

不锈钢材料表面草酸盐处理膜层的显微分析

陈恺怡 许承晃

(材料物理化学研究所)

摘要 用扫描电子显微镜与X射线能谱仪相结合,对不锈钢材料表面草酸盐处理膜层进行显微分析研究。探讨了成膜温度对膜层的组织结构和化学组成的影响。所得结果从微观的角度说明了成膜温度与膜层质量的关系,基本确定了适宜的成膜温度区间为75—85℃

关键词 显微分析, 不锈钢, 草酸盐, 处理膜, 扫描电镜

0 前言

人们往往在材料或工件的表面上,以特殊的方法覆盖一层膜,改变其表面性质以满足应用上的要求^[1]。显然,膜的性质取决于膜层与基质材料的结合关系、膜的织构以及膜的成分^[2-4]。不锈钢零件表面进行草酸盐处理所形成的膜层,是为了提高润滑油的作用程度。因此,该膜层既要求能以有效地浸湿润滑油,而且其本身不应应对润滑作用产生不利的影响。本文在基质材料和膜液配方基本确定的条件下,利用SEM-EDS 研究成膜温度对膜层织构的影响,为确定最优成膜温度提供依据。

1 实验方法

1.1 成膜反应条件

草酸盐处理液成分为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 36—38g/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 8—9g/l, NaHSO_4 3.6—3.8g/l, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等1—2g/l。不锈钢零件材料成分,选取1Cr13为基质材料。零件的表面则采用已知的最佳处理条件进行过成膜前预处理。

1.2 实验温度的选择

参考已有的工艺条件,从65—101℃平均每隔10℃选取一个温度点,即选取65℃,75℃,85℃,95℃和101℃五个温度点,对这五个温度条件下所得膜层进行显微分析比较。

1.3 显微分析手段

KYKY-AMRAY1000B 型扫描电子显微镜(简称SEM,二次电子象分辨率为60Å);

本文1990-02-12收到。

Robinson背散射电子探头(背散射电子象空间分辨率为 80 \AA ,原子序数鉴别力优于 $0.003Z$)、TN-5500X射线能谱仪(分辨率 146 eV ,简称EDS).采用上述仪器设备作为鉴别研究的手段,对膜层的微观结构进行观察并进行相应的成分分析.

2 结果与讨论

2.1 温度对膜层晶粒大小的影响

根据SEM显微形貌观察及测量可知,随着成膜温度由 65°C 提高至 101°C ,晶粒的长度并无明显的变化,基本保持在 $10\text{--}20\mu\text{m}$.但是,晶粒的截面大小却有较大的差异.随着温度的提高,截面积增大.有关的尺度比较见表1.

表1 温度与晶粒截面线度关系

温度($^\circ\text{C}$)	65	75	85	95	101
晶粒截面线度(μm)	1—3	2—6	2—6	5—8	3—14

2.2 温度对晶粒形貌的影响

当成膜温度为 $65\text{--}85^\circ\text{C}$ 时,所得膜层之晶粒表面光滑,晶形完好,膜层结构致密(图版Ⅲ-1—3).当温度上升至 95°C 时,晶面变得不光滑,开始呈现规则形状的花纹(图版Ⅲ4).当温度升至 101°C 时,晶面已变得极为粗糙,晶形变得愈发不规则,多数晶粒结构松散,呈梳状结构.根据对晶粒截面所进行的观察,表明这种较大的晶粒是由小晶粒连生而成为多晶聚合体(图版Ⅲ5).

2.3 温度对晶粒取向的影响

根据SEM显微形貌观察可获知:当成膜温度为 $65\text{--}85^\circ\text{C}$ 时,晶粒取向呈现 (001) 晶面的几率较大(图版Ⅳ1),因而膜层结构致密,其中尤以 65°C 最为突出.当温度上升至 95°C ,乃至 101°C 时,晶粒在取向上呈现 (100) 晶面的几率较大(图版Ⅳ2),晶粒之间间隙大,膜层结构变得松散和不致密.

综上所述SEM显微观察结果,说明膜层的结构与成膜温度密切相关.在反应形成膜层的过程中,温度不仅影响晶粒的大小及其形貌,而且还影响晶粒在基质材料表面上的取向.而所有这一切,又势必造成膜层晶粒间隙的大小的不同,从而导致膜层致密程度上的差异.显然,这些结果必将直接影响到润滑油在晶缝中的渗入以及油与膜结合的效果,并且,对膜层的力学性能也将产生较大的影响^[5].

