

复合粉体对球墨铸铁耐盐雾腐蚀性能的影响

朱永海, 艾秀兰, 杨 军, 陈美玲

(大连交通大学材料科学与工程学院, 辽宁大连 116028)

摘要: 研究了在球墨铸铁中添加0.1%复合粉体对其耐盐雾腐蚀性能的影响。结果表明: 添加0.10%复合粉体时, 石墨球大小分布均匀且圆整度提高, 珠光体含量降低; 在盐雾试验中形成较为致密的腐蚀产物膜, 能够阻碍Cl⁻和O²⁻以及杂质浸入锈层进一步对金属基体进行腐蚀, 增强球墨铸铁在盐雾气氛下的耐蚀性; 添加0.1%复合粉体球墨铸铁的自腐蚀电流降低, 腐蚀电位由-0.789 V提高到-0.622 V。

关键词: 球墨铸铁; 盐雾腐蚀; 极化曲线

球墨铸铁因为拥有较好的伸长率、抗拉性能、耐磨性、耐腐蚀性能以及成本低等特点, 成为仅次于灰铸铁且被广泛应用在众多领域的铸铁材料^[1]。例如, 在我国风力发电的铸件材质均为球墨铸铁, 如轮毂、轮轴、行星支架等部位, 风力发电机组大多在沿海以及北方沙漠等多风地带, 其环境及气候条件极其恶劣, 面临着海水、潮汐、盐雾等自然环境的影响, 常年在几十米甚至几百米的高空以及高风速、高温差、高寒(-40~-20 ℃)等环境下工作。由于工作环境恶劣, 加上安装以及维修困难, 故对铸件的力学性能、耐蚀性能的要求较高, 以保证关键部位20年左右不维修更换^[2]。

如果铸件因为其温度、气候等原因发生损坏, 将造成巨大损失。为了满足国内外风电行业快速发展需要以及风电装备的要求, 必须对球墨铸铁的耐腐蚀性能进行深入研究。

本研究以未添加和添加0.1%复合粉体的球墨铸铁为研究对象, 观察和分析腐蚀前后球墨铸铁的组织变化; 通过盐雾腐蚀试验、EDS、扫描电镜以及电化学试验初步探讨添加0.1%复合粉体对球墨铸铁耐腐蚀性能的影响。

1 试验材料与方法

复合粉体制备的主要方法是: 将粉体按照一定的比例混合后放入球磨罐中, 在球磨罐中按照一定的比例放入不同直径的钢珠, 将球磨罐放入行星式球磨机中进行研磨, 转速为240 r/min, 采用正反转的方式进行球磨, 该球磨机最大特点是当转盘转动时, 球磨罐在绕转盘轴公转的同时又围绕自身轴心转动, 在研磨过程中能够产生高强度的碰撞、剪切及摩擦, 能够获得粒度小且均匀的粉体。

试验材料为QT400-18L, 利用小型中频感应炉熔炼, 温度为1 540 ℃左右, 保温5~10 min后, 第一次铁液进行正常的球化孕育处理; 第二次铁液倒入小型保温作用的中频感应炉内, 加入质量分数为0.10%复合粉体, 保温2 min后, 再进行正常的球化和孕育处理。试验用的球墨铸铁经过冶炼后的原铁液化学成分要求如表1所示。据标准GB/T 10125—2012/ISO 922: 2006进行盐雾腐蚀试验, 试验条件如表2所示。

电化学腐蚀试样尺寸为10 mm × 10 mm × 3 mm, 采用铜导线连接, 非工作面采用环氧树脂密封。试验前依次使用600目、1 200目、2 000目砂纸打磨试样表面至光亮, 抛光后用脱脂棉蘸取酒精擦拭干净, 放入干燥皿中备用。试验仪器为普林斯顿

作者简介:

朱永海(1995-), 男, 硕士生, 研究方向为球墨铸铁的耐大气腐蚀。E-mail: 895326623@qq.com

通讯作者:

