doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.06.010

RE-N-C-V-Nb 盐浴多元共渗 H13 钢的 显微组织与耐腐蚀性能 *

徐永礼¹, 庞祖高², 唐夏翔²

(1. 广西水利电力职业技术学院 机电工程系,南宁 530023; 2. 广西大学 材料科学与工程学院,南宁 530004)

摘 要:分别采用 RE-N-C-V-Nb 盐浴多元共渗技术和淬火+回火热处理方法制备了 2 种 H13 钢试样。 利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪观察经 RE-N-C-V-Nb 盐浴多元共渗处理后 H13 钢的显微组织结构。 采用动电位极化曲线、阻抗谱等方法研究了 RE-N-C-V-Nb 盐浴多元共渗与淬火+回火 2 种方法处理后 H13 钢的耐腐蚀性能。结果表明:多元共渗的渗层由细小均匀、致密性好且呈弥散性分布的氮碳化合物组 成;在 3.0%的 NaCl 溶液中,其自腐蚀电位和极化电阻分别为-0.946 V 和 1 574 Ω·cm²,高于淬火+回火钢 的相应值;自腐蚀电流密度和腐蚀速率分别为 1.017 mA/cm² 和 0.119 68 mm/a,低于淬火+回火的相应值; 其腐蚀特征以点蚀和均匀腐蚀出现,而淬火+回火钢以点腐蚀和晶间腐蚀出现。这表明 H13 钢经过 RE-N-C-V-Nb 盐浴多元共渗处理后具有较高的耐腐蚀性能。

关键词:H13钢;RE-N-C-V-Nb;多元共渗;显微组织;耐腐蚀性能 **中图分类号:**TG174.445 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-9289(2013)06-0057-06

Microstructure and Corrosion Resistance of RE-N-C-V-Nb Compound Deposition on H13 Steel

XU Yong-li¹, PANG Zu-gao², TANG Xia-xiang²

 Department of Mechanical and Electrical Engineering, Guangxi College of Water Resources and Electric Power, Nanning 530023;
 College of Material Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004)

Abstract: Two types of H13 steel samples were treated by RE – N – C – V – Nb compound deposition and quenching & tempering, respectively. The microstructures were observed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Moreover, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to study the corrosion resistance of the two samples. The results reveal that the coating layer of the compounded samples is composed of tiny, uniform, pyknotic and diffused V–Nb carbonitride. Its corrosion potential and polarization resistance in the 3.0% NaCl solution are –0.946 V and 1 574 Ω/cm^2 , respectively, which are higher than that of the quenched & tempered sample. While its corrosion current density and corrosion rate are 1.017 mA/cm² and 0.119 68 mm/a respectively, which are lower than that of the quenched and tempered sample. The corrosion type of the compounded sample is pitting and uniform corrosion, while the quenched & tempered sample is pitting and uniform corrosion, while the quenched & tempered sample is pitting and uniform corrosion, while the quenched & tempered sample is pitting and uniform corrosion, while the quenched & tempered sample shows pitting and intercrystalline corrosion resistance of H13 steel.

Key words: H13 steel; RE-N-C-V-Nb; compound deposition; microstructure; corrosion resistance

网络出版日期: 2013-11-07 14:57; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131107.1457.009.html 引文格式: 徐永礼, 庞祖高, 唐夏翔.RE-N-C-V-Nb 盐浴多元共渗 H13 钢的显微组织与耐腐蚀性能 [J]. 中国表面工程, 2013, 26 (6): 57-62.

收稿日期:2013-06-06;修回日期:2013-10-24;基金项目:*广西自然科学基金(2013GXNSFAA019303) 作者简介:徐永礼(1956-),男(汉),广西贵港人,副教授,本科:研究方向:金属学及其热处理

0 引 言

H13 钢是一种强韧兼备且具有较高的韧性 及耐热疲劳性能的热挤压模具钢,被广泛应用于 铝型材挤压加工中的挤压模具上^[1-3]。由于其工 作环境的特殊性,H13 钢铝型材挤压模具常以磨 损、崩块、热疲劳等形式失效。研究发现^[1],热疲 劳失效破坏的模具有 60%是因腐蚀所造成的表 面微缺陷引起的。挤压生产环境中存在的各种不 同的腐蚀介质是模具早期失效的一大潜在隐患。 改善模具表面的耐腐蚀性能,延长模具的寿命,保 证铝型材的挤压精度对于铝型材挤压模具的服役 具有重要的意义。

