

钛铬对低合金赤泥铁组织和性能的影响

康鹤译¹, 罗超庆^{1,3}, 谢君豪¹, 汤宏群^{1,2}, 曾建民^{1,2}, 阙凡超¹, 黄 静¹

(1. 广西大学资源环境与材料学院, 广西南宁 530004; 2. 广西大学 广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 广西南宁 530004; 3. 广西南南铝加工有限公司, 广西南宁 530031)

摘要: 以广西平果赤泥直接还原经脱氧精炼得到的赤泥铁为对象, 研究添加少量Cr、Ti元素对赤泥铁微观组织、硬度和耐腐蚀性能的影响。结果表明: 添加Cr、Ti元素不会改变赤泥铁的显微组织, 组织依旧由石墨+莱氏体组成, 但石墨的形态和分布会改变。Cr、Ti单独添加或复合添加均会降低赤泥铁的耐腐蚀性能, 但较低含量的Cr合金元素辅以少量Ti合金元素能使赤泥铁合金的硬度显著提高。

关键词: 赤泥铁; 铬; 钛; 硬度; 电化学腐蚀

作者简介:

康鹤译 (1996-), 男, 硕士生, 主要研究方向为金属材料制备及性能研究。
E-mail: 1191452928@qq.com

通讯作者:

汤宏群, 女, 博士, 教授。
E-mail: hqtang@gxu.edu.cn

中图分类号: TG174.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)07-0685-07

基金项目:

国家自然科学基金项目 (51965005); 广西科技重大专项 (桂科 AA17202001); 广西自然科学基金面上项目 (2018GXNSFAA281258); 广西有色金属及特色材料加工重点实验室项目 (2019GXYSOF02, 2020GXYSOF12); 广西大学“大学生创新创业训练计划”资助项目 (201910593049); 广西大学本科生专业能力发展资助项目。

收稿日期:

2020-03-05 收到初稿,
2020-04-26 收到修订稿。

近年来, 我国的氧化铝工业发展迅速, 基本以每十年翻一番的速度飞速发展。赤泥是氧化铝工业生产过程中排出的主要固体废渣, 含有丰富的铁、铝、钛、钒、镓等有色金属, 是一种极其宝贵的二次资源。数据显示, 基本上每生产1 t氧化铝的同时将产出1.0~1.8 t赤泥^[1], 2008年, 全世界赤泥的年排放量已超过5 000万吨^[2]; 2011年, 我国赤泥年生产量已超过100万吨^[3], 并且趋势有增无减。目前世界上处理赤泥的最主要方式为集中堆存^[4], 如何实现赤泥资源化的回收利用是当前材料、化工、冶金、环境等各个领域探索研究的一大热门, 而实现对赤泥中金属铁的回收利用是在我国铁资源短缺、铁矿石严重供不应求的情势下一个亟待解决的问题。课题组前期采用碳热还原熔炼的方法处理赤泥, 回收的赤泥铁可以为生产不锈钢、铁镍合金铸件和合金钢生产等提供廉价的铁镍合金, 也可以作为抗磨材料^[4-5]。本研究为了扩大赤泥铁的应用范围, 向碳热还原熔炼法得到的赤泥铁添加铬、钛元素, 研究钛铬合金元素对赤泥铁组织和腐蚀性能的影响。旨在积累此类赤泥铁的研究数据, 拓展赤泥铁用途, 提高碳热还原熔炼技术, 实现赤泥资源综合利用。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

利用红土镍矿还原平果赤泥制备赤泥铁, 赤泥和红土镍矿比值为70:30, 添加25%焦粉和3%生石灰。利用电弧炉进行还原, 所得的原始赤泥铁合金成分如表1。

1.2 试验方法

利用正交试验表 ($L_9(3^4)$) 设计9组成分, 除了Cr、Ti元素变化之外其余元素成分均与表1相同, 设计成分如表2所示 (其中1#样为原始赤泥铁合金)。试验原料用赤泥铁、硅铁、铬铁、钛铁 (FeTi70-A), 采用高频熔炼炉进行熔炼。浇注温度为1 500 ℃, 铸型为石墨型。试样经打磨抛光并使用4%硝酸酒精溶液腐蚀后, 使用4XC-MS倒置金相显微镜观察其显微组织, 使用Phenom台式扫描电镜对已腐蚀试样进行形貌分析。采用HR-150A型洛氏硬度计对试样进行洛氏硬度的测定, 试样加载持续时间为10 s, 每个试样测试5个点, 硬度值取5个点数值的平均值。用Gamry Series G750TM电化学工作站进行电化学腐蚀试验, 测量阳极极化曲线, 腐蚀介质

