

岛津电子探针表征热轧钢表面氧化铁皮状态的六种方法

EPMA-064

摘要：热轧钢材不同工艺阶段以及不同处理参数条件下，其表层形成氧化铁皮层的微观结构，包括物相构成、各层厚度、微观形貌特征等都会有所不同，这些微观结构会影响到后续处理工艺参数的制定。综合应用岛津电子探针的各种功能，对某种热轧钢板表面的氧化铁皮各层进行了物相分布的确认，结果表明在测试中选择合适的分析条件，每种方法都可以获得理想的测试效果。测试数据可为热轧钢材的工艺参数优化，提高产品质量以及研究钢的氧化行为提供数据支持。

关键词：氧化铁皮 结合状态 面分析 相分析 EPMA

技术特点：

- ❖ 综合利用岛津电子探针多种功能，相互印证，为热轧钢表面氧化铁皮物相分布表征提供丰富的数据；
- ❖ 岛津电子探针通过配置全聚焦的分光晶体，峰形分析显示了高灵敏和高分辨的特点。

热轧钢板材和带材在工艺处理过程中，一般需要加热到 1100~1300℃，而轧制温度在 750~1150℃。在这种加热状态和高温轧制条件下，钢材表面将不可避免地形成一定厚度的氧化铁皮。如果生产工艺流程控制不当，会出现氧化铁皮层不易清理、表面锈斑、氧化铁皮压入、剥落凹坑和酸洗残留等问题，造成产品降级和质量异议。

一个典型的热轧钢带生产工艺流程：铁水预处理→转炉冶炼→RH 精炼→中板坯连铸→板坯加热→粗轧→卷箱成卷→精轧→层流冷却→卷取→堆冷→平整^[1]。

在不同的工序中形成的氧化铁皮层可大致分为三类。板坯在加热炉内生成的氧化铁皮为炉生氧化铁皮，又称一次氧化铁皮，主要由 Fe₃O₄ 构成。这种氧化铁皮层主要受加热温度、在炉时间、炉内气氛、钢种成分等四种因素的影响^[2]。在轧制前需要除磷处理，剥离表面产生的氧化铁皮层。

在粗轧过程中到进入精轧前，板坯表面还会继续氧化生成新的氧化铁皮，称为二次氧化铁皮^[3]，主

要由 FeO 和 Fe₂O₃ 构成。二次氧化铁皮主要受开轧温度的影响。二次氧化铁皮在轧制过程中承受变形并破裂，若此阶段高压水除鳞不完全，残余的氧化铁皮可能会在轧辊压力下嵌入基体，形成氧化铁皮压入缺陷。

精轧区域及其后的冷却过程产生的氧化铁皮称为三次氧化铁皮，主要由 FeO、Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 构成。三次氧化铁皮的影响因素主要为终轧温度、层流冷却过程和卷取温度^[4]。这个阶段产生的氧化层可以作为黑皮钢材出货，或通过酸洗处理去除氧化层。

不同材质不同工艺阶段，钢材表面生成的氧化铁皮显微结构包括表面形貌、与基材界面的结合形态、厚度、相组成等存在较大差异，这种结构，特别是与之相关的氧化铁皮层生成速度、各相比例构成以及高温的附着和剥离性能对后续的工艺处理参数的制定有重要影响。

本文总结岛津电子探针分析和表征钢板表面氧化铁皮层的方法，为热轧工艺、酸洗参数的优化和板带材氧化铁皮的质量控制等提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 EPMA-1720HT 型电子探针显微分析仪



1.2 分析条件

表 1 EPMA 测试参数

仪 器	: EPMA-1720HT	加 速 电 压	: 15 kV
束 流	: 定量 20 nA、其他 100 nA	束 斑 直 径	: Min
步 距	: 1.0 μm	驻 留 时 间	: 定量测试 10 s、状态分析 1 s、面分析 60 ms

1.3 样品处理

根据试样疏松程度，使用树脂冷镶嵌包埋。试样制备成光片，表面进行磨制抛光。为了避免荷电效应和电子束轰击热损伤，对抛光后的试样进行热蒸发镀碳膜处理。

■ 结果与讨论

2.1 定量点分析法

使用岛津电子探针背散射电子图像（BSE）观察。背散射电子图像上明暗程度不同的衬度代表平均原子序数的差异，意味着由不同的物相构成。在表面的氧化铁皮层不同衬度像中外层、中间层和内层三个区域各选择五点进行元素的定量测试，测试位置示意图见图 1，其平均值结果见表 1。

