

长时间水浸泡奥贝球铁的腐蚀行为及拉伸性能

蔡启舟¹ 魏伯康¹ 林汉同¹ 田中雄一²

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院 武汉 430074; 2. 室兰工业大学 日本 050 - 8585)

摘要 研究了长时间水浸泡奥贝球铁(ADI)的腐蚀行为和拉伸性能。浸泡中,ADI的石墨周围的基体被腐蚀,形成腐蚀凹坑;其中的针状铁素体优先腐蚀。水附着拉伸试验中,浸泡后试样的抗拉强度和延伸率比未浸泡的低,发生明显的水脆化。干燥使浸泡后试样的强度和延伸率恢复到较高水平,但腐蚀凹坑和表面腐蚀溶解减少了试样的有效断面积,其抗拉强度和延伸率低于大气中的。与浸泡在离子交换水相比,自来水加速试样腐蚀,其水脆化程度也明显。

关键词 水浸泡 奥贝球铁(ADI) 腐蚀行为 拉伸性能

中图分类号 TG143.5 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)05-0271-04

CORROSION BEHAVIOR AND TENSILE PROPERTIES OF AUSTEMPERED DUCTILE IRON AFTER LONG TIME IMMERSION IN WATER

CAI Qizhou¹, WEI Bokang¹, LIN Hantong¹, TANAKA Yuichi²

(1. School of Material Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074;

2. Muroran Institute of Technology, 050 - 8585, Japan)

ABSTRACT The corrosion behavior and tensile properties of austempered ductile iron (ADI) immersed in water for a long time was investigated from the viewpoints of corrosion and water embrittlement. Matrix adjacent to graphite nodule was eroded away and corrosion pit formed when ADI was immersed in water for a long time. And acicular ferrite in matrix was corroded preferentially. The tensile strength and elongation of ADI tested under the wet condition after immersion in water for 480h, were lower than non-immersed specimen, i.e. the drastic water embrittlement was observed. When specimens were immersed in the tap water for a long time, the tensile strength and elongation were recovered to a certain degree after drying. The tensile properties of specimen dried after immersion were not completely recovered to the level tested in air because of reduction of cross sectional area due to the corrosion pits and surface dissolution. When the specimens were immersed in tap water for a long time, the water embrittlement was more remarkable than the specimen immersed in ion exchange water. This is because of the corrosion of specimen was promoted by tap water.

KEY WORDS immersion in water, austempered ductile iron(ADI), corrosion behavior, tensile properties

与碳钢相比,铸铁具有良好的耐蚀性,主要由于石墨和 Si 含量较高^[1]。奥贝球铁(ADI)的耐蚀性介于铁素体球铁和淬火球铁之间^[2],基体组织为针状铁素体+残余奥氏体,且石墨周围的基体和共晶团边界的组织差别较大,所以其腐蚀行为复杂。

最近的研究发现^[3~5],水附着条件下奥贝球铁的拉伸强度从 1100 MPa 降至 940 MPa;延伸率由 15 % 降到 3 % 以下,发生显著的水脆化现象。原因是试样表面附着的水在试样塑性变形中分解出的 H

进入 ADI 的内部产生氢脆而导致的;水脆化是在极短时间内发生,与水附着时间无关。但预备试验中,长时间浸泡 ADI 的表面因腐蚀而产生红色铁锈。

本文研究长时间浸泡 ADI 的腐蚀行为,并着重从腐蚀和水脆化方面研究长时间水浸泡对 ADI 拉伸性能的影响。

1 实验方法

铁水在中频感应电炉内熔炼、调整成分,经球化处理 and 孕育处理后浇注平行部 25 mmCO₂ 铸型 Y 型试块。其化学成份为 (mass %): 3.76C, 2.54Si, 0.32Mn, 0.031P, 0.011S, 0.076Cu, 0.031Mg, 0.017Ti, 余 Fe。采用图像定量分析仪测量的石墨球

收到初稿:2001-08-05;收到修改稿:2001-11-11

作者简介:蔡启舟,男,1964 年生,博士,副教授

Tel: 027 - 87543876 E-mail: caiqzh@public.wh.hb.cn

的球化率、球数及球径分别为 95 % ,201count/ mm² 和 24.1 μm.