为3.5% NaCl溶液, 初始电位为-0.3 V, 终止电位为0.5 V, 扫描速率为1 mV/s。

2 试验结果与讨论

2.1 显微组织表征

2.1.1 原始赤泥铁的显微组织

原始赤泥铁Cr含量为0.83%, Ti含量为0.06%。从图1可以看出赤泥铁原始试样组织为: 石墨+低温莱氏体。图1中灰色块或灰点为珠光体, 渗碳体呈亮白色, 黑色长条状为片状石墨, 石墨片粗大。

2.1.2 铬对赤泥铁合金显微组织的影响

赤泥铁添加Cr元素后, 基体组织依旧是石墨+莱氏体, 但是石墨形态发生改变。如图2a所示, Cr含量添加到2%后, 石墨变细变短, 一部分石墨变成片块状。当进一步增大Cr含量达到4%时, 石墨转变为许多细小的短片状石墨聚集呈树枝状分布, 且分布十分散乱, 不均匀, 如图2b所示。大量块片状石墨和散乱分布的细小短片状石墨对基体割裂作用严重, 会导致材料的力学性能下降。

2.1.3 钛对赤泥铁合金显微组织的影响

如图3所示, Ti添加赤泥铁合金的金相组织也是由石墨+低温莱氏体组成, 块片状的C型石墨数量较少、细小树枝状的E型石墨较多, 且石墨的分布较为均匀和分散, 这是因为Ti具有细化晶粒^[6]、减小石墨片^[7]、净化晶界^[8]、弥散强化的作用, 促进了石墨化过程。继续添加Ti元素, 使合金铸铁中Ti含量达到0.30%, 此时基体组织中树枝状E型石墨迅速增加。由此可见, 对于赤泥铸铁而言, 成分中添加适当含量的Ti进行合金化, 可以改善组织中的粗片状石墨形态, 促使生成树枝细片状E型石墨。

表1 赤泥铁合金化学成分

C	Cr	Ti	Ni	Si	Mn	Cu	S	P	Fe
4.43	0.83	0.06	2.06	0.23	0.04	0.03	0.02	0.06	余量

表2 合金中Cr、Ti含量

试样号	Cr	Ti
1 [#]	0.83	0.06
2 [#]	2	0.06
3 [#]	4	0.06
4 [#]	0.83	0.15
5 [#]	0.83	0.30
6 [#]	2	0.15
7 [#]	2	0.30
8 [#]	4	0.15
9 [#]	4	0.30

注: 其余合金元素含量同表1。

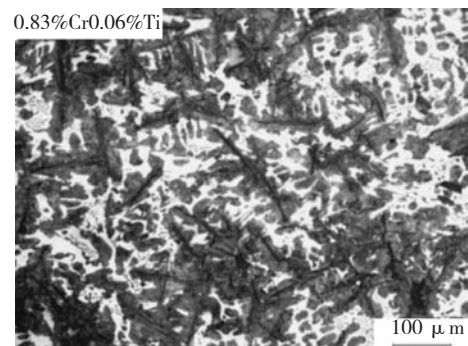
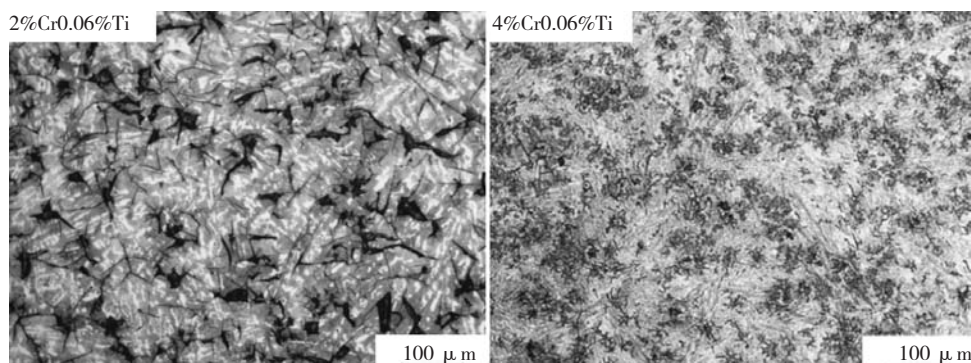


