

# 碳镍含量对耐铝液腐蚀低合金灰铸铁组织和性能的影响

张雅静, 李帅平, 时贵安, 张国志

(东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819)

**摘要:** 热电偶保护套管是保证热电偶在高温熔体中正常工作的关键部件。在目前实际应用的热电偶保护套管低合金灰铸铁成分基础上, 设计了少碳组、含镍组来研究碳和镍对低合金灰铸铁组织、力学性能及耐铝液腐蚀性的影响。结果表明: 低合金灰铸铁在减少碳含量后, 珠光体、碳化物数量增加, 石墨、铁素体和共晶团含量减少, 力学性能提高, 耐铝液腐蚀性降低; 添加镍后, 珠光体、共晶团及石墨组织含量增加, 碳化物数量变化不大, 力学性能变化不明显, 而耐铝液腐蚀性提高; 在铝液对低合金灰铸铁的腐蚀过程中, 基体和铝液间形成由 $FeAl_3$ 相和 $Fe_2Al_5$ 相组成的合金层。

**关键词:** 低合金灰铸铁; 耐铝液腐蚀; 显微组织; 力学性能; 保护套管

铝及其合金被称为有色金属材料之首, 其资源丰富, 重量轻, 力学性能优良, 耐腐蚀性好, 导电性良好, 广泛应用于包装, 建筑运输, 电气材料等众多领域<sup>[1]</sup>。在铝熔炼和铸造行业中, 通常需要对铝液的温度进行连续测量。由于铝非常活泼, 与许多金属、非金属都能相互作用形成多种化合物<sup>[2]</sup>。测温用热电偶保护套管往往会受到铝液剧烈的侵蚀而破坏。为了提高与铝液接触材料的使用寿命, 许多研究人员都是通过改变材料成分和相组成来提高整体材料的性能。与其他材料相比, 铸铁材料具有机械强度高、加工性好、韧性好、热效率高、成本低和制造加工方便的优点, 目前热电偶保护套管所采用的材料多为灰铸铁。普通灰铸铁的耐铝液腐蚀性较差, 使用寿命较短, 易造成浪费。王金洪利用正交试验方法在普通铸铁中添加硅、铬及铜, 细化了组织, 提高了铸铁耐铝液腐蚀性能<sup>[3]</sup>。另外, 有研究者以高铬铸铁为基体, 添加了W、Mo、V、B合金元素, 研制出的新型合金铸铁的耐铝液腐蚀性得到提高<sup>[4]</sup>。开发低成本的耐铝液腐蚀材料仍具有重要意义。

本文主要以成本相对较低的低合金灰铸铁为研究对象, 通过改变其成分来优化低合金灰铸铁的力学性能和耐铝液腐蚀性能, 以寻求一种具有最佳综合性能的热电偶保护套管材料来延长保护套管的使用寿命, 降低生产成本, 提高生产效益。

## 1 试验材料和方法

当前实际应用的铝液测温灰铸铁保护套管为实用组0<sup>#</sup>, 减少碳含量组为1<sup>#</sup>, 添加镍组为2<sup>#</sup>, 各组化学成分见表1。中频感应炉加热合金锭充分熔化后, 加入75Si-Fe孕育剂。采用湿型砂底注式浇注, 浇注之前砂型要经过高温烘烤预热, 浇注温度控制在1 380~1 400 °C, 浇注后冷却至室温打箱、清理铸件。铝液腐蚀试验用坩埚浸渍法, 将三组腐蚀试样浸没在740 °C高温熔融铝液中96 h, 取出后空冷、去除表面铝层。

采用OLYMPUS DSX500型金相显微镜对三组试样铝液腐蚀前后的显微组织进行对比分析。用HBS-3000数显布氏硬度机和CMT5105型万能实验机分别测定三

作者简介:

张雅静(1964-), 女, 副教授, 博士, 主要从事金属凝固及生物材料方面的研究。电话: 15940031106, E-mail: zhangyj@smm.neu.edu.cn

中图分类号: TG172

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)01-0012-05

收稿日期:

2018-08-27 收到初稿,  
2018-10-16 收到修订稿。

组试样腐蚀前后的布氏硬度和抗拉强度；拉伸试验温度为室温，试样为标准试样（图1），拉伸速度为0.25 mm/min。用电子秤测定铝液腐蚀前后的质量。利用RIGAKU-3014型X射线衍射仪对低合金灰铸铁基体与铝液反应生成的腐蚀产物进行物相分析，扫描速度为3°/min，扫描范围为10°~80°。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 化学成分对低合金灰铸铁组织和力学性能影响

