

含 Nb 微合金化钢腐蚀规律研究与分析

窦为学^{1,2}, 国栋³, 冯捷³, 朱苗勇¹, 王晓丽⁴

(1. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 敬业钢铁有限公司炼钢厂, 河北 平山 040500; 3. 河北科技大学材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050018; 4. 包头钢铁职业技术学院教务处, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 为了研究含 Nb 微合金化高速重轨钢的腐蚀性能, 在某厂生产的重轨钢 U75V (Cr 含量为 0.45%) 的基础上, 以不同 Nb 含量的试验重轨钢为研究对象, 采用恒电位测量法, 利用 CorrView 软件对极化曲线进行拟合, 对试验钢电化学腐蚀规律进行分析, 探究造成高速铁路重轨钢腐蚀的主要原因。研究表明: Nb 的加入使氧化层更加致密, 有利于钢耐蚀性的提高, 含 Nb 0.028% 的 2-Nb 试验钢的耐蚀性最好, 适量的 Nb 能提高基体的自腐蚀电位并能使氧化层更致密, 从而提高钢的耐蚀性; 含 Nb 0.028% 的 2-Nb 试验钢的自腐蚀电流密度均低于其他三种试验钢, 说明其耐蚀性能最好; 对不同腐蚀时间氧化层的物相分析表明, 添加合金元素 Nb 有利于 α -FeOOH 的快速形成和含量的增加, Nb 加入量为 0.028% 的试验钢的 α -FeOOH/ γ -FeOOH 值比其他三种钢高, 表明其耐腐蚀性能相对更好。因此, 本研究为重轨钢的成分优化和新钢种的设计提供理论依据。

关键词: 高速重轨钢; Nb 微合金化; 腐蚀速率; 电化学

中图分类号: TF76, TG142.1

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)03-0131-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.03.023

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Study on Electrochemical Corrosion of Nb Microalloy Steel

Dou Weixue^{1,2}, Guo Dong³, Feng Jie³, Zhu Miaoyong¹, Wang Xiaoli⁴

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, Liaoning, China; 2. Steel Mill, Jingye Iron and Steel Co., Ltd., Pingshan 040500, Hebei, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China; 4. Department of Academic Affairs, Baotou Iron & Steel Vocational Technical College, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

Abstract: In order to study corrosion properties of Nb microalloying high speed rail steel, heavy rail U75V steel (Cr 0.45%) with different Nb content had been investigated. The main causes of corrosion of high speed rail steel are explored by fitting curve analysis using CorrView electrochemical software based on constant potential measurement. The results show that the addition of Nb produces much more compact oxide layer, which is conducive to improvement of steel corrosion resistance. Nb can improve self-corrosion potential of steel substrate and can make oxide layer more dense. Corrosion current density of test steel containing 0.028% Nb is lower than the other test steel. Phase analysis of rust layer with different corrosion time shows that adding Nb is conducive to fast formation and quantity of α -FeOOH. α -FeOOH/ γ -FeOOH ratio of test steel containing 0.028% Nb is higher than that of the other three kinds of steel. Therefore, this study provides a theoretical basis for composition optimization of high speed rail steel.

Key words: high speed rail steel, Nb microalloying, corrosion rate, electrochemical

收稿日期: 2018-09-18

基金项目: 国家自然科学基金(51474085, 51774108)资助。

作者简介: 窦为学(1973—), 男, 汉族, 河北唐山人, 博士研究生, 高级工程师, 主要研究方向: 转炉炼钢及精炼新工艺高品质钢夹杂物的研究, E-mail: douweixue2006@126.com; 通讯作者: 冯捷(1963—), 男, 蒙古族, 河北承德人, 工学博士, 副教授, 主要研究方向: 高品质钢夹杂物行为及耐腐蚀性能的研究, E-mail: hbgyfj@163.com。

