

C 和 W 双注入 H13 钢的抗腐蚀机制研究

张通和 吴瑜光 刘安东 张旭 王晓妍

(北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室,

北京师范大学低能核物理研究所, 北京辐射中心 北京 100875)

摘要 用多次扫描电位法研究了 C 和 W 双注入 H13 钢的抗腐蚀特性, 用扫描电子显微镜 (SEM) 对改性机理进行了分析, 还讨论了抗腐蚀增强机理。实验结果表明, 经过 30 周期腐蚀后, H13 钢表面出现了严重的腐蚀现象, 表面上的腐蚀坑形状和排列具有晶态特征。C 和 W 双注入 H13 钢经过 50 周期腐蚀后, 发现表面仅出现了很轻微的腐蚀现象。当注量较低时, 表面出现了小而浅的腐蚀坑, 腐蚀坑的形状和排列没有出现晶态特征, 说明抗腐蚀钝化层为非晶态结构, 这种结构具有良好的抗腐蚀特性; 当注量较大时, 经过长达 88 周期腐蚀后, 表面仍未出现腐蚀坑, 说明抗腐蚀特性得到了进一步的提高。

关键词 C 和 W 双注入, H13 钢, 抗腐蚀机制, 多次扫描电位

中图分类号 TN305.3

离子注入材料表面改性是一种很有发展前途的材料表面处理新技术, 已经在许多精密、关键和附加值高的工模具和零件的实际应用中得到了很大的发展, 改性效果十分明显。离子注入能改变金属表面的结构和成分, 使金属表面的抗腐蚀特性得到明显改变^[1,2]。金属蒸发真空弧 (MEVVA) 强流金属源离子注入, 被誉为新一代离子注入技术, 它对离子注入材料表面改性的研究与应用, 发挥了重要的作用^[3-7]。离子注入的种类、能量、注量以及束流密度等对不同钢的表面硬度、摩擦系数和耐磨性能有不同的影响^[4,5]。金属在水溶液中的腐蚀是最常见和最主要的腐蚀现象。由于腐蚀发生在金属表面, 人们可以利用离子注入技术来改变金属材料表面成分、结构和表面状态, 以期达到材料表面抗腐蚀的效果。由于 W 注入钢具有优良的抗磨损特性, 而 W+C 双注入则能使注入层特性有进一步的改善, 所以我们对 W+C 双注入样品中 W 和 C 原子浓度分布、新相的形成、结构和抗腐蚀特性进行了研究和分析^[5]。本文着重研究了 C 和 W 双注入对抗腐蚀特性的影响, 用扫描电子显微镜 (SEM) 分析了抗腐蚀机理。

1 实验条件和实验方法

样品选用 H13 钢方形薄片, 它的成分为: Fe: 91.65%—91.15%, C: 0.35%, Cr: 5.5%—6%,

Mo: 1.5%, V: 1.0%。

样品先用金相水砂纸磨光, 然后用 1 μ m 的研磨抛光膏抛光到镜面光。在真空中经过 1050 $^{\circ}$ C 退火 1h, 再在煤油中淬火, 然后又在真空中回火 1h, 使 H13 钢具有马氏体板条结构。注入前样品分别在丙酮和无水乙醇中超声清洗 5min, 用 MEVVA 注入机进行离子注入。C 注入能量为 40keV, 束流密度为 20 μ A/cm², 注量为 3 $\times 10^{17}$ —6 $\times 10^{17}$ /cm²; W 注入能量为 136keV, 束流密度为 50 μ A/cm², 注量为 3 $\times 10^{17}$ —8 $\times 10^{17}$ /cm²。样品制备条件和样品代号列于表 1。表 1 中 C+W 表示先注入 W 而后注入 C, W+C 则表示注入顺序相反。试样表面形态用日立 X650 型 SEM 观察。

抗腐蚀特性采用多次扫描电位法测量, 这种方法更适合于测量离子束金属表面腐蚀特性, 它是测试长期腐蚀行为的一种很好的方法。将样品封装于有机玻璃套管中, 套管直径为 8mm, 壁厚 0.1mm, 顶端有斜角开口。样品和有机玻璃管顶端之间垫有很薄的橡皮垫圈, 防止边缘出现缝隙。配制溶液均用 pH=7 的去离子水, 配制溶液的比例为: pH5.6 的醋酸-醋酸钠溶液添加 1mol/L CH₃COONa+0.1mol/L CH₃COOH 醋酸缓冲溶液。根据物质的量浓度计算得出: 每升配制液中含 CH₃COONa 82g, 冰醋酸为 5.7mL。

表 1 C、W 双注入条件

Table 1 C, W dual-implanted conditions

样品代号 Sample No.	注入离子 Ion	注入能量 Energy / keV	离子注量 Ion fluence / $\times 10^{17} \cdot \text{cm}^{-2}$	束流密度 Ion flux / $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
C3W3	C+W	40+136	3.0+3.0	20+50
C3W6	C+W	40+136	3.0+6.0	20+50
C6W3	C+W	40+136	6.0+3.0	20+50
C6W6	C+W	40+136	6.0+6.0	20+50
W6C8	W+C	136+40	6.0+8.0	50+50

