

Nb-V 微合金化含 Cu 高强度耐候钢的开发和耐蚀性

姚纪坛 孙力 安会龙 信瑞山 潘进 赵燕青 任帅

(河钢集团钢研总院, 石家庄 050023)

摘要 通过合适的成分设计和控轧控冷工艺开发出一种综合力学性能优异的 Nb-V 微合金化含 Cu 高强度耐候钢 ($\% : \leq 0.12\text{C}, \leq 0.40\text{Si}, \leq 1.40\text{Mn}, \leq 0.020\text{P}, \leq 0.010\text{S}, 0.40 \sim 0.45\text{Cr}, 0.25 \sim 0.35\text{Cu}, \geq 0.020\text{Al}, 0.02 \sim 0.03\text{Nb}, 0.02 \sim 0.03\text{V}$), 并对其耐蚀性能进行了研究。该高强耐候钢组织由铁素体、珠光体和贝氏体组成, 抗拉强度高 697 MPa, 屈服比为 0.73, 断后伸长率为 24.6%, $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 纵向冲击功为 70.6 J。盐雾及周期浸润试验结果表明, 该钢耐蚀性能显著优于 Q345B, 其锈层主要由 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 和 $\gamma\text{-FeO(OH)}$ 构成, 且随着时间增加, Fe_3O_4 相对含量增加, $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 变化较小, $\gamma\text{-FeO(OH)}$ 减少。

关键词 高强耐候钢 盐雾试验 耐蚀性能

Development and Corrosion Resistance of Nb-V Microalloyed Cu-Bearing High Strength Weathering Steel

Yao Jitan, Sun Li, An Huilong, Xin Ruishan, Pan Jin, Zhao Yanqing and Ren Shuai
(Technology Research Institute, HBIS GROUP, Shijiazhuang 050023)

Abstract A Nb-V Microalloyed Cu-Bearing high strength weathering steel ($\% : \leq 0.12\text{C}, \leq 0.40\text{Si}, \leq 1.40\text{Mn}, \leq 0.020\text{P}, \leq 0.010\text{S}, 0.40 \sim 0.45\text{Cr}, 0.25 \sim 0.35\text{Cu}, \geq 0.020\text{Al}, 0.02 \sim 0.03\text{Nb}, 0.02 \sim 0.03\text{V}$) with excellent comprehensive performance was developed by means of proper composition design and thermo mechanical control process (TMCP), and its corrosion resistance was studied. The microstructure of the high strength weathering steel was composed of ferrite, pearlite and bainite, whose tensile strength reached 697 MPa, yield ratio was 0.73, elongation was 24.6%, and $-40\text{ }^\circ\text{C}$ longitudinal impact energy was 70.6 J. The results of salt spray test and periodical immersed corrosion test indicated that the corrosion resistance of test steel was obviously better than Q345B, and the test steel's rust layer after salt spray test by XRD analysis was mainly composed of Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeO(OH)}$ and $\gamma\text{-FeO(OH)}$, and the relative content of Fe_3O_4 increased with time, $\alpha\text{-FeO(OH)}$ changed slightly, $\gamma\text{-FeO(OH)}$ decreased.

Material Index High Strength Weathering Steel, Salt Spray Test, Corrosion Resistance

随着建筑、桥梁等大型钢结构领域低自重、大型化的发展趋势,对耐候钢提出了新的要求,在耐蚀的同时还应具有更高的强度^[1]。高强度耐候钢的使用,可减轻结构整体质量,降低建设成本,提高结构的可靠性。然而其对生产工艺和设备水平要求很高^[2],但目前相关研究和应用较少。以建筑钢结构用钢为例,国内主要使用的钢种仍是 Q345、Q390 强度级别, Q420、Q460 等高强度级别的使用量很小^[3]。另外高强度级别耐候钢,屈服比一般较高,无法适应现今钢铁材料高抗震性的形势。

1 实验材料与方法

依据 GB/T 19879-2015《建筑结构用钢板》标准中 Q460GJ 的成分要求,试验用高强度耐候钢采用低碳和 Nb、V 微合金化设计并严格控制 S、P 等元素含量来保证钢材的强韧性,同时通过添加适量 Cu、Cr、Ni 元素来提高其耐蚀性能,试验钢和参比样 Q345B 钢化学成分如表 1 所示。试样钢由 50 kg 真

