

钢铁材料蒸汽处理的研究

陈文革,段希萌,董涛,高丽娜,陈勉之,叶恒

(西安理工大学材料科学与工程学院,陕西 西安 710048)

[摘要] 蒸汽处理是一种高温化学表面处理方法,旨在金属表面上生成一种结合性强、硬度高而又致密的氧化物保护膜,以达到防腐、提高耐磨性、气密性及表面硬度的目的,具有成本低、尺寸精度高、氧化层结合牢固、外表美观、对环境友好等特点。在自行设计的蒸汽处理炉中,对常用的普通碳素45#钢进行蒸汽处理工艺研究,采用划痕法、X-ray、SEM等手段研究蒸汽处理表面氧化膜的结合强度、厚度、成分及相关特性,结果表明:最佳的蒸汽处理工艺是加热温度570℃,保温3h,滴水量0.175mL/min。基体与膜的结合力较传统的发黑工艺强,但蒸汽处理氧化膜的致密度较发黑的差,临界载荷在相同加热温度和滴水量的情况下,随着保温时间的增加却降低。

[关键词] 蒸汽处理;钢铁;表面处理;工艺

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)06-0057-04

Study on Steam Treatment Process for Steel

CHEN Wen-ge, DUAN Xi-meng, DONG Tao, GAO Li-na, CHEN Mian-zhi, YE Heng

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

[Abstract] As a high-temperature chemical surface treatment process steam treatment aims to generate an oxide protective film with strong combination, high hardness and density, so as to improve the properties of materials, such as corrosion and wear resistance, air tightness and surface hardness and so on. It features with low-cost, high dimensional precision, solid combination between oxide layer with substrate, aesthetic appearance and environment-friendly. Ordinary carbon steel was steam treated in a self-designed steam boiler. Combination strength, thickness, composition and related characteristics of surface oxide film were studied by scratch testing, X-ray, SEM and other means. The results show that the average thickness of the film is 10μm, exceeding 8μm obtained by blackening treatment, and the combination between the film and the substrate is stronger than the one obtained by traditional blackening treatment. Moreover, in the same circumstances, the critical load of the steam treated oxide film decreases with the increasement of the holding time, and the density becomes poor compared with the film obtained by blackening treatment.

[Key words] Steam treatment; Steel and iron; Surface treatment; Process

0 引言

当今社会,钢铁材料作为一种重要的金属渗透到生活的每个角落^[1]。然而钢铁材料的磨损、断裂和腐蚀也制约着它的发展和运用,特别是腐蚀。据统计^[2],全世界每年金属总产量的20%~40%(相当于1亿吨以上)的金属被腐蚀损耗。在钢铁防腐保护中^[3],金属表面处理由于简单易行、操作性强而受到人们的广泛关注^[4]。传统的发黑、发蓝、磷化、硫化等工艺,大量使用化学试剂,特别在高温下工作会造成环境的污染,这就要求开发出无毒、环保、高性能、低成本的钝化技术,实现高品质钢材环境友好的表面处理,替代传统的化学发黑处理方法^[5]。

金属材料的蒸汽处理是通过蒸汽作用在金属表面生成一层

氧化物保护膜,这种膜与基体材料结合性强,硬度高而又致密,可以提高材料表面的硬度、耐磨性和气密性,且具有防腐蚀作用^[6]。与发黑处理方法相比,成本更低,而且尺寸精度高,氧化层结合牢固,外表美观,绿色环保。比如铁基粉末冶金件蒸汽处理后,生成一层氧化膜 Fe_3O_4 ,非常致密牢固地粘附覆盖于基体表面上^[7]。青铜、黄铜、紫铜和银的零件用蒸汽处理退火,可完全消除应力^[8]。灰口铸铁蒸汽处理产生氧化薄膜,填充其微孔使抗蚀能力大大提高。蒸汽处理还能产生令人悦目的深蓝色抛光表面,这种表面均匀而耐腐蚀^[9-10]。但目前对蒸汽处理的研究主要针对粉末冶金件、多孔材料等低密度材料^[11],而对致密金属材料的研究几乎是个空白^[12]。本文探讨了致密钢铁材料蒸汽处理的工艺及影响因素,并以传统的发黑作为参考。