0 引言

重轨钢在我国已经有多年的生产历史,主要集中在攀钢、鞍钢、包钢、武钢等四大钢厂^[1-2]。国内重轨钢的生产普遍采用“铁水预处理→转炉→LF 炉外精炼→真空脱气→连铸”工艺进行生产^[2],在各工艺环节中采用相关控制技术,如在重轨钢中添加合金元素,改善钢轨性能,提高钢轨耐磨性及耐腐蚀性能。攀钢通过添加 V 研制开发了 PD3、PD4 等合金重轨钢;包钢通过添加 V、Cr、RE 研制开发了 U75V、U76CrRE、BNbRE 等合金重轨钢。结果^[3-4]表明,添加了合金元素的重轨钢,其耐磨性能、耐腐蚀性能和使用寿命均比普通钢轨有所提高。而国外主要是向重轨钢中添加铬、钼等合金元素。德国在重轨钢生产时主要添加了 Cr、V 等合金元素;英国在重轨钢生产时主要添加了 Cr、Mn 等合金元素。通过添加这些合金元素,可以提高重轨钢的强度和塑性。因此,随着现代铁路高速、重载运输的发展,对重轨钢的质量和性能提出了更高、更苛刻的要求^[5-8]。重轨钢的主要发展趋势是高强度、高韧性和高纯净化,钢轨良好的

抗疲劳性能和焊接性能是高速铁路用钢轨的基本特征^[9-11]。为了探究造成高速铁路重轨钢腐蚀的主要原因,笔者在某厂生产的重轨钢 U75V 的基础上,向其添加不同 Nb 含量的微合金化元素,以不同 Nb 含量的试验重轨钢为研究对象,采用恒电位测量法,利用 CorrView 软件对极化曲线进行拟合,对试验钢电化学腐蚀规律进行研究分析,并采取相应的措施来改善重轨的耐腐蚀性能,对提高现代铁路高速重轨钢的使用寿命具有一定的意义。

1 含 Nb 重轨钢电化学腐蚀试验过程

本研究是在对含 Cr 重轨钢组织及性能影响研究的基础上,进行 U75V 重轨钢添加微合金化元素 Nb 的试验,试验中固定 Cr 的加入量为 0.45%,试验用钢中添加 Nb 的含量控制在 0.015%~0.060%,即在 U75V 重轨钢(Cr 含量为 0.45%,不含 Nb,钢号为 0-Nb)的基础上,以不同 Nb 含量微合金化重轨试验钢为研究对象(Nb 含量分别设定为 0.015%、0.030%、0.045%,钢号依次记为 1-Nb、2-Nb、3-Nb)。

实际冶炼试验钢的化学成分见表 1。

表 1 不同 Nb 含量的试验重轨钢实际化学成分(质量分数)
Table1 Chemical compositions of test steels with different Nb contents(mass fraction) %

编号	C	Si	Mn	S	V	Cr	Nb	RE
0-Nb	0.75	0.62	0.904	0.008	0.056	0.46	0	0.02
1-Nb	0.77	0.58	0.924	0.008	0.056	0.45	0.014	0.02
2-Nb	0.78	0.58	0.881	0.005	0.059	0.48	0.028	0.02
3-Nb	0.75	0.54	0.904	0.006	0.058	0.46	0.044	0.02

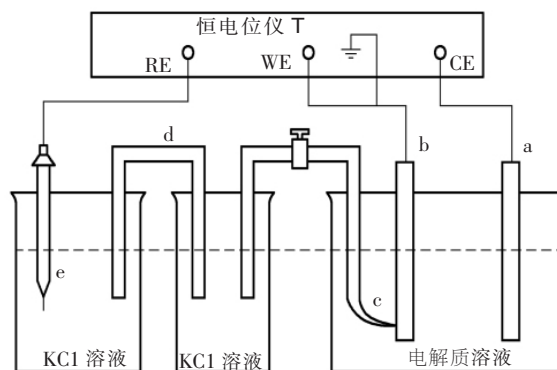
通过电化学腐蚀的方法,研究了上述 4 种钢在 0.01 mol/L 的 NaHSO_3 溶液中浸泡后的腐蚀行为,为重轨钢的成分优化和新钢种的设计提供试验及理论依据。

