

两种铸铁的耐蚀性比较

潘鹤斌, 孔小东, 苏小红

(海军工程大学, 武汉 43003)

摘要:目的 探究不同基体组织、石墨形态的铸铁在静止模拟海水全浸条件下的腐蚀性能及其机理。方法 采用电化学线性极化曲线, 交流阻抗和全浸挂片试验等方法。结果 灰铸铁的腐蚀速率大于球墨铸铁。结论 球墨铸铁和灰铸铁腐蚀类型均为全面均匀腐蚀, 而且球墨铸铁耐蚀性能好于灰铸铁。

关键词: 铸铁; 氯化钠溶液; 耐蚀性; 均匀腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2014.03.005

中图分类号: TG113.23⁺1 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2014)03-0020-05

Comparison of the Corrosion Resistance of Two Types of Cast Iron

PAN He-bin, KONG Xiao-dong, SU Xiao-hong

(Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

ABSTRACT: Objective To study the corrosion behaviors and mechanisms of cast iron with different graphite morphology and matrix under the condition of total immersion in 3% NaCl solution. **Methods** The polarization curve, EIS and the coupon corrosion tests were used. **Results** The results showed that the corrosion rate of gray cast iron was greater than that of ductile iron. **Conclusion** The gray cast iron and ductile iron both had general uniform corrosion, and the corrosion-resistance property of ductile iron was superior to that of gray cast iron.

KEY WORDS: cast iron; NaCl solution; corrosion resistance; uniform corrosion

铸铁中碳的质量分数高于2%,而硅在1%~3%之间。由于铸铁价廉易得,容易浇注成型,缺口敏感性低,耐磨性和减震性好,对某些介质具有一定耐蚀能力,是在工业上应用广泛的结构材料。新型球墨铸铁以其精良的铸造特性、加工特性和综合机械特性,使其成为各种复杂结构如阀门、泵、管道等

的首选用材^[1]。海水是含盐很高的自然电解质,是自然界中腐蚀性最强的介质之一。铸铁材料在海水中腐蚀的影响因素很多,包括材料本身物理化学性能及微观结构,如石墨形态、基体组织^[2]。外界环境因素如含氧量、温度、流速、pH和海洋生物等^[3-7]。笔者通过试验展现常用灰铸铁和球墨铸铁

收稿日期: 2014-03-24; 修订日期: 2014-04-22

Received: 2014-03-24; Revised: 2014-04-22

作者简介: 潘鹤斌(1989—),男,浙江长兴人,硕士研究生,主要研究方向船用材料腐蚀及防护。

Biography: PAN He-bin (1989—), Male, from Changxing, Zhejiang, Master graduate student, Research focus: corrosion and protection of metallic materials.

在静止模拟海水条件下的腐蚀性能,并在此基础上对其腐蚀机理进行了分析,为铸铁材料在海水环境下选材和应用提供理论与实践依据。

1 试验

1.1 材料

试验材料选用普通灰铸铁和某新型球墨铸铁,其主要成分、基体组织与石墨形态见表1。

表1 试验用材料成分组织

Table 1 Material composition and organization in the test

试验材料	化学成分/%					基体组织	石墨形状
	C	Si	Mn	S	P		
灰铸铁	2.89	1.87	0.78	0.1	0.023	珠光体	片状
球墨铸铁	2.87	1.97	0.11	0.01	0.022	铁素体	球状

1.2 方法

挂片试验试样尺寸,规格及腐蚀数据测定等都按 GJB/T 7901—1999 进行。试验周期为 180 天,试验所用模拟海水为 3% (以质量分数计) 的氯化钠溶液,每 10 天更换 1 次。全部腐蚀数据均为同一材料 3 个试样的平均值,由试样的腐蚀速率确定铸铁的耐蚀性。

极化曲线、交流阻抗均用武汉科思特仪器有限公司生产的 CS350 电化学工作站所测得。试验采用常用的三电极体系,参比电极为带毛细玻璃管的饱和甘汞电极,辅助电极为铂片,工作电极为测试材料制成。电化学试验在 25 °C 的恒温水槽中进行。线性极化测试扫描范围为 -0.20 ~ 0.20 V (相对于开路电位),速率为 1.00 mV/s,采样频率为 2.0 Hz,分析软件为 CView 2.0。交流阻抗测试的频率为 0.1 ~ 100 000 Hz,交流信号幅值为 10 mV,分析软件为 ZView 3.0。