三组低合金灰铸铁的组织特征如图2所示。从图2的a1-c1可以看出：0#试样石墨以A型+少量B型菊花状分布，数量较多，石墨长度3级；1#试样石墨以A型+少量E型枝晶片状分布，相对于0#试样数量减少，石墨长度4-5级；2#试样石墨以A型为主，相对于0#数量增加，

表1 低合金灰铸铁的设计成分  
Table 1 Designed compositions of low-alloy gray cast irons

编号	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Fe
0#	3.5	3.0	0.5	1.0	0	0.4	余量
1#	3.0	3.0	0.5	1.0	0	0.4	余量
2#	3.5	3.0	0.5	1.0	1.0	0.4	余量

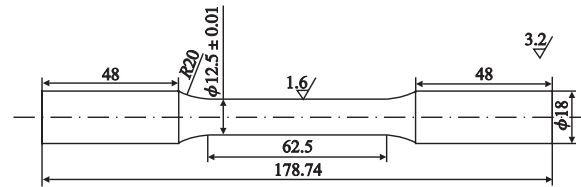


图1 拉伸试样尺寸  
Fig.1 The dimension of tensile specimen

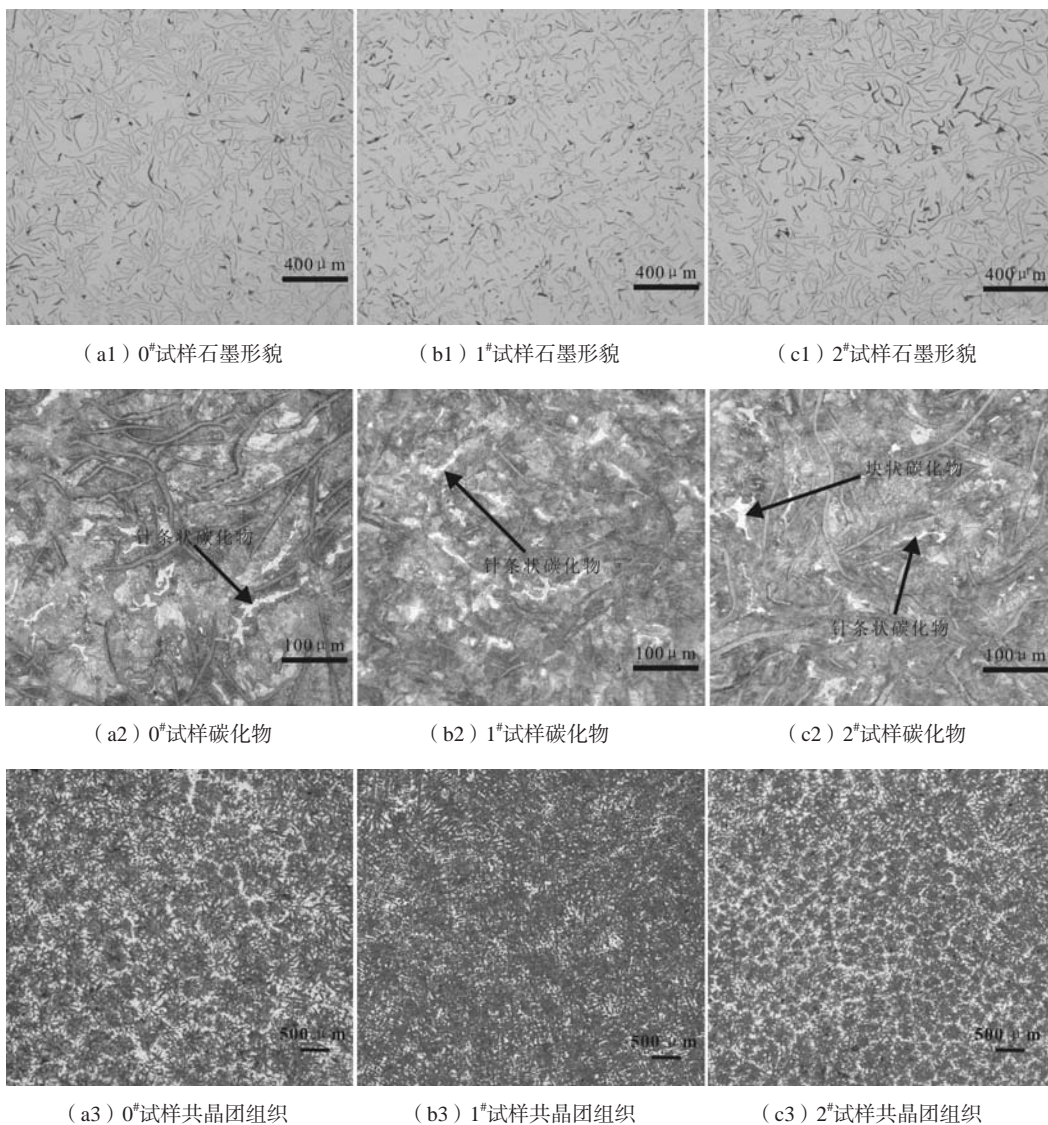


图2 低合金灰铸铁中的组织

Fig. 2 Microstructures of low-alloy gray cast irons

石墨长度3级。这是因为碳促进石墨化<sup>[5]</sup>，不仅可以改变铸铁中石墨数量，还能够改变石墨大小。常近似地用碳当量CE来表示铸铁的石墨化能力。1#试样相对于0#含碳量降低，因此1#石墨自发晶核减少，碳原子之间结合能力减弱，石墨析出减少。