

文章编号: 1008-1542(2007)03-0222-04

Cu-11Fe-4Cr 原位复合材料在 HSO_3^- 和/或 Cl^- 介质中的耐蚀性

高青, 毛磊, 马静, 刁美燕, 阎冬青

(河北科技大学材料科学与工程学院, 河北石家庄 050054)

摘要: 采用选择腐蚀技术, 提取了 Cu-11Fe-4Cr 原位复合材料中 Fe-Cr 纤维, 并测定了其电极电位。通过间歇式盐水喷雾实验和极化曲线测定, 研究了 Cu-11Fe-4Cr 原位复合材料在 HSO_3^- 和/或 Cl^- 介质中的腐蚀行为。用扫描电镜对腐蚀产物和腐蚀表面进行分析。结果表明, Cu-11Fe-4Cr 原位复合材料中, $E(\text{Cu}) < E(\text{Fe-Cr})$, 故 Cu 基体为阳极, 而第二相 Fe-Cr 纤维为阴极。Cu-11Fe-4Cr 原位复合材料在 $(\text{NaHSO}_3 + \text{NaCl})$ 和 NaHSO_3 介质中的 $E(\text{Fe-Cr}) - E(\text{Cu})$ 显著高于 NaCl 介质中的 $E(\text{Fe-Cr}) - E(\text{Cu})$, Cu-11Fe-4Cr 原位复合材料在 NaCl 介质中的腐蚀失重最小, 在 NaCl 介质中具有良好的耐蚀性。

关键词: 原位复合材料; Fe-Cr 纤维; 耐蚀性

中图分类号: TG172.3 文献标识码: A

Corrosion resistance of Cu-11Fe-4Cr in-situ composites in $\text{HSO}_3^- / \text{Cl}^-$ media

GAO Qing, MAO Lei, MA Jing, DIAO Meiyang, YAN Dongqing

(College of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050054, China)

Abstract: The Fe-Cr fibers are extracted from Cu-11Fe-4Cr in-situ composites by using a selective etching technique, and the electrode potential of the fibers is determined. By means of salt spray tests and polarization curves measurements, the corrosion behavior of Cu-11Fe-4Cr composites in HSO_3^- and/ or Cl^- media is studied. The corrosion products and corrosion surface are analysed by scanning electron microscope. The results show that in Cu-11Fe-4Cr in-situ composites, $E(\text{Cu}) < E(\text{Fe-Cr})$, so matrix metal Cu is anode, while Fe-Cr fiber is cathode. $E(\text{Fe-Cr}) - E(\text{Cu})$ in $(\text{NaHSO}_3 + \text{NaCl})$ and NaHSO_3 media is obviously higher than that in NaCl media, so the corrosion weight loss in NaCl media is least, the corrosion resistance in NaCl media is excellent.

Key words: in situ composites; Fe-Cr fibers; corrosion resistance

原位复合材料是一类在基体中直接产生增强相,从而达到强化目的的复合材料^[1~3]。其内部显微组织中 Cu 基体与析出相纤维的电极电位不同,且相互接触,易形成腐蚀电偶^[4]。因此,此种材料在长期使用过程中必然会受到大气中腐蚀介质的作用,影响材料的机械强度和导电性能。尤其是当潮湿的大气中含有 SO_2 , H_2S , NH_3 等腐蚀性气体或含有煤烟、尘埃、氯化钠、硫酸铵等大量的固体微粒时,会加速材料的腐蚀。因此,研究铜基原位复合材料在被污染的大气中的腐蚀行为具有重要的现实意义。

收稿日期: 2006-11-27; 修回日期: 2006-12-26; 责任编辑: 张士莹

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(503372)