极化曲线、交流阻抗均用武汉科思特仪器有限公司生产的 CS350 电化学工作站所测得。试验采用常用的三电极体系,参比电极为带毛细玻璃管的饱和甘汞电极,辅助电极为铂片,工作电极为测试材料制成。电化学试验在 25 °C 的恒温水槽中进行。线性极化测试扫描范围为 -0.20 ~ 0.20 V (相对于开路电位),速率为 1.00 mV/s,采样频率为 2.0 Hz,分析软件为 CView 2.0。交流阻抗测试的频率为 0.1 ~ 100 000 Hz,交流信号幅值为 10 mV,分析软件为 ZView 3.0。

2 试验结果

2.1 电化学试验

灰铸铁与球墨铸铁电化学极化试验结果如图 1 所示。

根据试验所得的极化曲线,实心方格线,空心三角分别对应灰铸铁与球墨铸铁。使用 CView2.0 对

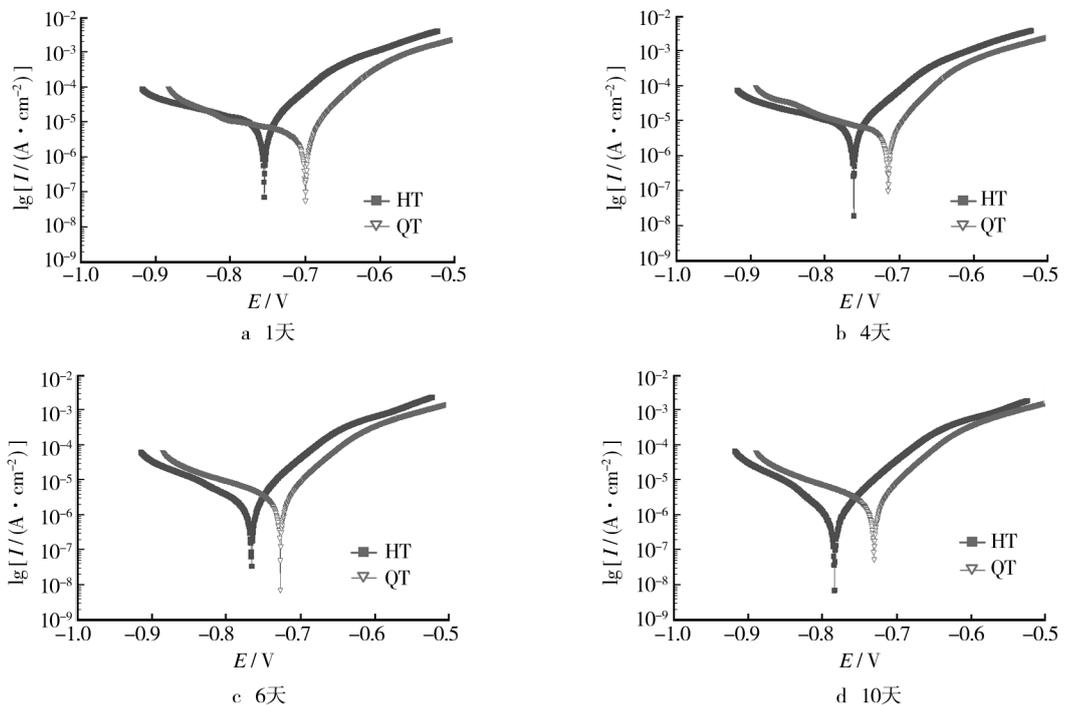


图1 不同浸泡时间两种铸铁的极化曲线

Fig. 1 Contrast of polarization curves of two materials after different immersion time

