

# 一种新型的含镍耐蚀高硅铁基合金

李具仓<sup>1,2)</sup> 陈银莉<sup>1)</sup> 汪淑英<sup>1)</sup> 赵爱民<sup>1)</sup> 王丽娜<sup>1)</sup>

1) 北京科技大学冶金工程研究院, 北京 100083 2) 酒泉钢铁(集团)有限公司, 嘉峪关 735100

**摘要** 借助光学显微镜、扫描电镜、能谱分析、X 衍射分析和力学性能检测设备及腐蚀性能检测仪器等手段, 结合奥氏体不锈钢的设计思路以及 Fe-Ni-Si 和 Fe-Mn-Si 三元相图, 分析了普通高硅铁基合金的性能和组织, 设计并研究了含镍或锰奥氏体高硅铁基合金的组织、力学性能和耐蚀性能。结果表明: 普通高硅铁基合金的基体均为铁素体, 主要是长程有序的 Fe<sub>3</sub>Si 相, 这种相有低温脆性现象同时是合金产生硅脆的根本原因。在合金中加入 18% 的镍, 能使合金中出现奥氏体相, 其冲击韧性达到 5.52 J·cm<sup>-2</sup>, 比普通高硅铁基合金提高 7 倍以上, 腐蚀率和普通高硅铁基合金相当。

**关键词** 高硅铁基合金; 奥氏体; 冲击韧性; 腐蚀率

**分类号** TG 174.2+1

硅在高硅铁基合金中是耐酸的重要元素, 在铁基合金中加入硅, 达到一定的数量, 能形成致密的 SiO<sub>2</sub> 氧化膜(钝化膜), 随着硅加入量进一步的增加, 这种氧化膜(钝化膜)更加致密和完整, 合金的耐蚀性能进一步提高。硅的质量分数必须达到 14.5% 以上才能形成致密的氧化膜。但是, 高硅耐蚀铸铁由于它的固有特性所决定, 又存在着强度和冲击韧性低、硬度高、脆性大、导热系数小以及膨胀系数大等缺点。以致在铸造生产及应用时, 很容易产生疏松、缩孔和裂纹等缺陷, 不能经受剧烈的温度变化及承受高压, 机械加工比较困难, 从而在一定程度上限制了该材料的推广和应用。国内外做了大量的研究, 主要是加入不同的合金元素提高高硅铁基合金的力学性能; 国内主要是加入稀土、铜、铬、钼等, 俄罗斯有加入钒、钇、铅、硒等元素来提高耐蚀和力学性能, 日本有加入镁和铜来提高力学性能, 但冲击韧性都很难达到 2.0 J·cm<sup>-2</sup> 以上, 在力学性能上没有大的突破<sup>[1-6]</sup>。本文为了解决高硅铁基合金脆性大、塑性低的问题, 分析了高硅铁基合金的组织 and 性能, 找出了其脆性大、塑性低产生的机理, 改变了传统高硅铁基合金铁素体组织, 根据奥氏体不锈钢的设计思路, 分析 Fe-Ni-Si 和 Fe-Mn-Si 三元相图<sup>[7-11]</sup>, 通过大量实验研究, 成功使高硅铁基合金中出现了奥氏体组织, 这一突破性地研究, 大大提高合金的力学性能, 解决了高硅铁基合金的缺点, 使此类合金不但可以用于化工、石油、化纤、冶金、国防等

工业所需的静载荷的耐蚀铸件, 用于制造外加电流阴极保护用的辅助阳极铸件, 同时也适于制造承受较大冲击载荷的零部件, 是其应用的历史性突破。

## 1 实验

### 1.1 合金试样的制备

成分设计方案: 主要参考了奥氏体不锈钢的设计思路, 由于硅的加入提高了铬的当量, 设计用镍和锰来提高镍的当量, 使合金成分处于产生奥氏体的合理成分范围。同时结合 Fe-Ni-Si、Fe-Mn-Si 三元相图和 Fe-Si、Fe-Ni、Ni-Si、Fe-Mn、Mn-Si 二元相图, 制定相应的热处理工艺, 使合金中产生奥氏体相, 成分设计如表 1。

