

XRD 精修解析 Fe-RE 系晶格常数、 微应变与位错密度特征

伍 健¹, 高雪云¹, 翟亭亭¹, 呼陟宇¹, 李瑞红¹, 魏慧慧^{1,2,3}, 王海燕^{1*}

- (1. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司, 内蒙古 包头 014010;
3. 内蒙古自治区稀土钢产品研发企业重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘要:采用 Rigaku MiniFlex 600X 射线衍射仪进行物相鉴定和晶格分析, 利用 Rietveld 结构精修理论计算解析了 Fe-RE 系晶格常数、微应变与位错密度特征。采用峰形函数和最小二乘法得到实验钢精确的拟合图谱, 并通过与晶体的初始结构模型比较, 从晶体学角度解释稀土的添加对铁多晶体微观结构的影响。结果表明, 由于稀土原子半径比铁原子半径大, 稀土固溶在铁基中后, 部分稀土原子进入铁基固溶体, 使得钢的晶格常数有变大的趋势, 晶格密度变小; 以空位机制扩散后占据空位等缺陷而引起晶格畸变, 使得钢中微应变增大; 同时, 占据位错处的稀土原子会阻碍位错运动, 使得钢在加工变形中位错密度增加。

关键词:稀土; XRD 精修; 晶格常数; 微应变; 位错密度

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0277(2024)01-0143-06

稀土元素因其独特的化学活性, 在金属及合金中对其组织和性能产生有益作用, 普通钢中起作用的主要为 La 与 Ce, 如何利用好 La 与 Ce, 是关系到我国稀土资源利用的关键课题^[1]。

研究表明, 钢中固溶度极低的稀土, 含量的微小变化就可以导致钢的组织与性能发生变化, 但在很长时间内, 人们对稀土的存在形态和作用机理并未详尽了解^[2]。按照传统观点, 由于原子半径过大, 稀土元素将很难固溶于金属基体晶格中, 但是

理论分析和实际观测证明, Ce 会引起镧系收缩, 可能会因此进入晶格。稀土元素若固溶于晶格, 必然引起晶格畸变和空位等缺陷的形成^[3,4]。因此, 探索稀土在钢中的存在状态, 对于其在微合金钢中的作用机理研究很有必要。本文将对含 La、Ce 元素的微合金钢进行热变形后, 利用 X 射线多晶衍射 Rietveld 精修计算, 分析稀土对铁晶格、位错密度、微应变变化的影响。

收稿日期: 2021-06-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51961030); 内蒙古自治区自然科学基金项目(2019MS05013); 中央引导地方科技发展资金项目(稀土钢技术创新体系建设)

作者简介: 伍 健(1997-), 男, 宁夏固原人, 硕士研究生, 主要从事优势资源先进金属材料研究与开发, E-mail: Wxsh2018@foxmail.com

* 通讯作者: 王海燕, 教授, E-mail: windflower126@163.com

DOI: 10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.202401012

1 实验材料与方 法

实验材料的化学成分如表 1 所示,在保证主要

元素含量基本不变的条件下,1#实验钢不加入稀土元素,2#实验钢加入镧系稀土元素 La、Ce 进行对比研究。

表 1 实验钢化学成分/%(质量分数)

Table 1 Chemical composition of experimental steel/%(Mass fraction)

Number	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Nb	La	Ce
1#	0.029	0.190	1.470	0.006	0.002	0.240	0.150	0.064	0	0
2#	0.022	0.180	1.400	0.006	0.003	0.250	0.150	0.064	0.006	0.006

将实验钢由多功能真空感应炉冶炼浇注后进行热变形,以 20 °C/s 的加热速度加热到 1200 °C 后保温 5 min,再将实验钢以 10 °C/s 的速度冷却到 1050 °C 并保温 1 min。此为对实验钢进行第一次热变形加工,变形率为 0.25,变形速度 10 s^{-1} ,实验钢压缩后的尺寸为 11.25 mm。之后实验钢以 5 °C/s 的冷却速度冷却到 930 °C,在此温度对实验钢进行第二次变形压缩,变形率为 0.40,变形速度为 10 s^{-1} ,压缩后尺寸为 6.75 mm。压缩变形后将实验钢以 5 °C/s 的冷却速度降温到 680 °C,保温 3 min。保温结束后取出并自然冷却到室温。该热变形工艺流程示意图如图 1 所示。

