





**Preparation of  $\text{Fe}_3\text{Si}$  based IMC and its property research in  
different kinds of corrosion solution**

**by**

**DOU Ping**

**B.E.( Hei Longjiang Institute of Science and Technology) 2008**

**A thesis submitted in partial satisfaction of the**

**Requirements for the degree of**

**Master of Engineering**

**in**

**Materials Science and Engineering**

**in the**

**Graduate School**

**of**

**Lanzhou University of Technology**

**Supervisor**

**Professor Ji Genshun&Instructor Jia Jiangang**

**April, 2011**



# 兰州理工大学学位论文原创性声明和使用授权说明

## 原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名： 窦萍

日期：2011年 6月 9日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权兰州理工大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

作者签名： 窦萍

日期：2011年 6月 9日

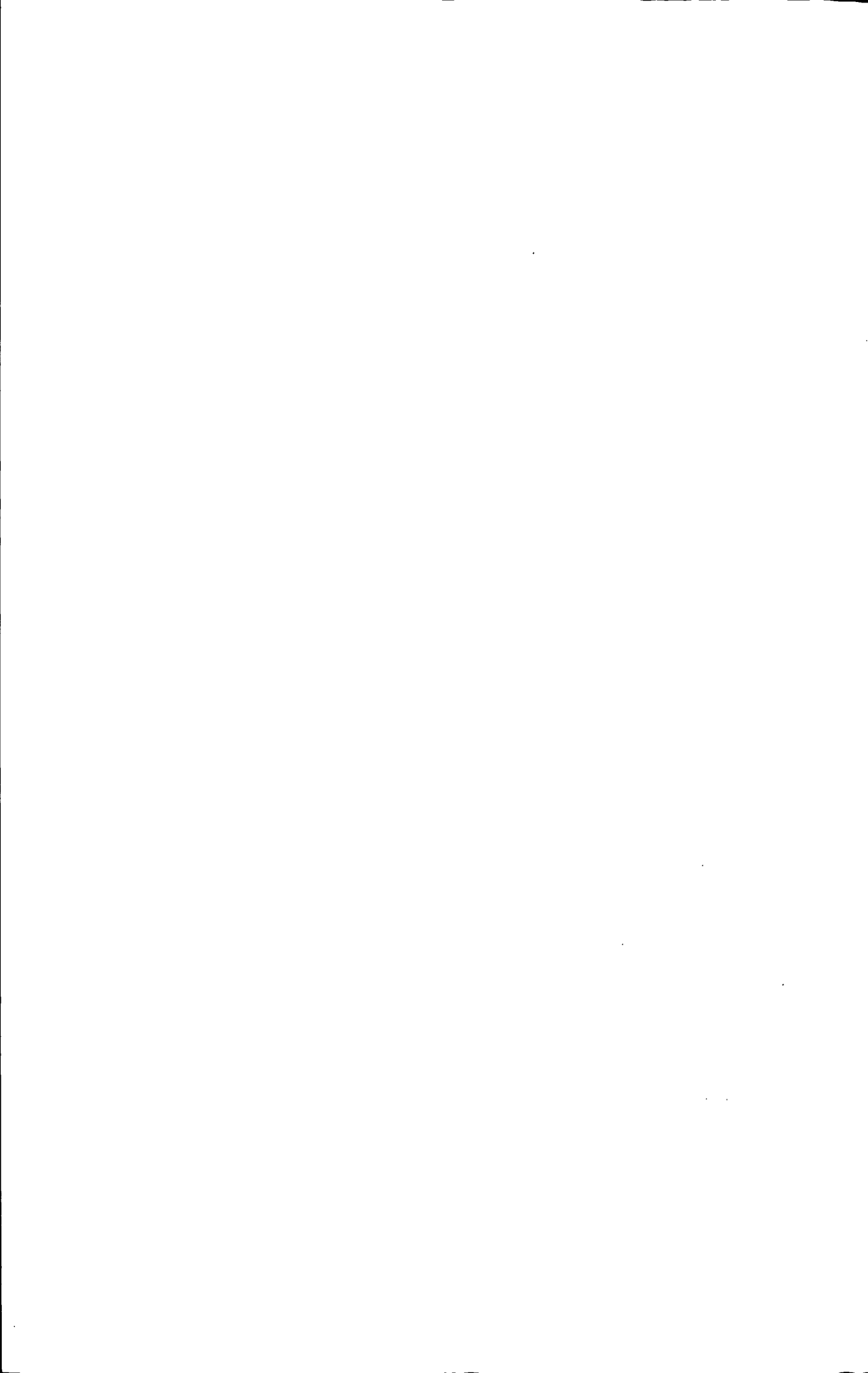
导师签名： 李根明

日期：2011年 6月 9日



## 目 录

摘要 .....	I
Abstract .....	II
第 1 章 绪论 .....	1
1.1 Fe <sub>3</sub> Si 金属间化合物的结构和性能 .....	1
1.1.1 Fe <sub>3</sub> Si 的结构及基本特性 .....	2
1.1.2 Fe <sub>3</sub> Si 的力学行为研究 .....	3
1.1.3 合金元素对 Fe <sub>3</sub> Si 性能的影响 .....	5
1.1.4 Fe-Si 系合金的扩散与相变 .....	6
1.2 Fe <sub>3</sub> Si 基金属间化合物的制备技术 .....	8
1.2.1 Fe <sub>3</sub> Si 基合金板材的制备 .....	8
1.2.2 Fe <sub>3</sub> Si 基金属间化合物的先进制备技术 .....	8
1.3 Fe <sub>3</sub> Si 基材料的腐蚀行为 .....	11
1.3.1 腐蚀的定义 .....	11
1.3.2 腐蚀的分类 .....	12
1.4 本课题的意义及研究内容 .....	13
1.4.1 本课题的意义 .....	13
1.4.2 本研究工作的新意之处 .....	14
第 2 章 材料的制备及表征 .....	15
2.1 引言 .....	15
2.2 实验过程 .....	15
2.2.1 实验材料及设备 .....	15
2.2.2 实验方案 .....	16
2.3 实验结果与讨论 .....	17
2.3.1 Fe <sub>3</sub> Si-Cu 基金属间化合物的物相分析 .....	17
2.3.2 Fe <sub>3</sub> Si-Cu 基金属间化合物的组织形貌 .....	17
2.3.3 Fe <sub>3</sub> Si-Cu 基金属间化合物的微区成份分析 .....	18
2.3.4 Fe <sub>3</sub> Si-Cu 基金属间化合物的力学性能分析 .....	20
2.4 本章小结 .....	23
第 3 章 腐蚀实验 .....	24
3.1 引言 .....	24
3.2 实验过程 .....	24



3.2.1 实验材料及设备 .....	24
3.2.2 实验方案.....	25
3.3 结果与分析 .....	27
3.3.1 Fe <sub>3</sub> Si-Cu 金属间化合物在 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液中的腐蚀 .....	27
3.3.2 Fe <sub>3</sub> Si-Cu 金属间化合物在 NaOH 溶液中的腐蚀 .....	39
3.3.3 Fe <sub>3</sub> Si-Cu 金属间化合物在 NaCl 溶液中的腐蚀 .....	49
3.4 本章小结 .....	60
结论 .....	62
参考文献.....	63
致谢 .....	68
附录 A 攻读学位期间发表的学术论文 .....	69





## 摘要

随着工业的飞速发展,材料使用条件的不断苛刻,伴随着材料使用极限的到来,现有材料已经无法满足一些严苛条件下的使用要求,促使科学家们不断的探索新材料的开发。难溶金属间化合物  $\text{Fe}_3\text{Si}$  具有优异的耐腐蚀、抗氧化、耐摩擦、制备简单、原料低廉等优点,而成为一种潜在的结构材料。但是,长期以来, $\text{Fe}_3\text{Si}$  的本征脆性一直是阻碍其应用的绊脚石,塑性相的引入是必不可少的。

本实验采用机械合金化制粉,通过热压烧结的方法,制备了  $\text{Fe}_3\text{Si}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Si}$ -5%Cu、 $\text{Fe}_3\text{Si}$ -10%Cu, 并采用 XRD、SEM、EPMA 等对制备试样进行表征。通过对比这三种材料的硬度、显微组织、微区成分、三点弯曲实验和压缩实验,Cu 的加入对  $\text{Fe}_3\text{Si}$  基 IMC 材料的本征脆性起到了一定的改善,那么对于其腐蚀性能又会产生怎样的影响呢,能否将  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Cu 合金发展成为一种耐蚀结构材料呢。

本实验比较了  $\text{Fe}_3\text{Si}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Si}$ -5%Cu、 $\text{Fe}_3\text{Si}$ -10%Cu 三种材料在不同摩尔浓度酸、碱、盐( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaCl}$ )中的腐蚀性能。通过常温静态浸泡腐蚀和电化学腐蚀两种方法讨论了  $\text{Fe}_3\text{Si}$  和加入不同质量分数 Cu(5%, 10%)的  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Cu 复合材料在不同摩尔浓度  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaCl}$  溶液中的腐蚀行为。结果表明,Cu 的加入在一定程度上使  $\text{Fe}_3\text{Si}$  基金属间化合物在不同腐蚀介质中的自腐蚀电位升高,提高了材料本身的耐腐蚀性能,并且加入 5Wt%Cu 的  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Cu 有小的自腐蚀电流和自腐蚀速率。材料在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的腐蚀过程最剧烈,腐蚀过程中从材料表面有气泡冒出,具有大的浸泡腐蚀速率,腐蚀后材料的表面出现了不同的特征,在  $\text{Fe}_3\text{Si}$  的表面有一层致密的白色薄膜,经检测为  $\text{SiO}_2$ ,阻止材料的进一步腐蚀,而在  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -5%Cu 和  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -10%Cu 的表面都出现了不同程度的红褐色和黑色,反应前后材料的 PH 值没有大的变化,从极化曲线上来看,几种材料在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的腐蚀过程为一种钝化过程,钝化平台明显,钝化区域宽泛, $\text{Fe}_3\text{Si}$  在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的极化曲线还出现了电流随电位的升高急剧下降的过程;材料在  $\text{NaOH}$  的腐蚀过程相对温和,浸泡腐蚀后,材料表面出现了一层棕黄色的腐蚀产物,溶液的 PH 值在长期浸泡腐蚀后的第 10 天开始出现变化,PH 值由 12 最终变为 9。从极化曲线来看,材料  $\text{NaOH}$  溶液中的腐蚀也出现了明显的钝化;三种材料在  $\text{NaCl}$  溶液中的浸泡腐蚀过程与在前两种溶液中的过程不同,为一种活化腐蚀过程,在腐蚀初期材料表面便出现了很多黄褐色的附着物,随着浸泡腐蚀时间的加长,腐蚀产物越来越多,逐渐从材料表面向溶液内部扩散,均匀分散于溶液中,腐蚀前后溶液的 PH 值变化不大,经检测腐蚀过程中有  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等物质生成。

关键字: 机械合金化;  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Cu 复合材料; 浸泡腐蚀; 电化学腐蚀

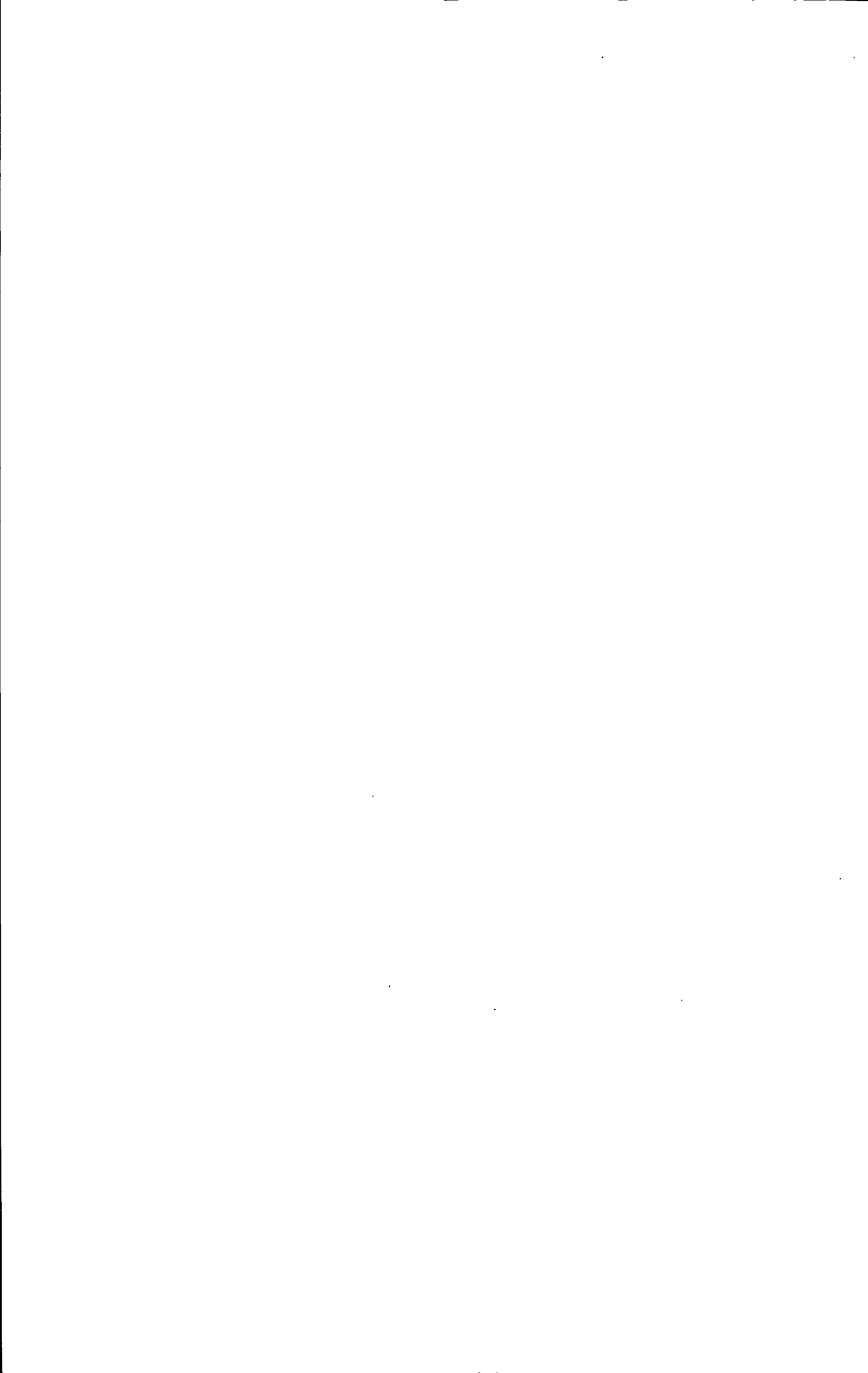


## Abstract

With the rapid development of industry, the material conditions of use harshes, along with the continuous hard material use limit arrival, the existing material has been unable to meet some severe conditions requests, prompting scientists to constantly explore new materials. The insoluble intermetallic Fe<sub>3</sub>Si has excellent resistance of corrosion, oxidation and friction, simple preparation, raw material is low become a potential structural materials. However, for a long time, the intrinsic brittleness of the Fe<sub>3</sub>Si has been a stumbling block to its application, the introduction of plastic phase is essential.

The experiment used mechanical alloying, through the method of hot-pressing sintering, prepared the Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu, Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu, and by XRD, SEM, EPMA etc to characterize the prepared samples. Comparing the three kinds of materials in hardness, microstructure, microarea composition, three point bending and compression test, the addition of Cu in Fe<sub>3</sub>Si based IMC material has some improvement for its intrinsic brittleness, so for its corrosion resistance? Will Fe<sub>3</sub>Si-Cu alloy developed into a corrosion resistant structure materials?

The experimental compared the corrosion behavior of the three kinds of materials in different molarity acid, alkali, salt (NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH). Through the two methods of normal temperature static immersion corrosion and electrochemical corrosion discussed the corrosion behavior of Fe<sub>3</sub>Si and Fe<sub>3</sub>Si-Cu (5wt%, 10wt%) composite materials in different molarity of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH and NaCl solution. The results show that the addition of Cu in Fe<sub>3</sub>Si based IMC materials has some rise for its free corrosion potential in different corrosion medium, improve the corrosion resistance of the material, and the Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu has a less free-corrosion current and corrosion rate. The corrosion process of the materials in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution are the most intense, In the process the air bubble from the surface of the materials emitting and its immersion corrosion rate is larger, after corrosion, the surface of the materials appeared different characteristics, in the Fe<sub>3</sub>Si coated with a layer of compact white film, via testing it is SiO<sub>2</sub> to hindrance further corrodes. In the surface of Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu and Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu appeared different degree of reddish-brown and black, The PH value have no change through the reaction, From the polarization curve, the process of the three materials in the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution is a kind of passivation process, has an obvious passivation



platform, and a broad passivation area, the polarization curve of  $\text{Fe}_3\text{Si}$  in different molarity of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution appeared a sharply current drop with the potential increase; The corrosion process of the three materials in  $\text{NaOH}$  solution are relatively gentle, after immersion corrosion, the surface of the materials appeared a degree of yellowish-brown corrosion products, The PH value of the corrosion solution changed in the 10th day in long-term immersion corrosion, The PH value began from 12 eventually become 9. From the polarization curve, the three kinds of materials in  $\text{NaOH}$  solution appeared obvious passivation; In the  $\text{NaCl}$  solution the three kinds of materials have a different process with the former two solution in the immersing corrosion, it is an activation process, the surface of the materials appeared many tan attachments at the earlier time, along with the lengthen of immersion corrosion, the corrosion products become more and more diffusion from the material surface gradually to the solution, evenly dispersed the internal solution, The PH value have no change, via testing the corrosion process produced  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc substance .

**Key words:** Mechanical alloying(MA);  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Cu compound material; Immersion corrosion; Electrochemical corrosion



## 第 1 章 绪论

自 1905 年开始生产 Fe-Si 基合金以来, 因其优异的软磁性能<sup>[1-3]</sup>, 被广泛应用于音频、视频及卡片阅读器磁头材料, 而且有望代替普通硅钢片, 成为新一代能量转换用磁芯材料。Fe-Si 基合金已成为电力工业, 电讯工业和电子工业中不可缺少的软磁材料, 也是用途最广、用量最大的软磁材料<sup>[4-6]</sup>。Fe<sub>3</sub>Si 合金还具有负的电阻温度系数, 有可能成为新型的电阻材料。

然而其自身的优越性并不单纯表现在功能特性方面, Fe-Si 系合金作为结构材料的良好的高温强度以及耐腐蚀耐优越性能也不断的显现出来, 吸引着众多的学者对它进行研究, 来代替日渐匮乏的高温耐蚀耐磨材料<sup>[7-10]</sup>。

随着钛基和镍基两类主要高温结构合金使用极限的到来, 金属间化合物的优异的高温性能越来越受到材料学家的关注, 希望能从中开发出一些性能优越的高温结构材料(如 Fe-Al 系、Ti-Al 系、Ni-Al 系、Fe-Si 系等)。特别是过渡金属的硅化物, 其比铝基金属间化合物具有更高的熔点和高温稳定性, 能源系统期望开发和应用硅化物金属间化合物高温结构材料以提高燃料能源的热效率。硅化物金属间化合物虽然有其独特的高温应用前景, 但是其本身存在的一些不足也是困扰材料学家们多年的问题, 是其工程应用的巨大障碍<sup>[11-14]</sup>。

Fe-Si 系合金, 作为结构材料因其存在本质脆性及环境敏感性等缺点, 一直未能在工程实践中发挥应有的作用。这是它作为一种金属间化合物难以克服的缺点, 金属间化合物(Intermetallic Compounds)是由一种或两种以上金属元素或金属或类金属元素按照一定的原子比组成的化合物<sup>[15]</sup>, 通常构成化合物的原子有序地排列在两个或两个以上亚点阵中, 构成一个超点阵。它们背离传统的化合键的要领, 内部键合类型较为复杂, 既不同于一般的无序合金, 又不同于普通的共价或离子化合物, 这一特殊的键合方式导致这类化合物具有某些特殊性能。自 1914 年英国冶金学家提出这一名词后, 金属间化合物因其独特的电学性质、磁学性质、光学性质、声学性质以及催化性质等, 被广泛地应用为功能材料, 如化合物半导体、超导体、储氢材料、记忆合金及磁学性质等。然而, 作为结构材料因其存在本质脆性及环境敏感性等缺点<sup>[16]</sup>, 未能在工业应用中发挥应有的作用。直至 20 世纪 70 年代, 元素 B 对 Ni<sub>3</sub>Al 力学性能的改善<sup>[17]</sup>, 给



一直处于低迷阶段的金属间化合物结构性能研究带来了曙光,至此全世界科技人员掀起了一股对金属间化合物结构性能研究的热潮。

对 Fe-Si 系金属间化合物的研究以 DO<sub>3</sub> 型 Fe<sub>3</sub>Si 基合金为代表,一直是材料学家们致力于开发和研究的重点对象, Fe<sub>3</sub>Si 因其优异的抗氧化和耐腐蚀性而具有很大的商业价值,早在 1985 年由 Uhlig 和 evie 开发的杜里龙(Duriron)合金(Si 25.2at%)甚至能够抵抗沸腾硫酸的侵蚀<sup>[18]</sup>,同时 Fe<sub>3</sub>Si 还表现出良好的而磨性能<sup>[19-22]</sup>。然而,长期以来人们大都只专注于 Fe<sub>3</sub>Si 的磁学性能,关于 Fe<sub>3</sub>Si 金属间化合物用作结构材料的潜在前景没有引起足够重视。另外,组成 Fe<sub>3</sub>Si 的两种元素在地壳表层的丰富度很高,加之 Fe<sub>3</sub>Si 制备容易,因而有可能发展成为一种质优价廉的结构材料。

## 1.1 Fe<sub>3</sub>Si 金属间化合物的结构和性能

### 1.1.1 Fe<sub>3</sub>Si 的结构及基本特性

Fe<sub>3</sub>Si 具有宽泛的化合范围(大约 10~27at%Si)室温下为 DO<sub>3</sub>(cF16)结构。随着温度的升高首先发生 B2(cP2)结构转变随后进入无序阶段直到熔化。但因 Fe<sub>3</sub>Si 质脆,从而抑制了它作为结构材料的应用,因此对于 Fe<sub>3</sub>Si 的性能还需进一步的研究与改善。表 1.1 列出了 Fe<sub>3</sub>Si 基本的物理和力学性能参数<sup>[23]</sup>。

表 1.1 Fe<sub>3</sub>Si 基本的物理和力学参数

Crystal system	Space Group	Lattice Constants	Density	Melting Point	Young's Modulus
Cubic	Im3m	2.841(5)Å	7.08g/cm <sup>3</sup>	1120(DO <sub>3</sub> )	203.07GPa
Thermal Expansion Coefficients		Specific Heat at constant pressure C <sub>p</sub>			
14.4×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> (20~870℃)		98.30J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> (293K)			
11.0×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> (870~1070℃)		71.35+87.38×10 <sup>-3</sup> T+148.93×10 <sup>2</sup> T <sup>2</sup> (273~800K)			

Fe<sub>3</sub>Si 是具有 bcc 的 DO<sub>3</sub> 超结构,其各原子的具体排布见图 1.1,晶格常数大约为 α-Fe 的两倍,晶胞中包括 16 个原子。可以将整个晶胞看成是由两个亚晶格组成,一个是包含 8 个 Fe 原子(白球)的亚晶格,另一个则为 Fe(灰球)和 Si(黑球)间隔占据立方体顶点的亚晶格。

Fe<sub>3</sub>Si 复杂的晶体结构从而也决定了其相变过程的复杂性。如图 1.2 所示, Si 含量为 10~20at% 的 Fe<sub>3</sub>Si 可形成两种有序结构 a<sub>2</sub>(B2)和 a<sub>1</sub>(DO<sub>3</sub>),这两种结构都是基于 bcc 结构。(α-Fe)是 bcc 的无序固溶, a<sub>2</sub> 结构是由(α-Fe)结构中原子

和其最近邻的异类原子对形成的，此外，和次近邻的原子之间的有序化导致从  $a_2$  到  $a_1$  的转变<sup>[24,25]</sup>。Fe<sub>3</sub>Si 在低温下是一种铁磁性材料，且随着铁含量的降低居里温度降低。从相图来看 Fe<sub>3</sub>Si 宽泛的 Si 含量为成分改性提供广阔的空间。

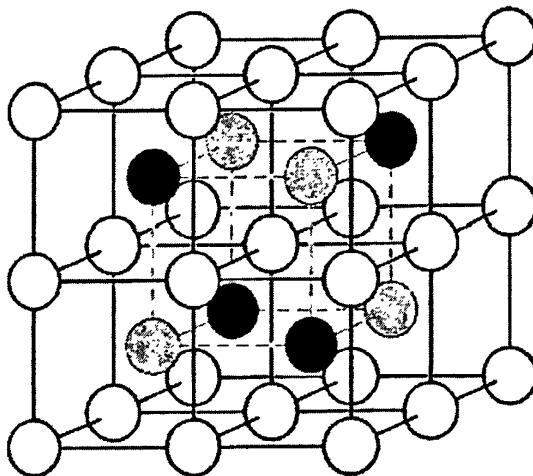


图 1.1 DO<sub>3</sub> 型 Fe<sub>3</sub>Si 晶胞结构(Fe 原子占据白色和灰色球位置，Si 原子占据黑色球位置)

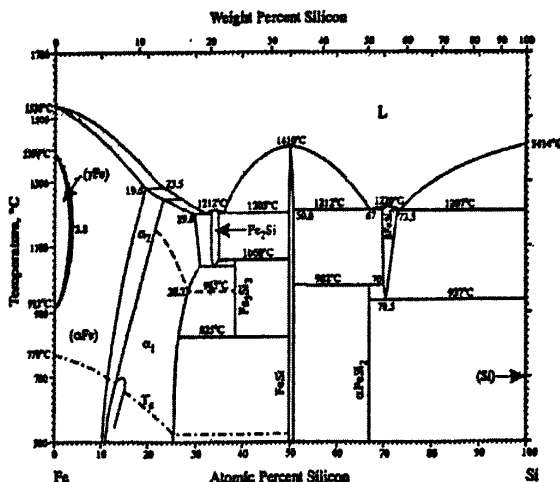


图 1.2 Fe-Si 二元系相图

### 1.1.2 Fe<sub>3</sub>Si 的力学行为研究

Fe<sub>3</sub>Si 材料具有优良的高温抗氧化性能与高温强度，然而它在低温时的脆性却是影响其应用的主要障碍。那么是什么导致了它的低温脆性？从原子结构上来说，是因为位错很难通过紧密结合在一起的构成金属间化合物晶格的异号原子对；另外，水蒸气中的氢在晶界造成“环境脆性”也是一个原因。

为了更好的理解 Fe<sub>3</sub>Si 的脆性本质以及致脆原因，国外一些学者对于 Fe<sub>3</sub>Si 的力学行为做过一定的研究。S.K.Ehlers 和 M.G.Mendiratta 研究了 DO<sub>3</sub> 结构的 Fe<sub>3</sub>Si 从室温至 800℃ 的拉伸强度，发现 Fe<sub>3</sub>Si 的韧脆转变温度在 500~550℃ 之

间，并在 550℃ 时出现了抗拉强度的最高值<sup>[26]</sup>，这一力学反温度效应在诸多金属间化合物中都存在。Fe<sub>3</sub>Si 在不同温度下的拉伸应力-应变曲线如图 1.3 所示。

Fe<sub>3</sub>Si 在高温下的力学行为除了具有其它的有序金属间化合物所具有的特点外，还存在一些反常现象。例如，Won-Yong Kim 等研究的高温下含 B 的 Fe<sub>3</sub>Si(Fe-22at%Si-0.25at%B)的变形行为，发现在 1173K 时其拉伸率为 200%，表现出很好的超塑性，然而其塑性条件却不同于其它的合金或金属，无需满足晶粒尺寸 < 10μm 的细晶要求<sup>[27]</sup>。在晶粒尺寸为 72μm 的条件下同样表现出了超塑性，其主要原因是：DO<sub>3</sub> 超结构的 Fe<sub>3</sub>Si 中，流变应力随着温度的上升而迅速下降，因而不会在晶界的地方产生强烈的应力集中而发生断裂。

