

高耐候结构用 Q355GNH 钢的开发与性能研究

孙 傲 刘志伟 张瑞琦 郭晓宏 吴成举 高洪涛 孙 杭
(鞍钢集团钢铁研究院,鞍山 114009)

摘 要 通过对高耐候钢产品的性能要求分析,本试验钢在成分设计上以 Cu、P 为基,添加少量 Cr、Ni,并制定相应的轧制及卷取工艺而成功开发了 355 强度级别的高耐候结构用钢。对该试验钢的各项性能进行检测,同时根据其成分设计进行了耐腐蚀性能预测,并利用实验室加速腐蚀试验方法对 Q355GNH 试验钢及 Q345B 对比钢的腐蚀速率以及其锈层构成进行了评估与观察。结果表明:试验钢的各力学性能指标及低温(−40℃)冲击韧性均远满足国标要求;经成分预测分析,试验钢的耐大气腐蚀性指数为 7.13,远超标准要求;且在相同腐蚀条件下,Q355GNH 试验钢平均相对腐蚀速率仅为对比 Q345B 钢的 47.40%;与 Q345B 钢相比,Q355GNH 试验钢在周浸腐蚀后表面生成一种呈絮状团簇、致密的锈层。经观察,该锈层中具有保护作用的稳定相 α -FeOOH 含量相对较高(α -FeOOH: 18.2%、 Fe_3O_4 : 9.1%),使得该锈层结构对基体起到了保护作用。

关键词 含 P 高耐候钢 力学性能 腐蚀性能 锈层

The Development and Properties study of High Weathering Structural Steels Q355GNH

Sun Ao, Liu Zhiwei, Zhang Ruiqi, Guo Xiaohong, Wu Chengju, Gao Hongtao and Sun Hang
(Ansteel Group Iron and Steel Research Institute, Anshan 114009)

Abstract Through the analysis of the performance requirements of high weathering steels, the composition design of test steel is based on Cu and P, with the addition of a small amount of Cr and Ni. Combined with the corresponding rolling and coiling process, and a 355 strength grade high weathering steels was successfully developed. The mechanical properties of test steels were tested, and the corrosion resistance was predicted according to its composition design. The corrosion rate and rust layer composition of Q355GNH test steels and Q345B steels were evaluated and observed by the method of laboratory accelerated corrosion test. The results show that the various mechanical properties and low temperature (−40℃) impact toughness of test steels far meet the requirements of national standard; The atmospheric corrosion resistance index of test steels is 7.13, far exceeding the standard requirements. The average relative corrosion rate of Q355GNH test steel is only 47.40% of the comparative Q345B steel under the same corrosion conditions. Compared with Q345B steel, a flocculent, dense rust layer is formed on the surface of Q355GNH test steel after alternate immersion test, and it is observed that the content of stable phase α -FeOOH with protective effect is relatively high in the rust layer (α -FeOOH: 18.2%, Fe_3O_4 : 9.1%), which makes the structure of the rust layer play a protective role on the matrix.

Material Index P-Containing High Weathering Steel, Mechanical Properties, Corrosion Performance, Rust Layer

随着现代工业的迅猛发展,钢材的使用领域日益广泛,因而对钢材的耐腐蚀性能也提出了更高的要求,开发出低成本、高耐蚀和综合力学性能优异的耐候钢成为未来发展的重要方向^[1]。含磷高耐候钢由于具有良好的耐候性、优良的力学性能以及优越的经济性等特点被广泛应用在车辆、集装箱等行业^[2-3]。此外,由于我国主要的耐腐蚀性元素 Ni、Cr 的资源短缺,且耐候钢中的 P 元素是一种经济有效

的耐腐蚀元素,因此以 Cu + 高 P 为主要耐腐蚀元素的耐候钢是该领域研究的一重要方向^[4-5]。虽然含 P 高耐候钢在保证钢材耐腐蚀性能的同时又可降低其生产成本,但钢中 P 含量的升高会出现低温脆性,恶化了自身的低温冲击韧性,而且不利于焊接。鉴于此,本研究开发的 355 级高耐候钢(Q355GNH)在保证低温冲击性能的同时,还能显著提升钢板的耐腐蚀性能。

