

Zr 基非晶合金在含 Cl^- 介质中的腐蚀行为

乐文凯 袁子洲 周子刚 徐 骏

(兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室)

摘 要 采用真空单辊甩带法制备了 $(\text{Zr}_{56}\text{Al}_{16}\text{Co}_{28})_{100-x}\text{Y}_x$ ($x=0, 2, 4$) 的合金试样, 利用 X 射线衍射(XRD)、电化学极化曲线和场发射扫描电镜(SEM)研究了 Zr-Al-Co 非晶合金在含 Cl^- 介质中的腐蚀行为及添加稀土 Y 的影响。结果表明, 随着 Cl^- 浓度的增加, $(\text{Zr}_{56}\text{Al}_{16}\text{Co}_{28})_{100-x}\text{Y}_x$ ($x=0, 2, 4$) 非晶合金的腐蚀速率加快; 且添加适量的 Y 显著提高了非晶合金的耐腐蚀性。

关键词 Zr 基非晶合金; Cl^- ; Y 元素; 耐腐蚀性

中图分类号 TG139+.8; TG146.4

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2016.01.021

Corrosion Behavior of Zr-based Amorphous Alloys in Chloride Ion Containing Solution

Le Wenkai, Yuan Zizhou, Zhou Zigang, Xu Jun

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling
of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology)

Abstract: The $(\text{Zr}_{56}\text{Al}_{16}\text{Co}_{28})_{100-x}\text{Y}_x$ ($x=0, 2, 4$) alloy samples were prepared by single roller melt spinning in high vacuum. Corrosion behavior of samples in chloride ion containing solution and effects of Y were investigated by X-ray diffraction(XRD), electrochemical polarization curve, scanning electron microscope(SEM). The results indicate that with the increase of Cl^- in solution, corrosion rate of the Zr-Al-Co-Y alloy is increased, and proper Y addition can improve the corrosion resistance of Zr-Al-Co-Y remarkably.

Key Words: Zr-based Amorphous, Cl^- , Y, Corrosion Resistance

非晶合金由于不存在晶界、位错、滑移面而具有许多独特的物理和化学性质, 如高力学性能、低杨氏模量、良好的耐腐蚀能力和耐磨损性能^[1~3]。在非晶体系中, Zr 基非晶是被研究最多的。自成功开发出以 Zr-Al-Co 和 Zr-Al-Fe 为代表的第三类 Zr 基非晶体系^[4]以来, Zr-Al-Co 系非晶合金的研究引起了研究者的广泛关注。WADA T 等^[5]通过铜模铸造法制备出具有良好的成形能力、高的断裂强度、低的杨氏模量的 Zr-Al-Co 非晶合金, 并研究发现 Zr-Al-Co 非晶合金具有良好的耐腐蚀

性能。

研究发现, 随着 Cl^- 浓度的增加, 非晶合金的腐蚀速率增加, 耐腐蚀性能降低。微合金化技术能提高非晶合金的耐腐蚀性能^[6,7]。Nb 能提高 Zr-Al-Co-Nb 非晶合金在含 Cl^- 介质中的耐腐蚀性能^[8]。随 Cl^- 浓度增加, Zr-Al-Ni-Cu 非晶合金的腐蚀速度加快, 而 Ce 的添加能提高其在含 Cl^- 介质中的耐腐蚀性能^[9]。本课题通过微合金化来提高非晶合金 $\text{Zr}_{56}\text{Al}_{16}\text{Co}_{28}$ 在含 Cl^- 介质中的耐腐蚀性, 为改善这类非晶合金耐蚀性提供参考。

收稿日期: 2015-07-12; 修改稿收到日期: 2015-09-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51061008)

第一作者简介: 乐文凯, 男, 1989 年出生, 硕士研究生, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州(730050), 电话: 13392010211, E-mail: lwk_lut@126.com

通信作者: 袁子洲, 男, 1964 年出生, 教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州(730050), 电话: 0931-2976305, E-mail: lut305@163.com

[2] LIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6354): 56-58.

[3] 张洪坤. 碳纳米管及锡-碳纳米管的电化学储锂性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.

[4] 王超. 碳纳米管/碳纤维多尺度复合材料界面增强机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.

[5] KUZUMAKI T, MIYAZAWA K, ICHINOSE H, et al. Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composites[J]. J. Mater. Res., 1998, 13(9): 2445-2449.

