

C 和 Mo 双注入 H13 钢纳米结构和抗腐蚀特性^{*}

张通和^① 吴瑜光^① 邓志威^② 易仲珍^① 王晓妍^①

(北京师范大学^①教育部射线束技术与材料改性重点实验室, ^②测试分析中心, 北京 100875)

摘要 用多次扫描电位法研究了 C+Mo 双注入和两种元素注入的顺序对抗腐蚀特性的影响, 研究了抗腐蚀相生成的条件, 观察到细丝状纳米碳化物镶嵌相的形成, 以及这些相对抗腐蚀特性的作用, 并对其改性机理进行了讨论. 实验结果表明, 在 C+Mo 双注入 H13 钢中, 生成了含 Fe₂Mo, FeMo 合金相和 MoC, Mo₂C, MoCx, FeMo₂C, Fe₂C, Mo 和 MoO 等的表面钝化膜. 双注入则具有 C 和 Mo 单注入双重优点; 可有效地提高 H13 钢的耐腐蚀性和抗点蚀特性; 效果比 Mo 单注入更好, 与 C+Mo 双注入注入次序相反的 Mo+C 双注入生成的钝化膜抗腐蚀性更强. 特别可贵的是这种注入能有效地提高抗点蚀特性.

关键词 C+Mo 双注入 钢 抗腐蚀特性 电化学测量

离子注入材料表面改性是一种独具特色的新技术, 它又是很有发展前途的材料表面处理新技术, 已经在许多精密、关键和高附加值的工模具和零部件的实际应用中取得了明显的进展, 改性效果十分明显, 有些已经在产业部门中得到推广应用. 金属蒸发真空弧 (MEVVA) 强流金属源离子注入, 被誉为新一代的离子注入技术, 对离子注入材料表面改性研究与应用, 已经发挥重要而深远的影响^[1, 2]. 离子注入种类、能量、剂量、束流密度等对不同钢的表面硬度、摩擦系数和耐磨性能有很大的影响^[3]. 双注入多用于半导体离子掺杂, 主要用来提高注入杂质电激活率, 降低注入层的缺陷密度^[4, 5], 然而双注入用于金属材料改性很少见到报道.

金属在水溶液中的腐蚀是最常见也是最主要的腐蚀现象. 由于腐蚀发生在金属表面, 人们利用离子注入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^[6]. 随着离子注入技术的不断发展, 尤其是强流离子源的研制和开发, 离子注入金属抗腐蚀的研究工作取得了丰富的结果^[7, 8].

本文研究了 C+Mo 双注入和两种元素注入的顺序对抗腐蚀特性的影响, 研究了抗腐蚀相生成的条件, 观察到丝状纳米镶嵌相的形成, 以及对抗腐蚀特性改善的作用, 并对其改性机理进行了讨论.

1 实验条件与实验方法

样品选用 H13 钢, 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 μm 的研磨抛光膏抛光到镜面光. 用水冲洗后,

立即放在丙酮中超声清洗 5 min, 然后在无水乙醇中煮沸 5 min(脱水). 离子注入是在北京师范大学低能核物理研究所的 MEVVA 注入机上进行的. 双重离子注入是按不同顺序分别注入金属元素 Mo 和 C 元素; 注入时, 根据注入离子的种类选用了不同的注入条件: C 注入能量 40 keV, 束流为 3 mA, 剂量 $3 \times 10^{17} \sim 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; Mo 注入能量 112 keV, 束流为 6 mA, 注入剂量 $3 \times 10^{17} \sim 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. 样品制备的不同条件和样品代号列于表 1 中. 表中样品 C+Mo 为先注入 Mo 而后注入 C, 而 Mo+C 样品的注入顺序则相反. 注入时以 H13 钢为基底, 依次注入 C 和 Mo. 本实验通过注入时改变束流, 初步研究了试样靶温对腐蚀性的影响. 对不同 C+Mo 注入条件下的 H13 钢的腐蚀行为做了较系统的分析, 并与 Mo+C 注入结果比较. 用扫描电子显微镜观察了样品的表面形貌. 用投射电子显微镜和 X 射线衍射分析了注入层结构和生成相的种类. 对注入样品与未注入样品进行抗酸性溶液腐蚀的对照实验. 腐蚀实验采用多次循环电压扫描 C-V 法方式进行. 腐蚀是在 pH=5.8 的 NaAc/HAc 缓冲溶液中完成的. 选用这种方法可使注入的电极表面在多次电位扫描中被缓慢地溶解到溶液中, 从而可以观察电化学的变化, 也可粗略地给出表面腐蚀特性与深度的关系. 从对 H13 钢的多次扫描极化曲线我们可以看出, 表示抗腐蚀的重要参数为腐蚀电位 E_c 和腐蚀的峰值电流密度 J_p , J_p 又称致钝电流密度, 它是反映基体腐蚀快慢最重要的参数之一. I_c 表示钝化电流密度, 该值几乎不随扫描电压而变化, 它的大小反映了基体在钝化区腐蚀的快慢. 用这些参数可评价材料表面腐蚀特性.

