腐蚀。由于Mn能形成碳化物又能形成 δ 相这样的金属间化合物，所以它也能促进晶界腐蚀，图16所示的是为防止晶界腐蚀所必须的最小碳量和Ni、Cr含量的关系。

由该图可知，当 γ 增大时，要求最低碳量减小，而 C_{γ} 增大时，最低碳量反而增大。前者是由于碳的固溶度减小，而后者是由于低共熔区的形成所致。

其德等认为由于钢 奥的关系
含有 0.04% 的 N 而使钢
的敏感性变大, 所以在 25Cr-18Ni 基合金中加 N 对防止晶界
腐蚀是有效的。由上述情况可以推论, 凡能形成稳定碳化物的
元素 C, Ti, Nb 等都有防止晶界腐蚀的作用。分析了加 N 为

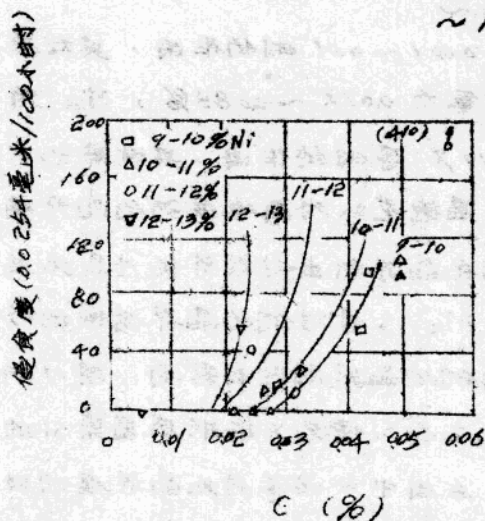
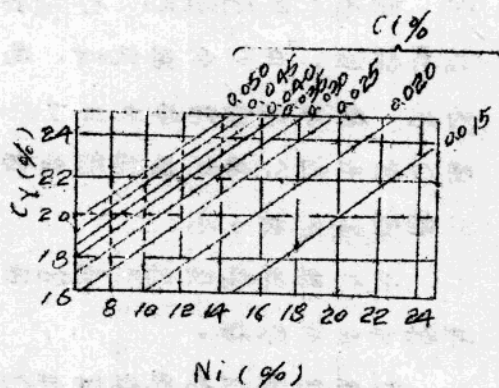


图15 碳对18Cr-Ni钢的晶界腐蚀的影响



~12~

0.001~0.01 时的作用，其效果还不完全明了。另外，分析了含氧为 0.017~0.080%，Mn 为 0.005~2.63%，S 为 0.008~0.10% 等时的作用，其效果也不明了。

昌德龙认为高纯度钢的晶界腐蚀敏感性小，这是因为当夹杂物在晶界析出时容易促进晶界腐蚀。阿米乔调查了 C, N, P, Mn, S 等对钢的晶界腐蚀的影响，认为 Si 和 P 对退火状态下的钢的晶界腐蚀有影响。图 17 所示的是 Si 的影响。阿米乔等发现在高 Si 情况下能形成富集 Si 的表面薄膜而使得极化阻抗增大，在图中中间硅量处晶界腐蚀极大，在晶界处有 Si 析出，认为这是电池作用的结果。

沙尔夫斯坦等根据薄膜理论认为，在图中中间 Si 量处晶粒内处于纯态，而晶界处于不充分的纯态，因而晶界腐蚀继续进行。随着 Si 量的增加，在晶界上形成保护薄膜，从而可以防止晶界腐蚀。在 Si 含量低时，晶界和晶粒内 Si 的薄膜没有保护性。为此，德蒙特雷特等求出了 Si 的析出和晶界能的关系，发现在图 17 的中间 Si 量处晶界能有极大值。和阿米乔等人的看法相反，Si 能增强阳极氧化。

P 对晶界腐蚀的影响如图 18 所示，P 的作用只能由它向晶界的析出来解释。

科里奥等对晶界腐蚀进行了详细的研究，其结果与上述基本相同，但是今后仍然还有很多必须解决的问题。

应力腐蚀裂纹：

自发现不锈钢在盐溶液中发生应力腐蚀裂纹以来，对此进行了大量的研究工作。图 19 所示的是 Ni 对钢的应力腐蚀裂纹的影响。当钢中含 Ni 量超过 45% 时不产生裂纹，而当含 Ni 量