拉伸试样为工作部直径 φ6 mm 的试样. 为了除去热处理时产生的氧化膜,采用 φ7 mm 的粗加工试样进行热处理,升温至 1173 K 保温 2 小时,淬入 648 K 的盐浴中,保温 1.5 小时后空冷至室温. 热处理后试样的基体组织为贝氏体型铁素体和残余奥氏体的复合组织.

用 10 mm ×10 mm ×10 mm 的小试样观察表面腐蚀状况. 热处理后经研磨、抛光、清洗再进行浸泡试验. 浸泡装置是用中型干燥器改造的,如图 1 所示. 采用小型空气泵向容器内的自来水或离子交换水中通空气,以保证浸泡过程中水一直处于空气饱和状态. 浸泡前试样用丙酮脱脂洗净,表面腐蚀状况观察的浸泡时间为 6 h ~ 480 h,拉伸试样的浸泡时间为 480 h. 浸泡后的试样分别以三种方法干燥,恒温烤箱 (373 K - 3 h,373 K - 12 h,373 K - 24 h),干燥器 24h 脱水干燥, 吹风干燥 (风量 :9 L/ s, 时间 :5 min).

干燥器 24h 脱水干燥, 吹风干燥 (风量 :9 L/ s, 时间 :5 min).

在容量 49 kN 的万能试验机上进行拉伸试验,测量了 大气中 (Dry), 水附着 (Wet), 浸泡后水附着 (Wet/ Dipping), 浸泡后干燥 (Dry/ Dipping) 等四种条件下 ADI 的拉伸性能. 水附着拉伸试验按文献^[4]中的方法进行,所有的拉伸试验均在常温下进行.

2 结果与分析

2.1 ADI 的腐蚀行为

自来水和离子交换水中浸泡的 ADI 试样表面均有明显的红色铁锈,其断面金相组织如图 2 所示. 不论是自来水还是离子交换水,试样浸泡后石墨周

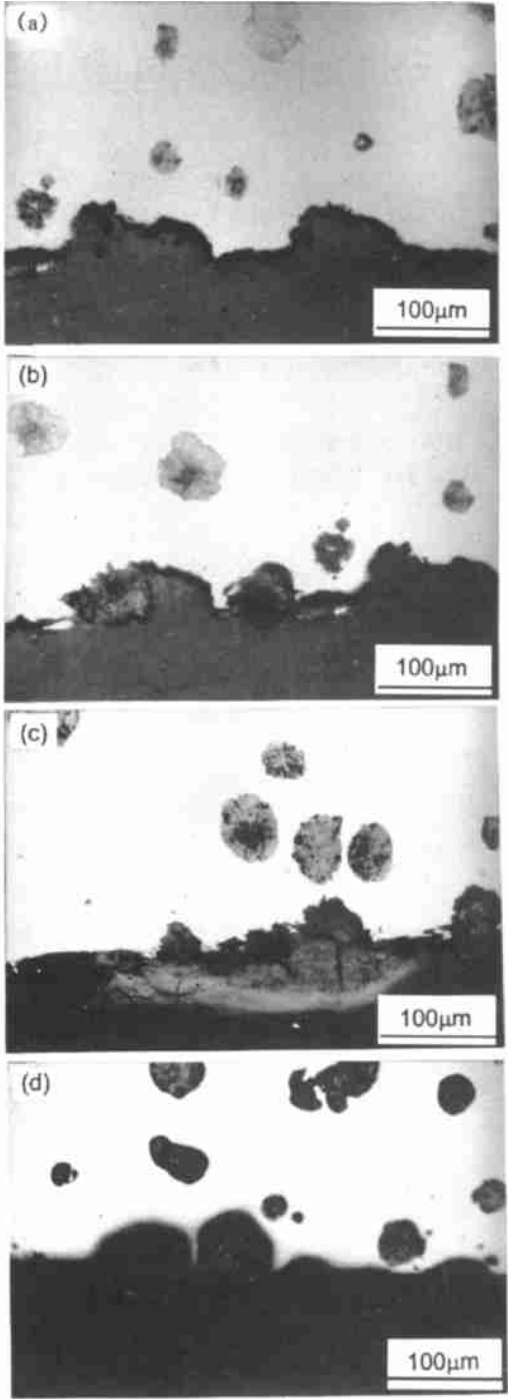


Fig. 2 Corrosion pits of ADI immersed in tap water and in ion - exchanged water respectively a. tap water 216 h ,b. tap water 480h ,c. ion ex. water 216 h ,d. ion ex. water. 480 h

