

非晶合金颗粒/树脂基复合材料的耐蚀性

天 津 大 学 孙 中 子
天津大学纺织分校 陈 镇 昌

采用内旋转溶液法制备非晶态 $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_4\text{P}_{13}\text{C}_7$ 合金粉末, 在其中加入适量的合成树脂, 压制成形, 制备非晶合金颗粒/树脂基复合材料。研究了复合材料在 1N H_2SO_4 , 1N HCl , 1N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{N NaCl}$, 1N NaOH 和 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性。实验结果表明: 复合材料在试验介质中具有优异的耐蚀性。在非晶态合金粉末中加入合成树脂, 压制成形, 可以获得耐蚀的块体材料, 具有工业应用价值。

关键词: 非晶态合金, 树脂, 复合材料, 腐蚀

Corrosion Resistance of Amorphous Alloy Grain/Resin Matrix Composites

Sun Zhongzi
(Tianjin University)

Chen Zhenchang
(Textile College of Tianjin University)

Amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_4\text{P}_{13}\text{C}_7$ alloy powder is prepared using internal gyrate solution method. The composite is obtained by adding proper amount of compound resin into the powder and press shaping to study its corrosion resistance characteristics. The results indicate that the composite has higher corrosion resistance in 1N H_2SO_4 , 1N HCl , 1N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{N NaCl}$, 1N NaOH and 3.5% NaCl than that of the alloy in the same electrolytes. By adding compound resin into amorphous powder and press shaping, the corrosion-resistant block material can be obtained and it has the applicable value for industry.

Key words: Amorphous Alloy, Resin, Composite, Corrosion

一、引 言

现代科学技术的发展对材料的要求日益提高, 单一材料往往难以满足使用性能要求。复合材料集中了两种或多种材料的特性, 具有比重小、强度高和高模量等优点, 能够获得各种功能材料。由于制备金属粉末和复合工艺复杂, 金属基复合材料成本较高, 发展速度一直落后于非金属基复合材料。但金属基复合材料的工作温度高, 耐磨损, 并具有优异的物理性能和化学性能, 因此越来越受到人们的重视。

非晶态合金具有优良的力学、磁学、电学及化学性能, 这为它在各个技术领域的应用开拓了广阔的前景。尤其是含铬的铁基非晶态合金耐腐蚀性极高^[1,2]。但作为高耐蚀结构材料的应用研究尚未进行, 原因是急冷法生产的非晶合金通常是几十微米厚的薄带, 难以获得块体材料。本文介绍采用工艺简单、成本低廉的内旋转溶液法制取非晶态 $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_4\text{P}_{13}\text{C}_7$ 合金粉末, 在粉末中加入树脂

材料, 压制成形, 得到块体耐蚀材料, 并研究其耐蚀性。

二、实验方法与结果

1. 非晶合金颗粒/树脂基复合材料的制备

(1) 非晶态合金粉末的制备

将中频感应炉真空熔炼的 $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_4\text{P}_{13}\text{C}_7$ 母合金钢锭破碎, 装入底部开有小孔的石英喷管中, 先用高频感应炉加热熔融成液态, 随后把石英管降至高速旋转的、内部装有冰水的滚筒中。用加压氮气使液态合金从喷管中连续喷射到滚筒里, 于是合金细流被快速旋转的水流击碎并急冷, 形成不规则碎片状的密实型合金粉末, 比重为 7.15g/cm^3 。

对 $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_4\text{P}_{13}\text{C}_7$ 粉末的 X 射线衍射分析结果表明, —80mesh 以下的粉末具有非晶态结构 (图 1)。非晶态粉末的收得率为 72%。

由差动扫描量热法以 30K/min 的扫描速度测得非晶粉末的 DSC 曲线, 对应于 739.84K 和 772.51K 出现两

个放热峰, 晶化温度为 710.86K, 热稳定性好。此外, 在室温下测定的粉末显微硬度为 786kg/mm²。

(2) 树脂的合成

以有机硅树脂和双酚 A 型环氧树脂为主, 加入少量的酚醛树脂和脂肪胺等组分制备合成树脂。其特点是常温固化, 耐高温, 350℃ 以下可长期连续使用, 质地坚硬, 强度高, 性似金属, 能够进行车、磨、铣等机加工, 而且耐酸、碱、盐的腐蚀。

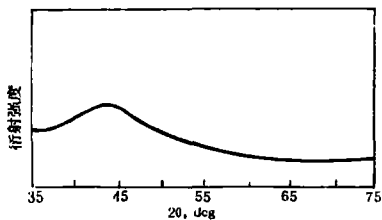


图 1 -80mesh 粉末的衍射强度曲线

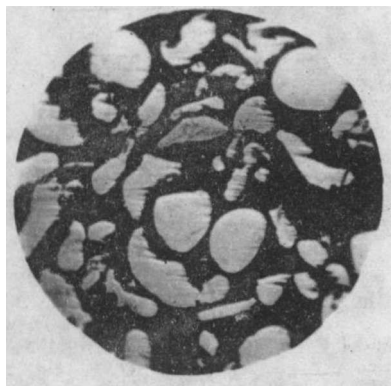


图 2 复合材料的结构 ×100

(3) 复合材料的成形工艺

将 Fe₇₅Cr₄P₁₃C₇ 非晶粉末与合成树脂按一定比例混

合, 搅拌均匀, 填入模具中, 在 30t 压力机上压制成形, 于室温 (20℃ 左右) 入置 24h 后, 进行腐蚀性能测定。复材料的结构见图 2, 密度为 4.01g/cm³。

