

稀土 - 锆共渗对 45 钢耐蚀性能的影响

张丽新* 石建新** 韦永德

(哈尔滨工业大学 哈尔滨 150001)

摘要 利用稀土的活化、催渗作用,在气相条件下实现了锆对 45 钢表面的扩渗。采用 SEM-EDS、XPS 及 XRD 对渗层进行了化学成分分析及物相分析,并通过浸泡试验与湿热试验、中性盐雾试验研究了锆的渗入对 45 钢耐蚀性能的影响。结果表明:锆的渗入明显提高了 45 钢表面的耐蚀性能。

关键词 稀土, 锆, 共渗, 45 钢, 耐蚀性能

1 前言

锆具有许多优异性能。国外自七十年代起进行了锆-铝、锆-硼、锆-硅、锆-铝-硅等多元共渗研究,以期利用锆来改善钢表面渗层的耐蚀性、高温抗氧化性、耐磨性及脆性^[1]。近年来,我国在锆-硼共渗方面进行了研究,取得了可喜进展^[2,3]。然而,由于共渗温度较高(900°C 以上)、时间较长,难以形成规模生产。用气相热扩渗方法在钢表面同时渗入稀土与锆,尚无文献报道。本工作利用稀土的活化、催渗作用^[4,5],研究锆在稀土元素钬的作用下通过固-气界面渗入 45 钢表层后对其耐蚀性能的影响。

2 实验方法

2.1 试样制备

以 45 钢为试验材料,除去表面氧化皮,加工成所需尺寸的试样。采用自配渗剂,其主要成分为:甲醇、煤油、甲酰胺、氧化锆、富钬稀土,在井式滴控渗碳炉中进行扩渗处理^[4],然后在油中淬火。扩渗温度为(860±5)°C,时间为 4h。

2.2 试验方法

2.2.1 表面成分分析

将共渗处理后的试样渗层表面磨掉 20μm,洗净吹干后,用日立 S-570 型扫描电镜配合 EDAX 能谱仪对渗层进行元素半定量分析,用岛津 ESCA 750 型 X 射线光电子能谱仪进行

* 哈尔滨工业大学九三级硕士研究生,现在黑龙江工商学院食品工程系工作

** 现在广州中山大学博士后流动站工作

1998-03-18 收到 1998-07-25 收到修改稿

Zr 元素分析, 用日立 Dmax-rB X 射线衍仪进行渗层物相分析。

2.2.2 浸泡及湿热试验

试样经除油、脱水、干燥后称重, 然后浸入温度为 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 的 30%NaCl 溶液中 72h, 取出后去除腐蚀产物, 清洗、干燥后称重, 计算腐蚀速率。

利用日立 S-570 型扫描电镜观察试样经盐水浸泡 6 天后的表面腐蚀情况。

利用 WS108-006 型台式恒温湿热箱进行湿热试验, 温度为 $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$, 相对湿度 95~98%, 试验周期 15 天。

2.2.3 中性盐雾试验

将试样置于 YL-40C 型离心式盐雾腐蚀仪中, 以 $\text{pH}=6\sim7$ 的 NaCl 水溶液为盐雾, 其浓度为 $(50 \pm 5)\text{g/L}$, 在 $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的温度条件下连续喷雾 4h, 降雾量为 $(1\sim2)\text{ml/h}$, 相对湿度在 95% 以上, 总试验时间为 24h。按 ISO 1462-1973E 标准对试样的腐蚀程度进行级别判定。

3 结果与讨论

3.1 渗层成分分析

45 钢经不同条件扩渗处理后, 用 SEM-EDS 对渗层元素进行半定量分析, 结果见表 1。

Table 1 Chemical composition of 45 steel surface layer co-cemented with RE and Zr (at%)

| Elements in cementation agent | Zr | La | C | Fe | Cr | Mn | Si | S | Al | Cl | K | Ca |
|-------------------------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 10g/L Zr | 0.00 | 0.00 | 2.00 | 96.09 | 0.18 | 0.18 | 0.85 | 0.21 | 0.49 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 10g/L Zr, 8g/L RE | 0.22 | 0.15 | 1.98 | 90.33 | 0.09 | 0.86 | 3.56 | 1.18 | 0.43 | 0.42 | 0.39 | 0.39 |
| 5g/L Zr, 8g/L RE | 0.19 | 0.12 | 1.99 | 93.48 | 0.06 | 0.87 | 1.90 | 0.48 | 0.36 | 0.26 | 0.09 | 0.20 |