围的基体被腐蚀,480 h 浸泡试样产生了明显的凹坑,这是因为石墨和基体间的局部电池作用所致. 本试验条件下,水中溶解的氧较多,ADI 的腐蚀反应如下^[6]:

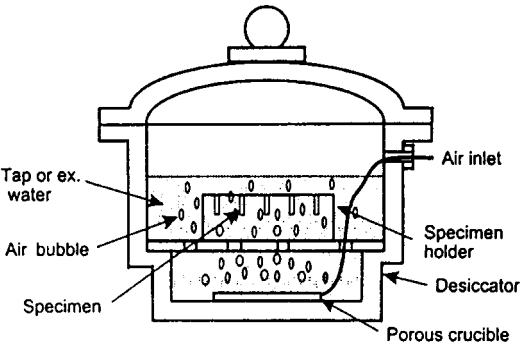
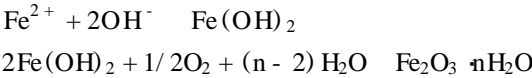


Fig. 1 Immersion and aeration apparatus



Fig.3 SEM of corrosion pit

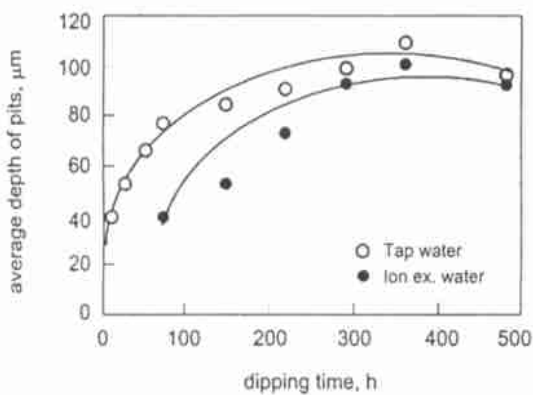


Fig. 4 Relationship between average depth of pits and immersion time for ADI

反应的主要产物为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 因此试样表面可观察到红色铁锈。

图 3 为腐蚀凹坑的电子显微镜照片。基体组织中的针状铁素体优先腐蚀。分析认为, 一是铁素体的电极电位较低, 容易被优先腐蚀, 池永明^[2]在研究 ADI 的腐蚀时发现提高组织中残余奥氏体量有利于提高 ADI 的耐腐蚀性, 说明了这一点。二是在盐浴等温淬火时形成的铁素体中含有大量的位错^[7], 使铁素体易腐蚀。由于铁素体的优先腐蚀, 凹坑表面凹凸不平。

自来水和离子交换水中浸泡试样腐蚀凹坑的平均深度和浸泡时间的关系如图 4 所示, 图中的凹坑深度包含了铁锈的厚度。由图可知, 随着浸泡时间的延长, 凹坑深度增加, 但浸泡时间超过 360h 后, 凹坑深度有下降的趋势。这是因为随着浸泡时间的增加, 试样表面腐蚀面积扩大增加, 加之腐蚀产物的溶解剥落使实际测量的凹坑深度减小。

与自来水浸泡的试样相比, 离子交换水浸泡初期的凹坑深度较小, 这是因为水中所含离子数量不同。自来水中含有少量的离子 (HCO_3^- (13×10^{-6}), SO_4^{2-} (100×10^{-6}), Cl^- (9×10^{-6}), 电导率较高(185

mS/cm)^[8], 腐蚀速度较快。而浸泡的初期离子交换水中离子数量极少, 但随腐蚀反应的进行, 溶入的 Fe^{2+} 离子数量增加, 水的电导率增加, 腐蚀反应速度增加, 凹坑深度的增加速度较快。

