

改性咪唑啉缓蚀剂对碳钢 CO₂ 腐蚀产物膜形貌和力学性能的影响

Effects of Imidazoline Based Inhibitor on Morphology and Mechanical Properties of CO₂ Corrosion Scales of Carbon Steel

柴成文¹, 路民旭¹, 李兴无^{1,2}, 张国安¹

(1 北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083;

2 北京航空材料研究院, 北京 100095)

CHAI Cheng-wen¹, LU Min-xu¹, LI Xing-wu^{1,2}, ZHANG Guo-an¹

(1 Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology

Beijing, Beijing 100083, China; 2 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 应用高温高压反应釜研究新开发的一种改性咪唑啉基缓蚀剂对预腐蚀后的 X65 钢在模拟油气田腐蚀环境中的缓蚀效果。利用 SEM 观察缓蚀剂对腐蚀产物膜的表面与截面微观形貌的影响。并用纳米压痕法、粘结剪切法测试腐蚀产物膜的力学性能。实验结果显示, 缓蚀剂对预腐蚀后的 X65 钢具有良好的缓蚀效果, 温度低于 75℃ 时其缓蚀效率可达 90% 以上。实验条件下, 缓蚀剂对腐蚀产物膜的结构和力学性能并没有明显改善作用, 100℃ 时反而使膜的力学性能下降, 表明缓蚀剂的缓蚀效果主要依靠表面吸附保护作用。

关键词: CO₂ 腐蚀; 缓蚀剂; 腐蚀产物膜; 力学性能; 结构形貌

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1004-4381(2007)01-0029-05

Abstract: The inhibition efficiency of modified imidazoline based inhibitor on the surface of corroded X65 steel in produced water was studied by using autoclave. The surface and cross-section morphology and microstructure of the CO₂ corrosion scales with and without inhibitor were investigated by means of SEM. Mechanical properties of the scales were measured by nano-indentation and shear testing. The results indicate that the inhibitor inhibits the corrosion of X65 steel effectively with an inhibition efficiency above 90% under 75 °C. The mechanical properties of the scales, including Young's modulus, microhardness, shear strength between the scales and substrate, were not improved by adding inhibitor. Inhibitor inhibits the corrosion reactions of X65 steel by the geometric blocking effect of inhibitive substance adsorbed on the metal surface.

Key words: CO₂ corrosion; inhibitor; corrosion product scale; mechanical property; morphology and structure

二氧化碳腐蚀是世界石油工业中普遍存在的一种常见腐蚀类型, 随着国内西部和海上油田的开发及深井、超深井的开采, CO₂ 腐蚀已成为困扰油气工业发展的一个极为突出的问题^[1,2]。油气生产中的 CO₂ 腐蚀主要是局部穿孔腐蚀且大多发生在高温高压高流速的环境中, 腐蚀控制难度较大。油气田开发进入中后期, CO₂ 含量和综合含水率都上升, CO₂ 引起设备管道的腐蚀穿孔更加严重, CO₂ 腐蚀也是深层高压 CO₂ 油气田开发生产亟待解决的问题之一^[3-6]。

缓蚀剂是控制 CO₂ 腐蚀的一种经济有效的方法,

利用缓蚀剂可以保护广泛应用的碳钢油套管和输送管线, 降低生产成本, 提高经济效益。目前, 国内油气生产中广泛应用咪唑啉类缓蚀剂防止 CO₂ 对碳钢的腐蚀, 已有许多该类缓蚀剂对表面无腐蚀碳钢的缓蚀效果的研究报道^[7-9]。但关于缓蚀剂对金属表面覆盖碳酸亚铁膜时的缓蚀性能研究较少, 仅有的一些研究认为缓蚀剂分子会填充到腐蚀产物的空隙中, 通过改善腐蚀产物膜的结构, 增强膜的力学性能, 提高膜抗流体破坏作用, 从而减缓腐蚀过程^[10-12], 但这些结论主要是通过分子模型和分子动力学的计算和推导获得的理

论结果, 缺乏实验证据, 其缓蚀机理还有待进一步探明。本工作模拟油气田生产条件, 加注实验室合成的改性咪唑啉基缓蚀剂, 研究其对预腐蚀 X65 钢的缓蚀效果及对 CO₂ 腐蚀产物膜的形貌、结构以及力学性能的影响, 并进一步讨论该缓蚀剂对表面腐蚀 X65 钢的缓蚀机理。