目前,提高铝型材挤压模具耐腐蚀性能的措施有镀铬、磷化、涂料涂装和表面改性等,它们对 模具的腐蚀保护均有较好的作用。但是,镀铬工 艺制备的铬层,其强度、硬度不高,难以承受挤压 工作环境的高温高压,并且容易与基体剥离;采用 磷化和涂料涂装工艺制备的表层在挤压时容易磨 损;而采用表面改性工艺制备的渗层,其致密性较 好,硬度较高,与基体附着力强,因此得到了越来 越多的关注。

基于此,文中优选 RE、N、C、V、Nb 元素制取 H13 钢 RE-N-C-V-Nb 盐浴多元共渗试样^[2-4], 选择 NaCl 溶液作为腐蚀剂进行电化学腐蚀试 验,通过动电位极化曲线和电化学阻抗谱手段从 自腐蚀电位、自腐蚀电流密度、腐蚀速率和极化电 阻方面检测试样渗层的耐腐蚀性能,以期开发出 铝型材挤压模具耐腐蚀性能的新工艺。

1 试验材料与方法

1.1 试样的制备

试验材料为经过等温球化退火的 H13 钢棒 材,试样尺寸为 12 mm×12 mm×8 mm,其化学 成分见表 1。在热处理前,用砂纸将试样逐级打 磨至镜面并用丙酮清洗表面附着的油污和杂质。

试验制取 2 种试样,分别为 RE-N-C-V-Nb 盐浴多元共渗试样和淬火+回火热处理试样,后 者用于性能比较。

RE-N-C-V-Nb 盐浴多元共渗配方如表 2 所示。试样的表面处理工艺分为 3 步进行:第一 步,氮碳基盐(J-1基盐)预渗处理,加热至 575 ℃ 保温 3.5 h;第二步,硼砂 RE -V-Nb 多元共渗处 理,加热至 1 050 ℃保温 3 h,油冷淬火;第三步, 盐浴回火,加热至 560 ℃保温 0.5 h,重复 2 次。

淬火十回火热处理试样的处理工艺分2步进行:第一步,淬火,加热至1050℃保温3h,油冷 淬火;第二步,回火,加热至560℃保温0.5h,重 复2次。

Element	С	Si	Mn	Cr	Мо	V	Р	S	Fe
Content	0.43	0.96	0.33	4.98	1.15	1.09	0.02	0.001	Bal.

表 1 H13 钢的化学成分(质量分数/%) Table 1 Chemical composition of H13 steel(w/%)

表 2 RE-N-C-V-Nb 多元共渗配方(质量分数/%)

Table 2 Composition of RE-N-C-V-Nb compound deposition (w/%)

Steps	RE	V	Nb	CNO-	$K_2 CO_3$	NaF	$Na_2B_4O_7$	(J-1)
Pre-carbonitriding	1.0	1.5	2.0	34.0				Bal.
Quenched & Tempered	5.0	6.0	6.0		10.0	9.0	Bal.	

1.2 试验方法

采用 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)对 试样显微组织形貌进行观察。采用 D/max2500V 型 X 射线衍射仪(XRD)对共渗试样的渗层和物相 进行分析,靶材为 Cu,管压 35 kV,管流 30 mA,步 进扫描速度 10 °/min,扫描范围 20°~90°。 用 CS310 型电化学工作站测试经 3.0% NaCl 溶液预浸泡 1 h 的 RE-N-C-V-Nb 盐浴多 元共渗试样和淬火+回火热处理试样的动电位极 化曲线和电化学阻抗图谱。电极体系为三电极开 放体系,以饱和甘汞电极为参比电极,以铂电极为 辅助电极,设定动电位极化曲线的扫描速率为 1 mV/s,扫描区间为相对于开路电位-1~1.5 V^[5]; 电化学阻抗频率范围为 0.01~1 Hz,交流激励信 号幅值为 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 渗层组织结构