表 1 Mo, C 离子双注入 H13 钢的条件

样品代号	离子	能量/keV	注入剂量 $\times 10^{17}/\text{cm}^{-2}$	束流密度/ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	靶温/ $^{\circ}\text{C}$	先注入离子
Mo	Mo	112	6.0	55	450	Mo
C3Mo6h	C+Mo	40+112	3.0+6.0	20+70	460	Mo
C3Mo6l	C+Mo	40+112	3.0+6.0	20+40	350	Mo
C6Mo3	C+Mo	40+112	6.0+3.0	20+70	460	Mo
C6Mo6	C+Mo	40+112	6.0+6.0	20+70	460	Mo
Mo6C8	Mo+C	40+112	6.0+8.0	25+25	280	C

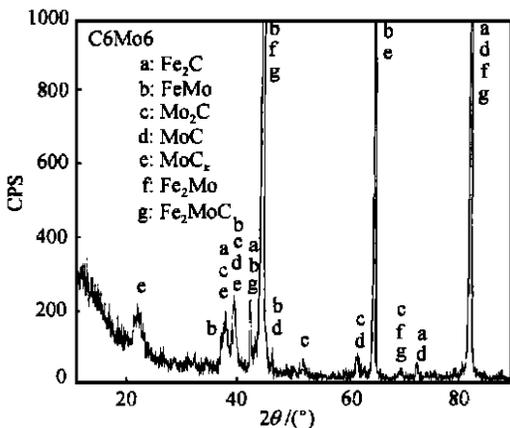


图 1 C6Mo6 的 XRD 谱

2 实验结果和讨论

2.1 C 和 Mo 双注入 H13 钢的物相分析

图 1 中给出了 C6Mo6h 的 XRD 谱, 可以发现有新相形成: (1) 三元化合物 Fe_2MoC , (2) Mo 的碳化物 MoC , MoC_x , Mo_2C , (3) 铁的碳化物 FeC , Fe_2C , Fe_5C_2 , (4) FeMo , Fe_2Mo 合金相生成, (5) 游离的 Mo. Mo6C8 的 XRD 结果以前已有报道^[3], 除了上述二元、多元相外, Mo6C8 还多了游离的 C. C3Mo6, C6Mo3 和 Mo6C8 也有类似的结果.

2.2 注入原子的浓度分布

从背散射 (RBS) 可以给出 Mo 原子浓度分布. 分析结果表明, 样品 C3Mo6l 注入时通过束流调节

温度为 350℃, 所得到 Mo 在 H13 钢的最大原子浓度为 49%, 注入深度约为 35 nm. 而样品 C6Mo6 温升约为 460℃, 由于原子扩散能力增强, 结果所得到最大浓度为 17%, 注入层厚度则加深到 46 nm. 112 keV 的 Mo 离子在钢中的射程为 23.2 nm, 由此可见, 较高的靶温注入可增大 Mo 离子的注入深度, 但是 Mo 的浓度却下降了. 二者注入深度分别比射程(R_p)大 1.5 倍和 1.9 倍. 这是由于注入时增强扩散造成的, 注入时靶温高时增强扩散更加明显, 从而导致注入层深度加深.

2.3 未注入和 Mo 单注入 H13 钢的腐蚀性能

为了比较双注入、未注入和 Mo 单注入 H13 钢抗腐蚀特性, 先将未注入和 Mo 单注入 H13 钢抗腐蚀特性进行了测量, 其测量结果分别见图 2 曲线 1 和 2. 从图上可以看出, Mo 的注入可明显降低致钝电流峰值密度 J_p , 长时间腐蚀效果更好, J_p 可降低到 4.4 mA/cm², 其 J_p 仅是 H13 钢的 0.55 倍. 说明 Mo 注入能明显地减少酸性腐蚀液对钢表面的溶解, 从而增强了 H13 钢的抗腐蚀特性.

