

# 铁路车辆用 V-N-Cr 微合金化 Q690 高强耐候钢组织 性能和腐蚀行为

Microstructure and corrosion behavior of  
V-N-Cr microalloyed Q690 high strength  
weathering steel for railway vehicles

刘 悦, 吴红艳, 杜林秀

(东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 沈阳 110819)

LIU Yue, Wu Hong-yan, DU Lin-xiu

(State Key Laboratory of Rolling and Automation,  
Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**摘要:** 为开发新一代铁路车辆用高强耐候钢, 采用两阶段轧制制备 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢, 并进行组织观察和力学性能检测。采用周期浸润腐蚀实验对 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢与 Q345 钢进行腐蚀行为研究。结果表明: V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢的显微组织为多边形铁素体、针状铁素体、板条贝氏体以及少量的 M/A 岛, 屈服强度及抗拉强度分别为 695 MPa 和 815 MPa, 冲击性能优异, 通过大小角度晶界共同作用, 有效阻碍裂纹扩展。两种钢的表面均生成了明显的锈层, 腐蚀产物主要包含  $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。腐蚀 360 h 后 Q345 钢的平均腐蚀失重速率为 1.83 g/(h · cm<sup>2</sup>), V-N-Cr 耐候钢的腐蚀失重速率为 0.96 g/(h · cm<sup>2</sup>), 显著低于 Q345 钢。

**关键词:** 高强度; 耐候钢; 腐蚀行为; 锈层; 干/湿循环交替腐蚀实验

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000856

**中图分类号:** TG142.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)04-0111-09

**Abstract:** In order to develop a new generation of high strength weathering steel for railway vehicle, V-N-Cr microalloyed Q690 weathering steel was produced by two-stage rolling, and the microstructures and mechanical properties were studied. The corrosion behavior of V-N-Cr microalloyed Q690 weathering steel and Q345 steel was studied by cyclic wet/dry corrosion tests. The results show that the microstructure of V-N-Cr microalloyed Q690 weathering steel is polygonal ferrite, acicular ferrite, lath bainite and a few M/A phase. The yield strength and tensile strength are 695 MPa and 815 MPa, respectively, with excellent impact performance. The crack propagation is effectively hindered by the interaction of grain boundaries with large and small angles. The surfaces of both kinds of steels have formed rust layer, and corrosion products mainly include  $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . After 360 h corrosion, the average corrosion rate of Q345 steel is 1.83 g/(h · cm<sup>2</sup>), and that of V-N-Cr weathering steel is 0.96 g/(h · cm<sup>2</sup>).

**Key words:** high strength; weathering steel; corrosion behavior; rust layer; cyclic wet/dry corrosion test

耐候钢是指具有保护锈层并且耐大气腐蚀的低合金结构钢, 它能有效地阻滞腐蚀介质的深度腐蚀<sup>[1-5]</sup>, 是铁道车辆用钢材用量最大的钢种, 在铁路车辆运行过程中会不断地受到大气环境腐蚀等恶劣应用环境的影响。相比普碳钢来说, 耐候钢在大气环境中具有更优良的抵抗腐蚀的性能, 相比不锈钢来说, 耐候钢能够极大地降低合金元素(P, Cu, Cr, V, Mo 等)的添加量,

可有效降低钢材成本。由于耐候钢无需涂料等表面防护便可以在一些环境下直接使用, 因此耐候钢的品种开发与腐蚀研究一直是钢铁研究的热点。随着重载、轻量、高速铁路机车的迅猛发展, 铁路车辆用钢也由低强度普通碳钢、低强度耐候钢向着高强度耐候钢的方向逐渐发展。目前我国的铁路车辆转向架用钢使用较多的仍为 Q345 (16Mn), Q345q

(16Mnq)及 16MnR 钢等,在桥梁和车辆上已经使用了十几年,并在其他行业得到了广泛的应用。但是传统的转向架用钢冲击韧性、焊接性、疲劳性均较差,且耐大气腐蚀能力弱<sup>[6-11]</sup>。因此,潜在的市场需求促使开发出高强度兼具良好耐候性的薄带钢来代替低强度厚带钢成为主要的研究发展方向,并提出了高强度耐候钢的概念。

目前,国内外高强钢板的制备主要采用低碳 Nb-Ti 微合金化结合调质处理工艺来获得最终产品<sup>[12-14]</sup>。但是 Nb-Ti 微合金成分体系生产出的高强钢板在连铸过程中会面临边裂、纵裂、星状裂纹等难题,热轧轧制负荷重、热轧工艺控制难度大,Ti 微合金化钢的析出温度窗口窄,因 TiC 析出强化引起的钢卷头尾部强度波动可达 150 MPa,钢的屈强比高、合金成本高,带钢轧制后的热处理工序还会进一步提高生产成本。

考虑到上述因素,在降低生产成本并保证钢板多方面性能的前提下,利用我国攀枝花、承德地区储量丰富的钒矿资源优势设计开发出一种新型屈服强度达到 690 MPa 并兼具高强度、高耐候性的 V-N-Cr 微合金化成分体系的耐候钢,并研究其腐蚀行为。本工作采用“多元少量”的成分设计结合控制轧制和控制冷却免回火工艺制备了 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢,检测微观组织与力学性能,并对比研究了该实验钢与 Q345 普碳钢在周期浸润腐蚀实验中的腐蚀行为,为开发铁