杨 军, 男, 副教授。E-mail: 340075976@qq.com

中图分类号: TG143.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)01-0023-06

收稿日期:

2019-06-28 收到初稿,
2019-09-02 收到修订稿。

PARSTAT2273电化学工作站, 试验溶液为去离子水配置的3.5%的NaCl溶液, 采用三电极体系, 球墨铸铁为工作电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 极化曲线扫描范围为-1.2~-0.2 V, 扫描速度为1 mV/s。

2 试验结果与分析

2.1 石墨形态

添加和未添加复合粉体球墨铸铁石墨形态如图1所示。从图中可以看出, 未添加复合粉体样品石墨球大小不一且分布不均匀, 圆整度也较差, 出现了部分蠕状石墨, 经金相软件分析得到球化率仅为79.40%, 球化级别为4级, 石墨大小为6级。添加0.1%复合粉体中石墨球的大小均匀且分布密集, 石墨球圆整度较高, 球化率达到86.38%, 球化级别为3级, 石墨大小为7级。由于复合粉体的添加, 对石墨球的细化起到了一定的作用。

2.2 基体组织

添加和未添加复合粉体球墨铸铁基体组织如图

2所示。球墨铸铁试样均以铁素体基体为主, 含有部分珠光体。无添加复合粉体球墨铸铁中珠光体含量为20.84%, 当复合粉体添加量为0.1%时, 珠光体含量为14.16%。添加复合粉体能够明显细化铁素体晶粒, 尤其是石墨球周围的初析奥氏体区域的晶粒尺寸改变十分显著, 碎小的晶粒连接形成近似网状结构的组织^[3]。在铸铁中, 单一相的铸铁比多相组合的铸铁更为耐蚀, 在球墨铸铁中珠光体含量较多, 其腐蚀速率就比较快, 因为层片状的珠光体可与其他杂质元素之间存在电势差, 形成微电池, 进一步导致腐蚀发生。

2.3 腐蚀速率

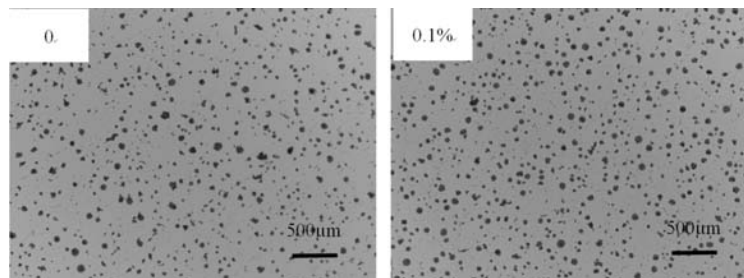
由图3可知, 两种球墨铸铁试样的腐蚀速率均先增大后减小, 最后腐蚀速率趋于平缓, 没有复合粉体试

表1 QT400-18L化学成分要求
Table 1 Chemical composition requirements of QT400-18L

w _B /%					
C	Si	Mn	P	S	Fe
3.56~3.68	2.19~2.40	0.148~0.150	0.030~0.032	0.010~0.012	余量

表2 中性盐雾试验条件
Table 2 Neutral salt spray test conditions

温度 /°C	平均沉降率 (80 cm ² 水平面积) / (mL · h ⁻¹)	氯化钠溶液浓度 (收集溶液) / (g · L ⁻¹)	pH值 (收集溶液)	饱和温度 /°C
35 ± 2	1.5 ± 0.5	50 ± 5	6.5~7.2	48