从该表可以看出, 当渗剂中不含稀土 La 时, 渗层中没有检测到 Zr, 即 Zr 没有渗入到 45 钢表层; 而在 La 的作用下 Zr 可渗入 45 钢表层。由此可证明稀土元素具有活化、催渗作用。

Zr 单独与 C、N 共渗时, 由于其与 C、N 的亲合力较强, 在渗剂气氛中相互作用的结果使得活性 Zr 原子浓度降低, 所以 Zr 难以渗入金属表层。稀土具有特殊的 4f 电子组态, 表现出很强的化学活性。一方面, 稀土渗入钢表层后, 易富集于晶界, 引起周围铁原子点阵的畸变, 从而活化了钢表面^[6,7], 加速了其它渗入原子的扩渗速率; 另一方面, 渗剂中加入的 LaCl_3 具有中温分解特征, 在气氛中以其自身的化学活性与其余原子相互作用, 提高了气氛中活性原子浓度, 从而加速了扩渗的动力学过程。因而在稀土作用下, Zr 渗入了钢表层。

图 1 为锆 - 稀土共渗处理后试样 XPS 谱图中出现的 Zr3d 特征谱峰。该图一方面证实了在稀土作用下锆渗入 45 钢的表层; 另一方面, 该图给出了 Zr3d 电子结合能为 179.5eV, 与中性 Zr 原子的 3d 标准结合能 177.8eV 相比发生了正向化学位移, 说明在扩渗处理后的 45 钢表面, Zr 不以原子态形式存在。X 射线衍射表明 (见图 2), Zr 溶在 Fe_3C 相中, 形成 Zr 与 C、Fe 相互作用的复合物 $(\text{Fe}, \text{Zr})_3\text{C}$ ^[8]。

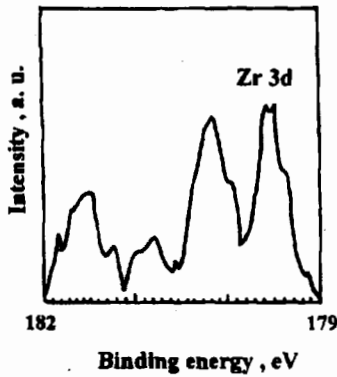


Fig.1 Zr3d spectrum peak for 45 steel co-cemented with Zr and RE

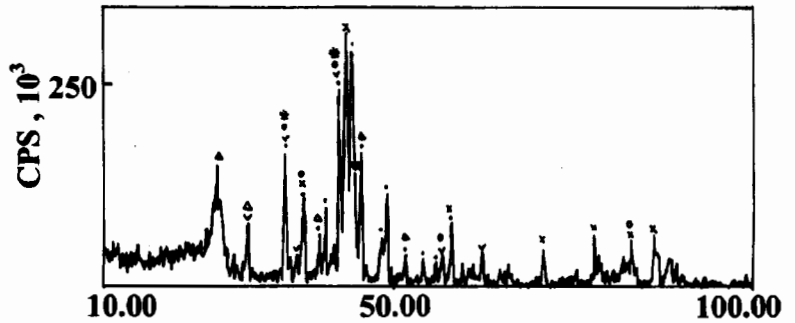


Fig.2 X-ray diffraction spectrum for 45 steel co-cemented with Zr and RE \bullet — $(Fe, Zr)_3C$, ∇ — Fe_3O_4 , \times — ϵFe_3N-Fe_2N , \circ — Fe_3N , \triangleleft — La_2O_3 , $*$ — $FeZr_2$