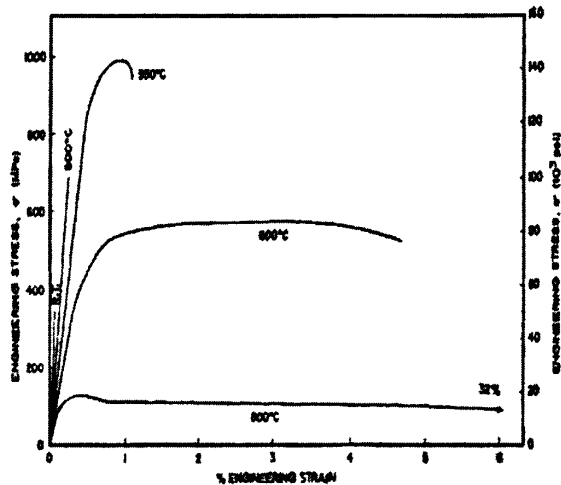


图 1.3 Fe<sub>3</sub>Si 在不同温度下的应力-应变曲线

在高温变形的动态再结晶以及动态回复更利于其产生稳定的流变而表现出大的拉伸率，从 TEM 的结果来看高温变形过程中产生的低位错密度的亚晶正是高温变形时发生的再结晶以及动态回复的很好证明，并且在细小的亚晶粒周围没有基体晶粒的拉伸变形，这也很好地证明了动态再结晶对稳定流变所起到的决定性作用。从 W.Y.Kim 以前的工作结果来看单相 Fe<sub>3</sub>Si(Fe-14at%Si)在 1173K 时的变形主要是依靠位错滑移来完成的，其滑移矢量为 <100>型<sup>[28]</sup>。另有报道 B2 结构的 Fe<sub>3</sub>Si(Fe-14Si-3Al)发生拉伸断裂除因其本身较脆外还受环境因素的影响，在氧气、空气、氢氧中的断裂强度  $\sigma_b$  呈递减趋势<sup>[29]</sup>。从断口的形貌来看，在氧气中为沿晶断裂而在氢氧中则表现出混合断裂模式，这与氢在裂纹尖端的扩散有很大的关系。断裂韧性 KIC 在氧气中为  $11.5 \pm 0.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，在去离子水中为  $8.6 \pm 0.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，这种断裂韧性的下降是由于 Si 在环境中的水发生反应而造成的<sup>[30]</sup>。有人希望通过合金元素的加入带来单相 Fe<sub>3</sub>Si 环境脆性的改善，但是从 G.C.Chen 等的试验来看，却得到了相反的结果，其力学行为反而不如 DO<sub>3</sub> 结构的 Fe<sub>3</sub>Si。这种引起 Fe<sub>3</sub>Si 性能变差的原因与 Si 和 Al

的反应活性有很大的关系，在室温下 Si 与水蒸汽以及氧气反应的蒸汽压分别为  $6.3 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$  和  $3.06 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ ，这远远高于 Al 反应所需的蒸汽压压力  $1.5 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ ，这样少量 Al 的加入将使 B2 结构的  $\text{Fe}_3\text{Si}$  对环境更加敏感，而出现力学性能下降的结果<sup>[31,32]</sup>。另外 Cu 的加入从一定程度上改善了  $\text{Fe}_3\text{Si}$  的脆性。

### 1.1.3 合金元素对 $\text{Fe}_3\text{Si}$ 性能的影响

为解决  $\text{Fe}_3\text{Si}$  的脆性问题，合金化通常是解决问题的重要手段。然而，从以往的工作来看，所选择的合金元素种类是有限的，并且对性能的改善并不明显。Si 含量为 6.5wt% 的 Fe-Si 合金中加入元素 B 能够使铸态合金晶粒细化，从而使其塑性得到一定的提高。并且在 B 的含量  $\leq 5.7 \times 10^{-4}$  晶粒细化较为显著，B 含量为  $\leq 5.7 \times 10^{-4}$  比含量  $1.7 \times 10^{-4}$  晶粒尺寸小约 5~8 倍，晶粒细化可以同时提高合金的强度和塑性，并且室温抗弯应力也随着硼储量的增大而增大。但是，B 的加入对于 Fe-Si 合金的塑性提高得并不显著<sup>[33]</sup>。林均品等研究了 Ni 元素对于  $\text{Fe}_3\text{Si}$  基合金的影响，在含有 Fe-Si-Al-Ti 不同成分的  $\text{Fe}_3\text{Si}$  基合金中加入了不同质量分数的 Ni，发现在不同 Ni 含量的合金中都不同程度地析出了含镍富硅的  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  六方结构的第二相。表明元素 Ni 影响了 Fe-Ti 相图中固溶度曲线的形状，从而使 Ni 对析出相的量产生了非线性影响。而且，Ni 元素的添加不仅促进合金静态再结晶而且促进了其动态再结晶，对于改善合金的轧制工艺以及本征脆性都有很大的好处<sup>[34]</sup>。合金元素 Cr 的加入使 Fe-Si 合金体系发生了很大的变化，原来二元体系中完全不能共存的两相 A2 与  $\text{DO}_3$  相得到共存。文献报道，Fe-Cr-Si 三元体系在 1173K 的温度下只存在一很大范围的无序固溶体区，如图 1.4 所示。

而从 Keisuke Yamamoto 等的研究结果来看，在低于 1173K 的 873K 时富 Fe 区的 Fe-Cr-Si 三元相图中出现了一两相(A2+ $\text{DO}_3$ )共存区(图 1.5)。这一报道为开发两相共存的复相材料带来了很大希望，由于 A2 相为无序固溶体相，其韧性高，是一种延性相，而  $\text{DO}_3$  超结构的有序相是一种脆性相，具有高熔点，高强度，低密度，耐腐蚀，耐磨以及抗氧化等优点，是高性能结构材料所必需的。因此，二者的结合有望开发出一种兼具二者优点的高性能材料。Keisuke Yamamoto 等工作目的旨在开发一种铁素体耐热合金，希望应用  $\text{DO}_3$  超结构的  $\text{Fe}_3\text{Si}$  相作为铁合金的高温强化相，并且 Cr 与  $\text{Fe}_3\text{Si}$  双重作用能够使新型的铁素体耐热合金具有很好的强度以及良好的耐腐蚀抗氧化性。随后，他们在前期工作的基础上又引入了新元素 Ti 使原来的 A2+ $\text{DO}_3$  复相区中再次增加了一个 Huesler L21 相，从而出现了 A2+L21 两相共存或 A2+ $\text{DO}_3$ +L21 三相共存区，这样得到的复相材料将具有更加优异的抗腐蚀抗氧化以及抗高温蠕变性能<sup>[35]</sup>。

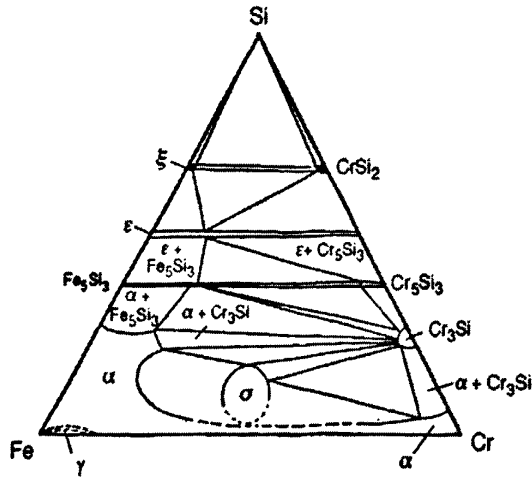


图 1.4 Fe-Si-Cr 三元系 1173K 时相图

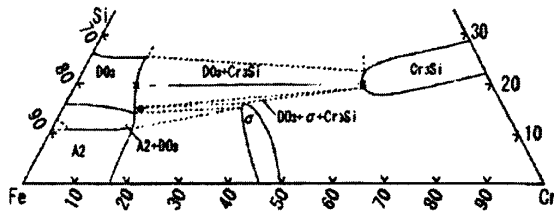


图 1.5 Fe-Si-Cr 三元相图 873K 时部分截面图

另外需要引起注意的是在 Fe-Cr-Si 三元相图中的 DO<sub>3</sub> 区,在该区能够形成 Fe<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>Si 有序金属间化合物,从 J.Waliszewski 等的研究结果来看只有当 Cr 的含量 0 ≤ X ≤ 0.4 时才能使化合物保持其 DO<sub>3</sub> 结构<sup>[36]</sup>。且 Cr 的占位类似于 Cr 在 Fe<sub>3</sub>Al 中的占位情况,优先替代 Si 原子次邻近的 Fe 原子而对于 Si 原子附近的 Fe 则很少被替代<sup>[37]</sup>。而后来通过第一原理的计算发现 Cr 优先占据 Si 原子近邻的 Fe 位置也是可能的<sup>[38]</sup>。可见,关于 Cr 原子在 Fe<sub>3</sub>Si 晶体中的占位问题还有待于进一步的研究。元素 Cr 的加入引起了 Fe<sub>3</sub>Al 力学行为的提高,但对于其是否能够给 DO<sub>3</sub> 结构的 Fe<sub>3</sub>Si 带来性能的改善还未见报道,而目前还主要是研究其对 Fe<sub>3</sub>Si 磁学性能的影响<sup>[39]</sup>。

#### 1.1.4 Fe-Si 系合金的扩散与相变

Fe 原子在化学计量比的 Fe<sub>3</sub>Si 中具有很强的扩散性,这势必将影响其在高温下的抗氧化性能以及强度,同时也将影响到高温下 Fe<sub>3</sub>Si 金属间化合物相结构的变化。因此,关于 Fe 原子在 DO<sub>3</sub> 结构中的扩散行为研究是很重要的。

Chen Y.C 认为 Fe 原子的高扩散性与 Fe<sub>3</sub>Si 内部高的热空位浓度以及低扩散障碍有很大关系<sup>[40]</sup>。从微观角度来看热空位浓度与 Fe-Fe 键的压缩以及 Fe-Si 键的拉伸有关,原子键的变形势必引起空位形成焓的降低从而增加了 Fe<sub>3</sub>Si 内部的热空位浓度。Fe 原子在扩散过程中越过的是其它原子所组成的三角性障

碍，由于障碍的对称性而降低了扩散的阻碍作用，加之 Si 原子能够在极短的时间内跳跃到其最近邻近的原子位置而更加利于 Fe 原子的扩散。同时，Fe-Si 单晶中内扩散系数  $D$  与 Si 的含量有很大的关系，当 Si 的含量低于某一临界值时扩散系数随 Si 含量的增加而呈线性上升，但是当 Si 含量超过这一临界值后  $D$  迅速下降<sup>[41]</sup>。且 Si 含量临界值随着 Fe-Si 合金中 A2→B2 转变而降低，在转变过程中有序区临界值要比无序区低 2~3 倍。在 Fe-Si 金属间化合物中以 Fe 原子的扩散性最强，高于 Si 以及其它引入的原子，如 Ge，并在高 Si 含量的 Fe-24at.%Si 合金中扩散性达到最大<sup>[42]</sup>。

为进一步研究 Fe 原子在合金内的扩散行为，I.V.Belova 与 G.E.Murch 提出了一个适用于  $A_3B$  型  $DO_3$  结构金属间化合物的示踪扩散模型并应用计算机进行，结果二者相符的很好。此模型表达式源于示踪扩散系数的推导，并包括了有序度、跳动频率比以及扩散系数等参数<sup>[43]</sup>。这为更深入地研究 Fe-Si 合金的扩散行为奠定了基础。

对于 Fe-Si 合金中的相变则是一个更为复杂的过程，而且对它的认识也极为有限。我们知道在 Fe-Si 相图中存在着两个有序转变：A2→B2 和 B2- $DO_3$  转变。高度有序化的  $Fe_3Si$  正是因为这个两个有序转变而得到的。然而，在两个有序转变过程中涉及到的相结构改变却是很复杂的，特别是 Fe-Si 的三叉缺口区，如图 1.6 所示。

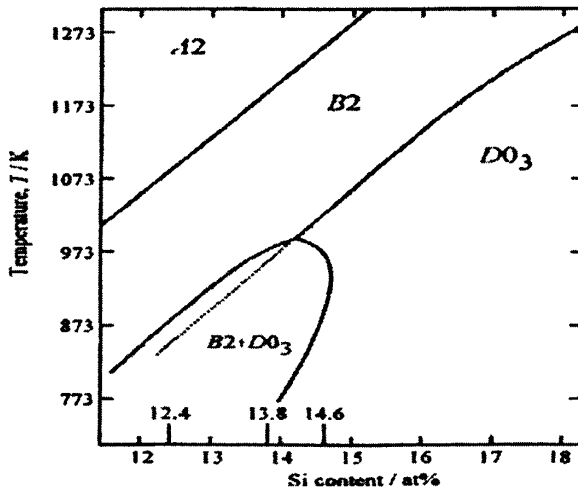


图 1.6 局部 Fe-Si 平衡相图

这个区域是两个有序相 B2 与  $DO_3$  的共存区。同时也是研究 Fe-Si 相结构变化的关键区域，关于区域内相结构随温度的转变 S.Mtsumura 等做过很详尽的探讨。他们应用 TEM 表征了不同淬火温度，退火时间下相结构的变化，并通过反相畴界(APB)的形貌特征及其与有序转变临界温度  $T_C$  的关系论证了不同成分比的 Fe-Si 化合物在该区的 B2- $DO_3$  转变。

然而，在 Fe-Si 相图中硅含量为 10~25at%的相区内，相的结构组成以及它

们之间的转变关系至今还存在一些争议。主要还是对该区内物质衍射时的附加斑点的由来认识不清。Yu.I.Ustionovshchikov 等研究发现, Fe-15.5at.%Si 合金经 1200℃ 淬火后所拍摄的明志电子像中存在较为少量的第二相, 推断这些相就与电子选取衍射图中强度很弱的附加斑点有关。通过进一步的研究发现这种杂相应该是有序的 B2 相, 由于附加斑点只有在 [100] 以及 [110] 轴向才能出现, 从而认为 B2 相晶粒应该是由一部分单纯由 Si 原子组成的 {100} 面夹在由 Fe 原子组成的 {100} 面中间的三维结构, 并且是一种二维相。随后在对合金中温 (550℃) 50h 时效后得到了来稳定 Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 沉淀相, 随着时效时间处长至 200h 出现了有序 DO<sub>3</sub> 相, 从而认为在 B2→DO<sub>3</sub> 转变时会出现亚稳定的 Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 沉淀相<sup>[44,45]</sup>。而王焕荣等应用电子理论计算得出的结论与 Yu.I.Ustionovshchikov 不同, 他认为 Fe-Si 相图中的 B2 相并非简单的体心 B2 结构, 其中饮食着以 Fe 和 Si 原子为中心的两种不同单元, 而并非二维相。并指出 B2 相的脆性与其晶格电子态存在密切的关系, 而强度则与共价电子数有关<sup>[46]</sup>。关于 Fe-Si 合金中的 B2→DO<sub>3</sub> 转变, 以及 B2 相的结构还有待于进一步地深入研究。

## 1.2 Fe<sub>3</sub>Si 基金属间化合物的制备技术

### 1.2.1 Fe<sub>3</sub>Si 基金属板材的制备

对于 Fe-Si 基合金, 当 Si 含量超过 3.5wt%(6.7at%) 时合金变得既硬又脆, 其原因是由于 B2(FeSi) 或 DO<sub>3</sub>(Fe<sub>3</sub>Si) 有序的出现, 脆性给加工制造带来了很大麻烦, 难以轧制方法加工成薄板, 从而制约了其广泛应用。因此, 制备工艺的发展和成熟, 以及能否经济有效的生产是 Fe<sub>3</sub>Si 基合金广泛应用的关键。

文献中至今未见有报道使用低温或冷轧方法制备 Fe-Si 合金。所以长期以来, 人们致力于 Fe<sub>3</sub>Si (尤其含 6.5wt%Si) 合金板材的开发研究, 并取得了一定的成效, 制备工艺也已有了很大程度的进步。林均品等人利用普通的锻造和轧制设备, 在 850℃ 温度下, 采用温轧工艺和适当热处理工艺制得良好的约 1.5mm 的 Fe<sub>3</sub>Si 基合金薄板。制备过程中典型的微观组织变化如下: 铸态组织的晶粒较大且很不均匀; 锻造组织为通过再结晶而形成的晶粒较细且均匀的等轴状组织; 轧态组织为纤维组织。其后, 牛长胜等人又报道通过水冷的热处理工艺使 Fe<sub>3</sub>Si 基合金的塑性得到很大的提高, 使可轧制的温度降低到 300℃<sup>[47]</sup>。进一步研究表明, Fe<sub>3</sub>Si 基合金在再结晶温度以上采用水冷的热处理工艺能使其得到很大程度的软化, 其次软化机制是晶粒细化和有序化得到抵制共同作用的结果<sup>[48]</sup>。

### 1.2.2 Fe<sub>3</sub>Si 基金属间化合物的先进制备技术

近年来, 又研究和发展了几种新的合成方法。应用反应加工技术如机械合

金化(MA)、燃烧合成(CS)、置换反应(DR)、冲击波合成、化学蒸发沉积(CVD)和等离子蒸发沉积(PVD)等技术<sup>[49-51]</sup>, 可得到高纯粉末。在反应加工过程中, 组成元素/化合物原位反应生成所需产物。此过程的一个性参数为原位反应发生的物态(如固态、液态、气态、等离子态等), 机械合金化和置换反应在固态进行, 燃烧合成在液态进行, 冲击波合成在固态或液态进行, 化学蒸发沉积在气态进行。

### 1.2.2.1 机械合金化制备 Fe<sub>3</sub>Si

机械合金化(Mechanical Alloying 简称 MA)是 70 年代初国际镍公司为发展氧化物弥散强化(ODS)高温合金而研究发展的一种粉末冶金方法, 它是一种干态高能球磨过程, 通过控制合金化过程参数以获得所需的精细结构。它可以制备许多常规熔炼铸方法无法得到的合金, 如含有氧化物外加质点的弥散强化合金等。机械合金化通过机械-化学的作用, 使纯元素的混合物经高能球磨而合成新材料的方法。此方法包括粉末(金属和非金属)反复的破碎和熔融过程, 粉末的破碎产生清洁表面, 这些表面彼此接触熔在一起, 通过反复破碎和熔融, 粉末揉捏在一起, 达到原子水平的合金化。机械合金化不仅可以控制合金的固溶度或第二相的含量, 也能够通过对过程的控制而最大限度地减少氧的含量, 并为控制最后产物的颗粒大小提供了可能性, 这些对随后的工艺过程和提高材料性能都是有益的。利用机械合金化方法已得到了纳米晶粒尺寸的金属间化合物、复合材料和第二相弥散强化合金。

1986 年 Ivanov 等前苏联科学家首先将 MA 应用到 NiAl 系合金中, 他们对 Ni<sub>x</sub>Al<sub>100-x</sub>(30<x<90)元素粉末进行了机械合金化, 得到了亚稳态的 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>、CsCl 结构 NiAl(36<x<64)和非晶态的 NiAl(65<x<73)。目前人们正在利用 MA 制备纳米晶态 NiAl 化合物和添加弥散粒子并结合热压或热等静压等成型工艺来改善其性能。Dymek 等人首先报到了 MA 合成氧化物弥散强化的 NiAl 化合物, 并测试了不同温度下的挤压样品的压缩性能。发现挤压态的 MA NiAl 平均的晶粒尺寸小于 1 $\mu$ m。氧化物弥散颗粒有两种: 10nm 和 100nm, 而相应铸态的 NiAl 平均晶粒尺寸为 30 $\mu$ m。室温塑性也由于 2.8%提高到 11.5%以上, 但温度升高时, 塑性增加, 主要是由于 MA 过程中 NiAl 出现了<110>滑移。

### 1.2.2.2 化学气相沉积法制备 Fe<sub>3</sub>Si

化学气相沉积(Chemical vapor deposition,CVD)是利用气态或蒸汽态的物质在气相或气固界面上反应生成固态沉积物的技术<sup>[52]</sup>。另外, F.J.Perez 和 M.Rebhan 等人也报道通过化学气相沉积在钢铁材料表面形成一层 Fe<sub>3</sub>Si 膜, 以改善钢铁材料的性能<sup>[53,54]</sup>。Qingyi Lu 等人采用溶剂热合成技术(Solvent-thermal synthesis technique)制备了纳米 Fe<sub>3</sub>Si 和 Ni<sub>3</sub>Al 颗粒<sup>[55]</sup>。



R.O.Suzuki 等人利用将难熔金属基材浸入 NaCl-KCl-NaF-Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-Si 熔体中，通过的化学反应，可以在金属基材表面沉积一层金属硅化物，如图 1.6 所示。利用这一方法在金属 Ni、Mo、Cr 表面沉积了富硅的二元金属硅化物 MSi<sub>2</sub>，在 Fe、Co、Ni 表面贫硅的硅化物层 MSi<sub>m</sub>(m<2)，如 Fe<sub>3</sub>Si<sup>[56]</sup>。

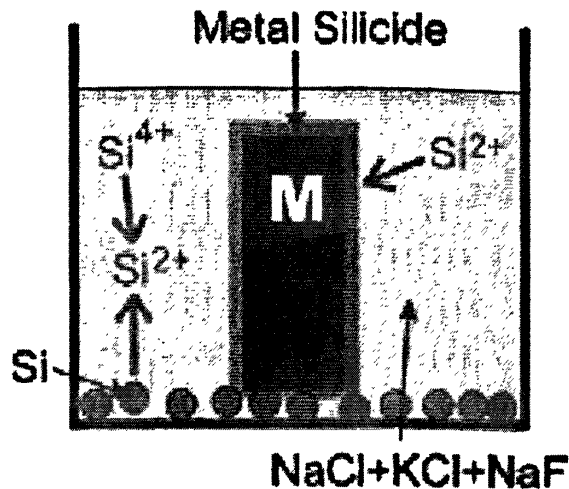


图 1.6 熔盐法在金属表面制备硅化物渡层

化学气相沉积法可用于材料涂层以提高材料的抗磨损性、抗腐蚀性、强度和导电性。CVD 工艺已经成功应用于 Fe<sub>3</sub>Si 的生产。

### 1.2.2.3 燃烧合成制备

燃烧合成(CS)或自蔓延高温合成(SHS)是一种利用元素/化合物反应放热来全盛金属间化合物的方法。它具有设备简单、所需能量低、瞬间全盛等优点，可得到致密、高纯产品，其主要缺点是会产生孔洞和裂纹。燃烧反应以自蔓延模式或爆炸模式进行，自蔓延反应在样品的局部开始，逐渐蔓延至整个样品；在爆炸模式中，粉末样品在炉中加热直至燃烧在整个样品中同时发生。煅烧反应受样品尺寸与密度、反应物粒子尺寸、加工气氛、稀释剂量和反应物配比的影响。一般来说，随粒子尺寸和样品密度的增加以及样品大小的降低，反应电压和反应温度随之降低，反应容易进行。

MoSi<sub>2</sub> 和 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的燃烧合成已得到了广泛的研究。在较低的加热速率(<100℃/min)下，发生固态反应生成 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>，然后 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 与熔融的硅反应生成 MoSi<sub>2</sub>；在较高的加热速率(>100℃/min)下，液态硅与固态钼发生反应，直接形成 MoSi<sub>2</sub>，后者是典型的燃烧反应。类似地，单相 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 也可通过燃烧合成制得。除了 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 外，还会形成中间相(TiSi, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>)和氧化物(SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>)。燃烧合成也用于得到金属/金属间化合物母相第二相弥散强化材料，称为放热弥散法。在这些过程中，组成元素与母相材料混合在一起放入炉中加热，一旦达到所需温度，便会在母相中形成第二相弥散物。利用放热弥散技术制备了以 TiB<sub>2</sub>、

ZrB<sub>2</sub>、HfB<sub>2</sub> 和 SiC 增强的 MoSi<sub>2</sub> 复合材料, 其室温及高温力学性能明显提高。近年来, 电场辅助燃烧合成(FACS)通过在燃烧反应过程中加入电场使原本缓慢的反应转变为自维持反应, 它保证了反应的完成, 并且样品不需预热处理。

### 1.3 Fe<sub>3</sub>Si 基材料的腐蚀行为

随着现代工业的建立和蓬勃发展, 金属作为机器设备的结构材料得到大量而广泛的应用, 同时金属材料的腐蚀问题也日益突出, 这就对解决设备腐蚀问题提出了迫切的要求。可以这样说, 人类从开始利用金属材料制造工具和武器时起, 就面临着金属腐蚀的问题, 并不断地和腐蚀作斗争。经过电化学、电极过程动力学、金属学等学科科学家的辛勤努力, 奠定了现代腐蚀科学的理论基础。特别是Evans的腐蚀电池理论、wagner的混合电位理论, 是电化学腐蚀理论最重要的成果<sup>[57]</sup>。20世纪50年代后, Pourbaix在发展电位-PH平衡图中的贡献, Stern提出的线性极化技术, 以及其他腐蚀科学家的卓越工作, 再加上先进的仪器设备和实验手段的大量采用, 其他相关学科理论发展的推动, 使腐蚀科学技术进一步得到完善、充实和提高。

金属腐蚀遍及国民经济和国防建设各个领域, 危害十分严重。腐蚀会造成重大的直接或间接经济损失; 金属腐蚀往往会造成灾难性重大事故, 危及人身安全; 腐蚀浪费了大量能源; 因腐蚀所造成有毒物质泄漏, 造成环境污染, 危及人民健康。同时, 腐蚀还可能成为生产发展和科技进步的障碍。在金属表面形成保护性覆盖层, 可避免金属与腐蚀介质直接接触, 或利用覆盖层对基体金属的电化学保护或缓蚀作用, 达到防止金属腐蚀的目的<sup>[58]</sup>。

Fe<sub>3</sub>Si 作为一种潜在的结构材料, 以其优异的耐腐蚀性能和高温抗氧化性能越来越受到人们关注。早在 1966 年由 Ublig 和 Evie 研制的的杜里龙(Duriron alloy)合金(含 25.2 at%Si)甚至可以耐沸腾的硫酸腐蚀。在以后的文献报道中, 几乎未见关于 Fe<sub>3</sub>Si 的腐蚀行为的报道, 北京科技大学的王宝军、林均品等有过相关的热腐蚀研究, 对比了 Fe<sub>3</sub>Si 和 316 不锈钢在工业锌液中的腐蚀行为, 在 460℃的锌液中 Fe<sub>3</sub>Si 的腐蚀过程就是合金层的形成和溶解过程, 而 316 不锈钢则表现出局部腐蚀和选择性腐蚀<sup>[59]</sup>。

机械合金化后加入一定量的Cu可以有效的改善Fe<sub>3</sub>Si的脆性, 并提高其在水环境下的摩擦学性能<sup>[60]</sup>, 从而有望使Fe<sub>3</sub>Si-Cu复合材料作为腐蚀环境中的耐磨材料得到应用。然而, 关于Fe<sub>3</sub>Si在各种介质中(如NaOH溶液、NaCl、稀硫酸溶液等)的腐蚀行为报道很少, 加入Cu对其耐腐蚀性能的影响尚不清楚。

