

# 高强耐候钢 Q450NQR1 腐蚀规律和机制

尹雨群<sup>1</sup>, 赵晋斌<sup>1</sup>, 程学群<sup>2</sup>, 李晓刚<sup>2</sup>

1. 南京钢铁股份有限公司研究院, 南京 210035
2. 北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083

**摘要** 通过采用周浸腐蚀试验方法研究了 Q450NQR1 高强耐候钢和 Q345 钢在浓度为 0.01mol/L 的亚硫酸氢钠溶液中, 经过 6, 24, 48, 72 和 96h 周浸腐蚀试验后的耐腐蚀性能, 并测试了不同周浸腐蚀时间后试样的腐蚀电位和腐蚀电流密度。研究发现, Q450NQR1 钢腐蚀速率随试验时间延长而下降, 其表面的锈蚀产物膜在周浸腐蚀试验 48h 后基本达到稳定。Q450NQR1 钢在浸泡各个周期内相对 Q345 钢均有更好的耐腐蚀性。电化学极化实验证实 Q450NQR1 钢的腐蚀电流 48h 后趋于稳定, 而 Q345B 48h 后腐蚀电流密度略有增大, 这与周浸腐蚀试验结果是一致的。微观腐蚀形貌及 EDS 分析认为这是由于 Q450NQR1 钢中添加的 Cu 和 Cr 元素参与了腐蚀成膜, 并促使腐蚀产物膜整齐致密。XRD 分析结果表明, Q450NQR1 钢随时间延长, 腐蚀产物中的  $\alpha$ -FeOOH 含量不断增加, 在 48h 后含量基本稳定, 大量  $\alpha$ -FeOOH 促使了锈层更加致密稳定, 从而提高了 Q450NQR1 试样的耐腐蚀能力。

**关键词** 耐候钢; 腐蚀; 铁路用钢

**中图分类号** TQ174.2\*2

**文献标识码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.16.006

## Corrosion Rules and Mechanism of High Strength Steel of Q450NQR1

YIN Yuqun<sup>1</sup>, ZHAO Jinbin<sup>1</sup>, CHENG Xuequn<sup>2</sup>, LI Xiaogang<sup>2</sup>

1. *Research Institute of Nanjing Iron and Steel Company, Nanjing 210035, China*
2. *Corrosion and Protection Center, Beijing Science and Technology University, Beijing 100083, China*

**Abstract** According to the requirement of Ministry of Railways of China, the strength of steel plate used for railway truck is improved to 450 MPa. Many Chinese steel companies developed their own Q450NQR1, which is a kind of high strength weathering steel containing Cu, Cr, Ni and other alloying elements. For most products, the mechanical properties are excellent; however their atmospheric corrosion resistance is not that good in practical applications, because specialist on corrosion has seldom participated in the developing process of Q450NQR1. The accelerated corrosion properties of high strength weathering steel Q450NQR1 are studied and compared with mild carbon steel Q345B by means of the periodical immersion cyclic corrosion test. The corrosion potential and corrosion current density are analyzed by electrochemical technology. The results show that under the testing conditions, the weight losses and average corrosion rates for steel Q450NQR1 are remarkably lower than that for steel Q345B. The corrosion product formed on steel Q450NQR1 is more stable than that on steel Q345B, and it reached at stable condition after 48 hours. The same conclusions are drawn by the electrochemical polarization test and open potential measured. The EDS and XRD results suggest that Cu and Cr are able to improve the stability of corrosion product formed on steel Q450NQR1, and with the increasing contents of  $\alpha$ -FeOOH, which provides a better and stable protection from further corrosion of the substrate, the corrosion resistance of steel Q450NQR1 is improved.