1 实验方法

实验所用材料为 API X65 管线钢, 其化学成分 (质量分数) 为 C 0.04%, Si 0.2%, Mn 1.5%, P 0.011%, S 0.003%, Mo 0.02%, Fe 为余量。其显微组织为针状贝氏体组织 (图 1), 力学性能均满足 API 5L 标准要求。腐蚀介质为模拟某油田采出液, 用去离子水和分析纯化学试剂配制而成, 其组分如表 1 所示。缓蚀剂采用实验室合成的硫脲改性咪唑啉, 该缓蚀剂对原始表面无腐蚀的 X65 钢具有良好保护作用。

表 1 油田地层水采出液的组分/(mg·L⁻¹)

Table 1 Concentration of formation water drawn out from oil fields/(mg·L⁻¹)

K ⁺ / Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Total
7032	12.41	693.6	11451.25	454.58	402.90	20047

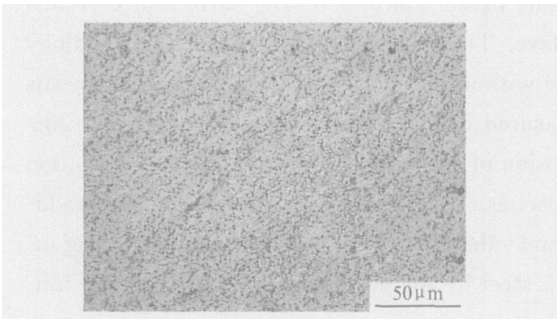


图 1 API X65 钢的显微组织 (4% 硝酸酒精浸蚀)
Fig. 1 Microstructure of API X65 steel (etched with nital 4%)

高温高压实验在 3L 磁力驱动反应釜中进行。实验前将试样用水砂纸逐级打磨至 800[#], 丙酮除油, 去离子水清洗, 烘干后安装在圆柱状夹具上。实验前腐蚀介质用 99.95% (体积分数) 高纯 CO₂ 除氧 2h, 然后迅速将带有试样的夹具装入反应釜, 再用高纯 CO₂ 除氧 2h, 以除去安装过程进入的氧。然后升温、升压至设定数值, 气体出口用水封。测试缓蚀剂影响的实验样品, 先腐蚀 72h, 在表面生成一层腐蚀产物膜, 然后加入 50mg/L 缓蚀剂继续腐蚀 168h, 对照空白样品不加缓蚀剂连续腐蚀 240h。实验完毕取出试样, 去离子水清洗、吹干。其中 3 个平行试样用 HCl (1L, ρ=

1.19g/mL) + Sb₂O₃ (20g) + SnCl₂ (50g) 溶液去除腐蚀产物后, 失重法测定腐蚀速率。其余试样用 Cambridge S360 扫描电镜观察腐蚀产物膜表面和截面形貌结构, 测定腐蚀产物膜的厚度。应用 MTS 公司的 Nano Indenter 纳米力学探针测试腐蚀产物膜的弹性模量、硬度, 载荷选用 10mN。利用 CMT4305 微机电子万能试验机测试腐蚀产物膜与基体的剪切强度, 加载速度为 0.5mm/min。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀剂对表面覆盖碳酸亚铁膜的 X65 钢的缓蚀效果

在高温高压反应釜中, 保持 CO₂ 分压 1MPa、流速 1m/s, 测试不同温度不加缓蚀剂腐蚀 72, 240h 以及预腐蚀 72h 后加入缓蚀剂继续腐蚀 168h 的样品质量损失, 其结果如表 2 所示。对于不加缓蚀剂的试样, 腐蚀 240h 与腐蚀 72h 相比, 试样单位面积质量损失明显增大, 温度越低, 质量损失相对变化越大 (240h 质量损失/72h 质量损失)。这是因为温度越低, 生成的腐蚀产物膜越疏松多孔, 对基体的附着力也越弱, 不能有效阻止腐蚀介质与金属接触, 因此, 低温时质量损失随腐蚀时间延长迅速增大。随着温度的升高, 所形成的腐蚀产物膜越来越致密, 对基体的保护性增强, 腐蚀质量损失随时间的变化逐渐减小。比较不加缓蚀剂腐蚀 72, 240h 及腐蚀 72h 后加入缓蚀剂继续腐蚀 168h 的样品质量损失结果, 可见所有实验温度条件下, 加入缓蚀剂后继续腐蚀质量损失增加较小, 而不加缓蚀剂继续腐蚀的质量损失增加较大。表明缓蚀剂在各温度条件都可以有效降低预腐蚀试样的腐蚀速率, 即缓蚀剂对表面覆盖腐蚀产物的 X65 钢具有很好的缓蚀效果。在温度低于 75℃ 时其缓蚀效率达到 90% 以上。