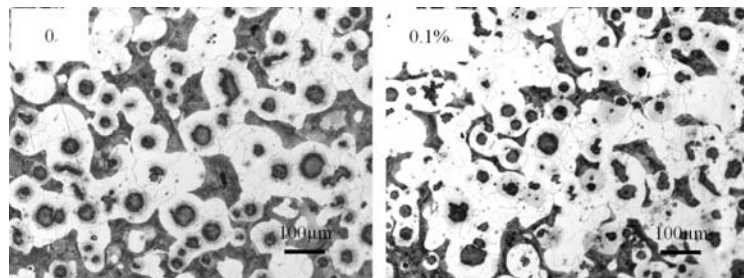


(a) 无添加

(b) 添加0.1%

图1 添加和未添加复合粉体QT400-18L的石墨形态和分布

Fig. 1 Shape and distribution of graphite in QT400-18L with and without composite powder



(a) 无添加

(b) 添加0.1%

图2 添加和未添加复合粉体QT400-18L的基体组织

Fig. 2 Matrix structure of QT400-18L with and without composite powder

样的腐蚀速率明显大于添加0.1%复合粉体试样。两种试样在第6小时腐蚀速率最大，当复合粉体添加量为0时，最大腐蚀速率为 $9.7077 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ；复合粉体添加量为0.1%时，最大腐蚀速率为 $7.1805 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，腐蚀速率下降了26.8%。在腐蚀初期（3~6 h），腐蚀液容易渗入石墨球与基体之间进行腐蚀，以及在杂质、缺陷处聚集发生腐蚀，球墨铸铁表面的氧化膜不断被破坏溶解，暴露出更多的基体。在球墨铸铁中，石墨电极电位最高为0.37 V，铁素体的电极电位最低为-0.44 V，渗碳体的电极电位介于两者之间^[4]，易形成电位差发生电化学腐蚀。而暴露出的基体形成众多的微电池，加快了球墨铸铁的腐蚀。

在腐蚀后期，球墨铸铁表面的氧化膜完全被破坏后，在表面产生大量的腐蚀产物，腐蚀液及氧气需要渗入腐蚀产物进一步对基体进行腐蚀，腐蚀产物阻碍了腐蚀液及氧气的进入，导致腐蚀速率降低；另一方面，基体与腐蚀产物之间的腐蚀与腐蚀初期构成的微电池相比，反应速率较慢，所以随着腐蚀时间的增长，腐蚀速率逐渐降低。

2.4 腐蚀形貌

图4为添加和未添加复合粉体球墨铸铁试样在不同时间段腐蚀形貌。由图可知，在试验初期（3 h），两种试样表面均存在着部分腐蚀产物，主要以水泡状和沙粒状为主。在图4a未添加复合粉体试样中，腐蚀产物面积较大且腐蚀产物较多，部分区域腐蚀发生了沙粒状腐蚀产物富集；而图4b添加复合粉体试样的腐蚀产物颗粒较小，颗粒状腐蚀产物较多，从图中可以看出腐蚀产物开始有富集现象；此时两种试验的腐蚀产物均没有完全覆盖基体，腐蚀产物之间没有相互连接，腐蚀液及氧气很容易就进入腐蚀产物及腐蚀产物基体之间，因此在该阶段的腐蚀速率较快，腐蚀效果较为明显。

经过24 h腐蚀试验后，沙粒状的腐蚀产物不断发展为水泡状，腐蚀产物之间相互连接，布满试样表面，在一定程度上阻碍了腐蚀液及氧气浸入对基体的腐蚀，在此阶段腐蚀速率明显下降；此时图4a试样表面覆盖大量腐蚀产物，但腐蚀产物凹凸不平且存在着大量的孔洞和缝隙，致密性较差，耐腐蚀性能较差；而图4b试样表面仍有部分基体暴露未被腐蚀，生成的腐蚀产物之间缝隙及孔洞较少，致密性比a试样好，因此耐腐蚀性能较好，腐蚀速率较低。

经过120 h腐蚀试验后，在图4a、b试样表面均被腐蚀产物覆盖，此时腐蚀速率逐渐平缓，这是因为腐蚀产物在试样表面不断地生成、累积，即使腐蚀产物之间致密性较差，但是腐蚀产物层厚度不断增加，进一步阻碍了腐蚀液及氧气浸入。从图4a、b两种试样的腐蚀产物