**Keywords** weathering steel; corrosion; railway steel

收稿日期: 2012-04-28; 修回日期: 2012-05-15

作者简介: 尹雨群, 高级工程师, 研究方向为管线钢研发, 电子信箱: yinyuqun@njsteel.com.cn; 程学群 (通信作者), 副教授, 研究方向为耐蚀钢腐蚀机制研究, 电子信箱: chengxuequn@ustb.edu.cn

## 0 引言

近年来中国铁路建设已进入高速发展期,2010年中国的铁路建设用钢已超过2200万t,预计2010—2012年,新线投产达到2.6万km。随着国家对铁路货车提速的要求的不断落实,国内主要火车机车和车辆制造厂,在新型货车的制造方面投入巨大,对新型耐候钢的需求很大。以前中国铁路车辆用钢主要是16Mn,09CuPCrNi,随着列车向高速、重载和长寿命方向发展,这些型号的钢材在强度和耐腐蚀等性能上已不能满足需求。Q450NQR1高强度耐候钢具有强度高、耐蚀性好的特点,因此成为Q450NQR1高强耐候钢是现阶段中国铁路货车的主要用钢。近年来,中国各钢铁厂均已开发出自主Q450NQR1产品,孙明慧等<sup>[1]</sup>研究了Q450NQR1高强耐候钢的焊接性,并介绍了其不同焊接方法的焊接材料和焊接工艺参数,以及其不同焊接过程中的技术要求。尹旭方等<sup>[2]</sup>通过选择焊接材料及焊接工艺参数,对新型耐候钢Q450NQR1进行了焊接工艺、焊接接头的显微组织和力学性能等研究。胡辉等<sup>[3]</sup>采用Gleeble-1500D热/力模拟实验机研究了Q450NQR1在热回复过程的高温力学性能。经过攻关中国钢厂生产的Q450NQR1其各项机械性能指标都达到了世界先进水平<sup>[4]</sup>。然而,现有研究很少关注产品的耐蚀机制和规律,根据铁道部的相关要求,对于车辆用耐候钢,除了力学性能和焊接性能以外,耐大气腐蚀性能也是重要性能指标之一。由于中国钢厂腐蚀研究专业人员及腐蚀检测手段缺乏,在钢种成分设计过程大却未考虑耐蚀性,以至于耐腐蚀性均不能满足铁路车辆设计寿命25年的要求<sup>[5-6]</sup>。评价耐候钢耐大气腐蚀性能的试验方法是现场挂片试验,但由于挂片试验周期长,通常采用周浸腐蚀试验进行快速评价。本文采用周浸腐蚀试验和电化学方法对研制的Q450NQR1耐候钢,以及对比钢Q345B进行研究,探讨了两种试样的周浸腐蚀试验规律及腐蚀参数,为优化Q450NQR1的耐腐蚀性能提供科学数据。

## 1 试验方法

试验选用自行制备的Q450NQR1高强耐候钢和Q345B普碳钢为研究试样,并依相关规范进行表面处理烘干备用。周期浸润腐蚀试验依照TB/T 2375—93执行,其中试验时间分别选为6,24,48,72,96h。电化学试验测试溶液为0.01mol/L的亚硫酸氢钠溶液,测试周浸试验不同阶段后的腐蚀电位变化情况和极化曲线并用电子显微镜观察腐蚀形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 周浸腐蚀试验

两种钢样经过不同时间的周浸腐蚀试验后的腐蚀速率测试结果如图1所示。

图1试验结果显示,随着腐蚀试验时间的延长,Q450NQR1高强耐候钢的腐蚀速率在24h试验时间内迅速下降,这是由于浸泡初期试样表面迅速发生腐蚀,腐蚀产生的

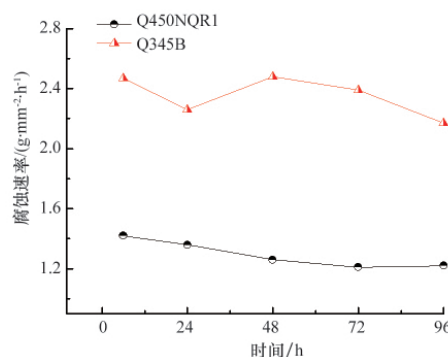


图1 Q450NQR1和Q345B两种试样的周浸腐蚀试验结果  
Fig. 1 Results of periodical immersion cyclic corrosion for steel Q450NQR1 and steel Q345B

锈蚀产物快速覆盖在试样表面阻止了腐蚀介质和基体金属直接接触从而降低了腐蚀速率。随着腐蚀试验时间的延长,48h试验段内腐蚀速率出现增大趋势,这是由于腐蚀介质已经扩散到锈层内部接触到了基体金属导致腐蚀速率增大。腐蚀试验时间进一步延长后锈层增厚对于腐蚀介质的物理屏蔽作用加强导致腐蚀速率下降。