#### 1.3.1 腐蚀的定义

在近几十年中, 腐蚀科学有了很大的发展, 在腐蚀理论和解决实际腐蚀问

题等方面都取得了许多重大的成果。同时,关于“腐蚀”这个专业术语定义的讨论也一直没有停止过。

美国全国腐蚀工程协会(NACE)在 1985 年公布的“腐蚀术语汇编”中对腐蚀的定义如下。

腐蚀:材料(通常是金属)由于和周围环境的作用而造成的破坏。

国际标准化组织(ISO)在 1986 年公布的“金属与合金的腐蚀术语及定义”(ISO 8044)中对腐蚀的定义如下。

腐蚀:金属和环境之间的物理化学作用。这种作用引起金属性能的变化,常常导致金属、环境或其构成的技术体系发生功能损害。对于腐蚀的对象,过去长期以来都局限在金属材料,人们对金属的腐蚀及其防护进行了大量的深入研究。因为金属材料一直是机器设备主要的结构材料,而非金属材料的应用仅作为对金属腐蚀的防护手段。但是,从 20 世纪 60 年代以来,随着无机材料和高分子材料的迅速发展,非金属材料的应用越来越多,不仅作为覆层材料,而且作为整体结构材料,进入结构材料的行列。非金属材料在环境作用下同样存在腐蚀问题。不少腐蚀学研究者指出,非金属材料的腐蚀与金属材料的腐蚀有着许多相同的地方,因此建议将腐蚀的定义扩大到非金属材料。NACE 的定义反映了这一个认识。当然,就目前而言,金属材料仍然是机器设备主要的结构材料,特别是钢铁,可以说没有钢铁就没有现代工业、现代农业、现代国防和现代交通运输,而且非金属材料与环境的作用和金属的腐蚀有着本质的差别,这可能就是 ISO 的定义中将腐蚀局限在金属材料的原因。关于金属材料与环境相互作用的性质,ISO 定义中规定为物理化学作用,这包括化学作用和电化学反应。绝大多数金属腐蚀过程都是金属与环境发生化学反应或(和)电化学反应,特别是电化学反应更为普遍。后文我们会看到,金属在水溶液中(包括表面有一层水膜的情况)的腐蚀都具有电化学反应性质。不过,也有不少学者提出应将腐蚀的定义扩大到一切相互作用,比如物理溶解、辐照等。金属在液态金属、某些熔碱、熔盐中会由于发生物理溶解而减少,也应属于腐蚀作用。当然,这种性质的相互作用的实例是比较少的。

### 1.3.2 腐蚀的分类

腐蚀有多种分类方法:

1. 按腐蚀过程来分,主要有化学腐蚀和电化学腐蚀。化学腐蚀是金属和环境介质直接发生化学作用而产生的损坏,在腐蚀过程中没有电流产生。例如金属在高温的空气中或氯气中的腐蚀,非电解质对金属的腐蚀等。引起金属化学腐蚀的介质不能导电。电化学腐蚀是金属在电解质溶液中发生电化学作用而引起的损坏,在腐蚀过程中有电流产生。引起电化学腐蚀的介质都能导电。例

如,金属在酸、碱、盐、土壤、海水等介质中的腐蚀。电化学腐蚀与化学腐蚀的主要区别在于它可以分解为两个相互独立而又同时进行的阴极过程和阳极过程,而化学腐蚀没有这个特点。电化学腐蚀比化学腐蚀更为常见和普遍。

2. 按金属腐蚀破坏的形态和腐蚀区的分布,分为全面腐蚀和局部腐蚀。全面腐蚀,是指腐蚀分布于整个金属的表面。全面腐蚀有各处的腐蚀程度相同的均匀腐蚀;也有不同腐蚀区腐蚀程度不同的非均匀腐蚀。在用酸洗液清洗钢铁、铝设备时发生的腐蚀一般属于均匀腐蚀。而腐蚀主要集中在金属表面的某些区域称为局部腐蚀。尽管此种腐蚀的腐蚀量不大,但是由于其局部腐蚀速度很大,可造成设备的严重破坏,甚至爆炸,因此,其危害更大。金属在不同的环境条件下可以发生不同的局部腐蚀。例如孔蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀、晶间腐蚀、磨损腐蚀等。还有按腐蚀的环境条件把腐蚀分为高温腐蚀和常温腐蚀;干腐蚀和湿腐蚀等。

## 1.4 本课题的意义及研究内容

### 1.4.1 本课题的意义

DO<sub>3</sub>型 Fe<sub>3</sub>Si 金属间化合物由于具有优越的磁学、电学性能,而一直是功能材料界的宠儿。但其自身的优越特性并不单纯表现在功能特性方面,它所具有的优越耐腐蚀、抗氧化、耐摩擦以及制备原料低廉、制备方法简单等特点并没有得到广泛的研究与报道。另外,多元化、复相化是目前金属间化合物的一大趋势,基于 Fe<sub>3</sub>Si 金属间化合物 DO<sub>3</sub>型多元金属间化合物的研究工作则相对较少,而这一工作将使 Fe<sub>3</sub>Si 的结构性能得到很大的提升,从而推动这一材料广泛应用的步伐。Fe<sub>3</sub>Si 具有良好的高温抗氧化性,以及较之普通钢铁材料的高的抗蠕变性,因此可将其作为耐热铁素体钢的高温强化相。从晶体学角度来看,Fe-Si 相图中的 DO<sub>3</sub>相与 Fe 固溶体 A2 相有着相似的晶体结构,因此二者复合将存在更小的错配度<sup>[61]</sup>。

综上所述,本课题研究了如下内容:

1. 以原子比为 3 : 1 的 Fe 粉和 Si 粉在所给条件下球磨可使大部分 Si 原子固溶于 Fe 的晶格中形成 Fe(Si)固溶体。将 Fe(Si)固溶体粉末混合了 5wt%与 10wt%Cu 粉的 Fe(Si)-Cu 粉末在 1000±30℃、20MPa 下通过热压烧结制备了 Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 和 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 复合材料;研究了 Cu 的加入对 Fe<sub>3</sub>Si 力学性能的影响。

2. 实验分别讨论了 Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu, Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 几种材料在酸、碱、盐(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaOH、NaCl)中的腐蚀性能。通过浸泡腐蚀和电化学腐蚀来说明材料腐蚀性能的好坏,并探讨了腐蚀过程中可能发生的反应,实验可能的腐蚀产

物，腐蚀机理；结合极化曲线来说明材料腐蚀性能的优劣。

#### 1.4.2 本研究工作的新意之处

1. Fe<sub>3</sub>Si 作为磁性功能材料得到和广泛的研究，作为潜在的结构材料，有其应用的价值，脆性问题一直困扰着其应用，课题通过 Cu 的加入从一定程度上改善了 Fe<sub>3</sub>Si 的力学性能。

2. 力学性能的改善对这种材料得以开发应用是很关键的，然而力学性能的改善能否胜任在更苛刻的条件下，比如其在腐蚀介质中的应用，能否达到我们的要求，在这方面的研究工作很少。本实验探讨了 Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在酸、碱、盐条件下的腐蚀行为，通过常温静态浸泡腐蚀和电化学腐蚀来说明材料腐蚀来探讨材料的腐蚀性能，寻求其在腐蚀介质中作为结构材料的应用的可能。

## 第 2 章 材料的制备及表征

### 2.1 引言

$\text{Fe}_3\text{Si}$  作为金属硅化物的一种, 不仅因其优越的磁学性能被广泛应用为磁头以及读卡器芯片, 而且表现出一些优越的结构性能, 如: 较强的抗氧化性能、耐摩擦、耐腐蚀等性能, 加之其制备方法简便且原料价格低廉, 因此  $\text{Fe}_3\text{Si}$  在结构方面的应用有其独特的优势, 很可能发展成一种潜在的结构材料。然而,  $\text{Fe}_3\text{Si}$  本征脆性的问题始终是制约其广泛应用的绊脚石, 脆性问题也是所有有序金属间化合物的一大弊端。对于  $\text{Fe}_3\text{Si}$  及有序金属间化合物脆性的改善, 是困扰材料研究者的一大难题。合金元素的引入是改善脆性问题的一种简单可行的方法, 同时对实验原料细化也是提高材料强度确实可靠的方法。因此, 文章采用机械合金化制粉, 加入一定量的 Cu, 通过粉末热压烧结成型, 制备了  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}-5\%\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}-10\%\text{Cu}$ , 研究了这三种材料的力学性能, 讨论了加入 Cu 对 Fe-Si 基合金性能的影响。

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 实验材料及设备

实验所采用原料如表 2.1 所示。

表 2.1 实验原料规格

原料粉末	纯度	粒度(目)	生产厂家
Fe	≥98%	200	天津市凯信化学工业有限公司
Si	≥99%	200	国药集团化学试剂有限公司
Cu	≥99.5%	200	上海中秦化学试剂有限公司

实验设备:

1. P5 高能球磨机, 对粉末进行机械合金化;
2. 热压烧结炉, 用于材料成型制备;
3. 日本理学 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪, 对粉末及热压成型的试样进行物相分析;
4. PG-1 型金相试样抛光机;
5. MeF3 型金相显微镜, 观察金相组织;
6. EPMA1600 电子探针, 分析试样成分及元素面分布分析;

7. JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM), 分析试样表面形貌;
8. HX-1000TM 型显微硬度计;
9. 100D 微机控制电子式万能试验机, 进行压缩实验;
10. DY-35 型万能材料试验机, 进行三点弯曲实验。

## 2.2.2 实验方案

### 2.2.2.1 成分设计

Fe<sub>3</sub>Si 基金属间化合物的脆性问题一直是阻碍其应用的最大障碍, 研究表明加入 Cu 可以有效改善其脆性问题, 因此本实验设计了如下的成分: Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu, 其中 5%、10%均为质量百分比。

表 2.2 合金成分(wt%)

试样成分	Fe	Si	Cu
Fe <sub>3</sub> Si	85.8	14.2	/
Fe <sub>3</sub> Si-5%Cu	81.5	13.5	5
Fe <sub>3</sub> Si-10%Cu	77.2	12.8	10

### 2.2.2.2 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 基金属间化合物的制备

利用 P5 高能球磨机对原子比为 3 : 1 的 Fe 粉和 Si 粉通过球磨进行机械合金化, 球料比为 10 : 1, 转速为 300 r/(min), 球磨时间为 20h。将机械合金化后的 Fe(Si)固溶体粉末和分别加入 5 wt%和 10 wt%Cu 的 Fe(Si)-Cu 粉末, 混合均匀后在(1000±30)°C 条件下热压烧结 1h, 压力为 20MPa, 通过热压烧结制备 Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu, Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 复合材料。

试样的制备与分析方案如图 2.1 所示:

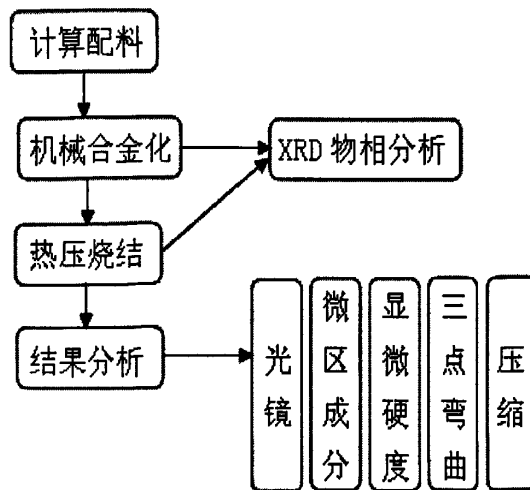


图 2.1 试样的制备流程

## 2.3 实验结果与讨论

### 2.3.1 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 基金属间化合物的物相分析

采用日本理学 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)对球磨 20h 的 Fe(Si)粉末, 热压烧结制备的 Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu, Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 进行物相分析。图 2.2 为几种材料的 XRD 图谱。

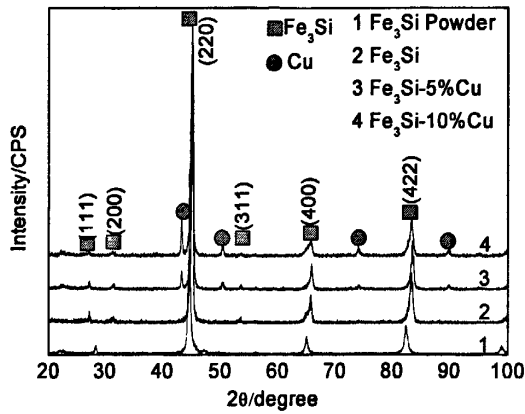


图 2.2 材料的 XRD 图谱

图 2.2 为几种材料的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 球磨 20h 的 Fe 粉和 Si 粉是一种 Fe(Si)固溶体, Si 的峰已经很低, 大多数的 Si 都已经固溶于 Fe 原子中, 峰值很接近 Fe<sub>3</sub>Si 的峰, 但最终并没有形成 Fe<sub>3</sub>Si, 只形成了 Fe-Si 固溶体; 经过 1h 的热压烧结之后, 得到了 DO<sub>3</sub> 型 Fe<sub>3</sub>Si; 加入了 wt5%和 wt10%的两种材料在经过 1h 的热压烧结, 得到了 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 复合材料, 随着 Cu 的加入, Fe<sub>3</sub>Si 峰值右移, 峰变宽, 强度降低; Cu 的峰强增大, 但材料结构依然是 DO<sub>3</sub> 型结构。并且热压烧结 Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu, Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu(111)、(200)、(311)晶面出现了超结构的 Fe<sub>3</sub>Si。

### 2.3.2 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 基金属间化合物的组织形貌

将材料经粗磨→细磨→抛光后在 MeF3 型光学显微镜(OM)上观察材料的金相显微组织。图 2.3 为 Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu, Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 的金相组织。

由图 2.3 可以看出, 热烧结制得了均匀致密 DO<sub>3</sub> 型 Fe<sub>3</sub>Si 和 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 复合材料, 相比较而言, 加入 5%Cu 烧结得到的材料 Cu 分散的均匀一些, 加入 10%Cu 烧结得到的材料组织更粗大, 加入的 Cu 有聚集成块的倾向, Cu 以块状分布于 Fe<sub>3</sub>Si 基体中。



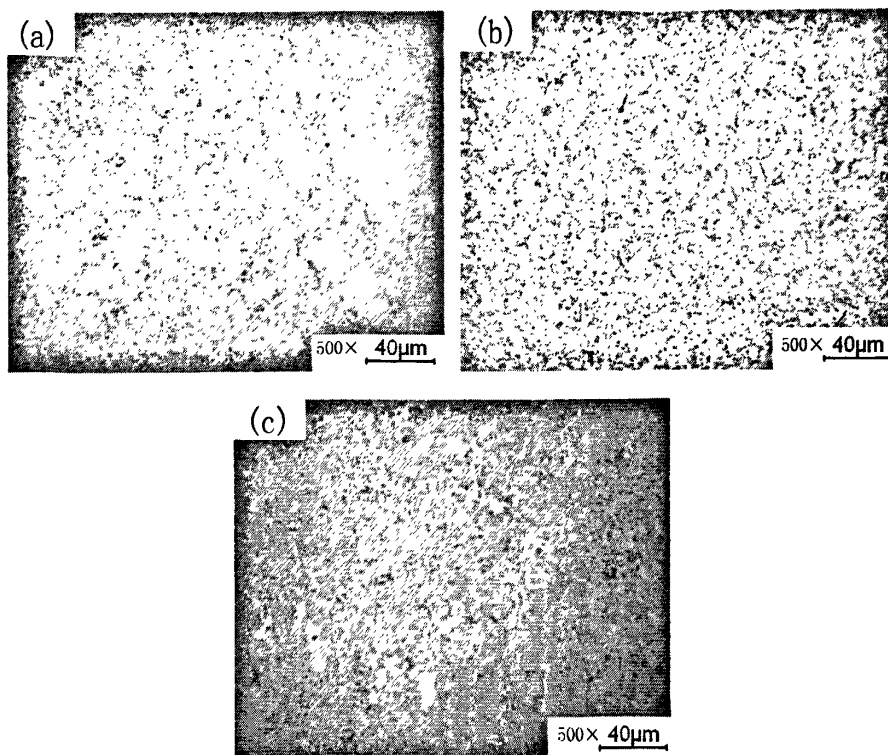


图 2.3 材料的金相组织 (a)Fe<sub>3</sub>Si, (b)Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu, (c)Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu

### 2.3.3 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 基金属间化合物的微区成份分析

为测试热压烧结材料的微区成分，检测加入的 Cu 是否均匀分布，有无聚集，对 Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 进行了 EPMA 成分分析，结果如下。

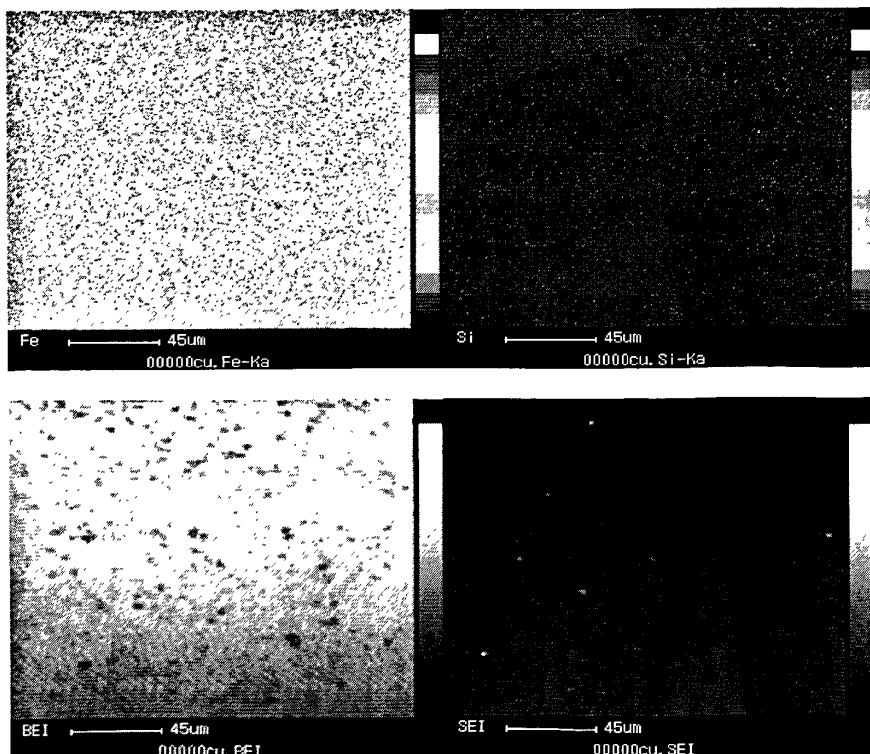


图 2.4 Fe<sub>3</sub>Si 材料的 EPMA 微区元素面分布

图 2.4 为  $\text{Fe}_3\text{Si}$  的元素面分布图以及背散射图与二次电子图片，从图中可以看出，热压烧结得到的  $\text{Fe}_3\text{Si}$  材料成分均匀致密，Fe 和 Si 均匀分布。

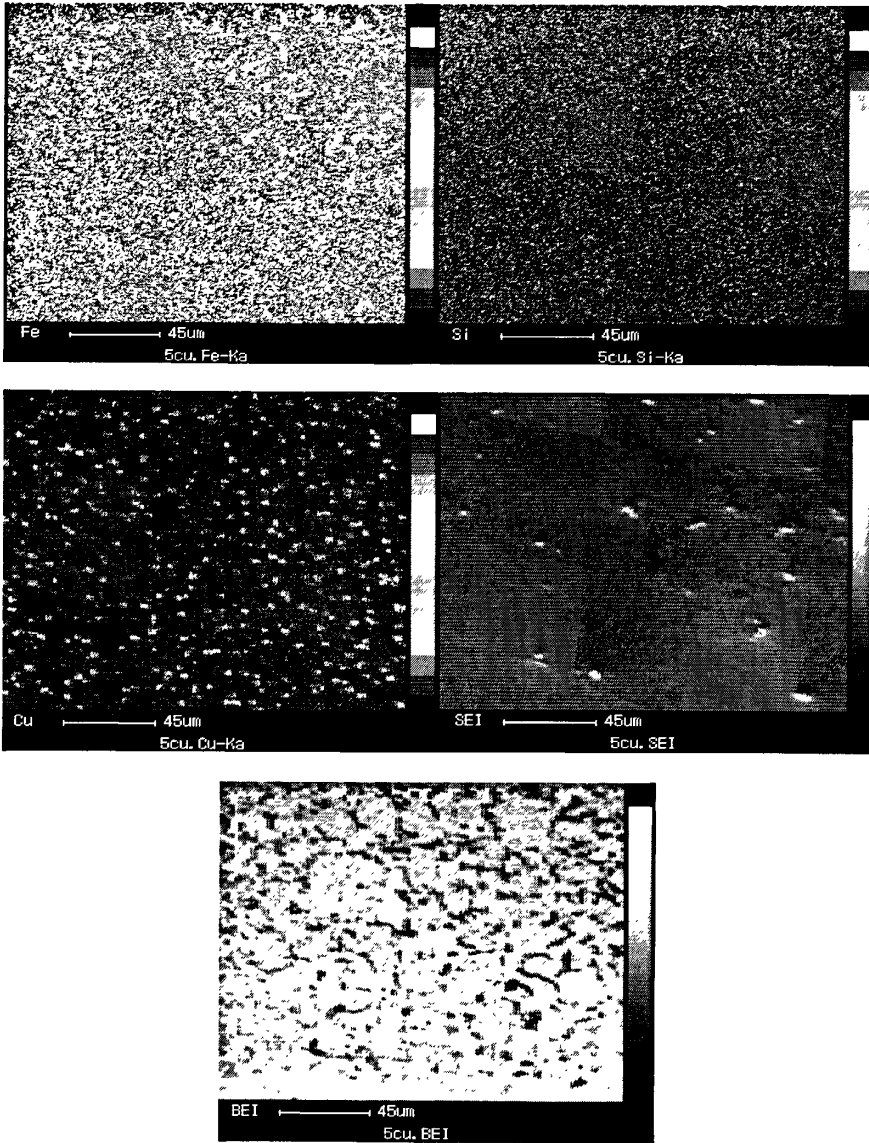


图 2.5  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -5%Cu 的 EPMA 微区元素面分布

图 2.5 为  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -5%Cu 的元素面分布图以及背散射图片与二次电子照片。从图中可以看出，热压烧结得到了均匀致密的  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Cu 复合材料，加入的 Cu 分散均匀。而  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -10%Cu 中 Cu 的分布却出现了大面积的聚集，其元素面分布图及二次电子分布如下图所示。

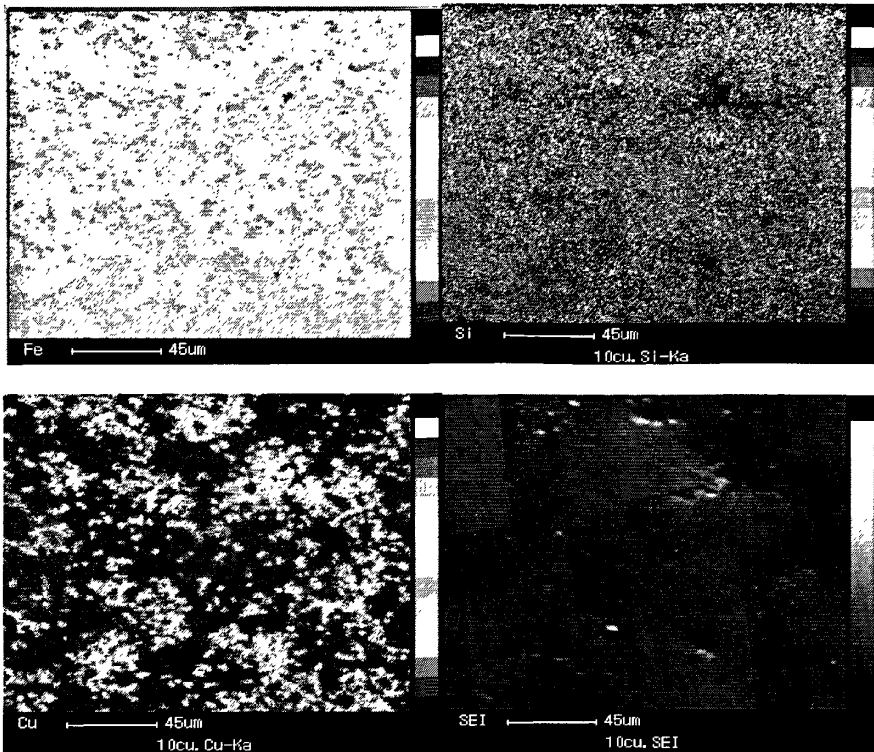


图 2.6 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 的 EPMA 微区元素面分布

图 2.6 为 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 的元素面分布图与二次电子照片。从图中可以看出，Cu 含量的增多给 Cu 的分散带来了阻碍，加入的 Cu 出现了聚集成堆的倾向。

### 2.3.4 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 基金属间化合物的力学性能分析

#### 2.3.4.1 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 基金属间化合物的显微硬度

显微硬度测量在 HX-1000TM 型显微硬度计上进行，载荷为 300gf，加载时间 10s，硬度值随机选取多点进行测量并取其平均值。表 2.3 列出了这三种材料硬度的平均值。

表 2.3 Fe<sub>3</sub>Si 基材料的硬度值

Materials	Vickers hardness(HV)
Fe <sub>3</sub> Si	638.7
Fe <sub>3</sub> Si-5%Cu	574.5
Fe <sub>3</sub> Si-10%Cu	497.6

由于热压烧结的限制，材料边缘和心部的性质的不同，选取的点都在材料的心部。塑性相 Cu 的加入降低了 Fe<sub>3</sub>Si 的硬度，随着 Cu 含量的增加硬度降低。

#### 2.3.4.2 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 基金属间化合物的压缩实验

应用 100D 微机控制电子式万能试验机对几种 DO<sub>3</sub> 型 Fe<sub>3</sub>Si 基金属间化合

物进行压缩实验。试样规格：4mm×4mm×5mm 的方块。实验加载速度 0.05mm/min。实验选取多个试样进行测试取其平均值，以减小误差。

$\text{Fe}_3\text{Si}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Si-5\%Cu}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Si-10\%Cu}$  的抗压强度如图 2.7 所示。从图中看出， $\text{Fe}_3\text{Si}$  的抗压强度(2567Mpa)最大，加入 Cu 以后抗压强度略有变小， $\text{Fe}_3\text{Si-5\%Cu}$  和  $\text{Fe}_3\text{Si-10\%Cu}$  抗压强度相当。

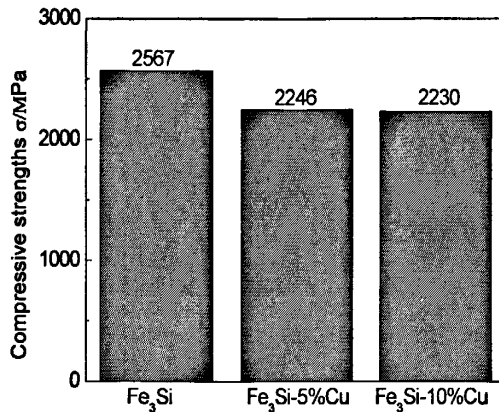


图 2.7  $\text{Fe}_3\text{Si}(\text{Cu})$  抗压强度

图 2.8 为三种材料压缩后的断口形貌，材料的断裂都属于脆性断裂，断口较为平齐，是一种解理断裂过程。

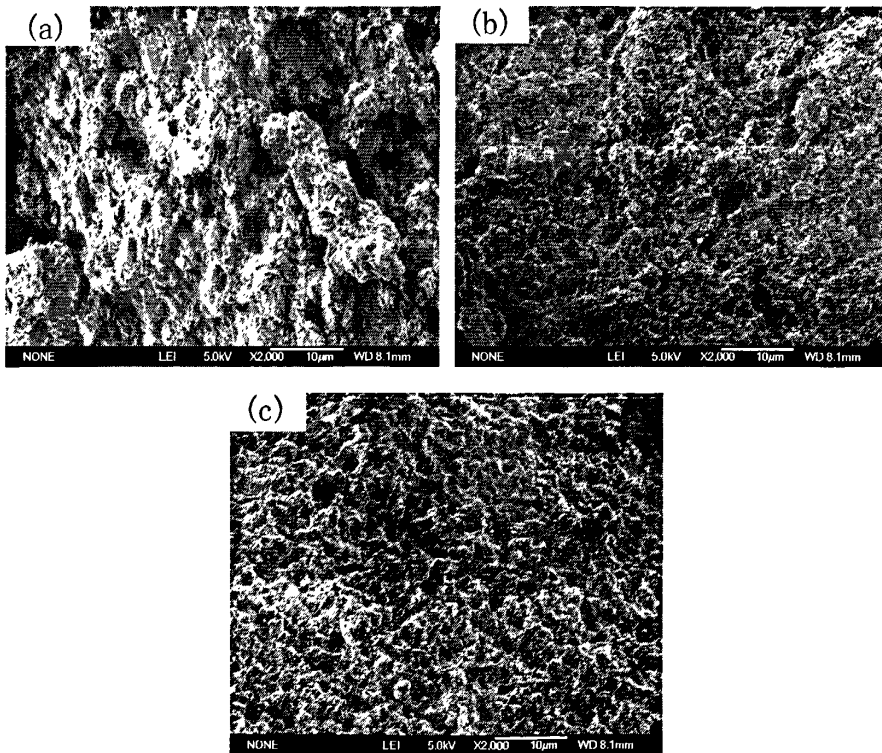


图 2.8 压缩断口微观形貌(a) $\text{Fe}_3\text{Si}$ , (b) $\text{Fe}_3\text{Si-5\%Cu}$ , (c) $\text{Fe}_3\text{Si-10\%Cu}$