2. 2 长时间浸泡对 ADI 拉伸性能的影响

各条件下 ADI 的应力 - 应变曲线见图 5。大气中具有抗拉强度 1100 MPa, 延伸率 14 % 的 ADI, 水附着条件下, 抗拉强度降至 940 MPa, 延伸率降到 3 %, 这种脆化行为和文献^[4]报道的结果是一致的。产生这种脆化的原因是 ADI 试样表面吸附的水在试样塑性变形时极化、分解产生的 H^+ ^[9] 扩散到铸铁的内部导致氢脆产生的。480 h 浸泡后, 水附着条件下的抗拉强度和延伸率比未浸泡、水附着试样的低, 而且屈服强度也有明显下降。但是, 浸泡 480 h, 经 373 K - 24 h 干燥后的强度和延伸率介于大气中和未浸泡、水附着的试样之间, 无明显的水脆化。

Okorafor 等^[5]的试验结果为, 蒸馏水中浸泡后的淬火回火球铁拉伸试验时发生显著的脆化, 浸泡时间愈长, 试样的硬度越高, 脆化的程度越激烈。但未说明哪种条件下的进行拉伸试验, 如果是水附着下的拉伸试验, 则与本文的试验结果不矛盾。

对图 5 的应力 - 应变曲线进行积分求得各条件下试样拉伸断裂能(图 5 中直方图), 480 h 浸泡, 水附着条件下试样的断裂能最低, 说明该试样的脆化最为激烈。其原因是试样表面的铁锈和腐蚀凹坑增加了水同试样的接触面积, 且腐蚀凹坑内被优先腐蚀的铁素体留下的缝隙增加了水或水分解的 H^+ 向试样内部扩散的通道, 从而促进 ADI 的水脆化, 使试样的抗拉强度和延伸率显著下降。浸泡后干燥的试样的断裂能恢复到较高的水平。

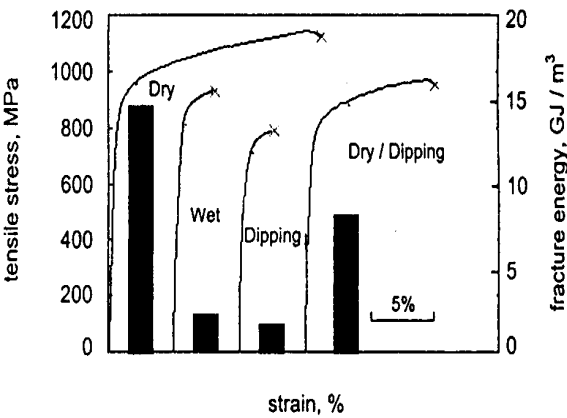


Fig. 5 Stress - strain curves for ADI tested in various conditions and effect of testing conditions on fracture energy of ADI immersed in tap water

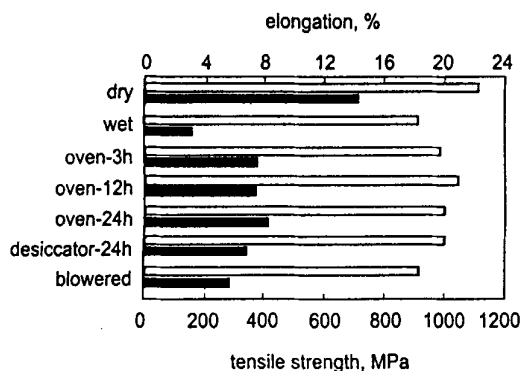


Fig.6 Effect of drying conditions on tensile properties of ADI following immersion in tap water

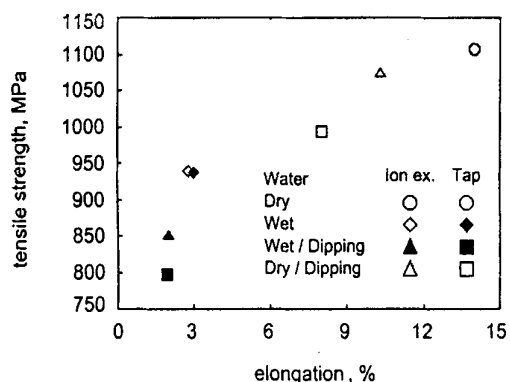


Fig. 7 Effect of immersion in waters on tensile properties of ADI

Table 1 Tensile properties of ADI tested under various conditions

Test condition	Tensile strength MPa *	0.2 % Yield stress, MPa *	Elongation %
Dry	1107	795	14.0
Wet	937	791	3.0
Wet/ Immersion	875	795	1.9
Dry/ Immersion	1086	792	8.0

* Tensile strength and 0.2 % yield stress were estimated by the cross - section area except corrosion pits area.