Q345B的腐蚀速率始终呈逐渐下降趋势,这是由于低合金钢在腐蚀性介质中发生腐蚀后,锈蚀产物附着在基体表面一定程度阻止了腐蚀介质和基体直接接触,因此导致腐蚀速率不断减小。

在各个试验时间Q450NQR1腐蚀速率均低于Q345B。浸泡48小时后,Q450NQR1腐蚀速率逐渐趋于平缓,Q345B的腐蚀速率保持下降趋势。文献[7]、[8]认为,这是由于Q450NQR1钢中含有Cu、Cr等增加耐腐蚀性元素,无论在乡村、工业或海洋的大气中,含铜钢都具有较普通碳钢优越的耐蚀性能。Cr能通过促使钢表面形成致密的氧化膜提高耐蚀性,Cr还可以阻止干湿交替过程中干燥时锈层的还原过程,从而保证锈层的稳定性。研究结果表明<sup>[9]</sup>,当Cr与Cu同时加入钢中时,效果更为明显。

### 2.2 腐蚀电位测试

Q450NQR1和Q345B周浸腐蚀不同时间后的腐蚀电位测试结果如图2所示。

图2测试结果表明,随着周浸腐蚀试验时间的延长,两种试样的腐蚀电位均正移,这是由于周浸腐蚀试验后试样的表面附着锈蚀产物,这层锈蚀产物主要以铁的氧化物为主,对于Q450NQR1钢,其氧化物中还含有一定量的Cu和Cr的氧化物,这些氧化物共同促进了试样的腐蚀电位正移。在各个试验时间段内Q450NQR1的腐蚀电位值均比Q345B要正,周浸腐蚀试验48h后Q450NQR1的腐蚀电位趋于稳定,Q345B的腐蚀电位继续呈现上升趋势。这是由于经过一定时间的周浸腐蚀后Q450NQR1的腐蚀产物膜能稳定的附着在基体表面,而附着在Q345B表面上的腐蚀产物膜是相对疏松。在腐蚀试验后清除试样表面腐蚀产物也发现Q345B表面锈层疏

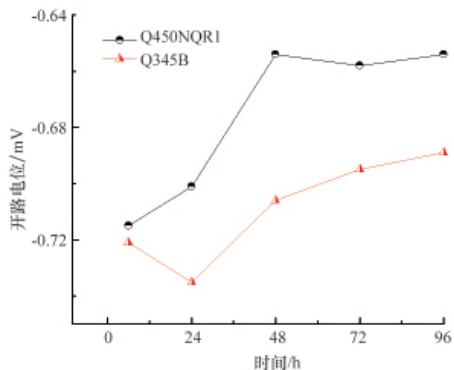


图2 Q450NQR1 和 Q345B 两种试样的周浸腐蚀试验后腐蚀电位测试结果

Fig. 2 Test results of corrosion potentials for steel Q450NQR1 and steel Q345B

松易于去除,而 Q450NQR1 耐候钢表面锈层致密,去除困难。腐蚀电位的测试结果和周浸腐蚀试验是保持一致的。

2.3 极化曲线测试

Q450NQR1 和 Q345B 两种试样在周浸腐蚀不同时间后测试其极化曲线,测试腐蚀电流密度结果如表 1 所示。

表 1 结果表明,对于 Q450NQR1 试样未进行周浸腐蚀试验之前其腐蚀电流密度最大,这是由于试样表面没有足够的锈层阻止腐蚀介质的渗入,所以试样以较快的速率发生腐

表 1 Q450NQR1 和 Q345B 周浸腐蚀不同时间后腐蚀电流密度结果 (单位: mA/cm<sup>2</sup>)

Table 1 Results of corrosion current density for steel Q450NQR1 and steel Q345B (unit: mA/cm<sup>2</sup>)