2.4 温度对膜层成分的影响

对三个温度点进行了膜层成分的X射线能谱分析,结果见表2.由表中可以看出,膜层中硫的含量极少,小于 1.6% ;随着温度的提高,铬的含量呈下降趋势,而铁的含量则呈微上升趋势.

2.5 温度与膜层质量的关系

显然,根据SEM-EDS所获取的信息尚不能对成膜机理作深入的讨论.但是,它却明确地提示了成膜温度对膜层的结构和成分所产生的影响.实验结果表明:(1)温度小于 75°C

表 2 温度对膜层成分的影响

制膜温度/℃	编号	自动元素定性分析	元素重量百分比			
			Fe	Cr	Si	S
65	1	Fe, Cr, Si	86.81	10.13	1.86	1.10
	2	Fe, Cr, Si	87.39	9.71	1.83	0.93
95	1	Fe, Cr, Si	83.73	7.04	2.75	1.39
	2	Fe, Cr, Si	83.91	6.92	2.77	1.40
101	1	Fe, Cr, Si	87.66	6.26	4.00	1.59
	2	Fe, Cr, Si	89.56	5.79	2.93	1.33

时,所获得的膜层致密(图版Ⅲ 1,Ⅳ 3),不利于润滑油的渗入;而且晶粒完整,角棱突出,这样的膜结构在工件运转过程中,将有可能造成刮膜作用。(2)在95℃和101℃条件下获得的膜层,其结构虽有利于润滑油的浸润,但颗粒过于疏松(图版Ⅳ 4—5),在运转摩擦过程中,将导致颗粒的磨损及破碎脱落。因此,可以认为:采取75—85℃为成膜温度范围是最适宜的。

3 结语

本文利用扫描电镜与X射线能谱仪配合,对不锈钢零件表面的草酸盐处理膜层进行了SEM-EDS研究,把其它影响因素控制在已知的较适宜的条件下,着重研究成膜温度的影响。揭示了不同的成膜温度对膜层的晶粒大小、取向、晶形以及膜层成分和厚度所产生的影响。取得了一定的研究成果。

(1)成膜反应的温度不同,膜层之晶粒大小和取向亦不同。温度愈高,晶粒截面愈大,晶面越趋于粗糙。至101℃时,出现规则连生现象,类似梳状结构。此外,随着温度的提高,晶粒在取向上呈现(100)晶面的几率增大。

(2)成膜温度对膜层表面的统计成分及微区成分分布亦有明显的影响。实验结果表明,成分上的差异一方面源自于晶粒的取向不同和复盖间隙的差别。另一方面与溶液组分的活度及其与表面的交换作用有关。

通过对所选定的五个温度点的膜层之结构、成分等的SEM-EDS研究,得出初步结论:为达到既定的膜层结构质量,应采用的较适宜的成膜反应温度区间为75—85℃。在进行了膜层的化学成分分析后证实了在不同成膜温度下溶液中若干物质的反应方向,为调整溶液,改善产品质量提供了可靠的方向和依据。

由此获知,膜层微观结构和成分与温度的关系等一些较有价值的信息。从而可望通过对成膜温度的控制来达到控制膜层微观结构及成分的目的,使所得膜层具有最佳的工作性能。

本文实验所用的膜层样品由蔡丽华提供,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 廖乾初, 材料科学中表面技术的进展和有关表面研究的问题, 材料科学与工程, 1(1988), 28.
[2] 赵家政、党鸿章, 摩擦表面的扫描电子显微分析, 固体润滑, 4, 1, (1984), 51.
[3] 徐锦芬, 气相沉积润滑和耐磨镀层, 材料科学与工程, 7, 1(1989), 20.
[4] 谢学智、段天慧、瞿永兴, NM_{20} 高温高真空自润滑复合材料的电镜观察, 固体润滑, 3, 3(1983),
[5] 顾则鸣、党鸿章, 磨损机理中的分层理论及其若干应用, 固体润滑, 2, 1(1982), 1.

