

试样表面粗糙度和表面清洗方式对 M50NiL 钢氧含量测定的影响

Influence of Surface Roughness and Clean Method on Inspection Value of Oxygen Content for M50NiL Steel

谢孝昌, 贺自强, 耿小颖, 李志明, 董 翠
(北京航空材料研究院, 北京 100095)

XIE Xiao-chang, HE Zi-qiang, GENG Xiao-ying, LI Zhi-ming, DONG Cui
(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 研究了试样表面粗糙度和清洗方式对 M50NiL 钢中微量氧含量测定结果的影响。研究结果表明, 试样表面粗糙度由 $R_a3.2$ 降低至 $R_a0.8$, 再降低至 $R_a0.2$ 时, 氧含量测定值逐步降低并趋于稳定。其中, 乙醇擦洗加丙酮超声波清洗是有效的表面清洗方式, 经其处理后, 表面粗糙度 $R_a3.2$, $R_a0.8$, $R_a0.2$ 的氧含量测定值分别为 6.65×10^{-6} , 5.95×10^{-6} , 5.55×10^{-6} , 氧含量测定值均稳定在 $(6 \pm 1) \times 10^{-6}$ 范围内, 且不同表面粗糙度的氧含量测定值基本一致。而只用乙醚浸泡的试样, 氧含量测定值较高; 酸洗过的试样, 氧含量测定值偏高, 且随表面粗糙度的波动较大。

关键词: 氧含量; 表面粗糙度; 清洗方式

中图分类号: TG142.24 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)07-00061-05

Abstract: The influence of surface roughness and clean method on the inspection value of oxygen content for M50NiL samples was investigated. The results indicated that the inspection values were step down and tend to steady when surface roughness decreased from $R_a3.2$ to $R_a0.2$, and the effective pre-procedure was cleaning by ethanol scrubbing adding acetone ultrasonic washing. The oxygen content inspection values of three kinds of surface roughness ($R_a3.2$, $R_a0.8$, $R_a0.2$) were 6.65×10^{-6} , 5.95×10^{-6} , 5.55×10^{-6} . The values of different surface roughness samples being very similar were in the range of 5×10^{-6} and 7×10^{-6} . The samples only disposing by aether obtained much higher oxygen content inspection values, and the acid etching samples showed a little higher oxygen content inspection values undulating with the surface roughness.

Key words: oxygen content; surface roughness; clean method

钢的疲劳性能受夹杂物的影响很大, 而又以氧化物类夹杂物影响最大^[1,2]。氧化物与基体相界面往往成为疲劳裂纹的发源地。氧含量是钢中氧化物类夹杂物的重要指标, 如何准确测定钢中的氧含量对钢的研制和应用研究具有重要意义。

航空发动机主轴承和传动齿轮, 直升机主减速器螺旋锥齿轮和行星齿轮轴承等关键构件的主要失效模式是接触疲劳。为了提高航空轴承、齿轮的性能和寿命, 轴承齿轮钢采用 VIM+VAR 双真空高纯熔炼技术, 钢中氧含量显著降低。工业发达国家自 20 世纪 90 年代以来, 轴承齿轮钢的氧含量降低到了 10×10^{-6} 以下, 甚至 $(5 \sim 6) \times 10^{-6}$, 到目前为止, 国内轴承齿轮钢的氧含量也降到了 10×10^{-6} 左右^[3,4]。随着氧含量的降低, 对氧含量检测的试样表面粗糙度和清洗技术提出了新的要求, 传统的试样制备和清洗方式使氧含

量测试误差过大, 无法满足钢中微量氧含量的准确检测。因此, 随着 VIM+VAR 高纯熔炼轴承齿轮钢的应用, 亟待开展微量氧含量测试技术研究。

M50NiL 钢是第二代航空轴承齿轮钢, 具有高的强韧性和优异的表层硬化性能, 国外广泛用于航空轴承和齿轮制造^[5-7]。研究以 VIM+VAR 高纯熔炼的 M50NiL 钢为载体, 从试样表面状态和试样表面清洗处理两个环节着手, 排除机械加工和检测过程对氧含量测定值的影响, 确定最有效的微量氧含量测定方法。