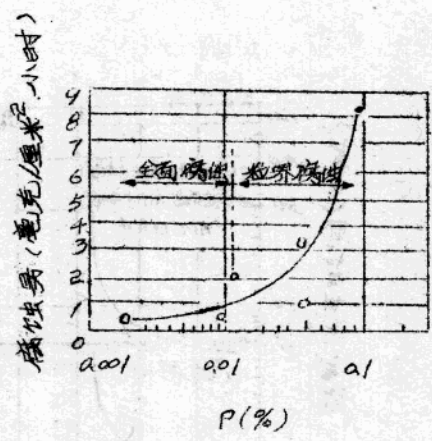


图13 P对14Cr-14Ni 不锈钢的晶界腐蚀的影响。

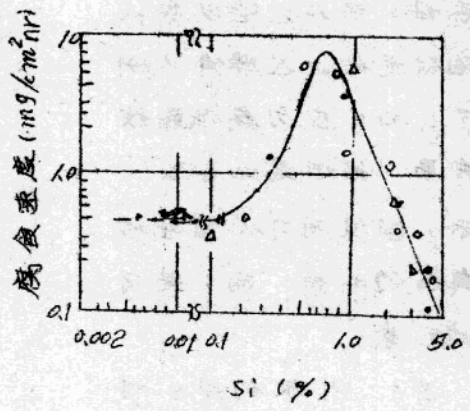


图17 Si对晶界腐蚀的影响 (沸腾硝酸)

低于45%时，既有裂纹敏感性大也有裂纹敏感性小的情况。这说明除Ni以外的其他元素的影响大。最近某塔尼森等对钢的应力腐蚀裂纹进行了展望，合金元素的影响因研究者的不同而异，其原因是只着眼于某一个元素的影响，而没能充分考虑有很大影响的其他元素的作用。

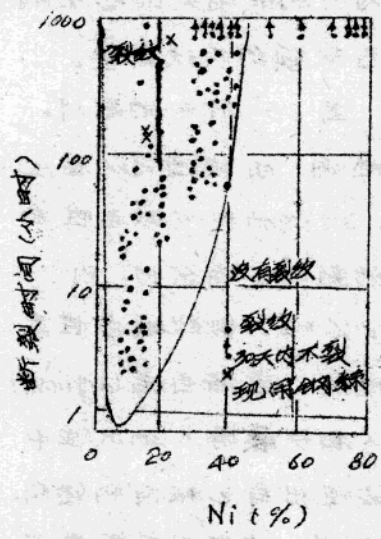


图19

作者考虑了上述各点，以18Cr-10Ni钢为基础弄清了微合金元素的影响。图20所示的是C的影响，当含碳量超过0.10%时，其裂纹敏感性急剧减小。可是当它和Mn同时存在于钢中时，碳的上述作用被抵消。碳的作用是它能使位错排列系列化，所以能降低应力腐蚀裂纹

~14~

敏态性。另外它能使奥氏体相稳定化。巴泽等人研究了C和N应力腐蚀裂纹的关系，其结果如图21所示，由该图可以看出碳是有益的元素，而N是有害的元素。

图22所示的是Si对钢的裂纹敏态性的影响，由该图可以看出Si是降低钢的裂纹敏态性的元素。认为Si的作用是能增加钢表面钝膜的稳定性。

图23所示的是Mn的影响，由该图可以看出Mn对钢的裂纹敏态性有坏的影响。当含Mn为0.02%时，裂纹敏态性显著增大。在洛吉诺(duginov)等人和伊藤等人的试验中也表现出与之相同的倾向。认为Mn的作用可能是它能强化钢的钝化薄膜。这可以从图25推测出来。有的报告认为N对钢的裂纹敏态性没有影响，但一般认为它是提高钢的裂纹敏态性的元素。