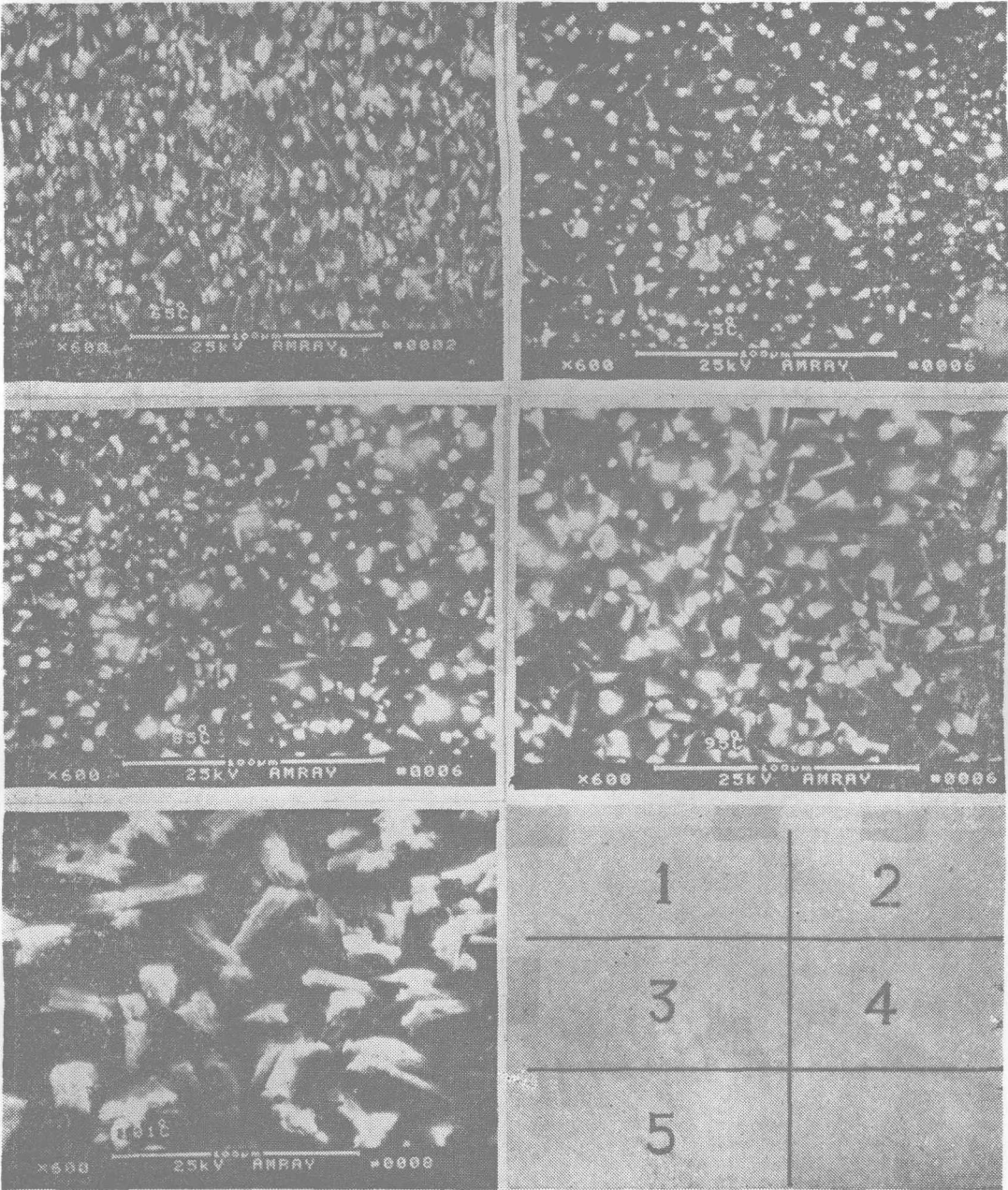
Microanalysis of Oxalate Treated Film on the Surface of Stainless Steel Material

Chen Kaiyi Xu Chenghuang

(*Institute of Material Physical Chemistry*)

