

文章编号:1671-6833(2004)03-0077-04

Ga 对Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆ 非晶合金电化学腐蚀行为的影响

李福山, 杜学山, 任晨星, 田高峰

(郑州大学材料工程学院,河南 郑州 450002)

摘 要: 具有高的玻璃形成能力Fe 基非晶合金(Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x($x=0,2.5$ 和 4.5) 是利用单辊铜轮旋转的方法制备出来的. 用电化学的方法研究非晶合金(Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x($x=0,2.5$ 和 4.5) 分别在 1 ml/L 和 3 ml/L 的 HCl 溶液中腐蚀行为, 结果表明: 非晶合金(Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x($x=0,2.5$ 和 4.5) 在 HCl 溶液中具有较高的腐蚀特性, 并且随着 Ga 含量的增加, 铁基非晶合金的耐腐蚀性能增加. 另外, 非晶合金(Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x($x=0,2.5$ 和 4.5) 与不锈钢(1Cr18Ni9Ti) 分别在 1 ml/L 和 3 ml/L 的 HCl 溶液中的腐蚀行为相比, 非晶合金的耐腐蚀性能更好.

关键词: Fe 基非晶合金; 电化学腐蚀; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG 141 文献标识码: A

0 引言

非晶合金作为一种新型材料, 不仅具有极高的强度、韧度和耐磨性, 而且还表现为优良的软磁性、超导特性和低磁损耗等特性方面有着晶体材料所无法比拟的独特性能, 因而促进了非晶态合金研究的快速发展. 然而, 对非晶态合金在机械工业和化学工业的应用, 要求在一定环境中具有耐腐蚀能力, 特别是应用于生物技术领域的非晶合金诸如人造骨骼和牙齿等必须具有很高的化学稳定性, 因此研究非晶合金的耐腐蚀性能非常重要. 以前人们在这方面做出了大量的有益的探索, 主要研究非晶薄膜的耐蚀性研究, 由于其形状决定了其在工业上应用的局限性.

而近几年来制备大块非晶合金, 具有很强的玻璃形成能力、优良的机械性能和软磁性特性, 因而具有广阔的应用前景. 众所周知, 以前主要集中在Nd 基^[1]、Ln 基^[2]和Zr 基^[3]等合金系的研究表明, Zr 基的大块非晶在HCl 溶液中耐腐蚀的能力差, 而在H₂SO₄ 和NaCl 溶液中有较好耐腐蚀的能力^[3]. 而对于Fe 基大块非晶合金Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si)^[6~9]、Fe-(Co, N)-(Zr, Nb, Ta)-B^[9~10]和Fe-N-P-B^[11]等合金系有很强的玻璃形成的能力, 优异的机械性能和优良的软磁性特性. 但是研究Fe 基非晶合金系的耐腐蚀性能

的文献比较少. 而在过去三十多年来, 对非晶合金Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆ 做了大量的研究, 由于它具有其它磁性材料无以比拟的磁性能, 因矫顽力小、导磁率高和铁损小, 非常适用制作变压器、电磁开关和磁放大器等磁芯. 非晶合金Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆ 所作的变压器同冷轧取向硅钢片相比, 电阻增大了3 倍, 而铁损仅为取向硅钢片的四分之一; 为无取向硅钢片的十分之一; 激磁率也仅为取向硅钢片的十分之一; 因而对于节约能源具有相当大的意义. 而本文在Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆ 中加入少量的Ga 改善了其玻璃的形成能力, 已经得到(Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆)_{95.5}Ga_{4.5} 直径为1 mm 杆, 其相当于3 mm 的条带, 具有优良的软磁特性, 因而对非晶态合金(Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x 机械工业和化学工业的应用, 有极其重要的商业价值. 所以对非晶态合金(Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x 耐蚀性的研究有着极其重要的意义. 本文通过测定(Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x 合金系在HCl 电介质溶液中的极化曲线, 并与不锈钢合金进行比较, 考察它们的耐腐蚀性能.