镍可在铸铁共晶凝固期间促进石墨化<sup>[6]</sup>，因此2#试样石墨组织数量增加。图2的a2-c2为试样经4%硝酸酒精溶液腐蚀后的碳化物形貌。从图中可以看出：0#试样和1#试样碳化物分布形状为针条状，2#试样碳化物分布形状为针条状和块状。相对于0#试样，1#试样碳化物数量增加，2#试样碳化物数量变化不大。这是因为碳的减少促进碳化物数量的增加；镍元素对碳化物数量变化没有明显的影响<sup>[7]</sup>。

图2的a3-c3为三种铸铁共晶团组织形貌。从图中可以看出：与0#试样比较，1#试样共晶团数量减少，2#试样共晶团数量增加且尺寸减小。这是因为铸铁成分靠近共晶点时，共晶形核增加，共晶团数量增加<sup>[8]</sup>；0#铸铁的碳当量在共晶点附近，1#铸铁的碳当量降低，远离共晶点，2#铸铁中含有镍元素，且碳当量与0#相同，镍元素的增加有助于细化共晶团<sup>[9]</sup>。

图3为力学性能测试结果。从图3中可以看出：与0#铸铁相比，1#铸铁力学性能提高，2#铸铁力学性能无明显变化。灰铸铁的力学性能与石墨形态、数量、分布以及珠光体的数量和形态有关。相对于0#铸铁，1#铸铁的软脆相石墨数量减少，珠光体数量增加；石墨的减少降低了对基体的割裂程度，进而提高材料力学性能，同时珠光体数量的增加提高了基体的强度<sup>[10]</sup>，因此，1#铸铁硬度和抗拉强度明显提高；2#铸铁石墨数量及珠光体均增加，软脆相石墨的增加和基体强化作用相互抵消，所以力学性能无明显变化。