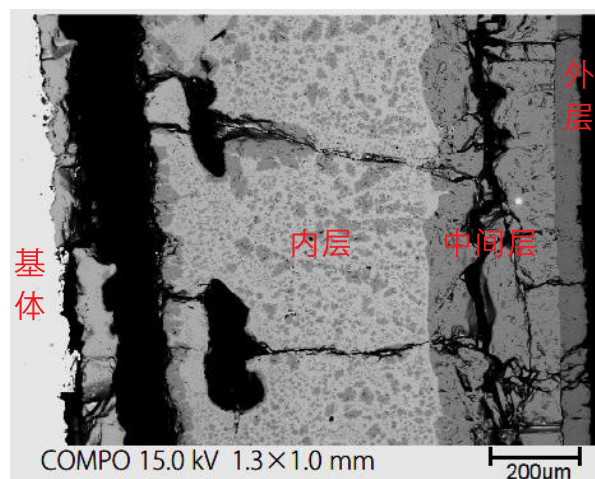


图 1 表面氧化铁皮的不同衬度位置

表 1 不同氧化铁皮层五点定量结果平均值 (Wt%)

位置	O	Fe	总量	物相
外层	29.89	69.29	99.18	Fe ₂ O ₃
中间层	27.78	71.93	99.71	Fe ₃ O ₄
内层	22.09	77.65	99.74	FeO

元素定量测试结果表明，氧化铁皮层由三种不同类型的氧化物构成，从表面开始依次为外层的 Fe₂O₃、中间层的 Fe₃O₄、内层的 FeO。Fe₂O₃ 为密排六方的晶体结构，为较为致密的氧化膜，有阻碍内部继续氧化的作用；Fe₃O₄ 是具有磁性的黑色物质，其由 Fe²⁺、Fe³⁺ 和 O²⁻ 通过离子键构成的复杂离子晶体；FeO 是面心立方晶体，具有较大的孔隙率，易腐蚀。这三层的厚度主要受氧化时的温度和时间影响。通常情况下为提升酸洗效率并改善酸洗后钢带表面质量，会要求控制氧化铁皮的形成和转变，避免产生较为致密不易腐蚀的 Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 氧化层，尽量多地保留容易被酸洗的 FeO 组织。

2.2 定量面分析法

元素面分析 (Mapping) 功能是电子探针 EPMA 最经典的功能之一，可以在二维层面逐点扫描指定的感兴趣区域内指定的元素的分布特征，具有直观易理解的特点。在 BSE 下选择包含三层氧化铁皮的区域，指定分析元素 Fe Kα 和 O Kα 的面分布特征。使用点定量测试的条件和结果，建立计数与含量的对应关系工作曲线，可以把元素面分析结果中的计数转换为更为直观的定量百分比，即定量面分析，结果见图 2。