1 实验材料及方法

选用市场上广泛使用的45#钢为原材料,同时与发黑处理工艺进行对比试验。蒸汽处理实验在自制装置(图1)中进行。

[作者简介] 2008-09-08

[基金项目] 西安理工大学创新基金(101-210601)

[作者简介] 陈文革(1969-),男,陕西澄城人,副教授,博士,主要从事功能材料与器件的研究。

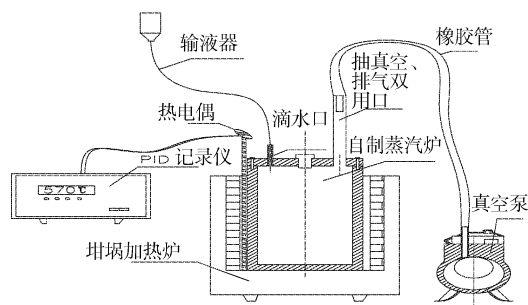


图1 蒸汽处理试验装置图

Figure 1 Test installation of steam processing

根据蒸汽处理的机理和反应条件,参考粉末冶金铁基零件的蒸汽处理工艺,制定出致密钢铁材料的蒸汽处理工艺(见表1)。工艺曲线如图2所示。图中 ab 段为加热阶段,进行抽真空; bc 段为保温阶段,滴入纯净水,并且开始排气; cd 段为降温阶段,滴入水量逐渐减小; de 阶段为冷却阶段。

表1 蒸汽处理试验具体方案表

Table 1 Specific program of steam processing

方案	温度/ $^{\circ}\text{C}$	保温时间/h	滴水量/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	方案	温度/ $^{\circ}\text{C}$	保温时间/h	滴水量/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$
方案1	570	3	0.175	方案4	370	3	0.5
方案2	570	6	0.175	方案5	570	3	0.5
方案3	570	10	0.175	方案6	700	3	0.5

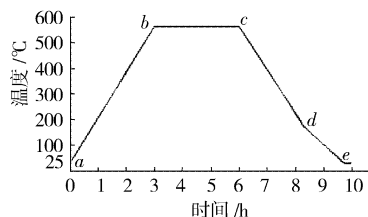


图2 蒸汽处理工艺曲线

Figure 2 Technology curve of steam treatment processing

金相组织用XJL-03光学金相显微镜观察。用JSM-6700F电子扫描显微镜观察氧化膜组织形貌并进行能谱分析,确定生成膜从基体到表面原子含量的变化,及具体元素含量,并与发黑处理膜进行对比。采用WS-2005涂层附着力自动划痕仪对膜表面进行划痕实验,以检验膜层与基体结合强度和临界载荷。采用XRD-7000型X射线衍射仪,在真空条件下,用Cu靶材,在 $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 衍射角度之间对蒸汽处理氧化膜的成分进行分析,并与发黑处理表面膜进行对比。

2 实验结果及分析

2.1 金相组织分析

图3是方案1、方案2、方案3、所得试样与发黑试样的对比金相图。可以看出,当温度一定时,随着保温时间的增加,氧化膜的厚度增加,图3a、图3b、图3c依次为 $8\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 。这主要是因为随着保温时间的增长,Fe与 H_2O 生成Fe的氧化物的数量在增加,附着在基体之上。对比发黑处理试样(见图3d),其膜层厚度约为 $9\mu\text{m}$,膜层的黑色团状物较多。而蒸汽处理得到的膜层,在颜色上比发黑处理试样浅,团状物质少,这可

能与加热温度、滴水量有一定的关系。

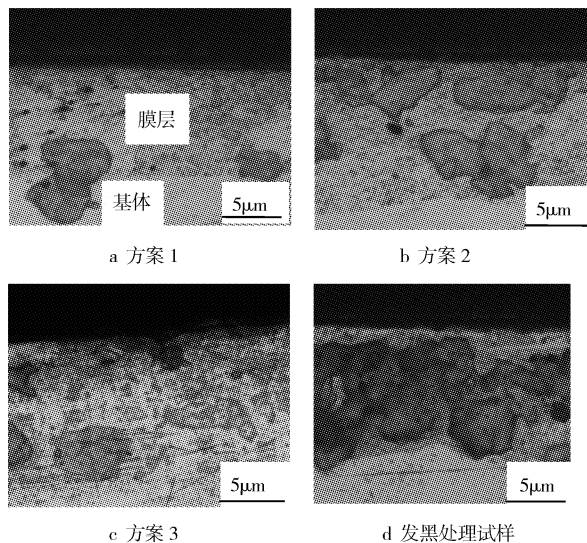
图3 570 $^{\circ}\text{C}$ 不同保温时间蒸汽处理试样金相照片Figure 3 Metallographs of steam treatment processing sample at different holding time at 570 $^{\circ}\text{C}$

