

Cr 系白口铸铁动态相间腐蚀的定量研究 *

张安峰 邢建东

(西安交通大学机械工程学院, 西安 710049)

摘要 用定向凝固技术制备 Cr 系白口铸铁, 用提取相表面富集法制备碳化物试样, 用失重法测定样品的腐蚀失重率, 并通过电化学法探讨 Cr 系白口铸铁在腐蚀介质中的动态相间腐蚀机理. 结果表明: (1) Cr 系白口铸铁动态相间腐蚀失重率达 Cr 系白口铸铁冲刷腐蚀总失重率的 50% 以上, 冲刷腐蚀交互作用失重率接近总失重率的 20%; (2) 碳化物与基体两相之间的腐蚀电位差是产生相间腐蚀的驱动力. 在此过程中, 高电位的碳化物为阴极受到保护, 而低电位的基体为阳极被加速腐蚀, 这是 Cr 系白口铸铁产生相间腐蚀的基本原因; (3) 溶液的电阻效应使离碳化物越近的基体遭受的腐蚀越严重, 也促进相间腐蚀的产生. 相间腐蚀发生后, 在浆料冲刷作用下, 碳化物因暴露在外, 得不到基体的支撑而被折断, 加速了材料的流失, 严重地影响了 Cr 系白口铸铁的使用寿命.

关键词 Cr 系白口铸铁, 相间腐蚀, 冲刷腐蚀, 失重率

中图分类号 TG143.1, TG174.3 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)01-0077-05

A QUANTITATIVE INVESTIGATION ON THE DYNAMIC INTER-PHASE CORROSION OF CHROMIUM WHITE CAST IRONS

ZHANG Anfeng, XING Jiandong

School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

Correspondent: XING Jiandong, professor, Tel: (029)2669431, Fax: (029)2668540,

E-mail: jdxing@xjtu.edu.cn

Manuscript received 2000-06-02, in revised form 2000-09-21

ABSTRACT Chromium white cast irons used for test and carbide samples were prepared by the unidirectional solidifying technology and the extracting method, respectively. The corrosion rate was determined by the weightless method and the inter-phase corrosion mechanism of the cast irons in corrosion medium was studied by the electrochemistry. The results show that the weight loss rate of dynamic inter-phase corrosion is more than 50% weight loss rate of the total erosion-corrosion, and the weight loss rate induced by the erosion-corrosion interaction is about 20% of total weight loss rate. The corrosion potential difference between carbide and matrix is the driving force of the inter-phase corrosion, and in the corrosion process the carbide is protected but the corrosion of matrix is accelerated. The inter-phase corrosion makes most part of carbide exploded and to be out of matrix. Thus under the erosion effect of slurry medium, carbide will break into pieces, then some part of the matrix will be isolated and peeled off, which accelerate the materials loss and greatly damage the working life of chromium white cast irons.

KEY WORDS chromium white cast iron, inter-phase corrosion, erosion-corrosion, weight loss rate

Cr 系白口铸铁因 Cr 元素的大量加入, 明显地改善了碳化物的类型、形态和分布, 有效地提高了白口铸铁的耐磨性和韧性, 使 Cr 系白口铸铁具有优良的抗磨性能, 它不仅广泛应用于二体、三体磨料磨损工况^[1-4], 而且

也应用于高温及腐蚀磨损工况^[5-8]. 在使用和研究过程中人们发现: 在腐蚀介质中, 尤其在强酸性介质中, Cr 系白口铸铁发生严重晶间腐蚀(低倍观察)^[9], 若进行高倍(1500 倍左右)观察时就会发现 Cr 系白口铸铁中共晶组织首先遭受腐蚀, 实质上是共晶碳化物与其相邻基体两相之间发生的相间腐蚀. 相间腐蚀的发生, 对材料的耐磨性十分有害, 它使基体对碳化物的支撑作用大幅度下降, 甚至完全丧失. 碳化物裸露在外, 在浆料冲刷腐蚀交互作用

