

材料在四氧化二氮中的腐蚀研究

李忠林

罗秉和

(北京市建筑材料科学研究所)(北京理工大学)

摘 要: N_2O_4 在航空及核反应等方面具有独特的用途。在使用 N_2O_4 的过程中,了解试验材料在 N_2O_4 中的耐蚀性是一项必要的工作。本文综述了材料在 N_2O_4 中腐蚀的研究方法、实验结果、影响因素及腐蚀机理等。

主题词: 材料试验, 氧化氮, 腐蚀, 研究

A REVIEW OF INVESTIGATION ON THE CORROSION OF MATERIALS IN NITROGEN TETROXIDE

Li Zhonlin

(Beijing Institute of Construction Material)

Luo Binghe

(Beijing Institute of Technology)

Abstract: N_2O_4 has a special usage in aeronautical propulsion and nuclear reaction. It is necessary to test corrosion of materials in N_2O_4 when it is used. Research methods, test results, effective factors and corrosive mechanism were reviewed in the paper.

Keywords: Material test, Nitrogen oxide, Corrosion, Research

1 前 言

N_2O_4 是一种较常用的氧化剂,作为液体推进剂的一种组元,广泛应用于空间运载火箭、导弹、鱼雷、姿态控制、反作用控制及轨道控制等方面^[1],在核反应器中常用作载热剂。在生产或使用过程中,都必须考虑到材料在 N_2O_4 中的耐蚀性问题。由于 N_2O_4 与 NO_2 处于一种动态平衡,并且极易吸收水份生成 HNO_3 、 HNO_2 、 NO 、 N_2O_3 等,所以 N_2O_4 体系实际

上是一个混合体系。尽管军用 N_2O_4 要求的含水量很低,但其中还是有约0.1%左右的游离水及化合水存在。

N_2O_4 的蒸汽压大,极易挥发,刺激性、毒性及腐蚀性都较强,这就给腐蚀研究工作带来了一定困难。最早从事材料在 N_2O_4 中的腐蚀性研究,是Alley C W^[2]等人于本世纪60年代初开始的。他们使用的材料有:不锈钢(304L、PH 15-7Mo)、碳钢(ASTM A-285, C级)、铝(合金5086-H34)、钛(75A和6Al4V)、焊接铝(合金5086),还有一些塑料及特种橡胶。后来,美国出于航空需要,又进行了长达十年之久的浸泡实验^[3,4]。苏联在这方面的研究比美国晚,但发展得快。从70年代到现在发表的论文居世界之首,我国则刚刚开始,有些实际问题还有待研究。

2 研究方法

进行腐蚀性研究,要根据实验条件及研究目的的不同而采取不同的方法^[5]。本文综述的方法分为浸泡方法和检测腐蚀程度的方法。

2.1 浸泡方法

同一种材料在相同的腐蚀介质中,不同的浸泡方法会得到不同的结果。总体来说有三种:液相浸泡、气相浸泡、气-液相浸泡。

2.1.1 液相浸泡

一般实验中,大多是液相浸泡^[2]。就是把试验材料进行加工以后,直接浸泡在 N_2O_4 中,然后把浸泡容器密封起来。

2.1.2 气相浸泡

盛装 N_2O_4 的容器,不仅与液相部分接触,也与气相部分接触。不同相的接触,容器或贮罐内壁受到不同的腐蚀,从表1可看出这一结论。

表1 金属在不同水份的四氧化二氮中的腐蚀率^[1]

N_2O_4 水份 (重量%)	LF ₃		45号碳钢		1Cr18Ni13Ti	
	腐 蚀 速 率		腐 蚀 速 率		腐 蚀 速 率	
	气 相	液 相	气 相	液 相	气 相	液 相
0.16	0.000417	0.000417	0.00230	0.00158	0.000282	0.000282
0.25	0.000417	0.000417	0.00201	0.00115	0.000282	0.000423
0.41	0.00292	0.00792	0.0118	0.0332	0.000423	0.000423
0.59	0.00834	0.0133	0.0135	0.152	0.000705	0.000987
1.06	0.0433	0.247	0.0149	0.343	0.00113	0.00141