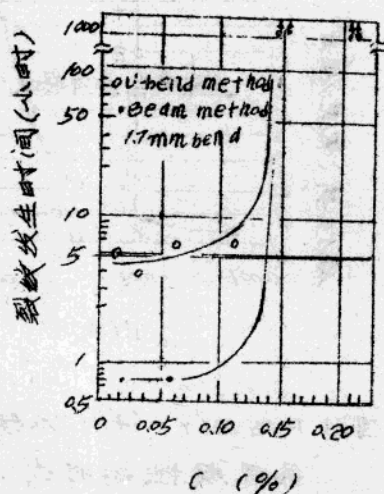


图20 C对在45% 沸腾MgCl₂中的18Cr-10Ni钢的应力腐蚀裂纹的影响

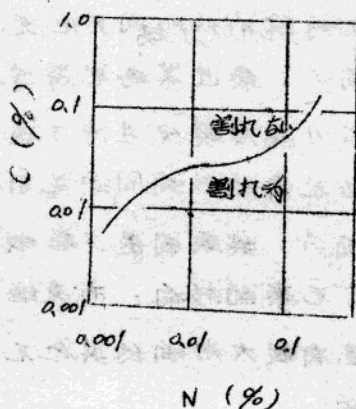


图21 C和N对在MgCl₂溶液中18Cr-20Ni钢的应力腐蚀裂纹的影响

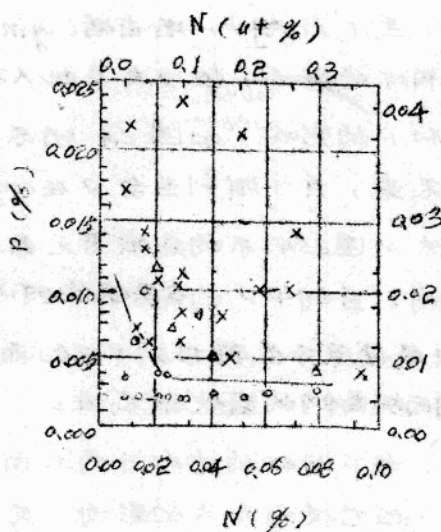


图24 P和N对18Cr-10Ni钢在45% MgCl₂ (154°C) 中的应力腐蚀裂纹的影响。

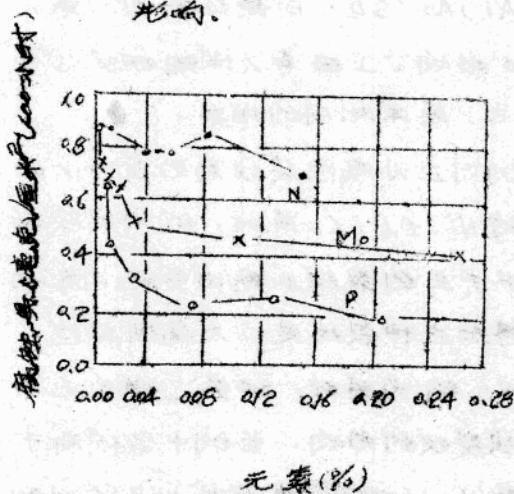


图25微奥元素对在45% MgCl₂ (154°C) 中的18Cr-10Ni 钢的腐蚀速度的影响。

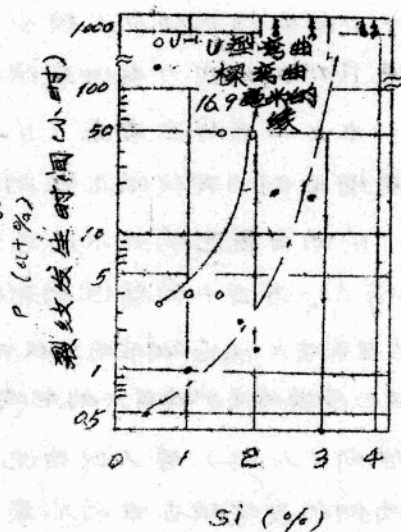


图22 Si对在沸腾45% MgCl₂ 中的18Cr-10Ni钢的应力腐蚀裂纹的影响

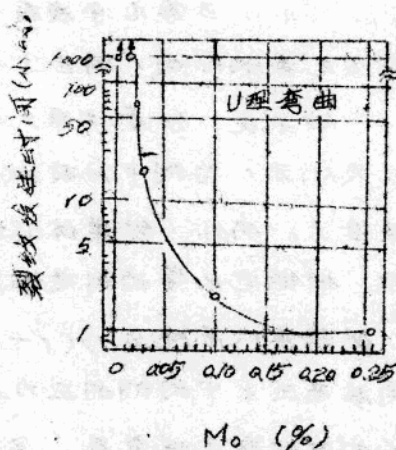


图23 Mo对在沸腾45% MgCl₂ 中的18Cr-10Ni钢的应力腐蚀裂纹的影响