2.4 C 和 Mo 双注入 H13 钢的腐蚀性能

在不同注入条件下, 对 C+Mo 双注入 H13 钢在 pH=5.8 的醋酸溶液中的腐蚀性能的一些规律进行了探索. 为了比较双注入抗腐蚀特性, 找到合适的双注入条件, 我们对双注入 Mo 和 C 注入次序、注入靶温和不同剂量的搭配进行了如下的研究. (1) 当 C 的注入剂量不变时, 以不同的 Mo 注入剂量, C+Mo 注入 H13 钢的多次动电位扫描极化测量的结果如图 3 所示. 图 3(a) 中 C6Mo3 (曲线 1) 和 C6Mo6 (曲线 2) 是在相同的靶温和碳剂量下注入的, 但是 Mo 注入剂量不相同. 样品

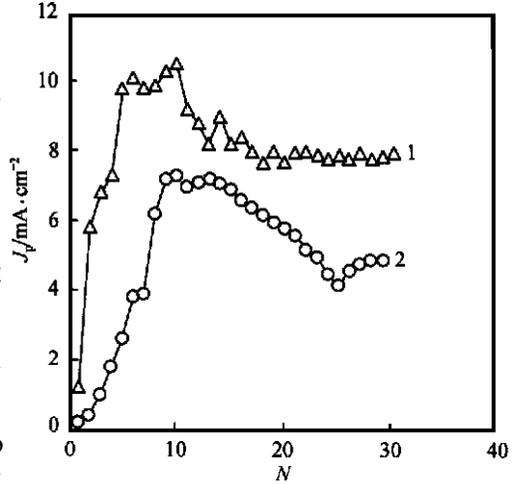


图 2 H13 钢和 Mo 注入 H13 钢 J_p 和 N 的关系
1—H13 2—Mo

C6Mo3, C6Mo6 的致钝电流密度 J_p 在短时间腐蚀后就会达到平稳, 二者 J_p 稳定值分别约为 3.0 和 2.5 mA/cm², 远小于 H13 钢的致钝电流密度, 而且随着 Mo 剂量的增大而减小. 这正是由于当 Mo 剂量升高时, 有利于 Mo₂C 和 Fe₂Mo 等新相生成, 而且它们具有很好的耐腐蚀性. 这种相越多, 聚集在表面其密度就越大, 在腐蚀发生一段时间后, 表面基体部分被腐蚀掉, 富集在表面的这些相可促进基体金属 Fe 的钝化, 使腐蚀速度下降. (2) 当 Mo 剂量不变, C3Mo6 和 C6Mo6 有不同的 C 注入剂量时, 二者的 J_p 与 N 关系由图 3(b) 曲线 1 中和 2 给出. 可以发现, 与上述情况类似, 随 C 元素的增加, C3Mo6 比 C6Mo6 有较高的致钝电流密度, 且 C3Mo6 的波动较厉害. 这同样也说明, C 注入剂量的提高也有利于生成耐腐蚀的 Fe₂MoC, MoC_x 和 Fe₂C₃ 相, 从而提高了钢的抗腐蚀特性. (3) 加大束流以提高靶温, 其腐蚀结果如图 3(c) 中曲线 1 和 2 所示. C3Mo6h (曲线 2) 的靶温为 460℃, 而 C3Mo6 (曲线 1) 的靶温仅为 350℃, C3Mo6h 的 J_p 在总的趋势上要比 C3Mo6 的低, 这是因为束流的增加即靶温的升高, 有利于耐腐蚀相如 FeMo₂C, Mo₂C, FeMo, Fe₂C 等的形成与成核, 从而使耐腐蚀性能提高.