注:实验条件为50℃, 14天。

尽管腐蚀速率单位不明确,但可看出他们的相对大小。大多数情况下,气相和液相中的腐蚀速率还是有差别的。

2.1.3 气-液相浸泡

既然 N_2O_4 体系有气相和液相,那么就有气-液相分界面。贮箱材料在气液相分界面处受到

的腐蚀与液相或气相中受到的腐蚀可能不一样^[4]。所以有人实验时,把样品一半浸入液相,一半浸入气相,研究气-液分界面处材料的腐蚀情况。

上述三种浸泡方法中,都涉及到浸泡容器问题。有人采用硼硅酸盐玻璃容器^[4],也有人用聚四氟乙烯做衬里的金属容器^[2]。不管采用什么浸泡容器,首要条件是要稳定,不影响实验结果,其次要价格便宜、容易密封等。

2.2 检验材料腐蚀的方法

试件在浸泡过程中或浸泡以后,要对试件进行一系列的检测,确定材料在 N_2O_4 中的腐蚀程度。检测手段有许多种,本文把检验方法分为定性检验与定量检验两大类。

2.2.1 定性检验法

定性检验法就是把样品浸泡以后,从试件外表上的变化(有时也根据浸泡液外观上的变化)来估计腐蚀过程及腐蚀程度。红棕色的 N_2O_4 在试件浸泡过程中有可能变成墨绿色,通过这一变化就可判断出材料有可能受得严重腐蚀^[4]。定性检验最简单的方法是用眼或放大镜观察样品表面受腐蚀程度。(如是否有膜生成;膜的分布及厚度;是否有裂纹、锈斑、小孔、沉淀等)。如果要更清楚地展现表面腐蚀情况,可用金相显微分析法^[6,7]。不过,金相显微分析的样品要经过打磨、抛光等工序处理,比较费时,而且显示的表面也非常微小,不能反映整个表面的状态。

定性检验比较直观、快速,对理论研究能提供一定的信息,但没有定量数据,作为选材或工程设计的依据有一定局限性。

2.2.2 定量检验法

定量检验是腐蚀研究的重要方法。它可以直接检测试件的变化,也可以测定浸泡液的变化来间接推断试件的变化,但大多情况下,还是直接检测试件作为定量方法。

2.2.2.1 重量检测法

通过样品浸泡前后的重量变化来衡量腐蚀程度,这是最常用的方法^[2~4]。它的最大优点是准确性高,其它方法得出的结论是否可靠,常常与重量法得出的结论相比较来确定。此外,仪器设备和操作都很简单,费用也很低,但对腐蚀过程或机理不能提供信息。

2.2.2.2 厚度检测法

对于比重相差较大的金属,最好通过样品浸泡前后厚度的变化来表征其腐蚀程度^[8]。如果样品的腐蚀程度很小,厚度变化测不出来,常把重量变化换算为厚度变化。

2.2.2.3 电化学检测法

电化学法包括电位-时间法、极化曲线法等。电位-时间法就是测量试件在浸泡过程中电极电位随时间的变化情况,然后作图,便可研究腐蚀过程。极化曲线法一般采用恒电位极化曲线法,即通过测定不同电流密度下的电位值得到极化曲线,然后由塔菲尔(Tafel)直线外推法求出金属的腐蚀速率^[8]。但 N_2O_4 是非电解质,不导电,用电化学法很难行得通。有人在 N_2O_4 中加入一定量的水形成高浓度的 HNO_3 ,再用电化学法研究^[9]。在 HNO_3 - N_2O_4 体

系中,电极之间的内阻很小。阴极反应为: $NO_2^+ + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}N_2O_4$, 溶液中同时存在下列平

衡: $2HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$, $N_2O_4 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-$, 拉曼光谱证明了这一点^[10]。

电化学法的最大优点是快速,其次是为机理研究提供一定的信息。但有许多缺点,一是

试件处理和仪器安装较复杂；二是得到的结果一般只有相对意义，不宜单独作为评价金属是否耐蚀的绝对标准；三是对不导电的非金属材料无能为力；最后一点是，对 N_2O_4 体系来说，加入水以后便改变了它的性质，腐蚀机理和结果都可能发生变化。所以说电化学法有很大的局限性。