图1 赤泥铁原始组织

Fig. 1 Microstructure of original red mud iron



(a) 2%Cr, 0.06%Ti

(b) 4%Cr, 0.06%Ti

图2 铬对赤泥铁合金显微组织的影响

Fig. 2 Effect of Cr on microstructure of red mud iron alloy

当Cr含量(0.83%)与原始试样相同时,随着Ti含量增加(0.06%、0.15%、0.30%),珠光体与石墨的细化十分明显。单独添加Ti元素合金化后,细化铸态组织的同时增大晶界活性区面积,扩大了阴极区面积,会导致赤泥铁合金的电化学腐蚀速率加速,降低赤泥铁合金的耐腐蚀性能。

2.1.4 铬、钛复合对赤泥铁合金显微组织的影响

如图4所示, Cr、Ti复合合金化后的赤泥铁合金的组织均为石墨+低温莱氏体。Cr的添加,促进了珠光体

的形成并细化了其片层间距,与交错分布白亮色的渗碳体混合构成了莱氏体基体组织;Ti的添加则改善了石墨的形态和分布,使得对基体结构和性能破坏性很大的C型石墨数量减少,E型石墨增加,使其在基体中的分布变得细小、弥散,从而改善了合金的力学性能。

Cr与Ti与C均有较强的亲和力,都能促使形成稳定的碳化物(Cr_3C 和 TiC),故两种成分含量的元素复合作用,使得碳化物急剧增加,且稳定的碳化物呈交错网状偏析于晶界。