路车辆用高强度耐候钢提供实验依据。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

V-N-Cr 耐候钢的化学成分设计思路是在低碳、低磷、低硫的基础上,采用复合添加 Cu、Cr、Ni 和 Mo 等耐腐蚀性元素,避免粗大的渗碳体形成,减轻连铸坯的裂纹敏感性。Cu 是提高钢的耐大气腐蚀性能的关键元素,与 P 联合加入钢中时,显示出友好协同的耐候效应,提高钢的抗大气腐蚀性能。加入面心立方结构的 Cu 能够使钢的冷脆转变温度提高,增加含 Cu 量,耐候钢的屈服强度也相应得到增加。Cr 对改善钢的钝化能力具有显著的效果,可促进钢表面形成致密的钝化膜或者保护性锈层,其在锈层内的富集能有效地提高锈层对腐蚀性介质的选择透过性,与 Cu 同时加入钢中时,效果尤为明显。耐候钢中 Cr 含量一般为 0.4%~1.0%(质量分数,下同),最高为 1.3%。Ni 是一种比较稳定的元素,加入 Ni 能够使钢的自腐蚀电位向正方向变化,增加钢的稳定性,提高基体对钝化膜的修复能力,降低点蚀诱发敏感性;Ni 还能在提高强度的同时改善韧性,提高淬透性,可以有效地阻止 Cu 的热脆引起的网裂现象。Mo 元素在增加强度的同时会提高钢的脆性,降低钢的韧性。实验钢和对比钢的化学成分,如表 1 所示。

表 1 实验钢和 Q345 钢的化学成分(质量分数/%)

	C	Si	Mn	S	P	V	N	Cr	Ni	Cu	Mo	Fe
Scope	0.045-0.055	0.15-0.30	1.50-1.85	≤0.005	0.010-0.020	0.09-0.11	0.010-0.013	0.45-0.65	0.20-0.35	0.20-0.30	0.15-0.30	Bal
Actual	0.05	0.25	1.75	0.003	0.015	0.10	0.012	0.50	0.30	0.25	0.20	Bal
Q345	0.15	0.30	1.40	0.008	0.015			0.05	0.07	0.08	0.08	Bal

### 1.2 热轧实验方法

将钢坯随炉加热至 1100~1200 ℃,并保温 2~4 h。将 100 mm 厚的钢坯经两阶段热轧成 14 mm 厚的钢板,粗轧阶段的开轧温度和终轧温度范围分别为 1050~1180 ℃和 970~1100 ℃,精轧阶段的开轧温度和终轧温度范围分别为 870~960 ℃和 810~850 ℃;热轧结束将钢板水冷至 420~550 ℃范围内,随后模拟热轧带钢工业化生产中的卷取过程,令钢板随炉缓慢冷却至室温,得到产品;要求钢板达到屈服强度为 690~800 MPa,抗拉强度为 790~950 MPa,伸长率为 15%~20%,−40 ℃冲击功≥100 J。轧制工艺中共轧制 9 道次,其中粗轧 3 道次,精轧 6 道次,每道次的压下量见

表 2。为了减轻热轧机的负荷,将压下量控制在 35%以下。

对钢板进行组织、力学性能和腐蚀性能检测。试样取自轧制板材的 1/4 宽度处,试样尺寸为 12 mm(长)×5 mm(宽)×14 mm(厚),观察面为平行于轧制方向的截面,经打磨、抛光、4%硝酸酒精腐蚀后,采用 OLYMPUS GX71 光学显微镜(optical microscope, OM),QUANT 600 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)进行组织观察。拉伸实验依据 GB/T 228—2010 标准在万能试验机上进行。冲击实验按照 GB/T 2650—2008 标准进行,冲击试样为 55 mm×10 mm×10 mm 带 V 型缺口的标准试样,低温冲击温度为 0,−20 ℃和 −40 ℃,冲击功取平均值。

表 2 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢的压下规程  
Table 2 Specification of V-N-Cr microalloyed  
Q690 weathering steel

Rolling pass	Billet thickness/mm	Pass reduction/%
1	85	15
2	72	15.29
3	60	16.67
4	50	16.67
5	40	20
6	32	20
7	26	18.75
8	20	23.07
9	14	30

1.3 耐腐蚀实验方法

本实验采用 FL-65 型周期浸润腐蚀实验机,箱内具有加热、冷却、烘烤和空气循环系统。箱内温度控制在 $(45\pm2)^{\circ}\text{C}$ ,湿度为 $(70\pm5)\% \text{ RH}$ 。取实验钢来制备腐蚀实验试样,尺寸均为 $60\text{ mm}\times40\text{ mm}\times3\text{ mm}$ ,同一腐蚀周期下每组平行试样为 3 个。实验前除去毛刺及孔内杂物,进行清洗,清洗时先使用汽油,再用无水乙醇,最后用丙醇。清洗后用热风吹干。测量并记录试样的原始质量(精确到 1 mg),外部尺寸(精确到 0.1 mm)。本实验的溶液为  $\text{NaHSO}_3$  溶液,初始浓度 $(1.0\pm0.05)\times10^{-2}\text{ mol/L}$ ,pH 值控制在 4.4~4.8 范围内,采用 $2.0\times10^{-2}\text{ mol/L}$ 的  $\text{NaHSO}_3$ 溶液作为补偿液。实验分为五个腐蚀周期:24,72,168,264 h 和 360 h,每一循环周期为 $(60\pm3)\text{ min}$ ,其中浸润时间为 $(12\pm1.5)\text{ min}$ 。腐蚀后的试样采用 500 mL 盐酸+500 mL 去离子水+3.5 g 六次甲基四胺来清洗表面锈蚀产物,在室温下除锈,酸洗后用清水冲洗,直至完全去除掉表层附着的锈层,随后用无水乙醇浸泡,再用丙醇浸泡,取出后立即热风吹干,放入干燥器内保存。对放入干燥器 24 h 后的试样进行称量(精确到 1 mg),以便后期计算腐蚀失重速率。为更好地研究实验钢腐蚀行为,采用多种实验手段对不同腐蚀周期下腐蚀产物进行表征。利用 OM,SEM 来观察分析腐蚀产物的表面形貌,对锈层的横截面形貌及元素分布情况进行分析。腐蚀产物的物相组成利用 X 射线衍射仪(X-Ray diffractometer, XRD)进行测试并用 MDI Jade 软件中 PDF-2 数据库标定。