1 实验

1.1 实验材料

实验合金为 VIM+VAR 双真空熔炼 M50NiL 钢, 热轧退火态。M50NiL 钢化学成分如表 1 所示。

表 1 M50NiL 钢化学成分(质量分数/%)
Table 1 Chemical component of M 50NiL steel (mass fraction/ %)

Fe	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	V	Co	W	Cu	Al
Bal	0. 12	0. 19	0. 17	0. 001	< 0. 015	4. 20	3. 52	4. 30	1. 29	< 0. 10	< 0. 10	< 0. 10	< 0. 03

1.2 试样制备

试样制备时需控制加工量和加工速度,防止试样表面烧伤。经线切割及车削、磨削方式,获得表面粗糙度为 $R_a3.2$, $R_a0.8$, $R_a0.2$ 的三种试样,试样尺寸: $\phi4\text{mm} \times 9\text{mm}$ 。

表面粗糙度采用 FTS-i120 触针式表面粗糙度仪测定。

1.3 氧含量测试方法

氧含量测试过程的影响因素主要有:(1)仪器的空白氧含量;(2)仪器的测试状态;(3)氧含量测定标样;(4)试样表面清洁状态。

首先,排除测试设备中的氧,一方面通过通入氩气排气,使仪器空白氧含量尽可能降低,理想状态为仪器空白氧含量为零;另一方面,进行仪器中残余氧含量测定,即空白氧含量,以校正测定值。其次,对微量氧含量的测定,仪器需保证处于良好的工作状态,即各仪器功能使用良好,仪表状态良好等,测量微量氧含量前,可测试几次空白氧含量及标样,一方面排除故障,另一方面调整仪器状态。实验测定钢中微量氧含量设备为氧氮分析仪 TC436AR,该设备采用脉冲加热-红外法,这是国内外普遍采用的方法^[8]。该方法是仪器分析,相对含量检测法,需要标准物质校准仪器,标准物质的氧含量及其标准偏差决定校准曲线的准确性。因此,选取是否合适的标样对实验结果也有影响,如果标准物质的含量过大,可能导致测量误差较大,测量数值的可靠性差。因此,务必选择与试样氧含量相近的标样作校准,以保证测量的可靠性。试样表面清洁状态则

与清洗方式有关。

1.4 实验过程

对 $R_a3.2$, $R_a0.8$, $R_a0.2$ 三种不同表面粗糙度的 M50NiL 试样进行三种不同方式的清洗处理(如表 2 所示),而后采用美国 LECO 公司 TC436AR 氧氮分析仪分别测定其氧含量,从而研究表面粗糙度和清洗方式对氧含量检测值的影响情况。针对检测结果,利用美国 FEI 公司 Quanta600 型扫描电子显微镜观察试样表面形貌,分析不同粗糙度试样及清洗处理后表面污渍的残留情况,进而说明残留污渍对氧含量检测结果的影响。

表 2 试样清洗方式
Table 1 Cleaning methods for samples

Clean method 1	Clean method 2	Clean method 3
A ether etching 30s	Ethanol scrubbing+ acetone ultrasonic washing 2min	Acid etching 30-60s+ ethanol scrubbing+ acetone ultrasonic washing 2min

Acid etching solution^[9]: (A) nitric acid (GB/T 626): clean water= 1: 8 (by volume), (B) hydrofluoric acid(GB/T 620): clean water= 1: 23 (by volume), A: B= 1: 1 (by volume)。

2 实验结果与分析

2.1 氧含量测定结果

经过测定空白氧含量,测定标样及调整仪器状态后,对三种表面粗糙度,经三种清洗方式处理后的试样,进行氧含量测定,整个检测过程,穿插测量标准物质,确保仪器测量值的准确性。实验结果如表 3 所示。

表 3 氧含量检测值
Table 3 Inspection values of oxygen content

Surface roughness	Clean method 1 $/ \times 10^{-6}$	Average value $/ \times 10^{-6}$	Clean method 2 $/ \times 10^{-6}$	Average value $/ \times 10^{-6}$	Clean method 3 $/ \times 10^{-6}$	Average value $/ \times 10^{-6}$
$R_a3.2$	22.2	18.2	20.2	6.3	7.0	6.65
$R_a0.8$	9.0	8.0	8.5	6.6	5.3	5.95
$R_a0.2$	7.6	7.9	7.75	5.2	5.9	5.55