1 成分设计

铁基磁性非晶合金的成分设计应追求两个目标, 一是具有高的玻璃形成能力, 同时还应具有优良的磁性能. 衡量玻璃形成能力的参数很多, 其中有临界冷却速率 $R_C=(T_M-T_N)/t_n$ (式中: T_M 为

收稿日期:2004-04-06; 修订日期:2004-06-11

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(0311050200); 河南省教育厅自然科学基金资助项目(2003430209)

作者简介: 李福山(1963-), 男, 河南省郑州市人, 郑州大学副教授, 博士研究生, 主要从事非晶态合金方面的研究.

熔点, T_N 和 t_n 分别为鼻尖处所对应的温度与时间; 过冷液相区的宽度 ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$); 玻璃转变温度 T_{rg} ($T_{rg} = T_m - T_g$) (式中: T_g 是玻璃转变温度, T_m 是熔点温度). 其中 T_x 较为常用. Inoue A^[13] 提出了通常具有较宽的过冷液相区合金系应遵循的三个经验准则: ① 选择含有 3 种以上组元等多元合金系; ② 组元间的原子半径差应在 12% 以上; ③ 组元间的混合热应为大的负值. 根据以上原则, 本文选择的合金系为 Fe-N-P-B-Ga, 其原子半径符合 $Ga > Fe \gg N \gg P > B$, 其主要原子半径差均在 12% 以上. 通过 Medema 模型计算, 它们之间的混合热值分别是: Fe-N 为 1 kJ/mol; Fe-P 为 -31 kJ/mol; Fe-B 为 -11 kJ/mol; Fe-Ga 为 -2 kJ/mol; N-P 为 -104 kJ/mol; N-B 为 -34 kJ/mol; N-Ga 为 -40 kJ/mol; P-B 为 24 kJ/mol; P-Ga 为 -10 kJ/mol; B-Ga 为 21 kJ/mol. 本文在对该非晶合金系的电化腐蚀行为的研究发现, 适量 Ga 的加入可有效地改善非晶态合金 (Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x 的耐腐蚀性能.

2 实验方法

2.1 试样制备

金属元素分别以纯 Fe (99.99%)、N (99.9%) 和 Ga (99.9%) 加入, 类金属 B 以 Fe-B (40%) 合金的形式加入, P 以 Fe-P (25%) 合金的形式加入, 使其定量关系分别符合原子百分比 (Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x ($x = 0, 2.5$ 和 4.5), 在真空电弧炉中将配好的合金熔炼, 将炉腔内真空度抽至 5×10^5 Pa 的高真空, 然后在炉腔内充入一个大气压的氩气, 在氩气的保护下将合金熔炼均匀.

采用单辊铜轮旋转的方法, 由于其冷却速度快, 初始急冷速度约达 10^6 K/s, 是制备非晶的有效的方法. 将部分炼好的母合金置于石英管中, 在氩气保护下, 用高频感应熔炼的方法将其熔化, 然后将熔融金属喷至高速旋转的铜轮表面, 制出厚约 30 μ m, 宽 2 mm 的条带.

2.2 实验步骤

电化学实验中采用三电极体系, 用于工作电极的非晶条带, 其面积为 2 cm^2 . 然后各样品的非工作面用硅胶粘结在干净平整的胶木上, 然后用硅胶均匀地覆盖住阴影部分, 工作面用 1 000 号细金相砂纸打磨后, 再用丙酮和蒸馏水清洗. 采用动电位极化测量. 扫描速度为 50 mV/min , 电解质溶液采用 1 ml/L 和 3 ml/L 的 HCl 溶液, 浸入 HCl 溶液中的时间为 40 min, 以保持其稳定.

2.3 检测仪器

电化学腐蚀的测试系统采用美国公司的 EG&G 型电化学测试系统. 辅助电极采用铂片, 参比电极采用饱和甘汞电极 (SCE), 以下所述电位均相对 SCE. 极化曲线所测量的数据由 Corrview 软件分析处理.

