

Application study of SEM spectrometer in coating

Yuanping Zheng Gangtao Sun

Jinduicheng Molybdenum Industry Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi, 710000, China

Abstract

along with the rapid development of coating industry, people give higher requirements for coating research, transmission electron mirror spectrometer (SEM / EDS) as one of the main methods, the sample surface morphology analysis, can also complete the special micro area element research, both can closely from coating yan packing quality management, yan packing research, coating analysis and architectural coating is of great significance, but also for the continuous improvement of coating process and product quality to provide powerful technical support. This paper takes the application of SEM / EDS as an example to illustrate the application of SEM / EDS coatings.

Keywords

TEM micrometer; architectural coating; quality management; facial packing, coating; research

扫描电镜能谱仪在涂料中的应用研究

郑苑萍 孙钢涛

金堆城钼业股份有限公司, 中国·陕西 西安 710000

摘 要

伴随着涂料工业的飞速发展,人们对于涂料研究给出了更高要求,透射电镜能谱仪 (SEM/EDS) 作为涂料微区研究中最主要的方法之一,对其试样表面形貌展开分析时,也可以对特殊微区完成元素组成研究,两者紧密结合可以从涂料颜填料质量管理,颜填料研究,镀层分析与建筑涂料全分析中具有重要意义,同时也为涂料工艺的不断完善和产品品质的提升提供有力的技术支持。本文以SEM/EDS各个方面运用为例,对于SEM/EDS涂料运用展开了系统阐述。

关键词

透射电镜能谱仪; 建筑涂料; 质量管理; 颜填料; 镀层; 研究

1 引言

伴随着科技的不断发展,涂料工业有了很大发展,涂料种类不断增加,作用日益多样化,有的时候配方乃至原料都有细微差别,还可以引起涂料性能的巨大变化,在这种情况下,涂料的微观分析与表征显得越来越重要。透射电镜能谱仪 (SEM/EDS) 作为显微分析的重要手段之一,在涂料研究中发挥着关键作用。它能够将微观世界的细节清晰的呈现出来,帮助研究人员深入了解涂料的结构和性能,从而为涂料的研发、生产和质量控制提供有力支持。

2 扫描电镜能谱仪 (SEM/EDS) 技术原理

2.1 扫描仪光学显微镜 (SEM)

扫描仪光学显微镜 (SEM) 是利用对焦离子束在试样表层分步骤扫描成像。从射线管出射的激光束在加速电压影响下,经过电磁透镜聚集产生细微的离子束流,当细对焦离

子束流照射到试样表面时,它能产生多种信号,有二次电子,有背散射电子,有俄歇电子,也有许多能量不一的 X 射线。这些信号都是在试样的某一区域内产生的,用相应检测器单独接收可以给出试样的多种信息。在研究物质微观形貌、晶体学特征及微区化学成分等方面,为人们对微观世界的研究带来了极大的便利。例如,二次电子主要用于观察试样的表面形貌,其产额与试样表面的起伏和原子序数有关,能够清晰地呈现出试样表面的细节;背散射电子则对试样的成分和晶体结构较为敏感,可用于分析不同相的分布和晶体取向等信息。

2.2 能谱仪 (EDS) 工作原理

能谱仪是基于 X 射线能谱分析的原理,用于测定微区内的元素组成和含量。当电子束与试样相互作用时,会激发试样中的原子发射出特征 X 射线。不同元素的原子发射出的 X 射线具有特定的能量,能谱仪通过检测这些 X 射线的能量和强度,来确定微区内存在的元素种类及其相对含量。例如,通过对特征 X 射线能量的精确测量,可以准确识别出试样中的各种元素,而 X 射线的强度则与元素的含量成正比关系,从而实现对元素含量的定量分析。