表 1 合金的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of the experimental alloys %						
合金编号	C	Si	Mn	P	S	Ni
Si15	0.5~1.0	14.5~15.5	0.3~0.8	<0.03	<0.02	—
Mn25	0.5~1.0	14.5~15.5	24~26	<0.03	<0.02	—
Ni18	0.5~1.0	14.5~15.5	0.3~0.8	<0.03	<0.02	16~20

实验合金采用生铁、优质废钢、75Si-Fe、锰铁和镍板以及稀土, 按表 1 设计的成分进行配料。将合金在 50 kg 中频无芯感应炉中熔化后浇注, 浇注尺寸为  $\phi 20$  mm  $\times$  120 mm 的试棒, 经高温退火后使用。

### 1.2 实验方法

用 Laborlux 12 型光学显微镜和 Cambridge S-360 型扫描电镜进行其金相组织观察和能谱分

收稿日期: 2006-10-12 修回日期: 2006-12-12

作者简介: 李具仓(1969-), 男, 高级工程师, 博士研究生; 赵爱民(1962-), 男, 教授, 博士生导师

析. 冲击韧性按照国际标准化组织(ISO)推荐的标准在 JB5 型摆锤冲击韧性试验机测量试样断裂的冲击功,用千分尺测量试样的冲击断口尺寸,按下式计算各种试样的冲击韧性:

$$\alpha_k = \frac{W}{A} \quad (1)$$

其中,  $\alpha_k$  为冲击韧性,  $J \cdot cm^{-2}$ ;  $W$  为冲击功,  $J$ ;  $A$  为断口的截面积(圆的面积是  $\pi R^2$ ),  $cm^2$ .

冲击韧性为三次实验的平均值.

硬度测量采用 HR-1500 型洛氏硬度计,按照国标 GB/T230-91 规定测量试样的洛氏硬度. 为了检测试样的硬度,在电火花切割机截取的  $\phi 20 mm \times 5 mm$  的试样上,沿着直径方向由一端向另一端测量硬度情况,硬度值为四点的平均值.

通电腐蚀试样是采用电火花切割机直接从铸件(楔形块)上截取  $50 mm \times 10 mm \times 5 mm$  试片,用图 1 的实验装置,试样进行 120 粒的粗磨,然后在皂液中清洗,接着在蒸馏水和丙酮中漂洗、干燥,确定总的表面积,在  $10 \mu g$  感量的光电精密天平上称量,浸泡在不同酸中一定时间后,目测,进行全面的刷洗和清除掉任何疏松的腐蚀生成物,称重,得出腐蚀

率. 实验用失重法计算其腐蚀率,计算公式为:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_t}{t \cdot S} \quad (2)$$

数据是三次实验的平均值. 式中,  $\Delta m$  为腐蚀率(腐蚀失重),  $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$  或  $g \cdot m^{-2} \cdot a^{-1}$ ;  $m_0$  为试样腐蚀前的质量,  $g$ ;  $m_t$  为试样受腐蚀后的质量,  $g$ ;  $t$  为试样受浸蚀的时间,  $h$  或  $a$ ;  $S$  为试样表面积,  $m^2$ .

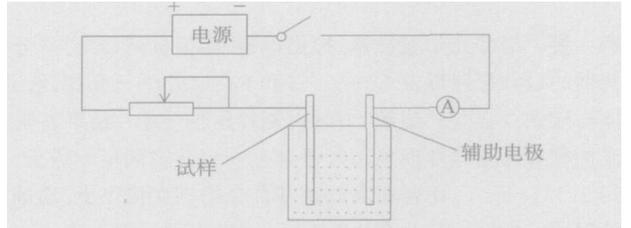


图 1 通电腐蚀实验的装置图

Fig.1 Device of corrosion experiment loading current

## 2 实验结果及分析

### 2.1 高硅铁基合金的组织

从图 2 可以明显的看出: Si15 合金的基体组织是单一的基体和线状的石墨组织;合金 Mn25 和合金 Ni18 的组织比较复杂,是由多元相组成.