2. 复合材料的耐蚀性

(1) 全浸腐蚀实验

以 1N H₂SO₄、1N HCl、1N NaOH 和 3.5% NaCl 为全浸介质, 于室温进行 168h 的浸渍。试样尺寸为 φ10mm × 15mm。并将复合材料与非晶粉末相比较。每种条件取 5 个试样的平均值计算腐蚀率。粉末颗粒的表面面积根据颗粒大小 D 近似等于 2D²[3]。实验结果列于表 1。

表 1 全浸 168h 的腐蚀结果 (mm/Y)

材料	1N H ₂ SO ₄	1N HCl	1N NaOH	3.5% NaCl
复合材料	0.0002	0.0218	0.0033	0.0000
非晶粉末	0.0151	0.0294	0.0092	0.0005

复合材料在试验介质中全浸 168h 后, 试样外观无明显变化, 观察不到均匀腐蚀和局部腐蚀痕迹。介质的颜色除 1N HCl 溶液由无色透明变为淡黄色透明外, 其余三种仍为清静无色透明溶液。试样在各种介质中的腐蚀率试验结果说明复合材料具有优异的抗蚀能力, 比单一非晶态合金粉末的耐蚀性好。

(2) 动电位极化曲线的测量

将试样分别置于室温的 1N、2N、5N、H₂SO₄、1N H₂SO₄ + 0.5N NaCl、1N HCl 溶液中, 采用阴极还原的方法获得无氧化膜的表面。用 JH-2C 恒电位仪, 扫描信号发生器, 函数记录仪及玻璃电解池等组成的电化学测试系统, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极。从腐蚀电位开始, 按 20mV/min 的速度正向扫描, 测阳极极化曲线, 若介质中含有 Cl⁻, 则正向扫描后回扫, 以评定孔蚀的倾向。并与商品状态的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢相比较。结果见图 3。

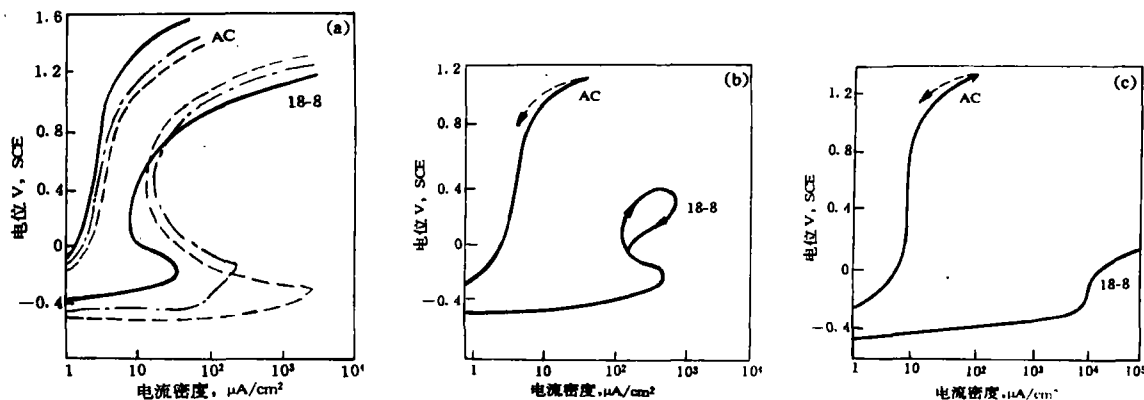


图 3 复合材料 (AC) 和 1Cr18Ni9Ti (18-8) 的阳极极化曲线

(a) H₂SO₄ (b) 1N H₂SO₄ + 0.5N NaCl (c) 1N HCl

从图 3 可见, 复合材料在三种介质条件下都能自钝化, 维钝电流密度小于 10μA/cm², 稳定钝态区范围宽, 不

出现活化溶解和过钝化腐蚀现象。而且当介质中含有 Cl^- 时,其回扫曲线由正向扫描曲线上方返回,不与正向扫描曲线相交,所以不会产生孔蚀。 $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$ 不锈钢在 1N HCl 中不能钝化,在硫酸溶液中维钝电流密度比复合材料高一倍以上,若含有 0.5N NaCl ,则电位正于 -150mV 时可能产生孔蚀,负于 -150mV 时,处于活化溶解状态,完全不耐腐蚀。