2.5 注入次序的影响

下面讨论改变 C, Mo 注入的顺序对 H13 钢的腐蚀性能的影响. 先注入 C 再注入 Mo 的样品 Mo6C8 的动电位极化结果在图 3(d) 上给出. 可以发现, 在腐蚀开始时, 致钝电流密度 J_p 很

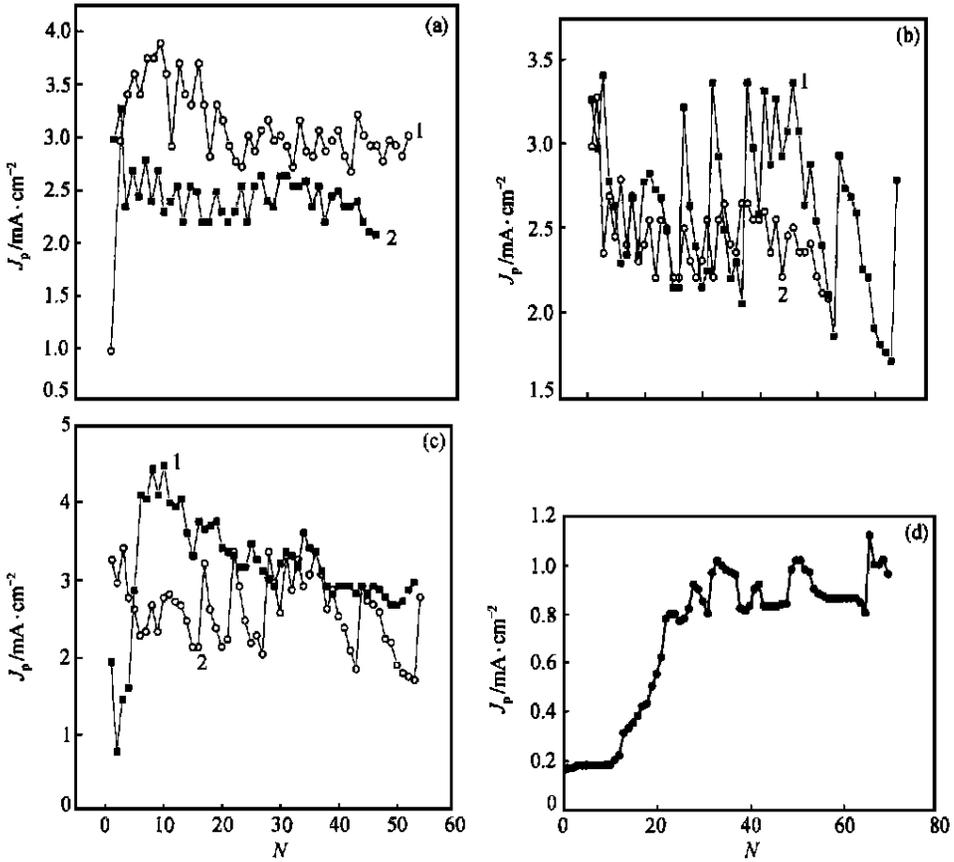


图 3 C+Mo 注入 H13 钢的致钝电流密度 J_p 与扫描次数 N 的关系

(a) 1 示 C6Mo3, 2 示 C6Mo6 (b) 1 示 C3Mo6, 2 示 C6Mo6; (c) 1 示 C3Mo6(350 °C), 2 示 C3Mo6h(460 °C); (d) Mo6C8

小, 随着扫描次数逐渐上升, 当达到 30 个周期后才趋于平稳, 此时在 1.0 附近变化, 比 C6Mo6 的电流密度 J_p 要低 1 mA/cm^2 , 说明这种注入比先注入 Mo 后注入 C 的效果要好一些。这是因为 Mo6C8 的表面有一个薄 C 层, 在腐蚀开始时能有效地降低腐蚀速度。

2.6 扫描电子显微镜观察

用扫描电子显微镜观察 H13 钢、样品 C6Mo3 和 C6Mo6 腐蚀后的形貌。样品 C6Mo3 和 C6Mo6 的形貌见图 4。从图上可以看出, 注入层已成为抗腐蚀的钝化膜。腐蚀 50 个周期后, 样品 C6Mo3 表面只有部分保留, 腐蚀部分出现了密度较大的腐蚀坑和裂纹。H13 钢的情况参见文献[8]。相比之下双注入形成了钝化层, 可明显的改善 H13 钢表面的抗腐蚀特性。增加 Mo 注入剂量, 可有效的改善抗腐蚀特性, 如图 4(b) 所示, 同图 4(a) 相比, 可以看出, 在经过一整天的腐蚀后, 有更大一部分钝化层被保留下来, 而且表面无裂纹出现, 这说明抗腐蚀特性有了进一步的提高。这表明腐蚀仅发生在靠近表面的改性层内, 层内有密集的注入析出相阻止腐蚀向更深层发展。