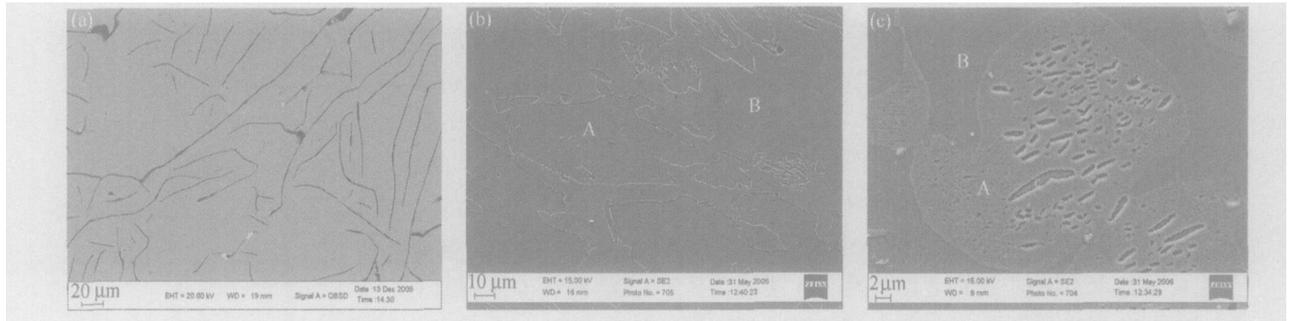


图 2 不同成分的高硅铁基合金的 SEM 照片. (a) Si15; (b) Mn25; (c) Ni18

Fig.2 SEM images of high-silicon iron-based alloys with different compositions: (a) Si15; (b) Mn25; (c) Ni18

图 2 中 SEM 照片上各点的能谱分析如图 3 和图 4 所示. 图 2 (b) 中 A 点能谱分析结果: Si 17.98%, Mn 21.95%, Fe 36.28%; B 点能谱分析结果: Si 9.58%, Mn 25.99%; Fe 41.95%. 图 2 (c)

中 A 点能谱分析结果: Si 16.58%, Fe 39.82%, Ni 22.98%; B 点能谱分析结果: Si 12.83%, Fe 63.47%, Ni 7.24%; C 点能谱分析结果: Si 12.52%, Fe 64.02%, Ni 3.53%.

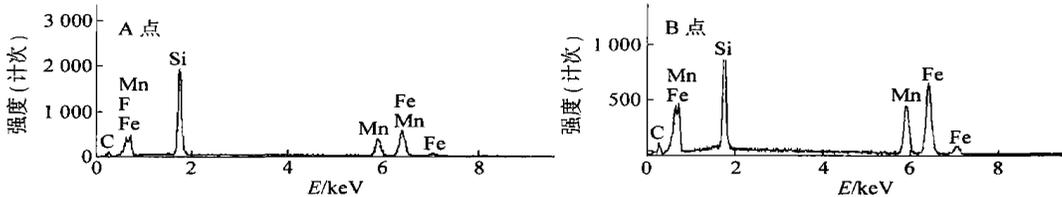


图 3 图 2(b)中 A 和 B 点的谱图

Fig.3 Energy spectrum analysis of Points A and B in Fig.2(b)

不同成分的高硅铁基合金的 X 光衍射结果分

析如图 5 所示. 通过 X 衍射结果可以得出 Si15 合

金的相组成主要是 Fe<sub>3</sub>Si；合金 Mn25 的相比较复杂，主要是 Fe<sub>3</sub>Si、FeSi、FeSi<sub>2</sub> 和 Mn<sub>81.5</sub>Si<sub>18.5</sub>；合金