表 3 中,由于清洗方式三:硝酸加氢氟酸清洗后,M50NiL 试样氧含量测定结果波动较大,稳定性差,可能与硝酸本身含有氧元素有关,为了进一步分析酸洗

对氧含量测定的影响,更换清洗液,采用浓度为 36% 的盐酸,清洗顺序为:酸洗(盐酸)(30s)+乙醇(擦洗)+丙酮超声波洗(2min),简称清洗方式四。盐酸酸洗后,

氧含量测定结果如表 4 所示。

表 4 清洗方式四处理后的氧含量测定数据

Table 4 Inspection values of oxygen content for samples by clean method 4

Surface roughness	Clean method 4 / $\times 10^{-6}$	Average value / $\times 10^{-6}$
R_a 3.2	24.8	21.6
	18.4	
R_a 0.8	6.1	12.45
	18.8	
R_a 0.2	5.3	5.15
	5.0	

根据表 3 和表 4 的数据, 得到不同表面粗糙度及清洗方式的氧含量检测值的变化趋势, 如图 1 所示。

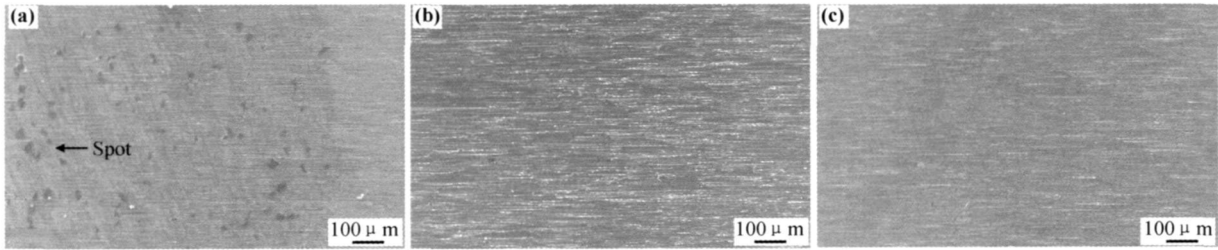


图 2 试样表面经三种清洗方式处理后的 SEM 照片

(a) 清洗方式一; (b) 清洗方式二; (c) 清洗方式三

Fig. 2 SEM images for samples by three different clean methods

(a) clean method 1; (b) clean method 2; (c) clean method 3

由图 2 可知, 经乙醚浸泡 30s 的试样表面仍残留大量的污渍图 2(a), 而经过乙醇擦洗加超声波丙酮清洗图 2(b) 及酸洗加乙醇擦洗加超声波丙酮清洗后的试样图 2(c), 污渍基本清除, 表面干净。

为了证明残留污渍可能含氧而导致氧含量测定结果偏大, 影响氧含量测定的真实性, 首先对试样表面进行了面扫描能谱分析, 其中相对氧含量如表 5 所示。

表 5 三种清洗方式处理后的表面相对氧含量

Table 5 Surface oxygen concentration of three clean methods

[O]	Mass fraction/ %	Atom fraction/ %
Clean method 1	2.92	6.51
Clean method 2	1.74	5.33
Clean method 3	1.80	5.66

其次, 对清洗方式一处理的表面中含有污渍的区域进行点能谱分析和清洗方式二处理的表面干净区域进行点能谱分析, 如图 3, 4 所示, 对应的能谱分析氧含量如表 6, 7 所示。

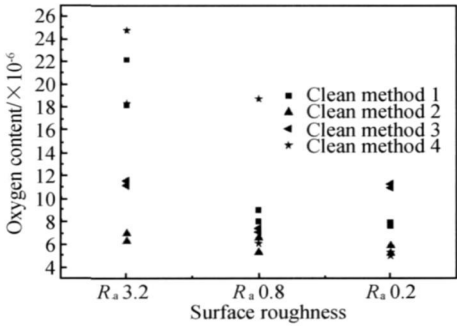


图 1 不同清洗方式处理后的试样氧含量

Fig. 1 Inspection values of oxygen content for samples by different clean methods