2.3.4.3 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 基金属间化合物的三点弯曲实验

因材料质脆，拉伸试样难以加工，为此采用三点弯曲实验来代替拉伸实验。试样规格：4mm×4mm×20mm 的长方形块体。实验选取多个试样取其平均值，以减小误差。

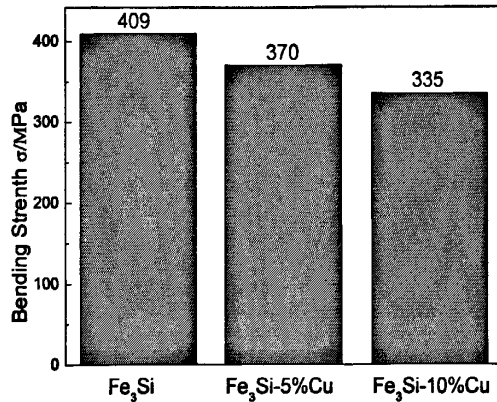
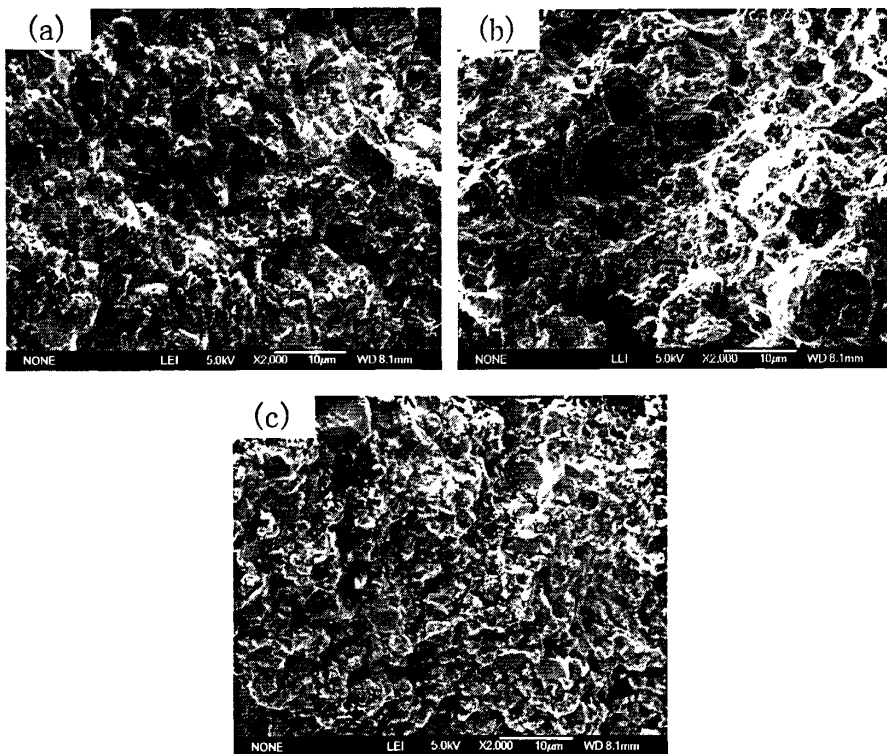
图 2.9 Fe<sub>3</sub>Si(Cu)抗弯强度

图 2.10 为三种材料弯曲断口形貌，从断口形貌来看，Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 的断口形貌出现了韧性断裂的特点，Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 为典型的解理断裂。

图 2.10 三点弯曲断口形貌(a)Fe<sub>3</sub>Si, (b)Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu, (c)Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu

## 2.4 本章小结

1. 机械合金化结合热压烧结制备均匀的  $\text{Fe}_3\text{Si}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Si-5\%Cu}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Si-10\%Cu}$ ，当 Cu 含量为 5wt% 时分散的很均匀。

2. Cu 的加入明显降低了材料的硬度、抗压强度和抗强度略有降低，但从断口形貌来看，其有利于脆性的改善， $\text{Fe}_3\text{Si}$  基金属间化合物的主要断裂机制是解理断裂，Cu 的加入使得  $\text{Fe}_3\text{Si-5\%Cu}$  和  $\text{Fe}_3\text{Si-10\%Cu}$  在断裂时出现了一些韧性断裂的特征。

## 第 3 章 腐蚀实验

### 3.1 引言

腐蚀问题遍及国民经济的各个领域,凡使用材料的地方,都不同程度地存在着腐蚀问题。腐蚀带来了巨大的经济损失,造成许多灾难性的事故,不但消耗大量宝贵的资源与能源,还对环境产生污染,其危害更是触目惊心。随着工业与科学技术的发展,腐蚀科学越来越受到人们的重视,工业选材时,不仅要考虑其力学性能,还要考虑其耐腐蚀性能。

Fe-Si 合金在许多腐蚀性介质中具有很高的耐蚀性,早在 1985 年由 Uhlig 和 evie 开发的杜里龙(Duriron)合金(Si 25.2%)甚至能够抵抗沸腾硫酸的侵蚀。在 40%的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀速度不超过 0.5mm/h,在 60~94%的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的腐蚀速度小于 0.025mm/h。在硝酸中,特别在浓溶液和沸腾温度时具有高的耐蚀性,原因在于 Si 是耐酸的重要元素,当 Si 的含量达到一定的数量,能够形成致密的 SiO<sub>2</sub> 钝化膜,随着 Si 含量的进一步增加,这种钝化膜更加完整和致密。作为耐蚀材料,根据 Tamanding 定律(或 n/m 定律),当 Si 的含量为 14.36% 时恰好相当于 Si 和 Fe 原子 1/3 的百分含量,这时 Fe-Si 合金耐蚀性急剧上升,几乎在各种浓度的硫酸都有很好的耐蚀性。可见 Fe<sub>3</sub>Si 具有尤为突出的抗腐蚀性能,可以耐热的硫酸、硝酸及有机酸的侵蚀。

Cu 的加入改善了材料的力学性能,然而,至今关于 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 复合材料腐蚀性能的研究较少,为此,实验选用 Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu,研究了室温条件下这三种材料在不同浓度的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaOH 和 NaCl 溶液中的腐蚀行为,以期为其作为耐蚀结构材料的应用提供理论依据。

### 3.2 实验过程

#### 3.2.1 实验材料及设备

实验采用通过热压烧结制备的 Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu。

实验设备为:

1. PG-1 型金相实验抛光机;
2. METTLER-AE240 电子天平(灵敏度 0.01mg);
3. 日本理学 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪,对试样进行物相分析;
4. JSM-6700F 扫描电子显微镜(SEM),进行腐蚀后表面形貌分析;
5. Chi660d 型电化学分析仪,对材料进行电化学腐蚀测试。

### 3.2.2 实验方案

本实验采取静态浸泡腐蚀和电化学腐蚀两种方法来测试材料的腐蚀性能，综合两种方法说明三种材料腐蚀性能的优劣。试验流程如下图所示：

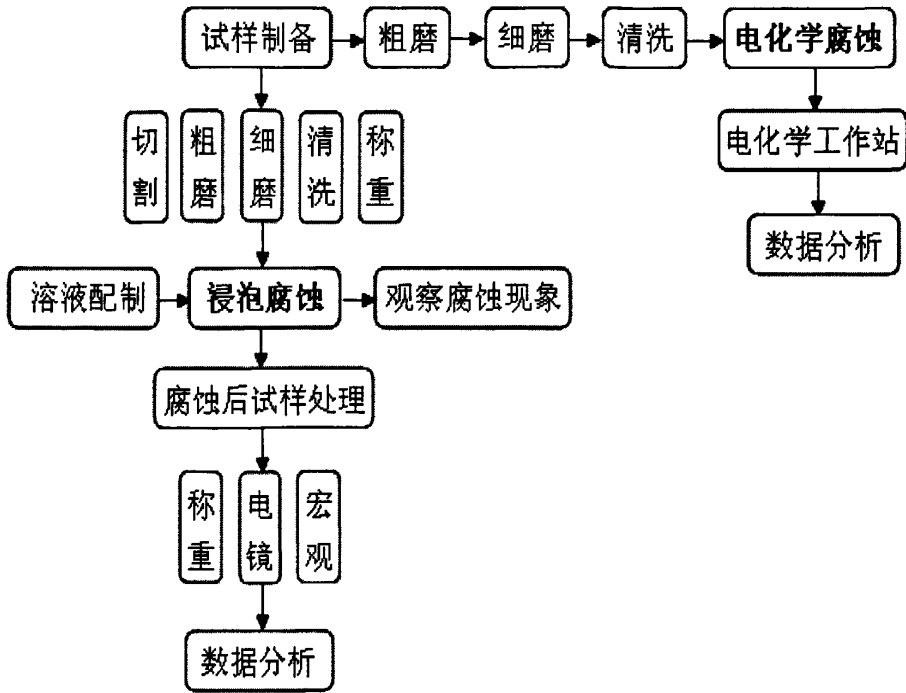


图 3.1 腐蚀实验技术路线图

#### 3.2.2.1 浸泡腐蚀实验方法

静态浸泡腐蚀根据 JB/T 7901-1999《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》、JB/T 6074-92《腐蚀试样的制备、清洗和评定》，浸泡腐蚀装置简图如下。

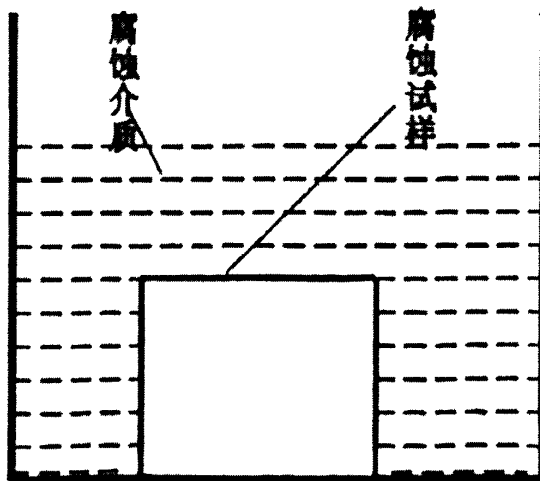


图 3.2 浸泡腐蚀示意图



将试样没入腐蚀介质中浸泡 48h, 25℃, 在规定的时间内取出, 测量其质量的变化(精度 0.01mg), 采用重量法计算其浸泡腐蚀速率  $v$ , 单位( $\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )。

$$v = \frac{m_{\text{后}} - m_{\text{前}}}{st}$$

式中:  $m_{\text{前}}$  为试样浸泡前的重量,  $m_{\text{后}}$  为试样浸泡后的重量,  $s$  为试样的表面积,  $t$  为浸泡时间。

实验将 Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu, Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 三种材料在摩尔浓度为 0.2mol/l, 0.4mol/l, 0.6mol/l, 0.8mol/l, 1.0mol/l 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, NaCl 溶液中进行静态浸泡腐蚀; 腐蚀后的表面形貌用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)分析。

### 3.2.2.2 电化学腐蚀实验

电化学腐蚀实验采用上海辰华仪器有限公司生产的 Chi660d 型电化学分析仪, 采用连续动电位扫描法, 即利用线性扫描信号电压控制恒电位仪使其按预定的程序以规定的速度连续线性变化, 同步地记录相应的电流随电位的变化, 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂电极, 材料作为工作电极得到实验材料的塔菲尔曲线, 通过比较极化曲线特征值来说明材料的腐蚀性能的优劣。电化学测量技术是一种瞬时测量, 通过极化曲线的变化测试被腐蚀试样表面的瞬间腐蚀情况, 通过动电位连续扫描得到电流密度随电位的变化曲线。图 3.3 为金属钝化过程阳极极化曲线示意图。图中阳极极化曲线被四个特征电位值(平衡电位  $-E_{r,M}$ 、钝化电位  $-E_{cr}$ 、Flade 电位  $-E_F$ 、过钝化电位  $E_{TP}$ )分为四个区域。

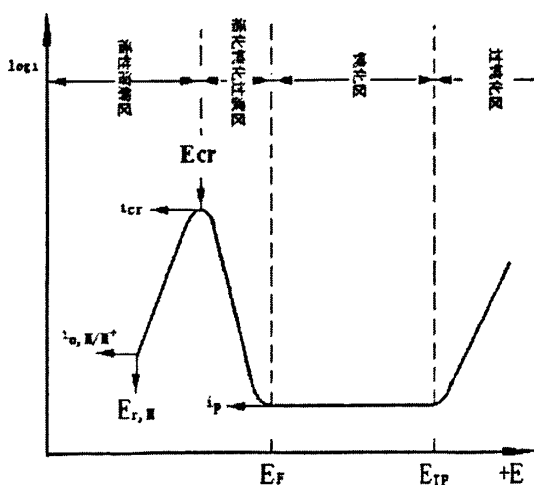


图 3.3 金属钝化过程阳极极化曲线示意图

腐蚀介质依然采用与浸泡腐蚀过程相同的 0.2mol/l、0.4 mol/l、0.6 mol/l、0.8 mol/l、1.0 mol/l 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaOH 和 NaCl 溶液, 得到材料的塔菲尔曲线, 通过比较材料极化曲线特征值来说明材料的测量电化学腐蚀性能。

### 3.3 结果与分析

#### 3.3.1 $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Cu 金属间化合物在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的腐蚀

##### 3.3.1.1 $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Cu 金属间化合物在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的浸泡腐蚀

在 48h 的常温 25℃ 浸泡腐蚀过程中,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -5%Cu,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -10%Cu 在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的腐蚀剧烈, 不断的有小气泡冒出, 在  $\text{Fe}_3\text{Si}$  的表面形成了一层白色的薄膜; 而在  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -5%Cu,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -10%Cu 的表面形成了一层红褐色、黑色相间的腐蚀产物, 腐蚀前后溶液的 PH 值变化不大, 溶液中没有出现沉淀物, 腐蚀过程中材料的失重明显, 浸泡腐蚀速率在实验的这几种溶液里最大。

图 3.4 为  $\text{Fe}_3\text{Si}$  在不同摩尔浓度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中腐蚀后的表面 SEM 形貌。

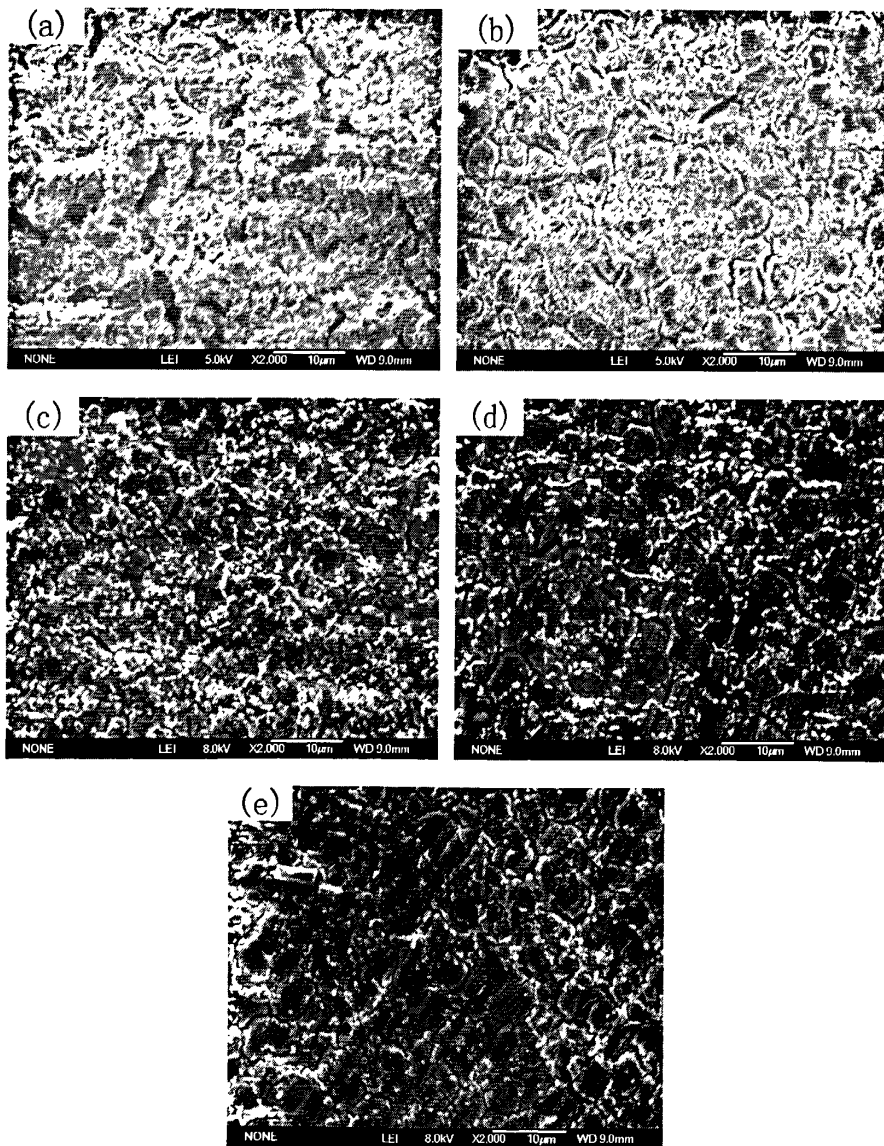


图 3.4  $\text{Fe}_3\text{Si}$  在不同摩尔浓度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的腐蚀形貌

(a)0.2mol/l, (b)0.4mol/l, (c)0.6mol/l, (d)0.8mol/l, (e)1.0mol/l

从图 3.4 看出, Fe<sub>3</sub>Si 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中腐蚀后表面形成一层厚重的膜, 并且出现一些微细的孔, Fe<sub>3</sub>Si 在不同摩尔浓度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀为一种均匀全面腐蚀。

图 3.5 为 Fe<sub>3</sub>Si 在不同摩尔浓度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀速率。从图 3.5 可以看出, Fe<sub>3</sub>Si 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀速率为负值, 材料的腐蚀过程为一种失重过程。

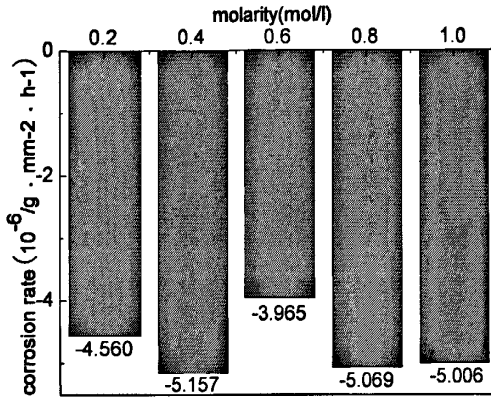


图 3.5 Fe<sub>3</sub>Si 在不同摩尔浓度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀速率

Fe<sub>3</sub>Si 不同浓度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀过程差异不大, 因此我们选取经 0.6mol/l 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中腐蚀过的材料表面进行 EDS 能谱分析, 结果如图 3.6 所示。

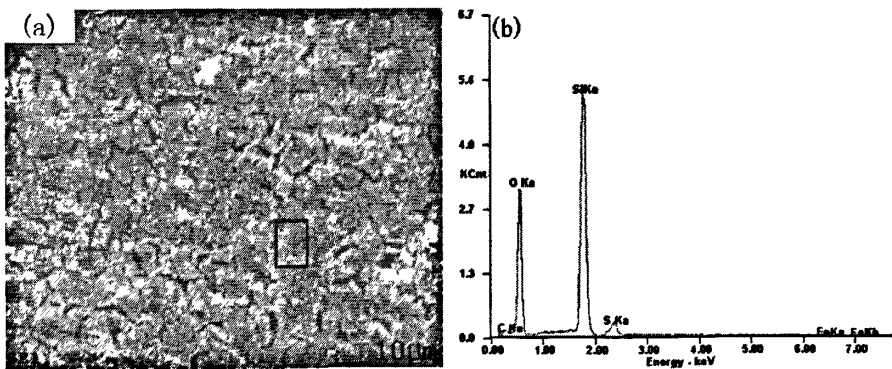


图 3.6 表面 EDS 图谱

从图 3.6 中可以看出, 材料的表面被均匀腐蚀, 材料表面的 Fe 元素含量很少, Si 和 O 的含量相对比较多, S 是由 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中引入的。表 3.1 列出了材料表面的 EDS 数据。

表 3.1 表面 EDS 数据

Element	Wt%	At%
CK	08.58	13.74
OK	47.51	57.11
SiK	38.95	26.67
SK	03.01	01.81
FeK	01.95	00.67

从表 3.1 表面 EDS 数据来看，表面 Fe 的含量很少，甚至比在溶液中引入的 S 还要少，Si 和 O 的原子比接近 1 : 2。

据此，为分析腐蚀过程中发生的反应，通过长时间浸泡采集较多的腐蚀产物，对于 Fe<sub>3</sub>Si 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀，表面附着了一层很厚的白色腐蚀产物，不易剥落，因此直接将浸泡后的试样整体进行 XRD 物相分析，结果如下：

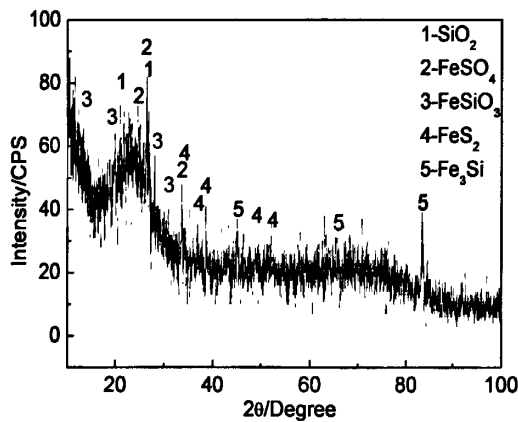
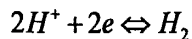
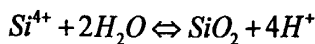
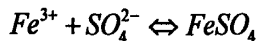
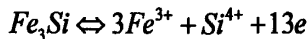


图 3.7 Fe<sub>3</sub>Si 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中腐蚀产物的 XRD 图谱

从 XRD 分析结果可以看出，腐蚀产物已经覆盖基体，附着的相当的厚，Fe<sub>3</sub>Si 峰值的出现是因为基体，但是已经低到了 30~40CPS，SiO<sub>2</sub> 的峰显现出来，也出现了少量 Si，因此 Fe<sub>3</sub>Si 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中发生的反应即为 Si 的氧化过程，溶液中发生的反应为：



相对于 Fe<sub>3</sub>Si 而言，Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 和 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀过后，表面形成了一层红褐色的薄膜，没有被红褐色覆盖的部分为黑色，反应过

程中不断冒出气泡，腐蚀前后溶液的 PH 变化不大。图 3.8 为 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在不同摩尔浓度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中腐蚀后的 SEM 形貌。

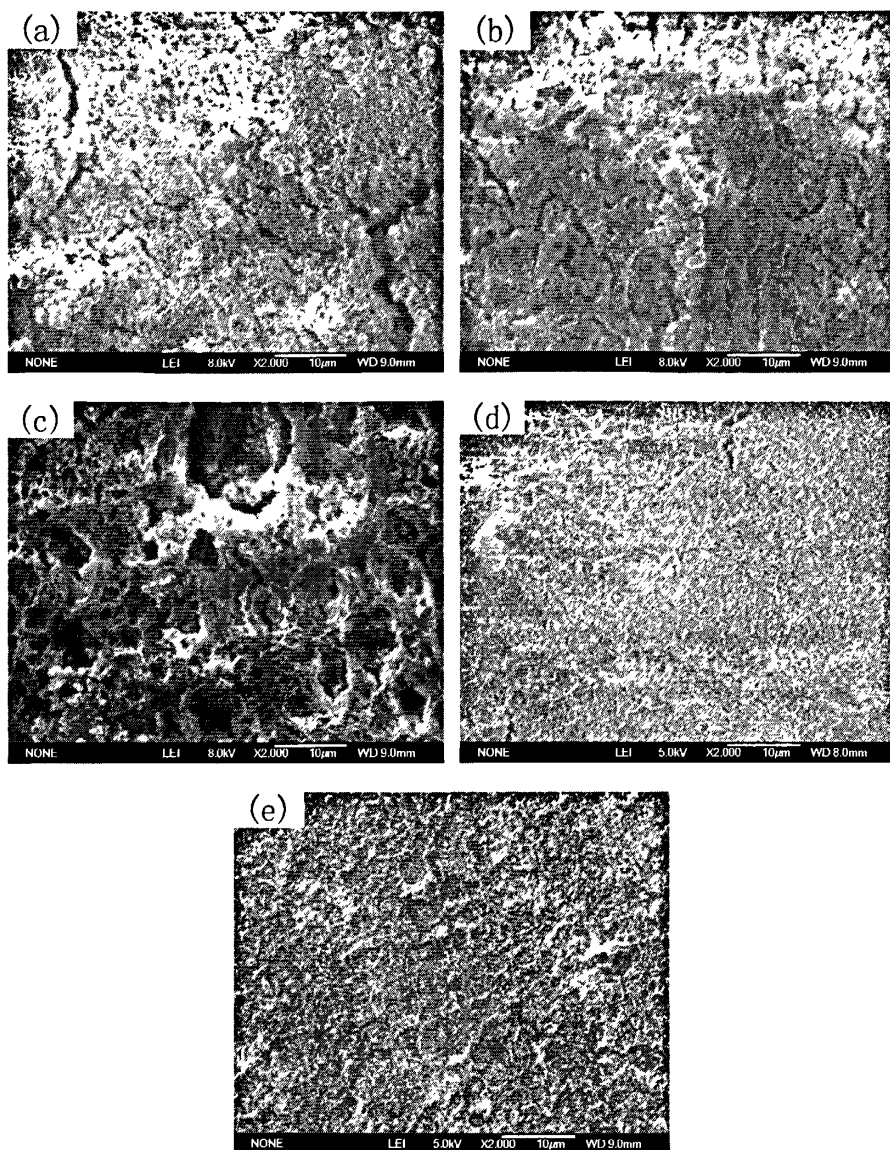


图 3.8 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在不同摩尔浓度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀形貌

(a)0.2mol/l, (b)0.4mol/l, (c)0.6mol/l, (d)0.8mol/l, (e)1.0mol/l

从图 3.8 可以看出，腐蚀过程中，材料被强烈腐蚀，表面出现了较大的坑，表面不平整，由于 Cu 的加入引起了腐蚀过程的变化，在材料表面被腐蚀出许多微孔，出现坑洞的地方是被腐蚀了的 Fe，孔洞很均匀的分布在材料表面上。Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在 0.6mol/l 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀形貌尤为明显，在 0.8mol/l 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀较轻。图 3.9 为 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在不同摩尔浓度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀速率。

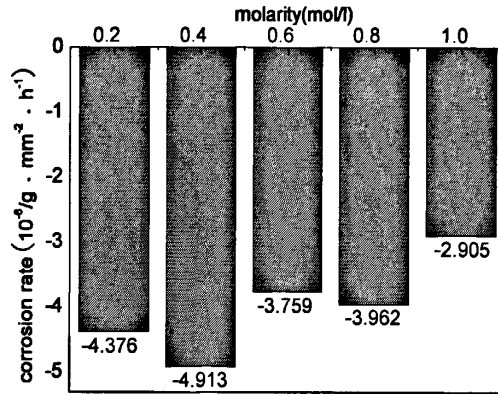


图 3.9 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在不同摩尔浓度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀速率

如前所述，同一材料在不同摩尔浓度的同种腐蚀介质中的腐蚀过程差异不大，因此选择经 0.6mol/l 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中腐蚀过的 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 来分析表面的成分。