Ni18 的相主要是 Fe<sub>3</sub>Si、FeSi、FeSi<sub>2</sub> 和 (Fe, Ni) 奥氏体相组成。

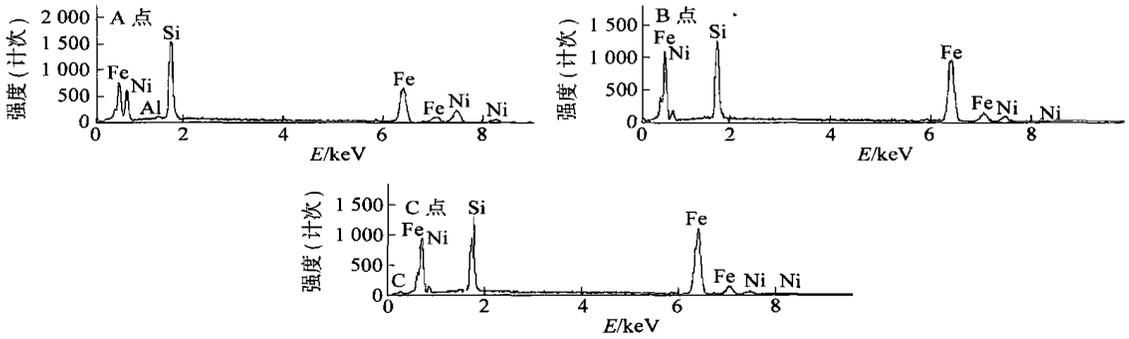


图 4 图 2(c) 中 A、B、C 点的谱图

Fig. 4 Energy spectrum analysis of Points A, B and C in Fig-2(c)