[6] 王浪云, 涂江平, 杨友志, 等. 多壁纳米碳管/Cu 基复合材料的摩擦磨损特性[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 367-371.

[7] 吴尚敏, 李克, 王飞, 等. 石墨/CNTs 增强铝基混杂复合材料的微观组织与摩擦磨损性能[J]. 材料导报, 2014, 28(1): 76-78.

[8] SIMM W, FRETI S. Abrasive wear of multiphase materials[J]. Wear, 1989, 129: 105-121.

[9] 钱林茂, 田煜, 温诗铸. 纳米摩擦学[M]. 第一版. 北京: 科学出版社, 2013.

(编辑: 刘 卫)

1 试验方法

按 $(Zr_{56}Al_{16}Co_{28})_{100-x}Y_x$ ($x=0, 2, 4$)成分,将99.99%的高纯Zr、99.99%的Al、99.99%的Co、99.99%的Y用砂纸打磨去氧化皮并清洗后放入电弧炉中,在高纯Ar气保护下反复熔炼4次,制备合金锭,用真空单辊甩带法制备非晶薄带。利用Rigaku D/max-2400型X射线衍射仪进行物相分析。

电化学试验采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),所有电位都是相对于SCE的,辅助电极化曲线采用CHI660C电化学工作站。极化曲线测试的扫描速率为1 mV/s。所用的NaCl溶液用分析纯试剂和一次蒸馏水配制,在室温下进行,溶液未经除氧处理。应用JEOL JSM-6700F型扫描电镜(SEM)观察试样表面的腐蚀形貌。

2 试验结果与讨论

2.1 非晶态结构的表征

图1为 $(Zr_{56}Al_{16}Co_{28})_{100-x}Y_x$ 非晶合金的X射线衍射图。由图1可看出,所制备的3种非晶薄带均在 $2\theta = 37^\circ$ 附近出现典型的非晶漫散射峰,没有发现明显的晶体衍射峰,这说明所制备的试样都可能具有非晶结构。

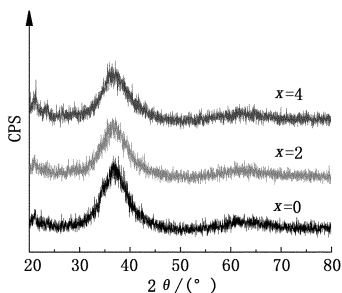


图1 $(Zr_{56}Al_{16}Co_{28})_{100-x}Y_x$ 非晶合金的X射线衍射图

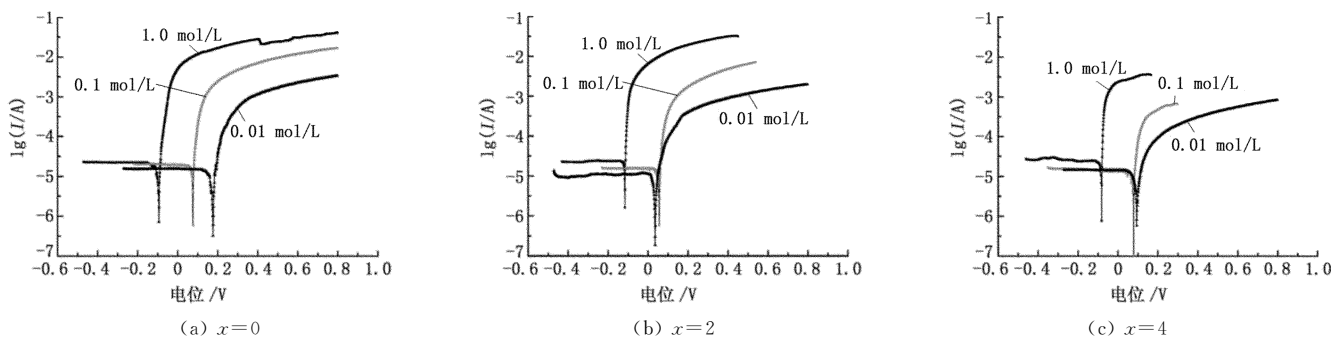


图3 3种 $(Zr_{56}Al_{16}Co_{28})_{100-x}Y_x$ 非晶合金在不同浓度的NaCl溶液中的极化曲线

的添加能提高Zr基非晶合金的耐腐蚀性能,这种提高在含 Cl^- 介质中同样有效。

为了进一步探明稀土元素Y的添加对非晶合金耐腐蚀性能影响的原因,将非晶试样放在3.5%的NaCl溶液中浸泡1464 h,然后对其进行能谱分析。图4为3

种试样腐蚀后形貌及腐蚀产物的EDS结果。可以明显看出,添加Y元素的试样表面的O含量更高(见图4b和图4c),即氧化膜更容易产生。对纯Zr或Zr基非晶的研究表明,通过阳极氧化形成的富Zr保护膜有助于阻止电子从电极到非晶的移动,从而改善非晶合金的耐