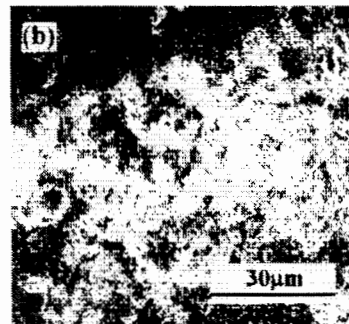
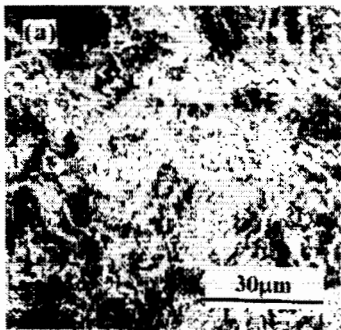
3.2 渗 Zr 对 45 钢耐蚀性能的影响

浸泡试验结果见表 2。表中数据为 3 次试验的平均值。从表中可以看出，C、N、RE 三元共渗可明显提高 45 钢在 3.0%NaCl 水溶液中的耐蚀性能，在稀土作用下渗入 Zr 可进一步降低 45 钢的腐蚀速率。

Table 2 Data for weight loss test of 45 steel under various cementation conditions

| Co-cemented elements | None | C and N | C,N and La | C,N,La and Zr(10g/L) |
|-------------------------------------|--------|---------|------------|----------------------|
| Corrosion rate(g/m ² ·h) | 0.5664 | 0.4643 | 0.2199 | 0.1323 |

45 钢腐蚀表面的 SEM 照片见图 3。从中可以看出：腐蚀试验后，各试样表面均受到不同程度的腐蚀，空白试样和 C、N 共渗试样表面受到明显腐蚀，形成大面积腐蚀创面。与 C、N、RE 共渗处理试样相比，经 C、N、RE、Zr 共渗处理的试样，腐蚀程度进一步减轻，腐蚀斑点稀疏、且均匀。



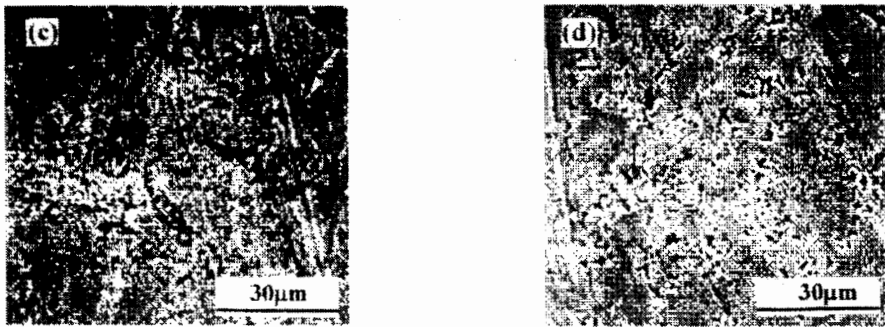


Fig.3 SEM micrographs of 45 steel treated under various condition after corrosion in 3.0% NaCl solution at $(25\pm 0.5)^{\circ}\text{C}$ for 6 days (a) None; (b) Co-cemented with C and N; (c) Co-cemented with C, N and RE; (d) Co-cemented with C, N, RE and Zr

试样湿热试验后对其腐蚀外貌进行观察, 结果与上述 SEM 照片基本一致。

表 3 为 45 钢的中性盐雾试验结果。从该表可以看出, 在稀土的作用下将 Zr 扩渗至 45 钢表层后, 钢的腐蚀速率明显下降, 腐蚀级别大幅度提高。这说明, Zr 的渗入明显改善了 45 钢的耐海洋大气腐蚀。

Table 3 Results for neutral salt-fog test of 45 steel under various cementation conditions

| Samples | None | | | C and N | | | C,N and RE | | | C,N,RE and Zr | | |
|------------------|------|----|----|---------|----|----|------------|-----|-----|---------------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Corroded area(%) | 100 | 95 | 95 | 45 | 45 | 50 | 0.5 | 0.7 | 1.0 | 0.3 | 0.1 | 0.1 |
| Grade | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 7 | 7 | 7 | 8 | 9 | 9 |