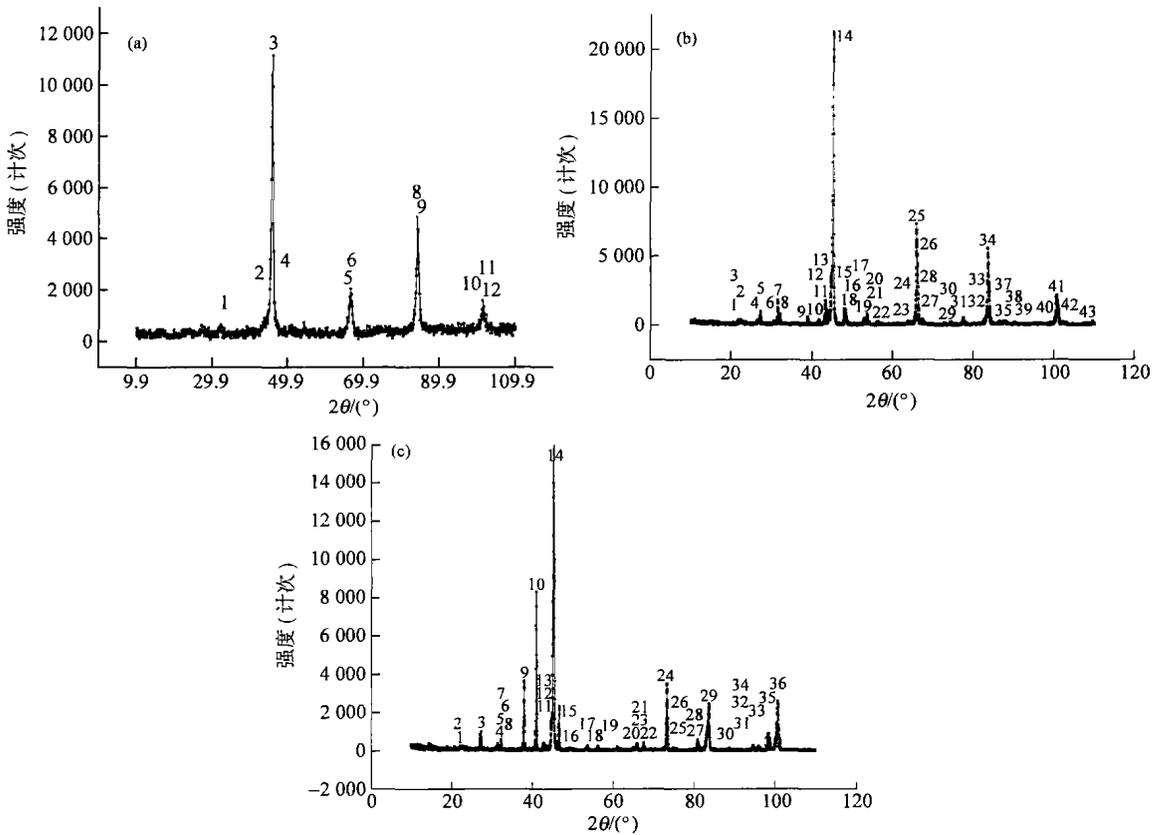


图 5 合金的 X 光衍射谱· (a) Si15；(b) Mn25；(c) Ni18

Fig. 5 X diffraction results of the experimental alloys: (a) Si15；(b) Mn25；(c) Ni18

### 2.2 Fe<sub>3</sub>Si 的结构

Fe<sub>3</sub>Si 属于以体心立方为基的超结构，Fe<sub>3</sub>Si 由八个体心立方单胞组成的大单胞，把点阵分成四种位置如图 6。a 位置是大单胞的八个顶点及六个面心等位置；b 位置是大单胞的六个棱中点及大单胞的中心点等位置；c 和 d 位置是各小单胞的四个中心位置，但它们是交错分布的，即 c 位置旁边都是 d 位置，反之亦然。在 Fe<sub>3</sub>Si 超结构中，铁占据 a、b、d 位置，硅占据 c 的位置。

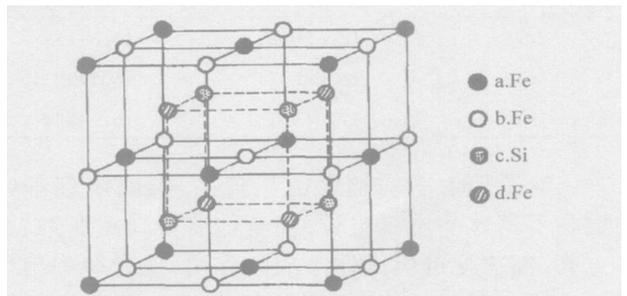


图 6 Fe<sub>3</sub>Si 结构图<sup>[12]</sup>

Fig. 6 Structure figure of Fe<sub>3</sub>Si<sup>[12]</sup>

### 2.3 Fe<sub>3</sub>Si 相的低温脆性和硅脆

温度影响位错在晶体中运动的摩擦阻力,降低温度,摩擦阻力增加,因而材料变脆. 这种低温变脆现象是体心立方晶体金属及合金或某些密排六方晶体金属及其合金,尤其是工程上常用的中、低强度结构钢经常遇到的现象. 当实验温度低于某一温度  $t_k$  时,材料由韧性状态变为脆性状态,冲击吸收功明显下降,断裂机理由微孔聚集型变为穿晶解理,断口特征由纤维状变为结晶状,这就是低温脆性. 转变温度  $t_k$  称为韧脆转变温度,也称为冷脆转变温度. 面心立方金属及其合金一般没有低温脆性现象. 体心立方金属的低温脆性与位错在晶体中运动的阻力对温度变化非常敏感有关,摩擦阻力在低温下增加,故该类材料在低温下可以处于脆性状态. 面心立方金属因位错宽度比较大,摩擦阻力对温度变化不敏感,故一般不显示低温脆性<sup>[13]</sup>.

随着含硅量的增加,Fe<sub>3</sub>Si 有序相增多,晶格有序化程度不断提高,由此而造成的晶格常数减小趋势比无序时因短程有序度的增加或固溶强化所引起的晶格畸变增强而导致晶格常数减小趋势更大. 无序固溶体转变成有序固溶体时,导致晶体冲击韧性急剧下降,使含硅量在硅脆的临界硅含量 ( $w(\text{Si}) = 4.5\% \sim 5.0\%$ ) 前后的冲击韧性相差较大,说明硅脆的实质是 Fe-Si 固溶体无序-有序化的转变<sup>[14-18]</sup>.