腐蚀时间/h	0	6	48	96
Q450NQR1	0.304	0.262	0.229	0.226
Q345B	0.312	0.282	0.286	0.281

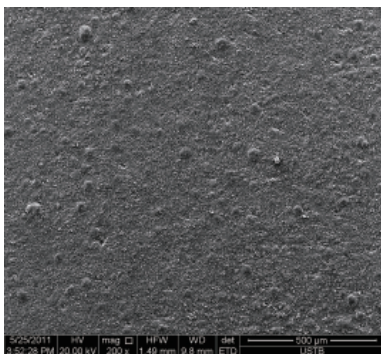
蚀。6h 后的腐蚀电流密度显著下降,48h 后腐蚀电流密度基本稳定。这是由于随着腐蚀进行试样表面的锈蚀产物阻止了腐蚀介质的渗透。对于 Q345B 试样未进行周浸腐蚀试验之前其腐蚀电流速率最大,随着腐蚀试验时间的延长,腐蚀电流密度呈现逐渐减小趋势;48h 后腐蚀电流密度略有增大,这是由于腐蚀产生的锈层是疏松堆积在试样表面,腐蚀介质容易渗透到基体表面从而加速腐蚀。

腐蚀电流密度测试结果与周浸腐蚀试验结果一致。

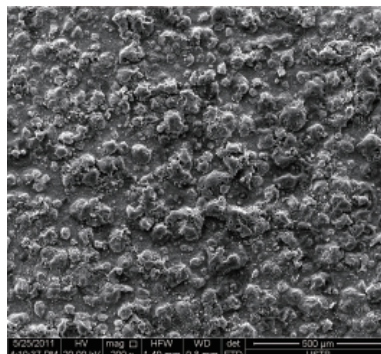
2.4 腐蚀产物形貌观察及成分分析

图 3 给出了 Q450NQR1 和 Q345B 两种试样周浸腐蚀试验 72h 后的腐蚀形貌。

图 3 腐蚀形貌微观照片显示,Q450NQR1 表面的腐蚀产物膜非常平整致密,而 Q345B 表面的腐蚀产物膜明显疏松地附着在基体表面,致密的氧化膜更有利于阻止腐蚀介质向基体金属的扩散。



(a) Q450NQR1



(b) Q345B

图 3 两种试样的周浸腐蚀试验 72h 后的腐蚀形貌

Fig. 3 Morphology after immersion cyclic corrosion

采用电子能谱仪 EDS 对两种试样表面腐蚀产物膜的主要元素进行成分分析,结果显示 Q450NQR1 表面的腐蚀产物中含有 2.07wt% 的 Cu 和 2.01wt% 的 Cr 元素,这表明 Q450NQR1 耐候钢中的 Cu 和 Cr 元素参与了腐蚀产物膜的形成过程,而且是促使腐蚀产物膜致密的重要合金元素。

采用 X-射线衍射 XRD 对周浸不同时间后试样进行腐蚀产物分析,衍射峰的相对强度表明 Q345B 钢在周浸腐蚀不同时间的腐蚀产物中含有 α-FeOOH 和 γ-FeOOH 两种物相,且两者的比例几乎相同。Q450NQR1 钢在周浸腐蚀不同时间的腐蚀产物分析结果如表 2 所示。

表 2 Q450NQR1 周浸腐蚀不同时间后腐蚀产物 XRD 定量分析 (wt%)

Table 2 Quantitative analysis of corrosion product by XRD for steel Q450NQR1 (wt%)

腐蚀时间/h	6	48	96
α-FeOOH	78	89	91
γ-FeOOH	6	2	1
其他	16	9	7

X-射线衍射测试结果表明,Q345B 试样经周浸腐蚀试验

不同时间后且表面的锈层成分相对稳定,研究认为  $\gamma$ -FeOOH 不能形成致密的氧化膜。Q450NQR1 试样经周浸腐蚀试验不同时间后其表面锈层中的  $\alpha$ -FeOOH 和  $\gamma$ -FeOOH 物相的比例不断变化,其中  $\alpha$ -FeOOH 所含比例不断增加,48h 后其含量基本稳定,大量的  $\alpha$ -FeOOH 促使了锈层更加致密稳定,从而提高了 Q450NQR1 试样的耐腐蚀能力。

### 3 结论

本文通过周浸腐蚀试验、电化学极化技术、EDS 和 XRD 等手段,分析了 Q450NQR1 钢在耐腐蚀规律及机制,得出结论如下。

(1) 周浸腐蚀试验结果表明,随着周浸腐蚀时间的延长, Q450NQR1 耐候钢和 Q345B 的腐蚀速率逐渐地减小, Q450NQR1 的腐蚀速率在 48h 后趋于稳定。

