

低温下 Fe-69.7%Cr 合金 α' 相的穆斯堡尔谱

蔡家敏

北京科技大学物理系, 北京100083

摘要 Fe-69.7%(atom)Cr 合金经 500℃ 时效 4 年后, 获得单一 α' 相结构, 并测定了它在低温下合金的穆斯堡尔谱。结果表明: 在室温 300 K 穆斯堡尔谱为一单线洛仑兹线型, 降低温度其半宽度也随着展宽, 在 77 K 时超精细场达 3 072.20 kA/m; 超精细场数值随温度降低而增大, 其变化规律与顺磁体模型理论值变化曲线相似, 说明 α' 相在 77 K 以上为一顺磁质。从 1 200℃ 至室温通过变温热循环加速了 Cr 向晶界扩散以及顺磁 α' 相在 Fe-24.6%Cr-5.0%Al 合金中析出, 并导致合金脆化。

关键词 穆斯堡尔谱, 超精细场, 顺磁质

中图分类号 TG111.91, TG113.12

纯 Cr 具有反铁磁性^[1,2], 其 Neel 温度 $T_N=(311 \pm 1)$ K; Cr 中加入 Fe, 有效地改变其磁结构, 大约每 1%(atom)Fe 的加入量, 降低 T_N 约 20 K。铁素体不锈钢, 由于富铬 α' 相析出而出现 475℃ 脆性, α' 相为 bcc 结构, 点阵常数 $a_0=0.2872 \sim 0.2878$ nm, 相当于含 70%~82%Cr 的 Cr-Fe 合金相^[3]。本文选用 Fe-69.7%(atom)Cr 合金, 经 500℃ 时效 4 年后, 获得单一 α' 相, 从室温至 77 K 通过穆斯堡尔谱研究了合金磁特性。

Fe-25Cr-5Al 合金是具有典型的热中子捕获特性。英国原子能官方 Harwell 试验室对它进行长期广泛研究^[4], 开发了一系列电热合金。本文根据 α' 相磁特性研究了在变温热循环合金中 α' 相析出过程。

1 试验过程

采用单色 ^{57}Fe 放射源, 并通过正弦驱动装置, 提供放射源相对于试样吸收体所需的多普勒速度, 速度范围在 ± 10 mm/s。驱动系统线性好、重复性强且工作期间性能稳定。Fe-69.7%(atom)Cr 合金经 1 100℃、10 h 固溶处理淬火后, 在 500℃ 恒温时效了 4 年, 经 X 射线衍射测定为单一 α' 相结构。将该合金锉成粉末, 用 70 mg 金属粉加入少量虫胶压成 $\phi 12$ mm、厚度为 30 μm 左右吸收体试样薄片。探测器和记录系统是由闪烁计数器、多道分析器、微型计算机数据拟合以及打字绘图系统组成。为了改变温度, 试验中采用液氮低温制冷设备以及正比热控温设备, 同时采用 AuFe-CrNi 热电偶测温, 温度误差在 ± 0.2 K 之间。整个系统由微机控制并自动记录, 测定了 77~300 K 温度区间合金的吸收谱。

Fe-24.6%Cr-5%Al 合金经 1 200℃ 淬火后, 通过磁扭矩法在 557.06 kA/m 磁场下, 测定 $\phi 3$ mm \times 32 mm 合金试样热循环处理后室温下饱和磁化强度变化, 并应用透射电镜 (TEM)

对合金中 α' 析出进行形态分析. 热循环基元过程为: 试样迅速升温至 1.200 °C 保温 3 min 后经 4 min 空冷至室温.

2 试验结果与讨论

首先通过 α -Fe 对谱仪进行放射源与吸收体间相对速度标定, 结果如图 1 所示. 室温下 ^{57}Fe 由于核能级的磁偶极相互作用导致的分裂, 在穆斯堡尔谱中是一个对称的六指形谱. 各吸收谱线的位置相对于谱对称中心精确确定后, 通过图 1 确定速度标尺 1 mm/s 大小, 以及超精细磁场比例系数为 1 mm/s, 相当于 2 482.58 kA/m.