2.7 C+Mo 注入 H13 钢的耐点蚀性

一般来说提高不锈钢耐点蚀性能最有效的元素是 Cr, Mo。本实验对 C+Mo 注入 H13 钢在

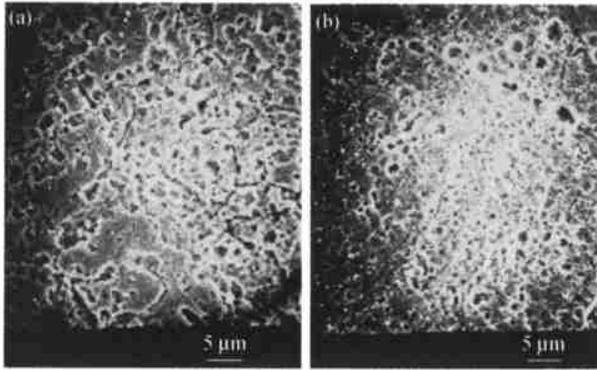


图4 样品 C6Mo3 (a)和 C6Mo6 (b) 腐蚀后的形貌

0.1 mol/L NaCl 溶液中进行了点蚀测试, 从图 5 可见注入 Mo 可大大提高 H13 钢的点蚀电位, 且随着 Mo 注入剂量的提高而增大. 分析曲线得出, C6Mo3 的点蚀电位为: -420 mV, C3Mo6 的点蚀电位为: -380 mV. 这些值分别比 H13 钢点蚀电位 -455 mV 高 35 mV 和 75 mV. 这是因为一方面 C+Mo 在 H13 钢表面形成了一些较致密的合金、碳化物和一些无序相组成的无序膜层; 另一方面游离的 Mo 以 MoO_4^{2-} 的价态形式溶解并吸附在金属表面, 抑制了 Cl^- 离子的破坏, 或形成类似于 $\text{O}=\text{Mo}-\text{Cl}_2$ 结构的保护膜, 防止了 Cl^- 离子的穿透, 从而提高了耐点蚀能力.

2.8 抗腐蚀纳米相的形成

为了研究双注入增强抗腐蚀特性, 对腐蚀后的样品用扫描电子显微镜进行了仔细的观察, 发现由于碳的注入在表面形成了纳米细丝的碳化物结构镶嵌到注入层中, 这种纳米碳化物镶嵌结构具有很好的抗腐蚀特性. 图 6 中给出了 C3Mo6 点蚀和腐蚀后样品表面形貌图, 可以看出无论是对点蚀还是对腐蚀都会看到细丝状碳化物出现, 说明这种结构对酸蚀(腐蚀)和碱蚀(点蚀)都具有很好的抗腐蚀特性.

3 结论

综合上述分析、讨论, 可以看出, C+Mo 双注入 H13 钢的腐蚀性能有以下几个特点: (1) C+Mo 注入后 Mo 原子对铁原子浓度比可达到 17% 到 49%, 碳原子比则超过 40%, 高浓度的 C 和 Mo 原子将会提供形成新的化合物的条件. (2) X 射线衍射分析表明, 双注入后可在注入层中形成 Fe_2C , Fe_2Mo , Mo_2C , MoC , MoC_x , Fe_2MoC , FeMo 合金相, 金属碳化物, 三元相等注入生成相的生长, 从而使其抗腐蚀能力提高. 加大 C、Mo 的注入剂量, 能促使这些相生长. (3) 透射电子显微镜观察可以看出, C+Mo 双注入可在注入层中形成细丝状纳米碳化物镶嵌相, 能很好

