

# 冷轧低碳钢表面乳化斑迹的穆斯堡尔研究

施 英 金慧娟

(上海钢铁研究所研究中心, 上海市金属功能材料开发应用重点实验室 上海 200940)

**摘要** 测定了有乳化斑迹的冷轧低碳钢表面的内转换电子穆斯堡尔谱, 分析了乳化斑的成分、相对含量及其形成的影响因素。

**关键词** 穆斯堡尔效应, 低碳钢, 乳化斑迹

**中图分类号** O481.4

近年来, 随着汽车、建筑、家电等行业的发展, 对冷轧低碳钢板的需求量越来越大, 且对质量的要求也越来越高。然而, 由于冷轧低碳钢板的表面经常出现不规则的黑色腐蚀物, 即乳化斑迹, 这对产品的开发应用带来很大的影响。乳化斑迹形成原因和结构目前还不清楚, 因此, 其机理研究和工艺改进具有相当的技术和经济意义。穆斯堡尔谱学是材料科学领域的有效分析技术, 根据拟合穆斯堡尔谱得到的超精细参数, 不仅可以研究一些材料的物相组织, 而且还可能估算出物相的含量。

本工作采用穆斯堡尔谱对含有乳化斑迹的冷轧低碳钢板表面进行了分析, 并计算了乳化斑迹的相对含量, 为生产过程中工艺条件的选择提供了有价值的信息。

## 1 实验方法

被分析的样品共有3个。No.1试样是原位取样, 切自于产品出厂有效期内经使用并在表面有乳化斑迹形成的钢板; No.2和No.3是在实验室采取类似于实际生产工艺条件制备的试样, 用纯 $N_2$ 作保护气氛, 于 $680^\circ\text{C}$ 经罩式炉退火, 不同的是No.2样品表面在处理前预先涂润滑脂, No.3试样表面涂润滑油, 热处理后表面都有乳化斑迹。样品尺寸为 $18\text{mm} \times 18\text{mm} \times 1\text{mm}$ 。

实验采用 $\text{Pd基}^{57}\text{Co}$ 放射源, 以 $25.4\ \mu\text{m}$ 厚的 $\alpha\text{-Fe}$ 谱作速度定标, 利用流气式正比计数管作为探测器, 混合气体组份为10%甲烷和90%氦气。气体的流量用气泡来测定, 一般控制在每分钟20个气泡。在室温下测定了3个样品的背散射内转换电子穆斯堡尔谱。

## 2 结果和讨论

(1) 图1为No.1、No.2和No.3样品的背散射内转换电子穆斯堡尔谱。表1是3个样品的谱线经计算机拟合<sup>[1]</sup>后所得出的穆斯堡尔参数。由图1可见, 3个样品都有尖锐的6指峰。从表1数据可知, 3个样品中又都有约为33T的内磁场( $H_{\text{hf}}$ ), 接近于零速度( $\text{mm/s}$ )的同质异能移位(IS)和四极劈裂(QS), 与低碳钢 $\alpha\text{-Fe(C)}$ 的穆斯堡尔参数非常接近。毋庸置疑, 尖锐的6

指峰来自于基体即低碳钢的贡献。

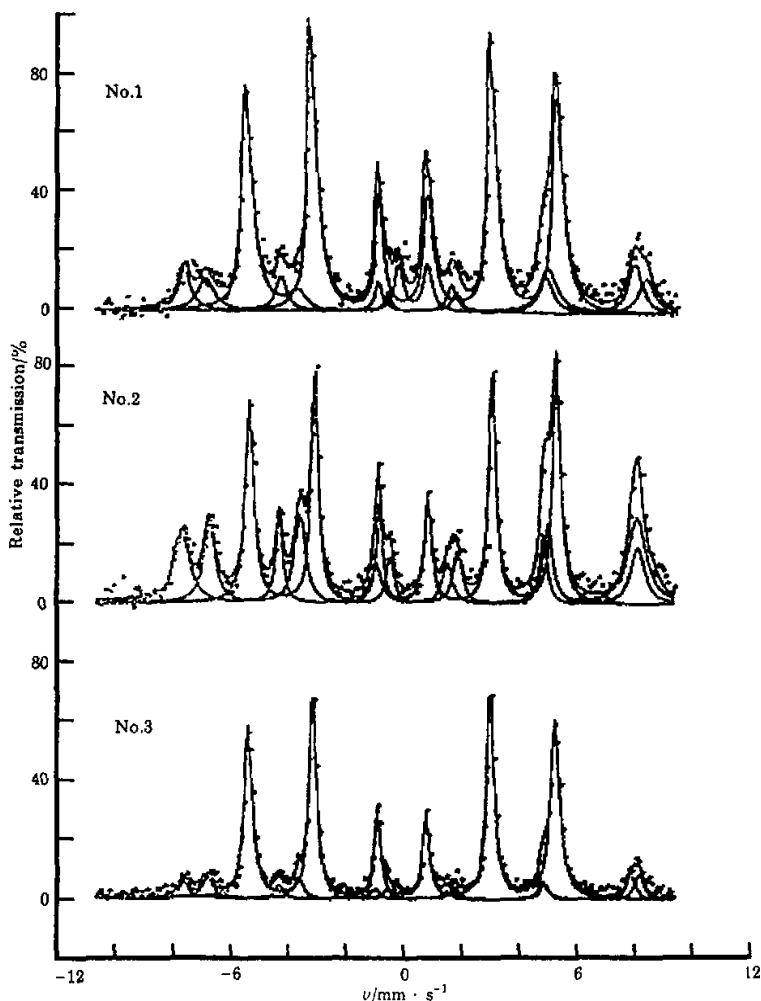


图1 No.1、No.2和No.3样品的背散射内转换电子穆斯堡尔谱

Fig.1 The Mössbauer spectra for the samples No.1, No.2 and No.3 of cold-rolled low carbon steel