* 西安交通大学科学研究基金资助项目

收到初稿日期: 2000-06-02, 收到修改稿日期: 2000-09-21

作者简介: 张安峰, 男, 1956 年生, 副教授, 博士

下,碳化物会整块发生破碎或折断,从而导致其使用寿命大幅度下降.对Cr系白口铸铁动态相间腐蚀问题,未见系统的研究报道.因此,定量研究Cr系白口铸铁动态相间腐蚀及其机理,无疑具有非常重要的现实意义.为此,本文作者选择了三种典型的含Cr白口铸铁成分,应用定向凝固技术,采用提取相表面富集法^[10],将碳化物从基体中分离出来,然后配制相同的基体合金.用失重法分别测定Cr系白口铸铁及其组织中碳化物和基体各自的冲刷腐蚀失重率,探讨Cr系白口铸铁发生动态相间腐蚀的起因及其机理.寻求改善和减轻Cr系白口铸铁动态相间腐蚀的途径,为提高Cr系白口铸铁在冲刷腐蚀工况中的使用寿命提供可靠的理论依据.

1 实验方法

1.1 实验合金成分及其组织

设计了三种典型含Cr白口铸铁,其碳含量相同,Cr含量不同.一种为低Cr(记作3Cr合金)白口铸铁,3Cr合金基体Cr含量仅为2.02%(本文中提及的Cr含量均为质量分数).另外两种为高Cr(分别记作15Cr和24Cr合金)白口铸铁,其中15Cr合金基体的Cr含量为9.38%,小于n/8规律的临界Cr含量(11.7%)^[11];24Cr合金基体的Cr含量为14.50%,大于临界Cr含量,目的是研究不同含Cr基体对合金相间腐蚀的影响.实验合金的化学成分同文献[12].

本工作应用定向凝固技术(凝固速度为20 mm/h,保温1440℃),使碳化物定向生长、组织粗大,便于采用提取相表面富集法制备碳化物试样.为了对三种不同Cr含量的合金进行比较,找出相间腐蚀的内在规律,三种合金均处理成以马氏体为基体的白口铸铁,经线切割成直径为14 mm长为14 mm的白口铸铁试样,并制备金相试样和实验用冲刷腐蚀试样.在Lettz-TAS图像分析仪上测定碳化物面积分数,用X射线衍射分析基体和碳化物相组成物,用电子探针测定碳化物和基体的化学成分.测试结果见文献[12]中的表2—4.

1.2 碳化物与基体试样的制备

用提取相表面富集法制备碳化物试样的步骤^[13]如下:(1)将直径为8 mm长为10 mm的试样用金相镶嵌粉镶好,其中一面打磨并抛光;(2)将试样基体溶解到一定深度,把残留在试样磨面的碳化物用5%氢氟酸和乙醇用超声波反复清洗干净并干燥;(3)在真空条件下,将深腐蚀试样浸入绝缘密封胶中密封,放置24 h,再经80℃,60 h烘干,让溶剂蒸发,使绝缘密封胶固化;(4)将灌有绝缘密封胶的表面磨平;使碳化物磨面暴露在外.在试样的另一端焊上导电电极,并用密封胶密封好.依据Cr系白口铸铁基体化学成分配制基体合金,经1000℃,2 h炉冷退火,加工成直径为14 mm长为14 mm冲刷腐蚀试样,经热处理获得和实验合金基体相同的组织.

1.3 实验装置及其实验条件

测试Cr系白口铸铁动态相间腐蚀是在西安交通大学与济南试金集团共同研制的液固两相流冲刷腐蚀实验机上进行.该机主要由5大系统组成:液固两相流冲刷腐蚀摩擦学系统、机械传动系统、电化学测试系统、加热冷却温控系统和试样装夹系统.电化学测试系统的三电极中,试样电极由铜柱、弹簧、导线、铜套和碳刷引出;参比电极由6个均布的Luggin毛细管盐桥引出;辅助电极由6个均布的铂电极引出.试样盘一次可装4个平行试样,试样镶嵌在聚四氟乙烯圆盘的边缘上,并可测试试样的电化学反应,将三电极接到PS-168型电化学微机控制测试系统和计算机上,实现对试样动态电化学的自动测试、采集和处理.用失重法测定Cr系白口铸铁动态相间腐蚀失重率的实验条件如下:实验温度为28℃,冲蚀时间为1.5 h,浆料为4.58% H_2SO_4 +15%75目石英砂,冲蚀角度为0°,相对线速度为5 m/s,主轴转速为530 r/min,pH值为1.5,溶剂为蒸馏水.

