



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111579570 B

(45) 授权公告日 2021.09.24

(21) 申请号 201911199161.7

(22) 申请日 2019.11.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111579570 A

(43) 申请公布日 2020.08.25

(73) 专利权人 中国科学院金属研究所
地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路
72号

(72) 发明人 刘洋 李殿中 王培 张潇

(74) 专利代理机构 沈阳优普达知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 21234
代理人 张志伟

(51) Int. Cl.

G01N 23/20008 (2018.01)

G01N 23/207 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1260767 A, 2000.07.19

CN 109632856 A, 2019.04.16

CN 107621554 A, 2018.01.23

CN 107084870 A, 2017.08.22

CN 102818723 A, 2012.12.12

CN 102538703 A, 2012.07.04

CN 106645245 A, 2017.05.10

CN 102213654 A, 2011.10.12

CN 110411798 A, 2019.11.05

范光等.微区X射线衍射在矿物鉴定中的应用实例.《世界核地质科学》.2010,第27卷(第2期),第85-86页、第88页3讨论与结论.

审查员 刘佳伦

权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

利用微区X射线衍射表征钢中非金属夹杂物
晶体结构的方法

(57) 摘要

本发明涉及检测分析技术领域,具体指一种利用微区X射线衍射(Micro-XRD)表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法。该方法通过电解或酸溶的方式提取钢中的非金属夹杂物,对提取颗粒进行汇聚、提纯和制样,获得高质量的微区X射线衍射检测样品,通过微区X射线衍射分析,能够确定检测颗粒的晶体结构。本发明方法可以简单有效地确定钢中非金属夹杂物的晶体结构、晶格参数以及物相种类等信息,通过制备高质量的钢中非金属夹杂物粉末样品和设置合理的微区X射线衍射检测参数,来解决现有的样品制备困难、X射线衍射(XRD)检测结果不理想等技术问题。

1. 一种利用微区X射线衍射表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 采用电解的方法溶解钢基体,收集附着在钢基体表面和阳极泥中的夹杂物于盛装有乙醇的烧杯中,进行超声波处理;

2) 立即将处理后的溶液5~10ml倒入表面皿中,之后向表面皿加入乙醇,表面皿内部溶液量不超过表面皿直径的2/3,表面皿的直径为120~140mm;

3) 以表面皿底部正中点为旋转中心,使表面皿做转速为0.25~1 rad/s的圆周运动,振幅范围为3~7mm,进行6~8min后,将表面皿静置于水平桌面,采用胶头滴管在表面皿边缘处吸取表面皿内溶液3~8ml,再向表面皿内部补充等量乙醇;

4) 重复步骤3)操作直至溶液澄清,采用磁铁吸附溶液内的磁性颗粒;静置4~6min后,采用胶头滴管吸取表面皿底部黑色颗粒,并继续向表面皿中加入1~3ml去离子水溶解表面皿中颗粒中的有机物;

5) 重复步骤3)和步骤4)直至底部黑色颗粒消失,采用胶头滴管在边缘处吸取表面皿内溶液4~6ml,盖上同尺寸的表面皿静置,此时表面皿底部有可见的聚集颗粒;

6) 重复步骤2)至步骤5)五次以上,获得至少五个在表面皿底部有颗粒和溶液的表面皿;

7) 采用洁净的一次性移液管依次吸取上述表面皿的底部颗粒和溶液,转移到直径为170~190mm的表面皿内,吸取后的一次性移液管应继续吸取乙醇2~3次,每次吸取2~4ml,并将乙醇转移到该直径为170~190mm的表面皿;

8) 重复步骤2)至步骤5)数次,使直径为170~190mm的表面皿底部汇聚足量的夹杂物颗粒,使夹杂物颗粒的覆盖于表面皿底部,直径2mm的圆形区域内,盖上同尺寸的表面皿,室温条件静置6~8h;

9) 表面皿内乙醇完全挥发后,用玻璃刀在表面皿背面划出尺寸为20mm×20mm的区域痕迹,将底部颗粒包括在该区域内,切下该区域的玻璃片,直接放置在微区X射线衍射的样品台上,调整束斑在颗粒聚集区域进行检测,微区衍射的入射X射线光斑为 $\phi 0.05\sim 0.2\text{mm}$;