3.3 渗 Zr 改善 45 钢耐蚀性能的作用机理

综观以上腐蚀实验结果可知, 在稀土作用下通过气相热扩渗方法将 Zr 渗入 45 钢表层, 可明显提高钢的耐蚀性能, 表明了 RE 与 Zr 共渗的综合耐蚀作用。稀土元素提高钢的耐蚀性能已都有报道^[6,9], 并对稀土的作用机理进行过初步分析。本文仅对在稀土作用下 Zr 渗入 45 钢表面的耐蚀机理作扼要分析。

由于冶炼和加工过程中的一些原因, 造成钢表面宏观和微观的不均匀性。在大气暴露条件下, 钢表面存在的活性区域或活性点, 形成大量微观电池, 发生电化学腐蚀。从 X 射线衍射结果可以看出, La、Zr 的渗入, 与钢表层的元素化合, 形成 $(\text{Fe}, \text{Zr})_3\text{C}$ 、 FeZr_2 、 La_2O_3 等新相, 改善了钢表面的状态, 使其活性点减少, 从而提高了钢的耐蚀性能。

金相观察发现, 经 C、N、RE、Zr 共渗处理后试样表层碳化物形态、相貌均有所变化, 尺寸变小, 且呈颗粒状弥散均匀分布, 有利于表面的电位均匀一致。另外还发现, Zr 的渗入使针状马氏体细化, 残余奥氏体含量相对下降, 强化了钢的表面, 使耐蚀性能得到提高。

SEM-EDAX 分析结果可以看出, C、N、RE、Zr 共渗处理后试样渗层中 Mn 与 Si 元素含量明显提高, 此外, Zr 的渗入还可改善钢表层中硫化物的存在形态, 抑制了耐蚀性差的硫化物的生成^[10], 也有利于耐蚀性能的提高。

4 结论

1) 采用气相热扩渗法, 在 860°C 下, 通过稀土的活化、催渗作用可使微量锆渗入 45 钢表层。

2) C、N、RE、Zr 共渗后, 渗层中形成 $(\text{FeZr})_3\text{C}$ 、 FeZr_2 、 La_2O_3 等新相, 强化了钢的表面。

3) 与 C、N、RE 三元渗相比, C、N、RE、Zr 多元素共渗可进一步提高 45 钢的耐蚀性能。

参 考 文 献

- 1 Ляховица П С 著, 李贻锦译. 多元共渗, 北京: 机械工业出版社, 1993. 270
- 2 刘圣明, 章守渔, 刘正芝. 金属热处理, 1987, (6): 22
- 3 刘永圻, 王晓鸣. 金属热处理, 1990, (4): 22
- 4 韦永德, 陈刚, 刘金香. 金属学报, 1986, 22(3): B126
- 5 Wei Y D, Liu Z R, Wang C Y, et al. 4th Int. Congress on Heat Treatment of Mat. Proc., 1985, 2: 858
- 6 李平安, 吴承建. 稀土在钢铁中的作用, 北京: 冶金工业出版社, 1987. 263
- 7 韦永德. 中国稀土学会优秀论文集, 1989. 133
- 8 热处理手册编委会. 热处理手册第一分册, 北京: 机械工业出版社, 1984. 19
- 9 许越, 韦永德. 中国稀土学报, 1993, 11(1): 52
- 10 王笑天. 金属材料学, 北京: 机械工业出版社, 1987. 53

EFFECT OF CO-CEMENTATION OF RARE EARTHS AND ZIRCONIUM ON THE CORROSION RESISTANCE OF 45 STEEL

ZHANG Li-xin SHI Jian-xin WEI Yong-de

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150006)

ABSTRACT

The cementation of Zr, activated and catalyzed by rare earth elements, on 45 steel surface under gas-phase condition was investigated. Chemical composition of the cemented coating was analyzed by SEM-EDS, XPS and XRD. Meanwhile, weight loss test, humid thermal and neutral salt-fog method were applied to investigate the effect of cementation of Zr on corrosion resistance of 45 steel. The results showed that the cementation of Zr with the assistance of RE greatly improved the corrosion resistance of the steel surface.

KEY WORDS Rare earths, Zirconium, Co-cementation, 45 steel, Corrosion resistance