表 2 不同条件下试样的腐蚀质量损失
Table 2 Mass loss of the specimen under different conditions

Temperature / °C	Mass loss/(mg·cm ⁻²)			Inhibition efficiency* / %
	72h, uninhibited	72h, uninhibited + 168h, inhibited	240h, uninhibited	
25	50.63	56.75	218.91	96.36
50	126.95	132.34	386.31	97.92
75	163.73	170.18	256.34	93.04
100	74.79	78.13	88.27	75.22

* Inhibition efficiency from the mass loss after adding inhibitor

2.2 腐蚀产物膜的表面形貌

图 2 为 X65 钢在不同温度下生成的腐蚀产物膜

的表面形貌。其中不加缓蚀剂样品连续腐蚀 240h。测试缓蚀剂影响的样品在相同条件下预先腐蚀 72h 使表面形成腐蚀产物膜, 然后加注缓蚀剂继续腐蚀 168h。在低温条件下, FeCO_3 溶解度较大而金属腐蚀速率偏低, 不利于腐蚀产物晶体在金属表面形核与成长。因此, 图 2a 中 25℃未加缓蚀剂的试样表面只是附着有一薄层疏松的泥状腐蚀产物, 未见明显堆垛的 FeCO_3 晶体颗粒。低温时所生成的腐蚀产物与金属基体的结合力也较弱, 容易受流体冲击脱落, 当流体对腐蚀产物的剥离速度大于其生成速度时, 金属表面不会形成腐蚀产物膜。图 2e 为 25℃加注缓蚀剂的样品表面, 由于缓蚀剂的保护作用降低了基体的腐蚀速率

及腐蚀产物的生成速度, 在流体的冲刷作用下, 基体表面上原有的腐蚀产物被冲刷破坏而脱落, 试样表面除了高低不平的蚀坑, 很少观察到腐蚀产物。当温度升高到 50℃时, 由于升温加速了介质的传输过程和腐蚀反应速率, FeCO_3 沉积物生成速度随之加快, 未加缓蚀剂的试样表面的腐蚀产物膜增厚, 但膜的致密性仍然较差, 可以观察到膜上有明显的孔洞和大量的裂纹(图 2b)。加入缓蚀剂的样品与 25℃时一样, 表面观察不到明显的腐蚀产物, 预腐蚀所形成的腐蚀产物膜也受流体的冲刷作用而脱落, 说明 50℃形成的腐蚀产物膜与基体的结合力仍难以克服介质的冲击作用(图 2f)。

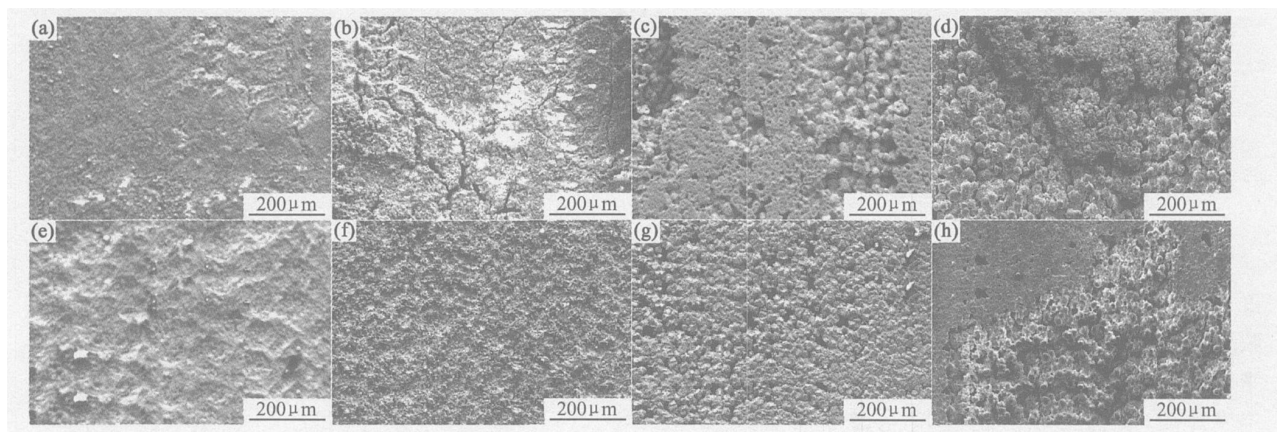


图 2 不同温度下腐蚀产物膜的表面形貌 (a) 25℃, 0mg/L; (b) 50℃, 0mg/L; (c) 75℃, 0mg/L;