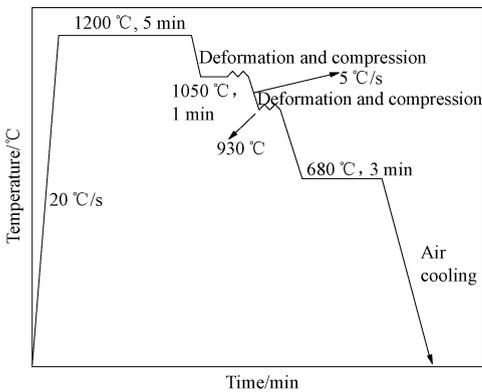


图 1 热变形工艺

Fig. 1 Thermal deformation process

经上述热变形工艺后,利用等离子切割机从实验钢上切取尺寸为 6 mm×6 mm 的试样并进行研磨,在 MiniFlex600 X 射线衍射仪上用 $\text{CuK}\alpha$ 射线在

40°~120°的角度范围内对试样进行衍射分析,工作电压及电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描速度 $1^\circ/\text{min}$,每步停留时间 0.02 s,所测数据利用 Rietveld 精修理论分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 数据分析

两种实验钢的 XRD 衍射图谱如图 2 所示,可以看出,两种试样在 44.673° 、 65.021° 、 82.333° 、 98.945° 和 116.385° 等 5 个衍射角附近均出现了相同程度的衍射峰。经过与晶体库标准卡片 (PDF# 01-085-1410) 进行比对发现,衍射峰分别对应 $\alpha\text{-Fe}$ (110), (200), (211), (220), (310) 晶面的衍射峰,所对应 $\alpha\text{-Fe}$ 的晶体学信息见下表 2 所示^[5]。

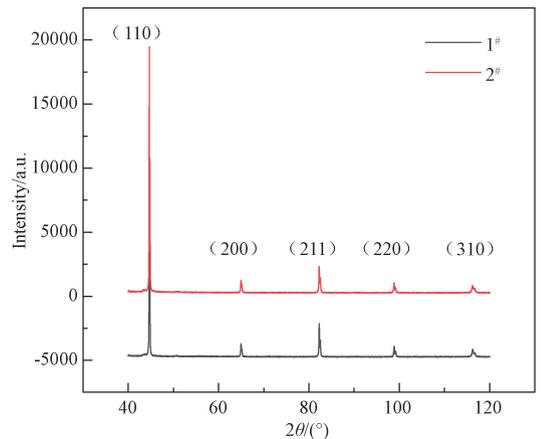


图 2 实验钢 XRD 衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of experimental steel

此外,实验钢的原始 XRD 图谱也表明,两种实验钢在经过热加工后,只含有 α -Fe 的衍射峰,未发现 fcc-Fe 衍射峰。试样的基体全部为单相 bcc 结构。

2.2 Rietveld 精修

为了探究两种实验钢中的晶格参数、位错密度和微应变的变化规律,使用 GSAS 软件对 XRD 图谱进行 Rietveld 分析,其中峰形函数使用 P-V 函数。各相的初始结构模型选用无机晶体学数据库

(ICSD) 的数据。将 α -Fe 的晶体学数据逐一精修后 Rietveld 全谱图拟合的结果见图 3 所示。

表 2 α -Fe 的晶体学信息

Table 2 Crystallographic information of α -Fe

Physical phase	Crystal structure	Space group	Lattice	Density/ (gm/cm^3)	Unit cell volume/ \AA^3
			constant/ \AA a = b = c		
α -Fe	bcc	Im-3m(229)	2.866	7.874	23.550

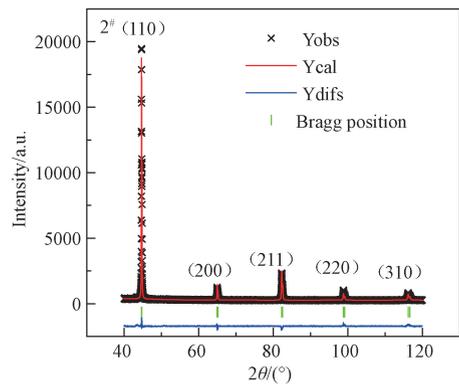
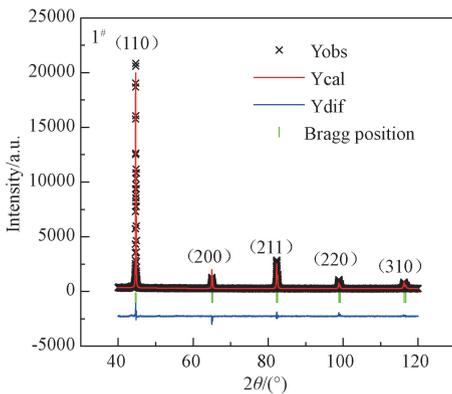


