

稀土和合金成分对铁基自熔合金 喷焊层耐腐蚀性的影响

胡文富, 尹光福, 郑昌琼, 易伟, 程英亮, 陈诗海, 李伟
(四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘要 采用熔炼—雾化工艺制备不同配方的铁基自熔合金粉末, 进行了铁基自熔合金喷焊层在酸性和中性溶液中的腐蚀试验。结果表明, 稀土和不同合金配方对铁基自熔合金在不同介质中腐蚀性能有不同影响。

关键词 稀土; 合金成分; 铁基自熔合金; 喷焊层; 耐腐蚀性能

中图分类号 :TD174.44 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-6532(2004)03-0014-04

1 前 言

随着科学技术和工业生产的不断发展, 热喷涂(焊)技术作为一种重要的表面工程技术, 其应用越来越受到人们的重视。铁基自熔合金作为一种主要的热喷涂(焊)材料, 较钴基和镍基自熔合金具有原材料充足、价格低廉的优势。但铁基自熔合金耐高温氧化能力和耐腐蚀能力较差。为此, 本研究引入稀土和改变合金配方对铁基自熔合金喷焊层耐腐蚀性能的影响。

2 实 验

2.1 喷焊层的制备

合金元素对固溶体耐腐蚀性、抗氧化性的影响有突变现象。如铬在钢中的作用即表现为: 当铬含量增加到一定数量时, 腐蚀速率显著降低。本研究铁基自熔合金的配方是在常规铁基自熔合金配方基础上改变铬的含量, 并加入适量的稀土(前期实验得出混合

稀土金属最佳加入量为 0.2% ~ 0.3%, 本体系加入量为 0.2%) 制备成不同配方的铁基自熔合金粉末, 然后通过氧—乙炔火焰喷焊制得合金喷焊层, 其配方如表 1 所示。

2.2 腐蚀实验

浸蚀试验方法参照中华人民共和国国家标准 GB10124—88《金属材料实验室均匀腐蚀全浸实验法》^[1] 进行。

2.2.1 试样制备

将喷焊层材料加工成尺寸 20mm × 10mm × 3mm 的试样。试样表面经 320 号砂纸打磨光滑。实验前用无水乙醇清洗去油后, 置于 80℃ 烘箱内烘干, 然后置于干燥器内冷却, 备用。

2.2.2 腐蚀介质及浸蚀条件

采用表 2 所列腐蚀介质及条件分别对试样进行浸蚀。

2.2.3 实验过程

试样称重后, 置于腐蚀瓶中, 按 20mol/cm² (试样表面积) 的比例加入配好的腐蚀液。在设定的温度下, 恒温浸蚀。试验结束

收稿日期 2003-11-17

作者简介 胡文富(1949—), 男, 副教授, 四川大学材料科学与工程学院高新技术研究所所长, 主要从事新材料的研究和开发。

表 1 六种铁基自熔合金的配方/%

| 试样编号 | Cr | Ni | B | Si | C | Fe | RE |
|----------------|----|----|-----|-----|-----|----|-----|
| 1(Cr12) | 12 | 12 | 2.5 | 3.6 | 0.6 | 余量 | 无 |
| 2(Cr18) | 18 | 12 | 2.5 | 3.5 | 0.3 | 余量 | 无 |
| 3(Cr25) | 25 | 12 | 2.5 | 3.5 | 0.3 | 余量 | 无 |
| 4(Cr12 + RE) | 12 | 12 | 2.5 | 3.6 | 0.5 | 余量 | 0.2 |
| 5(Cr18 + RE) | 18 | 12 | 2.5 | 3.5 | 0.3 | 余量 | 0.2 |
| 6(Cr25 + RE) | 25 | 12 | 2.5 | 3.5 | 0.3 | 余量 | 0.2 |

表 2 喷焊层试样腐蚀介质及浸蚀条件

| 腐蚀介质 | 浓度/% | 浸蚀温度/℃ | 浸蚀时间/d |
|-----------------------------------|------|--------|--------|
| NaCl 溶液 | 4 | 40 | 10 |
| H ₂ SO ₄ 溶液 | 10 | 25 | 1 |
| H ₂ SO ₄ 溶液 | 40 | 40 | 3 |
| HCl 溶液 | 3 | 25 | 1 |
| HNO ₃ | 10 | 25 | 1 |

后取出试样 ,用钢刷去除表面腐蚀产物后用自来水洗净 ,置于 80℃ 的烘箱内烘干 ,然后置于干燥器内冷却 称重。

3 结果与讨论

3.1 中性氯化钠溶液的浸蚀

试样经 4% NaCl 溶液浸蚀 10d 后 ,去除表面腐蚀产物 称重 ,计算腐蚀速率 ,结果如表 3 所示。

表 3 铁基自熔合金在 4% NaCl 溶液中的腐蚀速率

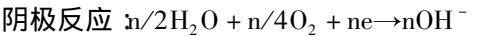
| 试样编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| 腐蚀速率 /10 ⁻² g·m ⁻² ·h ⁻¹ | 5.80 | 2.25 | 2.48 | 4.50 | 2.53 | 2.65 |