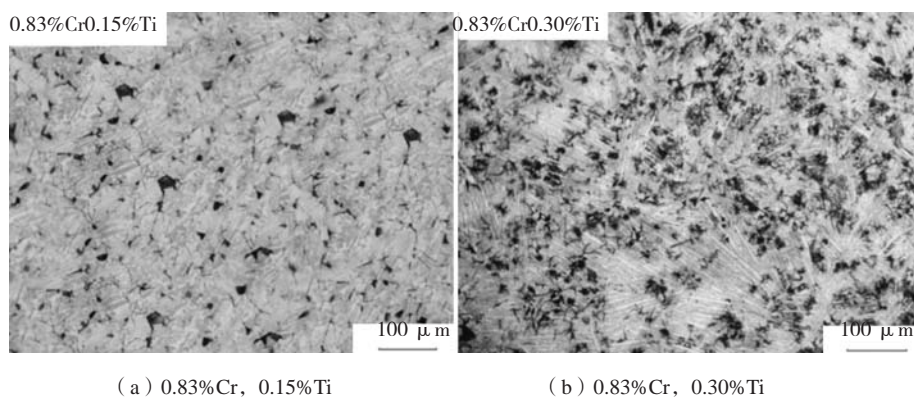


图3 钛对赤泥铁合金显微组织的影响

Fig. 3 Effect of Ti on microstructure of red mud iron alloy

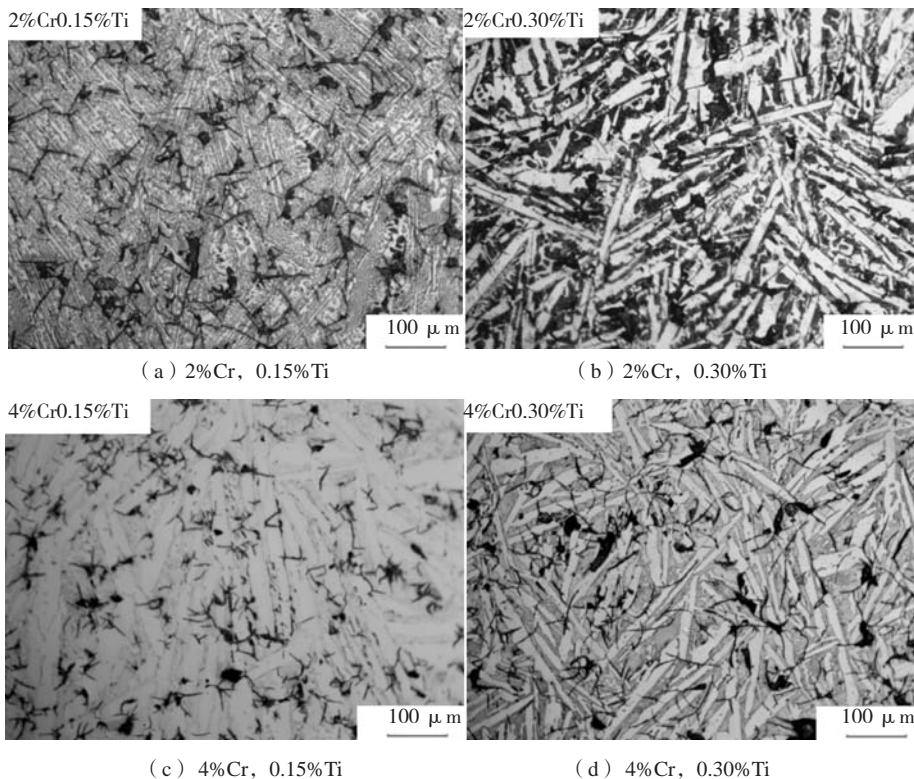


图4 铬、钛复合对赤泥铁合金显微组织的影响

Fig. 4 Effect of chromium and titanium on microstructure of red mud iron alloy

2.2 赤泥铁合金的洛氏硬度

硬度是材料局部抵抗硬度压入其表面的能力，能在一定程度上反映出材料在力的作用下材料的塑性、强度、韧性和抗磨性等一系列不同物理量的综合性能。既是金属材料力学性能测试中最常用到的一个性能指标，也是最迅速最经济的一种测试方法。试样的洛氏硬度的测试结果如表3、图5所示。

结果表明，单独添加Ti元素的试验合金5[#]（0.83%Cr0.30%Ti）和同时添加不同含量Cr、Ti元素的

试验合金6[#]（2%Cr0.15%Ti）、7[#]（2%Cr0.30%Ti）、8[#]（4%Cr0.15%Ti）、9[#]（4%Cr0.30%Ti）4组试验合金相比原始成分的赤泥铁合金1[#]（0.83%Cr0.30%Ti），洛氏硬度均得到了提高，尤其以8[#]、9[#]两组试验合金的洛氏硬度值提升幅度最大，分别达到了HRC 56.2和HRC 54.5（原始成分赤泥铁合金1[#]的硬度值为HRC 31.3）；而2[#]（2%Cr0.06%Ti）、3[#]（4%Cr0.06%Ti）两组试样合金的硬度下降很多，分别为HRC18.9和HRC 18.4。

表3 不同成分合金铸铁洛氏硬度（HRC）平均值
Table 3 Average hardness of different samples

1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
(Cr0.83Ti0.06)	(Cr2Ti0.06)	(Cr4Ti0.06)	(Cr0.83Ti0.15)	(Cr0.83Ti0.30)	(Cr2Ti0.15)	(Cr2Ti0.30)	(Cr4Ti0.15)	(Cr4Ti0.30)
31.3	18.9	18.4	30.5	48.5	41.4	44.5	56.2	54.5

