

## 应用领域

- ◆ 可以通过氧化铁皮定量元素面分布进行相解析以及利用 Fe-L 线的状态分析用于识别氧化铁的种类。
- ◆ 有助于提高热轧钢板外观质量的研究。
- ◆ 有助于对表面附着氧化铁皮的相变行为和控制进行相关的研究。

## 前言

在钢板和线材等钢材的热轧工序当中，由于需要加热至 800~1200°C 的高温，因此在钢材表面会产生厚数 mm 左右的氧化层（氧化铁皮）。轧制前会使用高压水等方法去除氧化铁皮，但是如果在没有去除干净的状态下进行轧制，会在表面产生瑕疵，显著降低表面质量。此外，轧制过程中会立即出现再次氧化，产生新的厚度为数  $\mu\text{m}$  至数十  $\mu\text{m}$  的氧化皮，因此会作为黑皮钢材出货，或通过酸洗处理去除氧化皮。

去除钢材表面产生的氧化皮会对钢材的表面性状产生较大影响，针对氧化皮的生成速度和表面性状以及高温附着与剥离性的关系一直在持续地进行着研究。

本文将向您介绍使用电子探针显微分析仪 EPMA™（EPMA-1720HT）对氧化铁皮进行分析的事例。

## 氧化铁皮

在钢材的热轧工序中，表面会形成 3 层层状氧化铁皮，通常从表面的最表层开始依次为外层的赤铁矿（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）、中间层的磁铁矿（ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ）、内层的方铁矿（ $\text{FeO}$ ）。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$  各层的厚度比例因氧化温度和时间而有所不同，在约 1000°C 下，大约为 1: 4: 95，大部分为  $\text{FeO}$ 。

图 1 为钢材的右侧形成的 3 层层状氧化铁皮的截面部分进行元素面分析的结果。根据 O、Fe 的定量面分析浓度可知，从右端最表层开始依次形成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  层 [Fe、O : 70、30wt%]、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  层 [Fe、O : 72、28wt%]、 $\text{FeO}$  层 [Fe、O : 78、22wt%]， $\text{FeO}$  层中析出粒状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。图 2 的覆盖标示为使用红色表示 O，使用绿色表示 Fe，利用 RGB 重叠显示图 1 的 O 与 Fe 的元素面分布图像，根据浓度的不同，显示自表面起存在 3 层氧化皮。

图 3 的 O-Fe 二维散点图是以理论值表示 3 种化合物（ $\text{FeO}$  [□]、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [▼]、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [○]）。理论值与点簇位置高度一致，可以提取点簇表示 3 种氧化类型。从图 4 的氧化铁皮相图可以看出，自表层开始依次形成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ ，内层的  $\text{FeO}$  中混有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。如上所述，使用相分析可以正确地表示化合物状态分布。

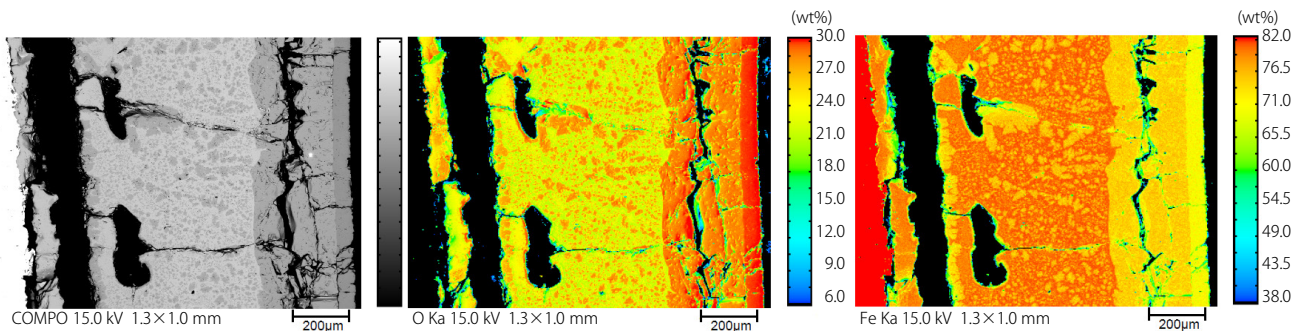


图 1 氧化铁皮的元素定量面分析

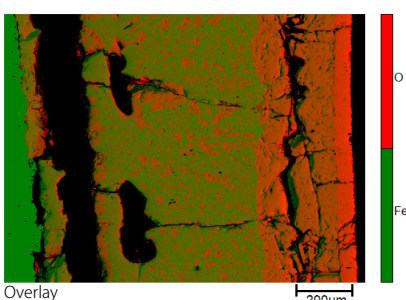


图 2 元素 O 和 Fe 层叠显示

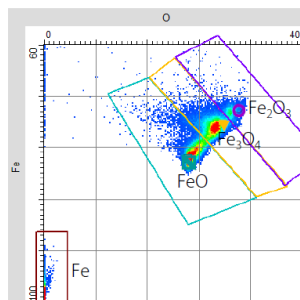


图 3 二维散点图

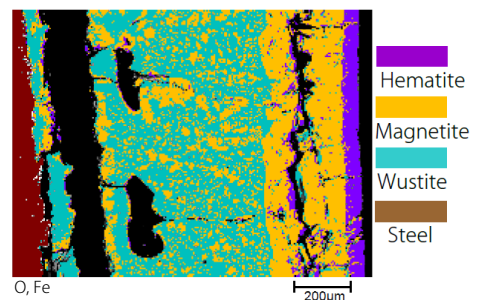


图 4 氧化铁皮相图

## 氧化铁皮的状态分析

轨道电子跃迁时产生的特征 X 射线波长由轨道间的能级差决定。外壳轨道电子易受化学结合的影响，从外层轨道跃迁的长波长特征 X 射线的波长也相应容易发生变化。

已经知道，铁 (Fe) 可以通过 Fe-L 线谱图，根据其谱峰波长偏移和波形等进行状态分析。图 5、图 6 为按照 Fe-La、Fe-Lβ 谱图强度将各标准试样和氧化皮各层的 Fe-L 线谱图归一化，局部放大谱峰顶点区域的谱图。不同氧化铁种类的波形有所不同，随着氧 (O) 比例的增加，波长向短波长一侧偏移。