试验所得极化曲线进行 Tafel 拟合分析,得出的拟合数据见表 2。

表 2 两种铸铁极化曲线测试拟合结果

Table 2 Fit results of polarization curves of the two materials

材料	时间 / d	E_0 / V	$I_0 / (\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	腐蚀速率 / $(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
灰铸铁	1	-0.754 52	11.629 0	0.136 78
球墨铸铁		-0.699 4	4.131 8	0.048 60
灰铸铁	4	-0.761 39	10.158 0	0.119 48
球墨铸铁		-0.715 05	4.683 7	0.055 09
灰铸铁	7	-0.766 43	2.656 2	0.031 24
球墨铸铁		-0.727 21	1.924 2	0.022 63
灰铸铁	10	-0.785 97	1.194 0	0.014 04
球墨铸铁		-0.732 65	2.837 3	0.033 37

由图 1 可以看出,在同组试验中球墨铸铁的腐蚀电位比灰铸铁的高。结合表 2 所示数据,可以定量得到球墨铸铁和灰铸铁的腐蚀电位、腐蚀电流及腐蚀速率。第 10 天极化曲线的腐蚀速率行为与之前几组行为不同,可能是由于极化曲线扫描速率(1.00 mV/s)过快所致。大体上,在 4 组试验中球墨铸铁的腐蚀电位比灰铸铁高,腐蚀电流比灰铸铁小,腐蚀速率也比灰铸铁小。由此可以看出,球墨铸铁在 3% 氯化钠溶液中腐蚀越慢,耐蚀性越好。

由图 2 可以看出,球墨铸铁的阻抗弧均较灰铸铁的大,这说明球铁被腐蚀阻力大于灰铸铁。由表 3 数据分析可得,同一时间球铁的 R_p 值较灰铸铁都大,说明球铁的耐蚀性优于灰铸铁。

表 3 两种铸铁电化学阻抗拟合结果

Table 3 EIS fit results of the two materials

材料	时间/d	R_s	CPE-T	CPE-P	R_p
灰铸铁	1	7.091	0.002 068	0.762 58	688.6
球墨铸铁		8.082	0.001 252	0.773 52	770.9
灰铸铁	4	6.503	0.001 519	0.762 08	623.7
球墨铸铁		6.757	0.002 293	0.763 91	925.5
灰铸铁	7	8.042	0.001 58	0.742 05	723.7
球墨铸铁		7.541	0.002 295	0.764 89	1 432
灰铸铁	10	7.546	0.001 524	0.736 42	1 167
球墨铸铁		7.596	0.002 182	0.759 38	1 469

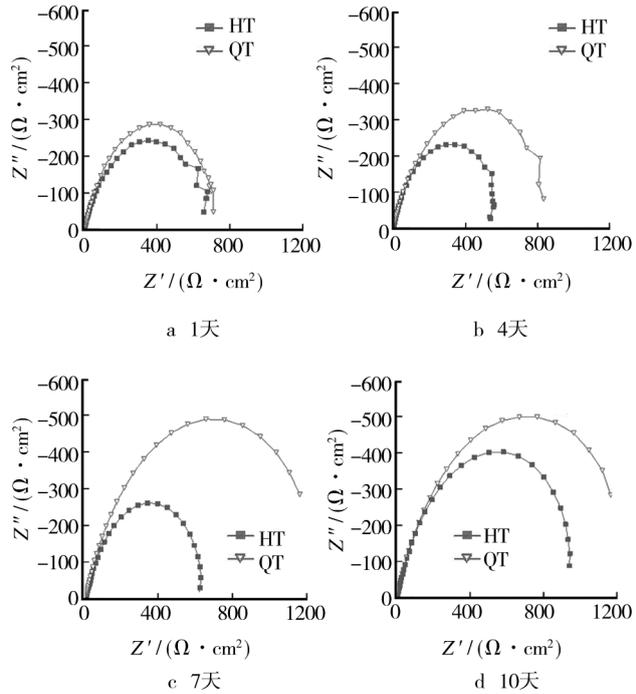


图 2 不同浸泡时间两种铸铁的 Nyquist 图
Fig.2 Nyquist diagrams of the two materials after different immersion time