2.2.2.4 表面分析法

表面分析是近代才发展起来的。这种分析方法很多，有低能离子散射谱、X 光电子能谱、俄歇电子能谱、二次离子质谱等^[11]。用于腐蚀表面研究的大多是俄歇电子能谱及 X 光电子能谱 (XPS)^[4, 10]。XPS 法是一种非破坏性的方法，能在不太高的真空度下进行分析，定性和半定量地提供腐蚀表面的组成、膜厚度等信息。

表面分析法能为理论研究提供可靠的依据。但表面分析仪价格昂贵，不很普及，分析费用也高。

除了以上的定量检测方法以外，通过样品在浸泡前后物理机械性能（如强度极限、延伸率、硬度等）的变化来考虑材料的耐蚀性，这也是一种常用的定量方法。一般的研究者，并不把定性检查与定量测定截然分开，而是把二者结合起来^[4]。

3 实验结果

到目前为止，材料在 N_2O_4 中的浸泡结果比较丰富。金属材料，除了镍以外^[4]，其余大部分不锈钢、碳钢、铝及其合金、钛及其合金等都能与 N_2O_4 很好地相容，材料级别为一级或 A 级。但在棕红色的 N_2O_4 中，有些合金（如 Ti6Al4V）会产生应力腐蚀破裂^[12]。非金属材料，除了聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、F-46 等以外，大部塑料及几乎所有的橡胶，都强烈地受 N_2O_4 的腐蚀，级别为 4 级^[1]。从表 2 可看出，所实验的材料基本上不受腐蚀，微小的腐蚀可忽略不计。

表 2 N_2O_4 腐蚀后的分析结果^[3]

样品标号	实验时间 (d)	材 料	结 构	评 述	重量变化 (mg)
0002	1580	347CRES	金 属 块	发亮，坑点是实验前的	+0.3
0014	1323	6061-T6Al	金 属 块	灰白，无光泽，无孔蚀	-1.3
0052	1580	6 Al 4 VTi	金 属 块	有斑点，灰色物生成，无孔蚀	+0.5

4 影响因素

N_2O_4 中的杂质会影响对材料的腐蚀作用，外界因素（如温度、压力等）也有影响。

4.1 水份的影响

从表 1 可看出，水份增加，腐蚀速率增大，从表 3 也可得出这一结论。

4.2 NO 的影响

Ti6Al4V 在棕红色 N_2O_4 中会产生应力腐蚀，通入一定量的 NO 后便能消除应力腐蚀^[12]。但 NO 是否对所有材料都能起缓蚀作用，还有待研究。

表3 304L不锈钢起始和稳定状态的腐蚀率^[2]

项 目 \ 温 度	46℃				74℃			
	0.5	1.0	2.0	3.0	0.5	1.0	2.0	3.0
N ₂ O ₄ 中含水量 (wt.%)	0.5	1.0	2.0	3.0	0.5	1.0	2.0	3.0
起始腐蚀率 (μm/a)	2.794	15.24	35.5	44.72	101.6	81.28	116.84	116.84
稳定腐蚀率 (μm/a)	3.81	5.08	8.89	10.16	7.62	10.16	15.24	27.94

4.3 氯的影响

不仅四氧化二氮中含有氯,就是其它介质中含有氯,对材料都有不利影响。氯的存在一般会引起点腐蚀,所以航空用的N₂O₄必须控制含氯量。分析N₂O₄时通常包括NOCl的含量测定^[3,4](氯在N₂O₄中以NOCl形式存在)。

4.4 温度的影响

一般情况下,温度升高,腐蚀速率增大,但对有些金属没有影响,或者影响不大。从表4可看出这一现象。

表4 金属在含水为40%的N₂O₄中的腐蚀率 (μm/a)^[2]

温度 ℃ \ 材 料	碳 钢	铝	304L	PH 15-7Mo	Ti(75A)	Ti6Al4V
-9	1.016	1.778	0.254	0.254	—	—
21	0.762	0.381	0.508	0.00	0.254	0.00
49	25.246	8.890	0.508	0.00	—	—
74	28.448	43.106	0.508	0.00	0.00	0.00