图 3 实验钢精修结果

Fig. 3 Experimental steel finishing result

由拟合图谱可见,两种实验钢的精修误差都很小,完全在精修结果误差范围之内,理论计算得到的衍射谱图与实验室收集的数据图谱吻合地较好,峰位、峰形及峰强都基本达到了较好的拟合,表明经过 Rietveld 精修拟合所得到的理论计算结果都在有效误差之内。

2.3 晶格常数与晶胞密度变化

根据 Rietveld 精修技术分析计算拟合结果,可以得到 1#、2# 实验钢精修拟合晶格参数、 R 因子、应变扩展参数 (LY) 等参数,如表 3 所示。一般认为,拟合优度 χ^2 理想值为 1、 R 因子值低于 10% 的精修结果是可靠的,实验精修结果的 R 因子值和拟合优度 χ^2 值都在可以接受的范围内,说明实验谱和计算谱之间拟合质量较好。

两组实验钢的 R 因子值都低于 10%,拟合优度 χ^2 在可接受范围内,如图 4 所示。可以看出,2# 的实验钢晶格常数比 1# 的大,而 2# 的晶胞密度比 1# 的要小,这说明稀土元素的加入对钢的晶格常数和晶胞密度均有影响。

表 3 Rietveld 精修参数结果

Table 3 Rietveld refined parameter results

Number	Lattice parameters (a)	Density/ (gm/cm^3)	Rwp/ %	Rexp/ %	χ^2	LY
1#	2.867803	7.864	7.8	5.4	2.16	4.786
2#	2.868727	7.856	6.8	5.1	1.63	5.154

由稀土—铁系相图^[11]可知,稀土原子在铁液中与铁原子是互溶的,但其在铁基固溶体中的分配系

根据 Rietveld 精修得到的理论数值进行对比,

数极小,在铁液凝固过程中,被固/液界面推移以至富集于枝晶间或晶界。用内耗法、X 射线测定晶格常数法、非水电解分离夹杂物和 ICP 光谱测稀土合

金化量等方法研究表明,稀土固容量基本在百万分之几到十万分之几,还有的达到万分之几,这对在原子层面直接观察其存在和影响机理非常困难。

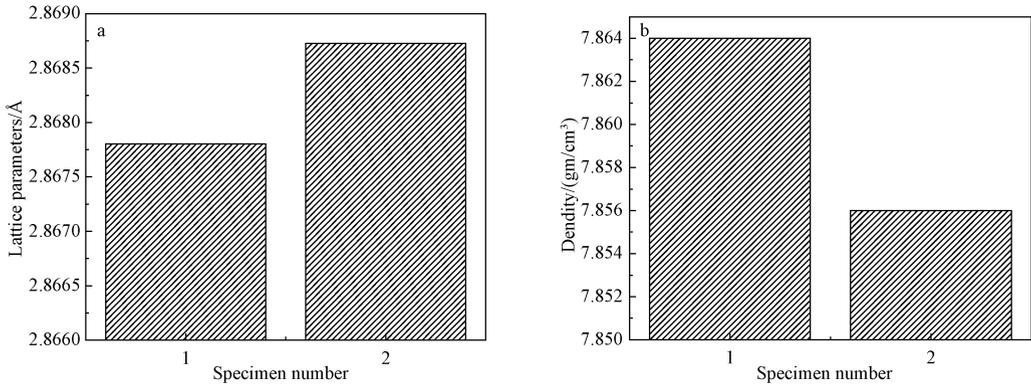


图 4 实验钢的晶格常数 (a) 及晶胞密度 (b)

Fig. 4 Lattice constant (a) and Cell density (b) for experimental steel

由晶体学理论和 Rietveld 结构精修得到实验钢的拟合图谱,可知,稀土原子的进入使得部分铁原子占位的晶格被稀土原子占据,稀土原子的较大半径使得铁的晶格常数变大,晶胞密度降低。

2.4 微应变与位错密度变化

以 Rietveld 精修参数结果为依据,通过对峰形函数中的应变宽化函数的修正,并结合特定应变宽化函数同微观应变之间的定量关系,根据下列理论公式计算,求得微观应变,并通过微应变 ε 与位错密度 ρ 的关系,计算得到位错密度。

$$\varepsilon\% = LY \times \left(\frac{\Pi}{18000} \right) \quad (1)$$

$$\rho = (14.4 \times \varepsilon^2) / b^2 \quad (2)$$

式中: LY 应变宽化参数, ρ 位错密度和 ε 微应变, b 伯格矢量 (0.25 nm)^[12,13]。计算得到实验钢的微应变和位错密度如表 4 所示。

根据理论计算得到两组实验钢微应变与位错密度的理论数据,如图 5 所示。可以看出,2# 实验钢的微应变与位错密度明显变大,这说明稀土添加对钢的微应变和位错密度有直接影响。