之所以具有良好的硬度是由其特殊组织所决定的^[9]。显微组织中碳化物最多、石墨破坏作用较小的8[#]、9[#]合金的硬度最高，而基体组织中碳化物含量较少，对基体割裂程度最严重的2[#]、3[#]硬度最低，2[#]、3[#]合金显微组织中石墨呈片状A型石墨。发现7[#]试样显微组织中一次碳化物和石墨的组织比5[#]试样的更为粗大，粗大的组织对基体割裂更为严重，降低了基体硬度。

Ti元素的添加使基体组织中形成TiC高硬度弥散强化新相，并促使石墨形态得以改善，生成了较多树枝状E型石墨，对基体的削弱作用有所降低。

当Cr、Ti两种元素相互作用时，两者都促使生成了更多碳化物和稳定了原来基体中的渗碳体，两种元素的添加使得合金组织中的石墨形态、数量、大小、分布都发生了改变，但是总体上来说，Cr、Ti的添加使赤泥合金的宏观硬度有所提高。

2.3 硬度极差分析

表4和表5分别为正交试验的极差分析和方差分析结果。由表4的硬度极差分析结果可以看出， $R_{Cr}=8.1 < R_{Ti}=26.7$ ，说明在本试验条件下，铬元素和钛元素对合金硬度影响的大小顺序是Ti>Cr。由表5的方差分析结果发现，Cr、Ti的F值均小于 $F_{0.05}(2, 4)=6.94$ ，说明在本试验条件下单独添加Cr元素或少量Ti元素对合金硬度的影响并不显著，这与试验1[#]~4[#]合金的结果相符合，但是Ti元素对硬度的影响比Cr元素的影响显著，与极差分析结果对应。单独添加Cr或者Ti虽然对硬度影响不大，但是复合添加效果极好，对硬度提升效果很大。根据极差和方差分析结果，同时考虑到钛价格高的因素，在本试验条件下性能最佳组合为8[#]试样的组合，即4%Cr，0.15%Ti。

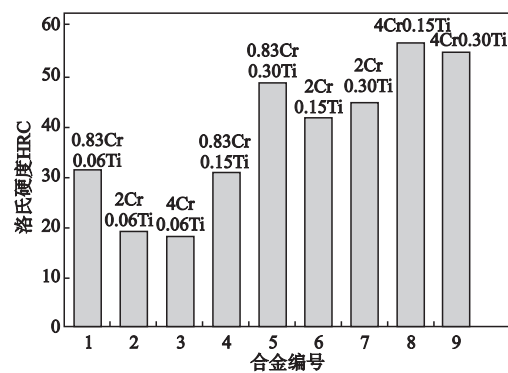


图5 不同成分合金铸铁洛氏硬度（HRC）平均值

Fig. 5 Average hardness of different samples

表4 硬度极差分析表
Table 4 Range analysis of hardness

序号	Cr	Ti	硬度HRC
1	0.83	0.06	30.3
2	2	0.06	18.9
3	4	0.06	18.4
4	0.83	0.15	31.5
5	0.83	0.30	48.5
6	2	0.15	41.4
7	2	0.30	44.5
8	4	0.15	56.2
9	4	0.30	54.5
K_1	110.1	67.6	
K_2	104.8	129.1	
K_3	129.1	147.5	
\bar{k}_1	36.7	22.5	
\bar{k}_2	34.9	43.0	
\bar{k}_3	43.0	49.2	
R	8.1	26.7	

2.4 电化学测试

部分合金的塔菲尔阳极极化曲线的比较如图6所示。与原成分合金1[#]比较,合金2[#]、3[#]、4[#]、5[#]的塔菲尔阳极极化曲线均往右下方向移动,如图6a合金1[#]和2[#]比较所示;合金6[#]和合金7[#]比较,合金7[#]的塔菲尔阳极极化曲线往右下方向移动,如图6b所示;合金9[#]和合金8[#]比较,合金9[#]的塔菲尔阳极极化曲线往右下方向移动,如图6c所示。结果表明,Cr、Ti低合金化后的赤泥铁未能提高其在3.5%NaCl溶液中的耐腐蚀性能,反而使原赤泥铁的耐腐蚀性能下降了。