注:在封口的玻璃管中浸泡27天。

4.5 接触时间的影响

一般而言,材料与N₂O₄接触得越久,腐蚀得越严重。但有些金属在N₂O₄产生了钝化,腐蚀率并不随时间的延长而增加。文献〔2〕总结了浸泡时间、含水量和温度对碳钢及铝的腐蚀率影响,得出两个经验公式:

$$x_{c.s.} = 25.4(1.2749x_1^2 - 31.01x_1x_2 - 119.8x_1x_3 + 41.42x_2x_3 + 0.2703)$$

$$x_{a.l.} = 25.4(1.7017x_1^2 - 50.8057x_1x_2 - 140.883x_1x_3 + 287.786x_2^2 + 17.280x_3^2 - 1.94310)$$

$x_{c.s.}$ ——碳钢的腐蚀率, μm/a

$x_{a.l.}$ ——铝的腐蚀率, μm/a

x_1 ——浸泡时间, d

x_2 ——含水量, wt%

x_3 ——温度, ℃

从这两个公式可看出,各种因素的影响是复杂的。除了以上的影响因素以外,也还有其它一些因素的影响。

参 考 文 献

〔1〕 国防科委后勤部材料部编。液体推进剂, 1979, 8

(下转第69页)

表6 含EM503和含CaCO₃的两种麦撒推进剂比较^①

配方编号	配 方 特 点	平台麦撒压强范围 (MPa)	r_p (mm/s)	n_p	r_m (mm/s)	n_m
EM-91-51	EM503-2 含铝	4.90—9.66	7.90	0.05	7.16	-0.29
EM-91-52	EM503-1 含铝	4.90—9.66	7.22	0.15	6.57	-0.29
SC4-5A ^②	CaCO ₃ 无铝	1.96—3.92	3.75	0.17	3.19	-0.37
S04-5	CaCO ₃ 含铝	2.94—6.86	3.98	0.11	3.51	-0.22

①表中 r_p 取平台区最高点燃速, r_m 取麦撒区最低点燃速

②表中含CaCO₃推进剂数据由表5中数据计算得到

4 结 论

含EM503的PU复合固体推进剂在4.90~9.66MPa压强范围内产生平台、麦撒燃烧。其中,加EM503-1的推进剂 $r_p=7.22\text{mm/s}$, $n_p=0.15$, $r_m=6.57\text{mm/s}$, $n_m=-0.29$;加EM503-2的推进剂 $r_p=7.90\text{mm/s}$, $n_p=0.05$, $r_m=7.26\text{mm/s}$, $n_m=-0.29$ 。EM503的加入,对推进剂的能量性能和力学性能没有影响。

参 考 文 献

- [1] 李上文. 国外高压平台双基推进剂研制情况. 火炸药, 1981(5)
- [2] 平台推进剂译文集. 国防工业出版社, 1972
- [3] 徐温干等. 含负压强指数的复合固体推进剂的稳态燃烧机理. 宇航学报, 1983(3)
- [4] 殷金其等. 复合固体推进剂燃面上覆盖分数的确定. 固体火箭技术, 1988(4)

(上接第82页)

- [2] Alley C W, Harford A W and Scott H F Jr. PB171301, 1961
- [3] Toth L R, Cannon W A, Coulbert C D, et al. NASA-CR-149149, 1976
- [4] Moran C M and Bjorklund R A. NASA-CR-170346, 1982
- [5] 兰州化学工业公司化工机械研究所编. 腐蚀试验方法. 第5分册. 燃料化学工业出版社, 1974
- [6] King E J. AD-A068488, 1979
- [7] John Salvaggi, Kammerer H G, et al. AD-A008535, 1975
- [8] 蒋金勋, 张佩芬, 高满同. 金属腐蚀学
- [9] Brown C T. AD-A062475, 1978
- [10] Dove Norman Logan, Michael F A. AD-A104772, 1982
- [11] [美]赞德纳 A W 主编. 强俊, 胡兴中译. 表面分析方法. 国防工业出版社, 1984
- [12] 张承忠. 金属的腐蚀与保护. 冶金工业出版社, 1985