2.2 试样表面污渍及表面氧含量分析

表面粗糙度 R_a 0.8 的试样经三种清洗方式处理后, 对试样表面进行扫描电镜观察, 结果如图 2 所示。

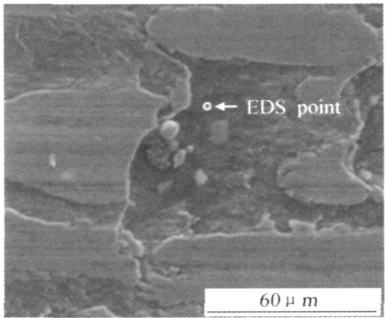


图 3 清洗方式一试样污渍处取点能谱分析示意图

Fig. 3 EDS analysis image of spot by clean method 1

从表 5 可知, 清洗方式一处理的试样表面氧含量(质量分数 2.92%), 清洗方式二处理的试样表面氧含量(质量分数 1.74%), 清洗方式三处理的试样表面氧含量(质量分数 1.80%), 清洗方式一处理的试样表面氧含量明显偏高。从表 6 和表 7 可知, 清洗方式一处理的试样污渍区域的氧含量(质量分数 4.84%) 明显高于清洗方式二处理的干净区域(质量分数 1.25%)。

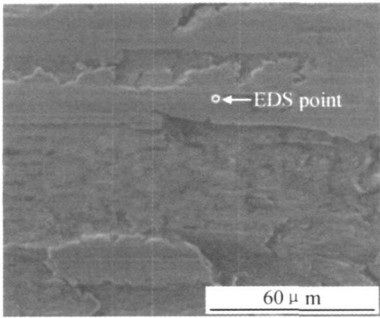


图 4 清洗方式二试样干净处取点能谱分析示意图
Fig. 4 EDS analysis image of clean area by clean method 2

表 6 清洗方式一试样污渍处能谱分析氧含量
Table 6 EDS oxygen content of spot by clean method 1

Element	Mass fraction/ %	Atom fraction/ %
[O]	4. 84	9. 24

表 7 清洗方式二试样干净处能谱分析氧含量
Table 7 EDS oxygen content of clean point by clean method 2

Element	Mass fraction/ %	Atom fraction/ %
[O]	1. 25	2. 86

以上能谱分析结果表明污渍区域含有氧元素, 污渍如果清洗不干净, 必然影响试样整体氧含量测定结果的真实性, 测定的氧含量结果必然偏大。

2.3 表面粗糙度与表面清洗方式对氧含量测试值的影响

表面粗糙度 $R_a3.2$, $R_a0.8$, $R_a0.2$ 的试样采用乙醚浸泡时的氧含量均比采用乙醇擦洗加丙酮超声波清洗试样的氧含量高; 采用乙醚浸泡时, 随着试样表面粗糙度的提高, 测得的氧含量逐渐降低, 表面粗糙度 $R_a3.2$ 的试样氧含量明显比粗糙度 $R_a0.8$ 和 $R_a0.2$ 的试样氧含量高, 结合表 5、6 及表 7 结果与试样表面污渍的分析, 采用乙醚浸泡时的氧含量比采用乙醇擦洗加丙酮超声波清洗试样的氧含量高的原因为试样表面残留污渍未清洗干净, 污渍中含有氧元素, 从而增加了试样检测的氧含量; 表面粗糙度 R_a 越大, 加工造成的表面峰谷深度越大, 有利于污渍的储存, 不易清洗干净, 故表面粗糙度大的试样氧含量较高。

从氧含量数据稳定性分析, 乙醇擦洗加丙酮超声波清洗的试样数据比较稳定, 随表面粗糙度的波动较小, 数据基本一致; 而酸洗试样, 无论是硝酸加氢氟酸清洗还是盐酸清洗, 氧含量数据波动均较大, 不稳定, 数据可靠性差。

从试样表面粗糙度分析, 随着表面粗糙度的降低, 乙醚浸泡时, 氧含量呈降低趋势, 即表面粗糙度 $R_a3.2$

的试样氧含量最高, 粗糙度 $R_a0.8$ 的试样氧含量居中, 粗糙度 $R_a0.2$ 的试样氧含量较低; 乙醇加丙酮超声波清洗时三种粗糙度试样的氧含量数值基本一致, 波动较小, 粗糙度 $R_a3.2$ 的试样氧含量略高; 酸洗后的试样氧含量数据与表面粗糙度无明显规律, 时大时小, 波动较大。