图4是方案5与方案6所得试样的金相图。可看出,随着滴水量的增大,即蒸汽量增大,相同加热温度下,团状物质明显增大,如图4a所示,当加热温度升高到 700°C 时,反而没有图3中的效果好,厚度没增加,反而减少,约为 $8\mu\text{m}$,团状物质也变小,且疏松。这是因为当温度超过 570°C 时可能形成的是 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 的混合物,而红褐色 Fe_2O_3 一般较疏松。另外,蒸汽压力的增加与氧化层的密度有很大的关系,本实验压力的控制没有实际测量,只能通过排气口排气的大小和快慢掌握,从以上分析可得出,蒸汽处理温度在 570°C ,保温3h时效果较佳。

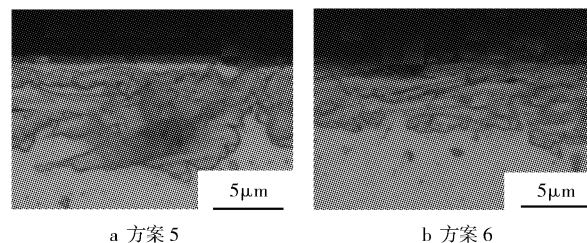


图4 不同温度保温3h蒸汽处理的试样金相照片

Figure 4 Metallographs of steam treatment processing sample of holding 3 hours at different temperature

2.2 表面形貌和成分分析

图5是发黑与蒸汽处理后试样表面的微观形貌,从左到右分别是基体、过渡层和氧化膜层。可看出,蒸汽处理的过渡层较

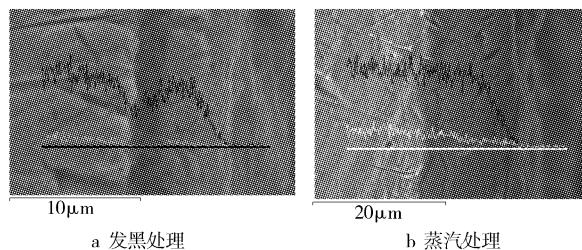


图5 不同工艺处理的表面形貌

Figure 5 Surface topography treated by different process

宽,膜层与基体的结合较均匀,而发黑处理的过渡层较窄。

图 6 是不同工艺所得氧化膜能谱图,可以看出,蒸汽处理氧化膜中铁含量平滑降低,发黑处理氧化膜中铁含量出现波折,这主要是过渡层中 Fe 含量降低所致,也进一步说明发黑处理的过渡层较为明显。发黑处理氧化膜的 Fe/O 比(质量比)大概为 70/5,蒸汽处理氧化膜的 Fe/O 比为 100/20 左右,可以看出发黑氧化膜的 Fe/O 比大,即蒸汽处理氧化膜的致密度较发黑的差,相对而言,蒸汽处理氧化膜中 O 元素的含量高,这与滴水量(蒸汽)关系很大。从厚度上来说,发黑处理氧化膜厚度小,而蒸汽处理氧化膜厚度大,这与生成膜的厚度有关,可见蒸汽处理所生成膜的厚度较发黑处理氧化膜厚,这一点在金相组织分析中也得到论证。