3 实验结果与讨论

3.1 电化学行为

图 1 和图 2 显示了 (Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x ($x = 0, 2.5$ 和 4.5) 和 1Cr18Ni9Ti 4 种样品在 1 ml/L 和 3 ml/L 的 HCl 溶液中的极化曲线, 实验结果表明, 在极化区 $-300 \sim -500\text{ mV}$ 内, 均表现为活性溶解, 腐蚀过程受电化学反应的限制, 但是随着阳极极化的电位的增加, 阳极极化电流不随电位的增加而增加, 传质过程成为腐蚀的主要因素. 腐蚀速度随着盐酸的浓度的增加而改变, 随着盐酸溶液浓度的加大, 离子的导电性增大, 加速了电极过程, 腐蚀速率也增加.

表 1 合金的成分、电化学参数、溶液浓度及其结构

Tab. 1 Composition, Electrochemical Parameter solution density and structure of alloy

成分	腐蚀电位 /mV	腐蚀电流 / (μ A cm^{-2})	HCl 浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	结构
(Fe ₄₀ N ₄₀ P ₁₄ B ₆) ₁₀₀ Ga ₀	-410	8×10^{-3}	1	非晶
(Fe ₄₀ N ₄₀ P ₁₄ B ₆) ₉₈ Ga ₂	-380	1×10^{-3}	1	非晶
(Fe ₄₀ N ₄₀ P ₁₄ B ₆) ₉₆ Ga ₄	-390	7×10^{-4}	1	非晶
1Cr18Ni9Ti	-420	6×10^{-2}	1	晶体
(Fe ₄₀ N ₄₀ P ₁₄ B ₆) ₁₀₀ Ga ₀	-300	9×10^{-3}	3	非晶
(Fe ₄₀ N ₄₀ P ₁₄ B ₆) ₉₈ Ga ₂	-290	6×10^{-3}	3	非晶
(Fe ₄₀ N ₄₀ P ₁₄ B ₆) ₉₆ Ga ₄	-280	2×10^{-3}	3	非晶
1Cr18Ni9Ti	-430	9×10^{-2}	3	晶体