作者简介: 高青(1967),女,河北石家庄人,副教授,硕士,主要从事金属材料的腐蚀与防护方面的研究。

笔者采用间歇式干湿交替盐水喷雾实验和极化曲线方法,研究了 Cu-11Fe-4Cr 原位复合材料在 NaCl, NaHSO_3 和 $(\text{NaCl} + \text{NaHSO}_3)$ 3 种介质中的腐蚀行为,同时对腐蚀表面及腐蚀产物进行分析,研究其腐蚀机理,探讨耐腐蚀性。

1 实验方法

1.1 试样的组织及制备

Cu-11Fe-4Cr 原位复合材料的内部组织为铜基体中分布的第二相 Fe-Cr 纤维, Fe-Cr 纤维是由材料铸态组织中 Fe-Cr 相颗粒在随后的冷拔变形中随冷拔变形量的增加而沿变形方向逐步形成的。试样为线材,直径为 1.050 mm,长为 100 mm。将试样在 300 °C 退火 10 h,用 360~500 号砂纸逐级打磨至光亮,再用蒸馏水冲洗,用丙酮除油,干燥后称重,精确到 0.1 mg。

1.2 间歇式盐水喷雾实验

利用 YWXIQ-150 型安特稳盐雾腐蚀试验箱进行盐水喷雾腐蚀实验,喷雾介质分别为 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液(pH 值约为 6.0)、0.1 mol/L 的 NaHSO_3 溶液(pH 值约为 5.0)、(0.1 mol/L 的 $\text{NaHSO}_3 + 0.01$ mol/L 的 NaCl)混合溶液(pH 值约为 4.8)。

将 14 个试样悬挂于盐雾箱内,在 (35 ± 1) °C 下喷雾 8 h,然后自然干燥 16 h,算作一个实验周期,连续进行 4 个实验周期。每周周期结束后,取 3 个平行试样分别测定其腐蚀失重值。按 GB/T 16545-1996 规定,除锈液采用 500 mL 的盐酸+1000 mL 的蒸馏水+3.5 g 的六次甲基四胺,室温下将试样表面锈除净。同样方法对未腐蚀的对比试样进行清洗称重,作出腐蚀失重与喷雾时间的关系曲线。

1.3 电化学测试

采用 PS-1 型恒电位/恒电流仪,用恒电位法测定复合材料在 3 种介质中的阳极极化曲线。参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂片,工作电极用纯聚四氟乙烯生料带密封,并暴露一定面积。仪器的测试回路在断开状态下稳定 25 min 后,先测定工作电极的自然腐蚀电位,再接通测试回路,进行阳极极化曲线测定。

用浓硝酸将试样中的基体铜溶解掉,获得 Fe-Cr 纤维。同样采用 PS-1 型恒电位/恒电流仪,分别测定其在 3 种介质中的电极电位。

1.4 腐蚀产物的表面形貌分析

用 HITACHI S-570 型扫描电镜对试样腐蚀 4 个周期后的腐蚀产物进行表面形貌分析。

2 实验结果和讨论

2.1 盐水喷雾实验结果

图 1 为试样 Cu-11Fe-4Cr 在 3 种介质中的腐蚀失重-喷雾时间关系曲线。

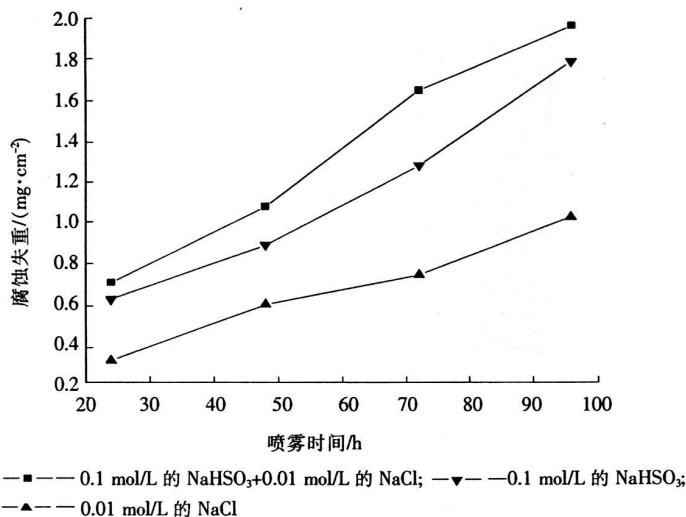
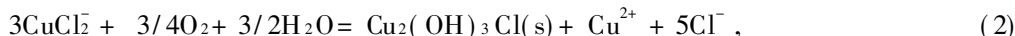
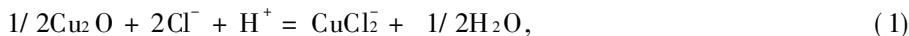