2.3 干燥条件的影响

根据图 5, 浸泡后干燥的试样的拉伸性能恢复到一定的水平, 本试验考察了干燥条件对浸泡试样拉伸性能的影响, 如图 6 所示. 烤箱干燥的试样, 不论烘烤时间的长短, 均可获得较高的强度和延伸率. 吹风器干燥的试样, 强度和延伸率较低, 这是因为铁锈中和试样表面的水分干燥不彻底. 而干燥器干燥的试样比吹风器干燥的试样具有较高的强度和延伸率, 和烤箱干燥的试样大体处于同一水平.

表 1 为 480 h 浸泡试样的水附着和干燥条件的

拉伸性能以及未浸泡试样的大气中和水附着条件下的拉伸性能. 其中, 浸泡试样的拉伸强度和屈服极限是用除去腐蚀凹坑面积后的面积计算的. 浸泡后无论是干燥拉伸还是水附着拉伸, 屈服极限和抗拉强度和大气中的试样处于同一水平, 说明图 5 中 480 h 浸泡试样的干燥及水附着条件下屈服极限的降低是由于腐蚀凹坑和试样表面的腐蚀溶解使试样的有效断面积减少造成的.

2.4 水种类的影响

自来水和离子交换水附着以及在这两种水中浸泡后的拉伸性能如图 7 所示. 对未浸泡试样, 自来水和离子交换水附着条件下拉伸性能没有差别, 均发生显著的水脆化. 预备试验中发现, 蒸馏水和弱酸性的酸雨附着条件下产生同样的脆化, 可见, ADI 的水脆化并不是由于腐蚀而产生的, 是水的作用, 因此二者的脆化程度相同. 另一方面, 长时间水浸泡更加促进 ADI 的水脆化, 特别是自来水腐蚀性较强, 腐蚀产生凹坑和水产生的脆化作用相互叠加, 使抗拉强度和延伸率显著下降. 自来水浸泡后干燥试样的凹坑较大, 其抗拉强度和延伸率较离子交换水浸泡试样的低.

3 结论

1. 水浸泡过程中 ADI 的石墨周围的基体被腐蚀形成腐蚀凹坑, 而基体中的针状铁素体优先腐蚀使腐蚀凹坑的表面凸凹不平.
2. 水附着拉伸试验中, 浸泡后试样的抗拉强度和延伸率比未浸泡试样低, 发生显著的水脆化.
3. 充分干燥可使浸泡后试样的强度和延伸率恢复到较高水平, 但低于大气中的.
4. 自来水的腐蚀性较离子交换水强, 加速了试样的腐蚀, 其浸泡试样的水脆化程度较离子交换水浸泡试样明显.

参考文献:

- [1] 陶令恒, 主编. 铸造手册 (第一卷), 铸铁. 北京: 机械工业出版社, 1993. 294
- [2] 池永明, 新田康宽, 川本信. 铸造工学 (日), 1996, 68(7): 585
- [3] Tanaka Y, Komatsu S, Cai Qizhou, et al. Proceedings of 63rd World Foundry Congress, Budapest, 1998. 28
- [4] 蔡启舟, 魏伯康, 林汉同等. 铸造, 2001, 50(5): 270
- [5] Okorafor O E, Loper C R Jr. AFS Trans., 1979, 87: 203
- [6] 增子升. 铸物的腐食特性 (日), 东京: 素形材・ンター, 1984. 23
- [7] 井川克也, 新山英辅, 田中雄一等. 材料プロ・ス工学 (日), 东京: 朝仓书店 1998. 120
- [8] 荒川昌伸, 谷正一, 铃木弘明等. 空气调和・卫生工学会北海道支部第 29 回学术讲演论文集 (日), 1995. 129
- [9] Kimura A, Izumi H, Misawa T, et al. Materials Transactions, JIM, 1994, 35(12): 879