

高硼钢中 B 与 Fe 作用的超精细结构研究^{*}

陈岁元 刘常升 傅贵勤 王章涛 才庆魁

(东北大学材料与冶金学院 沈阳 110004)

(2001 年 11 月 19 日收到 2002 年 1 月 20 日收到修改稿)

采用真空感应熔炼的方法制备出含 B 量为 0.15%—0.55% 的低合金钢.通过 X 射线衍射技术和穆斯堡尔谱分析技术,研究了其中 B 与 Fe 元素作用的微结构.确定了穆斯堡尔谱的基本参量——化学位移(δ)、四极分裂(Q)、内磁场(H_{hf})随高硼钢成分变化的规律.研究结果表明, B 元素少部分固溶在 α -Fe 中,大部分与 Fe 形成 Fe_2B 和 FeB . 分析了 B 和 Fe 原子核外电子结构的变化特征及超精细结构变化的原因.

关键词:高硼钢,相结构,超精细参量,核外电子

PACC:3510F,3340,8130B,2960

1. 引言

B 元素因具有优越的屏蔽热中子和抑制俘获 γ 射线的核特性,被用来制备屏蔽材料. Fe 是辐射屏蔽中常用的材料.因而,研究具有优良核特性和足够强度的含硼钢屏蔽材料具有广泛的应用前景^[1,2]. 目前,国内外的研究工作多侧重于含硼钢的组织、结构、制备工艺等方面,主要是通过控制 B 的含量和分布及 B 相的状态来获得合适的屏蔽性能和结构性能.含硼钢中 B 元素的存在形式和相结构对其性能起着决定作用,因此,很有必要了解 B 元素在钢中与 Fe 元素相互作用机理及其对硼化物形态与分布的影响.穆斯堡尔效应是 γ 射线无反冲发射及共振吸收效应,它对 γ 射线能量的细微变化十分敏感.可以利用穆斯堡尔效应来探测由于共振原子核附近的物理化学环境变化而引起的共振 γ 射线能量的细微变化,来研究材料的微观结构.穆斯堡尔谱具有极高的能量分辨率,对 10^{-9} eV 数量级的能量变化就能够探测到^[3].高硼钢中 B 元素易与 Fe 形成化合物,其他合金元素会改变其间的相互作用.因此,对 Fe 相及 Fe 元素周围环境变化敏感的穆斯堡尔谱技术有助于阐明这种相互作用和变化.

本文的目的是通过在钢中加入不同量的 Ti 元素,运用穆斯堡尔谱技术研究硼钢中 Fe 原子的微观环境、Fe 原子与其近邻 B 原子的相互作用以及组分

改变对其相互作用的影响.通过实验谱参量的变化,分析和研究 B 对 Fe 作用的超精细结构变化特征,为高硼钢的开发和应用提供必要的理论基础.

2. 研究材料与方法

2.1. 研究材料

依据中子屏蔽分出理论^[4]、合金化理论^[5]和实际应用背景的要求设计实验材料的化学成分.采用真空感应电炉,按照一定的冶炼工艺制备出三种含硼钢.其一,不含 Ti 元素,另外两种高硼钢中加入不同量的 Ti 元素.在这三种钢锭坯的同一部位取样,经化学分析后的成分及其编号如表 1 所示.用于测定穆斯堡尔谱的样品制备方法是:用线切割切取直径为 20mm、厚度为 $50\mu m$ 的圆片,再用金相砂纸减薄到厚度为 $35\mu m$,用胶粘于试样块上进行精磨和抛光磨至约 $20\mu m$,经丙酮溶液浸泡 24h,待样品膜自动脱落,经酒精清洗吹干后可用于测谱.

表 1 高硼钢的化学成分(wt%)

样品编号	Fe	B	C	Si	Mn	Ti
3	97.9	0.55	0.02	0.03	1.5	—
1	97.9	0.15	0.02	0.03	1.5	0.4
2	96.5	0.55	0.02	0.03	1.5	1.4

2.2. 研究方法

穆斯堡尔效应是原子核无反冲的 γ 射线共振吸

^{*} 教育部高等学校骨干教师资助计划(批准号 991110)资助的课题.

