

文章编号:1671-6833(2009)02-0095-03

Co 对 Fe-Mo-P-C-B-Si 块状金属 玻璃化学腐蚀行为的影响

李福山, 袁静慧, 黄凤勇, 任晨星, 孔 超

(郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 研究了块状金属玻璃 $(\text{Fe}_{1-x}, \text{Co}_x)_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ ($76x=0, 10$ 和 20) 的化学腐蚀行为. 利用电化学腐蚀实验的方法, 考察了该 Fe 基块状金属玻璃在不同浓度的 HCl 溶液中的极化电位和极化电流, 从所测得的电化学极化曲线分析了其电化学腐蚀特征; 并采用失重法测定了该金属玻璃在不同浓度的 HCl 溶液中的腐蚀速率, 腐蚀率低于 $0.08 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. 结果表明: 所研究的 Fe 基块状金属玻璃合金系在 HCl 溶液中具有优异的耐蚀性; 并且随着 Co 含量的增加, 相应的金属玻璃的耐腐蚀性能也进一步提高.

关键词: 块状金属玻璃; Fe 基合金; 电化学腐蚀; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG 13 **文献标识码:** A

0 引言

自 20 世纪 80 年代末成功地制备出块状金属玻璃以来^[1], 由于其具有极大科学研究价值和潜在的工程应用前景, 引起了国内外相关领域研究工作者的极大关注, 并合成制备出了不同的块状金属玻璃合金系. 其中 Fe 基块状金属玻璃具有优异的机械性能、良好的力学性能和磁性能, 同时, 作为基元素的 Fe 是地球资源中丰富且成本低廉的金属之一, 所以对 Fe 基块状金属玻璃进行研究开发具有重要意义. 在实际工程应用上, 对材料的综合性能提出了更高的要求, 其中耐蚀性尤为重要. 但到目前为止, 此方面的研究对象主要集中在 Cu 基^[2]、Zr 基^[3]和 Fe 基非磁性块状金属玻璃^[4]合金系, 而对软磁性 Fe 基块状金属玻璃的耐蚀性能的系统研究却报道很少^[5]. 笔者选取具有高 GFA 并由此制备得到的最大直径高达 6 mm 的 Fe-Co-Mo-B-C-P-Si^[6] 块状金属玻璃合金系为腐蚀研究对象, 该金属玻璃目前在 Fe-P 合金系中尺度最大. 作为笔者前期研究成果而合成制备的该金属玻璃, 不仅具有高的玻璃形成能, 而且具有优良的力学性能和软磁性能, 因此对该合

金耐蚀性的研究有极重要的意义. 通过测定该非晶合金系在 1 mol/L 和 2 mol/L 的 HCl 电解质溶液中的电极化曲线, 采用失重实验方法, 测量该合金的腐蚀速率, 考察它们的耐蚀性能, 研究分析腐蚀机理, 为 Fe 基块状金属玻璃在腐蚀环境下的应用提供指导.

1 实验方法

本研究所采用的 Fe 基块状金属玻璃试验样品的制备及玻璃结构的确认如文献[6]所述. 电化学腐蚀的测试实验采用美国公司 EG&G 型电化学测试系统进行. 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. 电化学实验中采用三电极体系, 工作电极铁基块状金属玻璃, 各样品的非工作面用硅胶粘结在干净平整的胶木上, 用硅胶均匀地覆盖住阴影部分, 工作面用 1 000# 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 mol/L 和 2 mol/L 的 HCl 溶液, 浸入 HCl 溶液中的时间为 40 min 以保持其稳定.

收稿日期: 2008-11-30; 修订日期: 2009-01-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50871105); 河南省自然科学基金资助项目 (72300440230)

作者简介: 李福山 (1963-), 男, 河南郑州人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事非晶合金方面的研究, E-mail: fsl@zzu.edu.cn

腐蚀失重实验采用自制的全浸实验装置进行.将非晶合金试样分别浸泡在新配置好的 1 mol/L 和 2 mol/L 的 HCl 溶液中,在室温(约 25 ℃)下浸泡 168 h.试验前先测量样品的总表面积,用去离子水和无水乙醇在超声振荡器中分别洗涤试样,再用精密天平分别称重.试验后取出试样,先用去离子水在振荡器中洗涤 1 次,再用无水乙醇在振荡器中洗涤、烘干.在精密天平上称量试样,用失重法计算其腐蚀速率.