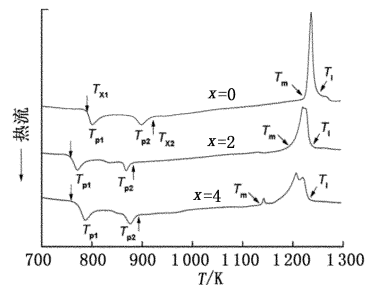


图2 $(Zr_{56}Al_{16}Co_{28})_{100-x}Y_x$ 合金条带的DSC曲线

2.2 耐蚀性能

图3为非晶合金在含 Cl^- 介质中的电极化曲线。在0.01、0.1、1 mol/L NaCl溶液中,非晶合金均未产生钝化区。付雅君等^[9]研究表明,Zr基非晶在0.05 mol/L的 Na_2SO_4 溶液中出现钝化区,当添加0.02 mol/L Cl^- 时,极化曲线中钝化区消失,与本试验结果类似。

表1、表2分别为非晶合金在不同浓度NaCl溶液中的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度。由表1、表2可知,随着 Cl^- 含量的增加,非晶合金的自腐蚀电位减小,自腐蚀电流密度增大。说明 Cl^- 对非晶合金的耐腐蚀性能有破坏作用,腐蚀性 Cl^- 聚集在合金表面容易破坏钝化膜的形成,从而减弱非晶合金的耐腐蚀性能^[10]。随着Y含量的增加,非晶合金的自腐蚀电位有升高趋势,这种升高在 Cl^- 浓度较低时并不明显。然而,稀土元素Y的添加却使得非晶合金自腐蚀电流明显增加,即非晶合金发生腐蚀时,腐蚀速率降低。总的来说,Y

表 1 (Zr₅₆Al₁₆Co₂₈)_{100-x}Y_x 非晶合金
在 NaCl 溶液中的自腐蚀电位 V

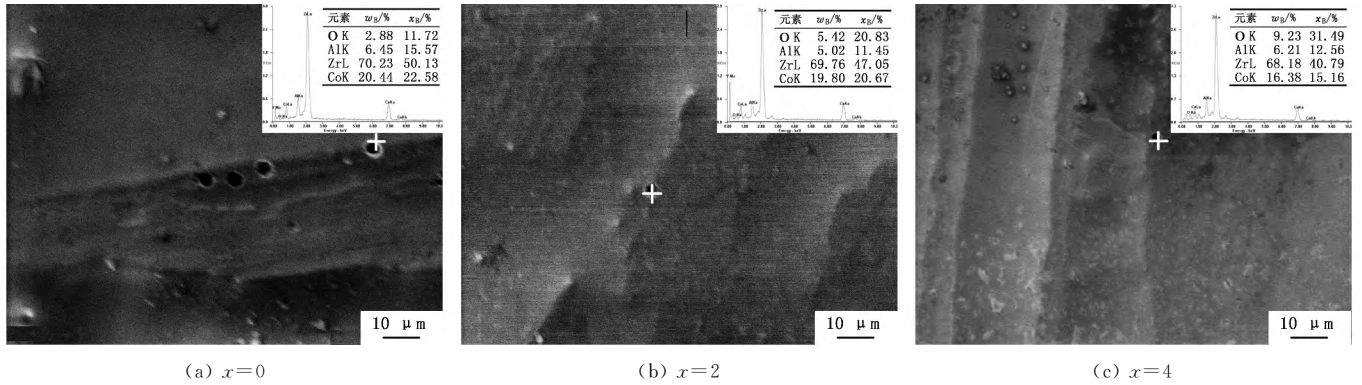
$\varphi(\text{NaCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$x=0$	$x=2$	$x=4$
1.00	-0.091 1	-0.115 6	0.078 9
0.10	0.076 1	0.054 5	0.079 7
0.01	0.178 2	0.039 1	0.097 2