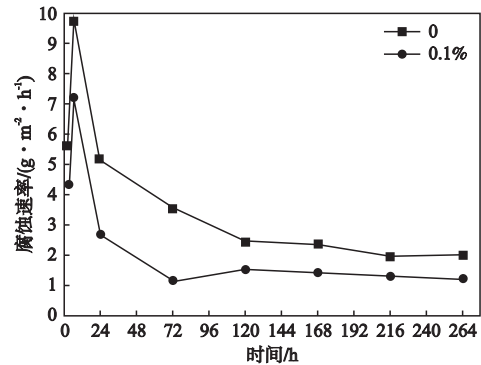


图3 添加和未添加复合粉体QT400-18L在5%NaCl盐雾浓度下的腐蚀速率

Fig. 3 Corrosion rate of QT400-18L with and without composite powder in 5% NaCl salt solution spray concentration

形貌来看，图4a试样腐蚀产物高低不平，孔洞较之前明显减小，致密性明显提高；图4b试样腐蚀产物致密性较好，表面较为平整无明显凹凸现象，能有效阻碍腐蚀液及空气进入腐蚀层进一步对基体进行腐蚀。

经过216 h腐蚀试验后，与之前的腐蚀产物形貌相比出现明显差异，腐蚀产物之间的空隙不断被新的腐蚀产物充满，腐蚀产物更加致密，形成一层致密的保护膜，因此试验后期腐蚀速率逐渐降低趋于平缓；图4a、b两种试样表面腐蚀产物相比，图4a试样腐蚀产物存在着大量裂纹，有部分腐蚀产物脱落，而图4b试样腐蚀产物表面已形成一层致密平整的腐蚀层。

2.5 腐蚀层形貌

图5是添加和未添加复合粉体QT400-18L腐蚀层线扫描元素分布情况。从图5a中，未添加复合粉体试样的整个锈层高低不平，靠近基体处出现细小的裂纹；从线扫描中可以看出，未添加复合粉体试样锈层中O、Cl元素的峰值明显高于添加0.10%复合粉体试样，说明锈层中溶解了更多的氧及氯离子，进一步说明了未添加复合粉体试样锈层致密性较差，大量的氧气及腐蚀溶液容易进入锈层，导致在形成微电池的阴极区域产生很强的去极化作用，基体作为阳极不断地被腐蚀，导致腐蚀加剧，锈层不断地加厚。