【作者简介】郑苑萍 (1984-), 女, 中国陕西大荔人, 本科, 工程师, 从事金属材料研究。

3 SEM/EDS 技术在颜填料质量控制中的应用

3.1 颜料及填料在涂料生产中的重要性

颜料及填料是涂料生产中不可或缺的主要原材料。它们不仅能够赋予涂料各种颜色和遮盖力，还能改善涂料的物理性能，如硬度、耐磨性、耐腐蚀性等。然而当前部分原材料生产工艺不够稳定，不同批产品的规格及参数往往并不完全一致，即使是细微差别，例如粒径分布、样品形貌等，都可能对涂料的性能有一定影响。此外，当前市场中原材料假冒问题比较严重，如果对原材料质量控制不严，将会对涂料质量造成很大的影响，乃至产生严重的经济损失。因此生产前需要把好每一批原料关，使之满足产品各项指标要求之后才能交付使用。

3.2 扫描电镜 (SEM/EDS) 在原料质量管控中的优势

扫描电镜 (SEM/EDS) 能充分发挥其在微观形貌研究中的优势，严格把控原料质量。伴随着现代化真空技术的发展，涡轮分子泵 (SEM) 被普遍地用于电镜行业，促使 SEM 抽气需要的时间显著减少，通常只需要数分钟即可满足分析所需的真空度，与以往抽气半小时乃至数小时相比，效率得到了大幅度的提高。再加上使用五轴马达台，能很轻松地对多个样本进行分析，从而快速、准确地判别样本质量。本研究就涂料用云母氧化铁，空心玻璃微珠等最为普遍，并以此为例，探讨其质量控制问题。

3.3 云母氧化铁品质控制

云母氧化铁涂层因其优异的防护性能被称之为“铠甲涂料”，广泛运用于高铁线路、桥梁、船舶、集装箱等大型钢结构中。众多研究表明，云母氧化铁的片状结构对涂料性能有着重要影响，其高厚径比特性尤为突出。通过 SEM 观察不同批次云母氧化铁的微观形貌，可以清晰地看到其片状结构的完整性和尺寸分布情况。对于结构完整、厚径比符合要求的云母氧化铁，能够有效提高涂料的屏蔽性能和抗腐蚀性能；而对于片状结构受损或厚径比不符合标准的云母氧化铁，可能会导致涂料的防护性能下降。通过 SEM/EDS 对云母氧化铁的元素组成进行分析，还可以检测其中是否含有杂质元素，进一步确保其质量符合要求。

3.4 对玻璃微珠进行了质量评定

空心玻璃微珠是隔热保温涂料中具有重要主要用途原料。其类型、壁厚、粒径分布和圆整度等因素都会对建筑涂料的性能产生显著影响，因此对空心玻璃微珠的质量控制至关重要。利用 SEM 可以观察空心玻璃微珠的外观形态，如是否存在破损、变形等情况，同时测量其粒径分布，确保其符合涂料配方的要求。通过 EDS 分析空心玻璃微珠的元素组成，可以判断其化学组成是否符合标准，以及是否含有影响涂料性能的杂质元素。例如，若空心玻璃微珠中含有过多的金属杂质，可能会降低涂料的隔热性能和耐久性。

4 SEM/EDS 在研究颜填料中的运用

4.1 在钛白研究中的应用

研究来自实验室的钛白试件 c 及试样 d 时发现，由于钛白颗粒间的分子间作用力超过其自身重力，常规制样方法难以使其分散开来。以乙醇为助悬剂，通过超声波分散获得均匀的钛白乳浊液，然后用棉签蘸取少量乳浊液涂抹在锡纸上，待酒精完全蒸发后，使用 SEM 进行仔细观察，并结合 EDS 进行研究分析。通过 SEM 观察，可以清晰地看到钛白颗粒的形貌和聚集状态。由于钛白颗粒较小，且大部分呈米粒状结构，容易团聚，即使经过充分的超声波分散，仍会有一小部分颗粒聚集在一起。通过对钛白颗粒微观形貌的观察和分析，可以了解其分散性和团聚情况，为优化涂料配方和生产工艺提供依据。同时，利用 EDS 对钛白颗粒的元素组成进行分析，可以确定其是否含有其他杂质元素，以及钛白的晶型结构等信息。例如，对于金红石型钛白和锐钛矿型钛白，其元素组成和晶体结构存在一定差异，通过 EDS 分析可以准确鉴别。