2 结果与分析

2.1 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢的组织性能

V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢的 SEM 形貌如图 1 所示。该实验钢在终轧温度 830  $^{\circ}\text{C}$  和终冷温度

500  $^{\circ}\text{C}$  条件下获得的组织主要是由针状铁素体、板条贝氏体以及少量的 Martenite/Austenite(M/A 岛)组成。由图 1 可以观察到 M/A 岛,该相在低碳钢中较为常见,在奥氏体向铁素体转变过程中,碳原子会向着未转变奥氏体方向移动,并在铁素体/奥氏体界面上达到一个峰值,M/A 岛被认为是铁素体中碳浓化的产物<sup>[17]</sup>。终冷温度和冷却速度对 M/A 岛的形貌和分布有影响,M/A 岛通常会在中等冷却速度下形成,大冷速或者小冷速时均难以产生。

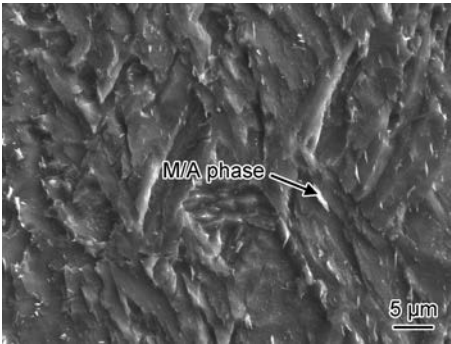


图 1 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢的显微组织  
Fig. 1 Microstructure of V-N-Cr microalloyed  
Q690 weathering steel

通过背散射电子衍射技术(electron backscattered Diffraction,EBSD)获得 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢的微观组织位相关系图、晶界取向差质量图以及晶界角度差柱状图,如图 2 所示。在晶界取向差质量图中,不同的颜色代表着不同的晶界取向,蓝线表示 $\geq15^{\circ}$ 的大角度晶界,红线表示 $2^{\circ}\sim15^{\circ}$ 的小角度晶界。通过位相关系图及晶界取向差质量图可以发现,高角度晶界主要集中在晶界位置,低角度晶界分布在晶粒内部。高错配度晶界/板条束界面能有效偏转或阻碍解理微裂纹的扩展,使裂纹扩展路径变复杂,有利于改善钢材韧性,而低错配度晶界则很难使裂纹发生偏转<sup>[15]</sup>。实验钢中多边形铁素体与针状铁素体相互交织,具有较高的晶界取向差。高角度晶界的比例大于低角度晶界,当析出物的附近出现微裂纹时,M/A 岛与第二相颗粒的界面可以将裂纹扩展限制在有效晶粒尺寸范围内,对提高 V-N-Cr 耐候钢的强韧性起着重要作用。

表 3 为 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢的力学性能参数,其屈服强度为 695 MPa、抗拉强度 815 MPa、屈强比为 0.85,伸长率为 18%,在 $-40^{\circ}\text{C}$ 下冲击韧性超过了 200 J,均满足 Q690 高强钢的国标要求。这是由于 V-N-Cr 耐候钢在终冷温度 500  $^{\circ}\text{C}$  时能促进原子扩散,内部有较多的 V(C,N)或 VN 析出,促进针状铁

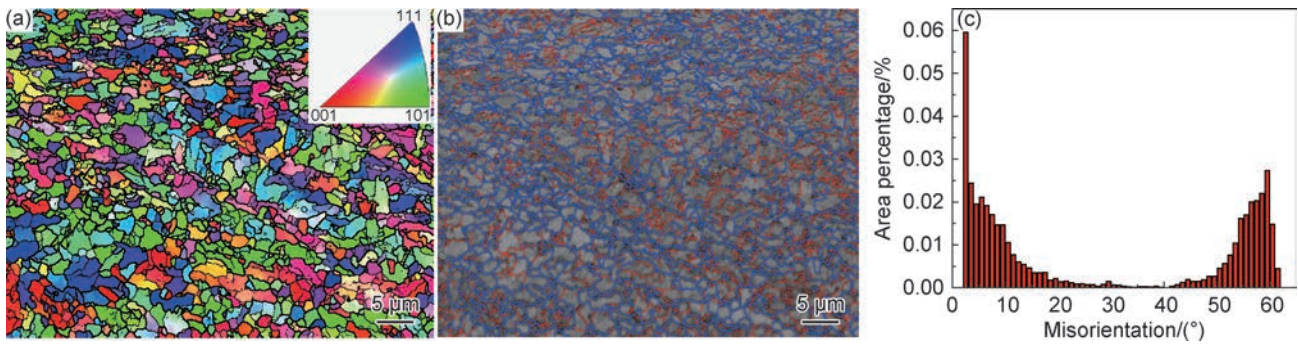


图2 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢 EBSD 分析  
(a)位相关系图;(b)晶界角度差的质量图;(c)晶界角度差柱状图  
Fig.2 EBSD analysis of V-N-Cr microalloyed Q690 weathering steel  
(a)phase diagram;(b)quality map of the difference in grain boundary angle;(c)histogram of grain boundary angle difference

素体形核,改善了实验钢的强韧性能。图 3 为 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢的拉伸断口形貌,断口形貌由尺寸为 5~10 μm 大而深的韧窝和尺寸为 1~3 μm 左右小而浅的韧窝共同组成,断裂方式以韧性断裂为主。

表 3 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢的拉伸性能和低温冲击韧性

	Yield strength/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation/%	Yield ratio	0 ℃ impact energy/J	−20 ℃ impact energy/J	−40 ℃ impact energy/J
Required	690-800	790-950	15-20	0.84-0.88	≥55	≥47	≥31
Actually measured	695	815	18	0.85	286	267	236