微区X射线衍射检测的参考测试设置参数为:电压电流为40kV/0.5mA,2 θ 角度范围30~90度,从30度开始,每隔15度扫描一个二维谱,一共扫描5步,每个二维谱扫描时间是300s;限束装置准直管的直径选用的是0.5mm,利用DIFFRAC.EVA软件将二维衍射谱转换为一维衍射谱线分析。

2. 根据权利要求1所述的利用微区X射线衍射表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法,其特征在于,电解过程参数为:按体积百分比计,电解液包括三乙醇胺3~10%、丙三醇3~10%、四甲基氯化铵1~3%、其余为甲醇;电流密度40~100mA/cm²,电解时间3~8h,阳极样品尺寸60mm×8mm×6mm。

3. 根据权利要求1所述的利用微区X射线衍射表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法,其特征在于,采用磁铁吸附溶液内磁性颗粒时,保证磁铁不与溶液接触。

4. 根据权利要求1所述的利用微区X射线衍射表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法,其特征在于,采用胶头滴管吸取表面皿底部黑色颗粒时,保证底部其他颗粒不被破坏。

5. 根据权利要求1所述的利用微区X射线衍射表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法,其特征在于,切下表面皿内的玻璃片时,保证玻璃片上的颗粒不被切割屑污染。

6. 根据权利要求1所述的利用微区X射线衍射表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法, 其特征在于, 该方法广泛应用于不同钢种的夹杂物晶体结构确定。

利用微区X射线衍射表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及检测分析技术领域,具体指一种利用微区X射线衍射(Micro-XRD)表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法。

背景技术

[0002] 钢中非金属夹杂物的性质与钢铁材料的性能密切相关。在钢铁冶金领域,常采用降低钢中夹杂物的数量、改性夹杂物的类型等手段来降低钢中夹杂物对材料的有害影响。在氧化物冶金领域,还会利用微细夹杂物来改善组织、促进针状铁素体形成、细化晶粒等。目前,对于钢中非金属夹杂物的主要研究方式是观察形貌(扫描电镜或者光镜),确定成分(EDS能谱分析或EPMA电子探针分析),统计数量(全自动扫描电镜或光镜评级)等。随着研究的深入,获取非金属夹杂物的晶体学信息日益受到重视。因此,透射电子显微镜(TEM)和X射线衍射(XRD)等常用的晶体结构检测手段,进入了夹杂物研究领域。

[0003] 采用透射电子显微镜(TEM)检测钢中夹杂物的晶体结构,存在样品制备困难、夹杂物选择单一等问题。采用X射线衍射(XRD)能够针对大量夹杂物颗粒的晶体结构进行具有统计学意义的检测,但受限于收集的粉末数量和纯度,检测图谱的噪声非常大,难以获得高质量的夹杂物晶体学信息。题目为“On Aluminum Oxy-nitride in Aluminum Treated Steel”(Tetsu-to-Hagane,1971,57(6),1006-1008)、“Structure Analysis of Aluminum Silicon Manganese Nitride Precipitates Formed in Grain-Oriented Electrical Steels”(Materials Characterization,2013,86(8),116-126)等文章中,均在报道X射线衍射(XRD)对钢中非金属夹杂物检测时,通过过滤含有夹杂物的溶液,使夹杂物留存在滤膜上的制样方式,会造成检测图谱中出现严重的噪声信号。目前产生严重噪声现象的原因是较大的狭缝无法对少量的粉末产生足够的衍射,使有效的信号不足。通过上述得到谱线信噪比较小,不利于对于X射线衍射结果的分析。随着钢铁冶炼水平的飞速发展,特殊钢中的总氧含量已经可以控制在0.001%以下,这对于获得高纯度且足量的钢中非金属夹杂物进行X射线衍射检测是一个巨大的挑战。因此,制备高质量的夹杂物粉末样品和确定优选的X射线衍射(XRD)检测参数,是目前准确表征钢中非金属夹杂物晶体结构的关键。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种利用微区X射线衍射(Micro-XRD)表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法,通过制备高质量的钢中非金属夹杂物粉末样品和设置合理的检测参数,来解决现有的样品制备困难、X射线衍射(XRD)检测效果不理想等技术问题。

[0005] 为达到上述目的,本发明提供的技术方案为:

[0006] 一种利用微区X射线衍射表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法,包括如下步骤:

[0007] 1) 采用电解的方法溶解钢基体,收集附着在钢基体表面和阳极泥中的夹杂物于盛装有乙醇的烧杯中,进行超声波处理;

[0008] 2) 立即将处理后的溶液5~10ml倒入表面皿中,之后向表面皿加入乙醇,表面皿内

部溶液量不超过表面皿直径的2/3,表面皿的直径为120~140mm;

[0009] 3) 以表面皿底部正中点为旋转中心,使表面皿做转速为0.25~1rad/s的圆周运动,振幅范围为3~7mm,进行6~8min后,将表面皿静置于水平桌面,采用胶头滴管在表面皿边缘处吸取表面皿内溶液3~8ml,再向表面皿内部补充等量乙醇;

[0010] 4) 重复步骤3)操作直至溶液澄清,采用磁铁吸附溶液内的磁性颗粒;静置4~6min后,采用胶头滴管吸取表面皿底部黑色颗粒,并继续向表面皿中加入1~3ml去离子水溶解表面皿中颗粒中的有机物;

[0011] 5) 重复步骤3)和步骤4)直至底部黑色颗粒消失,采用胶头滴管在边缘处吸取表面皿内溶液4~6ml,盖上同尺寸的表面皿静置,此时表面皿底部有可见的聚集颗粒;

[0012] 6) 重复步骤2)至步骤5)五次以上,获得至少五个在表面皿底部有颗粒和溶液的表面皿;

[0013] 7) 采用洁净的一次性移液管依次吸取上述表面皿的底部颗粒和溶液,转移到直径为170~190mm的表面皿内,吸取后的一次性移液管应继续吸取乙醇2~3次,每次吸取2~4ml,并将乙醇转移到该直径为170~190mm的表面皿;

[0014] 8) 重复步骤2)至步骤5)数次,使直径为170~190mm的表面皿底部汇聚足量的夹杂物颗粒,使夹杂物颗粒的覆盖于表面皿底部,直径2mm的圆形区域内,盖上同尺寸的表面皿,室温条件静置6~8h;

[0015] 9) 表面皿内乙醇完全挥发后,用玻璃刀在表面皿背面划出尺寸为20mm×20mm的区域痕迹,将底部颗粒包括在该区域内,切下该区域的玻璃片,直接放置在微区X射线衍射的样品台上,调整束斑在颗粒聚集区域进行检测。

[0016] 所述的利用微区X射线衍射表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法,电解过程参数为:按体积百分比计,电解液包括三乙醇胺3~10%、丙三醇3~10%、四甲基氯化铵1~3%、其余为甲醇;电流密度40~100mA/cm²,电解时间3~8h,阳极样品尺寸60mm×8mm×6mm。

[0017] 所述的利用微区X射线衍射表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法,采用磁铁吸附溶液内磁性颗粒时,保证磁铁不与溶液接触。

[0018] 所述的利用微区X射线衍射表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法,采用胶头滴管吸取表面皿底部黑色颗粒时,保证底部其他颗粒不被破坏。

[0019] 所述的利用微区X射线衍射表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法,切下表面皿内的玻璃片时,保证玻璃片上的颗粒不被切割屑污染,

[0020] 所述的利用微区X射线衍射表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法,微区X射线衍射检测的参考测试设置参数为:电压电流为40kV/0.5mA,2 θ 角度范围30~90度,从30度开始,每隔15度扫描一个二维谱,一共扫描5步,每个二维谱扫描时间是300s;限束装置准直管的直径选用的是0.5mm,利用DIFFRAC.EVA软件将二维衍射谱转换为一维衍射谱线分析。

[0021] 所述的利用微区X射线衍射表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法,该方法广泛应用于不同钢种的夹杂物晶体结构确定。

[0022] 本发明的设计思想是:

[0023] 钢中物相分析和晶体结构表征主要采用透射电子显微镜(TEM)与X射线两种方法。相比于X射线,透射电子显微镜(TEM)可以观察到析出相的形貌与晶体结构,但是制备出理