(2) 在3个试样谱线的拟合过程中,发现都存在大体符合 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (包括A位和B位)结构导致的内磁场、同质异能移位和四极劈裂参数(本工作的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的内磁场有些小于它标准组分的内磁场<sup>[2]</sup>,可能是由于钢中某些金属的少量原子取代Fe原子的结果),在No.1试样中还有与 $\gamma\text{-FeOOH}$ 结构一致的参数,说明乳化斑迹主要的构成元素是铁、氧和氢。这很可能是由于样品在高温退火时铁与 $\text{H}_2\text{O}$ 作用的产物。3个被检测的试样中均未发现铁碳化合物,因此也可以排除乳化斑迹是铁与油反应所产生的假设。经XPS技术分析结果也证明了这一点

(在No.1试样中还有极少量的未知相, 需要进一步研究)。

(3) 本工作测定的穆斯堡尔谱用的是Pd基<sup>57</sup>Co放射源, 能量为7.3keV的转换电子可注入试样表层的深度约为 $3 \times 10^{-5}$ cm<sup>[3]</sup>, 但穿透效率最高的是表面 $2 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$ cm。由AES法估测到的乳化斑迹深度约为 $3 \times 10^{-6}$ cm。根据基体钢和乳化斑迹贡献的各峰的相对强度而估算的3个样品在该厚度内乳化斑迹的组成和相对含量列于表2。从表2可见, No.1试样基体钢相对含量为64%, 乳化斑迹相对含量为36%; No.2试样基体钢相对含量为48%, 乳化斑迹相对含量为52%; No.3试样基体钢相对含量为82%, 乳化斑迹相对含量为18%。热处理时No.2试样涂润滑酯, 形成较多的乳化斑迹(52%), 而No.3试样涂的是润滑油, 则仅产生18%的乳化斑迹。该数据清楚地说明不同的热处理工艺对冷轧低碳钢板表面乳化斑迹的形成有重要的影响, 润滑酯和润滑油这两种涂层在热处理过程中虽不参加化学反应, 但对乳化斑迹的形成却有明显的加速和抑制作用。

表1 No.1、No.2和No.3样品的背散射内转换电子穆斯堡尔谱的拟合参数  
Table 1 The fitted parameters of Mössbauer spectra for the samples No.1, No.2 and No.3 of cold-rolled low carbon steel

| 试样 Sample | 相成分 Phase                           | $H_{bf}/T$ | $IS/mm \cdot s^{-1}$ | $QS/mm \cdot s^{-1}$ |
|-----------|-------------------------------------|------------|----------------------|----------------------|
| No.1      | $\alpha$ -Fe                        | 33.08      | 0                    | 0                    |
|           | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (A位) | 48.39      | 0.33                 | 0.04                 |
|           | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (B位) | 44.77      | 0.65                 | -0.11                |
|           | $\gamma$ -FeOOH                     | 0          | 0.35                 | 0.68                 |
|           | 未知相 Unknown phase                   | 0          | 0.72                 | 2.44                 |
| No.2      | $\alpha$ -Fe                        | 32.96      | 0                    | -0.01                |
|           | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (A位) | 48.95      | 0.24                 | 0.04                 |
|           | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (B位) | 45.93      | 0.69                 | -0.01                |
| No.3      | $\alpha$ -Fe                        | 32.99      | 0                    | 0                    |
|           | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (A位) | 48.94      | 0.30                 | 0                    |
|           | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (B位) | 45.52      | 0.62                 | -0.06                |

表2 带有乳化斑迹No.1、No.2和No.3样品表面的组成和相对百分比含量  
Table 2 The phases and their relative fractions on the surface of samples No.1, No.2 and No.3 of the cold-rolled low carbon steel with emulsified spots (%)

| 试样<br>Sample | 低碳钢含量<br>Low carbon steel content | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 含量 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> content |    | $\gamma$ -FeOOH含量       | 备注<br>Note |
|--------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----|-------------------------|------------|
|              |                                   | A位                                                                       | B位 | $\gamma$ -FeOOH content |            |
| No.1         | 64                                | 20                                                                       | 10 | 4                       | 未知相2       |
| No.2         | 48                                | 22                                                                       | 30 |                         | Unknown    |
| No.3         | 82                                | 9                                                                        | 9  |                         | phase 2    |

### 3 结论

- (1) 冷轧低碳钢板表面乳化斑迹的相组织主要由Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>构成(并有少量的 $\gamma$ -FeOOH)。
- (2) 热处理过程中钢板表面的涂层对质量有重要影响, 采用润滑酯能较好地抑制低碳钢表面乳化斑迹的形成。

## 参 考 文 献

- 1 LI Shi, LI Zhe, WANG Qiming. Sci Tech Atomic Energy (in Chinese), 1981, 6:671
- 2 MA Ruzhang, *et al.* Handbook of Mössbauer spectroscopy (in Chinese), Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 16
- 3 China Corrosion and Protection Society ed. Modern physical techniques and their applications in corrosion sciences (in Chinese), Beijing: Chemical Industry Press, 1990. 29

**Mössbauer study of emulsified spots on cold—rolled low carbon steel**

SHI Ying JIN Huijuan

*(Research Center, Shanghai Iron and Steel Research Institute, Shanghai 200940)***Abstract**

A cold—rolled low carbon steel with emulsified spots has been studied by Mössbauer effect. It is shown that the emulsified spots mainly consist of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and its heat—treatment process may be one of the important factors affecting their formation.

**Key words** Mössbauer effect, Low carbon steel, Emulsified spot

CLC O481.4