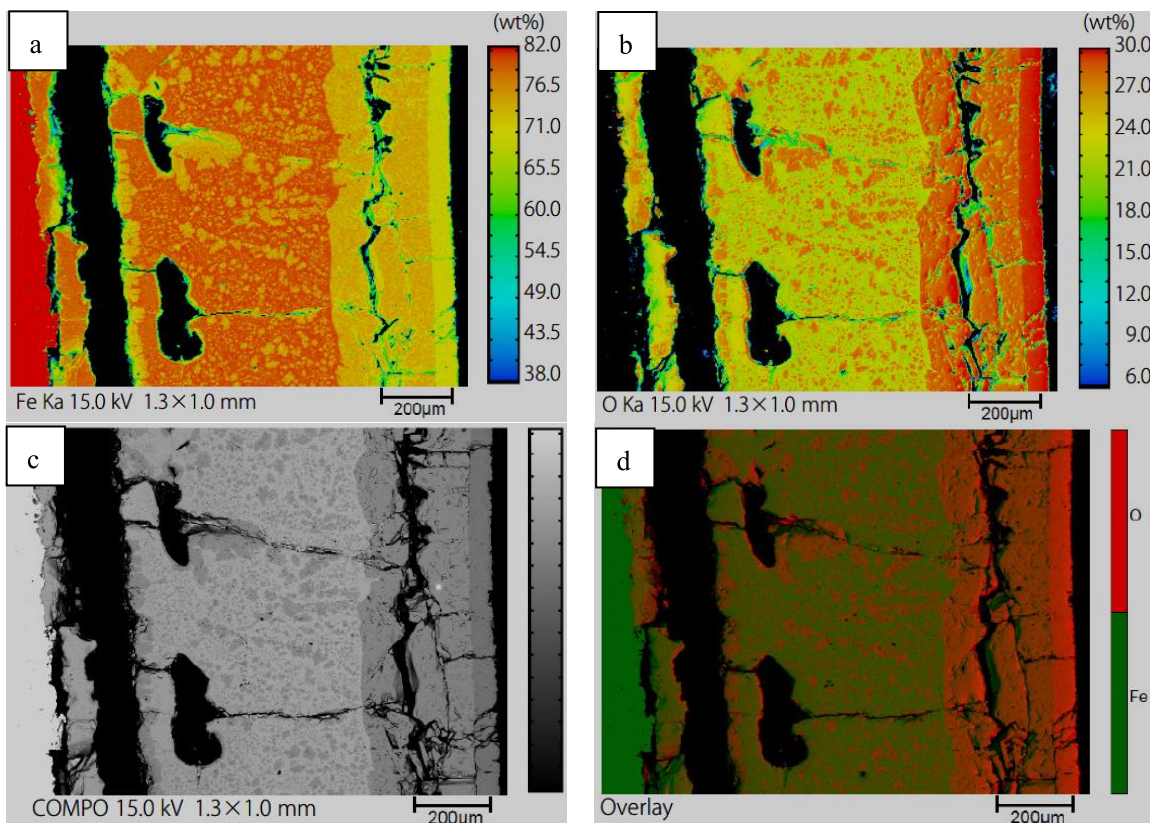


图 2 三层氧化铁皮层的元素面分布特征

从元素 Fe 和 O 的面分布特征图中都可以看出从最左侧基体开始有三层明显的氧化铁皮层。根据 Fe 和 O 的定量面分析获得的质量百分比可知，从右端最表层开始依次形成外层 Fe_2O_3 (Fe: 70%、O :30%)、中间层 Fe_3O_4 (Fe:72%、O:28%)、靠近基体的内层 FeO (Fe78%、O :22%)，在 FeO 层中有粒状 Fe_3O_4 相形成析出。把 Fe 和 O 的面分布结果叠加，图 2.d 显示绿色代表 Fe，红色则为 O，根据元素含量百分比的不同，显示自表面至基体存在 3 层不同的氧化铁皮层。

2.3 相分析法

结合点定量测试和面分析测试结果，借助岛津相分析的软件功能，可以把元素 Fe 和 O 展开为二维散点图表示，在此基础上勾勒不同含量的散点，将面分析结果上把物相标注出来。图 3.a 为 Fe-O 二维散点图，根据散点分布特征，可以得到四种点簇，分别为紫色、黄色、青色和棕色，在面分析的结果上会自动标注在外层、中间层、内层和基体四个位置，如图 3.b 所示。