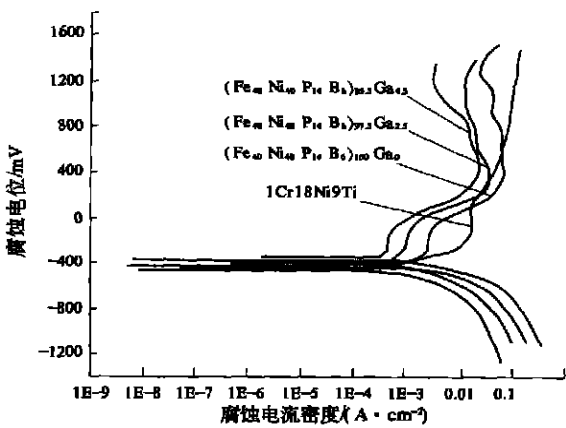


图 1 在 1 ml/L 盐酸中的极化曲线

Fig. 1 Stainless steel in 1 ml/L HCl

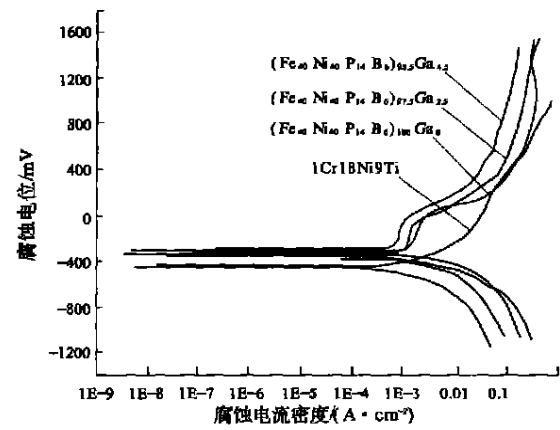


图 2 在 3 ml / L 盐酸中的极化曲线
Fig. 2 Stainless steel in 3 ml / L HCl

3.2 合金元素对非晶合金的耐蚀性的影响

图 1 和图 2 表明,同是非晶结构,4 种样品的耐腐蚀性能是有差别的,对于一个非晶合金系的耐腐蚀行为而言,成分的影响比结构的影响更为重要.在 Fe-N-P-B-Ga 非晶合金系中, N 是对耐腐蚀性能最有效的元素,因为其在化学上是稳定的,从而它们的阳离子在表面膜内较少.因此,合金的腐蚀导致在表面膜下面金属态的那些贵金属 N 的选择富集,这样的富集导致阳极活性和合金溶解速率的降低以及阴极活性的增加.所以合金表面内贵金属 N 的富集提高耐蚀性和钝化能力^[13].而对于非晶态合金 Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x(x=0, 2.5 和 4.5), Ga 元素含量的多少,均会对其耐蚀性能产生大的影响,试验结果也证明了这一点,在同一个非晶合金体系中元素含量的相对量发生变化,将引起耐蚀性能的变化.随着 Ga 含量的增加,其腐蚀电流密度减小,耐腐蚀性提高.主要由于元素 Ga 对钝化能力和钝化膜的形成具有促进作用,提高了耐蚀性能.

3.3 非晶与不锈钢合金耐腐蚀的比较

从图 1、图 2 上可以看出,不锈钢 1Cr18Ni9Ti 其临界电流密度要比同样条件下非晶态合金 (Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x(x=0, 2.5 和 4.5) 的临界电流密度大的多.这表明非晶条带在同样条件下要比不锈钢耐腐蚀.主要原因是材料的耐蚀性取决于表面膜的成分、稳定性和均匀性.非晶态合金 (Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x(x=0, 2.5 和 4.5) 没有与晶体相关联的缺陷、像晶粒边界、位错和堆垛层错.另外,制备非晶态合金的熔融状态块淬可以防止在淬火过程中的固态扩散,所以,它们没有像第

二相、沉淀和偏析等缺陷,这些缺陷一般是通过慢冷或热处理过程中的固态扩散而形成的.另外,非晶态合金 (Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x, 往往含有形成非晶态合金结构所必须的大量的类金属 P 和 B, 这样复杂的成分影响它们的化学特性,以及添加大量的有利于提高耐蚀性的合金化元素 N 和 Ga 的情况下都总是显示出化学均匀的特性,因而可以得到高的耐蚀性^[13].因此,非晶态合金作为一种非晶态的均匀单相,不存在诸如晶界、位错和成分波动等腐蚀成核中心,使腐蚀液不能入侵.同时,非晶态合金自身的活性很高,能够在表面迅速的形均的钝化膜,或一旦钝化膜局部破裂也能够及时修复,能够在其上形成均匀的钝化膜的形成,从而具有高的耐蚀性.

4 结论

- (1) 在 1 ml / L 和 3 ml / L 的 HCl 溶液中, 3 种非晶合金 Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆ 和 (Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x(x=2.5 和 4.5) 具有不同的腐蚀性能,并且随着 Ga 的含量增加,其腐蚀电流密度减小,耐蚀性能增大.
- (2) 在 1 ml / L 和 3 ml / L 的 HCl 溶液中, 3 种不同成分的非晶合金 (Fe₄₀N₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x(x=0, 2.5 和 4.5) 与不锈钢 1Cr18Ni9Ti 相比,非晶合金比不锈钢耐腐蚀.