图 1 为 H13 钢经 RE-N-C-V-Nb 盐浴多元 共渗处理后试样的组织形貌。从图中可以看到, 渗层由化合物渗层和过渡层(扩散层)组成,渗层厚 度均匀,组织细小均匀且呈弥散性分布,致密性好, 层与层之间结合牢固。化合层厚约为 $10 \sim 18 \mu m$, 过渡层的平均厚度约为 $82 \mu m$,最大的渗入深度 达到 $90 \mu m$ 。

图 2 是 H13 钢经 RE-N-C-V-Nb 盐浴多元 共渗处理后试样的 X 射线衍射图谱。渗层的化 合物层主要由 V₈C₇、NbN、VN、NbC 等合金相组 成,扩散层主要由 VN、V₈C₇、Cr₂N 等合金相 组成。









渗层的组织结构跟合金元素与 N、C 的亲和 力有直接的关系。V、Nb 是强氮碳化物的形成元 素,它们与 N、C 的亲和力相近且都高于 H13 钢 中所含的主要合金元素——Fe、Cr、Mo。多元共 渗初期,V 原子和 Nb 原子由于材料的表面特性 吸附在钢的表面,与预渗进入试样表面的氮、碳元 素作用形成了氮碳合金化合物层和扩散层。在高 温下碳原子会通过扩散向基体表层迁移。可以认 为,H13 钢表层在多元共渗过程中由于化学反应 的驱动力生成了钒铌的氮碳化物。其中,NbN、 VN 属于简单立方结构,NbC、VC 是面心立方结 构^[6],它们都是立方结构的间隙相,具有一定程度 的互溶性。当共渗温度为1010℃时H13钢处 于奥氏体状态,也是面心立方结构,因此NbN、NbC、VN、VC和H13钢基体此时具有相似的晶 体结构,它们在界面处易形成共格和半共格关系, V原子半径(1.349×10⁻¹⁰ nm)和Fe原子半径 (1.260×10⁻¹⁰ nm)相差不大,易形成共格关系, 而Nb原子半径(1.546×10⁻¹⁰ nm)与Fe原子半 径相差较大,易形成半共格和非共格关系。根据 非均匀形核理论,当基体与凝固生成相晶体结构 相同时易形核,因此在NbN、NbC、VN、VC形成 时会产生很多的初始晶核,并且这些相的熔点都 非常高^[6](NbN 2 300℃、NbC 3 500℃、VN 2 360℃、VC 2 830℃),在共渗处理温度下过冷 度非常大,所以NbN、NbC、VN、VC 相在H13 钢基体生成时,晶粒细小致密,并呈弥散性分布。

2.2 渗层的耐腐蚀性能

2.2.1 极化曲线

图 3 为多元共渗试样和淬火+回火试样在 3.0%NaCl溶液中的极化曲线。由图可知多元共 渗试样和淬火+回火试样的自腐蚀电位分别为 -0.946 V和 -0.992 V。由于自腐蚀电位越高的 材料的耐腐蚀性能越好^[7],因而多元共渗能提高 H13 钢的的耐蚀性。





与此同时,通过 CS300 型腐蚀电化学测试系 统自带的 CView 腐蚀分析软件可以测定金属的 自腐蚀电流密度并自动计算出材料的腐蚀速率。 多元共渗试样和淬火+回火试样的自腐蚀电流密 度、年腐蚀速率值如表 3 所示。自腐蚀电流密度 与腐蚀速率反映的是材料腐蚀速率的快慢,数值 越小,腐蚀速率越慢,耐腐蚀性能越好^[8]。可见, 经过多元共渗处理后试样的耐腐蚀性能较淬火+ 回火处理试样好。

表 3 多元共渗试样和淬火十回火试样的自腐蚀电流密度 和年腐蚀速率

Table 3 Corrosion current density and annual corrosion rate of compound deposition sample and quenched & tempered sample

Samples	Corrosion current	Annual corrosion rate/			
	density/(mA • cm -)	(mm • a •)			
Compounded deposition	1.017	0.119 68			
Quenched & Tempered	3.765	0.442 84			