腐蚀性能^[11]。尽管非晶合金原子结构长程无序,但并不像气体那样完全无序,而是在几个原子间距范围内存在短程有序畴^[12]。故添加 Y 能提高 Zr 基非晶合金的耐腐蚀性能,是由于能改变短程有序畴的结构,使得富

表 2 (Zr₅₆Al₁₆Co₂₈)_{100-x}Y_x 非晶合金
在 NaCl 溶液中的自腐蚀电流密度
($\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

$\varphi(\text{NaCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$x=1$	$x=2$	$x=4$
1.00	19.717	9.098	1.787
0.10	15.673	6.707	1.582
0.01	11.541	3.785	1.176

Zr 钝化膜更容易形成,有助于阻止电子从电极到非晶的移动并且减少 Cl⁻ 对非晶合金的侵蚀,从而提高其耐腐蚀性。

图 4 (Zr₅₆Al₁₆Co₂₈)_{100-x}Y_x 非晶合金在 NaCl 溶液中的腐蚀形貌及腐蚀产物的 EDS 结果

3 结论

(1) Zr-Al-Co 系非晶合金具有优良的耐腐蚀性能,在 NaCl 溶液中,腐蚀性 Cl⁻ 聚集在合金表面容易破坏钝化膜的形成,从而降低非晶合金的耐腐蚀性能。

(2) 稀土元素 Y 的添加能改变 Zr-Al-Co 系非晶合金短程有序畴的结构,使得富 Zr 钝化膜更容易形成,有助于阻止电子从电极到非晶的移动并且减少 Cl⁻ 对非晶合金的侵蚀,从而提高其耐腐蚀性。

参 考 文 献

- [1] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. Acta Materialia, 2000, 48(1): 279-306.
- [2] HUA N B, HUANG L, CHEN W Z, et al. Biocompatible Ni-free Zr-based bulk metallic glasses with high-Zr-content: Compositional optimization for potential biomedical applications[J]. Materials Science and Engineering, 2014, C44:400-410.
- [3] 孙渊,袁子洲,王剑,等. Al 对 Cu-Zr-Ti 基块体非晶合金力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2013, 33(1): 73-75.
- [4] ZHANG T, INOUE A. New glassy Zr-Al-Fe and Zr-Al-Co alloys with a large supercooled liquid region [J]. Materials Transactions, 2002, 43(2): 267-270.
- [5] WADA T, QIN F X, WANG X M, et al. Formation and bioactivation of Zr-Al-Co bulk metallic glasses [J]. Journal of Materials Research, 2009, 24(9): 2 941-2 948.
- [6] ZANDER D, HEISTERKAMP B, GALLINO I. Corrosion resistance of Cu-Zr-Al-Y and Zr-Cu-Ni-Al-Nb bulk metallic glasses[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 434-435: 234-236.

- [7] 王成,张庆生,江峰,等. 非晶合金 Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅ 在 3.5% NaCl 溶液中的电化学行为[J]. 金属学报, 2002, 38(7): 765-769.
- [8] PANG S J, ZHANG T, ASAMI K. Formation, corrosion behavior, and mechanical properties of bulk glassy Zr-Al-Co-Nb alloys [J]. Journal of Materials Research, 2003, 18(7): 1 652-1 658.
- [9] 付雅君,曹中秋,张辉,等. (Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀)_{0.97}Ce_{0.03} 非晶合金在含 Cl⁻ 介质中的腐蚀电化学行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(2): 146-148.
- [10] ZHANG C, LI N, PAN J, et al. Enhancement of glass-forming ability and bio-corrosion resistance of Zr-Co-Al bulk metallic glasses by the addition of Ag[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504(S): S163-S167.
- [11] PI J H, PAN Y, WU J L, et al. Influence of minor addition of In on corrosion resistance of Cu-based bulk metallic glasses in 3.5% NaCl solution[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(2): 32-35.
- [12] 袁子洲,乔宇,包石磊,等. 稀土元素钇对 Ni₅₈Ta₃₆Sn₆ 非晶合金耐腐蚀性能的影响[J]. 机械工程材料, 2010, 34(2): 12-34.

(编辑:刘 卫)

欢迎使用在线稿件处理系统
投稿、查稿、审稿
敬请登录 www.special-cast.com