想的透射样品通常难度较大,而且观察视场局限在薄区内,结果不具有统计意义。X射线可以很好地解决上述问题。但是传统的X射线衍射的入射X射线面积一般为 $10 \times 15\text{mm}$,所需样品量至少为数十毫克,并且无法准确对测试样品进行定位,因此检测到的谱线通常质量较低,难以对结果进行准确的分析。微区衍射的入射X射线光斑足够小(如: $\phi 0.05 \sim 0.2\text{mm}$),并保证一定的强度,具有定位功能,可以测量局部少量样品的衍射信息,获得高质量的衍射谱线。微区X射线衍射的优势完美地解决了钢中非金属夹杂物的物相分析和晶体结构表征等难题。本发明提供了一种利用微区X射线衍射(Micro-XRD)表征钢中非金属夹杂物的方法,通过电解的方式提取钢中的非金属夹杂物,对提取颗粒进行汇聚、提纯和制样,获得高质量的微区X射线衍射(Micro-XRD)检测样品,通过微区X射线衍射(Micro-XRD)谱图分析,能够明确检测颗粒的晶体结构以分析物相种类。从而,可以简单有效地确定钢中非金属夹杂物的晶体结构、晶格参数以及物相种类等信息。

[0024] 采用本发明提供的技术方案,与已有的公知技术相比,具有如下显著的技术效果:

[0025] 1、本发明的钢中非金属夹杂物提取和制样方法,将夹杂物颗粒分别汇聚在多个表面皿底部,保证夹杂物颗粒的高纯度。通过洁净的移液管转移夹杂物颗粒,将多个表面皿底部的夹杂物颗粒转移到同一个表面皿内,并汇聚在该表面皿的底部较小的区域,成倍提高了收集的夹杂物颗粒的数量,能够制备出高质量的检测样品。

[0026] 2、本发明采用微区X射线衍射(Micro-XRD)技术表征钢中非金属夹杂物的晶体结构,很好地适应了当前样品中夹杂物颗粒分布面积小、汇聚程度高的特点,能够准确地将束斑位置调整在制备的粉末样品上,充分获得检测区域内夹杂物的晶体学信息,提高实验检测的精确度。

[0027] 3、本发明提供的实验方法相比于透射电子显微镜(TEM)更简便易行,获得的夹杂物晶体结构信息更具有统计意义。

附图说明

[0028] 图1(a) - (b)为本发明微区X射线衍射(Micro-XRD)提取汇聚的非金属夹杂物颗粒形貌。其中,图1(a)超低碳钢A中 AlN 、 Al_2O_3 和 MnS 夹杂物,图1(b)高碳钢B中的稀土夹杂物。

[0029] 图2(a) - (b)为本发明方法检测的几种样品的微区X射线衍射(Micro-XRD)图谱。其中,图2(a)超低碳钢A,图2(b)高碳钢B。图中,横坐标 2θ 代表衍射角(degree),纵坐标Intensity代表相对强度(a.u.)。

[0030] 表1为本发明根据检测图谱计算的几类钢种的非金属夹杂物晶体结构参数。

具体实施方式

[0031] 在具体实施过程中,本发明方法通过电解或酸溶的方式提取钢中的非金属夹杂物,对提取颗粒进行汇聚、提纯和制样,获得高质量的微区X射线衍射(Micro-XRD)检测样品,通过微区X射线衍射(Micro-XRD)分析,能够确定检测颗粒的晶体结构。

[0032] 为了更好地理解本发明的实质,下面通过具体实施例对本发明的技术方案进行进一步的阐述。

[0033] 实施例1

[0034] 本实施例的表征超低碳钢A中非金属夹杂物晶体结构的方法,其具体步骤如下:

[0035] 步骤一、无损提取钢中非金属夹杂物

[0036] 在经过有机电解液电解的方法侵蚀掉钢基体后,将阳极泥(阳极泥是指在电解过程中,附着在阳极样品表面和沉淀于电解槽底的泥状物质)和阳极样品放入盛装40ml乙醇的50ml烧杯中,进行超声波处理5min,获得含有非金属夹杂物颗粒的溶液,将该烧杯内的溶液倒入表面皿中5ml,再向表面皿加入乙醇,使表面皿内部溶液量不超过表面皿直径的2/3,步骤一中表面皿的直径为130mm。

[0037] 其中,按体积百分比计,电解液为三乙醇胺5%、丙三醇5%、四甲基氯化铵1%、其余为甲醇;电解时间6~8h,电流密度40~60mA/cm²,阳极样品尺寸:60mm×8mm×6mm。