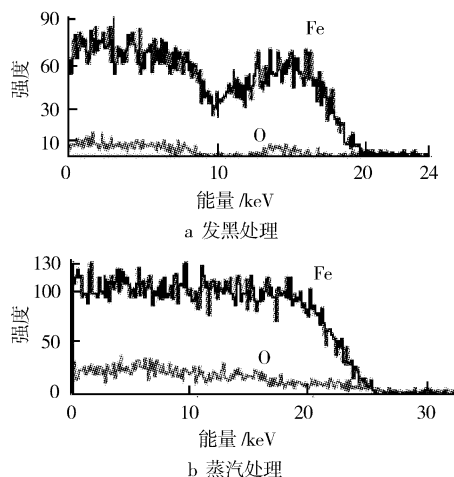


图 6 不同工艺表面处理氧化膜的能谱曲线

Figure 6 Spectrum curve of surface oxide film treated by different process

图 7 是不同工艺蒸汽处理氧化膜的 X 射线衍射结果,图 7a 是 700℃、滴水量 0.5mL/min、保温 2h 的蒸汽处理所得氧化膜,其宏观试样颜色为蓝色,能谱图表明氧化膜为 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3

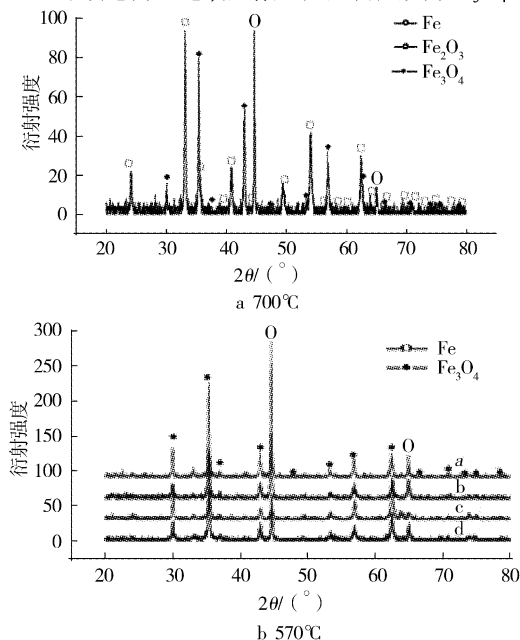


图 7 蒸汽处理的 XRD 图

Figure 7 X-ray diffraction patterns of steam treatment processing

的混合物,实际中, Fe_3O_4 为黑色, Fe_2O_3 为红色,混合为蓝色。图 7b 是 570℃ 下蒸汽处理所得氧化膜,其中曲线 a、b、c、d 是在相同加热温度下的能谱图。曲线 a、b、c 的滴水量相同,为 0.175mL/min,保温时间依次为 10、6、3h; d 图滴水量为 0.5mL/min,保温 3h。可以看出,保持相同加热温度,改变保温时间和滴水量的 4 种不同方案,最终氧化膜均为 Fe_3O_4 和 Fe 单质的混合物。对比两图,可以看出,在 570℃ 时,生成了所需要的混合物,并没有 FeO 和 Fe_2O_3 ,可以进一步确定蒸汽处理最佳温度为 570℃。

2.3 划痕试验分析

图 8 是利用声发射原理测定的不同工艺蒸汽处理氧化膜的划痕实验曲线,图 8a、图 8b、图 8c 依次为方案 1、方案 2 和方案 3 所得氧化膜的实验曲线,从图中可读出临界载荷分别为 38.5N、14.5N、8.95N,出现了随着保温时间的增加,临界载荷递减的规律。图 8d 是发黑处理试样氧化膜的临界载荷,为 7.3N,可以看