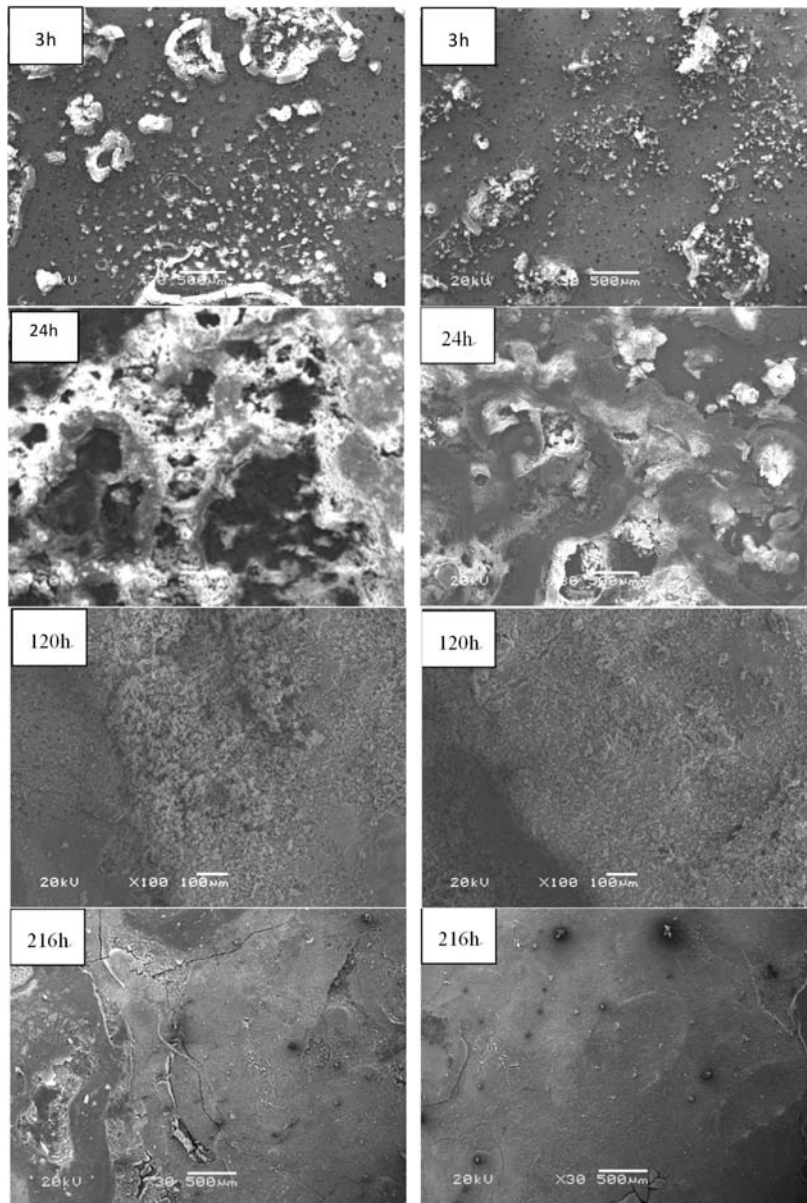
另一方面，当复合粉体添加量为0.1%时，图5b腐蚀层致密性较好且平整，腐蚀层与基体间连接无明显的裂纹。分析认为：添加0.1%复合粉体有助于试样形成致密的腐蚀产物，能够阻止氧气及腐蚀溶液进入锈层腐蚀基体；同时因为复合粉体的加入促进了石墨球化，珠光体组织减少，降低了球墨铸铁石墨与组织的电位差，减少了“原电池”的形成，降低了球墨铸铁的腐蚀速率，提高其耐腐蚀性能。而未添加复合粉体的试样中，锈层中溶解了较多的氧和氯离子，所以未添加复合粉体球墨铸铁腐蚀严重，耐腐蚀性能较差。

2.6 极化曲线

添加和未添加复合粉体的球墨铸铁在3.5% NaCl溶液中的极化曲线如图6所示。在图中两种试样的极化曲线相似，其腐蚀行为相同，两种试样均没有出现明显的自钝化现象，由此推断该试样形成的钝化膜非常薄，直接被击穿。两种试样腐蚀电位出现了明显差异，通过切线法对极化曲线进行拟合，切线交点对应的横坐标值为腐蚀电位，纵坐标值为自腐蚀电流。当粉体加入量为0时，腐蚀电位为-0.789 V，自腐蚀电流为 3.5×10^{-6} A；当粉体加入量为0.1%时，腐蚀电位为-0.682 V，自腐蚀电流为 2.4×10^{-6} A。

在极化曲线中，评价材料耐腐蚀性能标准是看腐蚀电流的大小，自腐蚀电流越小，耐腐蚀性能越好；若材料的自腐蚀电流相差较小时，再去比较腐蚀电位的大小^[5]。添加0.1%复合粉体试样的自腐蚀电流较小，腐蚀电位较大，所以其耐蚀性较好。

在球墨铸铁中添加复合粉体可以提高其热力学稳定性。同时复合粉体中有易钝化的金属，加入球墨铸铁中能促进球墨铸铁的钝化，在氧化性介质中表面能形成牢固致密的氧化膜^[6]，降低了基体和石墨球之间的电位差，使腐蚀电位正向移动，提高了电极电位。