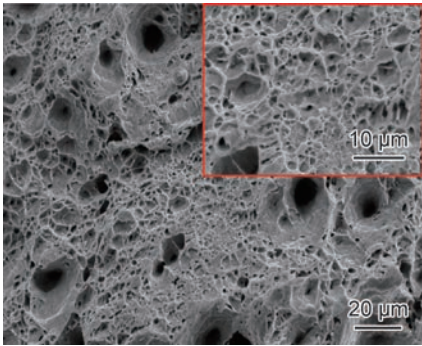


图 3 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢室温下的拉伸断口形貌  
Fig.3 Morphology of tensile fractures of V-N-Cr microalloyed Q690 weathering steel at room temperature

表 4 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢与 Q345 钢在不同周期下的腐蚀失重速率

Table 4 Corrosionloss rates of V-N-Cr microalloyed Q690 weathering steel and Q345 steel under different periods

Corrosion time/h	Q345 average corrosion mass loss rate/(g · h <sup>-1</sup> · cm <sup>-2</sup> )	V-N-Cr average corrosion mass loss rate/(g · h <sup>-1</sup> · cm <sup>-2</sup> )	V-N-Cr relative mass loss rate/%
24	6.28	4.19	66.6
72	5.91	3.15	53.2
168	3.08	1.62	52.4
264	2.06	1.09	53.2
360	1.83	0.96	52.7

2.2 腐蚀失重分析

依据标准 TB/T 2375-1993 对 V-N-Cr 耐候钢进行腐蚀性能评价,不同腐蚀周期下 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢和 Q345 钢的腐蚀失重速率,结果如表 4 所示。当腐蚀时间为 72 h 时,V-N-Cr 实验钢的相对失重率为 53.2%,满足铁道行业标准腐蚀失重速率低于 55%的要求。

图 4 为 V-N-Cr 耐候钢和 Q345 钢的腐蚀失重速率随时间的变化曲线,主要分为三个阶段:第一阶段是加速腐蚀阶段(0~168 h),在腐蚀初期阶段,基体与腐

蚀液二者相互接触容易造成快速腐蚀现象的发生,腐蚀失重速率处于一个较高值,但在基体表面能很快形成具有保护作用的腐蚀锈层,阻碍腐蚀液的进一步渗透;第二阶段是腐蚀减缓阶段(168~264 h),此阶段内腐蚀失重速率继续保持下降趋势,但势头明显减弱;第三阶段是腐蚀平稳阶段(264~360 h),在此阶段,曲线变得逐渐平缓,腐蚀失重速率值基本处于一个稳定的状态。由于经过长周期的干/湿浸润腐蚀,实验钢的表面基本上已经形成了一层厚而致密的腐蚀产物,锈层对钢基体起到有效保护。Q345 钢和 V-N-Cr 微合金

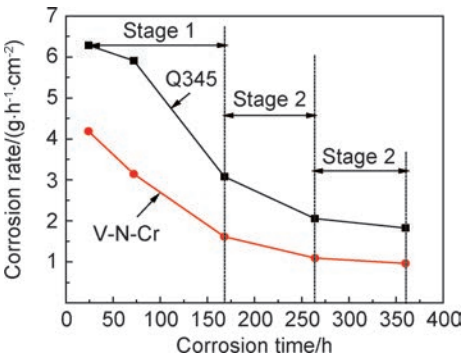


图 4 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢和 Q345 钢腐蚀失重速率随时间变化曲线

Fig. 4 Curve of corrosion mass loss rate with time of V-N-Cr microalloyed Q690 weathering steel and Q345 steel

化 Q690 耐候钢在周期浸润环境下腐蚀 360 h 后的平均腐蚀失重速率分别为 1.83 g/(h·cm<sup>2</sup>) 和 0.96 g/(h·cm<sup>2</sup>)。通过式(1)计算腐蚀失重速率:

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

式中:  $W$  为腐蚀失重速率, g/(h·cm<sup>2</sup>);  $G_0$  为试样原始质量, g;  $G_1$  为去除腐蚀产物后试样的质量, g;  $t$  为腐蚀时间, h;  $a, b, c$  分别为试样的长, 宽, 高, cm。

2.3 腐蚀锈层宏观及微观形貌分析

V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢和 Q345 普碳钢在不同腐蚀周期下的宏观形貌, 如图 5 所示。V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢和 Q345 钢表面锈层呈现黄褐色, 随着腐蚀周期的延长, 颜色会加重。在腐蚀前期, V-N-Cr 实验钢的表面生成了一层薄且均匀的锈层, 该锈层完整、紧密地与基体结合在一起, 更好地阻碍了腐蚀液进入基体。但在 264 ~ 360 h 腐蚀周期区间, 两种钢的锈层均出现从基体脱落现象, 露出带有黑色斑块的基体, 部分区域存在一些“鳞片状”锈层, 这是由于锈层在干湿交替的腐蚀环境中产生了应力集中, 导致锈层成片鼓起。