采用无水乙醇、丙酮进行清洗对打磨好的电化学试样(尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm)进行清洗,利用锡焊把铜丝焊接到电化学试样表面,镶嵌试样使用的材料是环氧树脂,在 24 h 后,对已经自凝好的试样再次打磨、抛光。试验时必须再次对试样进行超声波清洗。

电化学试验采用三电极系统,把处理好的试样作为工作电极,铂片作为对电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,如图 1 所示。

在试验中使用电化学仪测定其极化曲线和交流阻抗谱,阻抗数据控制和处理软件分别为 ZPlot 和

Zview,极化曲线数据控制和处理软件分别为 Corware 和 Corrview。



RE 为参比电极接触电, WE 为工作电极接触电, CE 为对电极接触电, a 为对电极(铂片), b 为工作电极(试样), c 为鲁金毛细管, d 为盐桥, e 为参比电极

图 1 电化学试验装置示意

Fig.1 Electrochemical experiment device

2 含Nb重轨试验钢电化学规律分析

用恒电位法测量含Nb试验钢带氧化层电化学试样在0.01 mol/L NaHSO₃腐蚀液中腐蚀72、120、240、360、480 h的极化曲线,如图2所示。

图2是本次试验条件下,4种含Nb试验钢在整个腐蚀周期内的极化曲线。可以看出,4种含Nb试验钢的极化曲线大体向上方移动。0-Nb试

验钢在240 h时腐蚀电流密度最小,360 h时腐蚀电位最高,480 h时极化曲线下降,腐蚀电位下降,腐蚀电流密度变大;1-Nb试验钢的极化曲线到腐蚀后期腐蚀电位更正,腐蚀电流密度更小;2-Nb试验钢的极化曲线在360 h时腐蚀电流密度最小,腐蚀电位最高,480 h腐蚀电流密度变大;3-Nb试验钢的极化曲线在240 h腐蚀电流密度最小,腐蚀电位最正。