(a) 无添加

(b) 添加0.1%

图4 添加和未添加复合粉体QT400-18L在不同时间段腐蚀形貌

Fig. 4 Corrosion morphology of QT400-18L in different time periods with and without composite powder

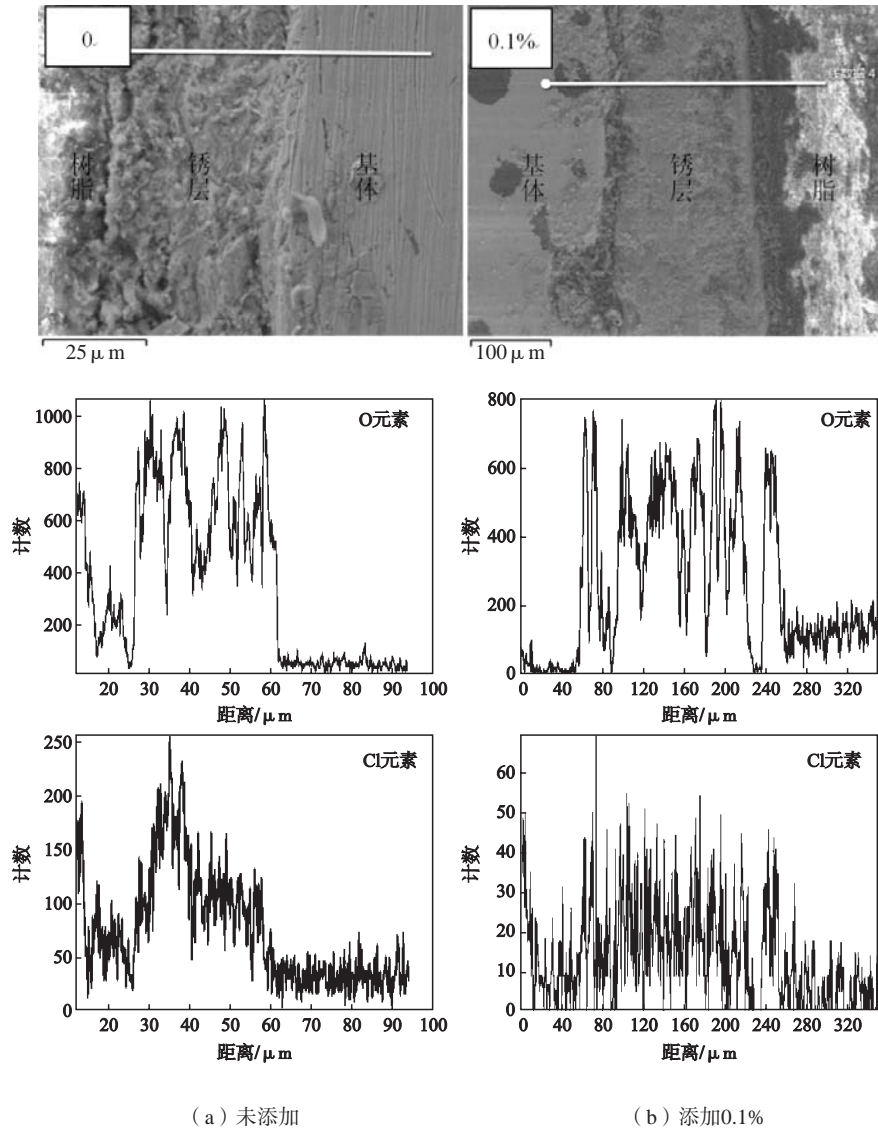


图5 添加和未添加复合粉体QT400-18L的腐蚀层形貌及线扫描O、Cl元素分布
Fig. 5 Corrosion layer morphology of QT400-18L with and without composite powder