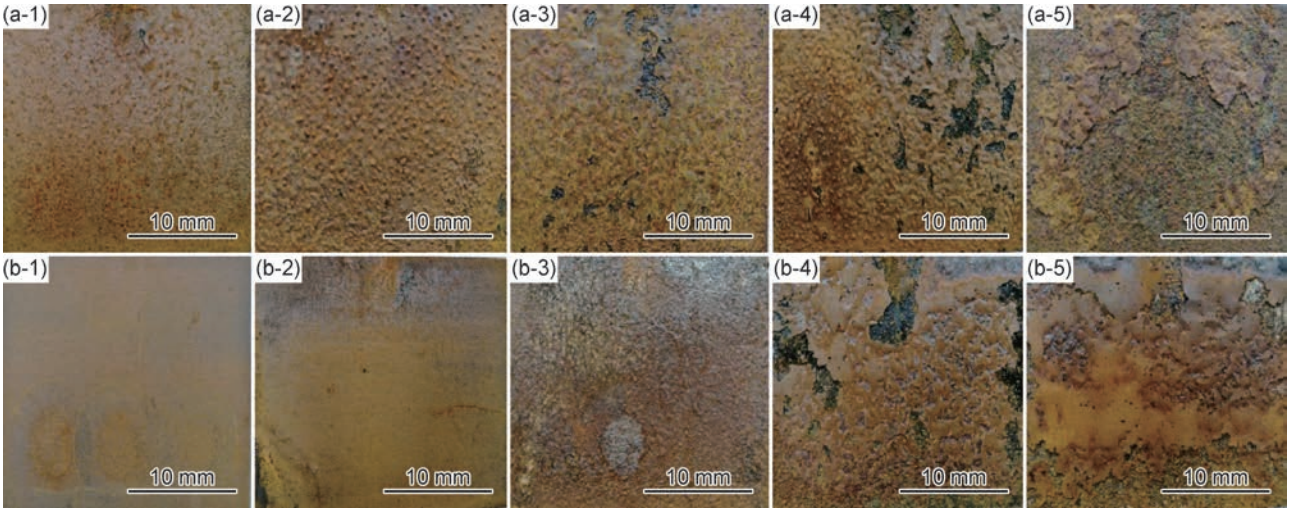


图 5 实验钢表面锈层的宏观形貌

(a) Q345; (b) V-N-Cr

(1) 24 h; (2) 72 h; (3) 168 h; (4) 264 h; (5) 360 h

Fig. 5 Macroscopic morphology of surface rust layer of experimental steel

(a) Q345; (b) V-N-Cr

(1) 24 h; (2) 72 h; (3) 168 h; (4) 264 h; (5) 360 h

Q345 钢和 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢在不同腐蚀周期下的腐蚀形貌如图 6 所示。钢的耐腐蚀性能的好坏程度主要受两个方面的影响, 一是锈层与基体的结合程度, 二是腐蚀产物的致密程度。腐蚀产物与钢基体结合力强, 致密度高。由图 6 可观察到, Q345 钢在腐蚀初期, 腐蚀产物生成不均匀, 并伴有裂纹, 延长腐蚀时间, 腐蚀产物呈现疏松多孔的团簇状, 团簇大小不一, 起伏不平。Q345 钢在腐蚀后期, 腐蚀产物呈团簇状和片状混合形貌, 孔隙率较

高, 容易使氧气和腐蚀介质进入基体, 促进电化学反应的进行, 削弱锈层对基体的保护能力。V-N-Cr 耐候钢在 24 h 腐蚀后, 表面已经完全被白色的腐蚀产物所覆盖, 同 Q345 钢类似, 棉絮状腐蚀产物以团簇形式在基体表面富集。在腐蚀 168 h 后, 腐蚀产物形成发散状的针状物, 随着腐蚀时间的延长, 腐蚀产物不断长大演变成致密性好的球状形态, 此时的锈层有较好的防护能力, 能有效阻碍腐蚀介质的渗透。由图 6(a-1), (b-5) 可以观察到腐蚀锈层出现裂纹,