从表 3 看出 ,随着合金元素铬的增加 ,腐蚀速率下降 ,但 Cr 含量在 18% 以上时 ,腐蚀速率差别不大。低 Cr 含量的铁基自熔合金加 0.2% 的混合稀土金属 ,有利于腐蚀速率下降。但在高 Cr 含量下 ,加稀土与不加稀土的腐蚀速率 ,差别不大。

实验过程中 ,观察到浸蚀 4h 后试样表面局部出现黄色锈斑 ,一天之后 ,腐蚀瓶底部发现有絮状黄色腐蚀产物 ,试样表面为局部腐

蚀 ,直到试验结束 ,腐蚀现象保持不变。

腐蚀过程主要是由空气中的氧溶解于溶液中与材料间相互作用而引起的氧去极化过程 ,其主要反应为 :



另外 ,由于 Cl⁻ 离子的存在 ,它将破坏合金的钝态 ,Cl⁻ 离子对钝化膜的破坏作用 ,并不是发生在整个金属的表面 ,而是带有局部点状腐蚀的性质^[2] ,这与本实验观察到的现象一致。

3.2 H₂SO₄ 浸蚀实验

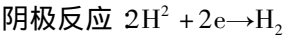
(1)试样经 24h10% H₂SO₄ 溶液浸蚀后 ,其腐蚀速率如表 4 所示。

表 4 铁基自熔合金在 10% H₂SO₄ 溶液中的腐蚀速率

| 试样编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|------|------|------|------|------|------|
| 腐蚀速率 /g·m ⁻² ·h ⁻¹ | 0.79 | 1.87 | 2.28 | 0.58 | 1.23 | 2.03 |

从表 4 看出 ,六种铁基自熔合金中铬含量越高腐蚀速率越大 ,而对于同一 Cr 含量的铁基自熔合金 ,稀土的加入对提高其耐硫酸的腐蚀性有利。

此系统的腐蚀过程为氢的去极化过程 ,可表示为 :



(2)试样经 3d40% H₂SO₄ 溶液浸蚀后 ,稀土的加入对喷焊层材料的抗蚀性不利。例如 ,测得 1 号样品的腐蚀速率为 7.08g/(m²

· h) 4 号样品的腐蚀速率为 52.88g/(m² · h)。但稀土可改善自熔合金在较低浓度的硫酸介质中的耐蚀性。

3.3 盐酸腐蚀试验

将试样放入盐酸腐蚀液中后,即可看到试样表面产生气泡,试验结束时,腐蚀溶液为绿色,各试样的腐蚀速率如表 5 所示。

表 5 铁基自熔合金在 3% HCl 溶液中的腐蚀速率

| | | | | |
|--|------|------|------|------|
| 试样编号 | 2 | 3 | 5 | 6 |
| 腐蚀速率/g · m ⁻² · h ⁻¹ | 1.61 | 2.29 | 1.70 | 2.43 |

从表 5 可看出,铁基自熔合金中,Cr 的含量增加,腐蚀速率增加,耐腐蚀性能下降。稀土的加入其耐蚀性能亦下降。这点与硫酸腐蚀试验的情况不同。

3.4 硝酸腐蚀试验

试样经 10% HNO₃ 溶液浸蚀 1d 后,去除表面腐蚀产物,称重,计算得到的腐蚀速率如表 6 所示。

表 6 铁基自熔合金在 10% HNO₃ 溶液中的腐蚀速率

| | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| 试样编号 | 2 | 3 | 5 | 6 |
| 腐蚀速率/g · m ⁻² · h ⁻¹ | 71.94 | 28.47 | 68.02 | 22.08 |

试样 2 和 5 放入腐蚀液中后,其表面立即产生气泡,腐蚀液变为深棕色,24h 后,腐蚀瓶中的腐蚀液变成很深的黑棕色。

试样 3 和 6 放入腐蚀瓶后,没有发生气泡。24h 后,腐蚀液中的颜色为淡棕色。

从表 6 及观察的现象可知,Cr 含量对自熔合金的耐硝酸腐蚀性能影响很大,试样 3、6 由于其铬含量较高,腐蚀速率大大低于 Cr 含量低的试样 2、5。而稀土的加入,使相应的铁基自熔合金的腐蚀速率有所降低。铁基自熔合金在硝酸中的腐蚀行为较其在硫酸和盐酸中的行为要复杂,其腐蚀速率远大于合金在硫酸和盐酸中的腐蚀速率。这主要是因为硝酸属于氧化性酸,硫酸与盐酸属于非

氧化性酸。金属在非氧化性酸中腐蚀时,阴极过程只限于纯粹的氢去极化过程。金属在氧化性的酸中腐蚀时,主要的阴极过程是氧化剂的去极化过程^[3]。硝酸是氧化性相当强的酸,其标准电极电位 $\varphi^0 \text{NO}_3^- / \text{NO}_2^- = 0.94\text{V}$,自熔合金中的 Cr 在氧化介质中能优先在喷焊层的表面生成 Cr₂O₃ 膜,其保护性较 FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄ 要高得多。Cr₂O₃ 膜结构致密,对材料有保护作用。在硝酸介质中,含 Cr 量高的 3 号合金表面形成的 Cr₂O₃ 钝化膜较致密,保护合金免于发生氧的去极化作用。而 Cr 含量低的 2 号合金生成的钝化膜不足以完全覆盖合金的表面,自熔合金将遭受析氢腐蚀和 NO₃⁻ 离子的去极化反应共同作用,从腐蚀现象观察表明 2 号合金腐蚀时放出了氢气,而 3 号合金未放出氢气。