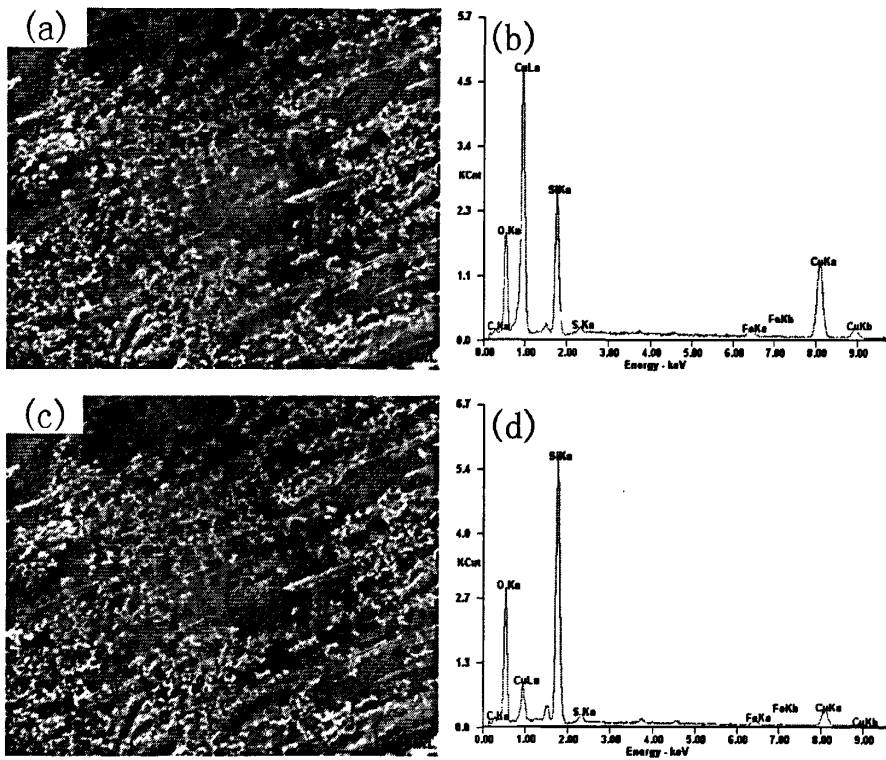


图 3.10 表面 EDS 图谱

由于腐蚀后表面的差异，选取两个区域分析腐蚀后的表面成分。1 区为材料表面凸出泛白的区域，其 SEM 图片和 EDS 图谱如图 3.10(a)、3.10(b)所示，2 区为材料表面凹陷的黑色区域，其 SEM 图片和表面 EDS 图谱如图 3.10(c)、3.10(d)。从图中看出，1 区的成分以 Cu 居多，Si 元素和 O 元素也有一定的含量，而 Fe 的含量很少，该区是富 Cu 的区域，Fe 被腐蚀；2 区成分以 Si、O 元

素居多，而在该区 Cu 和 Fe 的含量都很少，该区为富 Si 区。Cu 的加入在材料表面形成 Cu-Fe<sub>3</sub>Si 腐蚀微电池，Cu 的加入加速了 Fe<sub>3</sub>Si 的腐蚀，阻碍了表面 SiO<sub>2</sub> 膜的形成，表面 EDS 数据如表 3.2、表 3.3 所示。

表 3.2 1 区表面 EDS 数据

Element	Wt%	At%
CK	05.63	15.10
OK	17.87	36.00
SiK	14.93	17.13
SK	00.69	00.69
FeK	02.68	01.55
CuK	58.19	29.52

表 3.3 2 区表面 EDS 数据

Element	Wt%	At%
CK	09.74	17.76
OK	35.82	49.04
SiK	31.76	24.77
SK	01.44	00.98
FeK	02.79	01.10
CuK	18.45	06.36

为进一步分析材料在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀过程，将 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在 25℃ 下、0.6mol/l 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中长时间浸泡，对腐蚀产物做 XRD 分析，结果如下图。

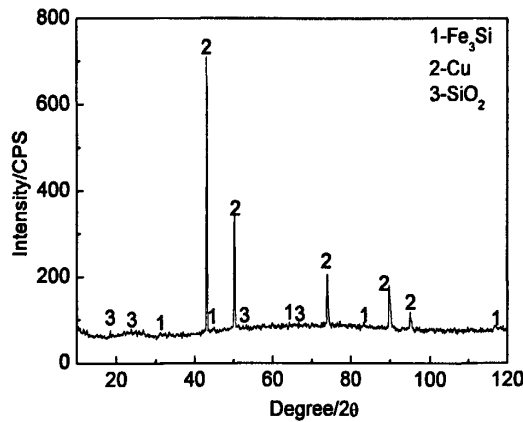


图 3.11 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中腐蚀产物的 XRD 图谱

图 3.11 中的 XRD 结果显示, 腐蚀产物层明显没有成膜, XRD 结果中依然存在有  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , CPS 有 70CPS,  $\text{Fe}_3\text{Si}$  的出现只是因为基体为  $\text{Fe}_3\text{Si-5\%Cu}$ , Cu 的峰值显现出来, 并且强度较大, 有少量的  $\text{SiO}_2$ 。

$\text{Fe}_3\text{Si-10\%Cu}$  在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的腐蚀过程类似于  $\text{Fe}_3\text{Si-5\%Cu}$  在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的腐蚀, 都是 Fe 的溶解过程, 材料表面出现了许多由于 Fe 被腐蚀而留下的孔洞, 由于 Cu 含量的增多, 腐蚀程度比  $\text{Fe}_3\text{Si-5\%Cu}$  要严重, 下图 3.12 为  $\text{Fe}_3\text{Si-10\%Cu}$  在不同摩尔浓度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的腐蚀形貌。

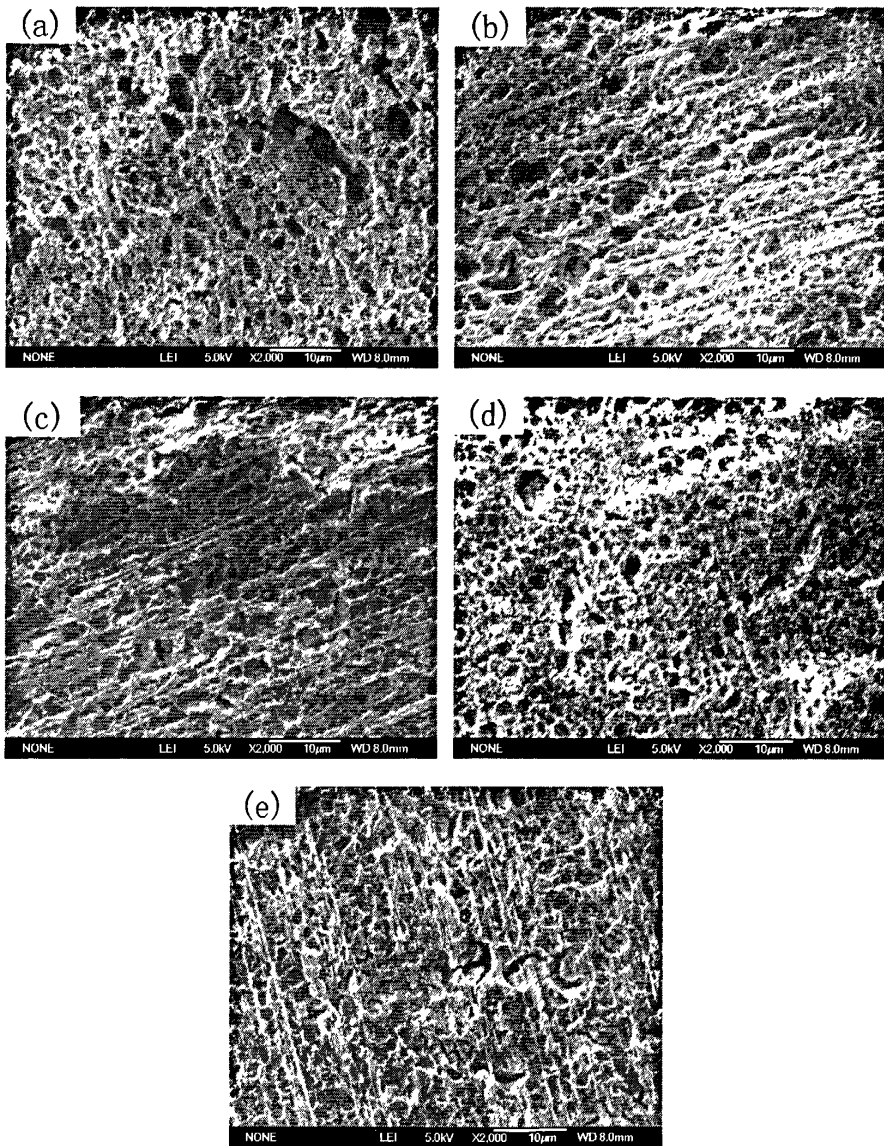


图 3.12  $\text{Fe}_3\text{Si-10\%Cu}$  在不同摩尔浓度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的腐蚀形貌

(a)0.2mol/l, (b)0.4mol/l, (c)0.6mol/l, (d)0.8mol/l, (e)1.0mol/l

从图 3.12 可以看出,  $\text{Fe}_3\text{Si-10\%Cu}$  在不同摩尔浓度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的腐蚀程度要比  $\text{Fe}_3\text{Si-5\%Cu}$  在不同摩尔浓度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  严重, 腐蚀微孔多密且大, 总体而言, 加入 5%Cu 和 10%Cu 两种材料的腐蚀机理相同, 从宏观来看, 表面都被



腐蚀成了很多个小孔，这些孔洞不管大小，依然平均地分布在材料表面，但 Cu 含量决定了 10%Cu 的腐蚀程度更严重，在腐蚀过程中，表面形成多个微观腐蚀原电池，Cu 的电位高，电位差的存在导致了腐蚀过程的加速，Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在不同摩尔浓度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的浸泡腐蚀速率如下图 3.13 所示。

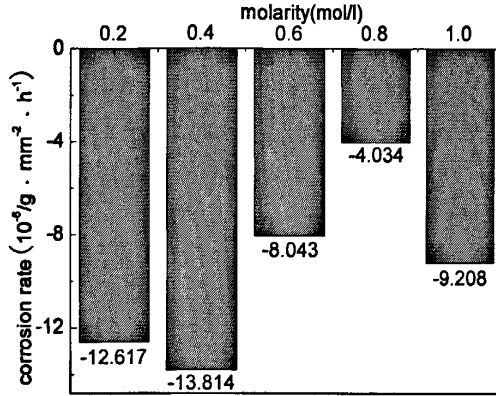


图 3.13 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在不同摩尔溶液 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀速率

Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的腐蚀速率在  $-10(\times 10^{-6}/g \cdot mm^{-2} \cdot h^{-1})$  左右，比 Fe<sub>3</sub>Si 和 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 的腐蚀速率明显要大的多。

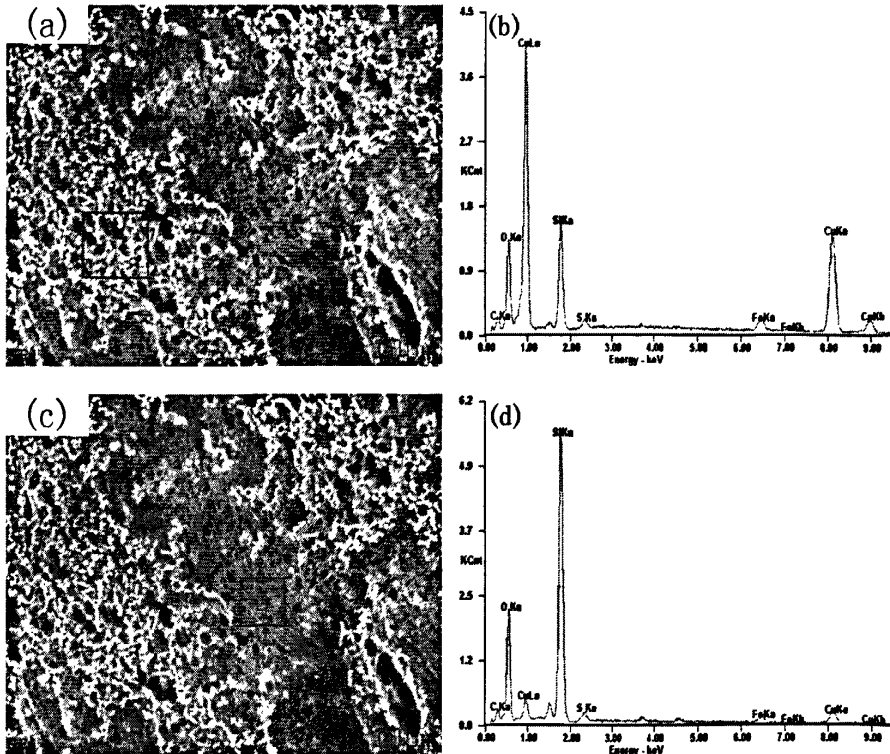


图 3.14 表面 EDS 图谱

Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在不同摩尔浓度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀过程差异不大，依然选

取经 0.6mol/l 的  $H_2SO_4$  溶液腐蚀过的材料表面进行 EDS 能谱分析, 由于材料表面成分的不均匀性, 选取材料表面两个不同微区进行成分分析, 1 区为材料表面突出的白色区域, 表面 SEM 照片和 EDS 图谱如图 3.14(a)、3.14(b)所示, 2 区为材料表面凹陷的黑色区域, 表面 SEM 照片和 EDS 图谱如图 3.14(c)、3.14(b)所示。从图 3.14(a)、图 3.14(b)中可以看出, 1 区 Cu 元素的含量最高, Si 次之, Fe 元素的含量很少; 从图 3.14(c)、图 3.14(d)为 2 区表面 SEM 照片和可以看出, 在 2 区 Si 元素的含量最高, Cu 和 Fe 很少。与  $Fe_3Si$  在  $H_2SO_4$  溶液中腐蚀相同,  $Fe_3Si-5\%Cu$  和  $Fe_3Si-10\%Cu$  在  $H_2SO_4$  溶液中的腐蚀过程也是 Fe 的腐蚀, 材料表面出现的红褐色是 Fe 被腐蚀后剩余的 Cu, 黑色的部分为 Si, 孔洞是被腐蚀下来的 Fe, 并且由于 Cu 的加入, Cu 的电位要高于 Fe 的电位, 材料的腐蚀被加速, 加入 10%Cu 的腐蚀速率要比加入 5%Cu 的腐蚀速率要快。表面不同区域的 EDS 数据如下表 3.4, 表 3.5 所示。

表 3.4 1 区表面 EDS 数据

Element	Wt%	At%
CK	09.20	25.37
OK	13.18	27.27
SiK	09.52	11.22
SK	00.77	00.80
FeK	03.66	02.17
CuK	63.67	33.18

表 3.5 2 区表面的 EDS 数据

Element	Wt%	At%
CK	17.53	29.66
OK	32.26	40.98
SiK	31.39	22.72
SK	01.50	00.95
FeK	03.51	01.28
CuK	13.80	04.42

从  $Fe_3Si-10\%Cu$  在 0.6mol/l 的  $H_2SO_4$  溶液腐蚀后的表面 EDS 数据可以看出, 1 区和 2 区的成分差异主要在 Cu 元素和 Si 元素的含量上, 1 区 Cu 的含量在 33.8at%, 而 2 区的 Cu 含量只有 4.42at%, 相反 1 区的 Si 含量在 11.22at%, 2 区 Si 含量在 22.72at%, 并且 2 区 O 元素的含量要比 1 区 O 元素的含量要多。

为进一步分析  $Fe_3Si-10\%Cu$  在  $H_2SO_4$  溶液中发生的腐蚀过程, 将材料在

0.6mol/l 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中常温 25℃ 长时间浸泡, 材料表面生成红褐色和黑色相间的腐蚀产物, 收集腐蚀产物, 检测物相, 其 XRD 结果如下图 3.15 所示。

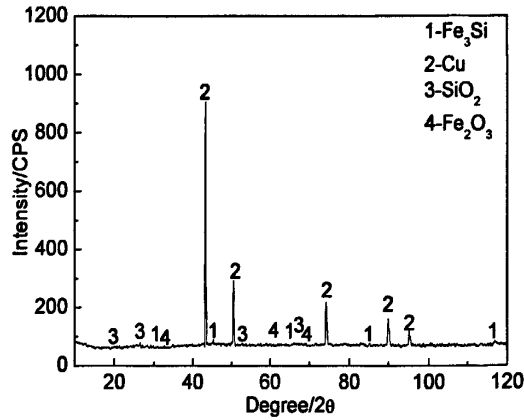


图 3.15 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀产物 XRD 图谱

从图 3.15 看出, Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 经 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液腐蚀后 XRD 结果显示出有 Cu、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>Si。Cu 的峰值较高, Fe<sub>3</sub>Si、SiO<sub>2</sub> 等的峰值明显偏低, SiO<sub>2</sub> 的量跟 Fe<sub>3</sub>Si 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中比起来少得多, 与 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 相同, Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中发生的反应过程是 Fe<sub>3</sub>Si 的溶解与氧化的过程, Fe<sub>3</sub>Si 与 Cu 形成一个腐蚀原电池, 加速 Fe<sub>3</sub>Si 的溶解, 腐蚀产物为 Fe 和 Si 的氧化物。

通过对 Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 这三种材料在不同摩尔浓度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浸泡腐蚀的研究发现, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 的腐蚀速率最小, Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 的腐蚀速率最大。从腐蚀机理上来说, Cu 的加入使得 Fe<sub>3</sub>Si 与 Cu 形成了一个腐蚀微电池, Cu 的电位高于 Fe<sub>3</sub>Si 的电位加速 Fe<sub>3</sub>Si 的腐蚀, 从腐蚀形貌看, 图中孔洞的地方为被腐蚀了的 Fe<sub>3</sub>Si, 然而从组织形貌上来分析, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 中的 Cu 分散的比较均匀, 那么 Cu 的加入对其腐蚀速率起到了减缓的作用, 而 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 中由于 Cu 含量的增加对 Cu 的分散造成了一定的阻碍, 有聚集的倾向, 从而使得腐蚀速率增大。

### 3.3.1.2 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 金属间化合物在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的电化学腐蚀

Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu, Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在不同摩尔浓度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的塔菲尔曲线如下图所示, 从图中可以看出, 材料在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的腐蚀过程都出现了钝化, 有明显的钝化平台。

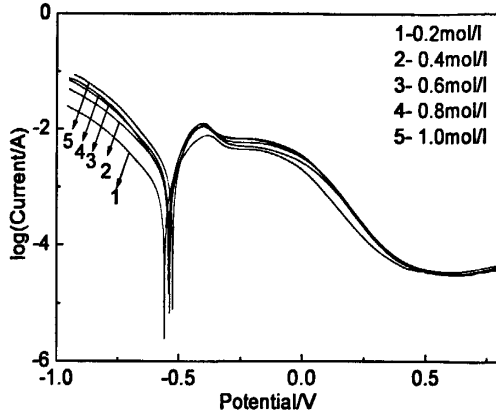


图 3.16  $\text{Fe}_3\text{Si}$  在不同摩尔浓度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的极化曲线

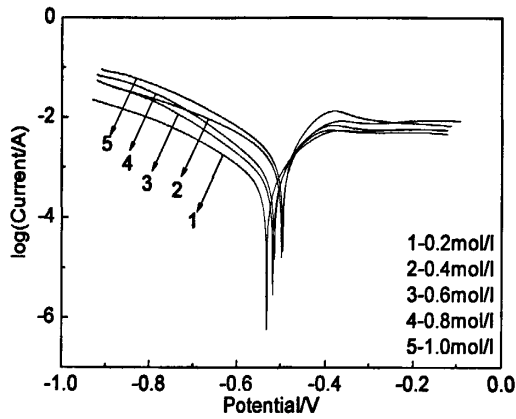


图 3.17  $\text{Fe}_3\text{Si-5\%Cu}$  在不同摩尔浓度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的极化曲线

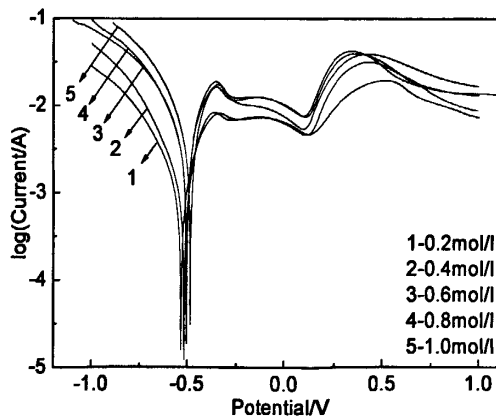


图 3.18  $\text{Fe}_3\text{Si-10\%Cu}$  在不同摩尔浓度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的极化曲线

图 3.16 为  $\text{Fe}_3\text{Si}$  在不同浓度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的塔菲尔曲线，阳极的腐蚀过程除了在 -0.4V 左右出现钝化外，随着外加电压的增加，电流稳定了一段时间后，

随着电压的持续增加, 出现了一个电流迅速下降的区域, 这与材料表面生成了一层致密的 SiO<sub>2</sub> 膜有关, 阻止了材料的进一步腐蚀, 所以这也是 Fe<sub>3</sub>Si 耐酸腐蚀的根本。而图 3.17、图 3.18 为 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 的塔菲尔曲线, 显然在出现钝化以后, 随着外加电压的增加, 电流稳定了一段时间后, 电流出现了一个急剧的增加, 这是由于 Cu 的加入, 材料表面形成的钝化膜并不是完全覆盖材料表面, 这样钝化膜很容易被破坏, 造成材料的进一步腐蚀。其极化曲线特征值列于表 3.6。

表 3.6 三种材料在不同摩尔浓度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的极化曲线特征值

	molarity	E <sub>cor</sub> /V	Cossion current I/A	Passivation potential/V	Critical passivation current lgI/A	Maintaining passivity current lgI/A
Fe <sub>3</sub> Si	0.2	-0.560	1.238e-003	-0.381	-2.117	-2.353
	0.4	-0.543	2.089e-003	-0.400	-1.958	-2.169
	0.6	-0.540	2.764e-003	-0.406	-1.919	-2.173
	0.8	-0.539	1.462e-003	-0.400	-1.965	-2.237
	1.0	-0.526	2.839e-003	-0.402	-1.903	-2.304
Fe <sub>3</sub> Si-5%Cu	0.2	-0.531	7.097e-004	-0.363	-2.264	-2.281
	0.4	-0.498	2.755e-003	-0.357	-2.078	-2.065
	0.6	-0.517	6.684e-004	-0.382	-2.261	-2.039
	0.8	-0.513	1.167e-003	-0.379	-2.164	-2.241
	1.0	-0.495	1.931e-003	-0.378	-1.876	-2.118
Fe <sub>3</sub> Si-10%Cu	0.2	-0.534	1.231e-003	-0.337	-2.087	-2.140
	0.4	-0.517	1.340e-003	-0.362	-2.079	-2.128
	0.6	-0.505	4.405e-003	-0.342	-1.758	-1.993
	0.8	-0.504	4.284e-003	-0.354	1.726	-1.903
	1.0	-0.485	4.867e-003	-0.351	1.788	-1.905

从表 3.6 可以看出, 三种材料在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的自腐蚀电位差异不大, 但 Cu 的加入对自腐蚀电位还是起到了提高的作用, 提高材料腐蚀发生的门槛值; 三种材料的自腐蚀电流 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 最小, Fe<sub>3</sub>Si 次之, Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在高浓度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中自腐蚀电流最大, 在 0.2mol/l、0.4mol/l 自腐蚀电流也有所降低, 与浸泡腐蚀一样, 从形貌与腐蚀机理上来分析, 是由于加入的 Cu 在 Fe<sub>3</sub>Si 中的分散。根据极化曲线的特点来看, 结合浸泡腐蚀过程 Fe<sub>3</sub>Si 是由于表面生成一层耐蚀的 SiO<sub>2</sub> 膜层而耐腐蚀, 而 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 则是由于 Cu 的引入使材料本身的

自腐蚀电位提高，并且对于  $\text{Fe}_3\text{Si}-5\%\text{Cu}$  的自腐蚀电流也起到了降低的作用，对  $\text{Fe}_3\text{Si}-10\%\text{Cu}$  自腐蚀电流则起到了增大的作用。综上， $\text{Fe}_3\text{Si}-5\%\text{Cu}$  在不同摩尔浓度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的腐蚀性能最优。

### 3.3.2 $\text{Fe}_3\text{Si}-\text{Cu}$ 金属间化合物在 $\text{NaOH}$ 溶液中的腐蚀

#### 3.3.2.1 $\text{Fe}_3\text{Si}-\text{Cu}$ 金属间化合物在 $\text{NaOH}$ 溶液中的浸泡腐蚀

$\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}-5\%\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}-10\%\text{Cu}$  在  $\text{NaOH}$  溶液中 48h、常温  $25^\circ\text{C}$  浸泡腐蚀过程中，腐蚀过程相对缓慢，腐蚀后材料表面由金属光泽变为棕黄色，在常温  $25^\circ\text{C}$ ，48h 的静态浸泡腐蚀过程中，腐蚀前后溶液的 PH 值变化不大。

下图为  $\text{Fe}_3\text{Si}$  在不同摩尔浓度  $\text{NaOH}$  溶液中腐蚀后的表面 SEM 形貌。

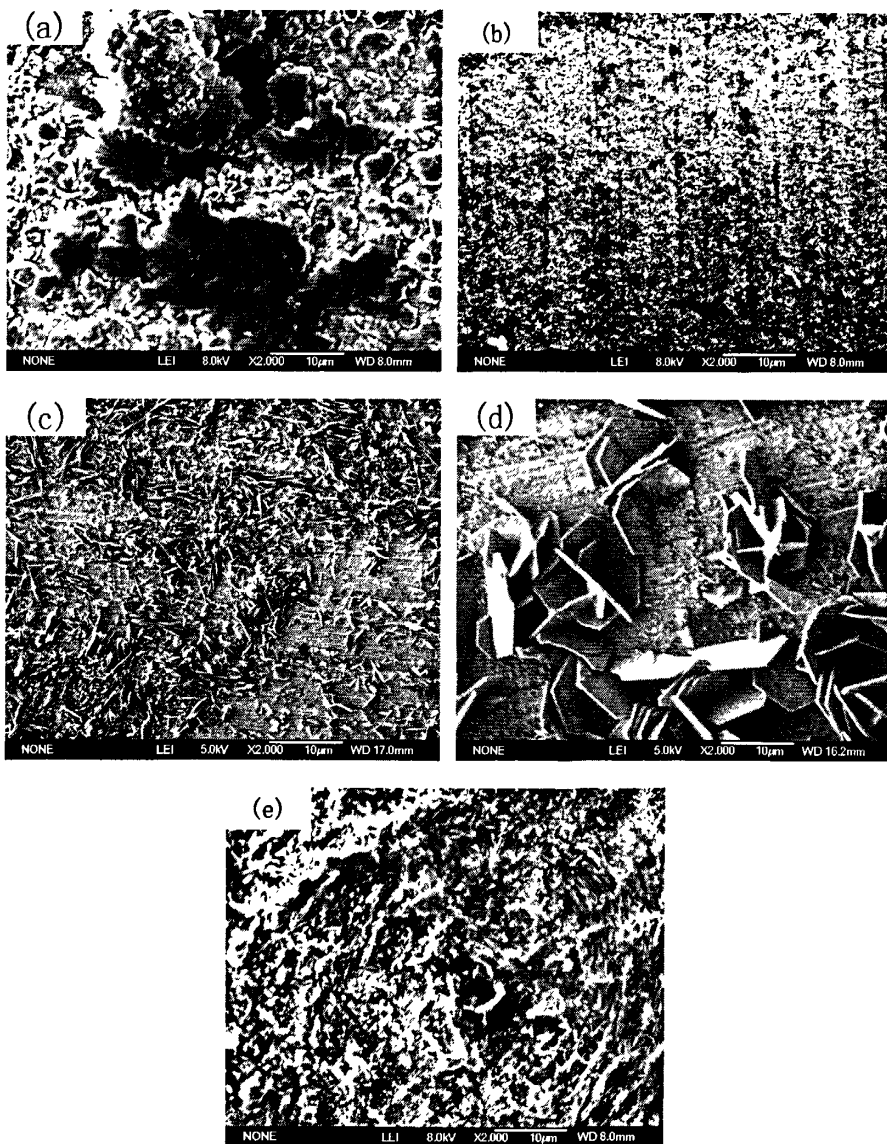


图 3.19  $\text{Fe}_3\text{Si}$  在不同摩尔浓度  $\text{NaOH}$  溶液中的腐蚀形貌  
(a)0.2mol/l, (b)0.4mol/l, (c)0.6mol/l, (d)0.8mol/l, (e)1.0mol/l