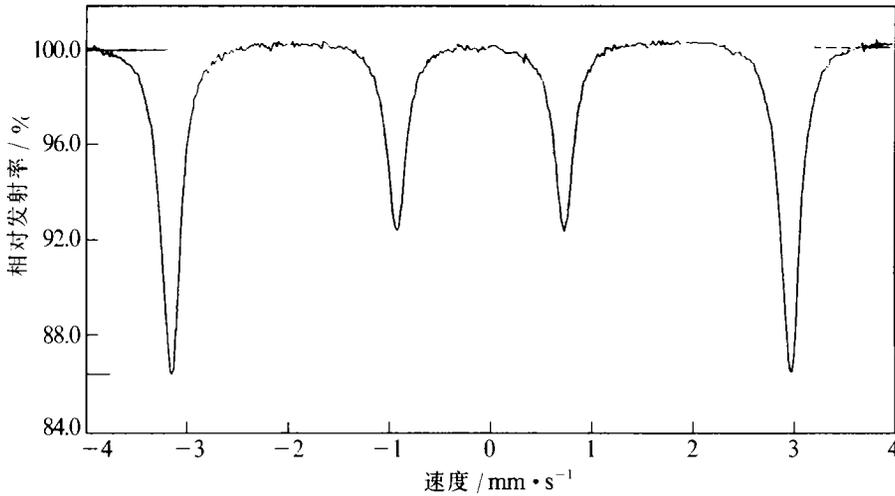


图 1 300 K α -Fe 的穆斯堡尔谱

具有 α' 相结构的 Fe-69.7%(atom)Cr 合金, 在室温 300 ~ 230 K 温度区间, 其穆斯堡尔谱经计算机拟合后为一单线光谱. 它们是一个较窄的纯洛仑兹线形状, 温度改变但谱的形状及大小基本不变, 仅背底有轻微变化, 如图 2 所示. 随着进一步降低测试温度, 由 α' 相

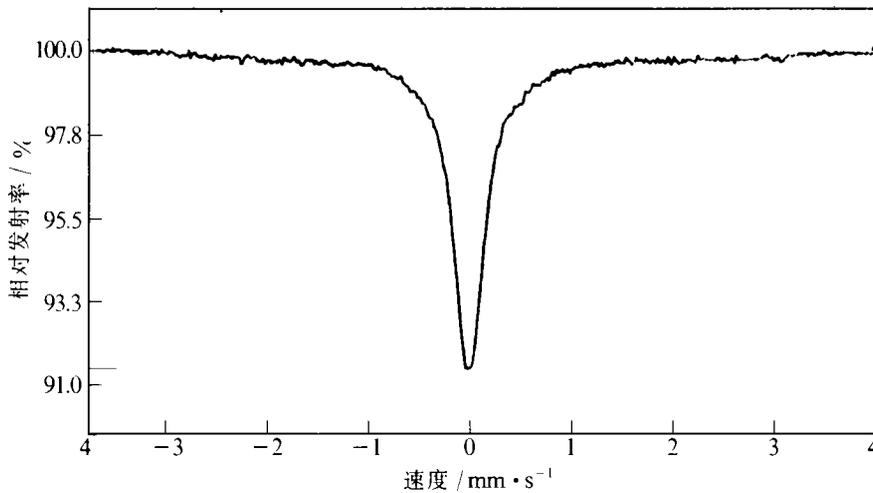


图 2 230 K α' 相的穆斯堡尔谱

构成吸收体其单线光谱的半宽度明显增大, 如图 3 所示. 相应超精细场 (H_{hf}) 的大小随温度进一步下降而增大 (图 4), 在 77 K 时 H_{hf} 大小达 3 070.19 kA/m. 从 77 K 至 300 K 通过穆斯堡尔谱特性, 显示富铬 α' 相为一顺磁质.