添加稀土的合金的腐蚀速率要小于相应的未加稀土的自熔合金的腐蚀速率,是由于添加稀土的合金组织明显均匀化、细化,未加稀土的合金第二相异常长大,金相组织极不均匀,当合金被腐蚀时,酸沿硬质相的间隙进入合金的内部深度更大,故不加稀土的合金腐蚀速率要大一些。

4 结 论

由于铁基自熔合金的耐腐蚀性能较差,故着重在这方面开展研究,希望通过添加稀土和调整合金的成分,达到改善铁基自熔合金喷焊层的耐腐蚀性。本研究采用熔炼-雾化法制备了六种不同成分的合金 Cr12、Cr18、Cr25、Cr12 + RE、Cr18 + RE 和 Cr25 + RE,并考察了合金喷焊层在中性氯化钠溶液、硫酸溶液、盐酸溶液和硝酸溶液中的耐腐蚀性能。

1. 在 NaCl 介质中,随着合金中铬含量的提高,耐腐蚀性较常规铁基自熔合金(Cr12)提高。但 Cr 含量在 18% 以上时,再增加铬的含量,腐蚀性差别不大。在此介质中,稀土的添加对合金的耐蚀性影响不大。

- 2. 在 10% H₂SO₄ 介质中 ,含铬高的铁基自熔合金的耐腐蚀性能差 ,但稀土的添加能使合金的耐腐蚀性提高。
- 3. 在盐酸介质中 ,合金中铬含量的提高 ,对合金的耐蚀性不利 ,稀土的添加对耐蚀性无明显效果。
- 4. 在硝酸介质中 ,含铬高的合金 ,耐蚀性大大提高 ,且稀土的添加对提高耐蚀性有利。

参考文献：

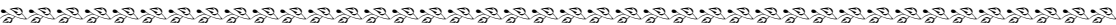
- [1] GB10124 - 88 ,金属材料实验室均匀腐蚀全浸实验法 [S] .
- [2] 陈鸿海. 金属腐蚀学[M]. 北京 :北京理工大学出版社 ,1996.
- [3] 托马晓夫著 ,余柏年 ,等译. 金属的腐蚀理论 [M]. 北京 :科学出版社 ,1995.

Effect of Rare Earths and Alloy Compositions on Corrosion Resistance of Iron-base Self-fluxing Alloy Coatings

HU Wen-fu , YIN Guang-fu , ZHENG Chang-qiong ,
YI Wei , CHENG Ying-liang , CHENG Shi-hai , LI Wei
(Sichuan University , Chengdu , Sichuan , China)

Abstract Iron-base self-fluxing alloy powder has been widely used as spray-welding materials due to lower price and better wear resistance of its spray-welding coating. But its spray-welding coating has poor corrosion resistance. Therefore ,the research on improving the properties of iron-base self-fluxing alloy was carried out by adding rare earths(RE)and changing alloy formulas. Iron-base self-fluxing alloy powders with different formulas have been prepared by using the smelting-atomizing process. The corrosion tests of iron-base self-fluxing alloy spray-welding coatings in the acidic and neutral solutions have been carried out. The test results showed that there are different effect on corrosion property of alloy coatings for various alloys in the different media.

Key words :Rare earth ; Alloy composition ; Iron-base self-fluxing alloy ; Spray-welding coating ; Corrosion resistance



《矿产综合利用》(双月刊)2004 年征订启事

《矿产综合利用》杂志是经原国家科委批准 ,由中国地质科学院成都矿产综合利用研究所主办的矿业科技刊物 ,1980 年创刊 ,国内外公开发行 ,已连续三届评为全国中文核心期刊。主要报道国内矿产综合利用科研成果与技术进展 ,矿产资源分析与地质评价 ,二次资源的回收利用以及选冶新工艺、新技术、新药剂、新设备等。设有选冶试验、工艺矿物、综合评述、资源开发、利废工艺、设备研制、问题讨论和试验简讯等栏目。

本刊兼营广告业务 ,欢迎各单位刊用。

征订办法 《矿产综合利用》全年 6 期 ,每期定价 4.00 元(含邮费) ,全年 24.00 元。邮汇订刊款请寄四川省成都市二环路南三段五号中国地质科学院成都矿产综合利用研究所编辑部(邮政编码 610041)。银行信汇 :四川省成都市工商银行跳伞塔分理处 ,帐号 :4402248009024909735。信汇款请写明“订阅期刊款”。如未收到订单者可向编辑部索取或径行邮汇款向编辑部订阅。尚有少量 2004 年以前的过刊也可补购。