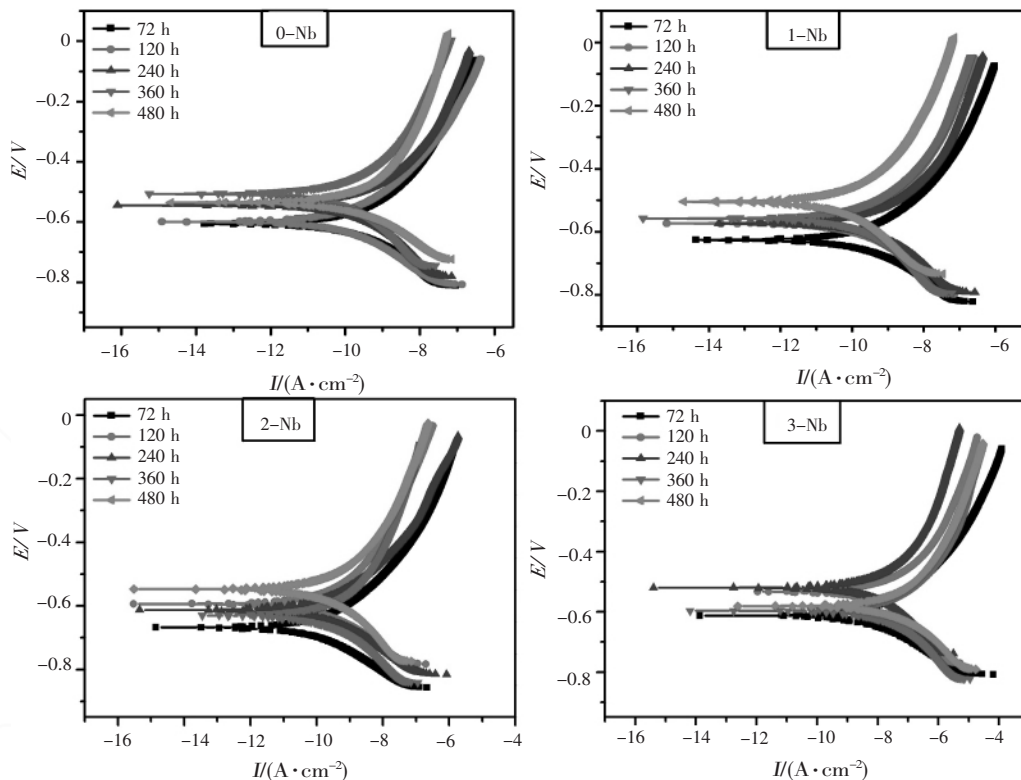


图2 含Nb试验钢的极化曲线
Fig.2 Polarization curve of Nb microalloy steel

相关文献^[12-14]指出,随着腐蚀周期的延长,氧化层加厚,到腐蚀后期会有氧化层脱落,电流击穿氧化层,基体进一步进行电化学腐蚀,故到试验后期,腐蚀电位有所下降。由此可知,0-Nb试验钢在480 h腐蚀电位下降,腐蚀电流密度增加是由于电流击穿氧化层导致的;2-Nb试验钢在480 h腐蚀电位增加,腐蚀电流密度变大,说明电流并没有完全击穿氧化层即其氧化层较0-Nb的氧化层致密。综上所述,Nb的加入使氧化层更加致密,有利于钢耐蚀性的提高,且在本次试验条件下,Nb含量为0.028%的试验钢耐蚀性最好。

图3是利用Tafel拟合方法,利用CorrView软

件对图2的极化曲线进行拟合而得到的自腐蚀电流密度 I_{corr} 和自腐蚀电位 E_{corr} 随腐蚀时间增加的变化规律。

由图3可见,2-Nb试验钢的自腐蚀电流密度要低于其他三种试验钢,在腐蚀后期即480 h电流击穿氧化层腐蚀电流密度明显升高;0-Nb、3-Nb试验钢的自腐蚀电流密度在整个腐蚀周期内呈波动上升的趋势,且0-Nb试验钢的自腐蚀电流密度要高于其他三种试验钢;1-Nb试验钢的自腐蚀电流密度随腐蚀周期上下波动。2-Nb试验钢的自腐蚀电流密度低于其他三种试验钢,说明Nb含量0.028%的试验钢耐蚀性能最好。可见,适量的Nb能提高基体

的自腐蚀电位并能使氧化层更致密,从而提高钢的耐蚀性。

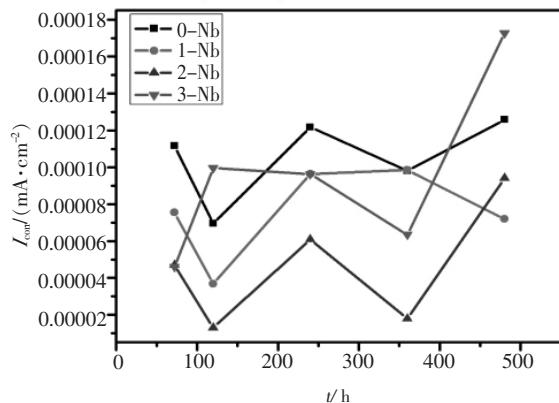


图3 含Nb试验钢的自腐蚀电流密度随腐蚀周期的变化
Fig.3 Corrosion current density of Nb microalloy steel varies with corrosion period

3 含Nb重轨试验钢氧化层相组成分析

图4为4种含Nb试验钢在腐蚀480h时外氧化层的XRD图谱,表2是含Nb试验钢腐蚀产物 α -FeOOH/ γ -FeOOH值随腐蚀时间变化情况。

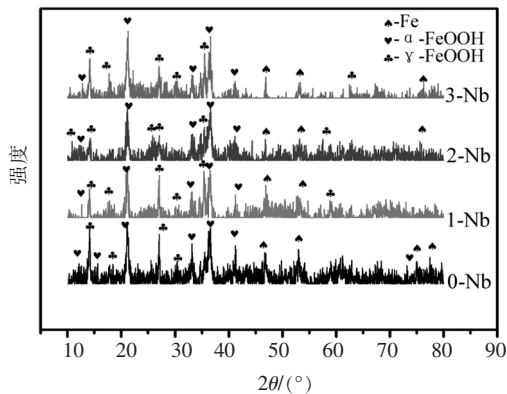


图4 含Nb试验钢腐蚀480h氧化层相XRD图谱
Fig.4 XRD of 480 h corrosion oxide layer on Nb microalloy steel