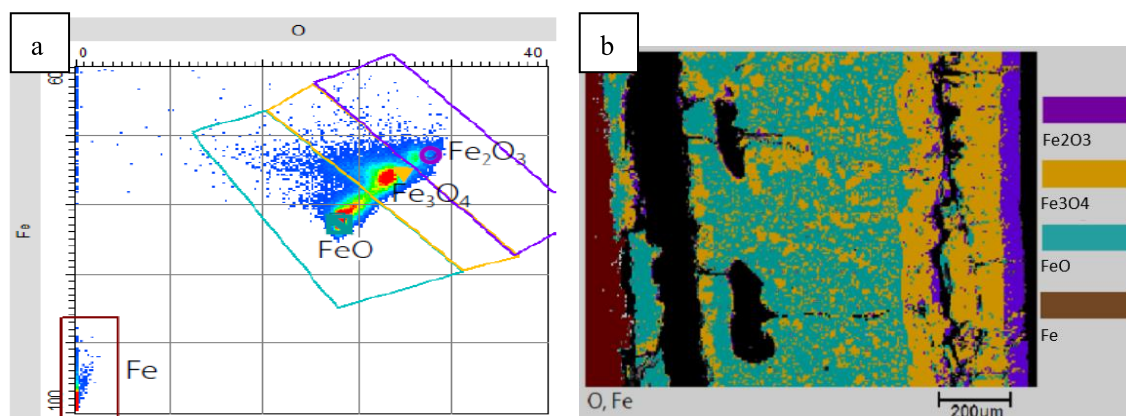


图 3 相分析特征图

根据 Fe-O 二维散点图中 Fe 和 O 的含量可以得到四种物相 (Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO 和 Fe)。从含量中计算的结果与点簇位置高度一致。从图 3.b 的氧化铁皮相分布图可以看出，自表层开始依次形成 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 FeO ，内层的 FeO 中混有 Fe_3O_4 相。

2.4 峰位偏移量法

入射电子束激发试样中原子的内层轨道电子出现空位，这时整个原子处于激发态。外层更高能级的电子会自发向内层跃迁以填补空位，多出的一部分能量如果以 X 光子的形式辐射出去，就是元素特征 X 射线。

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所决定。当一个元素形成化合物时，其外层轨道电子会或多或少受其他元素的影响，即与化学结合状态相关因素的影响，从外层轨道跃迁的特征 X 射线的波长也相应容易发生峰位的偏移或峰形的变化。

研究发现，元素 Fe 可以通过 Fe-L 线谱图，根据其谱峰波长偏移和峰形等进行状态分析。分别使用状态分析的方法，对氧化铁皮层三种不同的位置进行 Fe L α 和 Fe L β 的峰形特征测试。为了研究对比，同样的测试条件下，分别对标准试样 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO 和 Fe 进行相同方法的测试。其结果叠加见图 4。

分别以纯 Fe 的 L α 和 L β 峰位为基准点，比较不同含氧量的标样和氧化铁皮层的峰位偏移情况，其偏移量见表 2。

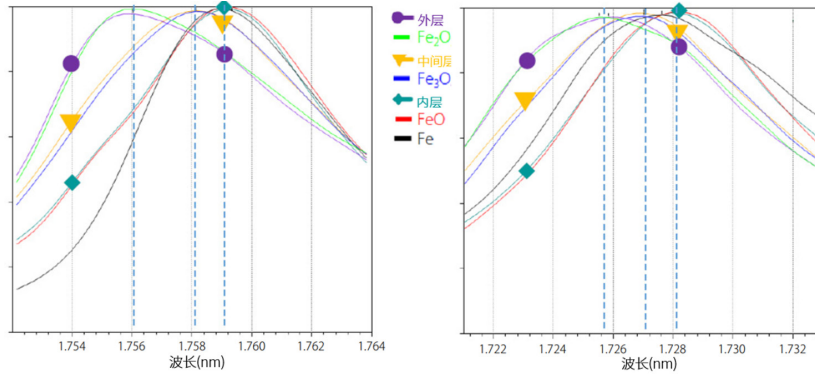


图 4 不同位置试样和标样的 Fe Lα (左图) 和 Fe Lβ (右图) 状态分析结果

表 2 Fe-Lα 和 Fe-Lβ 的波长偏移量 (nm)

特征峰偏移	氧化铁皮层			标准试样			
	外层	中间层	内层	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	Fe
Fe-Lα 偏移量	-0.0030	-0.0009	0.0003	-0.0030	-0.0008	0.0003	0
Fe-Lβ 偏移量	-0.0018	-0.0006	0.0006	-0.0021	-0.0006	0.0006	0

图 4 显示的是按照 Fe Lα、Fe Lβ 谱图强度将各标样和氧化铁皮各层的 Fe-L 线谱图归一化，局部放大谱峰顶点区域的谱图。从结果可以看出，不同氧化铁种类的波形有所不同，随着氧比例的增加，波长向短波长一侧偏移(左移)。

表 2 所示为相对于纯 Fe 标样的不同类型标样与氧化铁皮各层 Fe Lα 和 Fe Lβ 波长偏移量。由于岛津电子探针使用全聚焦罗兰圆的配置，特征 X 射线波长分辨率较高，可以测得 Fe Lα 和 Fe Lβ 波长的相对不同偏移情况，根据这个偏移量，可用于确认氧化铁皮各层的氧化状态。

2.5 元素 Fe 特征峰 Lβ/Lα 比值法

在上一节探讨了外层轨道电子易受不同元素结合状态的峰位偏移影响，除此之外，峰形形状和强度也有可能反应结合状态的不同。这也是关于不同氧含量的氧化铁类型鉴别应用最为广泛的方法。