1.4 动态相间腐蚀计算方法

测试Cr系白口铸铁动态相间腐蚀失重率时,首先测定Cr系白口铸铁总的冲刷腐蚀失重率,再分别测定碳化物和基体各自的冲刷腐蚀交互作用失重率,然后定量计算出Cr系白口铸铁动态相间腐蚀失重率.Cr系白口铸铁动态相间腐蚀的计算公式如下

$$W_t = W_e + W_c + \Delta W_{e-c} + \Delta W^{k-m} \quad (1)$$

$$W_t^k = W_e^k + W_c^k + \Delta W_{e-c}^k \quad (2)$$

$$W_t^m = W_e^m + W_c^m + \Delta W_{e-c}^m \quad (3)$$

式中, W_t, W_t^k 和 W_t^m 分别为白口铸铁、碳化物和基体的冲刷腐蚀总失重率; W_e, W_e^k 和 W_e^m 分别为白口铸铁、碳化物和基体的纯冲刷失重率; W_c, W_c^k 和 W_c^m 分别为白口铸铁、碳化物和基体的纯腐蚀失重率; $\Delta W_{e-c}, \Delta W_{e-c}^k$ 和 ΔW_{e-c}^m 分别为白口铸铁、碳化物和基体的冲刷腐蚀交互作用失重率; ΔW^{k-m} 为白口铸铁动态相间腐蚀失重率.用失重法和电化学法测定 $W_t, W_t^k, W_t^m, W_e, W_e^k, W_e^m, W_c$ 和 W_c^m ,然后计算出 $W_e, W_c, \Delta W_{e-c}^k, \Delta W_{e-c}^m$ 和 ΔW_{e-c} ,再将结果代入式(1)中,求出 ΔW^{k-m} .

$$W_e = A_k W_e^k + A_m W_e^m \quad (4)$$

$$W_c = A_k W_c^k + A_m W_c^m \quad (5)$$

$$\Delta W_{e-c} = A_k \Delta W_{e-c}^k + A_m \Delta W_{e-c}^m \quad (6)$$

式中, A_k 和 A_m 分别为碳化物和基体的面积分数(%), $A_k + A_m = 1$.

1.5 W_t, W_e 和 W_c 的测试方法

用失重法分别测定白口铸铁、基体以及碳化物试样的冲刷腐蚀总失重率 W_t 、纯冲刷失重率 W_e 和纯腐蚀失重率 W_c ，实验周期为 3 h，其中 W_t 和 W_e 的测定均在 4.58% H_2SO_4 +15%75 目石英砂的浆料中进行。且纯冲刷失重率 W_e 是在恒电流阴极保护条件下测得，依据实验标定并参照文献 [14] 确定阴极保护电流为 122 mA/cm²，对应电位范围在 -1.0—-1.3 V(us SCE)，纯腐蚀失重率 W_c 的测定是在无磨料的 4.58% H_2SO_4 介质中以旋转失重法获得。

2 实验结果与分析

2.1 Cr 系白口铸铁动态相间腐蚀的定量研究

通过定量研究 Cr 系白口铸铁动态相间腐蚀失重率，进而探讨动态相间腐蚀对 Cr 系白口铸铁组织性能的影响。首先测定基体试样冲刷腐蚀交互作用失重率，失重率的相对误差为 2.60%，实验结果见图 1a。由图可见，在给定实验条件下，随基体 Cr 含量的增加，基体耐冲刷腐蚀性明显提高。基体冲刷腐蚀交互作用 ΔW_{e-c}^m 几乎占基体总冲刷腐蚀失重率 W_t^m 的 50%；基体动态纯腐蚀失重率 W_c^m 占了基体总冲刷腐蚀失重率 W_t^m 的 50% 以上；而纯冲刷失重率 W_e^m 只占 W_t^m 的 3% 左右。说明在该

腐蚀体系中，基体动态纯腐蚀和冲刷腐蚀交互作用是造成材料损伤和破坏的主要原因。其次，测定碳化物试样冲刷腐蚀交互作用失重率，失重率的相对误差为 4.88%。碳化物硬度高、电极电位又高，所以耐磨性和耐蚀性均很高。碳化物冲刷腐蚀交互作用实验结果见图 1b。由图可见，随着碳化物中 Cr 含量的增加，碳化物耐冲刷腐蚀性明显提高。碳化物在冲刷腐蚀条件下，碳化物的纯冲刷失重率 W_e^k 、动态纯腐蚀失重率 W_c^k 和冲刷腐蚀交互作用失重率 ΔW_{e-c}^k 三者几乎各占碳化物冲刷腐蚀总失重率 W_t^k 的 1/3。最后，定量测出三种含 Cr 白口铸铁总的冲刷腐蚀失重率，失重率的相对误差为 2.84%。