由图4和表2可以看出,4种含Nb试验钢的氧化层物相组成均以 γ -FeOOH和 α -FeOOH为主。随

着腐蚀时间的延长,4种含Nb试验钢中 α -FeOOH/ γ -FeOOH的比值在逐渐升高。在360h后,含Nb超过0.028%的试验钢 α -FeOOH/ γ -FeOOH值又略有下降,这与其电化学规律相符,表明在腐蚀后期,电流击穿氧化层使保护层略有变化。整体来看,含Nb 0.028%试验钢的 α -FeOOH/ γ -FeOOH值比其他三种钢高,表明其耐腐蚀性能相对更好。

表2 含Nb试验钢腐蚀产物 α -FeOOH/ γ -FeOOH值(α/γ^*)随腐蚀时间变化情况
Table 2 Variation of α -FeOOH/ γ -FeOOH value (α/γ^*) with corrosion time in Nb test steel

编号	α/γ^*			
	120 h	240 h	360 h	480 h
0-Nb	0.066	0.084	0.136	0.134
1-Nb	0.076	0.084	0.147	0.148
2-Nb	0.087	0.102	0.156	0.164
3-Nb	0.073	0.086	0.141	0.134

由此得出:在本试验条件下,添加合金元素Nb有利于 α -FeOOH的快速形成和含量的增加,且铌氧化物在基体表面形成,一定程度上提高了试验重轨钢的耐腐蚀性能,增加了氧化层,阻止侵蚀性介质穿透的能力。

4 结论

1) 适量的Nb能提高基体的自腐蚀电位并能使氧化层更致密,Nb元素有利于 α -FeOOH的快速形成和含量的增加,有利于钢耐蚀性的提高。在本次试验条件下,Nb含量为0.028%的试验钢耐蚀性最好。

2) 含Nb试验钢的氧化层物相组成均以 γ -FeOOH和 α -FeOOH为主含,随着腐蚀时间的延长,4种含Nb试验钢中 α -FeOOH/ γ -FeOOH的比值在逐渐升高。当Nb含量为0.028%试验钢的 α -FeOOH/ γ -FeOOH值比其他三种钢高,自腐蚀电流密度均低于其他三种试验钢,耐腐蚀性能最佳。

致谢

感谢内蒙古包头钢铁职业技术学院教务处王晓丽教授的大力支持。

参考文献

- [1] Wang Yuchang, Zhang Jiaquan. Key technologies of cleanliness and homogeneity control for high-speed heavy rail steel [J]. China Metallurgy, 2015, 25(4): 7-11.
(王玉昌, 张家泉. 高速重轨钢洁净度与均质性控制关键技术究 [J]. 中国冶金, 2015, 25(4): 7-11.)
- [2] Bai Guojun, Bai Chunying, Wang Ying. Technical study on quality control of continuous casting billets for high-speed heavy rail