(2) 腐蚀电位和腐蚀电流的连续测试结果表明,随着周浸腐蚀时间的延长, Q450NQR1 耐候钢和 Q345B 的耐腐蚀能力有增大的趋势,其中 Q450NQR1 的耐腐蚀性在 48h 后趋于稳定。

(3) 微观显微照片显示在 Q450NQR1 表面形成的腐蚀产物膜比 Q345B 上形成的更稳定致密,EDS 结果证实 Cu 和 Cr 元素是促使腐蚀产物膜致密的重要合金元素, XRD 测试表明 Q450NQR1 生成的腐蚀产物膜中含有大量稳定的  $\alpha$ -FeOOH。

#### 参考文献 (References)

- [1] 孙明慧, 梁文武. Q450NQR1 高强耐候钢的焊接 [J]. 金属锻焊技术, 2010, 39(7): 162-164.  
Sun Minghui, Liang Wenwu. *Casting Forging Welding*, 2010, 39(7): 162-

164.

- [2] 尹旭方, 许鸿吉, 赵雯雯. 铁路货车用高强度耐候钢 Q450NQR1 焊接工艺[J]. 大连交通大学学报, 2009, 30(5): 44-47.  
Yin Xufang, Xu Hongji, Zhao Wenwen. *Journal of Dalian Jiaotong University*, 2009, 30(5): 44-47.
- [3] 胡辉, 董志华, 陈登福, 等. 热回复过程高强耐候钢 Q450NQR1 的高温力学性能[J]. 特殊钢, 2011, 32(6): 47-49.  
Hu Hui, Dong Zhihua, Chen Dengfu, et al. *Special Steel*, 2011, 32(6): 47-49.
- [4] 杨松柏. 铁道车辆用耐候钢耐腐蚀性能评价方法 [J]. 铁道车辆, 2001, 39(5): 9-11.  
Yang Songbai. *Rolling Stock*, 2001, 39(5): 9-11.
- [5] 钱余海, 李自刚. 加速腐蚀环境下高强耐候钢 Q450NQR1 的耐蚀性能研究[J]. 宝钢技术, 2007, 29(2): 5-8.  
Qian Yuhai, Li Zigang. *Baosteel Technology*, 2007, 29(2): 5-8.
- [6] 文小明. 铁道货车用 Q450NQR1 高强钢的研制开发[C]//第 4 届中国金属学会青年学术年会论文集. 北京: 中国金属学会, 2008: 152-156.  
Wen Xiaoming. Development of high strength steel Q450NQR1 used for railway truck [C]//The 4th Conference of the Chinese Society for Metals. Beijing: Chinese Society for Metals, 2008: 152-156.
- [7] 刘丽宏, 齐慧滨, 卢燕平, 等. 耐大气腐蚀钢的研究概况 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(2): 86-89.  
Liu Lihong, Qi Huibin, Lu Yanping, et al. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2003, 15(2): 86-89.
- [8] Yamashita M, Nagano H, Misawa T, et al. Structure of protective rust layers form edonweath-ering steels by long-term exposure in the industrial atmospheres of Japan and North America [J]. *ISIJ International*, 1998, 38(3): 285-290.
- [9] Melchers R E. A new interpretation of the corrosion loss processes for weathering steels in ma-rine atmospheres[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(12): 3446-3454.

(责任编辑 朱宇)

· 学术动态 ·

## “第四届全国恶臭污染测试与控制技术研讨会”征稿

2012 年 10 月在山东省淄博市召开“第四届全国恶臭污染测试与控制技术研讨会”,会议由国家环境保护恶臭污染控制重点实验室主办。

征文范围:(1) 恶臭污染防治策略、行业标准的制定方法及环境管理支撑技术;(2) 恶臭分析测试技术进展及其在恶臭监测领域的应用;(3) 恶臭污染控制实用技术、成套设备及工程案例;(4) 恶臭污染的评估、应急预案与风险管理;(5) 恶臭与其他学科的交叉融合。

论文截稿日期:2012 年 9 月 10 日。

电子信箱:odorcf4@126.com。

会议网站:<http://www.chinaodor.com/xinwen.asp?id=185>。