依据式 (1—6)，计算出 Cr 系白口铸铁动态相间腐蚀失重率，从而用定量方法反映出动态相间腐蚀对 Cr 系白口铸铁冲刷腐蚀交互作用的影响，实验结果见图 2a，上述各项占总失重率的比率见图 2b。由图 2b 可见，Cr 系白口铸铁动态相间腐蚀失重率 ΔW^{k-m} 占 Cr 系白口铸铁冲刷腐蚀总失重率 W_t 的 50% 以上；冲刷腐蚀交互作用失重率 ΔW_{e-c} 接近 W_t 的 20%；动态纯腐蚀失重率 W_c 占 W_t 的 20% 以上；纯冲刷失重率 W_e 仅占 W_t 的 1.4% 左右。由此可见，在本实验条件下，Cr 系白口铸铁动态相间腐蚀失重率 ΔW^{k-m} 最大，占主导地位；动态纯腐蚀失重率 W_c 次之；冲刷腐蚀交互作用失重率 W_{e-c} 再次之；纯冲刷失重率 W_e 最小。随着基体 Cr 含量的

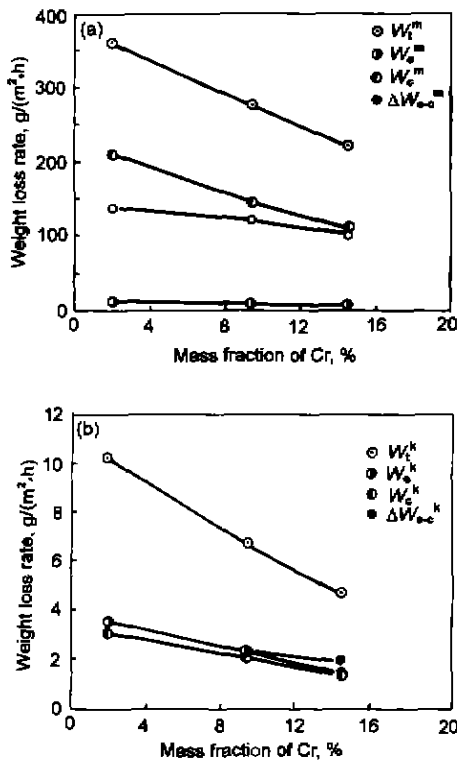


图 1 基体以及碳化物的冲刷腐蚀失重率随基体 Cr 含量的变化

Fig.1 Erosion-corrosion induced the weight loss rates of matrix (a) and carbide (b) for white cast irons with different Cr contents in matrix

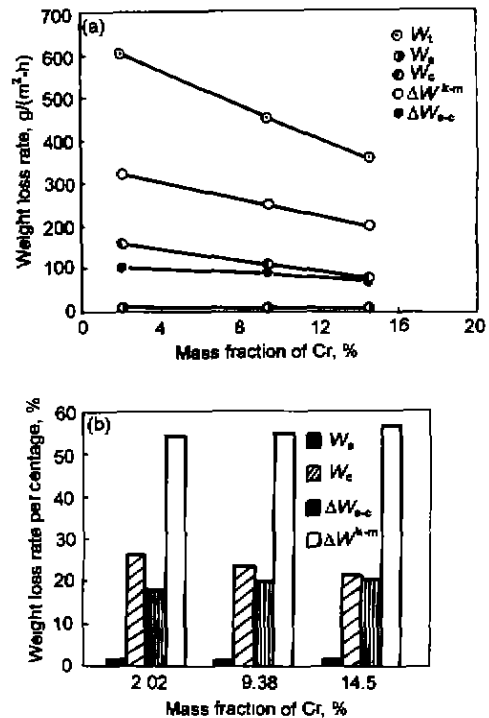


图 2 Cr 系白口铸铁动态腐蚀失重率及其比率随基体 Cr 含量的变化

Fig.2 Dynamic corrosion induced weight loss rates (a) and their percentages (b) vs Cr content in cast iron matrix