表 1 试验 Q355GNH 钢化学成分/%
Table 1 Chemical composition of tested steel Q355GNH/%

项目	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Als
GB/T4171-2008	≤0.12	0.20~0.75	≤1.00	0.070~0.150	≤0.020	0.25~0.55	≤0.65	0.30~1.25	—
设计	0.075~0.115	0.36~0.56	0.35~0.50	0.070~0.105	≤0.006	0.25~0.45	0.10~0.50	0.40~0.80	0.010~0.055

表 2 Q355GNH 钢加热及轧制工艺参数

Table 2 Process parameters of heating and rolling of steel Q355GNH

连铸坯/mm	钢板/mm	加热温度/℃	粗轧(RT2)/℃	精轧(FET)/℃	终轧(FDT)/℃	卷取(CT)/℃
230	8	1 200 ~ 1 230	1 020 ~ 1 070	1 010 ~ 1 050	820 ~ 870	560 ~ 610

表 3 8 mm 试验钢板的力学性能

Table 3 Mechanical properties of 8 mm tested steel plate

项目	Rel/MPa	Rm/MPa	A/%	-40℃K _{V2} (纵向)/J				180°冷弯 (d=2a)
				实测值	均值	121	116	
试验钢	414	522	33	121	116	136	124.3	合格
GB/T4171-2008	≥355	490 ~ 630	≥22	≥27				

1 试验材料及方法

1.1 成分设计

试验 Q355GNH 钢成分设计原则主要是通过增加 P 元素含量来提高其耐腐蚀性能,其成分设计均满足 GB/T4171-2008 中相关合金成分要求。试验钢化学成分见表 1 所示。

1.2 轧制工艺

试验钢采用 TMCP 轧制工艺,将 230 mm 的连铸坯轧成 8 mm 厚钢板,中间坯厚度为 50 mm。其具体加热及轧制工艺参数如表 2 所示。

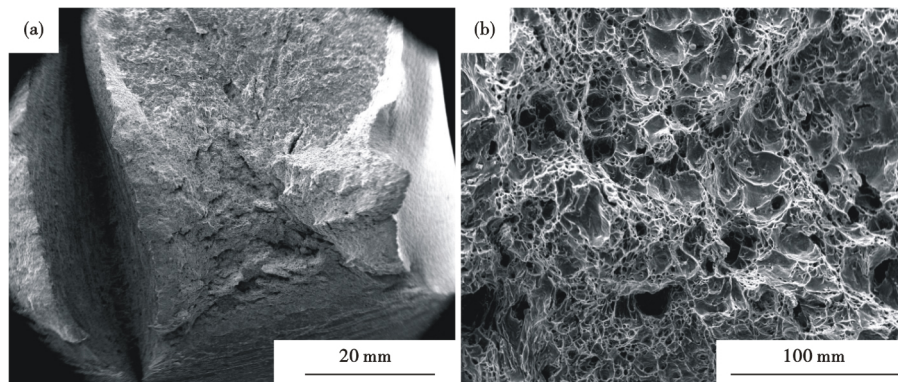


图 1 Q355GNH 试验钢冲击断口形貌,SEM

Fig. 1 Impact fracture morphology of tested steel Q355GNH, SEM

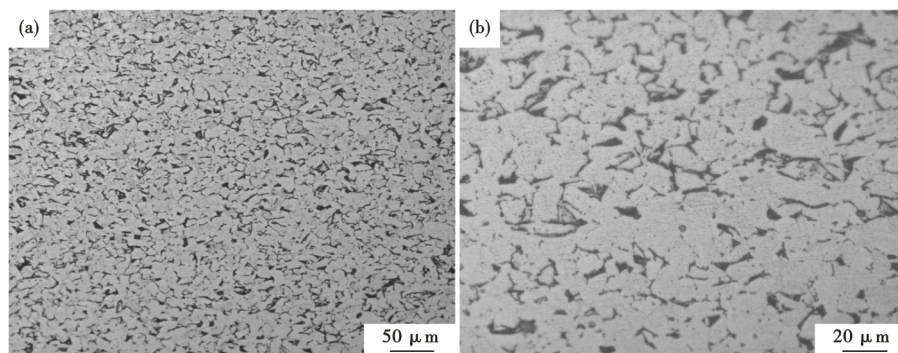


图 2 试验钢 Q355GNH 的显微组织形貌

Fig. 2 Morphology of microstructure of tested steel Q355GNH

2 试验结果及分析

2.1 力学性能检验

在 Q355GNH 试验钢卷的尾部取样并进行综合力学性能检测。根据 GB/T 2975-1998 取样要求在板宽 1/4 处截取横向拉伸试样、弯曲试样及纵向冲击试样进行室温拉伸、冷弯和低