3 分析与讨论

本次试样制备过程主要分三步, 即线切割、车削和磨削。其中线切割使用的切削液为植物油基切削液, 不溶于水; 车削使用的切削液为水溶性切削液, 含油量 70% (质量分数) 左右; 磨削使用的切削液为水溶性全合成切削液。这些切削液中均含有大量氧元素。除此之外, 设备维护的防腐防锈油也含有大量氧元素, 储存试样的工装也可能带有油污。由此可见, 试样制备的各个环节都不可避免地使试样受含氧污渍的污染, 这些由于加工或人工带来的污渍仅用乙醚浸泡不能完全清除, 且表面粗糙度越高, 污渍残留越多, 因此乙醚浸泡的试样氧含量测定结果均偏高, 且随试样表面粗糙度的降低而减小。而使用乙醇擦洗加丙酮超声波清洗的试样, 保证污渍清洗干净, 三种试样表面粗糙度下, 氧含量测定结果基本稳定可靠。

对于酸洗后试样氧含量数据波动较大的原因主要可能有以下几个方面:

硝酸和氢氟酸为强氧化性酸, 很容易与金属基体 Fe、表面氧化物如 Cr_2O_3 、碳化物甚至污渍中的成分发生氧化还原反应, 酸洗产物 $Fe(NO_3)_2$ 等吸附在基体表面形成灰色酸洗膜, 乙醇擦洗和超声波清洗不能完全去除, 而酸洗膜中含有氧元素, 因此对氧含量测试结果有影响, 氧含量测试结果普遍较高, 而且不稳定。

盐酸清洗的试样, 虽然不产生含氧酸洗膜, 但酸洗产物覆盖在污渍上形成保护膜, 可能导致污渍不容易去除, 而且试样表面粗糙度越高, 试样表面峰谷深度越大, 酸洗产物覆盖越厚, 越利于保护污渍。因此, 表面粗糙度 $R_a3.2$ 的试样氧含量测定值较大, 与乙醚浸泡的氧含量测定值接近, 表面粗糙度 $R_a0.2$ 的试样由于表面较光滑, 酸洗产物覆盖浅, 容易被后续的乙醇擦洗和超声波清洗去除, 因此氧含量测定值较稳定, 与乙醇擦洗和超声波清洗的氧含量结果接近。整体上, 盐酸清洗随着表面粗糙度降低, 氧含量测定值逐步降低和稳定。