多元共渗试样的自腐蚀电流密度小,是因为 致密的氮碳化物渗层具有彻底的自封闭作用,能 抑制渗层的阴极和阳极反应。

根据腐蚀保护膜效率公式^[9]可以计算出共渗 试样的耐腐蚀性相对于淬火+回火试样的提升程 度,即:

$$E_{\mathrm{f}} = \left(rac{I_{\mathrm{crros}} - I_{\mathrm{crrof}}}{I_{\mathrm{crros}}}
ight) imes 100\%$$

其中,*I*_{erros}是淬火+回火试样的自腐蚀电流 密度值,*I*_{errof}是共渗试样的自腐蚀电流密度值。 经过计算可知,H13 钢 RE-N-C-V-Nb 盐浴多 元共渗试样比淬火+回火处理试样的耐腐蚀性能 提高了 72.99%。

2.2.2 电化学阻抗谱

图 4 为多元共渗试样和淬火+回火试样在 3.0%NaCl溶液中进行交流阻抗测试所获得的奈 奎斯特图和波特图。由图 4(a)可以看出试样的 奎斯特图高频段均为单一的容抗弧,而共渗试样 的容抗弧半径显然要大于淬火+回火试样的容抗 弧半径。奎斯特图的容抗弧越大,所对应的波特 图的阻抗模量也越大,试样的耐腐蚀性能相对就 越好^[10],这点与图 4(b)(波特图)显示的一致。由 此可知 RE-N-C-V-Nb 盐浴共渗试样的耐蚀性 要高于淬火+回火热处理试样的。

图 5 为该电化学体系的等效电路。该等效电路由试样的极化电阻 R_p与具有弥散效应的常相双

较强。

层电容 CPE 并联后再与溶液电阻 R_s 串联组成[R_s (R_PCPE)]^[11]。通过 ZView 软件拟合后的等效电 路各元件参数如表 4 所示。由表可知:RE-N-C-V-Nb 盐浴共渗试样的极化电阻值要高于淬火+



(a) Nyquist plot (b) Bode plot 图 4 多元共渗试样和淬火+回火试样的电化学阻抗谱 Fig. 4 EIS plot of compounded sample and quenched & tempered sample



图 5 多元共渗试样和淬火+回火试样的等效电路模型 Fig. 5 Equivalent circuit model of compounded deposition sample and quenched & tempered sample

2.2.3 表面腐蚀现象

图 6 为多元共渗试样和淬火+回火试样在 3.0%的 NaCl 溶液中腐蚀浸泡 10 d 之后的组织 形貌。由图可知:经过多元共渗处理的试样,其表 面的腐蚀程度较为均匀,试样表面比较平整,尚有 部分区域没有被腐蚀。被腐蚀的区域有较浅的均 匀蚀坑,部分区域有较小的点腐蚀坑,但没有明显 的腐蚀产物堆积,腐蚀特征为点腐蚀和均匀腐蚀。 而淬火+回火试样的表面腐蚀程度则较为严重, 表面凹凸不平,出现了较大的蚀坑和明显腐蚀堆 积产物,而且表面有很多晶间腐蚀的龟裂纹,腐蚀 特征为点腐蚀和晶间腐蚀。显然,前者耐腐蚀性 能要强于后者。

回火试样的相应值,表明共渗试样的表面性质更

稳定,致密度更高,其离子/电子传输速率比淬

火+回火试样低,阳极溶解速率较小,耐腐蚀性

2.2.4 多元共渗渗层的耐腐蚀性能机理

试样在 3.0%的 NaCl 溶液中的腐蚀过程实 质是电化学电池反应的过程,而电池的阳极与阴 极分别为金属与多元共渗渗层,只要反应能够被 减弱或抑制,整个腐蚀过程就会得到减缓或抑制。

Table 4 Fitting	parameters	of	the	elements	in	equivalent	circu	it

Samples	$R_s/(\Omega \cdot \mathrm{cm}^{-2})$	CPE-T/(10 ⁻³ F)	CPE-P/F	$R_{ m p}/(\Omega \cdot { m cm}^{-2})$
Compounded deposition	29.37	0.277	0.748 29	1 574
Quenched & Tempered	20.00	3.042	0.801 94	1 262