2 实验结果与分析

2.1 电化学行为结果与分析

图 1 和图 2 显示了 $(\text{Fe}_{1-x}, \text{Co}_x)_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ ($76x=0, 10$ 和 20) 不同含 Co 量金属玻璃样品在 1 mol/L 和 2 mol/L 的 HCl 溶液中的极化曲线,实验结果表明,3 种不同含 Co 量样品的极化曲线相似,在极化区 $-300 \sim -500$ 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.在 1 mol/L HCl 溶液和 2 mol/L 的 HCl 溶液中 3 种不同含 Co 量样品的自腐蚀电位和腐蚀电流密度列于表 1.由表 1 可知,该 Fe 基块状金属玻璃合金系都具有很小的腐蚀电流密度,表明它们在所选定的电解质中,具有很好的耐腐蚀性能.致钝电位约为 300 mV,过钝化电位在 500 ~ 600 mV 之间,金属玻璃 $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{20}\text{Mo}_4\text{P}_9\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_3$ 的钝化区最宽,而 $\text{Fe}_{76}\text{Mo}_4\text{P}_9\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_3$ 的钝化区最窄.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.经电化学腐蚀后,腐蚀表面看不到任何明显的变化,试样的表面仍为亮白色.

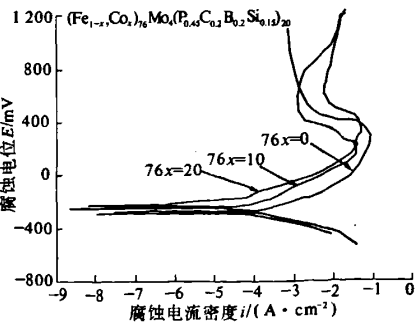


图 1 合金在 1 mol/L HCl 溶液中的极化曲线
Fig.1 Potentiodynamic polarization curves of alloys in 1 mol/L HCl solution

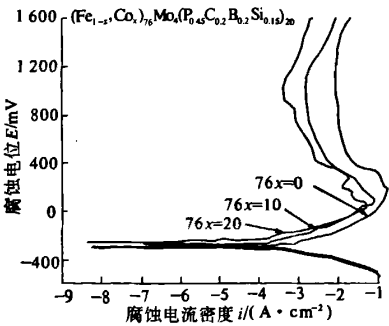


图 2 合金在 2 mol/L HCl 溶液中的极化曲线
Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of alloys in 2 mol/L HCl solution

表 1 合金的成分、电化学参数及溶液浓度
Tab.1 Composition, electrochemical parameter and solution density of alloys

成分	腐蚀 电位 E /mV	腐蚀电流 i /($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	HCl 浓度 /($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
$\text{Fe}_{76}\text{Mo}_4\text{P}_9\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_3$	-264	5×10^{-5}	1
$\text{Fe}_{66}\text{Mo}_4\text{P}_9\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_3\text{Co}_{10}$	-219	1×10^{-5}	1
$\text{Fe}_{36}\text{Mo}_4\text{P}_9\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_3\text{Co}_{20}$	-213	7×10^{-7}	1
$\text{Fe}_{76}\text{Mo}_4\text{P}_9\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_3$	-290	1×10^{-4}	2
$\text{Fe}_{66}\text{Mo}_4\text{P}_9\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_3\text{Co}_{10}$	-274	2×10^{-5}	2
$\text{Fe}_{36}\text{Mo}_4\text{P}_9\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_3\text{Co}_{20}$	-246	7×10^{-5}	2

图 1 和图 2 表明,同是金属玻璃结构,不同含 Co 量金属玻璃样品的耐腐蚀性能是有差别的,研究表明对于一个非晶合金系的耐腐蚀行为而言,成分的影响变得更为重要^[7],在 Fe-Co-Mo-P-C-B-Si 金属玻璃系中,Mo 提高耐腐蚀性能起显著作用,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.前人证明了合金的腐蚀可能导致在表面膜下面金属态的那些贵金属 Mo 的选择富集^[4],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 Mo 的富集提高耐蚀性和钝化能力.Co 元素的加入,使合金体系的非晶形成能力大为提高^[6],从结构的观点分析,非晶结构更加均匀,成分波动进一步减小,由于可以在较低的淬冷速率下制备得到金属玻璃,所以自由体积及其聚集所形成的缺陷理应有减少.从能量的角度分析,低的淬冷速率使得其淬态玻璃结构更加稳定,这些均有利于提高其耐腐蚀性能.Co 元素取代部分 Fe 元素后,对于