2 实验结果和讨论

2.1 H13 钢腐蚀后表面形貌

为了比较注入样品的抗腐蚀特性,在图 1a 和图 1b 上给出了经过 30 次循环电位腐蚀后 H13 钢的表面形貌。图 1a 中间白色区为腐蚀区,从图上可以看出腐蚀区已经深陷,说明 H13 钢表面受到了严重腐蚀。图 1b 为图 1a 的放大像,由图 1b 可见, H13 钢腐蚀表面形貌具有晶态特性:腐蚀坑沿晶界分布,由于不同晶向腐蚀速率不同,结果腐蚀坑的形状出现三角形和矩形。

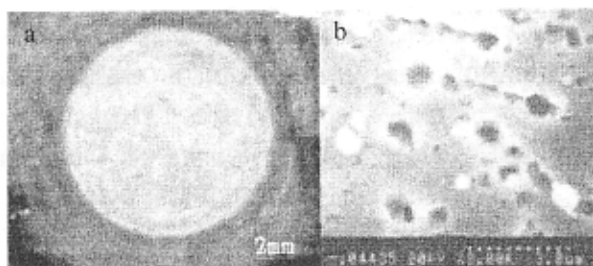


图 1 H13 钢腐蚀形貌

Fig.1 The corrosion morphology for H13 steel

2.2 C6W3 样品腐蚀后表面形貌

图 2 为样品 C6W3 腐蚀后的表面形貌,图 2a 右上方为未腐蚀的注入区,左下方为注入区的腐蚀

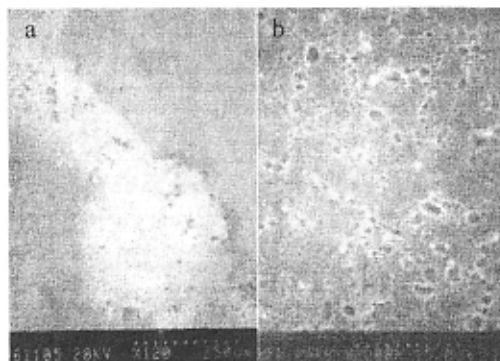


图 2 样品 C6W3 腐蚀后的表面形貌

Fig.2 The corrosion morphology for C6W3

区。从图 2a 可以看出,经过长达 50 次循环电位腐蚀后,腐蚀表面仅有轻微的腐蚀。在腐蚀区和未腐蚀区交界处出现了浅的腐蚀坑,其放大形貌照片如图 2b 所示。由图 2b 可见腐蚀坑很浅,腐蚀坑的形状和分布没有明显的晶态特性,腐蚀坑未被腐蚀透,说明这种样品具有良好的抗腐蚀特性,也充分说明抗腐蚀的钝化层没有晶态特性。

2.3 C3W6 样品腐蚀后表面形貌

大的 W 注量和小 C 注量的样品 C3W6 腐蚀 50 次后的表面形貌如图 3,图 3a 左上角为注入层的未腐蚀区,右下角为注入层的腐蚀区。与图 1a 相比可以看出,表面仅有轻微的腐蚀现象出现。图 3b 为图 3a 的放大图,从图 3b 可以看出,有较深的腐蚀坑形成,但是也未出现腐蚀坑被腐蚀透的现象。这也充分说明抗腐蚀特性好,钝化层没有晶态特性。

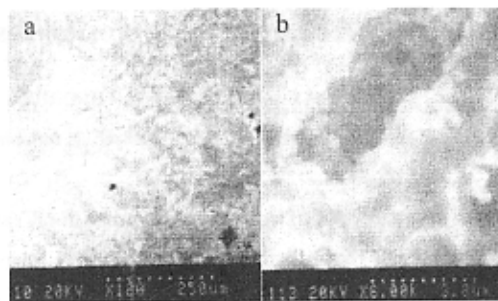


图 3 样品 C3W6 腐蚀后的表面形貌

Fig.3 The corrosion morphology for C3W6

2.4 C6W6 样品腐蚀后表面形貌

大的 W 注量和大的 C 注量的样品 C6W6 经过 88 个周期 (24 h) 腐蚀后的表面形貌见图 4。图 4a 左下角为注入层的未腐蚀区,右上角为注入层的腐蚀区,与图 1a 相比也仅有轻微的腐蚀现象出现。图 4b 为图 4a 的放大图,从图 4b 可以看出没有腐蚀坑出现,也更看不到钝化层的晶态特性。这说明增大注量可增强钝化层的抗腐蚀特性,以上三种样品中样品 C6W6 具有最好的抗腐蚀特性。