三、讨 论

非晶态 $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_4\text{P}_{13}\text{C}_7$ 合金颗粒/树脂基复合材料在介质中的腐蚀过程,是介质与非晶颗粒和树脂相互作用的过程。 $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_4\text{P}_{13}\text{C}_7$ 合金在 $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 、 1N HCl 等介质中自钝化,在含 Cl^- 介质中不产生孔蚀,在酸、碱、盐中具有低的腐蚀速率,这是由它的成分、结构、钝化特性决定的。非晶态合金不存在晶体缺陷,保持了高度的化学均匀性,无腐蚀核心;在 Cr 与 P 的共同作用下, P 提高了合金的活泼性,加速合金在介质的溶解速度,有利于 Cr 在合金表面富集,有效地促进钝化膜的快速形成;椭圆法测量膜的生长遵从对数规律,保护性能好;钝化膜的 ESCA 分析其组成为耐蚀的 CrOOH ,从而非晶态 $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_4\text{P}_{13}\text{C}_7$ 合金具有极高抗均匀腐蚀和局部腐蚀的能力^[4,5]。

金属材料的腐蚀,一般表现为表面金属的溶解,试样重量减轻。而对于树脂来说,腐蚀常常表现为重量和体积的增加,这是因为化学介质渗透到树脂内部使树脂发生溶胀所致。树脂对介质的溶胀作用越小,说明其耐腐蚀性越好。如果介质和树脂发生化学反应,则溶解作用大于溶胀作用,有失重的现象,说明材料不耐介质的腐蚀。从全浸腐蚀实验结果可以看出,在四种介质中复合

材料的腐蚀率均小于 $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_4\text{P}_{13}\text{C}_7$ 粉末的腐蚀率,说明以有机硅树脂和双酚 A 型环氧树脂为主的合成树脂对介质只有溶胀,而无溶解作用,树脂的增重补偿了合金颗粒的部分或全部 ($3.5\%\text{NaCl}$) 失重。从而可见合成树脂在介质中具有较高的耐蚀性。浸泡实验与极化曲线测量的结果是吻合的。因此,在非晶合金粉末中加入耐腐蚀的合成树脂,压制成形,室温固化,可以获得孔隙率低、耐腐蚀的复合材料。

四、结 论

向采用内旋转溶液法制备的非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_4\text{P}_{13}\text{C}_7$ 合金粉末中加入适量的以有机硅树脂和环氧树脂为主的合成树脂,经过常温压制成形,是一种获得非晶合金基复合材料的有效和廉价的手段。非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_4\text{P}_{13}\text{C}_7$ 合金颗粒/树脂复合材料在 $3.5\%\text{NaCl}$, 1N 、 NaOH , 1N 、 HCl , 1N 、 H_2SO_4 以及含 Cl^- 的硫酸中具有优异抗均匀腐蚀和孔蚀的性能,具有工业应用价值。

参考文献

1. 奈贺正明,桥本功二,增本健,日本金属学会志,38,836,1974
2. K. Kobayashi, K. Hashimoto, T. Masumoto, Sci. Rep. RITU, A-29, 284, 1978
3. Hausner H H. In: Poster A R ed., Handbook of Metal Powders, New York, Reinhold Publishing Corporation, 9, 1966
4. 孙中子,王井银,尹志营,化学工业与工程,Vol. 3, No. 4, 11~16, 1986
5. 孙中子,金属材料研究,Vol. 13, No. 3, 11~16, 1987

测定定向柱晶高温合金可铸性的方法

定向柱晶铸造高温合金的应用越来越广,合金的可铸性成为各个公司都十分关心的一个问题,并且提出了合金可铸性的评定标准。

衡量定向凝固柱晶高温合金可铸性的一个重要方面是其产生纵向晶界裂纹的倾向性。对于用作薄壁空心涡轮叶片的合金来说,这是一个重要的参数。美国 GE 公司制定了一种定向凝固合金可铸性的试验方法和标准,简述如下:

首先将 7 磅重的料锭在真空下重熔、制成 $\phi 7/16$ 英寸的锭棒。将该锭棒放入一个下端有一个 1 英寸高的缺口的陶瓷管中,再将带有合金料锭的陶瓷管置于一个直径稍大的外坩锅里,使陶瓷管与外坩锅间保持一定间隙。然后将这一整套组件放入一种能进行定向凝固的装置中。合金锭棒熔化时,将会充满陶瓷管与外坩锅之间

的空隙,并在定向凝固过程中逐步凝固。用此法制得壁厚约为 0.06 英寸的管件,然后观察管件并按下表所列标准评定该合金的可铸性等级。

据认为,该方法和标准可以精确地预测定向薄壁涡轮叶片的可铸性(热裂倾向性)。

GE 公司定向合金可铸性评定标准

等级	标 准
A	无裂纹
B	在顶部或起始区有极少裂纹,长度 $< 1/2$ 英寸
C	有一条长度大于 $1/2$ 英寸的裂纹
D	有 2~3 条裂纹
E	有 3~8 条裂纹
F	大多数晶界都有裂纹

(东华)