从图 3.19 可以看出, 腐蚀产物形态各异, 有片状的, 有针状的, 腐蚀产物都附着在材料表面, 在 0.6mol/l、0.8mol/l 的 NaOH 溶液中腐蚀程度严重, 材料表面附着了大量的腐蚀产物, NaOH 是一种氧化性溶液, 材料在 NaOH 这种氧化性溶液中的腐蚀过程是一种吸氧腐蚀, 而在腐蚀过程中, 不论是 Fe, Si 或是 Cu 与 NaOH 溶液反应形成的沉淀物或者凝胶只能靠扩散和对流转移, 于是在静态浸泡腐蚀过程中, 便很容易附着在材料的表面, 形成增重, 因此, 单从腐蚀速率而言只能是对腐蚀过程的一个定性的分析。

Fe<sub>3</sub>Si 在不同摩尔浓度的 NaOH 溶液中的腐蚀速率均为正值, 腐蚀过程都是增重过程, 腐蚀速率比 Fe<sub>3</sub>Si 在不同浓度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中小 1~2 个数量级。Fe<sub>3</sub>Si 在不同摩尔浓度 NaOH 溶液中的腐蚀速率如图 3.20 所示。

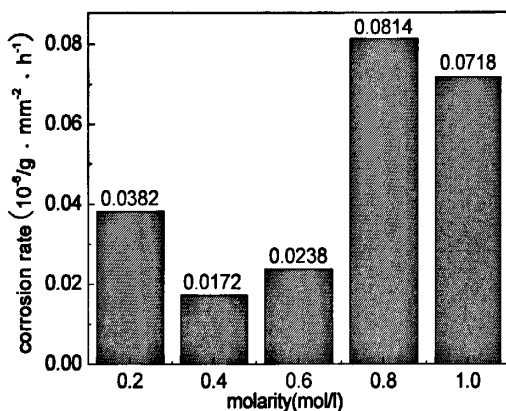


图 3.20 Fe<sub>3</sub>Si 在不同摩尔浓度 NaOH 溶液中的腐蚀速率

从图 3.20 可以看出, Fe<sub>3</sub>Si 在 NaOH 溶液中的腐蚀速率都是正值, 数量级在 0.02~0.08( $\times 10^{-6}/g \cdot mm^{-2} \cdot h^{-1}$ ), Fe<sub>3</sub>Si 在 0.8mol/l 的 NaOH 溶液中材料的腐蚀速率最大, 在 0.4mol/l 的溶液中材料的腐蚀速率最小。

如前所述, 为进一步研究 Fe<sub>3</sub>Si 在不同摩尔浓度 NaOH 溶液中的腐蚀过程, 由于在各浓度下材料在 NaOH 中的腐蚀机理相同, 因此选取经 0.6mol/l 的 NaOH 溶液腐蚀过的材料为代表对表面进行 EDS 分析, 其结果如图 3.21 所示。由于 Fe<sub>3</sub>Si 在 NaOH 溶液中腐蚀机制的限制, 材料的表面不同程度地附着了腐蚀产物, 因此选取了两个不同的区域进行成分分析, 1 区为材料表面附着有腐蚀产物的区域, 其 SEM 照片和表面 EDS 图谱如图 3.21(a)、3.21(b)所示, 2 区为材料表面无附着物的区域, 其 SEM 照片和表面 EDS 图谱如图 3.21(c)、3.21(d)所示。

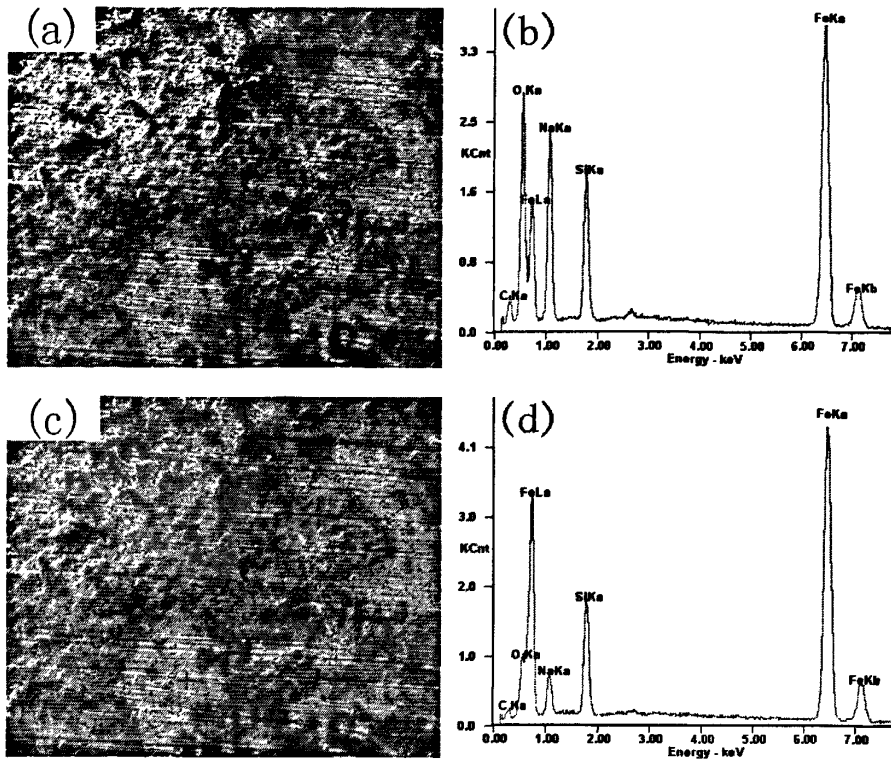


图 3.21 表面 EDS 图谱

从能谱图看出, 1 区 Fe 元素和 Si 元素的含量较多, Na(由溶液中引入)和 O 所占的比例增加; 2 区 Fe 和 Si 的含量依旧比较多, 只是 Na 和 O 相应有所减少, 2 区的成分基本接近基体的成分。其 EDS 数据如表 3.7、表 3.8 所示。

表 3.7 1 区表面 EDS 数据

Element	Wt%	At%
CK	09.81	22.04
OK	16.33	27.53
NaK	16.99	19.94
SiK	06.35	06.10
FeK	50.51	24.40

表 3.8 2 区表面 EDS 数据

Element	Wt%	At%
CK	06.15	18.17
OK	07.05	15.64
NaK	06.66	10.27
SiK	07.97	10.06
FeK	72.18	45.86



从表 3.7、表 3.8 可以看出, 1 区和 2 区的成分差异主要在 O、Na、Fe, 1 区 O 元素的含量在 27.53at%, Na 元素的含量在 19.94at%, Fe 元素在 24.40at%; 2 区 O 元素的含量为 15.64at%, Na 的含量在 10.27at%, Fe 元素在 45.86at%。1 区为腐蚀产物较多的区域, 而 2 区的成分则是更接近基体的成分, 腐蚀产物为 Fe 的氧化物。

图 3.22 为 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在不同摩尔浓度 NaOH 溶液中的 SEM 形貌。从图中可以看出, 与 Fe<sub>3</sub>Si 在 NaOH 溶液中的腐蚀过程一样, 材料表面附着了大量的腐蚀产物, 在 0.8mol/l 的 NaOH 溶液中, 腐蚀程度严重, 腐蚀产物颗粒大且密集。

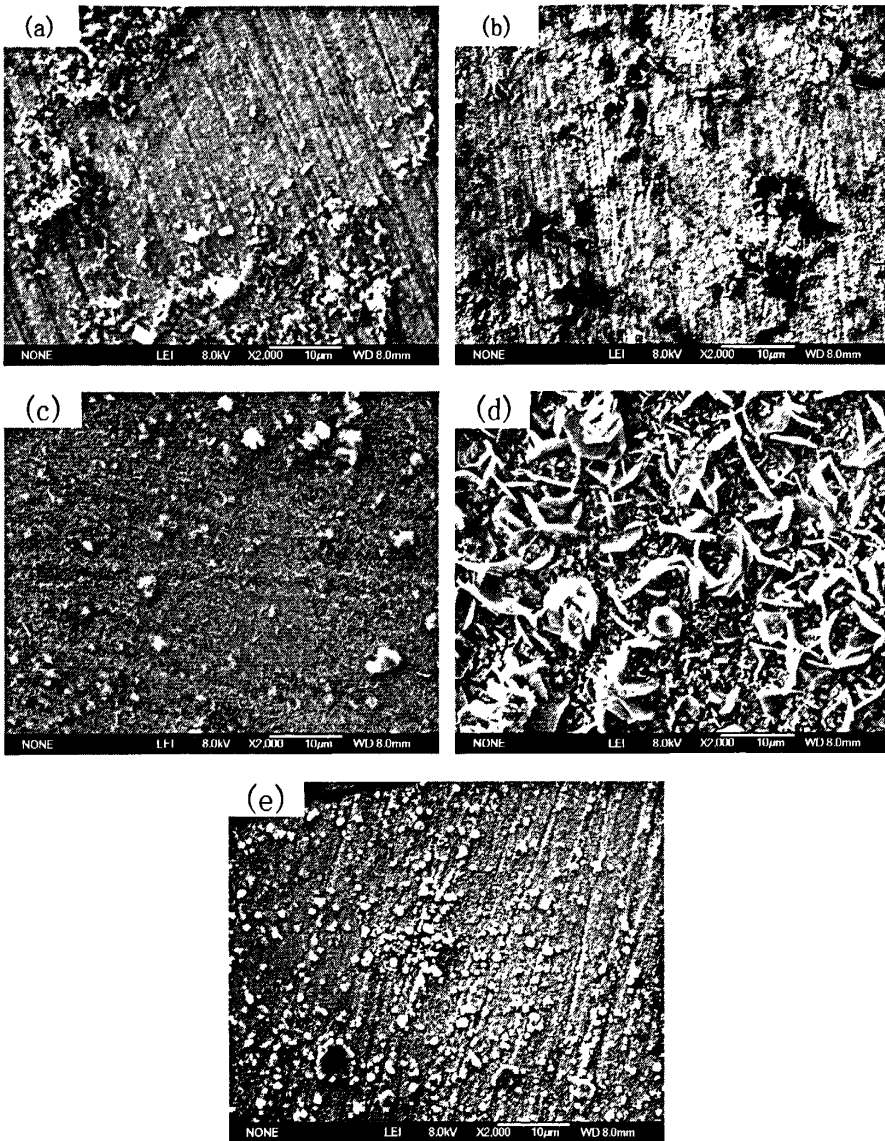


图 3.22 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在不同摩尔浓度 NaOH 溶液中的腐蚀形貌

(a)0.2mol/l, (b)0.4mol/l, (c)0.6mol/l, (d)0.8mol/l, (e)1.0mol/l

从图 3.22 看出, 腐蚀产物有形状各异, 但都是附着在材料表面, 腐蚀过

程依然是一种增重过程，在 0.8mol/l 材料表面聚集了大量的腐蚀产物，在其它浓度下材料表面的腐蚀产物则较少。

图 3.23 为 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在 NaOH 溶液中的浸泡腐蚀速率。从图中可以看出，除在 0.8mol/l 的 NaOH 溶液中腐蚀速率很大之外，在其余浓度下的腐蚀速率相差无几，在 0.2~0.4(g·mm<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>)。

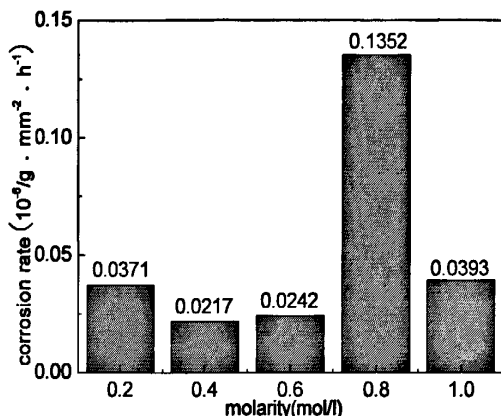


图 3.23 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在不同摩尔浓度 NaOH 溶液中的腐蚀速率

如前，Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在不同摩尔浓度 NaOH 溶液中的腐蚀过程相当，为分析 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在 NaOH 溶液中发生的腐蚀过程，选取经 0.6mol/l 的 NaOH 溶液浸泡过的材料进行表面 EDS 分析，图中扫描区域为 1 区，其 EDS 结果如图 3.24 所示。

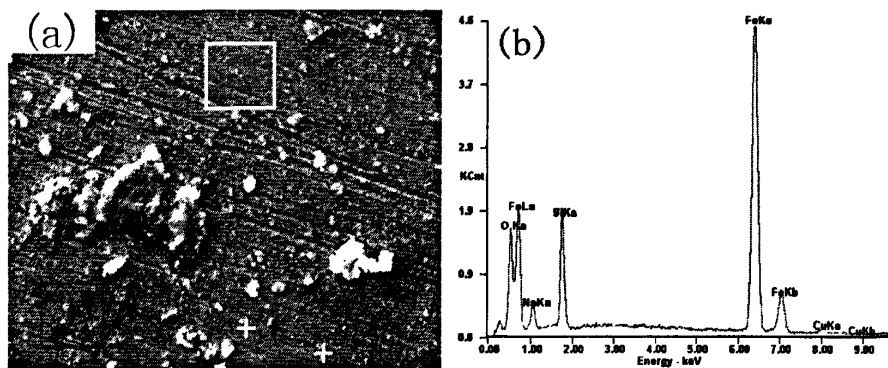


图 3.24 表面 EDS 图谱

从 EDS 能谱分析可以看出，该区域的成分与前面 Fe<sub>3</sub>Si 在 0.6mol/l 的 NaOH 溶液中腐蚀后表面 2 区的成分相近，接近基体成分，Fe 元素和 Si 元素的含量较高，相对 O 和 Na 的含量都较少，Na 同样是由溶液中引入的。表面 EDS 数据列于表 3.9。

表 3.9 表面 EDS 数据

Element	Wt%	At%
OK	11.89	28.17
NaK	6.02	9.93
SiK	9.50	12.82
FeK	70.39	47.77
CuK	2.91	1.31

从表中可以看出, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在 0.6mol/l 的 NaOH 溶液中腐蚀后, 表面的 O 元素含量明显增加, Fe 元素和 Si 元素的含量有所减少, 也有少许的 Cu 出现。

Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在不同摩尔浓度中的 SEM 形貌如图 3.25 所示。

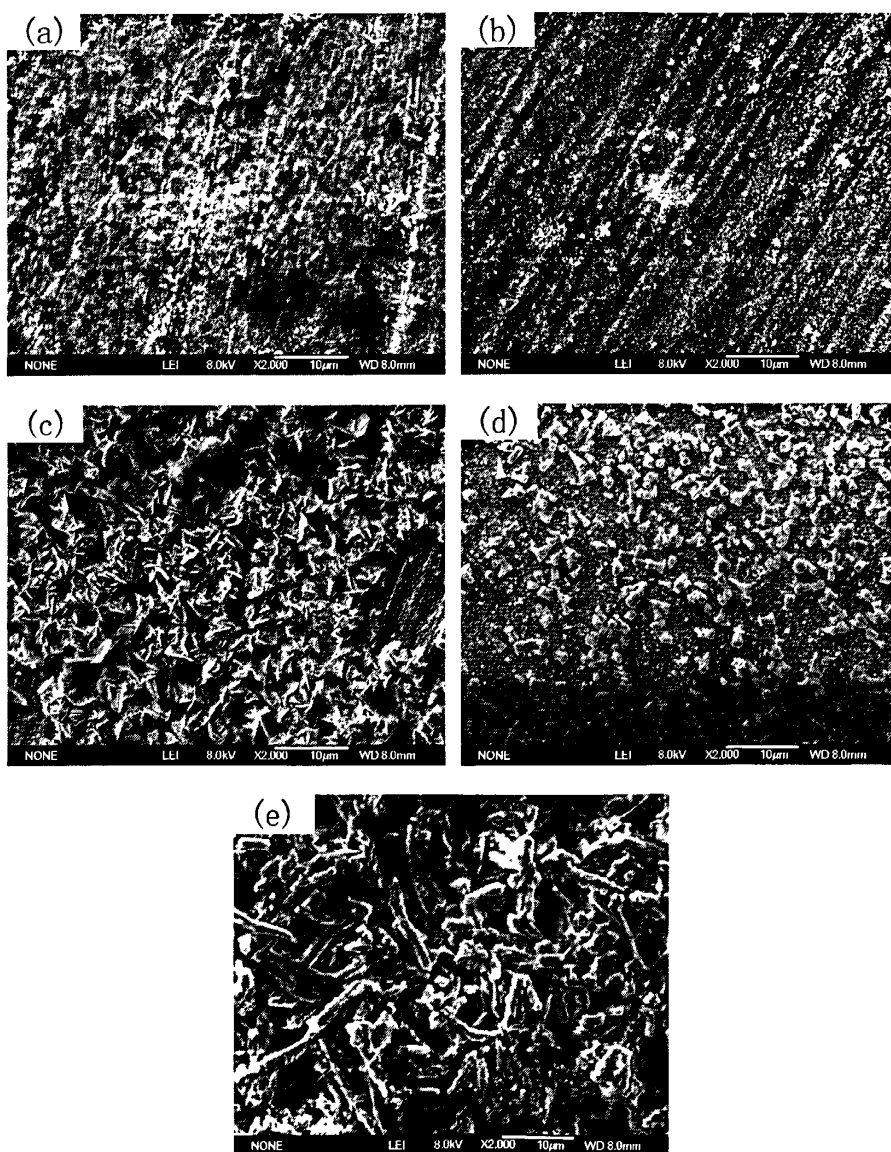


图 3.25 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在不同摩尔浓度 NaOH 溶液中的腐蚀形貌

(a)0.2mol/l, (b)0.4mol/l, (c)0.6mol/l, (d)0.8mol/l, (e)1.0mol/l

从腐蚀形貌上看,明显比前面两种材料在 NaOH 溶液中的腐蚀严重,大量的腐蚀产物覆盖于材料表面,经 0.2mol/l、0.4mol/l 的 NaOH 溶液腐蚀过的材料表面上没有过大的颗粒,而经 0.6mol/l、0.8mol/l、1.0mol/l 的 NaOH 溶液腐蚀过的材料表面明显可见一些大的颗粒,在 1.0mol/l 中尤为明显。图 3.26 为 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在不同浓度 NaOH 溶液中的腐蚀速率。

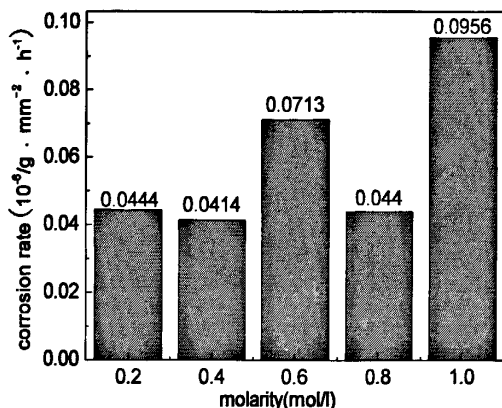


图 3.26 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在不同摩尔浓度 NaOH 溶液中的腐蚀速率

从图 3.26 看出,在 1.0mol/l 的 NaOH 溶液中的腐蚀速率最大,在 0.4mol/l 的 NaOH 溶液中材料的腐蚀速率最小。

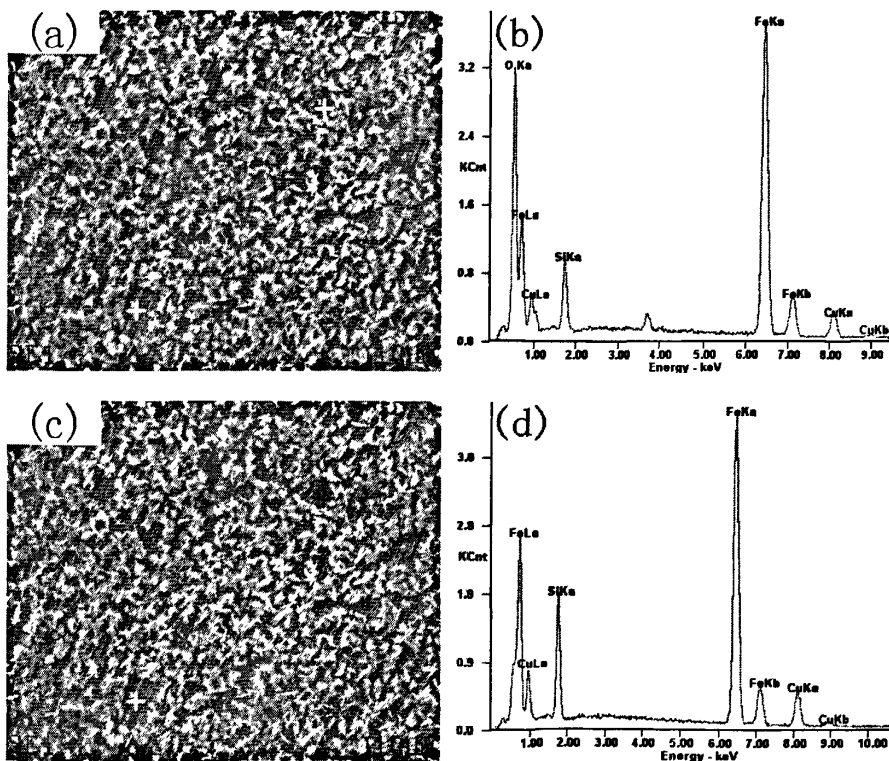


图 3.27 表面 EDS 图谱

从 EDS 能谱分析可以看出,图 3.27(b)为 1 区 EDS 图谱,从图中可以看出, O 的峰值很高,图 3.27(d)为 2 区 EDS 图谱,从图中可以看出, 2 区 Fe、Si 峰都很高,没有 O, Cu 的峰值较 1 区要高,接近基体成分,结果与前面 Fe<sub>3</sub>Si 在 0.6mol/l 的 NaOH 溶液中所选取的两个区域作出来的结果相近, Na 同样是从溶液中引入的。表面 EDS 数据列于表 3.10、表 3.11。

表 3.10 1 区表面 EDS 数据

Element	Wt%	At%
OK	24.63	52.10
SiK	4.91	5.92
FeK	60.59	36.72
CuK	9.87	5.26

表 3.11 2 区表面 EDS 数据

Element	Wt%	At%
SiK	11.71	21.26
FeK	71.25	65.07
CuK	17.04	13.68

从表 3.10、表 3.11 的 EDS 数据可以看出,1 区表面 O 含量达到了 52.1at%, Fe 元素的含量达到了 36.72at%, Si 只有 5.92at%, Cu 元素 5.26at%, 那么腐蚀产物会是 Fe 或 Si 的什么形态的氧化物呢? 而在 2 区则没有 O 元素的存在, Fe-Si 的原子比接近 3 : 1, Cu 的含量在 13.68at%, 接近材料基体的成分。

为分析 Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 NaOH 这种腐蚀介质中的吸氧腐蚀过程,收集腐蚀产物,对腐蚀产物进行物相分析,但由于这三种材料在 NaOH 溶液中的腐蚀过程发生的相对平缓,根据前面浸泡腐蚀形貌的结果来看,腐蚀速率较小,腐蚀产物层比较薄,一薄层的腐蚀产物附着在材料的表面,腐蚀产物的量很少,难以采集,Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 材料表面的腐蚀产物很少,因此选择将 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 0.6mol/l 的 NaOH 溶液中常温 25℃ 长时间浸泡,让腐蚀产物在材料表面不断的附着,将累积了一定量腐蚀产物的 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 材料表面作 XRD 分析,检测物相,分析腐蚀过程中发生的反应,在长时间的浸泡腐蚀过程中,材料表面由金属光泽变为棕黄色,腐蚀前后 PH 值有较明显的变化,PH 值的变化是在浸泡腐蚀第 10 天以后开始的,PH 值由最开始的 12 变为 9。Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 NaOH 溶液长时间浸泡腐蚀后材料表面的 XRD 图谱如下图所示。

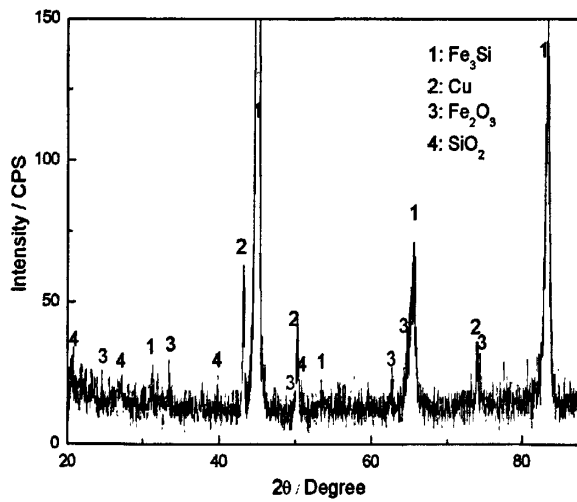
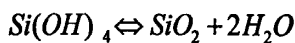
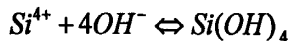
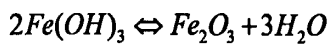
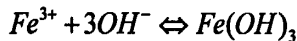
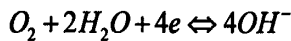
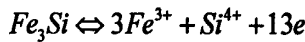


图 3.28 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 NaOH 溶液腐蚀产物的 XRD 图谱

从图 3.28 可以看出，XRD 的结果与基体 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 相似，材料表面覆盖的腐蚀产物膜比较薄，但峰值已经明显降低，除了 Fe<sub>3</sub>Si、Cu 以外，衍射结果还显示出 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>，PH 值的变化说明在反应过程中 OH<sup>-</sup> 离子被大量的消耗，据此，Fe<sub>3</sub>Si-Cu 在 NaOH 溶液中的腐蚀过程由于 Cu 的加入，在材料表面形成了 Fe<sub>3</sub>Si 和 Cu 的微观腐蚀原电池，Cu 为阴极，Fe<sub>3</sub>Si 为阳极被腐蚀，腐蚀过程如下：



从浸泡腐蚀后表面形貌来看，Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 差异不大，都呈棕黄色，是同一个机理，只是 Cu 的加入使 Cu 与 Fe<sub>3</sub>Si 形成了一个腐蚀微电池，加速了 Fe<sub>3</sub>Si 的溶解，浸泡腐蚀速率也很好的解释了这一点，下面我们通过电化学腐蚀来进一步说明这三种材料在不同摩尔浓度 NaOH 溶液中的腐蚀过程。比较三种材料在不同摩尔浓度 NaOH 溶液中的腐蚀速率不难发现，Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 的腐蚀速率相当，而 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 的腐蚀速率要大一些，这一点依然可以从材料的组织以及 Cu 的分散上来解释。

### 3.3.2.2 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 基金属间化合物在 NaOH 溶液中的电化学腐蚀

Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在不同摩尔浓度 NaOH 溶液中的塔菲尔曲线如下图所示，从图中可以看出，材料在不同摩尔浓度 NaOH 溶液中的腐蚀过程都出现了钝化，有明显的钝化平台，宽泛的钝化区域。