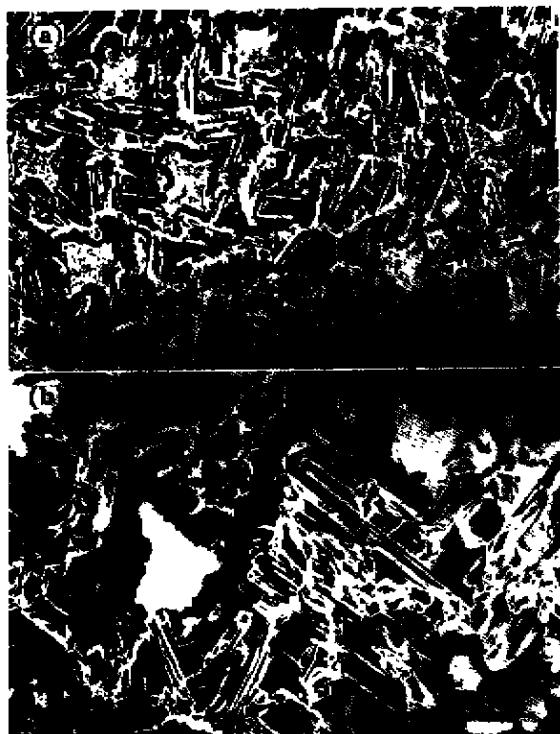


图3 3Cr白口铸铁动态相间腐蚀的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of 3Cr white cast iron after dynamic inter-phase corrosion
(a) 45 min erosion-corrosion
(b) 90 min erosion-corrosion

增加, 动态相间腐蚀失重率 ΔW^{k-m} 显著下降, Cr系白口铸铁总冲刷腐蚀失重率 W_t 也显著下降.

Cr系白口铸铁在液固两相流冲刷腐蚀过程中发生严重的相间腐蚀, 冲刷腐蚀是冲刷和腐蚀联合作用而产生的材料破坏过程, 是一个影响因素较多的非常复杂的电化学与力学协同作用的综合过程. 形成相间腐蚀的主要原因如下: (1) Cr系白口铸铁中的碳化物与基体在腐蚀介质中形成大量微小的腐蚀原电池, 碳化物腐蚀电位较高作为阴极而受到保护, 基体腐蚀电位较低作为阳极而遭受腐蚀. 在两相流冲刷作用下, 不断铲除附着在Cr系白口铸铁表面的腐蚀产物, 使新鲜基体不断暴露在腐蚀介质中, 从而加速了Cr系白口铸铁相间腐蚀的产生. 一旦基体被腐蚀到一定深度, 碳化物失去基体的支撑裸露在外, 在浆料的冲刷作用下, 可能造成碳化物的折断和损伤, 冲刷腐蚀交互作用加速了白口铸铁的损伤和失效. (2) 由于Cr系白口铸铁凝固过程的不平衡结晶, 使得Cr元素在基体中的分布很不均匀; 距碳化物越近基体Cr含量越低, 离碳化物越远基体Cr含量越高^[4]. 基体Cr含量越高, 在腐蚀介质中的腐蚀电位越高, 耐蚀性也越高. 因此, 离碳化物越近基体腐蚀越严重, 这是Cr系白口铸铁产生相间腐

蚀的基本过程和本质所在. (3) 溶液的电阻效应也促进了Cr系白口铸铁相间腐蚀的形成. 上述三个主要因素共同作用, 促成了Cr系白口铸铁相间腐蚀的产生和发展, 最终导致材料失效和使用寿命的下降.

2.2 动态相间腐蚀显微组织形貌分析

图3a为3Cr白口铸铁在冲刷腐蚀过程中的动态相间腐蚀形貌. 从图可见, 经45 min冲刷腐蚀后, 共晶基体被腐蚀掉, 共晶碳化物暴露在外, 残存大量初生基体, 产生了典型的动态相间腐蚀形貌; 经90 min冲刷腐蚀后(图3b), 共晶碳化物周围的基体已全部被腐蚀掉, 残存少量初生基体. 从图中可以清楚地看出, 基体离共晶碳化物越近, 腐蚀失重率越快; 基体离共晶碳化物越远, 腐蚀失重率越慢. 图3b试样的正切面组织形貌如图4所示. 由图可见, 碳化物孤立地暴露在外, 得不到基体的支撑, 在浆料冲刷作用下就有可能被折断. 因此, 由于相间腐蚀的发生, 碳化物失去基体的支撑, 起不到抵抗浆料冲刷的作用, 因而加速了材料的破坏, 使Cr系白口铸铁的耐冲刷腐蚀性大幅度下降. 15Cr和24Cr白口铸铁的动态相间腐蚀形貌与3Cr白口铸铁相似, 所不同的是随着Cr含量的增加, 动态相间腐蚀程度显著减轻, 这与实验所得数据一致.