3 结论

(1) 添加0.1%复合粉体后, 球墨铸铁组织细化, 珠光体含量减少, 石墨球大小均匀且分布密集, 圆整度明显提高; 球化率由79.40%提高到86.38%。

(2) 添加0.1%复合粉体, 球墨铸铁的耐腐蚀性能明显提高, 腐蚀速率明显降低(最大腐蚀速率由 $9.7077 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 降低到 $7.1805 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), 腐蚀产物的致密性较好, 能够有效阻止Cl和O进入, 提高了球墨铸铁在盐雾气氛下的耐蚀性。

(3) 两种试样的极化曲线相似, 说明腐蚀行为相同, 均没有出现明显的钝化区; 添加0.1%复合粉体球墨铸铁其自腐蚀电流更小, 腐蚀电位明显正向移动, 由 -0.789 V 提高到 -0.682 V , 其耐腐蚀性明显提高。

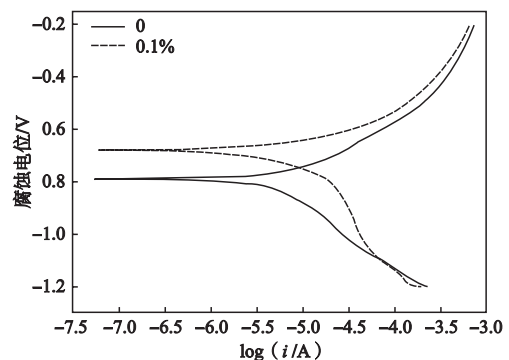


图6 添加和未添加复合粉体球墨铸铁在3.5%NaCl溶液中的极化曲线
Fig. 6 Polarization curves of ductile irons with and without composite powder in 3.5% NaCl solution

参考文献:

- [1] 张之卫. 球墨铸铁生产中石墨漂浮缺陷分析及预防措施 [J]. 金属加工 (热加工), 2011 (11): 63-65.
- [2] 薛强军, 王仲珏, 王智明. 风电装备整机与铸件生产的现状及展望 [J]. 现代铸铁, 2009, 29 (3): 18-22.
- [3] 周裕雄, 曲迎东, 姜珂, 等. 锰对Fe-Mn-Ni合金球墨铸铁微观组织的影响 [J]. 铸造, 2017, 66 (10): 1095-1099.
- [4] 申泽骥, 苏贵桥. 铸铁的电化学腐蚀机理 [J]. 现代铸铁, 2002 (1): 13-16.
- [5] 屠静雯, 孙兰, 刘玉珍, 等. 镍奥氏体铸铁在 H_2SO_4 液中的冲刷腐蚀及电化学腐蚀行为 [J]. 四川大学学报 (工程科学版), 2013, 45 (S1): 168-172.
- [6] 欧家才, 刘钧泉. 铬对铬钢在模拟铜矿浆中耐蚀性的影响 [J]. 铸造, 2010, 59 (11): 1213-1216.

Effect of Composite Powder on Salt Spray Corrosion Resistance of Ductile Iron

ZHU Yong-hai, AI Xiu-lan, YANG Jun, CHEN Mei-ling

(School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, Liaoning, China)

Abstract:

The effect of adding 0.1% composite powder on salt spray corrosion resistance of ductile iron was studied. The results showed that when 0.10% composite powder was added into ductile iron, the size and distribution of graphite balls was uniform and the roundness was also improved, while the pearlite content was decreased. A relatively dense corrosion product film on the surface of ductile iron was formed in the salt spray test, which prevented the further corrosion of the metal matrix by Cl^- and O and impurities immersed in the rust layer, and enhanced the corrosion resistance of ductile iron in the salt spray atmosphere. The self-corrosion current of 0.1% composite powder ductile iron decreased, and the corrosion potential increased from -0.789 V to -0.622 V.

Key words:

ductile iron; salt spray corrosion; polarization curve