从电化学试验所得数据还可以看出,电化学腐蚀速率的影响与时间也有关。不管是灰铸铁还是球墨铸铁,在腐蚀的最初阶段腐蚀速率很高,随着时间的延长,腐蚀速率逐渐降低。杨海洋、黄桂桥^[8]总结了碳钢在海水中腐蚀及污损随时间的变化规律。文献[9—10]指出这与所形成的腐蚀锈层有关,分析了锈层下金属的腐蚀行为及影响因素,文中不再讨论分析。为了更加精确地判断球墨铸铁和灰铸铁的耐蚀性能,还采用挂片质量损失法进行测定。

2.2 挂片试验

灰铸铁与球墨铸铁挂片试验试样经过清洗干燥后的宏观腐蚀如图 3 所示。

图 3 中 H1, H2, H3 均为灰铸铁试样, Q1, Q2, Q3 为球墨铸铁试样。显而易见,两种铸铁的腐蚀遍布整个试样表面,而且每种铸铁 3 块试样遭到近似相同程度的腐蚀,这些都符合均匀腐蚀的典型特征。此外,灰铸铁较球铁的腐蚀更加明显,腐蚀程度更强。根据腐蚀速率公式得到的数据见表 4。

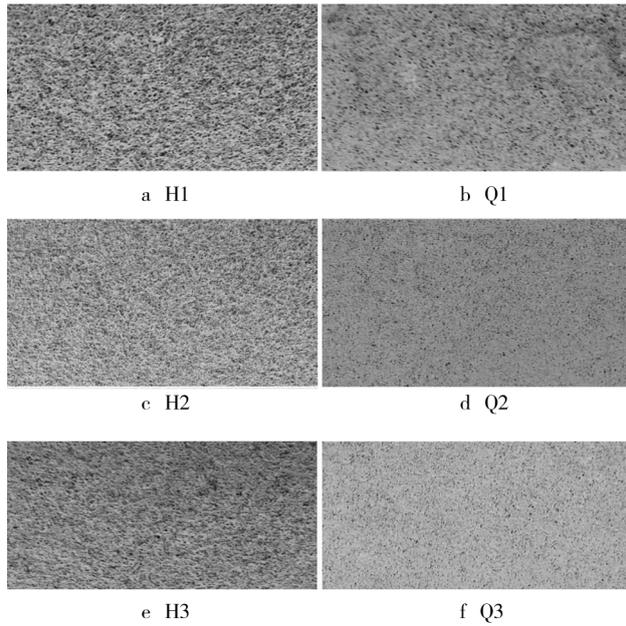


图 3 试样挂片试验后宏观腐蚀形貌

Fig. 3 Macroscopic morphology of materials after corrosion tests

表 4 试样挂片腐蚀试验结果

Table 4 Corrosion test results of materials

试样编号	浸泡前/g	浸泡后/g	质量损失/g	平均质量损失/g	腐蚀速度/(mm·a ⁻¹)
H1	339.93	339.47	0.46		
H2	339.21	338.77	0.44	0.437	0.0224
H3	339.77	339.36	0.41		
Q1	334.72	334.46	0.26		
Q2	335.00	334.77	0.23	0.257	0.0132
Q3	333.81	333.53	0.28		

由表 4 可以看出,灰铸铁和球墨铸铁都出现了质量损失,而且差别明显,灰铸铁平均质量损失大约是球铁的 1.7 倍。

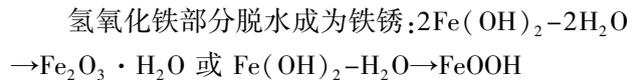
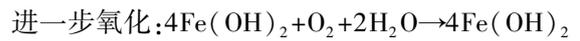
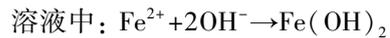
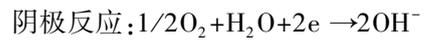
从上述试验可知,尽管铸铁的电化学试验与挂片试验得出腐蚀速率大小存在一定的差别,但是展现两种材料腐蚀性能的结论是一致的。球墨铸铁的腐蚀速率小于灰铸铁,即耐蚀性优于灰铸铁。