使用相同的测试条件和状态分析测试方法，分别测试不同标样和氧化铁皮各层中元素 Fe 的 L 线系，对比其峰形特征，结果见图 5，计算 Lβ 强度与 Lα 强度的百分比值，结果统计于表 3 中。

结果显示，不同氧化铁皮层中物相的 Lβ/Lα 的与对应的标样比值结果符合，可以确认从外层至基体的氧化铁皮层物相对应为外层 Fe₂O₃、中间层 Fe₃O₄ 和内层 FeO。

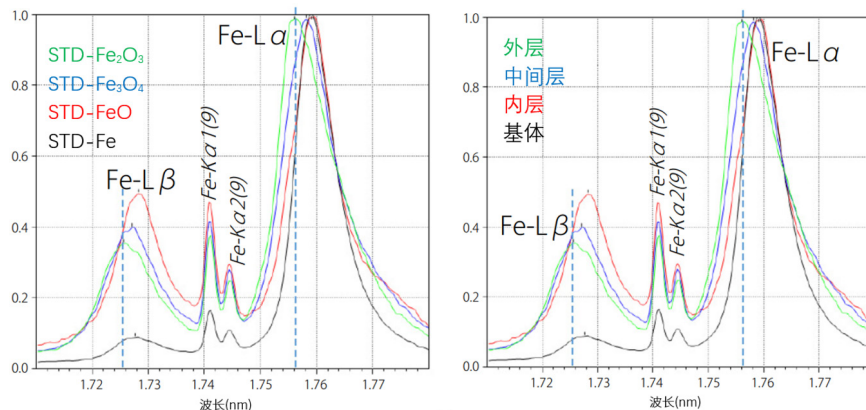


图 5 标准样品 (左图) 和不同氧化层 (右图) 中 Fe 的 L 线系峰形特征

表3 不同氧化层和标样的 Fe-L β /Fe-La 的百分比值 (%)

比值 Ratio	氧化铁皮层			标准试样			
	外层	中间层	内层	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	Fe
Fe L β /Fe La	37	44	59	36	44	58	12

2.6 元素 Fe 的 L β /La 百分比值面分布图像

在元素面分析中，从激发效率和灵敏度考虑，通常情况下使用的是主峰，同种测试条件下，主峰具有更高的计数强度。对应元素序数 Z 来说， $Z < 33$ (As)，一般使用特征峰 K α ； $33 < Z < 72$ (Hf)，使用 L α ； $Z > 72$ ，推荐使用 M α 。方法二中即使用了主峰 K α 进行的元素面分布分析测试，其特征 X 射线来源于核外轨道 L 层电子向 K 层空位跃迁的能级差伴随产生。

上一节中，研究了 Fe 的 L 线系，L 线系的特征 X 射线来源于核外轨道 M 层电子向 K 层空位跃迁伴随产生。Fe 在与不同数量的 O 结合时，会引起最外 M 层电子能级的轻微变化和电子跃迁几率的不同，导致 L β 与 La 比值的差异。

根据这个差异，尝试使用直观的面分析方法得到 Fe L β 和 Fe La 的面分布特征图像，再计算这两者的比值，应该能够在比值上反应出物相分布特征。考虑到 L 线系激发效率的问题，元素面分析时，需要延长每点的测试时间或增大电子激发束流。同时鉴于 L 线系峰位上的偏移问题，使用特定的波长进行元素的面分析，其结果可能会略有不同，在此使用了较为稳定的化合物 Fe₂O₃ 的 L β 和 La 的特征 X 射线波长值为测试峰位。测试结果见图 6.a~6.c，其面分布比值 L β /La 计算结果见图 6.d。