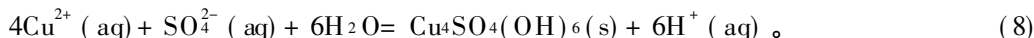
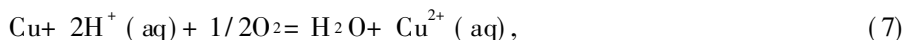
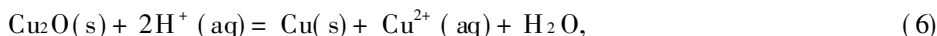
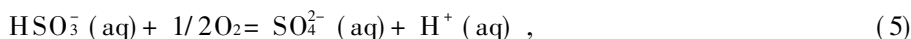
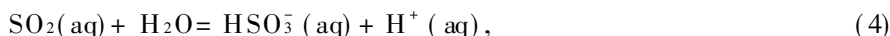
图 1 试样 Cu-11Fe-4Cr 在 3 种介质中的腐蚀失重-喷雾时间关系曲线

由图1可以看出,经(NaCl+ NaHSO₃)混合介质腐蚀后的试样,腐蚀失重最大;经NaHSO₃溶液腐蚀后的试样次之;腐蚀失重最小的是经NaCl溶液腐蚀后的试样,这说明NaHSO₃溶液对试样的腐蚀影响显著。

当NaCl盐雾降落到试样表面的水膜时,增加了电解液的导电性,因而破坏了复合材料中铜表面的钝化膜。其作用可表示为^[5]



与NaCl相比,NaHSO₃的作用要强得多^[6,7]。因为当NaHSO₃盐雾降落到试样表面的水膜时,不稳定的NaHSO₃可分解产生SO₂,SO₂对铜基复合材料中Cu的加速腐蚀反应过程如下^[8]:



2.2 腐蚀产物的表面形貌分析

图2为试样在3种介质中喷雾96h后表面的SEM形貌。

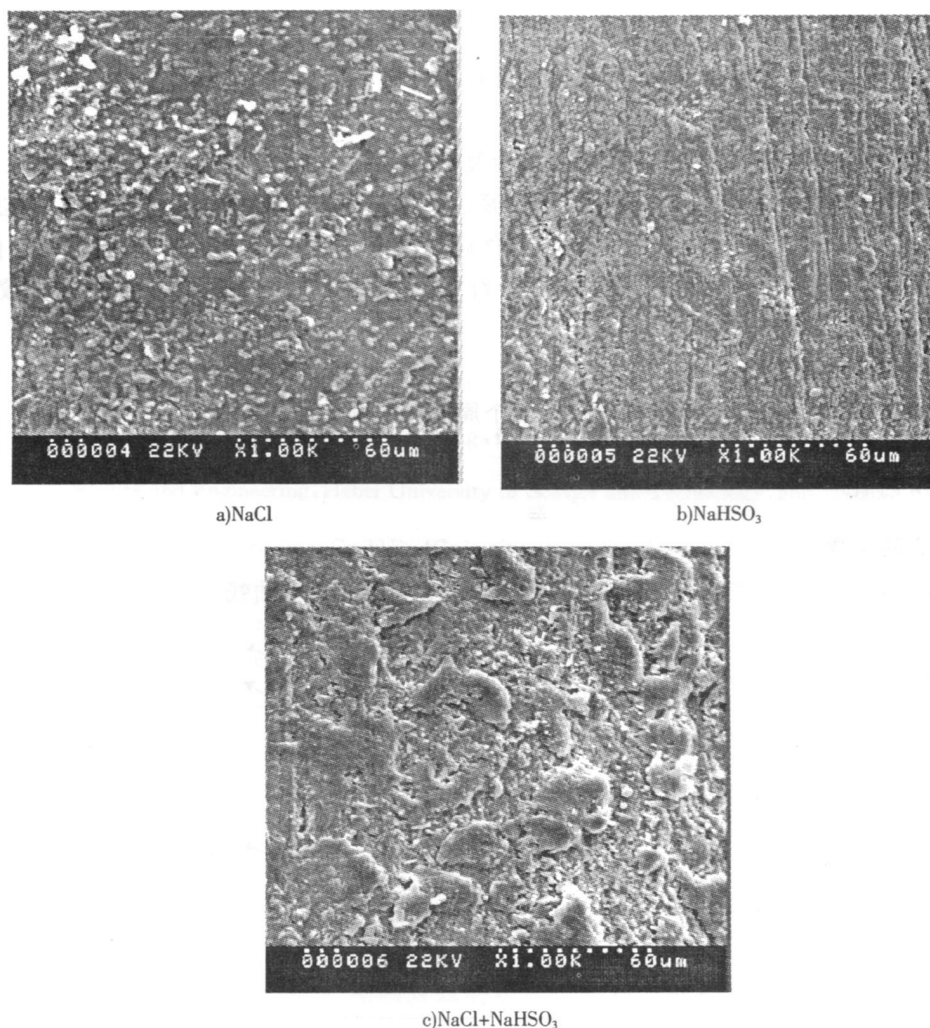


图2 试样经96h喷雾后表面的SEM形貌

Fig. 2 SEM morphology of samples after 96 h spray

从图2a)可以看出,试样经NaCl介质喷雾96h后,表面可形成保护性膜,只有少数部位出现微小裂纹;从图2b)可以看出,试样经NaHSO₃介质喷雾96h后,沿拉拔方向优先腐蚀,小孔处出现点蚀;从图2c)可以

看出, 试样经 (NaCl+ NaH SO₃) 介质喷雾 96 h 后, 表面出现大量的腐蚀产物, 而且与基体的结合力不好, 有大块剥落。由此进一步证明, 试样在 NaCl 介质中的耐蚀性最好。

2.3 电化学测试结果

图 3 为试样在 (0.1 mol/L 的 NaHSO₃+ 0.01 mol/L 的 NaCl), 0.1 mol/L 的 NaHSO₃, 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液中的极化曲线。表 1 为试样在不同溶液中的电化学参数。

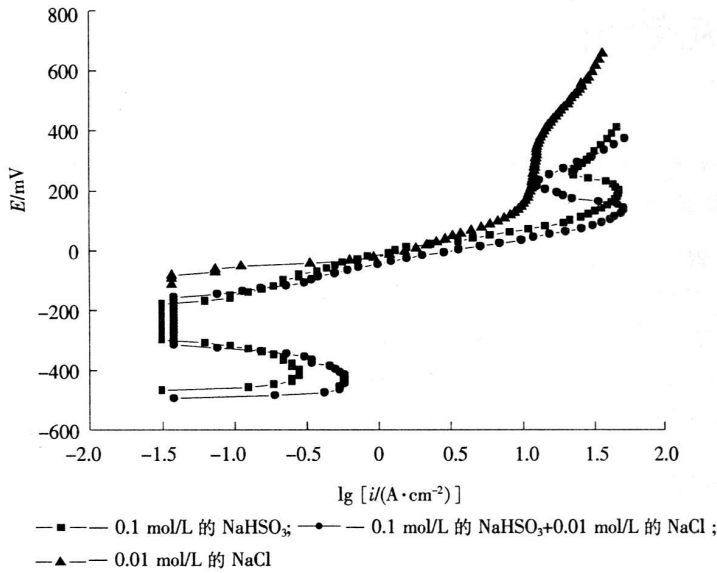


图 3 试样在不同介质中的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of samples in different medias