收或共振散射现象,它的主要特点是 γ 共振现象对 γ 射线能量的依赖关系极为灵敏,因此可以用来探测极为微小的能量变化.当给 γ 射线附加一个速度时,其能量附加了一个多普勒能量.如果使 γ 射线源按等加速方式运动,不同时刻的运动速度不同,射出的 γ 射线能量也不同.对于不同样品,或者相同样品内的不同晶位上的穆斯堡尔原子核,由于其周围环境不同而造成的微扰不同,从而引起能级移动或简并不同.若上述的 γ 射线透过样品时,对应跃迁的能量位置上就会出现吸收峰.因此由吸收的数量及能量大小就可测出原子核能级的情况,从而获得核周围环境的信息,如核外电子组态、原子间价键结构、晶体点阵结构等情况.对于不同的测谱峰,反映着不同的微观结构,经计算机解析,可以从亚谱峰的变化、组成等来分析材料的组织变化.试样中穆斯堡尔原子核的每一种环境就对应一套亚谱,而每套亚谱中的吸收峰数目取决于这种环境中有无电四极分裂和磁偶极分裂^[3].

实验用国产 FH1918 型穆斯堡尔谱仪,穆斯堡尔谱源为 ^{57}Fe 同位素 Co 源,测谱计数到谱形清楚后,记录数据,应用计算机解谱,把总谱分解为相对应相的若干个亚谱,并计算出各亚谱相的超精细参量 IS、QS、Hhf 值,并拟合出各相亚谱对应的面积百分比.解谱参量值为相对于 $\alpha\text{-Fe}$ 标样值.采用日本理学 R/max-RB 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析,通过分析谱参量的变化来研究 B 与 Fe 原子相互作用的超精细结构及其变化的原因.

3. 实验结果与讨论

3.1. 高硼钢的穆斯堡尔谱及参量

图 1 为 1 号样品高硼钢的穆斯堡尔谱,由谱可以看出主谱为比较对称的六指峰,为 $\alpha\text{-Fe}$ 的典型六线谱,但仔细观察可以发现在六指峰 1、6 峰上有突变宽部位,证明试样中的 Fe 原子环境有变化,有少量的其他相生成,经过解谱可以把主谱分解为 4 个亚谱,分别代表着 Fe 原子的 4 种不同近邻组成,即为 Fe 的 4 种相组成.图 1 中实线谱为试样的主谱,4 条虚线谱分别为亚谱.图 2 为 2 号样品高硼钢的穆斯堡尔谱图,它与图 1 相似,也是由 4 套亚谱组成,分别代表着 4 个 Fe 相.图 3 为 3 号样品高硼钢的穆斯堡尔谱图,可以看出主谱图较为复杂,出现了明显的小指峰,表明其一定含有较多的某个相,但主谱也是由四个亚

谱组成.经计算机解谱三个样品的超精细参量如表 2—4 所示.拟谱谱心:132.48(chann),标定常量 $K = 0.06588(\text{mm}(\text{s}/\text{chann}))$,衰减因子 $F = 0.05$,拟合参量值为相对于 $\alpha\text{-Fe}$ 标样值.1、2、3 号样品谱拟合方差分别为 266.60、303.77 和 290.06.