4.2 硅藻土研究

硅藻土在远古时期基本上就是藻类植物动物化石，表面是许多条细小主骨，孔隙率大。这种独特的分子筛结构决定了硅藻土具有特殊的功能，如极强的物理吸附性能和离子交换法特性，进而可以有效地去除空气中的有害物质及刺鼻气味，净化空气。同时，由于硅藻土自身分子的多孔结构，还具有较强的降噪功能。

利用 SEM/EDS 可以将极细甚至纳米级别的硅藻土粒子放大至肉眼可见的水平，并进行元素分析。通过 SEM 观察，可以清晰地看到硅藻土的微观结构，如孔隙的大小、形状和分布情况，这些结构特征与其吸附性能和降噪性能密切相关。通过 EDS 分析硅藻土的元素组成，可以了解其化学成分，进一步揭示其物理化学性质的本质。例如，硅藻土中主要含有硅、氧等元素，其化学组成的稳定性对其性能的稳定性有着重要影响。

5 SEM/EDS 用于涂层分析

5.1 涂层分析的难点与挑战

涂层作为涂料工业的终极产品，体现了建筑涂料的最终所有作用。但经过烘干处理的漆膜并不像涂料一样易于生产加工，漆层很薄，而且还能存在一层或几层，给研究工作造成了非常大困难。例如，在对漆层上各镀层进行厚度研究时，常用的测厚方法往往无法满足要求。此外，漆层中的颜填料粒径分布、不同层次的结构和成分等信息，也难以通过常规方法进行准确分析。

5.2 SEM/EDS 在涂层分析中的应用

透射电镜能够观察漆层的层级、薄厚及漆层中颜填料的粒径分布状况，从而研究涂层的不同层次。应用 EDS 可

单独研究各镀层或者部分特点地区元素成分,将二者结合在一起可获得令人满意的分析数据。应用此方法可研究建筑涂料的功能原理、涂料施工工艺等。例如,在研究涂层的耐腐蚀性时,可以通过 SEM 观察涂层表面的微观形貌,是否存在针孔、气泡等缺陷,这些缺陷可能会影响涂层的防护性能。同时,利用 EDS 分析涂层中不同元素的分布情况,特别是耐腐蚀元素的含量和分布,从而评估涂层的耐腐蚀性。

5.3 涂层分析实例

以镀层横断面研究为实例。试件是涂覆时多道涂层塑胶板,因聚合物原材料柔韧度极强,钻削后涂层将产生变形,进而影响分析数据。本研究挑选液氮脆性断裂法得到样品的横截面,以避免切削变形的影响。由于喷金处理会让涂层表层细节被遮盖,因此也不对试件进行喷金。镀层为非导电率原材料,为防止表面电荷聚集分别选用的是低压(1.5kV)/小离子束斑(10nm)/二次电子观察方法以及低真空(10Pa)/背散射电子观察方法。因中间漆与底漆形态类似,采用二次电子模式难以分辨,但因中间漆与底漆中元素成分差别较大,所以采用背散射电子模式可有效区分两者。这表明,对于涂层分析,低真空背散射电子模式是一种较为有效的观测方式。

6 SEM/EDS 在涂料剖析中的应用

6.1 涂料的复杂组成与分析难点

涂料是通过成膜物质,有机溶液,改性材料及颜填料等构成的复杂系统,目前技术水平不能用单一研究方式来进行全面分析。每一种颜色的填料都具有特殊的微观结构及因素构成,这为 SEM/EDS 对颜填料的分析提供了切入点。然而,由于涂料颜填料成分复杂,且相互之间存在影响,其他研究方法往往难以达到理想的分析效果。