利用Origin软件分析模块的切线功能对极化曲线进行线性拟合,求得腐蚀电流密度 I_{corr} (表6),腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流 I_{corr} 的变化趋势相反,即合金的自腐蚀电位越低,合金的腐蚀电流密度越大。结果表明,加入2%~4%Cr后降低了赤泥铁的腐蚀电位,使得赤泥铁的耐腐蚀性能下降。虽然Cr的加入可以使合金表面形成良好的 Cr_2O_3 保护膜^[10],钝化临界电流密度小^[11],有利于耐腐蚀性的提高,但腐蚀电解质NaCl溶液中大量具有活化作用的 Cl^- ,使得生成的钝化膜遭到破坏^[12];而且,2%~4%Cr的低铬合金铸铁中Cr与C形成新的 M_3C 型碳化物^[13],总碳化物的数量增加,阴极相区域增加,构成更多的微电池,加剧了铸铁的电化学腐蚀,使合金的耐腐蚀性下降。

加入Ti后,合金的晶粒得到了一定细化,块片状

的石墨和碳化物相变得细小且均匀分布在基体中,最终降低了合金各微区之间的电位差,特别是石墨相和基体之间的电位差。但晶粒细化的同时也会增加晶界的面积^[14],即阴极相区面积扩大,从而恶化了合金的耐腐蚀性。综合两方面考虑,晶粒细化对合金的耐腐蚀性的影响要看两者中哪种因素产生的影响占主导优势。在本试验中,Ti的加入使赤泥铁的腐蚀电位降低,0.30%Ti的添加对赤泥铁的腐蚀电位降低效应并不明显,而Ti元素的添加量为0.15%时,赤泥铁合金的耐腐蚀性显著恶化。不同赤泥铁合金在3.5%NaCl溶液中电化学腐蚀表面的SEM形貌如图7所示。

从图7中可以看到,成分为0.83%Cr0.06%Ti的原始赤泥铁合金的珠光体基体被均匀地染了一层腐蚀痕迹,这说明原始成分赤泥铁合金的腐蚀是较为均匀的腐蚀破坏,与金相组织的分析结果吻合。其余各试样在电化学腐蚀后,表面均受到了不同程度的局部腐蚀,其中,成分分别为0.83%Cr0.15%Ti和4.00%Cr0.06%Ti的试样的腐蚀破坏(晶界上灰色团絮状或点块状部位)最为严重,如图7b、7c所示。这是由于更多共晶碳化物的形成导致毗邻碳化物的区域Cr元素贫乏,根据贫铬理论^[15-16],将对相邻基体造成晶间腐蚀;另外,细化的石墨与碳化物组成的阴极相区域的面积扩大,与阳极构成更多的微电池,加剧了合金结构中基体的腐蚀。

表5 方差分析表
Table 5 Variance analysis of hardness

方差来源	离差平方和	自由度	均方	F值
Cr含量	93.6	2	46.8	0.52
Ti含量	1167.2	2	583.6	6.5
误差	356.76	4	89.19	