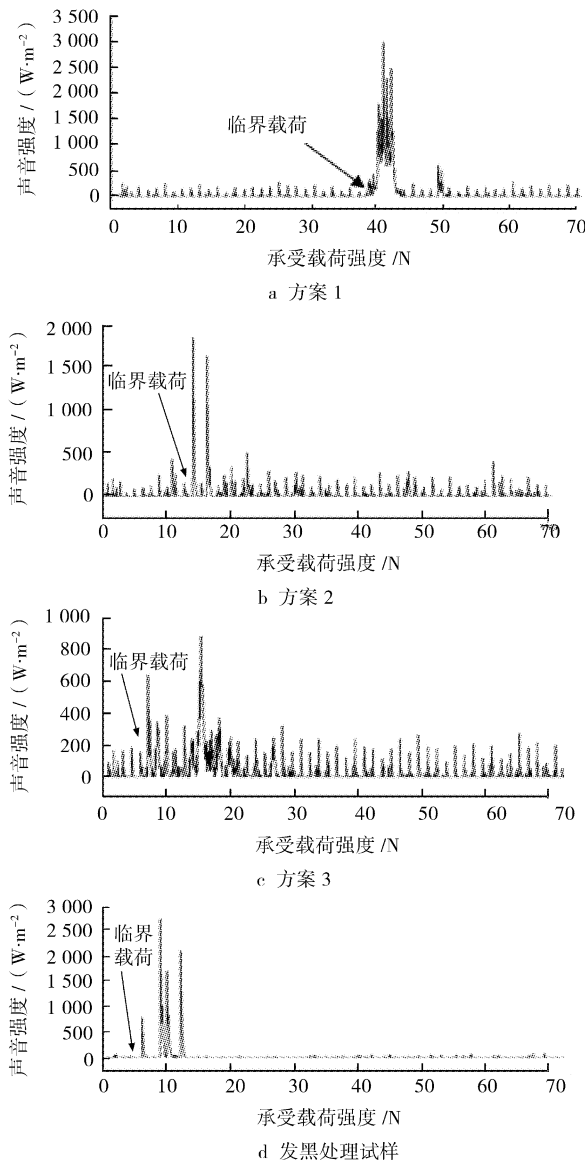


图 8 利用声发射原理测定的氧化膜的划痕实验曲线

Figure 8 Scratch test curve of oxide film determined by sound emission principle

出,蒸汽处理氧化膜的临界载荷都大于发黑处理氧化膜的临界载荷数值,说明蒸汽处理氧化膜与基体的结合强度大于发黑处理,并且随着保温时间的增加,膜厚增加,但临界载荷降低,基体与氧化膜的结合力降低。而临界载荷与膜的强度、耐摩擦能力有很大关系。图9a~图9d分别示出了图8划痕试验对应的光学照片,其中照片划痕最左边为膜基结合的临界载荷 L_c ,从显微观测可以判定^[13-14],图9a第1个声发射峰并不对应于膜基结合的临界载荷,而是多层膜的层间剥离所造成的,第2个峰才显示了膜基特性,因此,对于多层膜的测量应该对发射信号做出准确的判断。

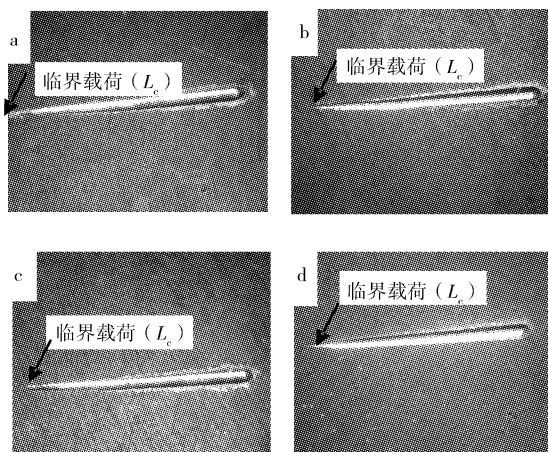


图9 不同工艺蒸汽处理划痕试验后的光学照片

Figure 9 Optical photos of different steam treatment processing after scratch test

图10为不同加热温度、不同滴水量所得氧化膜的划痕试验曲线。图10a、图10b是方案6和方案5氧化膜进行划痕实验的曲线,从图中读出临界载荷分别为12.7N和8.7N。对比图8、图10可以看出,在570℃、0.175mL/min滴水量的情况下,临界载荷(L_c)更大,说明基体与氧化膜的结合力越大,膜的硬度越大,耐磨性越强。通过划痕试验可以看出,在570℃、0.175mL/min滴水量的情况下保温3h,效果最佳,超过了发黑处理的效果。