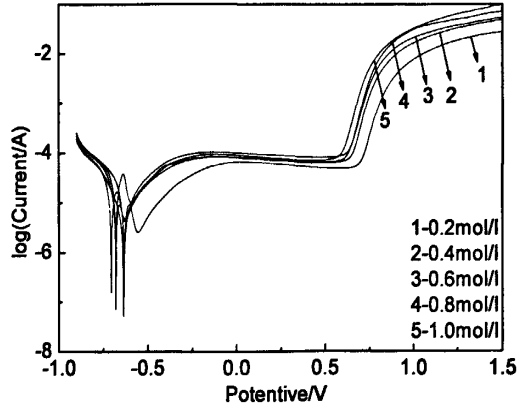


图 3.29 Fe<sub>3</sub>Si 在不同摩尔浓度 NaOH 溶液中极化曲线

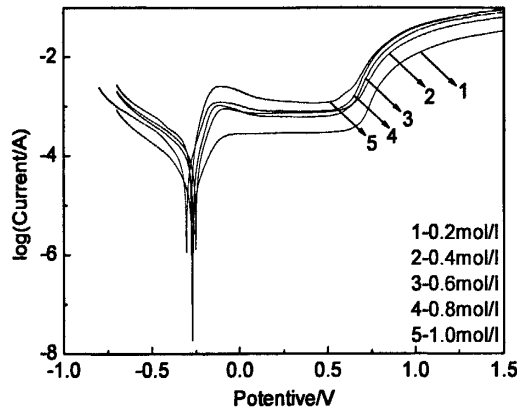


图 3.30 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在不同摩尔浓度 NaOH 溶液中的极化曲线

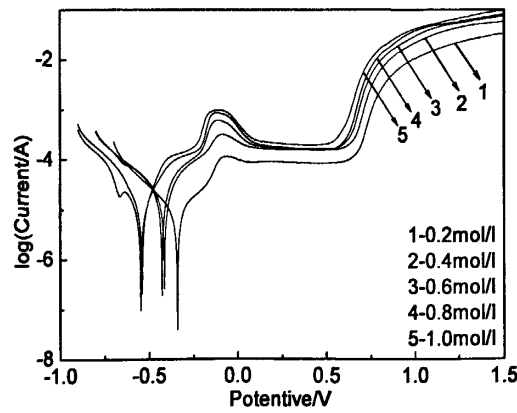


图 3.31 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在不同摩尔浓度 NaOH 溶液中的极化曲线

从上图可以看出, Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 各自的自腐蚀电位都比较接近, 只

有 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 的自腐蚀电位有一定的差别, 在-0.4V 左右进材料进入阳极腐蚀过程, 在进入阳极区后, 几种材料都发生了钝化, 进入钝化区, 钝化区域宽泛, 在 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在钝化区域内还出现了一个电流随着电压的增加而快速增加的过程, 但是很快电流又恢复正常, 在经过了一段较长时间的钝化区后, 钝化膜被击穿, 几种材料的击穿电位集中在 0.7V 左右, 很快又发生了二次钝化, 电流再一次趋于平稳, 只是此时维钝电流明显增大。Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 和 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 NaOH 溶液中的极化曲线特征值如下表 3.12 所示。

表 3.12 三种材料在 NaOH 溶液中的极化曲线特征值

	molarity	E <sub>cor</sub> /V	Cossion current I/A	Passivation potential/V	Critical passivation current lgI/A	Maintaining passivity current lgI/A
Fe <sub>3</sub> Si	0.2	-0.634	3.136e-005	-0.603	-5.027	-4.307
	0.4	-0.681	4.881e-005	-0.640	-4.410	-4.197
	0.6	-0.680	2.192e-005	-0.660	-5.034	-4.086
	0.8	-0.707	4.334e-005	-0.676	-4.773	-4.177
	1.0	-0.637	8.209e-006	-0.395	-4.245	-4.150
Fe <sub>3</sub> Si-5%Cu	0.2	-0.272	2.290e-005	-0.062	-3.578	-3.545
	0.4	-0.252	9.879e-005	-0.078	-3.051	-3.136
	0.6	-0.268	8.676e-005	-0.112	2.982	-3.220
	0.8	-0.306	6.867e-005	-0.106	-2.914	-3.109
	1.0	-0.278	2.295e-004	-0.105	-2.589	-2.938
Fe <sub>3</sub> Si-10%Cu	0.2	-0.341	1.581e-005	-0.060	-4.342	-4.077
	0.4	-0.414	2.466e-005	-0.084	-3.502	-3.812
	0.6	-0.428	2.693e-005	-0.110	-3.219	-3.794
	0.8	-0.548	1.872e-005	-0.113	-3.069	-3.807
	1.0	-0.541	1.042e-005	-0.101	-3.014	-3.713

从表 3.12 中看出, Cu 的加入对材料的自腐蚀电位和自腐蚀电流都产生的较大的影响, Cu 的加入很大程度地提高了材料的自腐蚀电位, 自腐蚀电位 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 最正, Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 次之, Fe<sub>3</sub>Si 的自腐蚀电位最负; 对于自腐蚀电流, Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 最小, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 和 Fe<sub>3</sub>Si 相差不大。Fe<sub>3</sub>Si 在 NaOH 溶液中腐蚀的自腐蚀电位和致钝电位相差很小, 一进入阳极极化区材料便很快的钝化, 但即便是这样, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 和 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 的自腐蚀电流和维钝电流都要比 Fe<sub>3</sub>Si 低。



3.3.3 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 金属间化合物在 NaCl 溶液中的腐蚀3.3.3.1 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 金属间化合物 NaCl 溶液的浸泡腐蚀

Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 NaCl 溶液中的腐蚀过程不同于其在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaOH 溶液中的腐蚀，材料在 NaCl 溶液中的腐蚀为一种活化腐蚀，腐蚀前后溶液中的 PH 值无变化，切割成长方形的材料接触到烧杯底部，再加上在 NaCl 这样一种含 Cl<sup>-</sup> 离子的溶液条件下，缝隙腐蚀成为材料腐蚀过程中起主导的因素，并在材料中间部分出现了明显的腐蚀界线，蚀线以下，表面腐蚀严重，蚀线以上，表面腐蚀较轻。图 3.32 为 Fe<sub>3</sub>Si 在 NaCl 溶液中的腐蚀形貌。

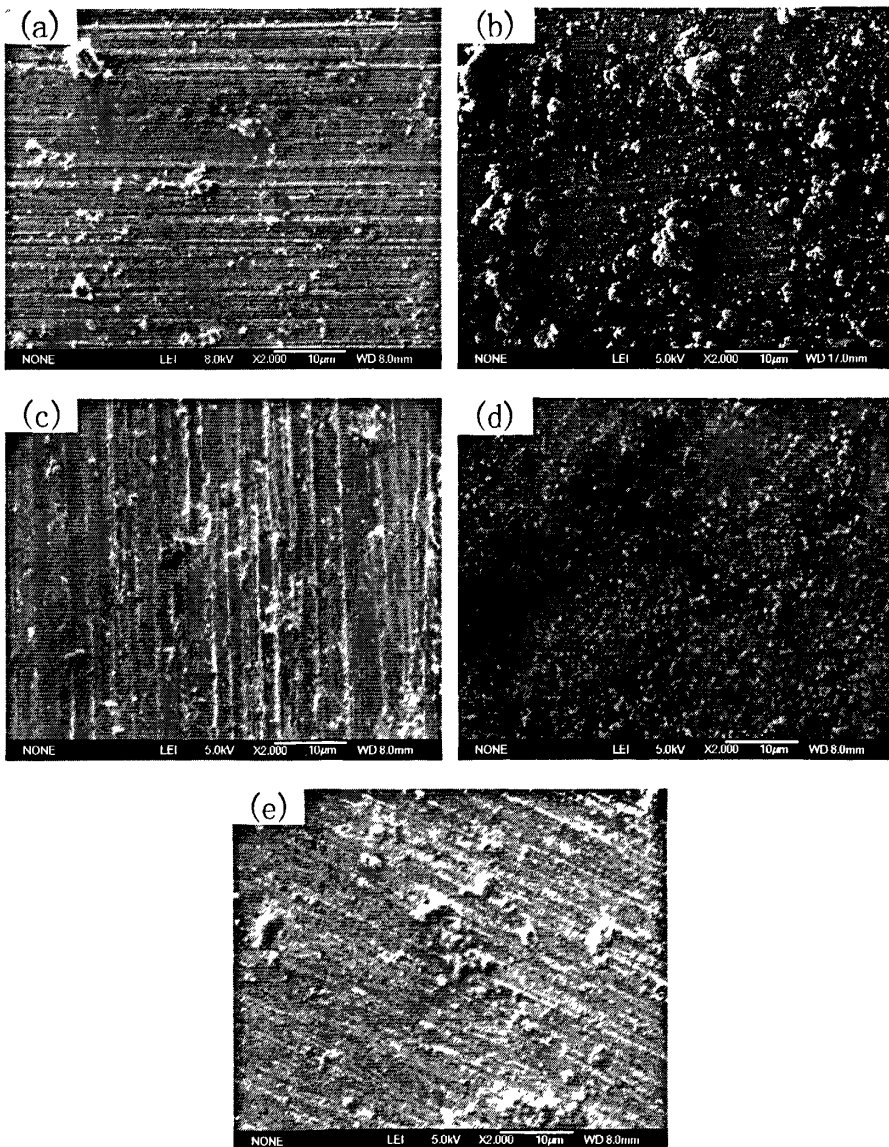


图 3.32 Fe<sub>3</sub>Si 在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中的腐蚀形貌

(a)0.2mol/l, (b)0.4mol/l, (c)0.6mol/l, (d)0.8mol/l, (e)1.0mol/l

腐蚀初期，材料表面逐渐变成黄褐色，但腐蚀产物并不完全聚集在材料表

面，而是由材料表面向溶液中扩散，并且很容易剥落，腐蚀产物悬浮于溶液中，颗粒不溶于 NaCl 溶液，形成棕黄色的悬浊液；从 SEM 表面形貌可以看出，材料表面生成了大量的腐蚀产物，腐蚀过程由于腐蚀产物的附着也是一种增重过程。Fe<sub>3</sub>Si 在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中的浸泡腐蚀速率如下图 3.33 所示。

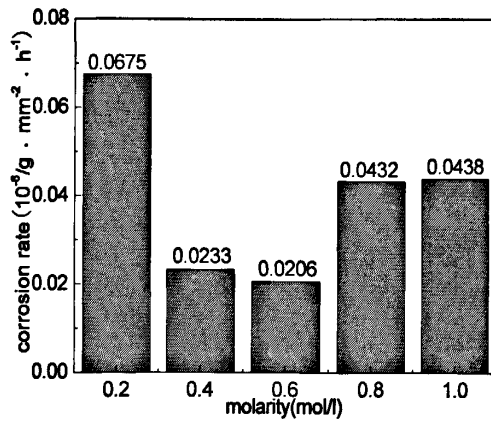


图 3.33 Fe<sub>3</sub>Si 在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中的腐蚀速率

从图 3.33 可以看出，Fe<sub>3</sub>Si 在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中的腐蚀速率成一个  $a < 0$  的抛物线，在 0.6mol/l 中腐蚀速率最大( $0.1245 \times 10^{-6}/g \cdot mm^{-2} \cdot h^{-1}$ )，在 1.0mol/l 的 NaCl 溶液中腐蚀速率最小( $0.04035 \times 10^{-6}/g \cdot mm^{-2} \cdot h^{-1}$ )。

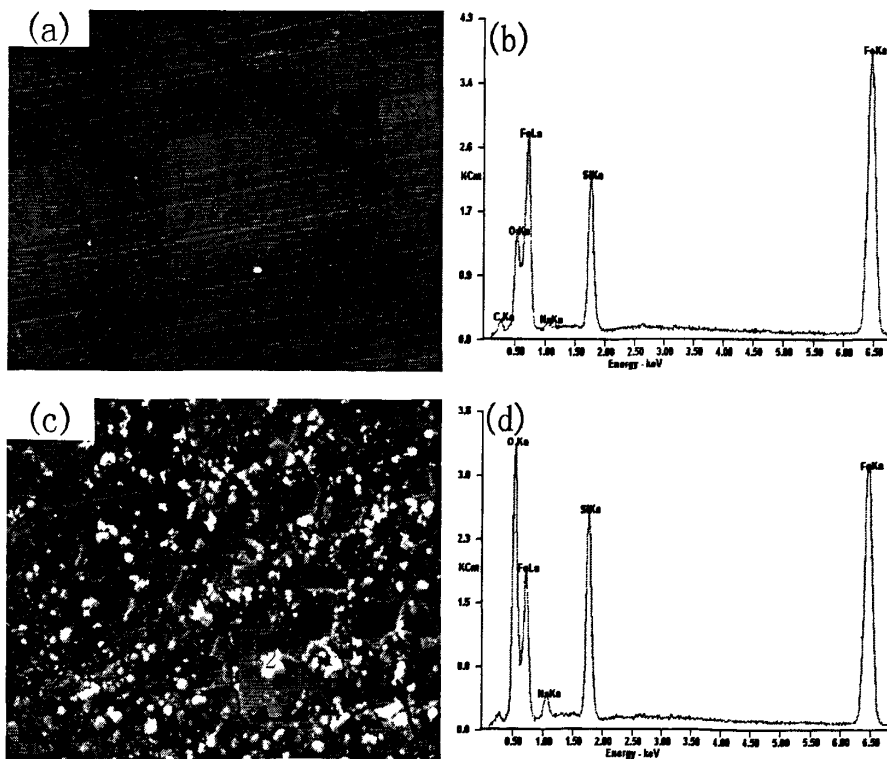


图 3.34 表面 EDS 图谱

同一材料在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中的腐蚀过程差异不大, 因此选取经 0.6mol/l 的 NaCl 溶液腐蚀过的 Fe<sub>3</sub>Si 材料表面进行 EDS 成分分析。由于腐蚀过后材料表面的差异, 蚀线以上区域和蚀线以下区域表面形貌的不同, 分别选取两个区域对材料表面进行 EDS 能谱分析, 1 区为蚀线以上腐蚀程度轻的区域, 其 EDS 图谱如下图 3.34(a)、3.34(b)所示; 2 区为蚀线以下腐蚀程度严重的区域。其 EDS 图谱如下图 3.34(c)、3.34(d)所示。

由图 3.34(a)、3.34(b)可以看出, 1 区材料表面上没有其它的杂质, 能谱分析显示 Fe 和 Si 的含量多, Na 是由于腐蚀溶液中引入, 接近基体成分; 从图 3.34(c)、图 3.34(d)可以看出, 2 区材料表面明显有一些附着物, 并且有成片剥落的倾向, 同时能谱分析成分也发生了变化, 明显与 1 区不同, O 元素的含量大幅度的增加, Fe 的含量有所下降, Si 元素的变化不是很明显。表面 EDS 数据列于表 3.13 和表 3.14。

表 3.13 1 区表面 EDS 数据

Element	Wt%	At%
CK	07.29	20.71
OK	10.42	22.23
NaK	00.96	01.43
SiK	09.90	12.03
FeK	71.43	43.61

表 3.14 2 区表面 EDS 数据

Element	Wt%	At%
OK	21.65	44.28
NaK	03.36	04.78
SiK	12.11	14.11
FeK	62.88	36.83

从表 3.13、表 3.14 可以看出, 1 区表面 Si 元素的含量为 12.03at%, O 元素含量为 22.23at%, Fe 元素的含量为 43.61at%; 2 区表面 O 元素的含量大幅提高, 达到 44.28at%, 腐蚀产物为 Fe 或 Si 的氧化物, Si 的含量也有小幅的提升(14.11at%), 而 Fe 元素的含量相应减少(36.83at%), 被表面生成的腐蚀产物遮盖。

图 3.35 为 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中腐蚀的 SEM 形貌。

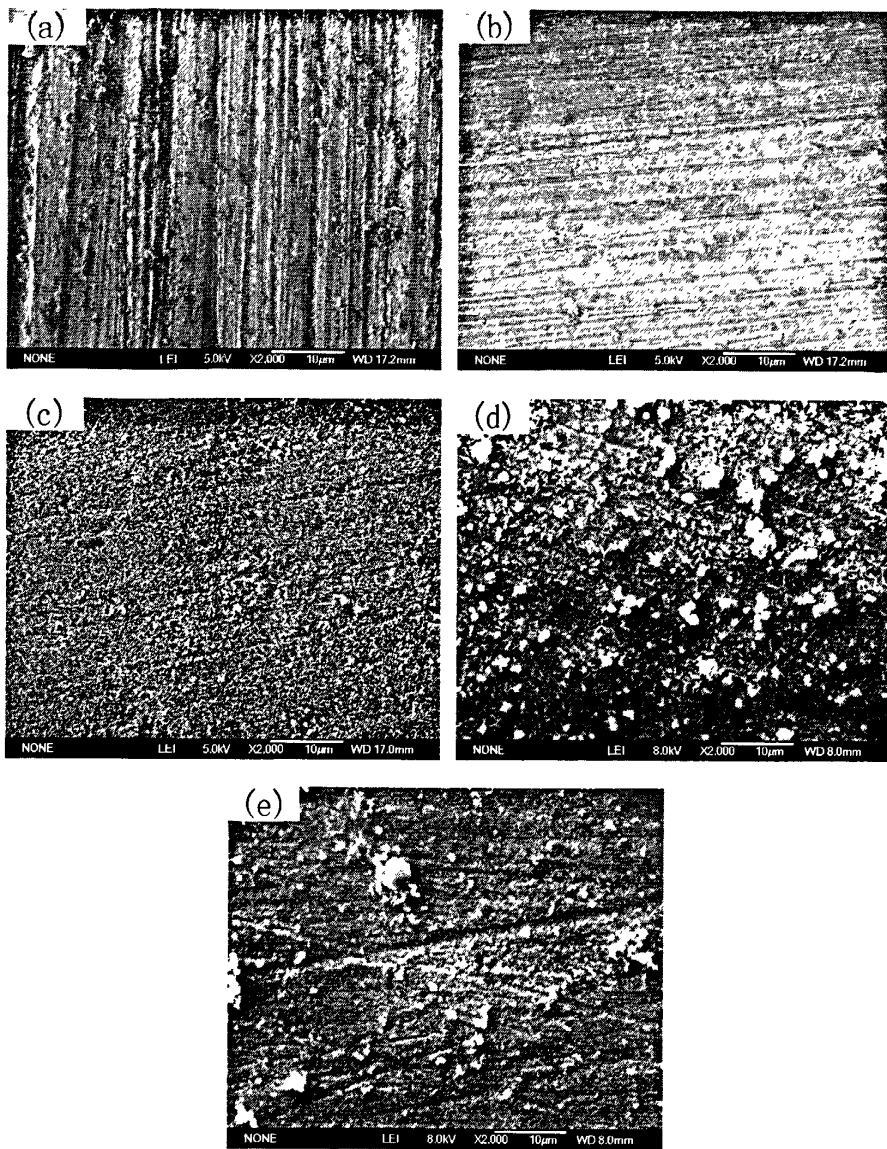


图 3.35 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中的腐蚀形貌

(a)0.2mol/l, (b)0.4mol/l, (c)0.6mol/l, (d)0.8mol/l, (e)1.0mol/l

从图 3.35 可以看出, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在 NaCl 溶液的活化腐蚀过程中, 材料表面没有过多的腐蚀产物, 大都分散于溶液中。

其浸泡腐蚀速率如下图 3.36 所示。从图 3.36 可以看出, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中的腐蚀速率除在 0.2mol/lNaCl 溶液中差别不大, 腐蚀速率在  $0.2\sim 0.3(\times 10^{-6}/\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$  之间。

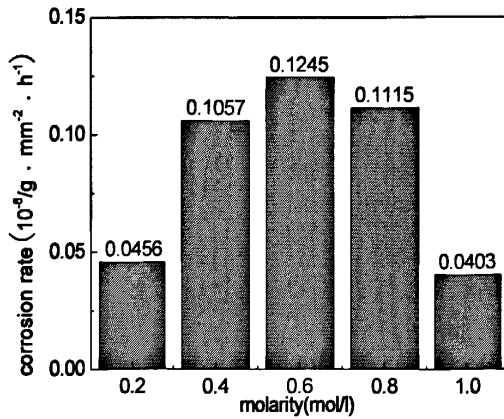


图 3.36 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中的腐蚀速率

结合 Fe<sub>3</sub>Si 在 NaCl 溶液中的腐蚀过程，选取经 0.6mol/l 的 NaCl 溶液腐蚀过的 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 材料表面进行 EDS 能谱分析，根据腐蚀形貌的特点，取两个区域进行分析，1 区为蚀线以上区域，2 区为蚀线以下区域，其结果如下图 3.37 所示。

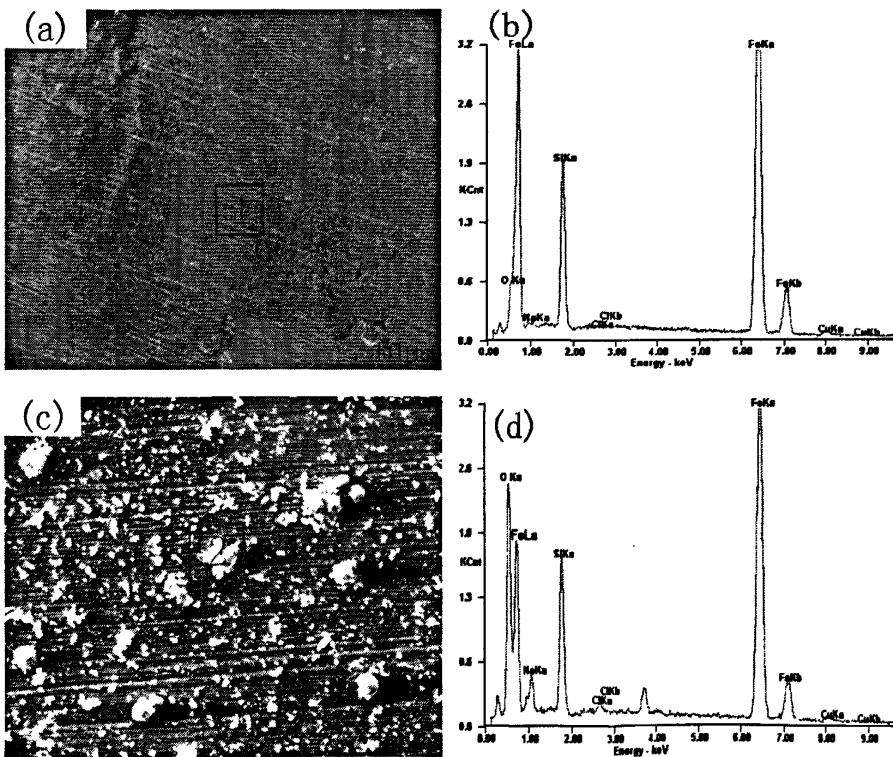


图 3.37 表面 EDS 图谱

从图 3.37(a)、图 3.37(b)可以看出，1 区成分以 Fe 元素和 Si 元素居多，O 元素和 Na 元素的含量很少，并且出现了极少量的 Cl 元素，这是由溶液中引入的，成分比较接近基体成分；2 区 Fe 和 Si 都有一定的降低，Cl 元素的出现同

样是由于 NaCl 腐蚀溶液中引入，O 元素的含量有大幅度的增加，材料表面生成的氧化物极可能是 Fe 或 Si 的氧化物。其表面 EDS 数据如下表 3.15、表 3.16 所示。

表 3.15 1 区表面 EDS 数据

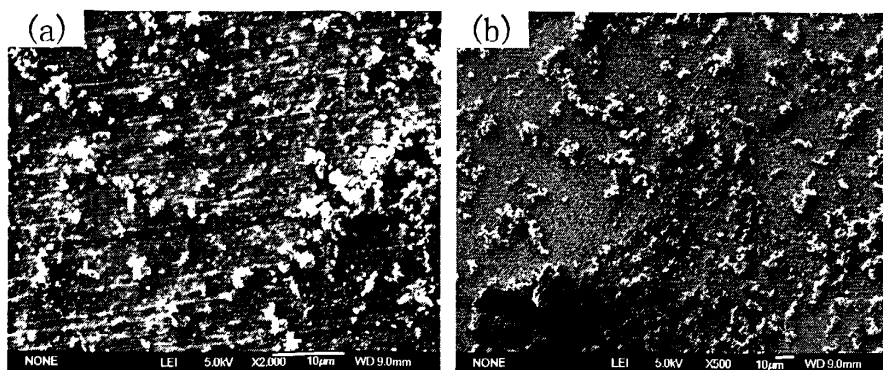
Element	Wt%	At%
OK	04.22	12.09
NaK	00.85	01.70
SiK	10.53	17.17
ClK	00.16	00.20
FeK	81.86	67.13
CuK	02.38	01.72

表 3.16 2 区表面 EDS 数据

Element	Wt%	At%
OK	16.44	36.76
NaK	04.56	07.10
SiK	08.70	11.08
ClK	00.52	00.53
FeK	67.65	43.34
CuK	02.12	01.20

表 3.15 和表 3.16 数据显示，1 区的 Fe 元素含量达到了 67.13at%，O 元素含量为 12.09at%，Si 含量为 17.17at%，Cu 含量为 01.72at%；2 区的 Fe 元素含量减少，只有 43.34at%，O 元素含量增加为 36.76at%，Si 含量略有降低，11.08at%，Cu 含量没有大的变化，为 01.20at%。1 区的成分接近  $Fe_3Si-5\%Cu$  基体的成分。

图 3.38 为  $Fe_3Si-10\%Cu$  在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中的 SEM 形貌。



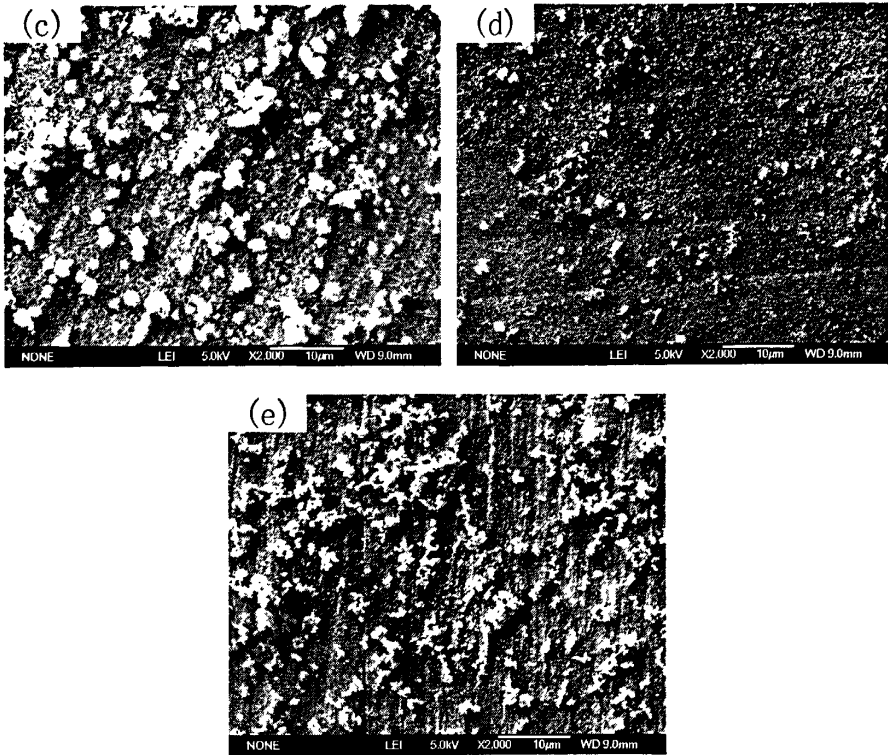


图 3.38 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中的腐蚀形貌  
(a)0.2mol/l, (b)0.4mol/l, (c)0.6mol/l, (d)0.8mol/l, (e)1.0mol/l

从图 3.38 可以看出, Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中的腐蚀程度严重, 腐蚀产物成片的聚集在材料表面。其浸泡腐蚀速率如下图 3.39 所示。

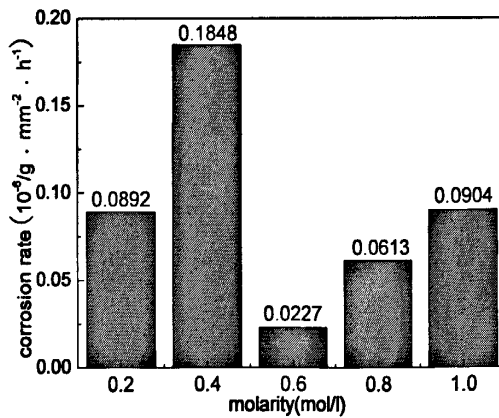


图 3.39 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中的腐蚀速率

从图 3.39 可以看出, Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在低浓度的 NaCl 溶液中的腐蚀速率大, 在 0.6mol/l 的 NaCl 溶液中出现一个低谷, 随后又随着浓度的增加腐蚀速率也增加。选取经 0.6mol/l 的 NaCl 溶液浸泡过的 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 表面进行 EDS 能谱分析, 其结果如下图 3.40 所示。