H13 钢试样经 RE-N-C-V-Nb 盐浴多元共 渗后,表面形成了钒铌碳氮化物,参加阳极反应的 铁离子主要来自碳氮化物夹缝中失去电子的 Fe 原子,由于多元共渗的钒铌碳氮化物渗层组织非 常细小致密,大大降低了夹缝中的 Fe 离子数,使 其很难在渗层表面间扩散并充分发生电化学电池 反应,所以电池反应速度缓慢,腐蚀过程受到 抑制。



(a) Compounded deposition (b) Quenched & Tempered
 图 6 多元共渗试样和淬火+回火试样的腐蚀表面形貌
 Fig. 6 Corrosion surface morphologies of compound deposition sample and quenched & tempered sample

此外,致密的钒铌碳氮化物渗层有效地阻绝 了基体和腐蚀溶液的接触,提升了试样的自腐蚀 电位和极化电阻,降低了腐蚀电流,抑制了腐蚀过 程的进行。因而表面的腐蚀形式为点腐蚀和均匀 腐蚀。

相反,H13 钢淬火+回火试样表面缺少一种 致密的保护层,腐蚀液直接与钢基体中较活泼的 Fe 原子接触,促使了电化学电池反应的发生。而 晶界处能量较高处于亚稳定状态,耐腐蚀的能力 更弱。试样表面以点腐蚀和晶界腐蚀行为出现。

3 结 论

(1) RE-N-C-V-Nb 多元共渗获取的钒铌 碳氮化物渗层厚度均匀、致密性好且呈弥散性分 布,为 H13 钢耐腐蚀性能的提高提供了可靠的组 织保证。

(2) RE-N-C-V-Nb 多元共渗试样在 3.0% NaCl 溶液中的腐蚀类型为点蚀和均匀腐蚀,淬火 +回火试样的腐蚀类型为点腐蚀和晶间腐蚀,相 同条件下 RE-N-C-V-Nb 多元共渗的腐蚀程度 较低,耐腐蚀能力强。

参考文献

- [1] 曹光明. H13 热作模具钢的表面热处理 [J]. 特殊钢, 2005, 26(1): 34-37.
- [2] 庞祖高,韦芙丹,单朝军. H13 热作模具钢 RE-N-C-S-V-Nb 多元共渗层的研究 [J].表面技术, 2011, 40(6):

50-52.

- [3] 庞祖高,韦春萍,雷声远,等. H13 钢 RE-N-C-S-V-Nb 多 元共渗工艺优化[J]. 金属热处理, 2011, 36(7):48-52.
- [4] 庞祖高,单朝军,韦芙丹. H13 钢 RE-N-C-S-V-Nb 多元 共诊成分优化 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(6): 41-46.
- [5] 彭彦彬,余春燕,王社斌. H13 钢离子氮化前后表面沉积 CrAlN 薄膜的耐氯离子腐蚀性能 [J]. 机械工程材料, 2012,200(1):105-110.
- [6] 戴起勋. 金属材料学 [M]. 北京:化学工业出版社,2005: 35-46.
- [7] 朱子新,徐滨士,陈永雄. Al含量对 Zn-Al 合金涂层电化 学腐蚀行为的影响 [J]. 中国表面工程,2011,24(6):58-61.
- [8] Caicedo J C , Zambrano G, Aperador W, et al. Mechanical and electrochemical characterization of vanadium nitride (VN) thin films [J]. Applied Surface Science, 2011, 258 (1): 312-320.
- [9] Baddoo N R. Stainless steel in construction: a review of research, applications, challenges and opportunities [J]. Journal of Constructional Steel Research, 2008, 64(11): 199-206.
- [10] 米丰毅, 王向东, 汪兵, 等. 稀土对低碳钢耐工业大气腐蚀 性的电化学保护作用研究 [J]. 材料保护, 2010, 43(10): 78-81.
- [11] 崔晓莉.等效电路中元件参数数值对交流阻抗谱的影响[J].河北师范大学学报(自然版),2002,26(4):376-380.

530004

作者地址: 广西南宁大学路 100 号 广西大学材料科学与工程学院 Tel: 182 4998 9436 (唐夏翔) E-mail: gustytang@gmail.com