温(-40℃)冲击试验,检测结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出:试验钢的力学性能及冲击性能均满足 GB/T4171-2008 中对 Q355GNH 钢的相关性能要求;且其强度指标仍有较大的富余量,冲击值均在 110 J 以上,低温冲击韧性较好,远高出标准中对冲击韧性的要求。

此外,利用 SEM 电镜对冲击试样的断口形貌进行观察与分析,其断口微观形貌见图 1 所示。从图 1 中可以看出试样断口为典型韧性断口,断口处韧窝数量较多、韧窝较深且分布均匀。

2.2 金相组织

根据 GB/T 10561-2005 中夹杂物的形态及等级可判定,试验钢板中的夹杂物为 D 类夹杂物,级别 0.5 级;试验钢组织由铁素体(F)+珠光体(P)组成,铁素体含量偏多,且晶粒均匀细小(图 2);根据 GB/T 6394-2017《金属平均晶粒度测定方法》,测定组织中铁素体平均晶粒度为 10.5 级,珠光体团尺寸较小且呈弥散分布,无带状组织产生。因此,该试验钢的组织特点充分验证了其优良的综合力学性能。

2.3 Q355GNH 钢耐蚀性能

在对 Q355GNH 试验钢进行耐腐蚀试验研究之前,对已设计好成分的试验钢进行耐蚀性能预测,对后续腐蚀试验研究有一定的指导作

用。工业环境下的 Legault-Leckie 公式用于计算基于化学成分的可耐大气腐蚀性指数,其计算公式如下:

$$I = 26.01(\text{Cu}) + 3.88(\text{Ni}) + 1.20(\text{Cr}) + 1.49(\text{Si}) + 17.28(\text{P}) - 7.29(\text{Cu})(\text{Ni}) - 9.10(\text{Ni})(\text{P}) - 33.39(\text{Cu})^2$$

经计算, Q355GNH 试验钢的耐蚀指数为 7.13, 已超过 GB/T4171-2008 中对其最低耐腐蚀性指数为 6 的要求, 且指数越大, 钢的耐腐蚀性能越好。

此外, 采用周期浸润腐蚀试验来对 Q355GNH 试验钢的耐腐蚀性能进行评估。根据周期浸润腐蚀试验标准 TB/T 2375-1993 来研究 Q355GNH 试验钢与对比钢样 Q345B 经 72 h 腐蚀后的对比情况。试验溶液为 0.01 mol/L 的 NaHSO_3 溶液, 溶液温度为 $(45 \pm 2)^\circ\text{C}$, 湿度为 $70(1 \pm 5\%) \text{RH}$, 每个循环周期为 60 min, 其中浸入时间为 12 min。其中腐蚀片试样尺寸为 $4 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 。采用失重法对清洗过后的试样进行腐蚀率计算, 每组取 5 个平行试样, 并取其失重的平均值, 根据试样的失重率对试

验钢的耐腐蚀性能进行评价。

在此过程中计算试样的腐蚀失重率公式如下:

$$W = \frac{G_0 - G_1}{2(a \times b + b \times c + a \times c)t} \times 10^6 \quad (1)$$

式中: W —质量损失率/ $[\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}]$; G_0 —试样原始质量/g; G_1 —试样试后质量/g; a —试样长度/mm; b —试样宽度/mm; c —试样厚度/mm; t —试验时间/h。

对周浸腐蚀后采集的数据进行整理、分析, 得到 Q355GNH 试验钢与对比钢种 Q345B 的腐蚀失重速率对比结果, 如图 3 所示。从图 3 中可以看出, Q355GNH 试验钢的腐蚀速率基本稳定, 且远低于对比钢 Q345B; Q355GNH 试验钢的平均相对腐蚀速率仅为对比试样 Q345B 钢的 47.40%, 说明该试验钢的耐腐蚀性能明显优于对比试样 Q345B 钢。