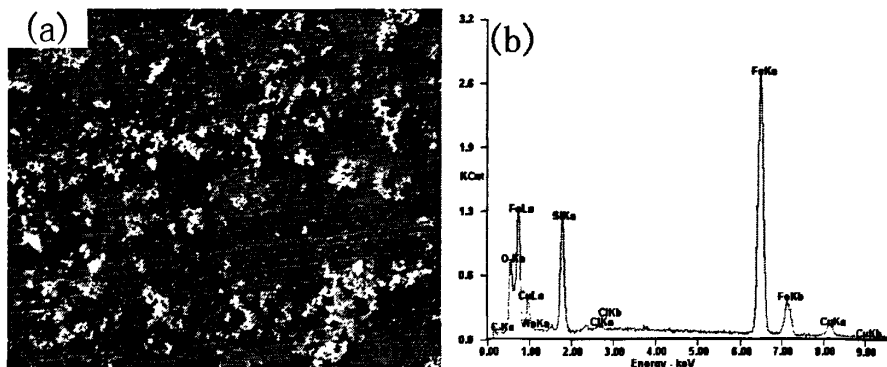


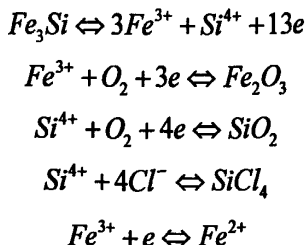
图 3.40 表面 EDS 图谱

从图 3.40 表面 EDS 图谱可以看出，Fe 元素的含量多，Cu 和 O 的含量相对低一些，在 NaCl 溶液的活化腐蚀过程中，表面 EDS 数据如表 3.17 所示。

表 3.17 表面 EDS 数据

Element	Wt%	At%
CK	04.59	14.56
OK	08.21	19.58
NaK	01.27	02.10
SiK	08.17	11.09
ClK	00.43	00.46
FeK	70.11	47.87
CuK	07.23	04.34

为进一步分析材料在 NaCl 溶液中的腐蚀过程，将 Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 和 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 0.6mol/l 的 NaCl 溶液中常温 25℃ 长时间浸泡收集更多的腐蚀产物，检测物相，分析腐蚀机理，腐蚀前后溶液的 PH 值没有变化，观察发现 Fe<sub>3</sub>Si 和 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 NaCl 中生成大量的腐蚀产物，溶液逐渐变为棕黄色，而 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 从表面只有少量的浅黄色的物质生成，溶液颜色没有太大的变化，将 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 经 0.6mol/l 的 NaCl 溶液腐蚀后表面的腐蚀产物较多，将腐蚀产物收集，作了一个微量成分分析，图 3.41 为 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 NaCl 溶液中的腐蚀产物的 XRD 图谱，XRD 结果显示出 SiCl<sub>4</sub>、FeCl<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub>，据此分析材料在 NaCl 溶液中发生的反应为 Fe 和 Si 的腐蚀过程：





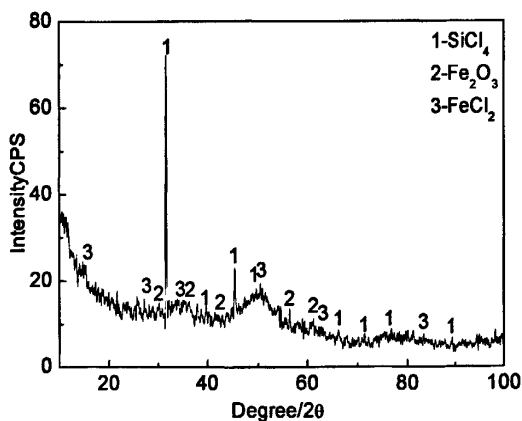
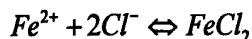


图 3.41 腐蚀产物 XRD 图谱

Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 NaCl 溶液中的腐蚀过程是一种活化过程，Cu 的加入更是加速了这种腐蚀，在材料表面形成了一个 Fe<sub>3</sub>Si 和 Cu 的微观腐蚀原电池，Cu 作为阴极不发生腐蚀，而 Fe<sub>3</sub>Si 作为阳极不断的被腐蚀，从 XRD 结果中可以看出，Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 0.6mol/l 的 NaCl 溶液中的腐蚀产物并没有 Cu 的腐蚀产物，Fe 和 Si 都不同程度地被腐蚀，生成 FeCl<sub>2</sub>、SiCl<sub>4</sub> 等。

比较三种材料在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中的浸泡腐蚀过程，材料在 NaCl 溶液中的腐蚀为一种活化腐蚀，腐蚀过程优先发生在材料与烧杯底部接触的缝隙处，形成一种缝隙腐蚀控制的活化腐蚀过程。腐蚀速率只是定性的说明了材料的腐蚀过程为腐蚀产物附着在材料表面的一种增重过程。

### 3.3.3.2 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 金属间化合物在 NaCl 溶液中的电化学腐蚀

Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 NaCl 溶液中的极化曲线如下图所示。

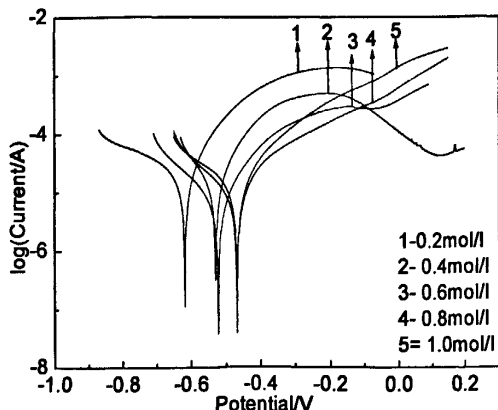


图 3.42 Fe<sub>3</sub>Si 在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中的极化曲线

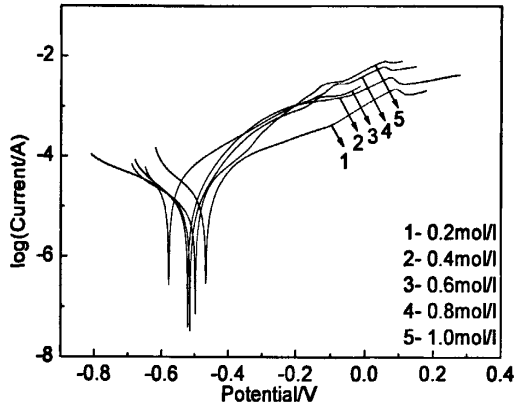


图 3.43 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中的极化曲线

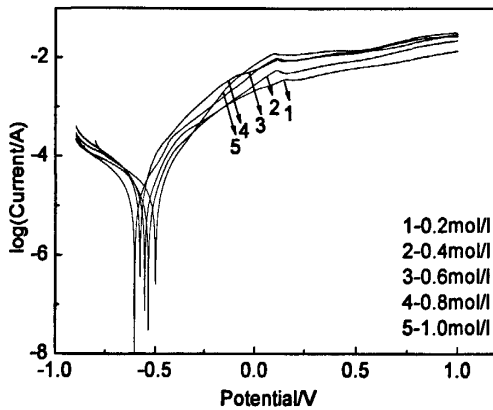


图 3.44 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中的极化曲线

从上图 3.42、图 3.43、图 3.44 可以看出，几种材料在 NaCl 溶液中的腐蚀都是一个活化过程，在腐蚀过程中没有出现钝化，随着电压的持续增加，电流也不断的增加，材料的自腐蚀电位集中在 0.5V 附近，其极化曲线特征值列于表 3.18。

因材料在 NaCl 溶液中的腐蚀过程是一种活化腐蚀，因此用自腐蚀电位和自腐蚀电流来说明材料在 NaCl 溶液中腐蚀性能的优劣。从表 3.18 可以看出，Cu 的加入对 Fe<sub>3</sub>Si 自腐蚀电位和自腐蚀电位和自腐蚀电流的影响并不是很明显，当 Cu 含量为 5wt%时，自腐蚀电位在 0.2mol/l、0.4mol/l 时略有提高，自腐蚀电流降低，在高浓度时，自腐蚀电位降低，自腐蚀电流升高；当 Cu 含量为 10wt%时，自腐蚀电位较 Fe<sub>3</sub>Si 略有降低，而自腐蚀电流升高，腐蚀性能变差；低浓度时 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 有较好的耐腐蚀性能，而高浓度时 Fe<sub>3</sub>Si 在 NaCl 溶液里的腐蚀性能较好。

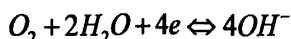
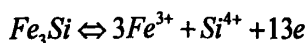
表 3.18 三种材料在不同摩尔浓度 NaCl 溶液中的极化曲线特征值

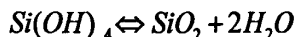
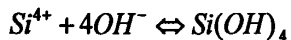
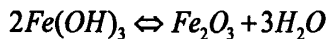
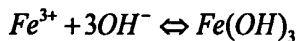
	molarity	Ecoor/V	Cossion current I/A
Fe <sub>3</sub> Si	0.2	-0.618	2.476e-005
	0.4	-0.531	1.553e-005
	0.6	-0.522	8.585e-006
	0.8	-0.469	1.342e-005
	1.0	-0.469	1.726e-005
Fe <sub>3</sub> Si-5%Cu	0.2	-0.467	2.046e-005
	0.4	-0.521	1.087e-005
	0.6	-0.514	1.005e-005
	0.8	-0.579	1.020e-005
	1.0	-0.498	1.660e-005
Fe <sub>3</sub> Si-10%Cu	0.2	-0.535	1.314e-005
	0.4	-0.554	1.691e-005
	0.6	-0.577	3.223e-005
	0.8	-0.604	2.037e-005
	1.0	-0.500	2.295e-005

### 3.4 本章小结

1. Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液的浸泡腐蚀过程比较剧烈，腐蚀过程中不断有的气泡从试样表面冒出，腐蚀前后溶液的 PH 值变化不大。Fe<sub>3</sub>Si 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀过程大致为 Fe 的溶解和 Si 与氧气反应在材料表面生成一层致密的 SiO<sub>2</sub> 膜；Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 和 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中发生的腐蚀过程相近，是 Fe<sub>3</sub>Si 的溶解过程，但由于 Cu 的加入在材料表面形成了一个微观腐蚀原电池，导致了 Fe 的加速溶解，材料表面除了 SiO<sub>2</sub> 外，还有很多没有被腐蚀的 Cu 以及 Fe 的氧化物，但腐蚀 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 的腐蚀速率要小；从极化曲线来看，Cu 的加入提高了材料的自腐蚀电位，自腐蚀电流当 Cu 含量为 5wt% 时最小。

2. Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 NaOH 溶液中的浸泡腐蚀过程平缓，腐蚀过后材料表面出现了一层棕黄色的附着物，溶液 PH 值的变化出现在长期浸泡腐蚀的第 10 天以后开始发生变化，通过分析得出，三种材料在 NaOH 溶液中的腐蚀过程大致相同，有 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 等腐蚀产物生成：





三种材料在不同摩尔浓度 NaOH 溶液中电化学腐蚀过程有明显的致钝电位、钝化平台、宽泛的钝化区域。Cu 的加入同样也提高了材料的自腐蚀电位，对自腐蚀电流的影响并不明显。

3.  $Fe_3Si$ 、 $Fe_3Si-5\%Cu$ 、 $Fe_3Si-10\%Cu$  在 NaCl 溶液中的浸泡腐蚀过程与在前两种溶液中的过程不同，在腐蚀初期材料表面便出现了很多的黄褐色的附着物，随着浸泡腐蚀时间的加长，腐蚀产物越来越多，逐渐从材料周围向溶液中扩散，腐蚀前后溶液的 PH 值变化不大，腐蚀过程中有  $SiCl_4$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SiO_2$  等物质生成。从电化学腐蚀结果看，Cu 的加入对  $Fe_3Si$  自腐蚀电位和自腐蚀电流的影响并不是很明显，当 Cu 含量为 5wt% 时，自腐蚀电位在 0.2mol/l、0.4mol/l 时略有提高，自腐蚀电流降低，在高浓度时，自腐蚀电位降低，自腐蚀电流升高；当 Cu 含量为 10wt% 时，自腐蚀电位较  $Fe_3Si$  略有降低，而自腐蚀电流升高，腐蚀性能变差；低浓度时  $Fe_3Si-5\%Cu$  有较好的耐腐蚀性能，而高浓度时  $Fe_3Si$  在 NaCl 溶液里的腐蚀性能较好。

## 结论

1. 以原子比为 3 : 1 的 Fe 和 Si 在所给条件下经球磨可使大部分 Si 原子固溶于 Fe 的晶格中形成 Fe(Si) 固溶体。将 Fe(Si) 固溶体粉末与混合了 Cu 粉(5wt%、10wt%)的 Fe(Si)-Cu 粉末在 1000±30℃、20MPa 下通过热压烧结制备了 Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 和 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 复合材料;机械合金化结合热压烧结制备了均匀的 Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu, 当 Cu 含量为 5wt% 时的 Fe<sub>3</sub>Si-Cu 分散均匀。

2. Cu 的加入降低了材料的硬度, 抗压强度和抗弯强度略有降低, 然而从断口形貌来看, Cu 的加入使得 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 和 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在断裂时出现了一些韧性断裂的特征, 有利于材料脆性的改善。

3. Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液的浸泡腐蚀过程比较剧烈, 腐蚀过程中不断有气泡从试样表面冒出, 腐蚀前后溶液的 PH 值变化不大。Fe<sub>3</sub>Si 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀过程主要是 Si 与氧气反应在材料表面生成一层致密的 SiO<sub>2</sub> 膜, 通过肉眼观察便可见材料表面生成一层白色的膜, 不易脱落; Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 和 Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中发生的腐蚀过程接近, 同样也是 Fe<sub>3</sub>Si 的溶解过程, 但 Cu 的加入在材料表面形成了 Cu 与 Fe<sub>3</sub>Si 的微观腐蚀原电池, 材料表面除了 SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等, 还有大量的 Cu。从极化曲线来看, Cu 的加入提高了材料的自腐蚀电位, 并且 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 的自腐蚀电流也很低, 其浸泡腐蚀速率也小, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中具有良好的耐腐蚀性。

4. Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 NaOH 溶液中的浸泡腐蚀过程平缓, 腐蚀过后材料表面出现了一层棕黄色的附着物, 溶液 PH 值的变化出现在浸泡第 10 天以后, 通过分析得出, 三种材料在 NaOH 溶液中的腐蚀产物有 SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等, 从极化曲线来看, 有明显的致钝电位、钝化平台、宽泛的钝化区域, Cu 的加入极大地提高了材料的自腐蚀电位, 对自腐蚀电流的影响并不明显。

5. Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu、Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 在 NaCl 溶液中的腐蚀过程为一种活化腐蚀, 腐蚀初期材料表面便出现了很多黄褐色的附着物, 随着浸泡腐蚀时间的加长, 腐蚀产物增多, 逐渐从材料周围向溶液中扩散, 腐蚀前后溶液的 PH 值变化不大, 腐蚀过程中有 SiCl<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 等物质生成。从电化学腐蚀结果看, Cu 的加入对 Fe<sub>3</sub>Si 自腐蚀电位和自腐蚀电位的影响并不是很明显, Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 的自腐蚀电位在 0.2mol/l、0.4mol/l 时略有提高, 自腐蚀电流降低, 在高浓度时, 自腐蚀电位降低, 自腐蚀电流升高; Fe<sub>3</sub>Si-10%Cu 的自腐蚀电位较 Fe<sub>3</sub>Si 略有降低, 而自腐蚀电流升高, 腐蚀性能变差; 低浓度时 Fe<sub>3</sub>Si-5%Cu 有较好的耐腐蚀性能, 而高浓度时 Fe<sub>3</sub>Si 在 NaCl 溶液里的腐蚀性能较好。

## 参考文献

- [1] 孙康宁,尹衍升,李爱民等. 金属间化合物/陶瓷基复合材料[M]. 北京: 机械工业出版社. 2003, 1.
- [2] 范润华,边秀房,尹衍升.  $\text{Fe}_3\text{Al}$  金属间化合物研究[J]. 山东科学, 1997. 10(1): 6-7.
- [3] 钟太彬,林均品,陈国良.  $\text{Fe}_3\text{Si}$  基合金的制备及应用研究进展[J]. 功能材料. 1999. 30(4): 337.
- [4] Dahn J R, Zheng T, Xue J S, et al. *Sciences*, 1995, 270: 590.
- [5] Ohuku T, Lwako shi Y, Sawai K. *J Electrochem Soc*, 1993, 140: 2490.
- [6] Dahn J R, Sleigh A K, Shi H, et al. *Electrochem Acta*, 1993, 38(9): 1179.
- [7] 林栋梁. 高温有序金属间化合物研究的新进展[J]. 上海交通大学学报, 2000, 14: 1-5.
- [8] C. T. Liu, J. Stringer, J. N. Mundy, et al. *Order intermetallic alloys: an assessment*.
- [9] 徐强,张幸红,韩杰才等. 先进结构高温材料的研究现状和展望[J]. 固体火箭技术. 2002, 25: 51-55.
- [10] J. J. Petrovic, A. K. Vasudevan. *Key developments in high temperature structural silicides. Mater. Sci. Eng. A*. 1999, 261: 1-5.
- [11] 张德尧. 硅化物高温结构材料的主要进展[J]. 稀有金属快报, 2001, 3: 17-18.
- [12] 马勤,阎秉均. 金属硅化物的应用与发展[J]. 稀有金属材料与工程, 1999, 28(1): 10-13.
- [13] 叶恒强,郭建亭. 高性能金属间化合物结构材料的关键基础性问题[J]. 中国科学基金, 2000, 2: 117-121.
- [14] 宁江天,易丹青. 机械合金化制备  $\text{Fe}_3\text{Si}$  金属间化合物的研究[J]. 湖南有色金属. 2000, 16(6): 21-23.
- [15] 张永刚,韩雅芳,陈国良等, 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001, 2-8, 300-304.
- [16] M. H. Yoo, S. L. SASS, C. L. Fu, et al. *Deformation and fracture of intermetallics*[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1993, 41(4): 987-1002.
- [17] C. T. Liu. *Recent advances in ordered intermetallics*[J]. *Materials chemistry and physics*, 1995, 42(2): 77-86.

- [18] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer. *Structural Applications of Intermetallic Compounds*[M]. New York: John Wiley&Sons, 2000, 221.
- [19] O. Schneeweiss, N. Pizuhová. Fe<sub>3</sub>Si surface coating on SiFe steel[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, 215(216): 115-117.
- [20] M. Cherigui, H. I. Feraoun, N. E. Feninehe, et al. Structure of amorphous iron-based coatings processed by HVOF and APS thermally spraying[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 85: 113-119.
- [21] M. Cherigui, H. I. Feraoun, N. E. Feninehe, et al. Microstructure and magnetic properties of Fe-Si-based coatings produced by HVOF thermal spraying process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 427: 281-190.
- [22] J. Porcayo-Calderón, E. Brito-Figueroa, J. G. González-Rodríguez. Oxidation behaviour of Fe-Si thermal spray coatings[J]. *Materials Letters*, 1999, 38: 45-53.
- [23] Mzex, Karen, Van Rossum. *Properties of Metal Silicides*[M]. the first edition. London: INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, 1995, 5.
- [24] H. Meco, R. E. Napolitano. Liquidus and solidus boundaries in the vicinity of order-disorder transitions in the Fe-Si system[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 52: 221-226.
- [25] S. Matsumura, Y. Tannaka, Y. Koga, et al. Concurrent order ordering and phase separation in the vicinity of the metastable critical point of order-disorder transition in Fe-Si alloys[J]. *Materials Science and Engineering*. 2001, A312: 284-292.
- [26] S. K. Ehlers, M. G. Mendiratta. Tensile behaviour of two DO<sub>3</sub>-ordered alloy: Fe<sub>3</sub>Si and Fe-20at%Al-5at%Si[J]. *Journal of Materials Science*, 1984, 19: 2003-2210.
- [27] Wong-Yong Kim. et al. Flow behavior and microstructures of large-grained Fe<sub>3</sub>Si during high temperature deformation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 347: 219-227.
- [28] Won-Yong Kim, Shuji Hanada. Tensile elongation of off-stoichiometric Fe<sub>3</sub>Si single crystals at high temperatures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 299: 208-212.
- [29] J. H. Peng, L. C. Chen. Effect of test environment on fracture behavior of Fe<sub>3</sub>Si base alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 16(2): 104-109.
- [30] U. Kettner, H. Rehfeld. A comparison of the plastic behaviour of Fe<sub>3</sub>Si and Fe<sub>3</sub>Si in the temperature range of 300-973K[J]. *Intermetallics*, 1999, 7:

405-414.

- [31] Pavel Lejcek, Siegfried Hofmann, et al. Chemical aspects of brittle fracture: grain boundary segregation[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1997, 234-236: 283-286.
- [32] G. L. Chen, J. H. Peng, et al. Surface reaction of polycrystalline Fe<sub>3</sub>Si alloys with oxygen and water vapor[J]. *Intermetallics*, 1998, 6: 315-322.
- [33] 潘丽梅, 金吉男, 林均品等. 硼元素对 Fe-6.5%(质量分数)Si 合金力学性能影响的试验研究[J]. *功能材料*, 2004, 35(6): 683-685.
- [34] 林均品, 钟太彬, 林志等. Fe<sub>3</sub>Si 基合金板材的制备技术[J]. *北京科技大学学报*, 2001, 23(5): 442-444.
- [35] Hiroshi Usuba, Keisuke Yamamoto, et al. Phase constitution and microstructure of the Fe-Si-Cr-Ti system[J], *Intermetallics*, 2006, 14: 505-507.
- [36] J. Waliszewski, et al. Magnetic moment distribution in Fe<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>Si alloys[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1994, 132(1-3): 349-358.
- [37] 杨王钥, 盛丽珍等. 代位原子在 Fe<sub>3</sub>Al 亚点阵中的点位与合金的塑性[J]. *材料研究学报*, 1996, 10(4): 351-356.
- [38] M. Pugaczowa-Michalska, et al. Electronic structure and magnetism of Fe<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>Si alloys[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, 256(1-3): 46-53.
- [39] Anna Go, Maria Pugaczowa-Michalska, et al. An influence of the local environment on local magnetic moments and hyperfine fields in Fe<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>Si[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2004, 272-276: e217-e219.
- [40] CHEN Yong-chong, ZHANG Yong-gang, et al. Diffusion mechanisms in the Fe<sub>3</sub>Si alloys[J]. *CHINESE JOURNAL OF ATOMIC AND MOLECULAR PHYSICS*, 2003, 20(2): 143-148.
- [41] E. Rabki, B. Straumal, et al. The influence of an ordering transition on the interdiffusion in Fe-Si alloys[J]. *Acta. metall. mater*, 1995, 43(8): 3075-3083.
- [42] H. Mehrer, M. Eggersmann, et al. Diffusion in intermetallic phases of the Fe-Al and Fe-Si systems[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1997, 239-240: 889-898.
- [43] I. V. Belova, G. E. Murch, TRACER DIFFUSION IN ALLOYS WITH THE DO<sub>3</sub> STRUCTURE: APPLICATION TO Fe<sub>3</sub>Si AND Cu<sub>3</sub>Sn[J]. *Phys. s. Chem Soilds*, 1998, 59(1): 1-6.
- [44] Yu.I.Ustinovshchikov, I.V.Sapegina. Ordering of Fe-Si Phases [J]. *Inorganic*



- Materials, 2005, 41(1)24-31. Translated from Neorganicheskie Materialy, 2005, 41(1): 28-35.
- [45] Yu. I. Ustinovshchikov, I. V. Sapegina. Morphology of ordering Fe-Si alloys[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 1007-1016.
- [46] 王焕荣, 滕新营等. Fe-Si 合金相图 a2 相的结构及其电子理论分析[J]. 中国有色金属学报, 11(S2): 253-256.
- [47] 牛长胜, 王艳丽, 林均品. Fe<sub>3</sub>Si 基合金的动态再结晶机制[J]. 材料热处理学报, 2003, 24(1): 28-32.
- [48] 牛长胜, 王艳丽, 林均品等. Fe<sub>3</sub>Si 基合金不同热处理工艺的软化机制[J]. 轧钢, 2004. 21(4): 17-20.
- [49] W. M. Tang, Z. X. Zheng, H. F. Ding, et al. A study of the solid state reaction between silicon carbide and iron [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 74: 258-264.
- [50] W. M. Tang. Z. X. Zheng, H. F. Ding, et al. Control of the interface reaction between silicon carbide and iron [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80: 360-365.
- [51] Br. Petretis, A. Amulevicius, M. Balciuniece, A. Daugvila. The investigation of Fe-Si alloys synthesized by laser irradiation[J]. Thin Solid Films, 1997, 293: 29-33.
- [52] 徐如人, 庞文琴. 无机合成与制备化学[M], 北京: 高等教育出版社. 2003, 257.
- [53] F. J. Pérez, M. P. Hierro, M. C. Carpintero, et al. Silicon/silicon oxide coating on AISI 304 stainless steel by CVD in FBR: analysis of silicides and adherence of coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 160: 87.
- [54] M. Rebhan, M. Rohwerder, M. Stratmann. CVD of silicon and silicides on iron[J]. Applied Surface Science, 1999, 140: 99-105.
- [55] Qingyi Lu, Junqing Hu, Kaibin Tang, et al Benzene-thermal co-reduction reaction for nanocrystalline intermetallics Fe<sub>3</sub>Si and Ni<sub>3</sub>Al[J]. Solid State Ionics, 1999, 124: 318-319.
- [56] K. Tatemoto, Y. Ono, R. O. Suzuki. Silicide coating on refractory metals in molten salt[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2005, 66: 526-529.
- [57] 何业东, 齐慧滨. 材料腐蚀与防护概论[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005. 4-5.
- [58] 张宝宏, 丛文博, 杨萍. 金属电化学腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社

社, 2005. 13-15.

- [59] 王宝军, 王文俊, 林均品.  $\text{Fe}_3\text{Si}$  和 316 不锈钢在工业锌液中的腐蚀机制[J]. 鞍钢技术, 2006: 15-19.
- [60] 贾建刚, 吕晋军, 马勤.  $\text{Fe}_3\text{Si}$  金属间化合物在干摩擦及水润滑条件下的摩擦学性能研究[J]. 2008, 28(4): 299-303.
- [61] Keisuke Yamamoto, Yoshisato Kimura. Phase constitution and microstructure of the Fe-Si-Cr ternary ferritic alloys[J]. Scripta Materialia, 2004, 50: 977-981.



## 致谢

本论文是在指导老师季根顺和贾建刚老师的悉心指导下完成的。两位老师渊博的学识、严谨的治学态度、开阔的视野使我受益匪浅，对我在三年的研究生生涯中给予的指导，对我在今后的工作以及人生道路上都将影响深远。在此对老师的辛勤培养和无私奉献表示衷心的感谢，并致以崇高的敬意。

感谢兰州理工大学材料科学与工程学院为我提供了良好的学习与科研环境；感谢实验室的各位老师给予的关照与帮助。

感谢陈辉博士师兄，感谢谭威、赵黎明、侯俊燕、南峰等在实验期间提供的热心帮助；并感谢所有在实验过程给予我帮助的各位同学。

最后特别感谢我的家人在求学期间给予的支持与鼓励，使我在兰州理工大学顺利求学至今。

感谢参加论文评审和答辩的各位老师。

窦萍

二〇一一年四月十五日于兰州



## 附录 A 攻读学位期间发表的学术论文

1. 季根顺, 窦萍, 贾建刚, 安亮, 马勤. Cu 的加入对  $\text{Fe}_3\text{Si}$  在 NaCl 溶液中的腐蚀行为的影响. 中国材料科技与设备. 2011. 3.
2. 贾建刚, 窦萍, 季根顺, 郭铁明, 安亮, 马勤. 热压烧结  $\text{Fe}_3\text{Si-Cu}$  复合材料在 NaOH 溶液中的腐蚀行为. 材料热处理学报. 2010. 11 (审核).