[0038] 步骤二、颗粒提纯

[0039] 以表面皿底部正中点为旋转中心,使表面皿做转速为0.75~1rad/s的圆周运动,振幅范围为3~6mm,进行6~8min后,将表面皿静置于水平桌面,采用胶头滴管在边缘处吸取表面皿内溶液3~8ml,再向表面皿内部补充等量乙醇。重复上述步骤操作直至溶液澄清,采用磁铁吸附溶液内的铁颗粒,保证磁铁不与溶液接触,将铁颗粒吸附到表面皿内溶液的边缘再接触。吸附结束静置5min后,采用胶头滴管缓慢吸取表面皿底部黑色颗粒(黑色颗粒一般为未去除的铁颗粒、氧化铁颗粒、杂质等),并继续向表面皿中加入1~3ml去离子水溶解表面皿底部颗粒中的有机物;继续重复上述步骤直至底部黑色颗粒消失,采用胶头滴管在表面皿边缘处吸取表面皿内溶液5ml,盖上同尺寸表面皿静置,此时表面皿底部有可见的聚集颗粒。

[0040] 步骤三、颗粒汇聚

[0041] 重复步骤一和步骤二的操作六次,获得六个在表面皿底部有颗粒和溶液的表面皿。采用洁净的一次性移液管依次吸取上述六个表面皿的底部颗粒和溶液,转移到直径为180mm的表面皿内,吸取后的一次性移液管应继续吸取乙醇3次,每次吸取3ml,并将乙醇转移到该直径为180mm的表面皿。再重复步骤二(三次),使直径为180mm的表面皿底部汇聚足量的夹杂物颗粒,使夹杂物颗粒的覆盖于表面皿底部,直径2mm的圆形区域内,盖上同尺寸的表面皿,室温条件静置6~8h。

[0042] 步骤四、微区X射线衍射(Micro-XRD)样品制备与检测

[0043] 表面皿内乙醇完全挥发后,用玻璃刀在表面皿背面划出尺寸为20mm×20mm的区域痕迹,将底部颗粒包括在该区域内,切下该区域的玻璃片,直接放置在微区X射线衍射(Micro-XRD)的样品台上,调整束斑在颗粒聚集区域进行检测。本步骤的切割过程中,要保证玻璃片表面的粉末不被切割屑污染。微区X射线衍射(Micro-XRD)检测的参考测试设置参数为:电压电流为40kV/0.5mA,2 θ 角度范围30~90度,从30度开始,每隔15度扫描一个二维谱,一共扫描5步,每个二维谱扫描时间是300s;限束装置准直管的直径选用的是0.5mm,利用Bruker公司的DIFFRAC.EVA软件(Bruker-AXSX射线衍射数据标准处理软件)将二维衍射谱转换为一维衍射谱线分析。

[0044] 实施例2

[0045] 本实施例的表征高碳钢B中非金属夹杂物晶体结构的方法,其基本步骤同实施例1,不同之处在于:步骤一中的电解时间为3~6h。步骤二中,以表面皿底部正中点为旋转中心,使表面皿做转速为0.25~0.75rad/s的圆周运动,振幅范围为4~7mm。步骤三中,在进行上述操作后,还需要添加以下操作:使表面皿水平倾斜3~7度,进行转速为0.75~1rad/s的

圆周运动,振幅范围为4~6mm,时间3~5min,保证颗粒均匀铺展的表面皿底部。

[0046] 如图1(a)-(b)所示,本发明的提取方法能够保证无损提取并获得足量、高纯度、具有一定厚度的钢中非金属夹杂物颗粒,对于不同碳含量的钢种均可适用,该样品可以直接进行微区X射线衍射(Micro-XRD)检测。

[0047] 如图2(a)-(b)所示,本发明方法获得的钢中非金属夹杂物晶体结构的微区X射线衍射(Micro-XRD)检测图谱。经过全谱分析软件(TOPAS, T0tal PAttern Solution)处理后,并根据布拉格(Bragg)方程,可以计算出各类夹杂物的晶体结构与晶格常数。通过以上结果结合PDF卡片库分析得到的结果表明,在本实验采用的低碳钢中,主要的非金属夹杂物为P63mc结构的AlN,R-3c结构的和Al₂O₃和Fm-3m结构的MnS;本实验采用的高碳钢中的主要非金属夹杂物为P-3m1结构的稀土氧硫化物和Fm-3m结构的TiN。相关结果如表1所示。