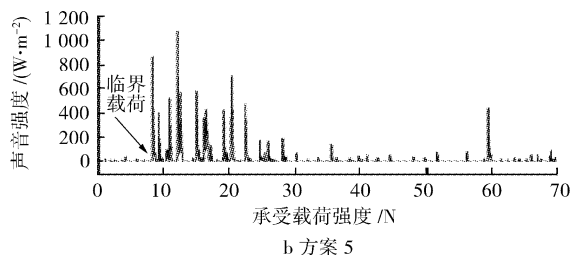
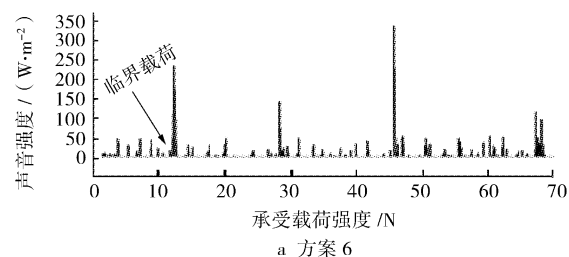


图10 温度、滴水量改变的划痕实验曲线

Figure 10 Scratch test curve of different temperature and titer

3 结论

1) 致密钢铁材料45#钢最佳的蒸汽处理工艺是:加热温度570℃,保温3h,滴水量0.175mL/min。

2) 蒸汽处理过程中,主要的影响因素有加热温度、保温时间和蒸汽压力,在滴水量和加热温度不变的情况下,随着保温时间的延长,膜的厚度增加。这主要是因为随着保温时间的增长,Fe与H₂O生成Fe氧化物的数量增加,附着在基体之上。

3) 采用蒸汽处理,基体与膜的结合力较传统的发黑工艺强。且蒸汽处理氧化膜的临界载荷在相同加热温度和滴水量的情况下,随着保温时间的增加,临界载荷(L_c)降低,这主要是由于随着膜厚度的增加,膜与基体的结合力下降,导致临界载荷降低。

[参考文献]

- [1] 翁余庆. 中国钢铁材料发展现状及迈入新世纪对策[J]. 钢铁, 2001,36(10):1-5
- [2] 王泓. 钢铁防腐新材料[J]. 装备制造技术,2006,(4):192-194
- [3] 姚寿山,李戈扬,胡文彬. 表面科学与技术[M]. 北京:机械工业出版社,2005.1-50
- [4] 沃银花,杜平凡,姚奎鸿. 钢铁表面氮化硅薄膜生成技术[J]. 表面技术,2005,34(2):8-10
- [5] 郭建寅,姚佑平,柴彬斌. 钢铁的发黑工艺[J]. 现代零部件,2004,2(8):86-87
- [6] 何洁,秦万忠. 蒸汽处理的反应机理及最佳条件[J]. 天津化工,2002,17(2):14-16
- [7] 夏永红. 铁基粉末冶金零件蒸汽处理中常见的质量问题及其解决措施[J]. 粉末冶金工业,2005,15(4):29-32
- [8] 周作品,申小平. 粉末冶金机械零件实用手册[M]. 北京:化学工业出版社,2006.496-497
- [9] Eggleston J H[英]. 蒸汽处理一举多得的方法[M]. 夏进译. 国外金属热处理,1986,7(3):13-14
- [10] 林青松,董泉玉. 物理化学[M]. 上海:上海科学技术出版社,2005.2-5,100-102
- [11] 余丽艳,谢颢,吕延伟,等. 铁基粉末冶金件化学镀镍工艺[J]. 电镀与涂饰,2008,27(4):24-25
- [12] 陈明忠,蒋金贵. 温度、时间、压力等参数对蒸汽处理质量的影响[J]. 粉末冶金技术,1994,12(4):79-80
- [13] 华敏奇,袁振海. 划痕试验法对特殊薄膜系结合力的检测与评价[J]. 分析测试技术与仪器,2002,8(4):218-225
- [14] Attar F, Johannesson T. Adhesion evaluation of thin ceramic coatings on tool steel using the scratch testing technique [J]. Surface and Coatings Technology, 1996,(78):87-102

专利名称:钛表面修饰人工晶体的方法及其产品

专利申请号:00122851. X 公开号:1340331

申请人:顾汉卿

钛表面修饰人工晶体的方法及其产品,钛或其合金,经真空等离子体加速气相沉积,离子束辅助成膜技术在<100℃的低温条件下完成成膜,并在渗杂Ar、O、N、C、F原子的杂化作用下,使其结构发生变化,获得显蓝或显黄色调的金属钛膜均匀处理的人工晶体,提高了人工晶体的生物相容性与表面强度,减少了患者早期植入合并症。