2.3 结果分析

海水中盐的质量分数为 3.5% 左右,是强电解质溶液,电导大,电阻性阻滞很小,不仅微观电池活性

大,同时宏观电池活性也大。海水中铸铁的腐蚀速率相当大,因为海水中大量存在的 Cl⁻ 离子能阻碍铸铁产生阳极钝化,所以铸铁在海水中阳极钝化困难。氯化钠溶液不直接参与铸铁腐蚀过程中的电化学反应,只是作为腐蚀介质为电化学反应传输电子,NaCl 提高传输电子的量增多,腐蚀速率增高^[11]。

海水中铸铁的腐蚀主要是氧去极化的电化学腐蚀过程,它是腐蚀反应的主要环节。



这就是铸铁中主要的电化学腐蚀过程^[12-13]。由此可见,铸铁在海水中的电化学腐蚀主要是金属基体被腐蚀,石墨实际不参与反应。

灰铸铁中石墨以网络状分布在基体组织内。在盐水、土壤中铁的电位低,优先被腐蚀,只剩下由石墨和铁锈组成的海绵状物体,称作石墨化,属于选择性腐蚀组织。球墨铸铁内部不存在像灰铸铁那样的石墨骨架,不会发生石墨化,然而,石墨化腐蚀是一个缓慢的过程。如果处于快速腐蚀的环境中,灰铸铁将发生整个表面的均匀腐蚀,而不是石墨化腐蚀。

铸铁表面邻近石墨处的基体腐蚀程度深。在一项海水喷雾腐蚀试验中,铸铁处于活化腐蚀状态,各种石墨形态铸铁的腐蚀率由低到高的次序是:球铁、蠕铁、A 型石墨铸铁和枝晶石墨铸铁^[14]。铸铁中石墨电位最高,渗碳体、珠光体、铁素体电位依次降低^[15]。文中所采用灰铸铁的微观组织为片状石墨和珠光体,球铁为球状石墨和铁素体。

珠光体是铁素体和渗碳体的机械混合物。在电解质溶液中,珠光体基体的灰铸铁主要是由石墨与珠光体构成原电池,试验所用球铁主要是由石墨和铁素体构成的原电池。显然,灰铸铁的微小电池数量比单一铁素体基体的球铁多。由于珠光体中的渗碳体也可以成为阴极,加速了其邻近铁素体的腐蚀,从而灰铸铁较球铁在海水中腐蚀更快更强。根据热力学原理又可得,单纯一种组织要比多种组织稳定,铁素体比珠光体稳定。综上所述,在 NaCl 溶液中球铁的耐蚀性优于灰铸铁。

石墨与基体接触的面积越大,电化学腐蚀的速率越高^[16]。灰铸铁中石墨形态为均匀细小的片状,连续分布;而球墨铸铁的石墨形态为球状,孤立分布。Fe 电极、石墨电极和周围电解质溶液构成无数个微电池。在相同的其他条件下,球墨铸铁的相对接触面积较灰铸铁小很多。这意味着球铁的阴极面积比灰铸铁小,从而导致球铁电化学腐蚀速率较小,因此,球铁电化学腐蚀倾向低于灰铸铁,耐蚀性较高。

3 结论

1) 在 3% 氯化钠溶液中,球墨铸铁和灰铸铁是均匀腐蚀的,主要是金属基体组织腐蚀,腐蚀是均匀全面的,不存在选择性。

2) 在 3% 氯化钠溶液中,球墨铸铁腐蚀速率低于灰铸铁,耐蚀性好于灰铸铁。

参考文献:

- [1] 李克锐,曾艺成,张忠仇,等.我国铸铁生产技术的最新进展与展望[C]//第十二届全国铸造年会暨 2011 中国铸造活动周论文集,2011.(余不详)
LI Ke-rui, ZENG Yi-cheng, ZHANG Zhong-qiu, et al. Latest Developments of China's Iron Production Technology and Prospect [C]//Twelfth National Annual Conference 2011 China Casting Foundry Week Proceedings, 2011.
- [2] 夏兰廷,韦华.石墨形态对铸铁海水腐蚀性能的影响[J].腐蚀与防护,2002,23(12):532—534.
XIA Lan-ting, WEI Hua. Effect of Graphite Morphology on the Corrosion Properties of Cast Iron in the Still Sea [J]. Corrosion and Protection, 2002, 23(12): 532—534.
- [3] 王曰义.铸铁在流动海水中的腐蚀行为[J].装备环境工程,2006,3(5):63—68.
WANG Yue-yi. Corrosion Behavior of Cast Iron in Flowing Seawater [J]. Equipment Environmental Engineering, 2006, 3(5): 63—68.
- [4] 郑纪勇.海洋生物污损与材料腐蚀[J].中国腐蚀与防护学报,2010,30(2):171—176.
ZHENG Ji-yong. Influence of Marine Biofouling and Corrosion of Behaviour [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2010, 30(2): 171—176.
- [5] 陈惠玲,李晓娟,魏雨. pH 值对碳钢在海洋环境腐蚀的影响[J].河北工业科技,2006,23(4):216—217.
CHEN Hui-ling, LI Xiao-juan, WEI Yu. Effect of pH to Carbon Steel Corrosion in Marine Environment [J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2006, 23(4): 216—217.
- [6] NEVILLE A, HODGKIESS T, XU H. An Electrochemical and Microstructural Assessment of Erosion-corrosion of Cast Iron [J]. Wear, 1999, 233: 523—534.
- [7] 刘世念,苏伟,魏增福,等.碳钢在自然海水和灭菌海水中的腐蚀行为分析[J].装备环境工程,2013,10(4):16—19.
LIU Shi-nian, SU Wei, WEI Zeng-fu, et al. Corrosion Behavior Analysis of Carbon Steel in Natural and Sterile Seawater [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(4): 16—19.
- [8] 杨海洋,黄桂桥.碳钢在海水环境中的腐蚀和污损特性研究[J].装备环境工程,2013,10(5):58—60.
YANG Hai-yang, HUANG Gui-qiao. Corrosion and Bio-fouling Character of Carbon Steel in Seawater [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(5): 58—60.
- [9] 张艳成,吴荫顺.带锈铸铁在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为研究[J].腐蚀与防护,1998,19(4):155—157.
ZHANG Yan-cheng, WU Yin-shun. Corrosion Behavior of Rusted Cast Iron in 3.5% NaCl Solution [J]. Corrosion and Protection, 1998, 19(4): 155—157.
- [10] 郑莹莹,邹妍,王佳.海洋环境中锈层下碳钢腐蚀行为的研究进展[J].腐蚀科学与防护技术,2011,23(1):93—98.
ZHENG Ying-ying, ZOU Yan, WANG Jia. Research Progress on Corrosion of Carbon Steels under Rust Layer in Marine Environment [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2011, 23(1): 93—98.
- [11] 魏宝明.金属腐蚀理论与应用[M].北京:化学工业出版社,2002.
WEI Bao-ming. Metal Corrosion Theory and Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [12] 李晓刚.材料腐蚀与防护[M].长沙:中南大学出版社,2009.
LI Xiao-gang. Corrosion and Protection [M]. Changsha: Central South University Press, 2009.
- [13] 夏兰廷,黄桂桥,张三平.金属材料的海洋腐蚀与防护[M].北京:冶金工业出版社,2003.
XIA Lan-ting, HUANG Gui-qiao, ZHANG San-ping. Metallic Materials Marine Corrosion and Protection [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003.
- [14] 申泽骥,苏贵娇.铸铁的电化学腐蚀机理[J].现代铸铁,2002(1):13—16.