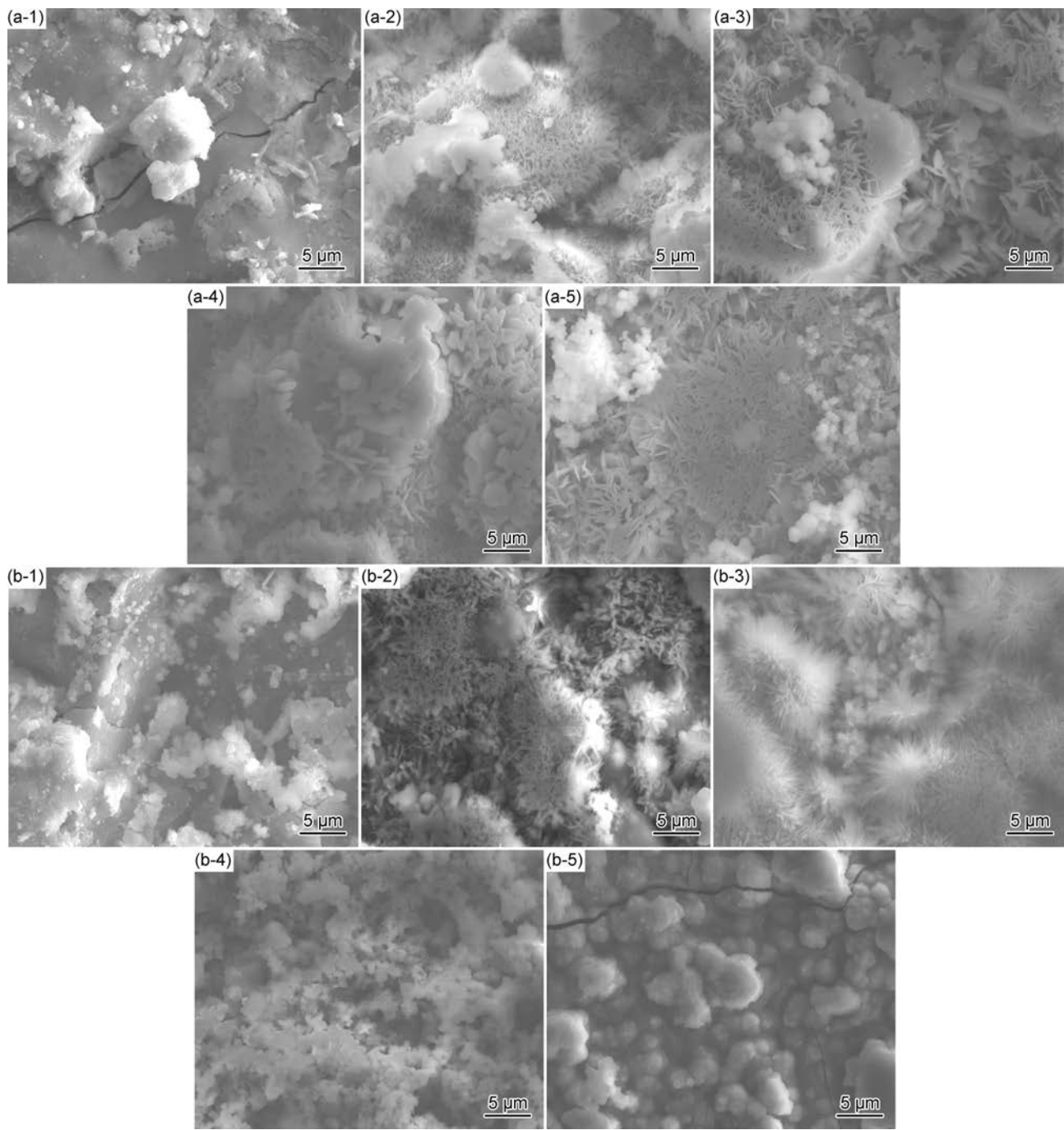


图 6 Q345 钢和 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢在不同腐蚀周期下的微观形貌

(a)Q345;(b)V-N-Cr;(1)24 h;(2)72 h;(3)168 h;(4)264 h;(5)360 h

Fig. 6 Microstructure of Q345 steel and V-N-Cr microalloyed Q690 weathering steel under different corrosion cycles

(a)Q345;(b)V-N-Cr;(1)24 h;(2)72 h;(3)168 h;(4)264 h;(5)360 h

这是由于各腐蚀产物的致密度不同,锈层变形能力差所引起的。

2.4 腐蚀产物物相分析

图 7 为腐蚀 72 h 和 360 h 后 Q345 钢和 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢锈层的 X 射线衍射谱。经 XRD 分析可知,两种钢的锈层中均含有  $\alpha$ -FeOOH, $\beta$ -FeOOH, $\gamma$ -FeOOH 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  四种晶态相,但比例有所

不同。在模拟工业大气环境下的周期浸润腐蚀实验中,腐蚀产物  $\beta$ -FeOOH, $\gamma$ -FeOOH 是电化学活性物质,处于不稳定的形态,随着腐蚀时间的延长,这两相会逐渐向着致密而稳定的  $\alpha$ -FeOOH 转变。由图 7 可知,在 72 h 腐蚀后,锈层中主要包含  $\alpha$ -FeOOH, $\beta$ -FeOOH, $\gamma$ -FeOOH 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,腐蚀产物中  $\alpha$ -FeOOH 和  $\gamma$ -FeOOH 的含量较多,而  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的含量较少。延

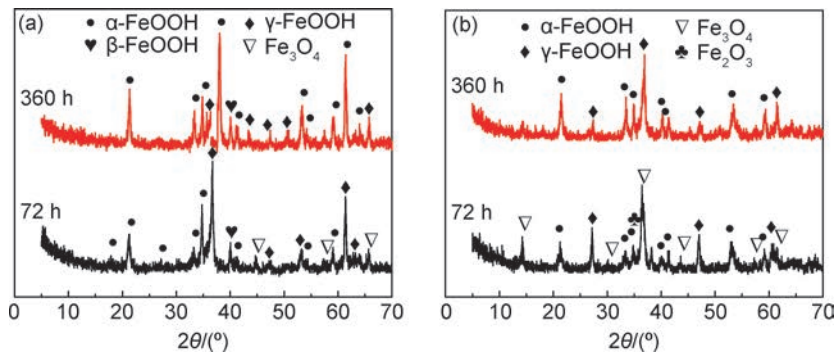
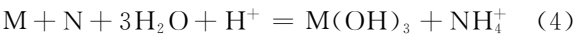
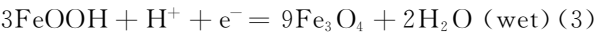
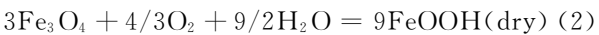


图 7 Q345 钢和 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢经腐蚀 72 h 和 360 h 后锈层的 X 射线衍射谱  
(a)V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢;(b)Q345

Fig. 7 XRD of rust layer of Q345 and V-N-Cr microalloyed Q690 weathering steel after 72 h and 360 h  
(a)V-N-Cr microalloyed Q690 weathering steel;(b)Q345

长腐蚀时间至 360 h 后,锈层中  $\alpha$ -FeOOH 比例得到了提高,腐蚀产物  $\alpha$ -FeOOH 的存在能更好地保护基体免受深度腐蚀,该相的比例越大其耐蚀性能越好。由于试样在干湿交替的过程中锈层容易受到破坏,导致不稳定相  $\beta$ -FeOOH 和  $\gamma$ -FeOOH 难以有足够的时间转变为  $\alpha$ -FeOOH,所以在腐蚀 360 h 后实验钢的锈层中仍然能检测到  $\beta$ -FeOOH 和  $\gamma$ -FeOOH 相。

在干/湿交替的腐蚀环境下,金属(用 M 表示)存在水解反应,Evans 锈层生成模型<sup>[16]</sup>给出了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和羟基氧化铁之间转化的机理,见式(2),(3)。V-N-Cr 耐候钢中含有 0.012% 的 N,氮在腐蚀环境下可以吸收腐蚀溶液中的氢离子,发生如下反应,见式(4):



由式(2)~(4)可知,N 能够提高腐蚀溶液的 pH 值,腐蚀液中的氢离子被消耗,降低了  $\text{H}^+$  浓度,抑制了式(3)中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的生成,增强了羟基氧化物的稳定性,尤其是  $\gamma$ -FeOOH。因此,说明 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢中 N 元素增加了锈层结构的稳定性。

### 2.5 腐蚀锈层分析

Q345 和 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢在金相显微镜下的锈层截面形貌如图 8 所示。相比 Q345 来说,耐候钢具有更薄、更有效的锈层生成,随着腐蚀时