空感应炉冶炼,浇铸成 250 mm × 150 mm × 150 mm 的钢锭。利用 $\Phi 750\text{ mm} \times 550\text{ mm}$ 二辊可逆轧机,采用两段控轧工艺进行轧制。加热制度为 1 220 $^\circ\text{C}$ 保温 2 h;粗轧开轧温度为 1 150 $^\circ\text{C}$,终轧温度为 1 020 $^\circ\text{C}$,单道次压下率为 20% ~ 30%,累计压下率不小于 80%。精轧开轧温度 890 $^\circ\text{C}$,精轧终轧温度为 790 $^\circ\text{C}$,单道次压下率为 20% ~ 25%,轧后厚度为 8 mm,层流冷却速率为 15 $^\circ\text{C/s}$,钢板返红温度为 616 $^\circ\text{C}$,最后空冷至室温。

利用 Zeiss A1m 光学显微镜对热轧态组织进行观察,利用 100 KN 电子式拉力试验机和 450 J 仪器化摆锤冲击试验机进行室温拉伸试验和低温冲击试验。

按照 GB/T 10125-2012 标准,利用盐雾腐蚀试验箱 (YWX/Q-750) 进行周期为 1、3、5、10 天的盐雾试验。试样和参比样 Q345B 钢的尺寸为 40 mm × 40 mm × 4 mm,采用 24 h 不间断喷雾,腐蚀溶液为 5% NaCl 溶液,保持恒温 35 $^\circ\text{C}$,放置角度约为 25 $^\circ$,盐雾沉降量 1.04 ml/h · 80 cm²。试验后利用

表 1 试验钢和 Q345B 化学成分 / %
Table 1 Chemical compositions of the test steel and Q345B / %

钢种	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Al	Nb	V
试验钢设计成分	≤0.12	≤0.40	≤1.40	≤0.020	≤0.010	≤0.20	0.40~0.45	0.25~0.35	≥0.02	0.020~0.030	0.020~0.030
试验钢实际成分	0.11	0.32	1.20	0.010	0.006	0.17	0.43	0.34	0.061	0.026	0.020
Q345B	0.17	0.2	1.41	0.015	0.005	-	-	-	0.027	-	-

相机观察表面宏观形貌,记录失重情况,并利用 XRD (Empyrean)对锈层进行物相分析。

根据 TB/T 2375-1993,利用周期浸润腐蚀试验箱 (ZQFS-1200OZ)对试样钢和参比样 Q345B 钢进行 72 h 的周期浸润试验。试验结束后进行失重分析。

2 结果与分析

2.1 组织形貌

试验钢热轧态组织如图 1 所示,其组织由铁素体、贝氏体和珠光体组成,晶粒细小,其中软相(铁素体)和硬相(贝氏体、珠光体)整体分布均匀,因此保证了试验钢在具有较高强度的同时兼有较低的屈强比和良好的韧性^[4]。

2.2 力学性能

力学性能测试结果如表 2 所示,该钢屈服强度达 507 MPa,抗拉强度达 697 MPa,屈强比较低为 0.73,且伸长率较大,冲击韧性优良,各项指标均优于 GB/T 19879-2015《建筑结构用钢板》标准中对同类级别钢种的要求,表明该钢综合力学性能优异。

2.3 耐腐蚀性能

图 2 为试验钢与 Q345B 钢盐雾试验失重曲线,可以看出试验钢和 Q345B 钢失重都随着盐雾时间

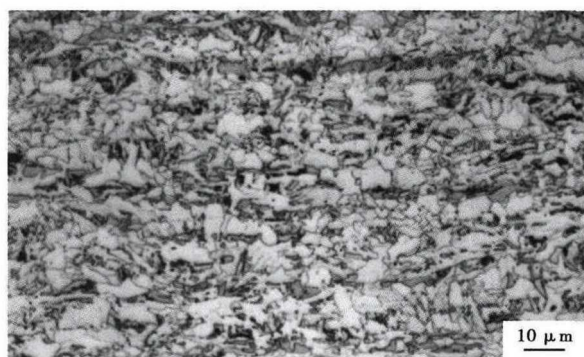


图 1 试验钢热轧态组织形貌

Fig. 1 Microstructure morphology of as-hot rolled test steel

表 2 试验钢和 Q345B 钢的力学性能

Table 2 Mechanical properties of test steel and Q345B steel

钢种	屈服强度/ MPa	抗拉强度/ MPa	屈强 比	断后伸长率/ %	-40 °C 纵向 冲击功/J
试验钢	507	697	0.73	24.5	70.6
Q345B	365	516	0.71	29.8	98.3