参考文献:

[1] INOUE Akihisa , ZHANG Tao , ZHANG Wei , et al . Bulk Nd-Fe-Al amorphous alloys with hard magnetic properties [J] . Mater Trans JIM , 1996 , 37 : 99~108 .
[2] INOUE A , ZHANG T , MASUMOTO T . Al-La-N amorphous alloys with a wide supercooled liquid region [J] . Mater Trans JIM , 1989 , 30 : 965~972 .
[3] ZHANG T , INOUE A , MASUMOTO T . Amorphous Zr-Al-TM (TM = Co , Ni , Cu) alloys with significant supercooled liquid region of over 100 K [J] . Mater Trans JIM , 1991 , 32 : 1005~1010 .
[4] PEKER A , JOHNSON WL . A highly processable metallic glass : Zr 41 . 2Ti 13 . 8Cu 12 . 5Ni 10 . 0Be 22 . 5 [J] . Appl Phys Lett , 1993 , 63 : 2342~2348 .
[5] PANG S J , ZHANG T , KIMURA H M , et al . Corrosion behavior of Zr-(Nb)-Al-Ni-Cu glassy alloys [J] . Mater Trans JIM , 2000 , 41 : 1490~1494 .
[6] INOUE A , GOOK J S . Fe-Based ferromagnetic glassy alloys with wide supercooled liquid region [J] . Mater Trans JIM , 1995 , 36 : 1180~1183 .
[7] INOUE A , SHINOHARA Y , GOOK J S . Thermal and mag-

netic properties of bulk Fe—based glassy alloys prepared by copper mold casting[J] . Mater Trans JIM , 1995, 36: 1427~1433.

[8] INOUE A , GOOK J S . Effect of additional elements (M) on the thermal stability of supercooled liquid in Fe_{72-x}Al₃Ga₃P₁₁C₆B₄M_x glassy alloys [J] . Mater Trans JIM , 1996, 37: 32~38.

[9] INOUE A , ZHANG T , ITOI T . New Fe—Co—Ni—Zr—B amorphous alloys with wide supercooled liquid regions and good soft magnetic properties[J] . Mater Trans JIM , 1997, 38: 359~362.

[10] INOUE A , KOSHIBA H , ZHANG T , et al . Thermal and

magnetic properties of Fe₅₀Co₂₀Ni_{10-x}Nb_xB₂₀ amorphous alloys with wide supercooled liquid range[J] . Mater Trans JIM , 1997, 38: 577~582.

[11] INOUE A , WAANG X M . Bulk amorphous Fe₂₀(Fe—C—Si) alloys with small amounts of B and their crystallized structure and mechanical properties [J] . Acta Mater , 2000, 48: 1383~1388.

[12] INOUE A . Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys [J] . Acta Mater , 2000, 48: 279~306.

[13] LUBOSKY F E . Amorphous Metallic Alloys [M] . New York : John Wileys , 1983.

Effect of Ga Content on Electrochemical Corrosion Behavior of

Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ Amorphous Alloy

LI Fu—shan , DU Xue—shan , REN Chen—xing , TIAN Gao—feng

(College of Materials Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002 , China)

Abstract : The ribbon Fe—based amorphous alloy with high glass—forming ability in (Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x (x = 0 , 2.5 and 4.5) amorphous alloy is prepared by means of single—roller melt—spinning technique in an argon atmosphere . The electrochemical corrosion behavior of (Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x (x = 0 , 2.5 and 4.5) amorphous alloy is spontaneously passivated in 1 ml / L and 3 ml / L HCl solutions . With the increase of Ga content in the alloys the corrosion resistance of ribbon amorphous alloys improves . In addition , the electrochemical corrosion behavior of (Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆)_{100-x}Ga_x (x = 0 , 2.5 and 4.5) amorphous alloy and 1Cr18Ni9Ti stainless steel is studied by electrochemical method in 1 ml / L and 3 ml / L HCl solutions respectively , which show that the corrosion resistance of amorphous alloy is much better than stainless steel .

Key words : Fe—based amorphous alloy ; electrochemical corrosion ; corrosion resistance