- steels [J]. *Science & Technology of Baotou Steel*, 2015, 41(2): 20–23.
(白国君, 白春英, 王莹. 高速重轨钢连铸坯质量控制技术研究 [J]. 包钢科技, 2015, 41(2): 20–23.)
- [3] Zhang Xuwei, Zhang Lifeng, Yang Wen, *et al.* Thermodynamics and dynamics of MnS inclusions precipitation during solidification process in heavy rail steels [J]. *Iron & Steel*, 2016, 51(9): 30–39.
(张学伟, 张立峰, 杨文, 等. 重轨钢中 MnS 析出热力学和动力学分析 [J]. 钢铁, 2016, 51(9): 30–39.)
- [4] Ge Ying, Bi Junzhao, An Junjie, *et al.* Microstructure and high temperature mechanical properties of U71Mn heavy rail steel [J]. *Foundry Technology*, 2018, 39(8): 1670–1672.
(葛影, 毕俊召, 安俊杰, 等. U71Mn 重轨钢组织与高温力学性能研究 [J]. 铸造技术, 2018, 39(8): 1670–1672.)
- [5] Su Hao, Chen Lin, Guo Feixiang, *et al.* Fatigue life analysis of U75V heavy rail steel [J]. *Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology*, 2017, 36(4): 347–350.
(宿皓, 陈林, 郭飞翔, 等. U75V 重轨钢的疲劳寿命分析 [J]. 内蒙古科技大学学报, 2017, 36(4): 347–350.)
- [6] Zhang Xuwei, Zhang Lifeng, Yang Wen, *et al.* Three-dimensional morphology of non-metallic inclusions and the source analysis of wrapped non-inclusion particles [J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(11): 1–10.
(张学伟, 张立峰, 杨文, 等. 非金属夹杂物三维形貌及其包裹的非夹杂物颗粒来源分析 [J]. 冶金分析, 2016, 36(11): 1–10.)
- [7] Zhu Jun, Yang Jichun. Optimization of dynamic soft pressing process for continuous casting heavy rail [J]. *Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology*, 2017, 36(4): 342–346.
(朱君, 杨吉春. 包钢 5# 铸机重轨钢连铸动态轻压下工艺优化研究 [J]. 内蒙古科技大学学报, 2017, 36(4): 342–346.)
- [8] Zhao Liang. Polarization curve and mechanical properties of FV520(B) steel at different aging temperatures [J]. *Heat Treatment Technology and Equipment*, 2015, 36(2): 35–38.
(赵亮. FV520(B) 钢不同时效温度的极化曲线和力学性能 [J]. 热处理技术与装备, 2015, 36(2): 35–38.)
- [9] Wang Bo, Li Zhutie, Zhan Dongping, *et al.* Electrochemical and phase characterization of rust layer on high nitrogen weathering steel [J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(4): 11–15.
(王博, 李铸铁, 战东平, 等. 高氮耐候钢锈层的电化学与物相表征 [J]. 冶金分析, 2018, 38(4): 11–15.)
- [10] Wang Xiaoli, Song Bo, An Shengli, *et al.* Corrosion behaviors of RE heavy rail in simulated industrial atmosphere [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2014, 36(S1): 72–76.
(王晓丽, 宋波, 安胜利, 等. RE 重轨钢在模拟工业大气环境下的腐蚀行为 [J]. 北京科技大学报, 2014, 36(S1): 72–76.)
- [11] Chen Xinyan, Chen Daming, Chen Xu, *et al.* Corrosion characteristics and mechanism of weathering steel Q345 in tropical marine atmosphere [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2018, 30(2): 150–156.
(陈新彦, 陈大明, 陈旭, 等. 热带海洋大气环境中耐候钢腐蚀特征与机理的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30(2): 150–156.)
- [12] Kou Jie, Fu Yu. Effects of AC stray current density on corrosion behavior of X80 pipeline steel [J]. *Corrosion & Protection*, 2018, 39(2): 124–128.
(寇杰, 付禹. 交流杂散电流密度对 X80 管线钢腐蚀行为的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(2): 124–128.)
- [13] Wang Xiaoli, Song Bo, An Shengli, *et al.* Corrosion behavior of Nb heavy rail in simulated industrial atmosphere [J]. *Hot Working Technology*, 2014, 43(4): 1–4.
(王晓丽, 宋波, 安胜利, 等. 含 Nb 重轨钢在模拟工业大气环境下的腐蚀行为 [J]. 工业加热, 2014, 43(4): 1–4.)
- [14] Dou Weixue, Guo Dong, Feng Jie, *et al.* Microstructure and performance analysis of Nb microalloy steel [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(1): 148–152.
(窦为学, 国栋, 冯捷, 等. 含 Nb 微合金化钢组织及性能分析 [J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(1): 148–152.)

编辑 杨冬梅