另外也不排除酸液与污渍本身发生化学反应的可能, 这也可能导致酸洗后氧含量测定结果的不稳定。

4 结论

(1) 试样表面粗糙度对氧含量测定有一定影响, 微量氧含量时, 试样表面粗糙度以优于 $R_{a0.8}$ 为宜。

(2) 试样表面残留的污渍中含有氧元素, 对微量氧含量测定有较大影响, 采用乙醇擦洗加超声波丙酮清洗对污渍去除有效, 能保证微量氧含量测定结果稳定可靠。

(3) 试样加工后应及时清洗表面残留污渍, 以防污渍与基体发生反应, 使污渍难以去除。

参考文献

- [1] 濂户浩藏. 轴承钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
- [2] 钟顺思, 王昌生. 轴承钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [3] JACOBI H, RAKOSKI F. High purity in steels as a criterion for materials development [J]. Journal De Physique IV, 1995, (5): 3–22.
- [4] CHO H J, CHOI G M. Fabrication and characterization of Ni supported solid oxide fuel cell[J]. Solid State Ionics, 2009, 180 (11–13): 792–795.
- [5] 田俊涛, 龚春红, 余来贵, 等. 超细镍粉/微米镍粉复合电磁屏蔽涂料的研究[J]. 功能材料, 2008, 39(10): 1615–1617.
- [6] KIM M H, HONG M Z, KIM Y S, et al. Cobalt and cerium coated Ni powder as a new candidate cathode material for MCFC[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(27): 6145–6151.
- [5] 刘红, 丁培培, 菅盘. 纳米镍粉的固相合成及其催化活性研究[J]. 工业催化, 2007, 15(1): 67–70.
- [6] ZHANG Hai-jun, LIU Yun, JIA Quan-li, et al. Fabrication and microwave properties of Ni hollow powders by electroless plating and template removing method[J]. Powder Technology, 2007, 178(1): 22–29.
- [7] 张向军, 刘正. 微细镍粉的制备技术及研究进展[J]. 有色矿冶, 2009, 25(2): 33–36.
- [8] 张有新, 赵中伟, 陈爱良, 等. 纳米镍粉的研究进展[J]. 湿法冶金, 2008, 27(3): 131–138.
- [9] ZHANG H J, ZHANG H T, WU X W, et al. Preparation and pattern recognition of metallic Ni ultrafine powders by electroless plating[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 419(1–2): 220–226.
- [10] 秦振平, 郭红霞, 李东升, 等. 缩聚多元醇液相还原法制纳米镍粉及其表征[J]. 功能材料与器件学报, 2004, 10(1): 95–97.
- [11] 刘志强, 李杏英, 陈怀杰. 真空热分解制备超细镍粉[J]. 有色金属(冶炼部分), 2008, (6): 38–41.
- [12] CHANG Ho, SU Hung-ting. Synthesis and magnetic properties of Ni nanoparticles[J]. Reviews on Advanced Materials Science,

- [4] 潘秀兰. 洁净度的评定与控制[J]. 鞍钢技术, 2004, (1): 57–61.
- [5] MORRAL J E, LAW C C. Vacuum carburizing of M50NiL [A]. AIAA/SAE/ASME/ASEE 26th Joint Propulsion Conference [C]. Orlando, FL: AIAA Paper, 1990.
- [6] BOGAARD R H. Types M50 & M50NiL [A]. Aerospace Structural Metals Handbook [M]. Indiana, USA: Purdue Research Foundation, 2000.
- [7] AMS 6278C—2006. Steel, bars, forgings, and tubing 4.1Cr-3.4Ni-4.2Mn-1.2V (0.11–0.15C) premium aircraft-quality for bearing applications double vacuum melted [S].
- [8] GB/T 11261—2006, 钢铁氧的测定(脉冲加热惰气熔融-红外线吸收法)[S].
- [9] HB/Z 209—91, 金属材料气体分析用试样的取样规范[S].

收稿日期: 2010-08-11; 修订日期: 2011-03-25

作者简介: 谢孝昌(1984—), 男, 工程师, 从事金属材料热处理工艺研究, 联系地址: 北京 81 信箱 72 分箱(100095), E-mail: xxc127@163.com

(上接第 14 页)

- [13] 熊杰, 廖其龙, 宁海霞. 液相法制备纳米镍粉研究进展[J]. 中国粉体技术, 2008, (1): 42–45.
- [14] 张锡凤, 殷恒波, 程晓农. 修饰剂对 1,2-丙二醇体系中制备纳米镍的影响[J]. 精细化工, 2006, 23(4): 327–331.
- [15] PARK J W, CHAEA E H, KIM S H, et al. Preparation of fine Ni powders from nickel hydrazine complex[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 97(2–3): 371–378.
- [16] 陈慧玉, 汤皎宁, 辛剑, 等. 联氨还原法制备镍纳米粒子[J]. 功能材料与器件学报, 2005, 11(4): 495–497.
- [17] HUANG Guo-yong, XU Sheng-ming, XU Gang, et al. Preparation of fine nickel powders via reduction of nickel hydrazine complex precursors[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(2): 389–393.
- [18] VIAU G, FIÉVET-VINCENT F, FIÉVET F. Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols[J]. Solid State Ionics, 1996, 84(3–4): 259–270.

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(09JJ4028); 中国博士学科点新教师基金资助项目(20090162120080); 中国博士后基金资助项目(20070410989)

收稿日期: 2010-01-18; 修订日期: 2010-06-27

作者简介: 湛菁(1975—), 女, 讲师, 博士, 研究方向为特种功能粉体材料制备新方法, 联系地址: 湖南长沙中南大学冶金科学与工程学院冶金馆 218-3(410083), E-mail: zhanjing2001@hotmail.com