(d) 100℃, 0mg/L; (e) 25℃, 50mg/L; (f) 50℃, 50mg/L; (g) 75℃, 50mg/L; (h) 100℃, 50mg/L

Fig. 2 Surface morphologies of the corrosion scales at different temperatures (a) 25℃, 0mg/L; (b) 50℃, 0mg/L;

(c) 75℃, 0mg/L; (d) 100℃, 0mg/L; (e) 25℃, 50mg/L; (f) 50℃, 50mg/L; (g) 75℃, 50mg/L; (h) 100℃, 50mg/L

FeCO_3 的溶度积具有负温度系数, 即随温度升高而下降, 所以高温条件下碳酸亚铁更容易在金属表面形核生长, 生成致密的腐蚀产物, 可以有效抵抗流体的冲刷破坏作用。因此 75℃和 100℃时的试样表面, 都可发现堆垛致密的 FeCO_3 晶体, 而且加入缓蚀剂的试样表面上, 预腐蚀阶段形成的腐蚀产物膜也较完整地保留了下来。比较相同温度下生成的腐蚀产物的结构形貌还可以发现, 加入缓蚀剂样品的腐蚀产物, 无论表层还是内层(表层膜的缺失处), 其晶体颗粒尺寸均小于未加缓蚀剂试样。这可能是因为吸附在金属表面的缓蚀剂, 阻碍了腐蚀介质与金属基体的接触, 抑制了金属的腐蚀, 降低了基体表面(内层)碳酸亚铁晶体的原位生长速度。同时, 腐蚀速率的降低, 也使介质中 Fe^{2+} 的含量相对减少, 依靠沉积形成的外层晶体生长速度亦减缓。另外缓蚀剂在腐蚀产物表面的吸附还可能改变晶体的生长过程, 抑制晶体的生长。

2.3 腐蚀产物膜的截面形貌

图 3 为对应腐蚀产物膜的截面形貌, 从图 3a, b 可

以看出, 在 25, 50℃时, 未加缓蚀剂的样品腐蚀产物堆积比较疏松, 尤其是 50℃时腐蚀产物膜中出现大量的孔洞, 膜/基结合比较差, 腐蚀产物膜和基体之间有较明显的裂隙。加入缓蚀剂后试样表面几乎观察不到腐蚀产物膜, 只有零星的腐蚀产物附着于基体上, 预腐蚀所形成的腐蚀产物膜大部分受流体的冲刷作用而脱落。因此, 低温下缓蚀剂只能依靠在金属表面的吸附对基体起保护作用, 而不可能通过改善腐蚀产物膜的结构, 增强膜力学性能来实现缓蚀效果。

75℃时不加缓蚀剂与加缓蚀剂的样品相比, 腐蚀产物膜的厚度增加, 但膜表面凹凸不平, 膜基结合处有许多很深的局部腐蚀坑, 这主要由于随着膜的增厚, 膜下局部腐蚀产生的应力增大导致表面膜的破坏脱落所致(图 3c)。而加缓蚀剂的样品由于缓蚀剂在金属表面的吸附保护降低了腐蚀速率和膜的生长速度, 也阻止了膜下局部腐蚀和点蚀的进一步发生, 避免了腐蚀产物对前期形成的膜的力学破坏, 使预腐蚀形成的碳酸亚铁膜较完整地保留在基体表面, 膜厚度均匀、结构