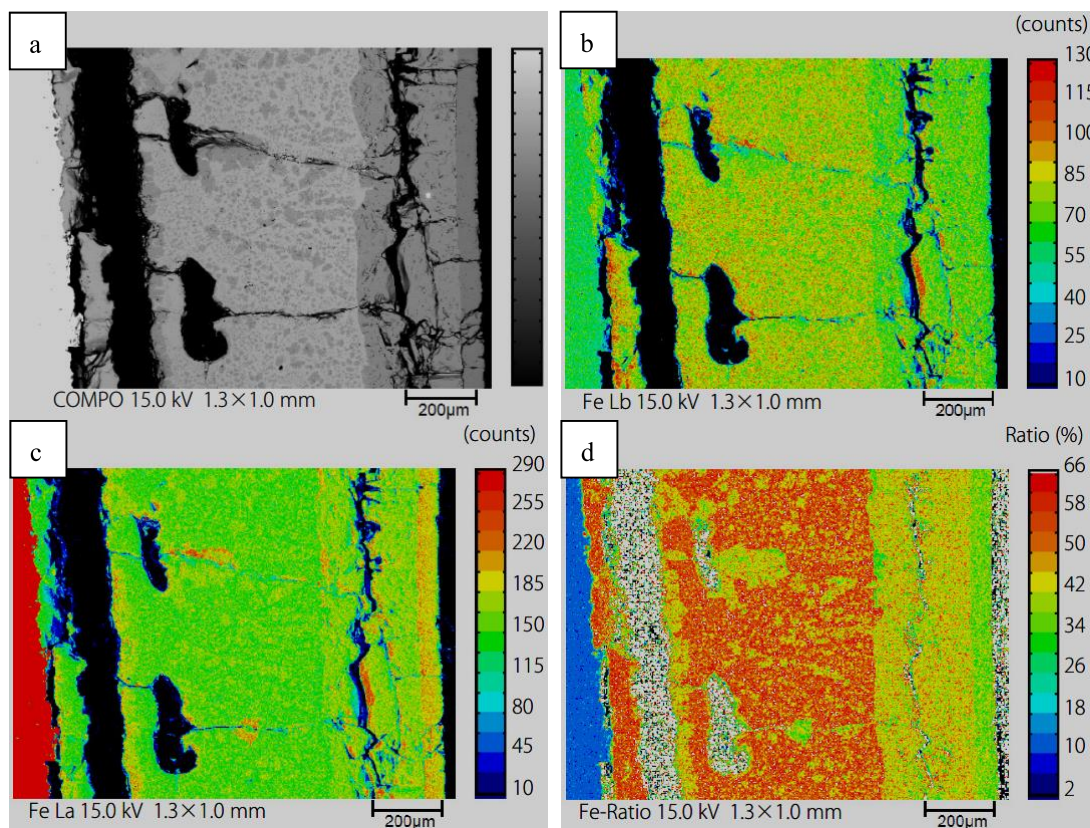


图6 元素 Fe L 线系面分布特征及对应的 L β /La 分布图

测试结果显示, 虽然 L 线系的灵敏度不如主峰 $K\alpha$, 但在 Fe $L\beta$ 和 $L\alpha$ 的面分布图像上, 根据颜色变化和对应的色彩条上的值也能够看出氧化铁皮多层的分布特征。

图 6.d 中 $L\beta/L\alpha$ 百分比值面分布图像, 氧化铁皮各层物相 L 线系比值和表 3 对应物相符合。

■ 结论

通过岛津电子探针多种测试功能对氧化铁皮各层进行了表征。首先利用点定量分析可以确认各层的物相分布; 利用定量面分布可以直观地显示含量分布差异; 结合利用相分析功能可以标注出各层的物相; 研究 L 线系峰位漂移量和峰强度比值, 与标准样品直接比较, 也可以确认元素的结合状态; 除了常规默认的峰位, 其他线系亦可以进行元素面分析, 结合 L 线系的比值, 确认物相的分布特征。

氧化铁皮各层的测试数据可为研究表面附着氧化铁皮相变行为、控制不同工艺的参数以及提高热轧钢板外观质量提供参考和指导。除氧化铁皮外, 这些方法也可以用于钢铁腐蚀分析。

参考文献:

- [1] 王淑华, 张星, 刘欢, 等. 热轧低碳钢带表面氧化铁皮分析及酸洗生产实践 [J]. 河北冶金, 318(6):28-32
- [2] 杨浩. 中厚板表面氧化铁皮的形成原因及控制措施研究 [J]. 冶金与材料, 2022, 42(5):1-3
- [3] 马卫娜, 董跃星. 热轧带钢氧化铁皮控制研究 [J]. 中国金属通报, 2022, (07):119-122
- [4] 刘金英. 热轧板带钢氧化铁皮产生原因及控制 [J]. 河北冶金, 318(6):52-56

岛津应用云