表 1 所示为相对纯 Fe 标准试样的各不同氧化类型标准试样与氧化铁皮各层 Fe-La 波长偏移。EPMA 由于波长分辨率较高，可以测得氧化铁 Fe-La 波长的不同，用于表示氧化铁皮各层的氧化状态。

表 2 所示为针对纯 Fe 标准试样的各不同标准试样与氧化皮各层 Fe-Lβ 波长偏移。可以看出氧化铁的 Fe-Lβ 波长差异与 Fe-La 不同。

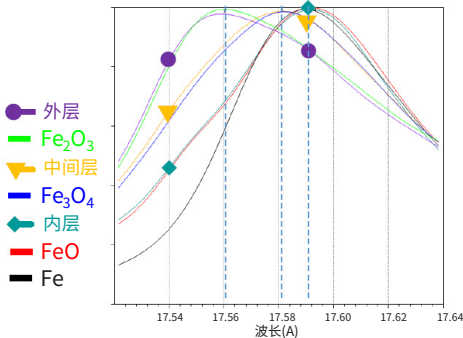


图 5 氧化铁皮 Fe-La 线谱图

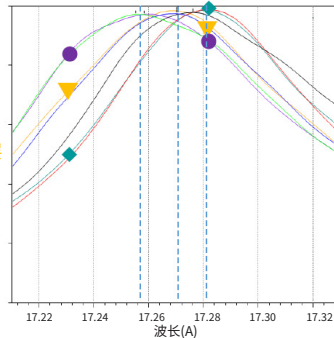


图 6 氧化铁皮 Fe-Lβ 线谱图

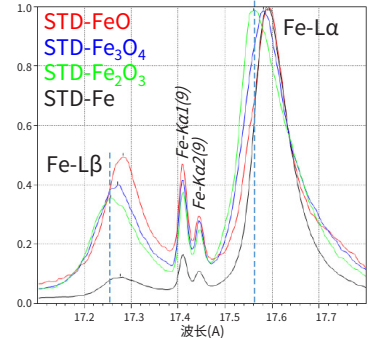


图 7 Fe-L 线谱图

表 1 Fe-La 的波长偏移

标准试样	ΔFeLa	铁皮氧化层	ΔFeLa
FeO	0.003 Å	内层	0.003 Å
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-0.008 Å	中间层	-0.009 Å
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.030 Å	外层	-0.030 Å
Fe	Δ0		

表 2 Fe-Lβ 的波长偏移

标准试样	ΔFeLβ	铁皮氧化层	ΔFeLβ
FeO	0.006 Å	内层	0.005 Å
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-0.006 Å	中间层	-0.006 Å
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.021 Å	外层	-0.018 Å
Fe	Δ0		

表 3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 波长下 Fe-Lβ/Fe-La 的 Ratio

标准试样	FeLβ/FeLa	铁皮氧化层	FeLβ/FeLa
FeO	58%	内层	59%
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	44%	中间层	44%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36%	外层	37%
Fe	12%		

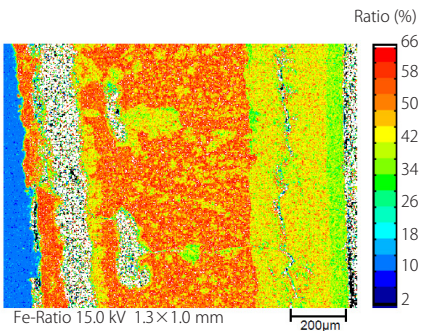
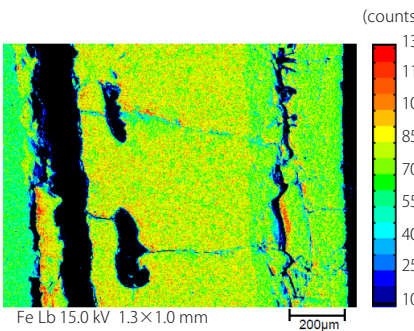
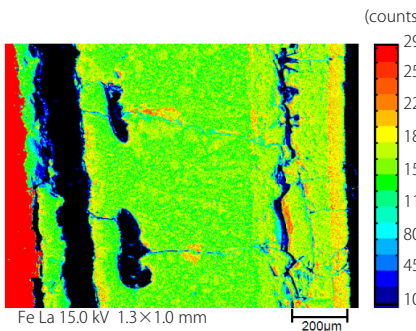


图 8 氧化铁皮 Fe-L 线面分布

图 9 Fe-L 线的比值面分布分析

### <参考文献>

副岛启义著，电子射线微观分析，日刊工业新闻社 (1987)  
日本金属学会志第 83 卷第 11 号 (2019)  
EPMA 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。

岛津应用云



岛津企业管理 (中国) 有限公司  
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明:

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;  
\* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。  
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2020 年 12 月