## 2.2 铝液腐蚀对低合金灰铸铁组织、力学性能和失重率的影响

图4是铝液腐蚀前后低合金灰铸铁基体组织对比。

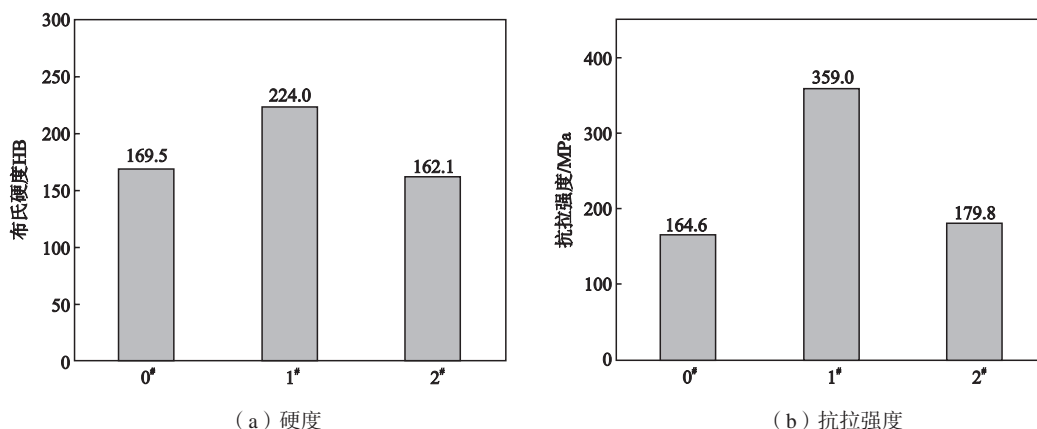


图3 低合金灰铸铁力学性能

Fig. 3 Mechanical properties of low-alloy gray cast irons

可以看出：铝液腐蚀前，三种铸铁的基体组织主要为片状珠光体及少量不规则块状磷共晶。相对于0#试样，1#试样的铁素体含量减少，珠光体含量增加；2#试样珠光体含量增加。这是因为碳的减少抑制了铁素体的增加，促进了珠光体的增加；镍元素具有稳定珠光体，促进珠光体形成及细化珠光体的作用<sup>[11]</sup>。

三种铸铁在铝液腐蚀后基体组织与腐蚀前的相比发生了明显变化，由片状珠光体变为粒状珠光体，不规则白色块状磷共晶含量明显减少。这是由于铝液温度高于灰铸铁的共析转变温度，相当于对铸铁进行了球化退火处理，由原来的片状珠光体转变成粒状珠光体并析出二次石墨相<sup>[12]</sup>；适当的退火处理可以部分消除灰铸铁中的磷共晶<sup>[13]</sup>，长时间的铝液腐蚀试验起到了消除磷共晶的作用。铝液腐蚀后2#试样有少量细小团絮状石墨存在，这是因为珠光体分解析出的部分二次石墨在基体中独立形成，且镍具有促进石墨化作用；在该试验温度下（<1 000 ℃），碳原子扩散速度较缓慢，低于该温度下石墨各个结晶面上可能达到的结晶速度，各个方向来的碳原子都在石墨的各个晶面上堆集，石墨在各个晶面上较均匀地成长<sup>[6]</sup>，因此2#试样有团絮状石墨析出。

图5是铝液腐蚀后低合金灰铸铁的硬度。与腐蚀前（图3a）相比，铝液腐蚀后三种低合金灰铸铁试样硬度均下降，2#试样硬度值降低HBW 41.57，幅度最小。这是由于珠光体球化及软脆石墨相的增加导致硬度降低；而且因为其含1%镍，镍元素具有稳定珠光体的作用<sup>[6]</sup>，进而在铝液腐蚀后2#试样珠光体分解较其他两个试样少；灰铸铁组织中珠光体分解越少，硬度降低越小。图6为铝液腐蚀后试样的质量损失率。从图中可以看出：相对于0#试样，1#试样质量损失率增加，2#质量损失率减小；因此，减少碳含量低合金灰铸铁耐铝液腐蚀性能降低，添加镍元素低合金灰铸铁耐铝液腐蚀性能提高。这是由于石墨提高灰铸铁的耐铝液腐蚀