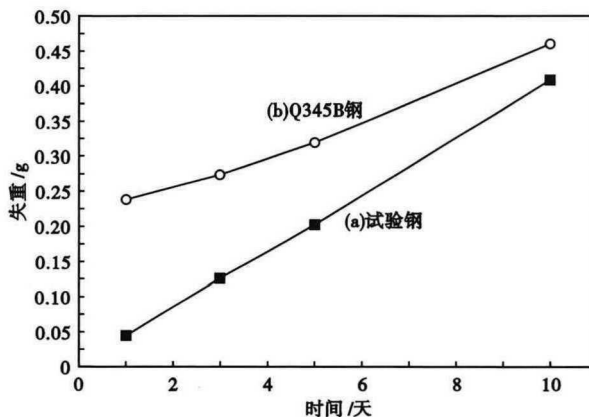


图 2 盐雾试验失重关系图

Fig. 2 Weight loss curves of salt spray test

的增加而逐渐增加,其中 Q345B 钢的失重始终大于试验钢,说明试验钢耐腐蚀性能优于 Q345B 钢。

在盐雾试验进行 1 天时, Q345B 钢失重较大,约是试验钢的 5.5 倍。在温度恒定的条件下,影响腐蚀速度的主要因素为 Cl^- 、 O_2 含量和保护性膜生成情况。由于试验初期基体表面接触的 Cl^- 和 O_2 含量基本相同,此时失重差别是由 Q345B 钢表面未生成保护膜而试验钢有保护膜生成导致。在盐雾试验进行 3 天时, Q345B 钢失重为试验钢的 2.2 倍,失重增速在 5 天后略有增加,但整体变化不大;试验钢的失重增速在 1 至 10 天基本稳定。这是因为随着试验进行,锈层厚度逐渐增加, Q345B 钢未有保护膜生成,而试验钢虽有保护膜生成但由于 Cl^- 的特殊作用^[5],其保护膜被逐渐破坏,因此 Cl^- 和 O_2 随着盐雾溶液可渗入锈层内部,继续与基体发生腐蚀反应,此时腐蚀速率主要取决于新鲜 Cl^- 和 O_2 的供应情况。再者本次试验采用 24 h 不间断喷雾,渗入锈层内部与基体接触的 Cl^- 和 O_2 含量虽然较低,但其补充速率基本恒定,因此 Q345B 钢和试样钢 1~10 天的腐蚀速率整体保持稳定,失重增速变化较小。

盐雾试验后进行锈层宏观形貌观察和 XRD 分析测定,结果如图 3 和图 4 所示。由图 3 可以看出,随着盐雾时间的增长,试验钢表面由橘黄色锈层变为橘黄色和黑褐色锈层,且黑褐色锈层占比逐渐增大。由图 4 可以看出,不同腐蚀时间下的锈层均由

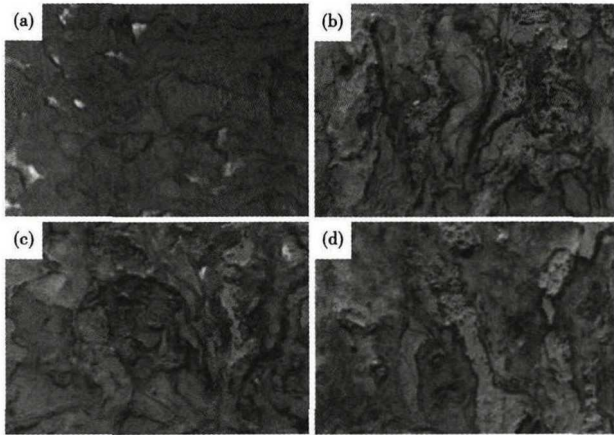


图3 试验钢不同盐雾时间表面光学照片:(a)1天;(b)3天;(c)5天;(d)10天

Fig.3 Optic photo of test steel with different salt spray time: (a)1 day (b)3 days (c)5 days (d)10 days

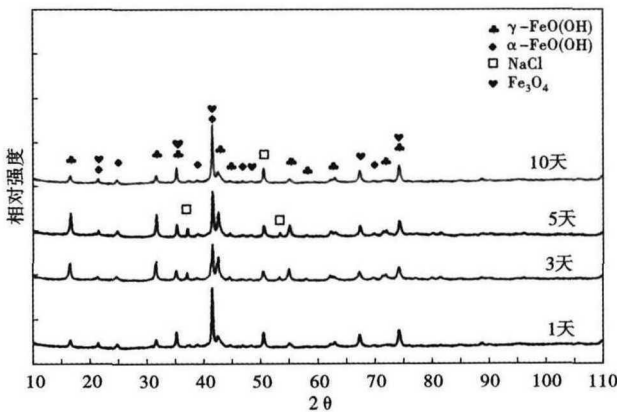


图4 试验钢锈层 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of rust layer of test steel