致密,且表面和膜基界面也相对平整(图 3g)。100℃生成的碳酸亚铁膜本身结构致密,有较好的腐蚀抑制

作用和一定的抗流体冲击性能,缓蚀剂对膜的厚度和形貌影响相对减弱。

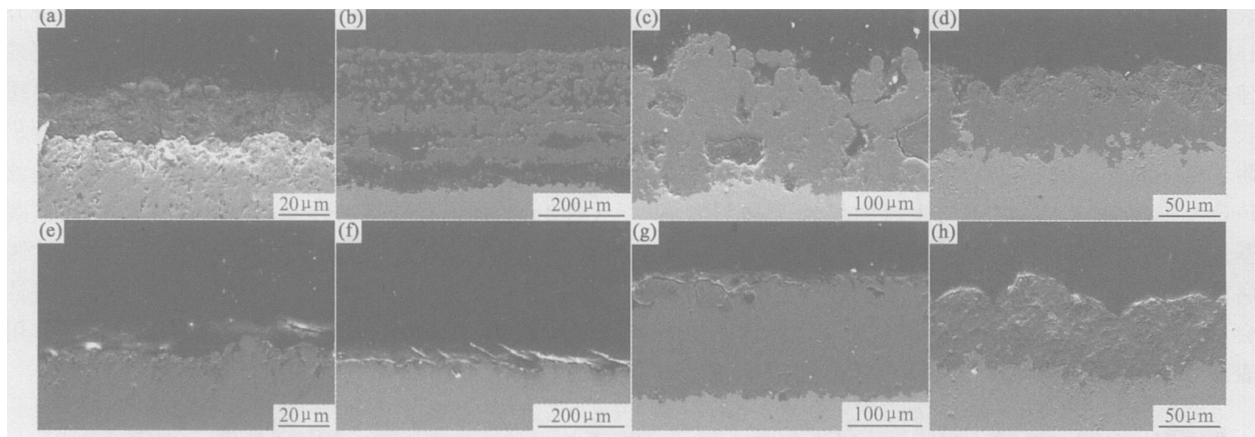


图 3 不同温度下腐蚀产物膜的截面形貌 (a) 25℃, 0mg/L; (b) 50℃, 0mg/L;

(c) 75℃, 0mg/L; (d) 100℃, 0mg/L; (e) 25℃, 50mg/L; (f) 50℃, 50mg/L; (g) 75℃, 50mg/L; (h) 100℃, 50mg/L

Fig. 3 Cross section morphologies of scales at different temperatures (a) 25℃, 0mg/L; (b) 50℃, 0mg/L; (c) 75℃, 0mg/L;

(d) 100℃, 0mg/L; (e) 25℃, 50mg/L; (f) 50℃, 50mg/L; (g) 75℃, 50mg/L; (h) 100℃, 50mg/L

腐蚀产物膜的形成是腐蚀产物在样品表面生成速度大于脱落速度的结果,膜的厚度可以从另一侧面反映腐蚀速率的大小。图 4 为对应样品的腐蚀产物膜的平均厚度。从图 4 可以看出,对于不加缓蚀剂样品,随温度升高,腐蚀产物膜的厚度先增加然后减小,在 50℃时腐蚀产物膜的厚度出现峰值。而对于加缓蚀剂样品,腐蚀产物膜的厚度变化趋势相似,但膜的厚度最大值出现在 75℃,这与腐蚀速率变化相对应。相同温度下腐蚀产物膜的厚度对比显示,除 100℃以外的其他温度条件下,加缓蚀剂的膜厚度明显小于空白样。这种变化从另一侧面反映了缓蚀剂在低温下对表面腐蚀 X65 钢具有很好的缓蚀效果,有效抑制了腐蚀产物的生长速度。高温时(100℃)腐蚀速率较低,但生成的腐蚀产物膜对基体有很好的保护作用,加缓蚀剂对膜的厚度变化影响不明显。

2.4 腐蚀产物膜的力学性能

图 5 为利用纳米压痕法测定的不同温度条件下腐蚀产物膜的截面弹性模量和显微硬度。其中 50℃加缓蚀剂的腐蚀产物膜薄且不均匀,其弹性模量和硬度无法测试。75℃加缓蚀剂对膜的硬度和弹性模量没有明显的影响,而 100℃加缓蚀剂后腐蚀产物膜的弹性模量和硬度均显著降低。这可能由于 75℃的实验条件下,腐蚀速率较大,样品表面碳酸亚铁沉积物快速生长,在预腐蚀阶段已形成晶粒较大、性能稳定的腐蚀产物膜,无论添加缓蚀剂与否,随后的晶体生长过程对其力学性能的影响不明显。而与 75℃相比,100℃的样品腐蚀速率明显降低,预腐蚀阶段生成的腐蚀产物颗

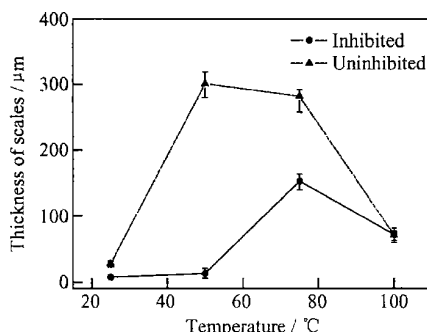


图 4 温度和缓蚀剂对腐蚀产物膜厚度的影响

Fig. 4 Effects of inhibitor on the thickness of the scales at different temperatures