### 2.4 高硅铁基合金的力学性能

加入锰并不能有效提高高硅铁基合金的力学性

能,甚至力学性能有降低的现象,但可以明显的看出加入镍可以大大提高了高硅铁基合金的力学性能,但镍的加入提高了合金的制造成本.

表 2 实验合金的力学性能检测结果

Table 2 Test results of the mechanical properties of the experimental alloys

合金编号	平均冲击韧性/(J·cm <sup>-2</sup> )	平均硬度(HRC)
Si15	0.73	54.6
Mn25	1.17	44.1
Ni18	5.52	36.2

加入镍能明显提高合金的力学性能的主要原因是:加入镍后合金中出现了面心立方的奥氏体相,使长程有序的 Fe<sub>3</sub>Si 相减少和分散,减弱了其低温脆性和硅脆现象,从而有效提高了合金的力学性能;加入锰后力学性能没有得到有效改善主要是合金组织没有得到奥氏体相,主要是脆性相,可能与热处理工艺及合金的设计有关.

### 2.5 高硅铁基合金耐蚀性能

由表 3 和表 4 可以看出:加锰高硅铁基合金的耐蚀性能不管在通电硫酸还是通电硝酸中都是降低的,说明锰的加入对合金耐蚀性能的提高是不利的,加入镍的合金的腐蚀率不管在通电硫酸还是通电硝酸中都高于合金 Si15,而低于 Mn25 合金,和 Si15 的耐蚀性能差不多.

表 3 在 8.5%硝酸中通电电流密度为 30 A·cm<sup>-2</sup>时的腐蚀结果

Table 3 Corrosion rates of the experimental alloys in 8.5% nitric acid with a current density of 30 A·cm<sup>-2</sup>

合金编号	腐蚀前质量/g	腐蚀后质量/g	腐蚀时间/h	腐蚀面积/mm <sup>2</sup>	腐蚀速率/(g·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )
Mn25	16.68116	16.54492	23	826.95	7.16261
Si15	16.6564	16.62596	23	860.15	1.53866
Ni18	17.22899	17.18462	23	825.80	2.33607

表 4 试样在 20%硫酸中通电电流密度为 30 A·cm<sup>-2</sup>时的腐蚀结果

Table 4 Corrosion rates of the experimental alloys in 20% sulfuric acid with a current density of 30 A·cm<sup>-2</sup>

合金编号	腐蚀前质量/g	腐蚀后质量/g	腐蚀时间/h	腐蚀面积/mm <sup>2</sup>	腐蚀速率/(g·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )
Mn25	16.65192	16.39159	12	839.21	25.85717
Si15	16.68135	16.59733	12	844.76	8.28835
Ni18	17.0435	16.94616	12	841.06	9.64112

这是因为镍的电极电位较高,镍固溶到基体中提高了基体的电极电位,使基体变得较耐腐蚀;另一方面,镍有促进奥氏体形成的作用,使合金中出现了奥氏体相和其他相,不同的相之间存在电位差而形成腐蚀微电池,相越多,形成的腐蚀微电池数量就越

多,腐蚀性能就越差. 因此镍的加入对腐蚀性能的影响是以上作用的综合作用. 锰的加入主要是因为生成了不同的复杂相,相的电位不同形成了腐蚀微电池,因此提高了腐蚀率.

### 3 结论

(1) 铁素体高硅铁基合金中存在着长程有序  $\text{Fe}_3\text{Si}$  相以及片状和线状石墨,  $\text{Fe}_3\text{Si}$  相是导致硅脆的主要原因.

(2)  $\text{Fe}_3\text{Si}$  相属于以体心立方为基的超结构, 这种结构的相存在低温脆性.

(3) 退火及高温长期退火都不能减少有序化带来的脆性, 但能减少非长程有序合金的脆性.

(4) 镍的加入能使高硅铁基合金中出现奥氏体相, 有效提高了其力学性能, 同时耐蚀性能和普通高硅铁基合金的性能相当, 大大拓宽了合金的使用范围.