注: $F_{0.05}(2, 4) = 6.94$

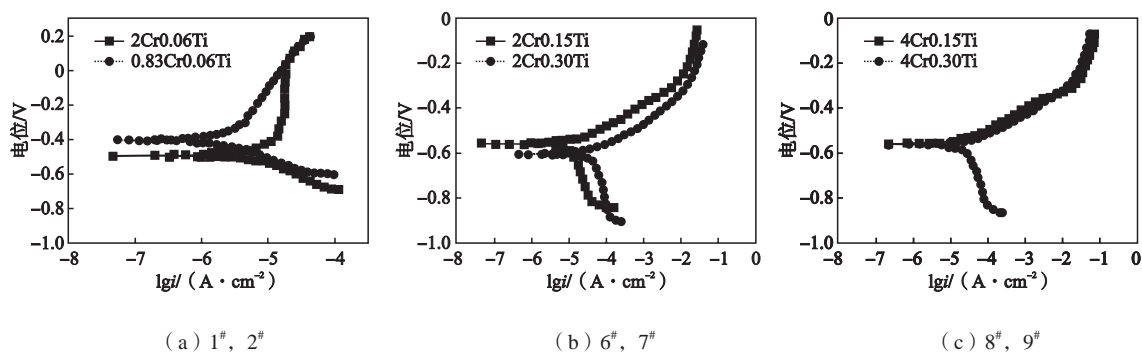
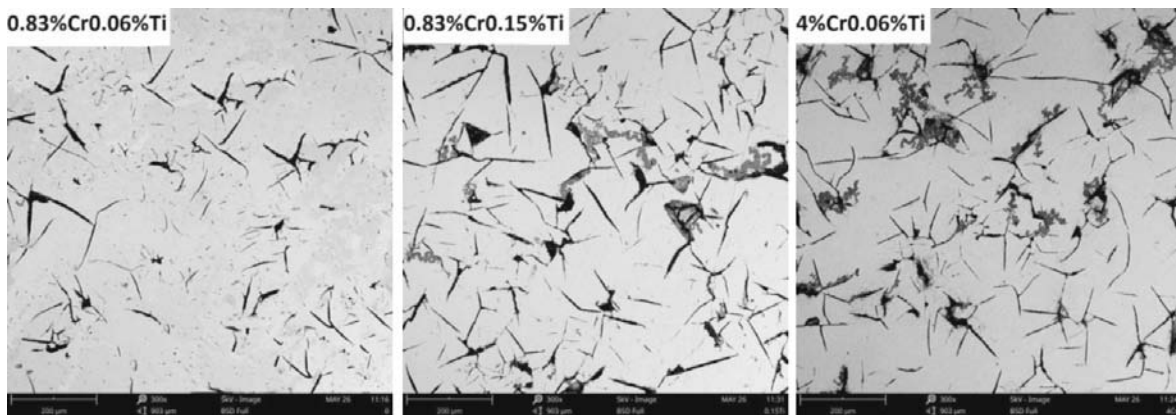


图6 不同合金的塔菲尔阳极极化曲线比较
Fig. 6 Tafel curves of different alloys

表6 试样合金的自腐蚀电位与腐蚀电流密度的关系
Table 6 Relationship between E_{corr} and I_{corr} of tested alloys

试样号	腐蚀电位 $E_{\text{corr}}/\text{mV}$	腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}/\times 10^6 (\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
1 [#] (Cr0.83Ti0.06)	-418	2.85
2 [#] (Cr2Ti0.06)	-491	4.85
3 [#] (Cr4Ti0.06)	-548	7.57×10
4 [#] (Cr0.83Ti0.15)	-624	7.93×10
5 [#] (Cr0.83Ti0.30)	-427	3.08
6 [#] (Cr2Ti0.15)	-612	5.21×10
7 [#] (Cr2Ti0.30)	-569	3.60×10
8 [#] (Cr4Ti0.15)	-564	2.10×10
9 [#] (Cr4Ti0.30)	-570	4.33×10



(a) 0.83%Cr0.06%Ti

(b) 0.83%Cr0.15%Ti

(c) 4%Cr0.06%Ti

图7 不同赤泥铁合金在3.5%NaCl溶液中电化学腐蚀表面的SEM形貌

Fig. 7 SEM morphologies of electrochemical corrosion surface of different red mud iron alloys in 3.5% NaCl solution

3 结论

(1) 低合金赤泥铁添加Cr成为低铬合金铸铁,使铸铁基体具有一定的硬度。原因是Cr是强烈阻碍石墨化的元素,Cr少于5%的低铬铸铁中的碳化物为 M_3C 结构。

(2) Ti与C易于结合形成TiC颗粒增强体,TiC具有较高的硬度和优越的弥散性,可强化基体并提高铸铁的硬度、强度和韧性。此外,Ti还能细化 M_3C 型碳化物,促使铸铁组织中形成E型石墨。

(3) Cr、Ti对赤泥铁的单添加与复合添加均会使原赤泥铁的耐腐蚀性能有所下降,但较低含量的Cr合金元素辅以少量Ti合金元素与C均有较强的亲和力,能促使形成稳定的碳化物,且稳定的碳化物呈交错网状偏析于晶界,从而提高了赤泥铁合金的硬度。