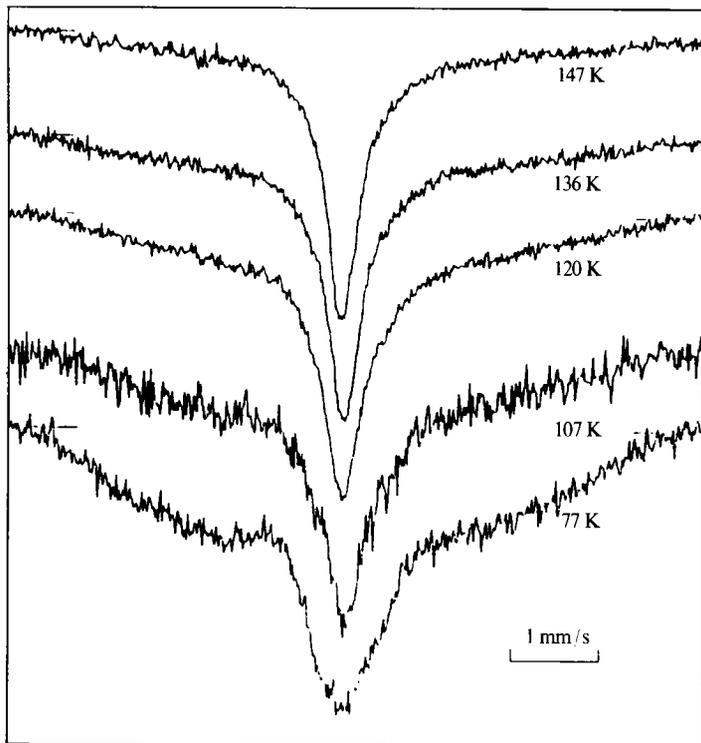


图 3 温度对 α' 相穆斯堡尔谱半高宽的影响

按理想顺磁模型超精细场随温度改变可表示为^[2]:

$$H_{\text{hf}}/H_{\text{sat}} = B_J(gJ\mu_N H_{\text{exch}}/kT)$$

式中, B_J 为自旋 J 的 Brillouin 函数, H_{sat} 为 Cr 中 Fe 核处饱和超精细场, 其数值为 2 864.88 kA/m, g 为朗德因子 ($g=2$), μ_N 为核磁子; H_{exch} 为在低温时相互作用能, 其大小为 17 905.50 kA/m. 将理论模型 $H_{\text{hf}}-T$ 关系表示在图 4 中, 可以看出 α' 相合金的超精细场随温度变化与顺磁模型变化规律相似, 但数值偏大. 这可能由于上式 H_{exch} 在数值上正比于自旋密度波振幅, 仅适用于微量铁在铬中合金系; 对 Fe-69.7% (atom) Cr 合金系铁原子占有量达 30.3%, 对 Fe 原子近邻应进一步考虑铁磁 Fe-Fe 相互作用带来的环境变化.

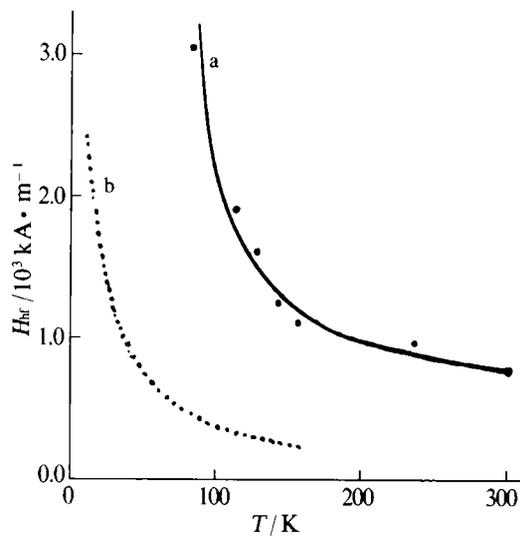


图 4 超精细场随温度变化关系(a- α' 相, b-理论值)



- 2 Herbert I R, Clark P E, Wilson V H. A Mössbauer Effect Study of Dilute Cr-Fe Alloys. *J Phys Chem Solid*, 1972, 33: 979
- 3 Blackburn M J, Nutting M. Metallography of An Iron-21 % Chromium Alloy Subjected to 475 °C Embrittlement. *J Iron and Steel Inst*, 1964, 202: 610
- 4 Keown S R. Physical Metallurgy of Fecralloy. In: *Stainless Steels 87*. The institute of Metals, 1988. 345
- 5 Doig P, Liewiti P E J. Nonequilibrium Solute Segregation to Austenite Grain Boundaries in Low Alloy Ferritic and Austenitic Steels. *Acta Metall Trans*. 1987, 18A: 399

Mössbauer Spectroscopy of α' -Phase of Fe-69.7 %Cr Alloy at Low Temperature

Cai Jiamin

Department of Physics, USTB, Beijing 100083, PRC

ABSTRACT A α' -phase structure is got after Fe-69.7 % (atom)Cr alloy aging for four years at 500 °C . Its Mössbauer spectrum characteristic is determined. The results indicate: the Mössbauer spectrum obtained at 300 K is a pure Lorentzian lineshape, the overall width of composite absorbed spectrum increases considerable with temperature dropping, and the range of superfine field reaches about 3 072.20 kA/m at 77 K. The behaviour of superfine field is similar to that of ideal paramagnetic model. This phenomenon demonstrates that the α' -phase is a paramagnet above 77 K. By thermal cycling treatment from 1 200 °C to room temperature, a considerable acceleration of Cr atom diffusion to grain boundaries and α' -phase precipitation in Fe-24.6 %Cr-5 %Al alloy occurs, and which cause the alloy embrittlement.

KEY WORDS Mössbauer spectrum, superfine field, paramagnet