表 1 试样在不同介质中的电化学参数

T ab. 1 Electrochemical parameters of samples in different medias

介质	E_{corr}/mV	$E_{致钝}/mV$	$i_{致钝}/(A \cdot cm^{-2})$	$E_{维钝}/mV$	$i_{维钝}/(A \cdot cm^{-2})$	钝化区范围/mV
NaCl	- 158	-	-	-	-	-
NaHSO ₃	- 474	- 394	0.2	- 304	0.03	- 304~ - 184
NaHSO ₃ + NaCl	- 501	- 411	0.55	- 321	0.04	- 321~ - 161

由表 1 和图 3 可知: 试样在 NaH SO₃ 和 (NaH SO₃+ NaCl) 介质中的 E_{corr} (复合材料的自腐蚀电位) 远远低于在 NaCl 介质的 E_{corr} 。

由 E_{corr} 和纤维相电极电位的测定结果, 再根据混合法则^[9], 可以计算出 Cu-11Fe-4Cr 原位复合材料中基体铜在不同介质中的自腐蚀电位, 进而计算出试样在不同介质中的自腐蚀电位起始电位差 ($E_c - E_a$), 混合法则见式 (9), 计算结果见表 2。

$$E_{corr} = E_c \varphi_c + E_a \varphi_a \tag{9}$$

式中: E_{corr} 为复合材料的自腐蚀电位; E_c, E_a 为阴、阳极金属的自腐蚀电位; φ_c, φ_a 为阴、阳极金属的体积分数。

表 2 材料各相在不同介质中的电极电位及其自腐蚀电位起始电位差

T ab. 2 Potential of each phase in different media and initial potentiometrics

Cu-11Fe-4Cr	E_{corr}	$E (Cu)$	$E (Fe-Cr)$	$E(Fe-Cr) - E(Cu)$
NaHSO ₃ + NaCl	- 501	- 601	- 25	576
NaHSO ₃	- 474	- 569	- 19	550
NaCl	- 158	- 185	- 550	156

(下转封三)

(上接第 225 页)

由表 2 可知, $Cu-11Fe-4Cr$ 原位复合材料在上述 3 种介质中, $E(Cu) < E(Fe-Cr)$, 故 Cu 基体为阳极, 第二相 $Fe-Cr$ 纤维为阴极。且试样在 $(NaHSO_3 + NaCl)$ 和 $NaHSO_3$ 介质中的 $E(Fe-Cr) - E(Cu)$ 远远高于在 $NaCl$ 介质中的值, 故试样在 $NaCl$ 介质中的耐蚀性最好, 与盐水喷雾实验结果一致。

3 结 论

- 1) $Cu-11Fe-4Cr$ 原位复合材料中, $E(Cu) < E(Fe-Cr)$, 故 Cu 基体为阳极, 第二相 $Fe-Cr$ 纤维为阴极。
- 2) $Cu-11Fe-4Cr$ 原位复合材料在 $(NaHSO_3 + NaCl)$ 和 $NaHSO_3$ 介质中的 $E(Fe-Cr) - E(Cu)$ 远远高于 $NaCl$ 介质中的 $E(Fe-Cr) - E(Cu)$, 故试样在 $NaCl$ 介质中的耐蚀性最好。
- 3) $Cu-11Fe-4Cr$ 原位复合材料在 3 种介质中的腐蚀失重顺序为 $NaCl$ 介质 $<$ $NaHSO_3$ 介质 $<$ $(NaCl + NaHSO_3)$ 混合介质, 说明 $NaHSO_3$ 溶液对试样的腐蚀影响显著, 试样在 $NaCl$ 介质中的耐蚀性最好。

参考文献:

- [1] 王深强, 陈志强. 高强度铜合金研究概述[J]. 材料工程, 1995, (7): 3-6.
- [2] JERMAN G A, ANDERSON I E, VERHOEVEN J D. Strength and electrical conductivity of deformation processed $Cu-15Fe$ alloys produced by powder metallurgy techniques[J]. Metall Trans A, 1993, 24A: 35-42.
- [3] BISELLI C, MORRIS D G. Microstructure and strength of $Cu-15Fe$ in situ composites after very high drawing strains[J]. Acta Mater, 1996, 44(2): 493-504.
- [4] 胡茂圃. 腐蚀电化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991.
- [5] HELENA S, LARS-GUNNAR J. Some aspects of the atmospheric corrosion of copper in the presence of sodium chloride[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(4): 1 093-1 100.
- [6] 王振尧, 于国才. 铜在污染环境中的大气腐蚀[J]. 腐蚀与防护, 2000, (8): 339-341.
- [7] 高 青, 毛 磊. $Cu-Fe$ 原位复合材料在模拟污染环境中的大气腐蚀研究[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(9): 371-375.
- [8] 严川伟, 何毓番. 铜在含 SO_2 大气中的腐蚀初期规律和机理[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 645-648.
- [9] 陈华辉, 邓海金. 现代复合材料[M]. 北京: 中国物资出版社, 1997.

(上接第 254 页)

适用性, 从而为以炉渣为填料的生物滴滤塔用于净化处理废气中的硫化氢提供了一定的理论与实验依据。

参考文献:

- [1] 西田耕之助. 微生物脱臭的现状と今後の課題[J]. 资源环境对策, 1994, 30: 10.
- [2] 加腾龙夫. 恶臭仪器分析[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [3] 姜 放, 饶 威. 酸性环境中压力容器用钢及腐蚀防护新发展[J]. 天然气工业, 1999, (1): 30-32.
- [4] 郑华均, 张康达, 董绍平. 16MnR 钢在不同饱和硫化氢溶液应力腐蚀的试验研究[J]. 压力容器, 1999, (1): 60-63.
- [5] 马雅琳, 沈宁一, 舒余德. 生物降解技术研究现状及发展趋势[J]. 湖南有色金属, 2000, (2): 34-37.
- [6] 羌 宁, 吴志超, 麦穗海. 生物法去除 H_2S 恶臭设备的现场工业化试验研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2005, 33(5): 640-643.
- [7] 王 帆, 李淑芹, 许景钢. 脱硫菌的培养驯化与降解硫化物性能的研究[J]. 东北农业大学学报, 2004, 35(1): 21-24.
- [8] 任爱玲, 郭 斌, 王晓辉, 等. PVC 弹性填料生物膜法处理含 H_2S 气体[J]. 化工环保, 2000, 20(4): 25-28.
- [9] BURGESS J E, PARSON S A, STUETZ R M. Developments in odor control and waste gas treatment biotechnology[J]. Biotechnology Advances, 2001, (19): 35-63.
- [10] MCLINTYRE A. Application of dispersion modelling to odour assessment: A practical tool or a complex trap[J]. Water Science and Technology, 2000, 41(6): 81-89.
- [11] ELIAS A, BARONA A, ARREGUY A, et al. Valuation of a packing material for the biodegradation of H_2S and product analysis[J]. Process Biochemistry, 2002, 37: 813-820.
- [12] 姜安玺, 刘 波, 程养学, 等. 生物脱臭填料的研究进展[J]. 农业环境保护, 2002, 21(6): 564-566.
- [13] 尹东跃, 郭 斌, 任爱玲. 不同生物填料脱除硫化氢气体的研究[A]. 俞学曾. 第十二届大气环境学术会议论文集[C]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005. 523-528.
- [14] JENNINGS P A, SNOEYINK J S, CHIAN E S K. Theoretical model for a submerged biological filter[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1976, 18(9): 1 249-1 273.