[0048] 表1微区X射线衍射(Micro-XRD)结果计算的晶格常数与标准PDF卡片的晶格常数对比

类型	PDF#	空间群	标准 PDF 卡片的晶格常数						计算的晶格常数		
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	a(Å)	b(Å)	c(Å)
AlN	76-0565	P63mc	3.11	3.11	4.978	90	90	120	3.11312	3.11312	4.9895
MnS	89-4952	Fm-3m	5.223	5.223	5.223	90	90	90	5.220428	5.220428	5.220428
Al ₂ O ₃	71-1683	R-3c	4.754	4.754	12.990	90	90	120	4.75389	4.75389	12.93842
TiN	87-0628	Fm-3m	4.244	4.244	4.244	90	90	90	4.248604	4.248604	4.248604
Ce ₂ O ₂ S	75-1931	P-3m1	4.010	4.010	6.830	90	90	120	4.0257907	4.0257907	6.908593
La ₂ O ₂ S	75-1954	P-3m1	3.927	3.927	6.768	90	90	120	3.954492	3.954492	6.7889876

[0050] 实施例结果表明,本发明提供了一种利用微区X射线衍射(Micro-XRD)方法来表征钢中非金属夹杂物晶体结构的方法。该方法能够作为一种具有统计意义的钢中非金属夹杂物晶体结构的鉴定手段,获得钢中非金属夹杂物的物相种类、晶体结构、晶格常数等信息,对研究钢中非金属夹杂物的形成机理提供晶体学方面的有力支撑。

[0051] 上述为本发明的部分优选实施方式,本发明不仅局限于上述实施例中的功能,对于各类不同碳含量钢种的非金属夹杂物,均可采用本发明的方法进行提取和表征其晶体结构。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明所述原理的前提下,还可以做若干改进,这些改进也应视为本发明的保护范围。

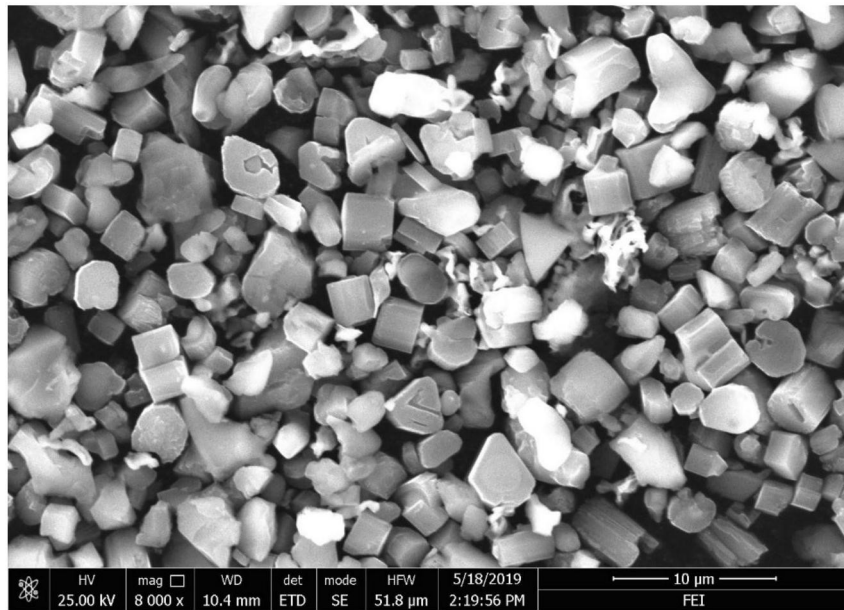


图1 (a)