2.4 试样表面锈层形貌观察与分析

耐候钢之所以具有优异的耐腐蚀性能, 主要原因是经过长时间腐蚀后其表面生成一种稳定、致密的氧化锈层, 该锈层可阻隔其与外界腐蚀介质发生

进一步反应, 锈层的致密程度可反映钢板耐腐蚀性能的好坏。因此, 本研究将对两种试验钢经周浸腐蚀后的表面锈层形貌进行观察与分析。图 4 为两种试验钢经 72 h 周浸加速腐蚀后的表面锈层微观形貌图。从图 4 中可以看出, Q355GNH 试验钢的锈层呈发散的絮状团簇, 可有效的阻止腐蚀液渗透到基体; 而对比钢样 Q345B 的腐蚀产物呈疏松、不连续的块状物, 表面裂纹与空隙较多, 锈层容易被破坏, 腐蚀介质很容易进入锈层内部, 进而腐蚀基体。

对 Q355GNH 试验钢的表面锈层进行 SEM 能谱分析, 发现该试验钢的锈层成分主要为 Fe 的氧化物。为进一步确认表面锈层的相组成, 又对其进行了 XRD 能谱检测, 观察结果见表 4。从结果可以看出, 三种物相主

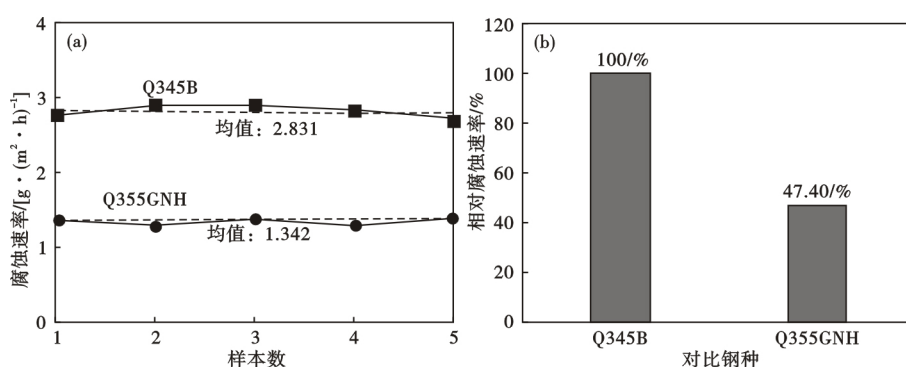


图 3 Q345B 钢和 Q355GNH 钢 0.01 mol/L NaHSO_3 周期浸润腐蚀速率 (a) 和相对腐蚀速率 (b) 对比

Fig. 3 Comparison of 0.01 mol/L NaHSO_3 cycle immersion corrosion rate (a) and relative corrosion rate (b) between steel Q345B and steel Q355GNH

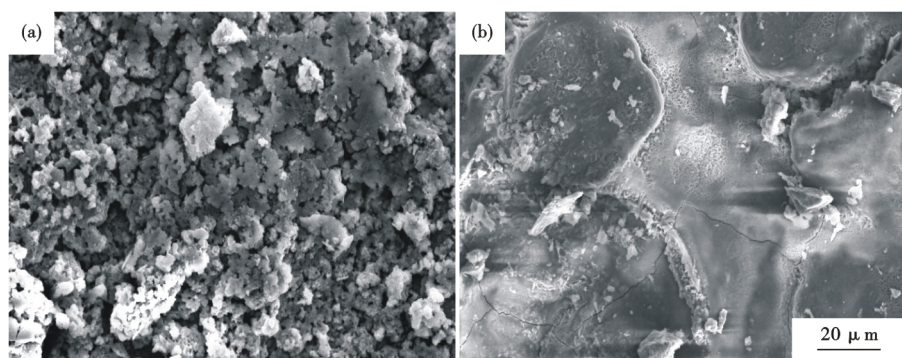


图 4 腐蚀 72 h 后 Q345B 钢 (a) 和 Q355GNH 钢 (b) 锈层表面微观形貌

Fig. 4 Surface macro-morphologies of surface rust of steel Q345B (a) and steel Q355GNH (b) after 72 h corrosion