表 4 实验钢微应变与位错密度

Table 4 Micro strain and dislocation density of experimental steel

Number	$\varepsilon/\%$	ρ/nm^2
1	0.083	0.000159
2	0.090	0.000187

钢中的稀土元素除了以稀土夹杂形式存在,还会有部分固溶于钢中,由于其原子半径比 Fe 大得多,通常以空位机制扩散,空位是晶体中的热平衡缺陷,随热轧温度的升高,空位平衡浓度增大,稀土原子占据空位后引起晶格畸变和应力场的产生,使得钢中微应变变化^[14,15],本文通过 Rietveld 精修计算证明了,稀土的添加确实使钢的微应变增大,而稀土原子占据空位后对原子扩散会产生影响,也会起固溶强化作用。位错是扩散的有利通道,稀土原子存在于位错处,会阻塞扩散通道,同时,当热变形位错滑移,稀土元素对于位错移动起拖曳作用,阻碍位错的移动,在热轧变形加工时使得位错密度增加。

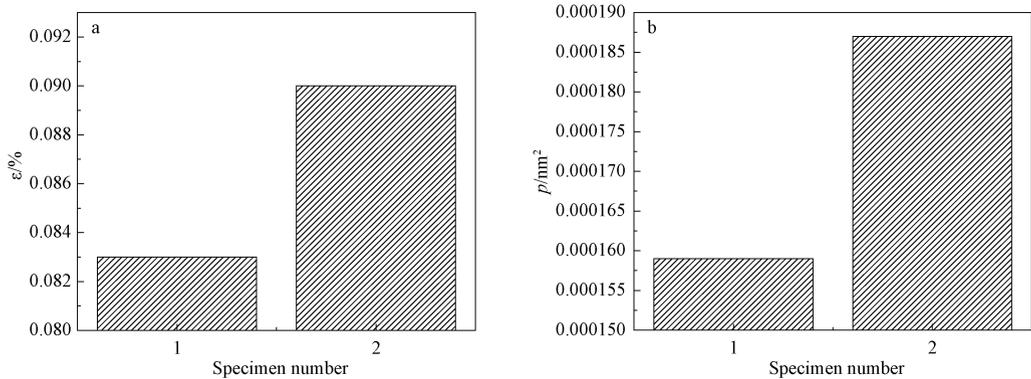


图 5 实验钢的微应(a)变及位错密度(b)

Fig. 5 Micro strain(a) and dislocation density (b) of experimental steel

3 结论

1. 由于稀土原子半径大于铁原子半径, 固溶于铁基中的稀土原子占据铁原子晶胞使钢的晶格常数变大, 晶胞密度降低。

2. 钢中稀土原子以空位机制扩散, 占据空位以及部分位错缺陷处, 使得钢畸变和微应变增加。而稀土元素在缺陷处的钉扎导致热轧变形加工位错移动困难, 位错密度增大。

参考文献:

- [1] 戢景文. 用稀土-发展 21 世纪钢的重要途径[J]. 稀土, 2001, 22(4): 7-24.
Ji J W. Addition of the rare earth element to steels-an important approach to developing steels in the 21st century[J]. Chinese Rare Earths, 2001, 22(4): 7-24.
- [2] 戢景文, 车韵怡, 刘爱生, 卢先利, 由森. 钢铁中稀土合金化的内耗研究及其理论[J]. 中国稀土学报, 1996, 14(4): 350-359.
Ji J W, Che Y Y, Liu A S, Lu X L, You M. Research and theory in internal friction of alloying of rare earth in iron and steel[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 1996, 14(4): 350-359.
- [3] 王龙妹, 兰德年, 岳丽杰. 稀土元素在高强韧钢中的作用及应用前景[J]. 稀土, 2003, 24(5): 10-12.
Wang L M, Lan D N, Yue L J. Application prospects and behavior of RE in high strength steels with superior

toughness[J]. Chinese Rare Earths, 2003, 24(5): 10-12.