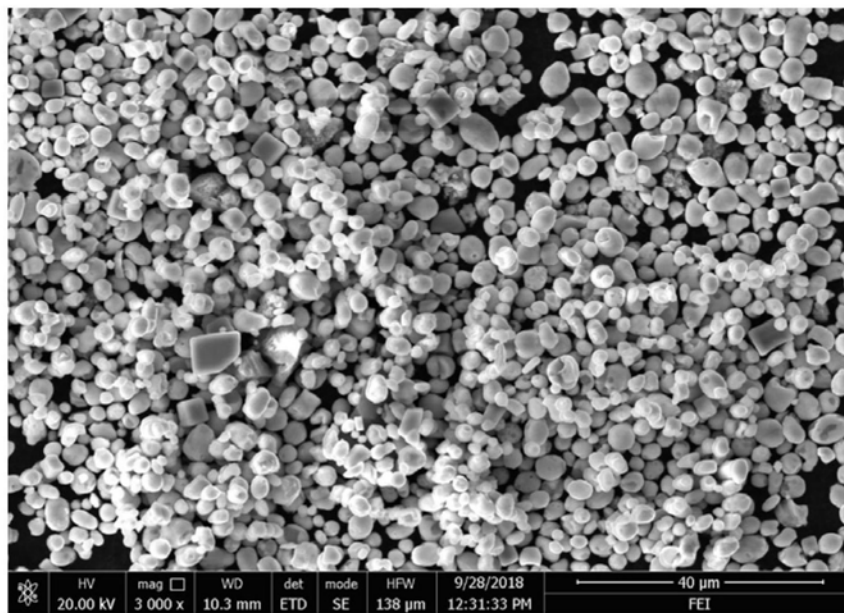


图1 (b)

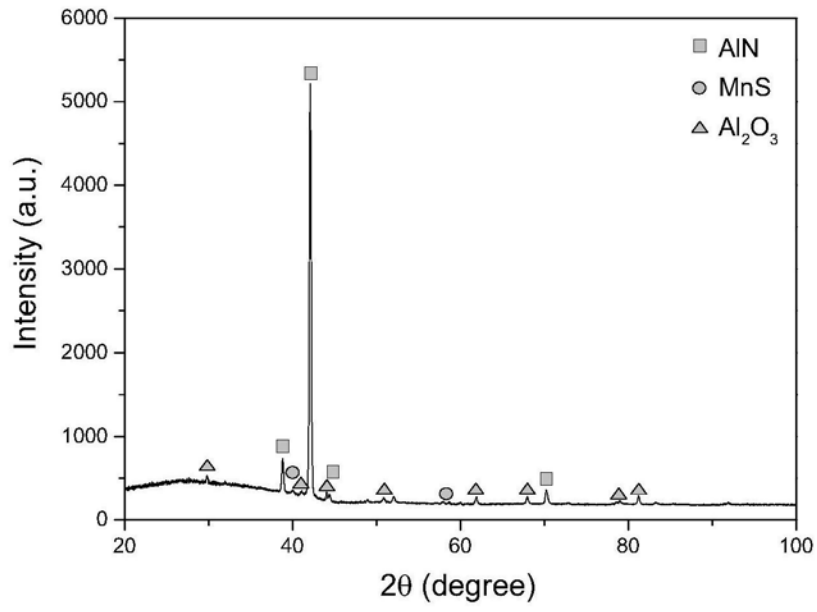


图2 (a)

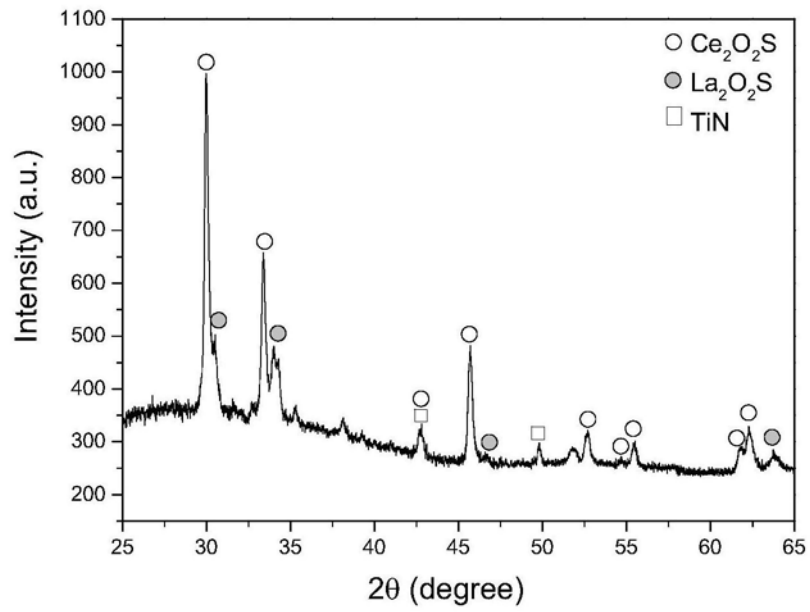


图2 (b)