Fe_3O_4 、 $\alpha-FeO(OH)$ 和 $\gamma-FeO(OH)$ 组成,另外物相还包含 NaCl,这是由于盐雾中 NaCl 含量较高,部分残留在试样表面所致。对照图 3,其中橘黄色锈层物相应为 $\alpha-FeO(OH)$ 和 $\gamma-FeO(OH)$,黑褐色锈层应为 Fe_3O_4 。在锈层各物相中, $\alpha-FeO(OH)$ 结构较为致密,对基体具有保护作用; Fe_3O_4 有较好的致密性和稳定性,对基体有一定的保护性;而 $\gamma-FeO(OH)$ 结构较为疏松,基本不具有保护作用^[6-7]。在除去 NaCl 的影响后,各物相相对含量如表 3 所示。可以看出, $\alpha-FeO(OH)$ 相对含量较少且随着时间增长略有降低,这是因为受盐雾溶液中 Cl^- 的影响, $\alpha-FeO(OH)$ 的生成受到限制,但已生成的 $\alpha-FeO(OH)$ 比较稳定,因此含量较少但变动不大。而 Fe_3O_4 相对含量逐渐增加, $\gamma-FeO(OH)$ 相对含量逐渐减少,与图 3 相符。

表3 锈层物相相对含量(质量分数)/%

天数	$\alpha-FeO(OH)$	$\gamma-FeO(OH)$	Fe_3O_4
1	18.99	67.09	13.92
3	17.98	34.83	47.19
5	15.38	36.26	48.35
10	14.61	14.61	70.79

表4 试验钢和 Q345B 钢 72 h 周期浸润试验结果

Table 4 Results of 72 h periodical immersed corrosion test of test steel and Q345B steel

Q345B 平均腐蚀失重率/ [g · (m ² · h) ⁻¹]	试验钢平均腐蚀失重率/ [g · (m ² · h) ⁻¹]	试验钢相对 Q345 钢失重率/%
4.3598	1.688	38.7

由于 Cl^- 对保护膜有很强的破坏作用,盐雾试验无法定量分析试验钢的耐蚀性能,为准确分析其性能,因此进行了 72 h 周期浸润试验,其失重情况如表 4 所示。可以看出,试验钢平均腐蚀速率相对于 Q345B 钢为 38.7%,满足铁道部 TBT1979-2014 耐候钢标准要求 ($\leq 55\%$),这也说明试验钢耐候性能显著优于 Q345B 钢。

3 结论

开发出高强度耐候钢抗拉强度达 697 MPa,屈强比为 0.73,断后伸长率 24.6%, $-40^\circ C$ 纵向冲击功 70.6 J,且试验钢 72 h 周期浸润试验失重相对 Q345B 钢失重率为 38.7%。

参考文献

- [1] 李小宝,曾仰正,张宇,等. 屈服强度 460MPa 级耐候钢及其焊接性能[J]. 钢铁研究学报, 2014,26(8):57-63.
- [2] 陈庆军,康永林,苏世怀,等. 微合金高强度耐候钢的试验研究[J]. 钢铁, 2005,40(7):60-63.
- [3] 张开广,董明伟,范巍. 460 MPa 级高强度低屈强比钢的研制[J]. 新型钢结构住宅技术, 2016,31(3):40-43.
- [4] 康健,周晓光,王国栋. 高强度低屈强比建筑用钢板的研究开发[J]. 轧钢, 2009,26(3):31-35.
- [5] Zhang B, Wang J and Wu B, et al. Unmasking Chloride Attack on the Passive Film of Metals [J]. Nature Communications, 2018.
- [6] 左龙飞,张建春,麻哈,等. 一种 Cr-Ni 合金化耐蚀钢筋在氯盐环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2017,38(2):83-90.
- [7] 杨景红,刘清友,王向东,等. 耐候钢及其腐蚀产物的研究概况[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007,27(6):367-372.

姚纪坛(1990-),男,硕士(2017年清华大学),工程师,2013年河北工业大学(本科)毕业,新型钢材和耐蚀性研究。

E-mail: yaotitan@bbised.com

收稿日期:2018-11-12