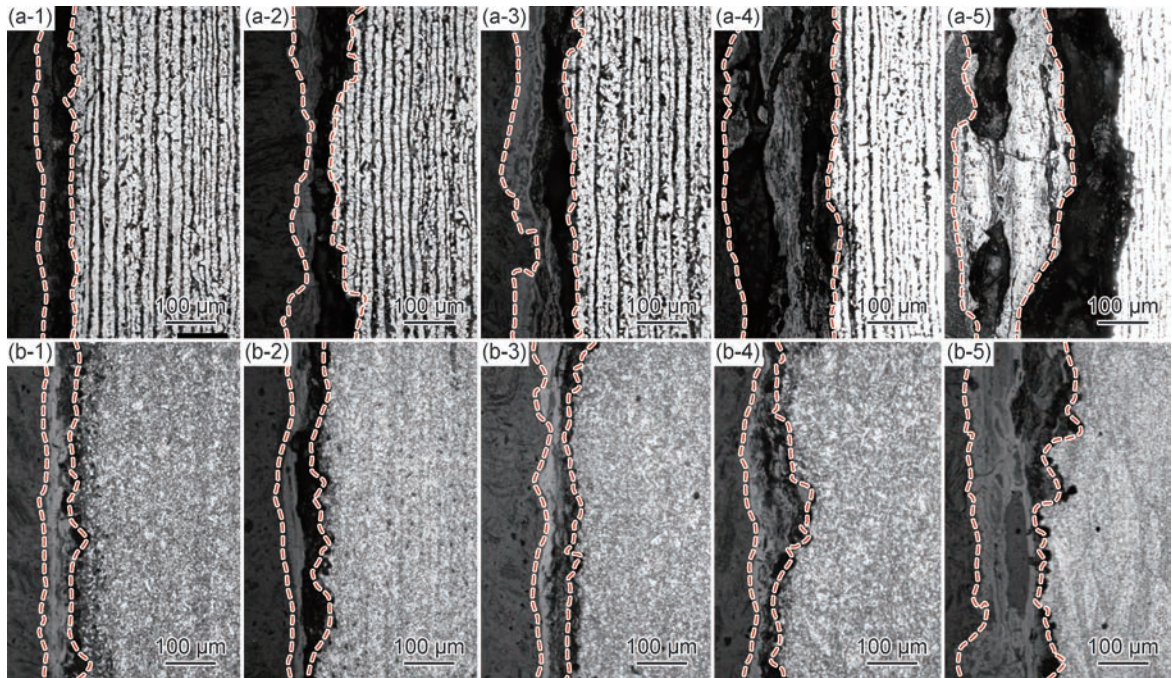


图 8 锈层横截面形貌 (a)Q345;(b)V-N-Cr  
(1)24 h;(2)72 h;(3)168 h;(4)264 h;(5)360 h

Fig. 8 Cross-sectional appearance of rust layer (a)Q345;(b)V-N-Cr  
(1)24 h;(2)72 h;(3)168 h;(4)264 h;(5)360 h

间的延长,锈层厚度增加,锈层逐渐演化为双层结构。Q345 钢锈层靠近基体一侧呈现疏松多孔的结构,致密度较差,容易降低锈层与基体之间的结合力,造成锈层脱落,在腐蚀后期有大量的锈蚀产物从基体脱离,不能很好地起到阻挡腐蚀介质进一步侵蚀基体。锈层与基体之间有缝隙是由于在干燥过程中腐蚀产物脱水所致。图 9 为采用电子探针检测的 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢在不同腐蚀时间下 Cr 元素在腐蚀锈层截面上的分布规律图。由图 9 可知,Cr 元素在锈层中有富集现象,Cr 的添加能阻碍腐蚀介质离子向基体扩散的通道,形成致密的腐蚀产物层,导致腐蚀失重速率降低。Cr 还能加快腐蚀产物的转化,提高钝化膜的稳定性,保护钢基体免遭深层腐蚀,增强 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢的抗点蚀诱发能力。基于这些发现,认为 V-N-Cr 实验钢的耐腐蚀性能相比 Q345 钢得到了较大的提高,基体表面覆盖了更致密紧凑兼具保护性强的锈层。

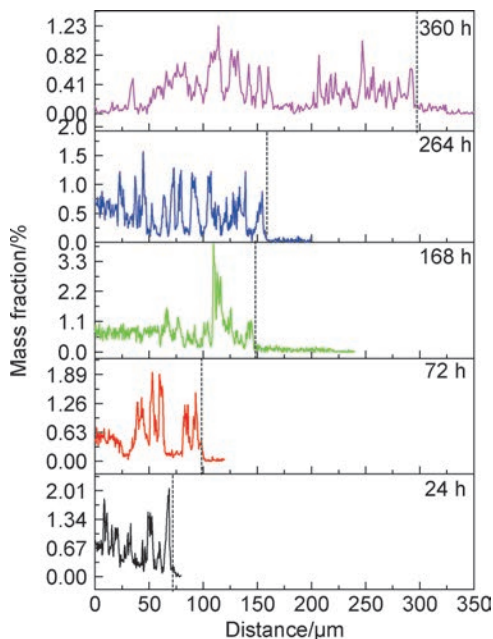


图 9 不同腐蚀周期 Cr 元素在 V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢锈层上的分布

Fig. 9 Distribution of Cr element in the rust layer of V-N-Cr microalloyed Q690 weathering steel with different corrosion cycles

### 3 结论

(1)V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢组织主要是由多边形铁素体、针状铁素体、板条贝氏体以及少量的 M/A 岛组成。其屈服强度为 695 MPa,抗拉强度为