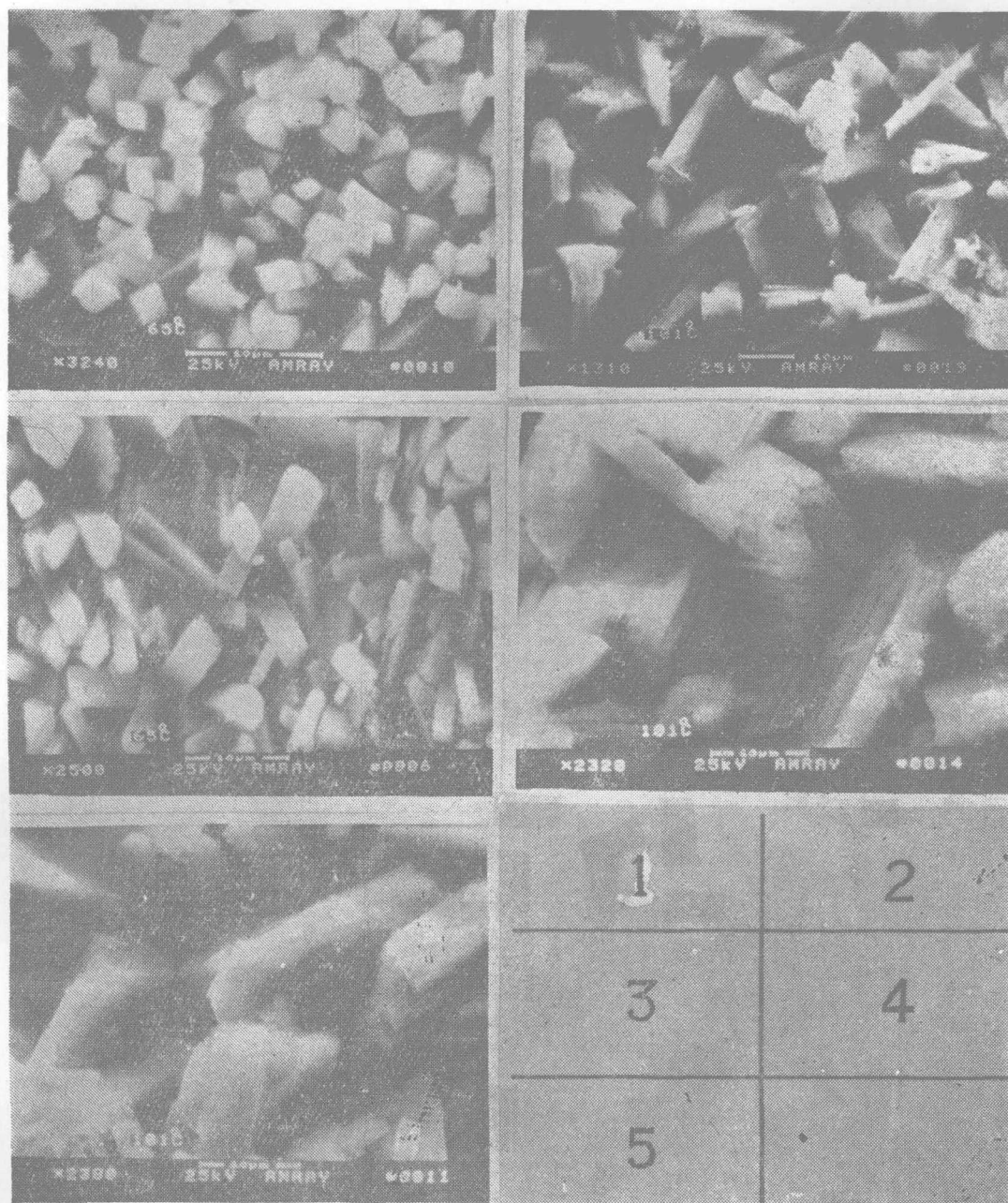
Abstract By making use of scanning electron microscopy in combination with X-ray energy spectroscopy, the authors make a microanalysis of the oxalate treated film on the surface of stainless steel material. The exploration centers on the influence of film forming temperature on the structure and chemical composition of the film. The results may account for the relation between film forming temperature and the quality of film formation. The optimal temperature for film formation is determined to be in the range of 75—85°C.

Key words microanalysis, stainless steel, oxalate treated film, scanning electron microscope



图版 III 说明

1—5. 分别为65℃, 75℃, 85℃, 95℃和101℃等 5 个温度条件下膜层的结构,



图版 IV 说明

1. 65°C时晶粒取向呈现(001)晶面的几率较大;
2. 101°C时晶粒取向呈现(100)晶面的几率较大;
3. 65°C时致密的膜层结构;
- 4—5. 101°C时疏松的膜层结构.