粒比较细小,不加缓蚀剂时,随着碳酸亚铁的溶解与沉积的动态过程的进行,腐蚀产物晶粒不断长大,晶间距离缩小,膜的力学性能强化。而在添加缓蚀剂介质中,缓蚀剂成分吸附在腐蚀产物表面,反而会抑制腐蚀产物晶粒生长过程,降低晶粒生长速度,使膜的结构和力学性能难以继续改善,造成缓蚀剂使膜的弹性模量和硬度等性能相对降低的结果。

为研究腐蚀产物膜与基体的附着力,利用 CMT 4305 微机电子万能试验机测试 100℃时添加和加缓蚀剂样品所形成腐蚀产物膜的剪切强度。实验前将腐蚀试样切割成 25mm×10mm×7mm 长方体,去除腐蚀产物表层杂质与疏松部分后,用 SY-14 改性环氧结构胶(粘结强度≥35.5MPa)将该长方体的腐蚀面粘结在另一 40mm×10mm×7mm 的长方体对粘空

白试样上,并于 177℃保温固化 2h。待测样品和对粘试样的粘结面积(即腐蚀产物膜面积)为 250mm²。将粘结好的试样安装到万能试验机上,固定待测样品长方体,以 0.5mm/min 的加载速度在对粘空白试样一端施加压力载荷至腐蚀试样与对粘空白试样完全分离,记录最大载荷和加载时间曲线。结果显示,不加缓蚀剂样品的腐蚀产物膜与基体之间的结合强度为 28.88~31.60MPa,而加缓蚀剂样品的膜与基体之间

的结合强度只有 8.52~12.35MPa。与不加缓蚀剂相比,添加缓蚀剂的膜与基体之间的粘结强度明显降低,这可能是由于缓蚀剂抑制了局部腐蚀速率,使嵌入金属基体中的局部腐蚀产物深度减小,降低了剪切剥离腐蚀产物膜需要的外力,对比图 3 中 75℃或 100℃添加与不加缓蚀剂样品的截面图,都可以观察到加缓蚀剂的膜与基体的界面较平直,而不加缓蚀剂时,膜与金属基体界面凹凸不平,二者交错结合的深度增大。

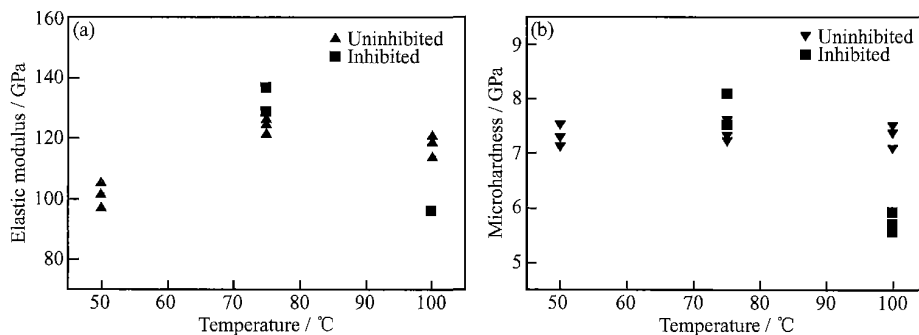


图 5 缓蚀剂对腐蚀产物膜的弹性模量(a)与显微硬度(b)的影响

Fig. 5 Effects of inhibitor on the Young's modulus (a) and microhardness (b) of the scales

腐蚀产物膜的弹性模量、硬度和膜基粘附力的实验结果与分子模型及分子动力学研究结果^[10-12]并不一致,主要因为后者从微观考虑,假设缓蚀剂分子插入碳酸亚铁晶体结构的缺陷,使腐蚀产物膜的分子排布趋于连续状态,从而改善了膜的各项力学性能。实际实验中,膜中形成的孔隙尺寸远大于缓蚀剂分子直径,缓蚀剂在腐蚀产物中的吸附和填充,并不能明显从宏观上改善膜结构的完整性,相反,缓蚀作用会抑制碳酸亚铁晶粒的生长,反而不利于晶体结构的进一步完善,可能使力学性能降低。