815 MPa,屈强比为 0.85,伸长率为 18%,在  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  下冲击韧性超过了 200 J。晶粒内存在取向差介于  $2^{\circ}\sim 15^{\circ}$  的亚晶界以及取向差大于  $15^{\circ}$  的高角度晶界,通过大小角度晶界共同作用,有效阻碍了裂纹扩展,使 V-N-Cr 微合金化耐候钢具备了优异的冲击韧性。

(2)V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢在周期浸润腐蚀环境下表面会出现黄褐色锈层,腐蚀失重速率变化分为三个阶段,包括加速腐蚀、腐蚀减缓和腐蚀平缓阶段。腐蚀 360 h 后的平均腐蚀失重速率为  $0.96\text{ g}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ 。腐蚀产物主要包含  $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。V-N-Cr 微合金化 Q690 耐候钢的腐蚀产物致密度高,能有效阻碍腐蚀液的渗入,提高耐腐蚀性能。

### 参考文献

- [1] 吴红艳,沈开照,查春和,等. 耐候钢形变奥氏体的连续冷却转变行为[J]. 机械工程材料,2007,31(5):72-78.  
WU H Y, SHEN K Z, ZHA C H, et al. The continuous cooling austenite transition of the weathering steel deformation[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2007, 31(5): 72-78.
- [2] 于全成,王振尧,汪川. 表面沉积 NaCl 和  $\text{NaHSO}_3$  的低合金钢和碳钢在干湿交替条件下的腐蚀行为[J]. 金属学报,2010,46(9): 1133-1140.  
YU Q C, WANG Z Y, WANG C. Corrosion behaviors of low alloy steel and carbon steel deposited with NaCl and  $\text{NaHSO}_3$  under dry/humid alternative condition[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(9): 1133-1140.
- [3] WANG J, WANG Z Y, KE W. Corrosion behaviour of weathering steel in diluted Qinghai salt lake water in a laboratory accelerated test that involved cyclic wet/dry conditions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 124: 952-958.
- [4] KAMIMURA T, HARA S, MIYUKI H, et al. Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments[J]. Corros Sci 2006, 48: 2799-2812.
- [5] 张杰,蔡庆伍,武会宾,等. E690 海洋平台用钢力学性能和海洋大气腐蚀行为[J]. 北京科技大学学报,2012,34(6):657-665.  
ZHANG J, CAI Q W, WU H B, et al. Mechanical properties and marine atmosphere corrosion behavior of E690 ocean platform steel [J]. Journal of University of Science Technology Beijing, 2012, 34(6): 657-665.
- [6] DAI N W, ZHANG J X, CHEN Q M, et al. Effect of the direct current electric field on the initial corrosion of steel in simulated industrial atmospheric environment[J]. Corrosion Science, 2015, 99: 295-303.
- [7] FUENTE D L, DÍAZ I, SIMANCAS J, et al. Long-term atmospheric corrosion of mild steel [J]. Corrosion Science, 2011, 53: 604-617.
- [8] HAO L, ZHANG S X, DONG J H, et al. A study of the evolution of rust on Mo-Cu-bearing fire-resistant steel submitted to simulated atmospheric corrosion[J]. Corrosion Science, 2012, 54: 244-250.

- [9] NADY H, EL-RABIEI M M, SAMY M. Corrosion behavior and electrochemical properties of carbon steel, commercial pure titanium, copper and copper-aluminum-nickel alloy in 3.5% sodium chloride containing sulfide ions[J]. Egypt J Petrol 2017, 26(1): 79-94.
- [10] ASIFUL H S, HOSSAM H, MUNEER B, et al. Microstructure characterization and corrosion resistance behavior of new cobalt-free maraging steel produced through ESR techniques[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2017, 26(4): 1589-1597.
- [11] CORVO F, MINOTAS J, DELGADO J, et al. Changes in atmospheric corrosion rate caused by chloride ions depending on rain regime[J]. Corrosion Science, 2005, 47: 883-892.
- [12] WANG X N, ZHANG S H, ZHOU J, et al. Effect of heat input on microstructure and properties of hybrid fiber laser-arc weld joints of the 800 MPa hot-rolled Nb-Ti-Mo microalloyed steels[J]. Opt Lasers Eng, 2017, 91: 86-96.
- [13] 陆匠心, 王国栋. 一种 Nb-Ti 微合金钢微合金碳氮化物析出行为的研究[J]. 钢铁, 2005, 40(9): 69-72.
- LU J X, WANG G D. Study on the performance of carbonitride precipitation in Nb-Ti microalloyed steels[J]. Iron & Steel, 2005, 40(9): 69-72.
- [14] 陆匠心. 700 MPa 级高强度微合金钢生产技术研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2007.
- LU J X. Research on production technology of 700 MPa high strength microalloyed steel[D]. Shenyang: Northeastern University, 2007.
- [15] 温永红, 唐荻, 武会宾, 等. F40 级船板低温韧性机理[J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(7): 724.
- WEN Y H, TANG D, WU H B, et al. Low-temperature toughness characteristics of F40 hull structure steel [J]. Journal of University of Science Technology Beijing, 2008, 30(7): 724.
- [16] EVANS U R, TAYLOR C A J. Mechanism of atmospheric rusting[J]. Corrosion Science, 1972, 12(3): 227-246.
- [17] MAZANCOVÁ E, MAZANEC K. Physical metallurgy characteristics of the M/A constituent formation in granular bainite [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 64(1/3): 287-292.
- 
- 基金项目:** 国家 863 课题-海洋平台用高锰高强度中厚板及钛/钢复合板研究与生产技术开发(2015AA03501)
- 收稿日期:** 2019-09-18; **修订日期:** 2020-05-28
- 通讯作者:** 杜林秀(1962—), 男, 教授, 研究方向为材料成形过程组织性能控制、低成本高性能钢材产品开发等, 联系地址: 辽宁省沈阳市和平区文化路 3 巷 11 号东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室(110819), E-mail: dulx@ral.neu.edu.cn

(本文责编: 宗希宽)