表 4 Q355GNH 钢锈层分析组成 / %
Table 4 Ingredient of rust layer of steel Q355GNH / %

α -Fe	α -FeOOH	Fe_3O_4
72.7	18.2	9.1

要是 α -Fe、 α -FeOOH、 Fe_3O_4 ，其中由于腐蚀时间较短，锈层较薄， α -Fe 应为试验钢基体成分，故该试验钢的腐蚀产物主要为 α -FeOOH、 Fe_3O_4 。根据 XRD 图谱得到各物相特征峰的相对强度值，由此计算出锈层中各物相的相对含量值分别为 α -FeOOH: 18.2%、 Fe_3O_4 : 9.1%。该试验钢在腐蚀初期主要形成 Fe_3O_4 ，而 Fe_3O_4 是非保护性结构，随着腐蚀时间的延长而逐渐生成稳定的 α -FeOOH 相。 α -FeOOH 相是保护锈层的主要构成相，且其含量的高低决定了锈层最终的保护性能。由于本试验腐蚀时间较短，因此锈层中生成的 α -FeOOH 相含量有限。但本次试验钢的腐蚀产物中 α -FeOOH 相的所占比重相对较高且结合腐蚀数据结果来看，正是由于该试验钢的锈层结构起到了保护作用，才使得 Q355GNH 试验钢具有较好的耐蚀性。

3 结论

(1) 基于低成本、高耐蚀设计思路，通过合理的成分和工艺设计（其中 RT2: 1 040 ℃，FET: 1 030 ℃，FDT: 850 ℃，CT: 590 ℃）开发出以 Cu、P 为主要耐腐蚀元素的 Q355GNH 试验钢。该试验钢具有较好的力学性能及低温冲击韧性，完全满足技术标准要求。

(2) 试验钢组织均匀、晶粒细小，主要由铁素体和珠光体组成；铁素体平均晶粒度为 10.5 级，珠光体团尺寸较小且呈弥散分布，无带状组织产生。该试验钢的显微组织充分的保证了其综合力学性能的

优越性。

(3) 根据试验钢的成分组成对其进行耐腐蚀性能预测，其耐大气腐蚀指数 I 为 7.13，满足 GB/T4171-2008 中对其耐腐蚀性指数为 6 的要求；通过宏观腐蚀速率对比可知，Q355GNH 试验钢具有优良的耐腐蚀性能，与 Q345B 对比钢相比，Q355GNH 试验钢的平均相对腐蚀速率仅为对比试验钢的 47.40%。

(4) 与对比钢 Q345B 相比，经周浸腐蚀后的试验钢表面生成一种附着力较强的锈层，该锈层呈絮状团簇且团簇中心致密，可有效的阻止腐蚀液渗透到基体。该锈层的相构成主要为 α -FeOOH、 Fe_3O_4 ，其中具有保护作用的 α -FeOOH 稳定相含量相对较高（ α -FeOOH: 18.2%、 Fe_3O_4 : 9.1%），使得锈层的致密度及对基体的粘附性增强，进而可有效的提高钢的耐蚀性。

参考文献

- [1] 王月香, 魏承志, 冯文义, 等. 低成本耐硫酸露点腐蚀高强钢板的试制开发 [J]. 山东冶金, 2011, 40(1): 1-2.
- [2] 王 钧. 耐硫酸露点 JNS 钢板的研制 [J]. 山东冶金, 2007, 29(3): 31-32.
- [3] 徐 军, 张慰生. 耐硫酸露点腐蚀用 NSI 钢的开发与应用 [J]. 华东电力, 1999, 32(6): 48-52.
- [4] 崔巍峰. 烟气露点温度对熔铝炉除尘设备腐蚀的影响 [J]. 有色金属加工, 2016, 45(3): 60-61.
- [5] Yamashita M, Nagano H, Misawa T, et al. Structure of Protective Rust Layers Formed on Weathering Steels by Long-Term Exposure in the Industrial Atmospheres of Japan and North America [J]. ISIJ International, 1998, 38(3): 285-290.
- [6] 钱余海, 李自刚, 杨阿娜. 低合金耐硫酸露点腐蚀钢的性能和应用 [J]. 特殊钢, 2005, 26(5): 30-31.

孙 傲(1990-), 男, 硕士(2017 年辽宁科技大学), 工程师, 2014 年辽宁科技大学(本科)毕业, 耐候钢研发。
E-mail: Sunao199004@163.com

收稿日期: 2021-04-12

“讲文明树新风”公益广告

绿 色 环 保
爱 我 家 园