- [4] 林勤, 宋波, 郭兴敏, 张梅. 钢中稀土微合金化作用与应用前景[J]. 稀土, 2001, 22(4): 31-36.
Lin Q, Song B, Guo X M, Zhang M. Effects of RE on microalloying in steel and application prospects[J]. Chinese Rare Earths, 2001, 22(4): 31-36.
- [5] 王新, 徐捷, 穆宝忠. 晶体的 X 射线衍射物相分析方法研究[J]. 实验技术与管理, 2021, 38(3): 29-33.
Wang X, Xu J, Mu B Z. Study on phase analysis method of X-ray diffraction of crystals[J]. Experimental Technology and Management, 2021, 38(3): 29-33.
- [6] Rietveld H M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement[J]. Acta Crystallographica, 1967, 22(1): 151-152.
- [7] 郑振环, 李强. X 射线多晶衍射数据 Rietveld 精修及 GSAS 软件入门[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2016.
Zheng Z H, Li Q. Introduction to Rietveld Refinement with X-ray Powder Diffraction Data and GSAS Software [M]. Beijing: China Building Material Industry Publishing House, 2016.
- [8] Toby B H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS [J]. Journal of Applied Crystallography, 2001, 34(2): 210-213.
- [9] 马礼敦. X 射线粉末衍射的新起点—Rietveld 全谱拟合[J]. 物理学进展, 1996, 16(2): 251-271.
Ma L D. New starting of x ray powder diffraction rietveld

- whole pattern fitting[J]. *Progress in Physics*, 1996, 16(2): 251-271.
- [10] Young R A. The Rietveld method[J]. *Crystal Research & Technology*, 1993, 210(8): 710-712.
- [11] 计云萍, 刘宗昌, 王海燕, 任慧平. 钢中固溶稀土对过冷奥氏体转变的影响[J]. *热加工工艺*, 2015, 44(24): 113-115, 118.
- Ji Y P, Liu Z C, Wang H Y, Ren H P. Effect of solid-solution rare earth in steel on transformation of super-cooled austenite[J]. *Hot Working Technology*, 2015, 44(24): 113-115, 118.
- [12] de Andrade Manfradini A P, de Godoy G C D, de Arruda Santos L. Structural characterization of plasma nitrated interstitial-free steel at different temperatures by SEM, XRD and Rietveld method[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2017, 6(1): 65-70.
- [13] 何荔, 丛秋滋. 微观应变测定原理及应用[J]. *分析测试技术与仪器*, 1998, 4(1): 12-18.
- He L, Cong Q. Principle and application of determination of the microstrains[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 1998, 4(1): 12-18.
- [14] 张晓峰, 唐建平, 韩春鹏, 王爱兰, 智建国. 稀土在钢中作用及工业化生产现状浅析[J]. *稀土*, 2021, 42(4): 117-130.
- Zhang X F, Tang J P, Han C P, Wang A L, Zhi J G. Analysis on the role of rare earth in steel and the present situation of industrial production [J]. *Chinese Rare Earths*, 2021, 42(4): 117-130.
- [15] 王龙妹, 杜挺, 卢先利, 乐可襄. 微量稀土元素在钢中的作用机理及应用研究[J]. *稀土*, 2001, 22(4): 37-40.
- Wang L M, Du T, Lu X L, Yue K X. Study of behaviors and application of micro-rare earth elements in steel [J]. *Chinese Rare Earths*, 2001, 22(4): 37-40.

XRD Refined Analysis of Fe-RE System Lattice Constant, Micro Strain and Dislocation Density Characteristics

WU Jian¹, GAO Xue-yun¹, ZHAI Ting-ting¹, HU Zhi-yu¹, LI Rui-hong¹,
WEI Hui-hui^{1,2,3}, WANG Hai-yan^{1*}

(1. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010, China;

3. Key Laboratory of Rare Earth Steel Product R&D Enterprise of Inner Mongolia Autonomous Region, Baotou 014010, China)

Abstract: The Rigaku MiniFlex 600 X-ray diffractometer was used for phase identification and lattice analysis, and the Rietveld structure refinement theory was used to calculate and analyze the characteristics of the Fe-RE system lattice constant, microstrain, and dislocation density. The peak shape function and the least square method are used to obtain the accurate fitting pattern of the experimental steel, and by comparing it with the initial structure model of the crystal, the influence of the addition of rare earth on the microstructure of the iron polycrystal is explained from the crystallographic point of view. The results show that after the rare earth is solid-dissolved in the iron base, because the radius of the rare earth atom is larger than that of the iron atom, part of the rare earth atoms enters the iron-based solid solution, which makes the lattice constant of the steel tend to become larger and the lattice density become smaller; After the mechanism diffuses, defects such as vacancies are caused to cause lattice distortion, which increases the micro-strain in the steel. At the same time, the rare earth atoms occupying the dislocations will hinder the movement of the dislocations, which will increase the dislocation density in the processing deformation of the steel.

Key words: rare earth; XRD refinement; lattice constant; micro strain; dislocation density