6.2 SEM/EDS 在涂料剖析中的优势

SEM/EDS 在对颜填料的分析方面具有显著优势。它可以直接对涂料中的颜填料进行观察和分析,通过 SEM 对颜填料进行相应倍数的放大,根据其微观形貌与其他成分进行鉴别。再利用 EDS 对颜填料的种类和包覆情况进行辨别,从而实现对涂料成分的定性和定量分析。例如,在对材料中的钛白进行解析时,由于涂料颜填料成分复杂,相互干扰,其他方法难以准确分析。而 SEM/EDS 能够直观地解决这一问题,通过对钛白微观形貌的观察和元素组成的分析,准确确定钛白的种类和包覆情况。

6.3 涂料剖析实例

6.3.1 对样本完成物相分析

依据 X 射线衍射结果,建筑涂料含有锆黄,金红石型钛白粉,沉淀硫酸钡及碳酸钙。X 射线衍射(XRD)是一种常用的物相分析方法,能够确定材料中各种晶体相的组成。通过 XRD 分析,可以获得涂料中主要成分的晶体结构

信息,为进一步的微观分析提供基础。

6.3.2 对试样进行形貌分析

对分离出的颜填料采用超声分散法进行制样,再对制得的试样在 SEM 下进行观察并结合钛白形貌特征进行体系鉴定。

因为钛白颗粒物比较小,且大部分都是米粒状结构,钛白颗粒物非常容易团聚,所以就算超声波分散化更多,也会有一些一小部分颗粒物聚集在一起而没有颗粒物单独出现。根据钛白这一特殊颗粒构造可以从繁杂颜填料体系下方便辨别。

6.3.3 试样元素分析

通过 EDS 分析发现,这种钛白除含有 Ti、O 外还自带 Al、Si 等元素,表明试品中的钛白是一类硅铝包囊金红石型钛白。EDS 分析能够准确测定微区内的元素组成和含量,通过对钛白中元素的分析,可以确定其表面包覆的元素种类和含量,进一步了解钛白的改性情况和性能特点。

6.3.4 SEM/EDS 与 XRD 协同应用

对于颜填料的分析研究,SEM/EDS 与 XRD 协同运用可科学研究绝大多数颜填料,X 射线衍射仪(XRD)主要用于研究试件宏观的物质组成,能够确定材料中各种晶体相的种类和相对含量;而 SEM/EDS 则侧重于研究试件的微观外貌及微区元素组成。两者的协同应用能够实现宏观与微观的结合,相互补充,为涂料颜填料的分析提供更全面、准确的信息。例如,在研究一种复杂的颜填料体系时,首先通过 XRD 确定其主要的晶体相组成,然后利用 SEM/EDS 对不同相的微观形貌和元素组成进行分析,从而深入了解颜填料的结构和性能。

7 结论

运用 SEM/EDS 研究试样表面形貌时,阐述了一些特殊位置的元素组成,进而可以根据肉眼可见进行特殊位置的形貌分析与成分评定,既直观又方便快捷。以 SEM/EDS 这一特点为载体,它可在建筑涂料行业各方面发挥其的优势,对提升涂料工艺和提高产品质量有很大帮助。建筑涂料是一个繁琐的系统,无法用单一的研究方式来探讨那样繁琐的系统,SEM/EDS 若再根据别的剖析方式(比如 X 射线衍射,红外光谱分析),各种统计分析方法互相填补,就可以获得更精准的结论,进而有益于涂料工业的高速发展。

参考文献

- [1] 王英姿,侯宪钦.带能谱分析的扫描电子显微镜在材料分析中的应用[J].制造技术与机床,2007(9):80-83.
- [2] 张大同.扫描电镜与能谱仪分析技术[M].1版.广州:华南理工大学出版社,2011:7-10.
- [3] 沈苏江.云母氧化铁颜料薄片状粒子含量的评定[J].中国涂料,2012,27(4):53-55.