- Ordnance Engineering College, 2012.
- [4] 刘亚超, 宣兆龙, 乐惠宁, 等. 弹药集装单元储存静力学有限元分析[J]. 军械工程学院学报, 2011, 23(6): 39—42.
- LIU Ya-chao, XUAN Zhao-long, YUE Hui-ning, et al. Finite Element Analysis of Statics for Ammunition Packaging Unit[J]. Journal of Ordnance Engineering College, 2011, 23(6): 39—42.
- [5] 王康, 黄红军, 万国顺, 等. 聚氨酯泡沫材料的粘接性能研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(5): 122—125.
- WANG Kang, HUANG Hong-jun, WAN Guo-shun, et al. Study of Bonding Performance of Polyurethane Foam[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(5): 122—125.
- [6] 刘加凯, 齐杏林, 崔静, 等. 基于 ANSYS 仿真的引信振动强化试验夹具设计[J]. 装备环境工程, 2010, 7(2): 95—98.
- LIU Jia-kai, QI Xing-lin, CUI Jing, et al. Design of Fuse Fixture Used in Vibration Enhancement Test Based on ANSYS Simulation[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(2): 95—98.
- [7] 姚道壮, 杨建国, 吕志军. 基于 ANSYS Workbench 的货架立柱截面优化设计[J]. 东华大学学报, 2001, 7(4): 438—441.
- YAO Dao-zhuang, YANG Jian-guo, LYU Zhi-jun. Optimization of Steel Storage Rack Column Cross-sections Based on ANSYS Workbench[J]. Journal of Donghua University, 2001, 7(4): 438—441.
- [8] 浦广益. ANSYS Workbench 12 基础教程与实例详解[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2010.
- PU Guang-yi. The Basis Course and Example Explanation of ANSYS Workbench 12[M]. Beijing: China Waterpower Press, 2010.
- [9] 许京荆. ANSYS 13.0 Workbench 数值模拟技术[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2012.
- XU Jing-jing. The Numerical Simulation Technique of ANSYS 13.0 Workbench[M]. Beijing: China Waterpower Press, 2012.
- [10] TAN Suqin, ABRAHAM Tim, FERENGE Don, et al. Rigid Polyurethane Foams from a Soybean Oil-based Polyol[J]. Polymer, 2011, 52(13): 2840—2846.
- [11] 任文敏, 陈艳秋, 范钦珊. 材料力学[M]. 清华大学出版社, 2004.
- REN Wen-min, CHEN Yan-qiu, FAN Qin-shan. Material Mechanics[M]. Tsinghua University Press, 2004.
- [12] 张国成, 樊啟要. 层合大板方舱车舱体的模态分析方法对比研究[J]. 机械制造与自动化, 2007: 80—82.
- ZHANG Guo-cheng, FAN Qi-yao. Comparison Research on Modal Analysis Methods of Laminated Plate Van[J]. Machine Building & Automation, 2007: 80—82.
- [13] 王良模, 吴长风, 王辰至. 特种车辆结构有限元模态分析[J]. 南京理工大学学报, 2008(11): 94—95.
- WANG Liang-mo, WU Chang-feng, WANG Chen-zhi. Finite Element Analysis of Special Vehicle Shelter Structure[J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 2008(11): 94—95.
- [14] 陈勇武. 基于 ANSYS Workbench 的喷涂机器人的模态分析[J]. 现代机械, 2012(2): 44—46.
- CHEN Yong-wu. Model Analysis of a 6-DOF Painting Robot Based on ANSYS Workbench[J]. Modern Machinery, 2012(2): 44—46.
- [15] 池振坤, 杨俊智, 周强, 等. 基于 ANSYS Workbench 的大板式方舱模态分析[J]. 汽车工程学报, 2011, 1(3): 226—229.
- CHI Zhen-kun, YANG Jun-zhi, ZHOU Qiang, et al. Analysis of Modal Characteristics of the Square Cabin Based on ANSYS Workbench[J]. Chinese Journal of Automotive Engineering, 2011, 1(3): 226—229.

(上接第 24 页)

- SHEN Ze-ji, SU Gui-jiao. The Electrochemical Corrosion Mechanism of Iron[J]. Modern Cast Iron, 2002(1): 13—16.
- [15] 师素粉, 夏兰廷, 李宏战. 铸铁材料在水环境中的腐蚀研究现状[J]. 铸造设备研究, 2008(2): 43—47.
- SHI Su-fen, XIA Lan-ting, LI Hong-zhan. Research Status of Cast Iron Corrosion in Aqueous Environments[J]. Casting Equipment Research, 2008(2): 43—47.
- [16] 郝石坚. 现代球墨铸铁[M]. 北京: 煤碳工业出版社, 1989.
- HAO Shi-jian. Modern Ductile Iron [M]. Beijing: Coal Industry Press, 1989.