图4 经90 min冲刷腐蚀碳化物折断后横截面的形貌

Fig.4 Cross-section morphology of broken carbide after 90 min erosion-corrosion

3 结论

(1) 在本实验条件下, Cr系白口铸铁动态相间腐蚀失重率占Cr系白口铸铁冲刷腐蚀总失重率的50%以上; 冲刷腐蚀交互作用失重率接近总失重率的20%; 动态纯腐蚀失重率占总失重率的20%以上; 纯冲刷失重率仅占总失重率的1.4%左右.

(2) Cr系白口铸铁在动态腐蚀介质中, 碳化物与基体两相之间的腐蚀电位差是产生相间腐蚀的驱动力. 在冲刷腐蚀过程中, 高电位的碳化物为阴极受到保护, 而低电位的基体为阳极被加速腐蚀, 这是Cr系白口铸铁产生相间腐蚀的基本原因.

(3) 由于 Cr 系白口铸铁在凝固过程中的不平衡结晶, 使得 Cr 元素在基体中的分布很不均匀, 距碳化物越近的基体 Cr 含量越低, 离碳化物越远的基体 Cr 含量越高. 基体 Cr 含量越高, 在腐蚀介质中的腐蚀电位越高, 则耐蚀性也越高.

(4) 溶液的电阻效应, 使离碳化物越近的基体遭受的腐蚀越严重, 同时也促进了相间腐蚀的产生. 相间腐蚀发生后, 大量碳化物暴露在外, 在浆料冲蚀作用下, 得不到基体支撑的碳化物被折断, 部分基体成孤岛形而剥落, 加速了材料的流失, 严重影响了 Cr 系白口铸铁的使用寿命.

参考文献

- [1] Gahr K H Z, Eldis G T. *Wear*, 1980; 64: 175
- [2] Parent S, Margerier J C. *AFS Trans*, 1972; 80: 393
- [3] Gundlach R B. *AFS Trans*, 1974; 82: 309
- [4] Dupin P, Saverna J, Schissler J M. *AFS Trans*, 1982; 90: 711
- [5] Xing J D, Zhou Q D. *AFS Trans*, 1992; 100: 17
- [6] Wu W Z, Xing J D, Su J Y. *Acta Metall Sin*, 1997; 33: 1075
(武文忠, 邢建东, 苏俊义. *金属学报*, 1997; 33: 1075)
- [7] Pitt C H, Chang Y M. *Corrosion*, 1986; 42: 312
- [8] Bronson A, Nelson J, Kang C. *Wear*, 1992; 154: 387
- [9] Zhou Q D. *Chromium Anti-Wear Cast Iron*. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Publishing House, 1987: 102
(周庆德. 铬系抗磨铸铁. 西安: 西安交通大学出版社, 1987: 102)
- [10] Jiang X X, Wang J Y. *Alloy Phase Electrochemistry*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishing House, 1984: 90
(姜晓霞, 王景蕴. 合金相电化学. 上海: 上海科学技术出版社, 1984: 90)
- [11] Xu J. *Corrosion Metal and Resist Corrosion Metal Material*. Hangzhou: Zhejiang Science and Technology Publishing House, 1981: 129
(徐 坚. 腐蚀金属学及耐腐蚀金属材料. 杭州: 浙江科学技术出版社, 1981: 129)
- [12] Zhang A F, Xing J D, Gao Y M, Su J Y. *Acta Metall Sin*, 2000; 36: 765
(张安峰, 邢建东, 高义民, 苏俊义. *金属学报*, 2000; 36: 765)
- [13] Zhang A F, Xing J D, Gao Y M, Su J Y. *J Xi'an Jiaotong Univ*, 2000; 34(9): 88
(张安峰, 邢建东, 高义民, 苏俊义. *西安交通大学学报*, 2000; 34(9): 88)
- [14] Zheng Y G, Yao Z M, Wei X Y, Ke W. *Wear*, 1995; 186-187: 555