参考文献:

- [1] 南相莉,张延安,刘燕,等.我国赤泥综合利用分析[J].过程工程学报,2010(S1):264-270.
- [2] 朱军,兰建凯.赤泥的综合回收与利用[J].矿产保护与利用,2008(2):52-54.
- [3] 谭洪旗,刘玉平.氧化铝赤泥的综合利用及回收工艺探讨[J].中国矿业,2011(4):78-81.
- [4] 刘世鸿,赵小莲,何奥平,等.拜耳法赤泥还原制取抗磨白口铸铁的试验研究[J].铸造,2020(1):29-34.
- [5] 何奥平,曾晓乐,曾建民,等.拜耳法赤泥碳热还原制备铁合金[J].机械工程材料,2016,40(5):47-51.
- [6] 周家林,向上,黄高,等.钛与钨微合金化Q345C钢显微组织与力学性能对比[J].机械工程材料,2015(7):17-21.
- [7] 美国铸造工作者协会灰铸铁部合金铸铁委员会.合金铸铁[M].北京:机械工业出版社,1966.

- [8] 欧家才, 刘钧泉. 铬对铬钢在模拟铜矿浆中耐腐蚀性的影响 [J]. 铸造, 2010 (11): 1213-1216.
- [9] 周霞, 宋喜岩, 周继扬, 等. 钎焊法制备硬质颗粒复合材料的耐磨性和磨损机理 [J]. 铸造, 2004 (6): 419-422.
- [10] 刘庚田. 低硅铬合金耐蚀铸铁 [J]. 机械工人 (热加工), 1993 (10): 7.
- [11] 许萍, 董俊慧, 李进福. 合金元素对稀土低合金耐蚀铸铁耐碱蚀性的影响 [J]. 铸造技术, 2008 (6): 782-785.
- [12] 杜艳芳, 蔡雪花. 铁在氯离子介质中腐蚀行为的研究 [J]. 全面腐蚀控制, 2015 (8): 76-78.
- [13] PANNEERSELVAM S, MARTIS C J, PUTATUNDA S K, et al. An investigation on the stability of austenite in austempered ductile cast iron (ADI) [J]. Materials Science & Engineering A, 2015, 626: 237-246.
- [14] ABD EL-AZIZ K, ZOHDY K, SABER D, et al. Wear and corrosion behavior of high-Cr white cast iron alloys in different corrosive media [J]. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion 1, (25): 2015.
- [15] NEVILLE A, REZA F, CHIOVELLI S, et al. Characterization and corrosion behavior of high-chromium white cast irons [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37 (8): 2339-2347.
- [16] CETINKAYA C. An investigation of the wear behaviour of white cast irons under different compositions [J]. Material Design, 2006, 27 (6): 437-445.

Effect of Ti and Cr on Microstructure and Mechanical Performance of Low Alloy Red Mud Iron

KANG He-yi¹, LUO Chao-qing^{1, 3}, XIE Jun-hao¹, TANG Hong-qun^{1,2}, ZENG Jian-min^{1,2}, QUE Fan-chao¹, HUANG Jing¹

(1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-Ferrous Metal and Featured Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China; 3. Guangxi Alnan Aluminum Inc., Nanning 530031, Guangxi, China)

Abstract:

Red mud is industrial solid waste from bauxite refining alumina. The red mud iron was obtained by red mud of Guangxi Pingguo through direct reduction roasting and deoxidation refining. In this work, the microstructure, hardness and the electrochemical corrosion behaviors of red mud iron alloy were studied by adding a small amount of Cr and Ti. The results show that the microstructure of original red mud iron does not change when adding the element of Cr and Ti. The structure is still composed of graphite and ledeburite, but the morphology and distribution of graphite are changed. The addition of Cr and Ti alone or in combination can reduce the corrosion resistance of red mud iron, but the hardness of red mud iron alloy can be significantly improved with low content of Cr and a small amount of Ti.

Key words:

red mud iron; chromium; titanium; hardness; electrochemical corrosion