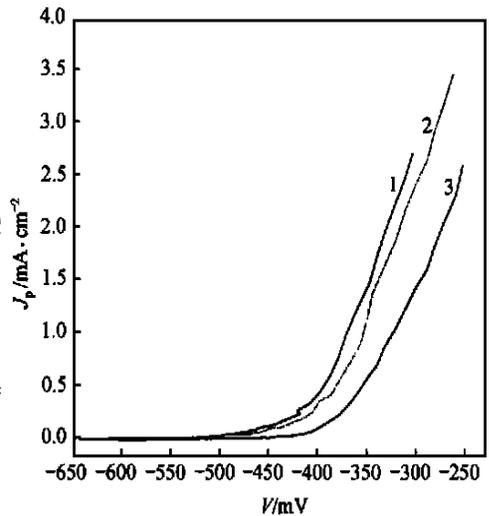


图5 双注入样品的点蚀动电位极化曲线

1—H13, 2—C6Mo3, 3—C3Mo6

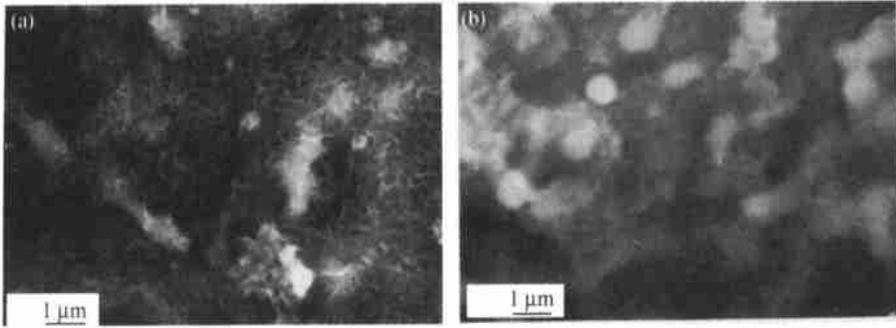


图 6 样品 C3Mo6 腐蚀后细丝纳米碳化物结构

(a) 点蚀后, (b) 酸中腐蚀后

地改善注入层抗腐蚀和抗点蚀特性。(4) 腐蚀特性测量显示, 双注入比 Mo 单注入抗腐蚀特性更好, C6Mo6 和 C3Mo6 注入样品腐蚀电流密度分别仅为 H13 的 31% 和 38%。抗腐蚀特性随注入剂量的增加而进一步得到改善。而 Mo6C8 注入样品腐蚀电流密度则仅为 H13 的 11%, 这是由于 Mo6C8 中 Mo 原子浓度比 C6Mo6 高, Mo 的抗腐蚀相更多的原因。(5) 扫描电子显微镜观察表明, 在相同的腐蚀条件下, H13 钢表面腐蚀很严重, 已经腐蚀掉几微米, 而注入后的样品表面仅有部分腐蚀。(6) 特别值得提到的是 C+Mo 注入 H13 钢可有效地提高 H13 钢在 NaCl 溶液中的点蚀电位, 提高其耐点蚀性, 且随着 Mo 的注入剂量的增大, 其耐点蚀性提高。由此可以看出, Mo 和 C 双注入能显著地改善 H13 钢表面抗腐蚀特性, 特别值得提出的是也能极大地提高其抗点蚀能力。强流金属注入在抗腐蚀领域中具有广泛的应用前景^[7]。

参 考 文 献

- 1 Zhang Huixing, Zhang Xiaoji, Zhou Fengsheng et al. High current metal-ion source for ion implantation. *Rev Sci Instrum*, 1990, 61 (1): 574~576
- 2 Zhang Tonghe, Ji Chengzhou, Shen Jinghua, et al. Surface modification of steel by high dose pulse ion implantation of titanium, tungsten, molybdenum and carbon. *Nucl Instrum Methods*, 1991, B59-60: 828~832
- 3 Zhang Tonghe, Ji Chengzhou, Shen Jinghua et al. Formation of intermetallic compounds with a high flux pulse molybdenum ion beam in steel and aluminum. *Surf Coat Technol*, 1992, 51: 455~460
- 4 Zhao J, Mao D S, Lin Z X et al. Light-emitting materials fabricated by dual implantation of Si and N into SiO₂ films. *Nuclear Instruments & Methods B*, 1999, 149(3): 325~330
- 5 Fan W D, Wang W Y. Title dual implantation of Si++ P+ into GaAs. *Source Nuclear Instruments & Methods*, 1991, B59~B60: 1086~1089
- 6 Zhang Tonghe, Wang Xiaoyan, Liang Hong et al. Behavior of MEVVA metal ion implantation for surface modification of materials. *Surf Coat Technol*, 1996, 83: 280
- 7 Wolf G K. An historical perspective of ion bombardment research for corrosion studies. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 83: 1~9
- 8 张通和, 吴瑜光, 邓志威, 等. 钛注入钢中纳米钛铁相结构的抗腐蚀特性. *中国科学, E 辑*, 1999, 29(6): 498~505