3 结论

(1) 在油气田模拟环境中,实验室合成的改性咪唑啉缓蚀剂对表面腐蚀的 X65 管线钢具有很好的缓蚀效果,温度低于 75℃时,缓蚀效率达到 90% 以上。

(2) 缓蚀剂严重影响腐蚀产物膜的结构和形貌。低温(25, 50℃)时,缓蚀剂使膜的生长速率低于破坏速率,预腐蚀所形成的腐蚀产物膜受流体冲刷完全脱落。温度较高(75, 100℃)时,预腐蚀生成的膜与基体的结合力较高,不易受流体冲击破坏,但缓蚀剂降低腐蚀速率和膜的生长速度,使腐蚀产物膜变薄,而且构成膜的碳酸亚铁晶体颗粒相对细小。

(3) 缓蚀剂难以通过改善腐蚀产物膜的弹性模量、硬度和膜基粘附力等宏观力学性能达到缓蚀作用,对

表面覆盖腐蚀产物的碳钢的缓蚀主要依靠缓蚀剂成分吸附于金属及其腐蚀产物表面,阻滞传质过程实现。

参考文献

- [1] 张学元,王凤平,于海燕,等. 二氧化碳腐蚀防护对策研究[J]. 腐蚀与防护, 1997, 18(3): 8-11.
- [2] 赵国仙,严密林,路民旭,等. 石油天然气工业中 CO₂ 腐蚀的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(4): 51-54.
- [3] KERMANI M B, MORSHED A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production- a compendium[J]. Corrosion, 2003, 59(8): 659-671.
- [4] GARBER J D, SANGLTA K. Factors affecting iron carbonate scale in gas condensate wells containing CO₂[A]. 53rd NACE Annual Conference [C]. Houston: Omnipress, 1998.
- [5] BURKE P A. Synopsis: recent progress in the understanding of CO₂ corrosion[A]. 39th NACE Annual Conference [C]. Houston: Omnipress, 1984.
- [6] MASAMURA K, INOHARA Y A, MINAMI Y U. Effects of C and N on corrosion resistance of high Cr alloys in CO₂ and H₂S environments[A]. 53rd NACE Annual Conference [C]. Houston: Omnipress, 1998.
- [7] 陈卓元,王凤平,杜元龙. 咪唑啉缓蚀剂缓蚀性能的研究[J]. 材料保护, 1999, 32(5): 37-39.
- [8] 王大喜,王兆辉. 取代基咪唑啉分子结构与缓蚀性能的实验研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(2): 112-116.
- [9] 李和平,李艳萍,杨道武. 酰胺咪唑啉酮缓蚀性研究[J]. 长沙电力学院学报(自然科学版), 2002, 17(2): 68-71.
- [10] RAMACHANDRAN S, JOVANCICEVIC V. Molecular model-