### 参 考 文 献

- [1] 黄建中, 左禹. 材料的耐蚀性和腐蚀数据. 北京: 化学工业出版社, 2003: 55
- [2] Saldanha B J, Streicher M A. Effect of silicon on the corrosion resistance of iron in sulfuric acid. *Natl Assoc Corros Eng*, 1986 (1): 37
- [3] 许增华. 金属耐蚀材料. *腐蚀与防护*, 2001, 22(1): 46
- [4] 李具仓, 赵爱民, 李志恩, 等. 高硅铸铁的研究. *铸造*, 2004, 53(12): 1028
- [5] 刘秀晨, 安成强, 崔作兴, 等. 金属腐蚀学. 北京: 国防工业出版社, 2002: 12

- [6] 李具仓, 赵爱民, 胡玉亭. Cu 对高硅铁基合金组织和耐蚀性能的影响. *铸造技术*, 2005, 26(6): 470
- [7] 戴塘顺. 镍奥氏体铸铁的生产. *现代钢铁*, 2004(2): 25
- [8] 中国特钢企业协会不锈钢分会. 不锈钢实用手册. 北京: 中国科学技术出版社, 2003: 58
- [9] Villars P, Prince A, Okamoto H. Handbook of ternary alloy phase diagrams. OH: Materials Park, ASM International, 1997: 10633
- [10] 张春红. 人体用耐蚀无镍奥氏体不锈钢. *上海钢研*, 2001 (4): 45
- [11] 柳曾典. 常用铬镍奥氏体不锈钢的选用. *石油化工设备技术*, 1999(3): 36
- [12] 余永宁. 金属学原理. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 65
- [13] 束德林. 金属力学性能. 北京: 机械工业出版社, 1999: 72
- [14] 李秀真, 刘太强, 于化顺, 等. 铁-碳-硅合金的硅脆机理探讨. *铸造*, 1997(8): 16
- [15] 古可成, 孙正英, 刘大庆, 等. 从晶格常数看硅系铸铁的脆性. *沈阳工业大学学报*, 1994(3): 32
- [16] 古可成, 顾玉娜, 李义尧, 等. 硅系耐热球铁的脆性研究. *钢铁*, 2001(1): 15
- [17] 李秀真, 刘太强, 于化顺, 等. 高硅石墨铸铁的硅脆现象及其消除方法. *山东工业大学学报*, 1996(11): 45
- [18] 李长虹. 硅铝铸铁的吸氧倾向及脆性探讨. *北方交通大学学报*, 1995(4): 8

## A new type of corrosion resistance high silicon iron-base alloy with Ni

LI Jucang<sup>1,2)</sup>, CHEN Yinli<sup>1)</sup>, WANG Shuying<sup>1)</sup>, ZHAO Aimin<sup>1)</sup>, WANG Lina<sup>1)</sup>

1) Research Institute of Metallurgical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Jiuquan Iron and Steel (Group) Corporation Ltd., Jiayuguan 735100, China

**ABSTRACT** An austenitic high silicon iron-base alloy with Ni or Mn was devised based on the study on the mechanical properties and microstructure of a general high silicon iron-base alloy. The new austenitic high silicon iron-base alloy with Ni or Mn was designed by means of austenitic stainless steel and the three-element phase graph of Fe-Ni-Si or Fe-Mn-Si. The microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of the alloy were investigated by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), test equipment of mechanical properties, and test instrument of corrosion. The results show that the base structure of a general high silicon iron-base alloy is high silicon ferrite, which is mainly the long-range ordered  $\text{Fe}_3\text{Si}$ .  $\text{Fe}_3\text{Si}$  has low-temperature brittleness and is the main reason for silicon brittleness. The addition of 18% Ni produces austenite and causes an impact toughness up to  $5.52 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , which is 7 times higher than a general high silicon iron-base alloy, while the corrosion resistance is equivalent with a general high silicon iron-base alloy.

**KEY WORDS** high silicon iron-based alloys; austenite; impact toughness; rate of corrosion