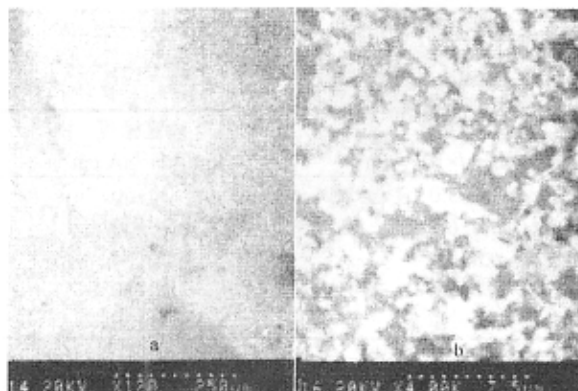


图 4 样品 C6W6 腐蚀后的表面形貌

Fig.4 The corrosion morphology for C6W6

从以上分析可以看出, 经过 C+W 双注入后表面形成了无序态的钝化层。文献[5]的结果表明, 注入的钨原子浓度可达到 10% (如 C3W6) 至 20% (W6C8), 钨含量分布呈拖长尾的高斯分布; 碳原子分布峰值则高达 40%, 远大于钨原子分布, 在表面形成了碳含量高达 70% 的薄层, 超饱和的 C 和 W 在注入层中形成了铁化钨和碳化钨纳米相的弥散结构, 包括钨的碳化物 WC 和 W_2C ; 中间相 Fe_2W ; 铁钨碳化物 Fe_6W_6C 和 FeW_3C ; 铁的碳化物 Fe_3C_3 、 Fe_3C 和 Fe_2C 等, 这即构成了无序态的抗腐蚀的钝化层。具有晶态特性的金属表面, 在不同的晶向上腐蚀速率相差很大, 因此腐蚀首先沿着腐蚀速率大的方向长驱直入的腐蚀, 因此具有无序态的抗腐蚀的钝化层则具有良好的抗腐蚀特性。

Mechanism of corrosion resistance for C+W dual implanted steel

ZHANG Tonghe WU Yuguang LIU Andong ZHANG Xu WANG Xiaoyan

(Key Laboratory of Radiation Beam and Material Engineering, Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract The properties of corrosion resistance for C and W dual-implanted H13 steel were studied using multi-sweep cyclic voltammetry. The corrosion morphologies were investigated by scanning electron microscopy (SEM). The results show that after corrosion for 30 voltage scanning-loops, serious corrosion morphology appears on the surface of H13 steel: dense corrosion pits are distributed on the surface. Both shape and distribution morphology of these pits indicate the crystal properties: some pits are triangle or rectangle, and the pits are located along grain boundaries. But after corrosion of the W and C dual implanted steel samples, surface corrosion pits are shallow and small. Shallow corrosion pits are dislocated random, their shape and distribution are not provided with crystal properties. When the fluence is increased and after corrosion for 88 voltage scanning-loops, the surface corrosion pits are still shallow and small, showing the corrosion resistance to be enhanced further. Finally the mechanism of corrosion resistance was discussed.

Key words Carbon and tungsten dual implantation, H13 steel, Corrosion resistance mechanism, Multi-sweep cyclic voltammetry

CLC TN305.3

3 结论

经过 30 周期腐蚀后, H13 钢表面出现了严重的腐蚀现象, 腐蚀表面上的腐蚀坑形状和排列具有晶态特征。C 和 W 双注入 H13 钢经过 50 周期腐蚀后, 发现表面仅出现了很轻微的腐蚀现象。当注量较低时 (C3W6), 表面出现了小而浅的腐蚀坑; 当注量较高时 (C6W6), 腐蚀坑的形状和排列没有出现晶态特征, 说明抗腐蚀钝化层为非晶态结构。这种结构具有良好的抗腐蚀特性, 当注量较大时, 经过长达 88 周期腐蚀后, 表面仍未出现腐蚀坑, 说明抗腐蚀特性得到了进一步的提高。

参考文献

- 1 Takakashi K, Iwaki M. Surf Coat Technol, 1994, **65**: 57—60
- 2 Wolf G K. Surf Coat Technol, 1996, **83**: 1—9
- 3 ZHANG Huixing, ZHANG Xiaoji, ZHOU Fengsheng, *et al.* Rev Sci Instrum, 1990, **61**(1): 574—576
- 4 ZHANG Tonghe, WU Yuguang, DENG Zhiwei, *et al.* Nucl Instrum Methods, 2000, **B169**: 118—123
- 5 ZHANG Tonghe, WU Yuguang, DENG Zhiwei, *et al.* Surf Coat Technol, 2000, **128-129**: 181—185
- 6 ZHANG Tonghe, ZHANG Huixing, JI Chengzhou, *et al.* Surf Coat Technol, 2000, **128-129**: 1—8
- 7 ZHANG Tonghe, WANG Xiaoyan, LIANG Hong, *et al.* Surf Coat Technol, 1996, **83**: 280—283