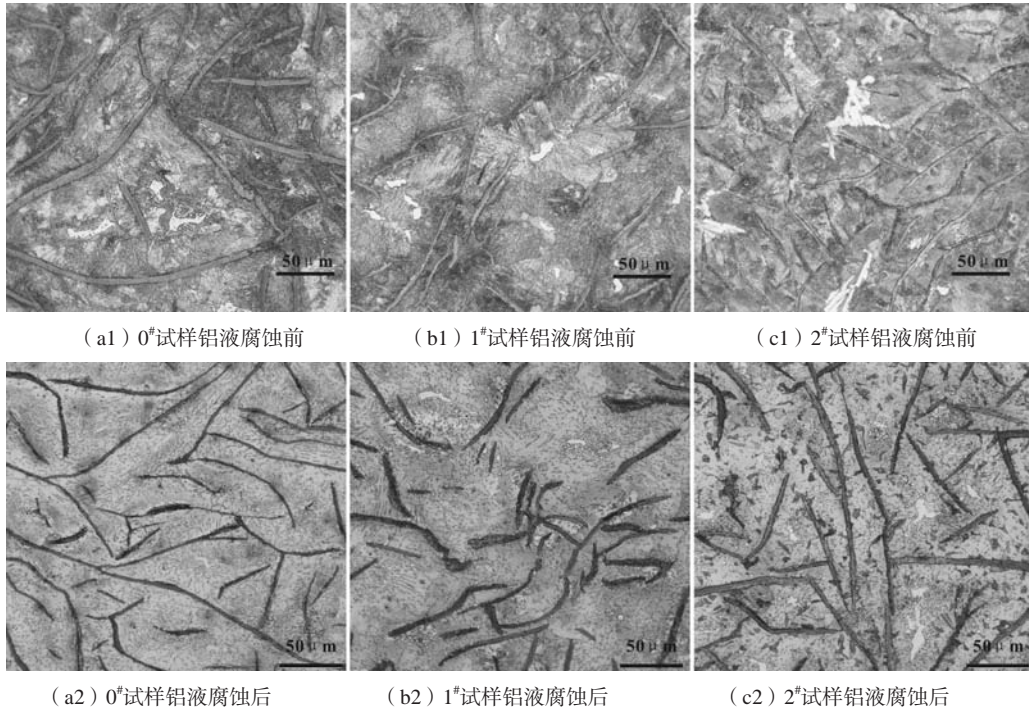


图4 铝液腐蚀前后低合金灰铸铁组织

Fig. 4 Microstructures of low-alloy gray cast irons before and after corrosion in molten aluminum

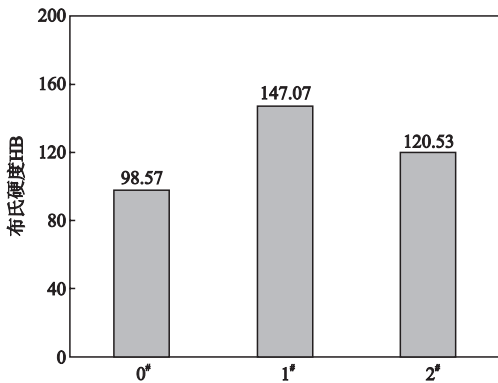


图5 铝液腐蚀后低合金灰铸铁硬度

Fig. 5 Hardness of low-alloy gray cast irons after corrosion in molten aluminum

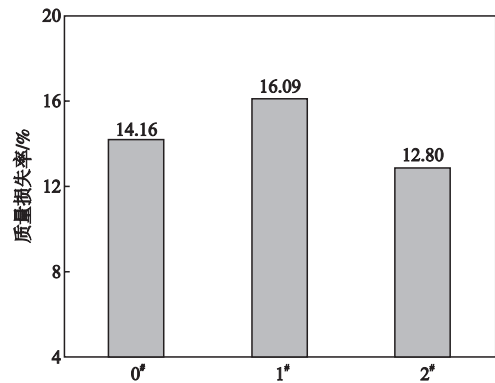


图6 铝液腐蚀后低合金灰铸铁质量损失率

Fig. 6 Mass loss rate of low-alloy gray cast irons after corrosion in molten aluminum

性，1#石墨析出减少，耐蚀性降低；2#组织石墨数量增加，耐蚀性提高。

### 2.3 腐蚀产物

在去除腐蚀试样表面铝层的过程中，发现铝液与试样基体表面生成了界面层。选取0#和2#试样来研究界面层结构，并分析讨论低合金灰铸铁在铝液中的腐蚀产物。图7为0#及2#低合金灰铸铁试样在铝液中形成的化合物层XRD测试分析结果。从图中可知：界面层中含有的金属间化合物主要为 $FeAl_3$ 相和 $Fe_2Al_5$ 相，因此腐蚀产物主要是 $FeAl_3$ 和 $Fe_2Al_5$ 。

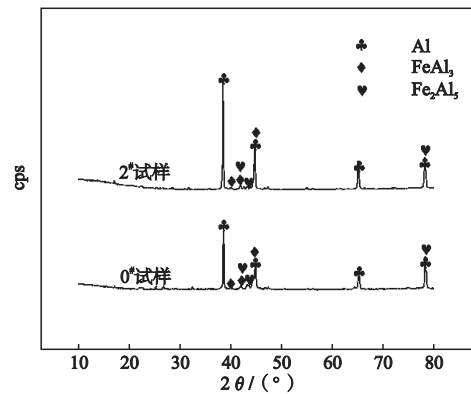


图7 低合金灰铸铁基体-铝液界面金属间化合物XRD图谱  
Fig. 7 XRD patterns of intermetallic between low-alloy gray cast irons and molten aluminum