$(\text{Fe}_{1-x}, \text{Co}_x)_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ ($76x=0, 10$ 和 20) 块状金属玻璃 Co 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 Co 元素含量的相对量发生变化, 将引起耐蚀性能的变化。随着 Co 含量的增加, 其腐蚀电流密度减小, 腐蚀电位升高, 耐腐蚀性提高。

2.2 腐蚀失重实验结果与分析

为进一步研究金属玻璃的耐腐蚀性能, 进行了在室温下 1 mol/L 和 2 mol/L 的 HCl 溶液中腐蚀 168 h 的腐蚀失重实验, 如图 3 所示。

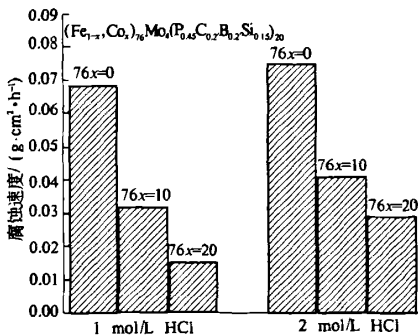


图3 合金在 HCl 溶液中的腐蚀速率

Fig. 3 Corrosion rate of alloys in HCl solution

由图 3 可知, 腐蚀速率的大小随盐酸浓度的增加而增大, 并随着 Co 元素含量的增加腐蚀速率减小, 这与电化学极化曲线实验结果一致。材料的耐蚀性取决于表面膜的成分、稳定性和均匀性。 $(\text{Fe}_{1-x}, \text{Co}_x)_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ ($x=0, 10$ 和 20) 大块金属玻璃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快淬可以防止在淬火过程中的固态扩散。所以, 它们没有像二相、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, $(\text{Fe}_{1-x}, \text{Co}_x)_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ ($76x=0, 10$ 和 20) 大块金属玻璃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, 以及添加的有利于提高耐蚀性的合金化元素 Mo 的情况下, 都有利于提高金属玻璃化学均匀的特性, 因而可以得到高的耐蚀性。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成的钝化膜, 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, 从而具有高的耐蚀

性。非晶态合金的均匀性质确保了均匀的、高度保护性钝化膜的形成, 从而具有高的耐蚀性。

3 结论

(1) 从电化学极化曲线的对比可以看出, 在 1 mol/L 和 2 mol/L 的 HCl 溶液中, $(\text{Fe}_{1-x}, \text{Co}_x)_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ ($76x=0, 10$ 和 20) 金属玻璃合金系在所选定的电解质中, 具有很好的耐腐蚀性能; 并且 Co 含量的不同对该 Fe 基块状金属玻璃的耐腐蚀性能有明显的影, 随 Co 含量的增加腐蚀电流密度减小, 耐蚀性能增大。

(2) 从腐蚀失重的实验结果可以看出, $(\text{Fe}_{1-x}, \text{Co}_x)_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ ($76x=0, 10$ 和 20) 金属玻璃合金系, 由于 Co 含量的不同, 其腐蚀速率有所不同, 也即随 Co 含量的增加和盐酸浓度的减小, 其腐蚀速率减慢, 耐蚀性增大, 这与电化学极化曲线实验结果一致。

参考文献:

- [1] INOUE A, KITA K, ZHANG T, et al. An amorphous $\text{La}_{35}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ alloy prepared by water quenching [J]. Mater Trans JIM, 1989, 30: 722-725.
- [2] QIN C L, KATSUHIKO A. Corrosion behavior of Cu-Zr-Ti-Nb bulk glassy alloys [J]. Materials Transactions, 2003, 44: 749-753.
- [3] CHIEH T C, CHU J, LIU C T, et al. Corrosion of $\text{Zr}_{32.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.4}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ bulk metallic glasses in aqueous solutions [J]. Materials Letters, 2003, 57: 3022-3025.
- [4] PANG S J, ZHANG T, KATSUHIKO A, et al. New Fe-Cr-Mo(Nb, Ta)-C-B glassy alloys with high glass-forming ability and good corrosion resistance [J]. Materials Transactions, 2001, 42: 376-379.
- [5] SHEN B, MASAHIRO A, INOUE A. Effect of Cr addition on the glass-forming ability, magnetic properties, and corrosion resistance in FeMoGaPCBSi bulk glassy alloys [J]. Appl Phys Lett, 2006, 100: 043523.
- [6] LI F S, SHEN B L. Excellent soft-magnetic properties of (Fe, Co)-Mo-(P, C, B, Si) bulk glassy alloys with ductile deformation behavior [J]. Appl Phys Lett, 2007, 91: 234101.
- [7] RIFE Q, CHAN P C, AUST K T. Corrosion of iron and Cobalt-Bast metallic glasses containing Boron and Silicon metalloids [J]. Mater Sci and Eng, 1981, 48: 73-79.

(下转第 102 页)

- [3] DIAMANTIDIS A C, PAPADOPOULOS C T. Markovian analysis of a discrete material manufacturing system with merge operations, operation - dependent and idleness failures [J]. Computers & Industrial Engineering, 2006, 50:466 - 487.
- [4] COLLEDANI M, MATTA A, TOLIO T. Performance evaluation of production lines with finite buffer capacity producing two different products[J]. OR Spectrum, 2005, 27:243 - 263.
- [5] MOURANI S, HENNEQUIN S, XIE X. Failure models and throughput rate of transfer lines [J]. International Journal of Production Research, 2007, 45(8): 1835 - 1859.
- [6] TAN B. A three - station merge system with unreliable stations and a shared buffer [J]. Mathematical and Computer Modelling, 2001, 33:1011 - 1026.
- [7] TOLIO T, MATTA A, GERSHWIN S B. Analysis of two - machine lines with multiple failure modes [J]. IIE Trans, 2002, 34(2):51 - 62.

Performance Evaluation of Production Lines with Unreliable Buffer

LIU Jun, LIU Jie, WANG Sheng - qiang, FENG Rui - cheng

(School of Mechanical & Electrical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050 China)

Abstract: On the basis of the method of analysis of two - machine lines with multiple failure modes in [7], an unreliable buffer is presented in this paper. We study the transitions of the states probabilities based on the discrete model. A corresponding method are developed here, the basic idea of which is to analyze the Markov chain and make a guess of the form that internal state probabilities should assume. By substituting this guess into the internal equations, a set of 4 solutions can be found. If the guess is correct, it must then be possible to find a linear combination of these solutions that also satisfies the boundary conditions. By dealing with the states probabilities of the machines and the buffer of the system, thus reducing the orders of sloving the problem, an approximate technique is proposed to evaluate the performance of hybrid production systems. The experiment confirms the robustness of this method.

Key words: hybrid system; discrete model; unreliable buffer; multiple fault mode

(上接第 97 页)

Effect of Co Content on Corrosion Behavior of Fe - Mo - P - C - B - Si Bulk Glassy Alloys

LI Fu - shan, YUAN Jing - hui, HUANG Feng - yong, REN Chen - xing, KONG Chao

(School of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The corrosion behavior of $(\text{Fe}_{1-x}, \text{Co}_x)_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ ($76x = 0, 10$ and 20) bulk metallic glasses was researched in this paper. The electric polarization curves of the bulk metallic glasses were measured in 1 mol/L and 2 mol/L HCl. From the electric polarization curves, features of corrosion behavior were analyzed. The weight loss experiments of bulk metallic glasses $(\text{Fe}_{1-x}, \text{Co}_x)_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ ($76x = 0, 10$ and 20) in different density HCl were also conducted. The corrosion rate is lower than $0.08 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. The results indicate that BMG system has high anti - corrosion properties. Furthermore, the corrosion resistance of bulk metallic glasses improves with the increase of Co content in the alloys. The weight loss experiments show that the corrosion rate of the bulk metallic glasses changes within the range of $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. The corrosion rate decreases with the increase of Co content in the alloys.

Key words: bulk metallic glass; Fe - based alloys; electric corrosion; corrosion resistance