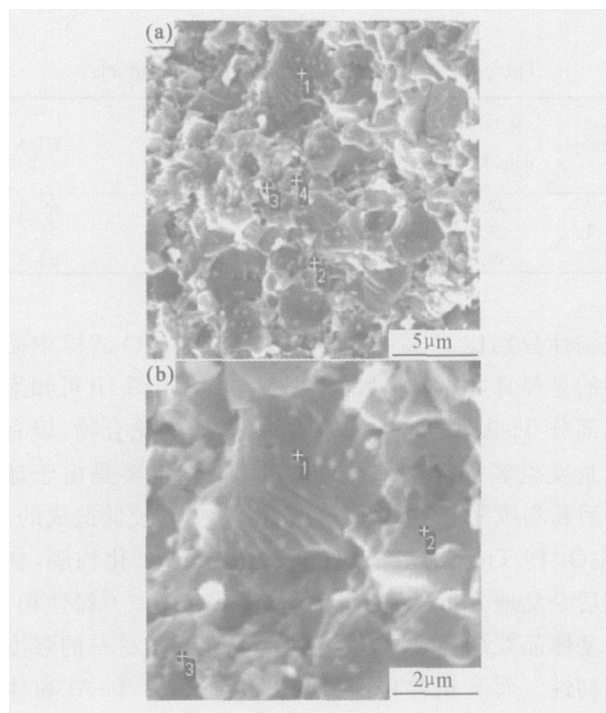


图 2 试样 B 断口 SEM 照片

(a) 颗粒分布; (b) 含有内晶的 TiC 颗粒

Fig. 2 SEM micrographs of B sample's fracture surface

(a) distribution of particles; (b) TiC particle with intragranular grains

被钉扎,从而提高了材料的断裂韧性;此外, Ti_3Al 存在于 TiC 晶粒间,改善了 TiC 之间的脆性结合,提高了材料的抗冲击能力,增大了穿晶断裂的可能。

ZrO_2 一部分进入 TiC 晶粒内部,形成内晶,另一部分分布在晶界上(图 2),以不同的方式进行增韧补强:(1) 内晶 ZrO_2 分布比较均匀,其平均热膨胀系数 ($10.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) 大于 TiC ($7.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$),引起了热膨胀失配,大大增加了主晶相内部由于晶内异相存在所引起的大量的次晶界和微裂纹,有利于穿晶断裂的发生。同时在穿晶断裂发生时内晶能通过裂纹偏转及颗粒桥联等作用提高了陶瓷体的断裂能。(2) 晶界处的 ZrO_2 颗粒在烧结时和 Ti_3Al 同样对晶界移动有一定阻碍作用,可以细化晶粒,但其主要增韧作用体现在相变增韧上^[7],在外力的作用下,亚稳的四方相 ZrO_2 会转变为稳定的单斜相时伴有约 3% ~ 5% 的体积膨胀和 8% 的剪切应变^[8],这将耗散部分外力或材料内部裂纹的扩展力,从而降低了实际载荷,提高了材料的耐磨性和断裂性。该晶内-晶间结构使得复合材料产生优异的强韧化效果,提高了材料的性能。

3 结论

(1) $\text{Ti}_3\text{Al} / \text{TiC} + \text{ZrO}_2$ 复合材料在 1500°C 下未烧结致密,其烧结温度选用 1550°C 较为合适。

(2) 采用未经热处理的 $\text{Ti} + \text{Al}$ 球磨粉体与 TiC 和 ZrO_2 粉末混合进行烧结,其抗弯强度、断裂韧性分别比同种条件下使用 Ti_3Al 粉体提高 30.24% 和 29.4%。

(3) Ti_3Al 和 ZrO_2 起到了协同增韧的作用,提高了 TiC 基体的力学性能。

参考文献

- [1] 孙康宁,尹衍升,李爱民.金属间化合物/陶瓷基复合材料[M].北京:机械工业出版社,2003. 16-17.
- [2] WARD-CLOSE M, MINORR, DOORBAR P J. Intermetallic matrix composites- a review[J]. Intermetallics, 1996, 4(3): 217-229.
- [3] 张旭东,张玉军,刘曙光.无机非金属材料学[M].济南:山东大学出版社,2000. 19-20.
- [4] GERASIMOV K B, PALOV S V. Metastable Ti-Al phases obtained by mechanical alloying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 242: 136-142.
- [5] 周玉.陶瓷材料学[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1995. 332-352.
- [6] 李江田,孙康宁,赵萍,等. $\text{Ti} + \text{Al} / \text{TiC} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的制备与性能[J]. 机械工程材料, 2005, 29(1): 42-44.
- [7] 尹龙卫,李凤照,刘援朝. Y-TZP 增韧 Al_2O_3 -TiC 陶瓷复合材料的研究[J]. 机械工程材料, 1997, 21(6): 32-37.
- [8] 龚江宏.陶瓷材料断裂力学[M].北京:清华大学出版社,2001. 261-263.

收稿日期: 2005-11-21; 修订日期: 2006-03-10

作者简介: 任帅(1980-),男,博士研究生,现从事陶瓷基复合材料的研究,联系地址: 山东大学南校区工程陶瓷实验室(250061)。

(上接第 33 页)

- ing of the inhibition of mild steel CO_2 corrosion by imidazolines [A]. 53rd NACE Annual Conference [C]. Houston: Omnipress, 1998.
- [11] RAMACHANDRAN S, CAMPBELL S, WARD M B. The interactions and properties of corrosion inhibitors with byproduct layers [A]. 55th NACE Annual Conference [C]. Houston: Omnipress, 2000.
 - [12] SCHMITT G, BOSCH C. Modelling the drag reducing effect of CO_2 corrosion inhibitors [A]. 55th NACE Annual Conference [C]. Houston: Omnipress, 2000.

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(50231020)

收稿日期: 2006-10-08; 修订日期: 2006-11-17

作者简介: 柴成文(1970-),男,博士研究生,主要从事金属材料腐蚀与防护的研究,联系地址: 北京科技大学腐蚀与防护中心(100083)。