### 3 结论

(1) 实用组、少碳组及含镍组低合金灰铸铁铸态组织分别为：片状珠光体+A型和少量B型石墨+针条状碳化物、片状珠光体+A型和少量E型石墨+针条状碳化物及片状珠光体+A型石墨+针条状和块状碳化物；三种铸铁组织种均存在少量的磷共晶。

(2) 铝液腐蚀后不同成分低合金灰铸铁组织中的

片状珠光体向粒状珠光体转变，三种合金基体组织中的磷共晶含量明显减少；合金的硬度均下降。

(3) 铝液腐蚀后，添加镍元素的低合金灰铸铁质量损失率最小，为12.8%；硬度下降程度最低，而且添加镍元素可以提高低合金灰铸铁的耐铝液腐蚀性能。

(4) 铝液腐蚀低合金灰铸铁过程中，在铸铁和铝液间形成主要由 $\text{FeAl}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ 组成的合金层。

#### 参考文献:

- [1] Guan R G, Tie D. A review on grain refinement of aluminum alloys: progresses, challenges and prospects [J]. ACTA Metallurgica Sinica-English Letters, 2017, 30 (5): 409-432.
- [2] 高占勇, 张金龙, 武文霞, 等. 石墨形态对铸铁在铝液中耐腐蚀性的影响 [J]. 铸造, 2009, 58 (9): 937-939.
- [3] 王金洪. 硅、铬、铜对铝液测温用铸铁保护管耐铝液侵蚀性能的影响 [J]. 铸造, 2001, 50 (7): 384-387.
- [4] 罗洪峰. 金属的铝液熔蚀-磨损及新型合金铸铁研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [5] Adedayo A V. Characterization of graphite flakes in grey iron microstructure [J]. Arabian Journal for Science & Engineering, 2012, 37 (6): 1645-1652.
- [6] 陆文华, 李隆盛, 黄良余. 铸造合金及其熔炼 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [7] 尤三三. 镍对低温高韧性球墨铸铁组织及性能的影响 [D]. 郑州: 郑州大学, 2010.
- [8] 张宁, 郑洪亮, 陈凯, 等. 灰铸铁凝固数值模拟的形核率模型建立 [J]. 铸造, 2010, 59 (2): 165-168.
- [9] 杨威. 铸铁共晶团 [J]. 物理测试, 1985 (4): 33-35.
- [10] Elwazri A M, Wanjara P, Yue S. The effect of microstructural characteristics of pearlite on the mechanical properties of hypereutectoid steel [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 404 (1-2): 91-98.
- [11] Hsu C H, Chen M L, Hu C J. Microstructure and mechanical properties of 4% cobalt and nickel alloyed ductile irons [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 444 (1-2): 339-346.
- [12] 李炯辉. 金属材料金相图谱 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 66.
- [13] 翟景超. 灰铸铁中磷共晶的金相显示及消除 [C]// 中国机械工程学会铸造分会铸件质量控制及检测技术委员会第十一届学术年会暨天津市第十届铸造学术年会论文集: 工程技术专辑, 2016: 201-204.

## Effect of Carbon and Nickel Content on Microstructure and Properties of Low Alloy Gray Cast Iron

ZHANG Ya-jing, LI Shuai-ping, SHI Gui-an, ZHANG Guo-zhi

(School of Materials Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

#### Abstract:

The thermocouple protective sleeve is a vital component during the thermocouple immersing in hot temperature melt. In the present work the possibility of improving the corrosion resistance of low alloy gray cast iron to molten aluminum was explored through reducing carbon content or adding a small amount of nickel in the gray iron, and the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of the low alloy gray cast irons used as thermocouple protective sleeve were studied. The results showed that when carbon content in grey iron was reduced, the number of carbides and pearlite content increased, graphite and eutectic cells count as well as ferrite content decreased, and the mechanical properties and the corrosion resistance to molten aluminum were improved; when a small amount of nickel was added in gray iron, pearlite content with eutectic cells and graphite count increased, but the number of carbides and mechanical properties had not obvious change, the corrosion resistance to molten aluminum was improved. A alloy layer mainly consisting of  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  and  $\text{FeAl}_3$  was formed between the substrate and aluminum liquid in the corrosion process of low alloy gray cast iron in molten aluminum.

#### Key words:

low alloy gray iron; corrosion resistance to molten aluminum; microstructure, mechanical properties; protective sleeve