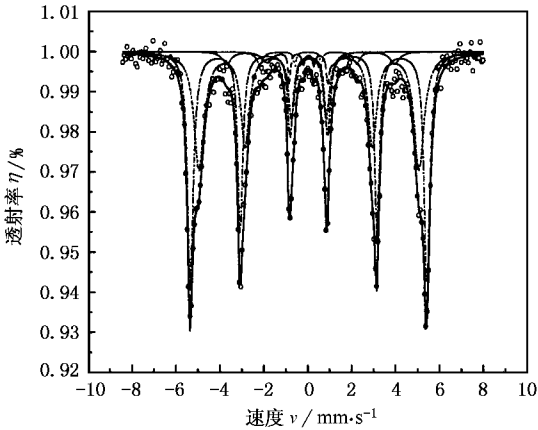


图 1 1 号样品高硼钢的穆斯堡尔谱线

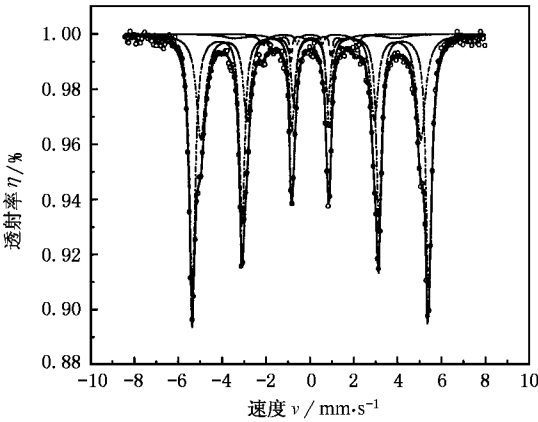


图 2 2 号样品高硼钢的穆斯堡尔谱线

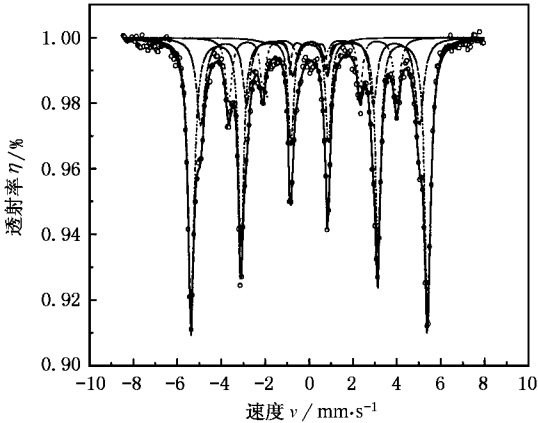


图 3 3 号样品高硼钢的穆斯堡尔谱线

表 2 1 号样品高硼钢穆斯堡尔参量解析结果

亚谱	IS/mm·s ⁻¹	QS/mm·s ⁻¹	Hhf/10 ⁻¹ T	面积 S/%	相组成
1	0.0125	0.0022	335.08	48.891	α-Fe(1)
2	0.0162	0.0155	310.57	43.208	α-Fe(2)
3	0.0248	0.1196	237.47	3.965	Fe ₂ B
4	-0.2061	-0.3818	94.15	3.936	FeB

表 3 2 号样品高硼钢穆斯堡尔参量解析结果

亚谱	IS/mm·s ⁻¹	QS/mm·s ⁻¹	Hhf/10 ⁻¹ T	面积 S/%	相组成
1	0.0118	0.0066	334.89	56.65	α-Fe(1)
2	0.0174	0.0087	311.64	36.550	α-Fe(2)
3	0.0914	0.2623	237.43	3.874	Fe ₂ B
4	-0.0080	-0.0379	97.88	2.926	FeB

表 4 3 号样品含硼钢穆斯堡尔参量解析结果

亚谱	IS/mm·s ⁻¹	QS/mm·s ⁻¹	Hhf/10 ⁻¹ T	面积 S/%	相组成
1	0.0114	0.0100	334.96	56.944	α-Fe(1)
2	0.02814	0.0027	310.00	25.073	α-Fe(2)
3	0.125	0.0599	238.13	13.641	Fe ₂ B
4	-0.143	-0.2373	93.18	4.342	FeB

3.2. B 在 α-Fe 中的固溶及核外电子结构的组成

由穆斯堡尔谱的解析结果可知 ,高硼钢试样亚谱 1 和亚谱 2 所表示的是相结构为 α-Fe. 根据 IS 和 Hhf 的数值变化 ,可以认为亚谱 1 为纯 α-Fe 相 ,而亚谱 2 为固溶 B 的 α-Fe 相 .因为亚谱 1 的穆谱参量值与标准 α-Fe 的值相近 ,而亚谱 2 对应的参量值有所变化 ,其原因是 B 固溶在 Fe 中引起 Fe 原子核外环境的改变而造成的 .化学位移 IS 的变化反映着核外电子密度 $|\Psi_e(0)|^2$ 的变化 ,IS 与电子密度存在如下关系式 : $IS = A[|\Psi_e(0)|^2_{\text{样品}} - |\Psi_e(0)|^2_{\alpha\text{-Fe}}]$ 式中 A 为常量^[6] ,由于三个试样的亚谱 2 的 IS 值均为正值 ,说明 B 原子固溶降低了 Fe 原子核外的电子密度 .Fe 的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$,B 的电子组态为 $1s^2 2s^2 3p^1$.Fe 的外层组态为 $4s^2 3d^6$,3d 壳层未充满 ,B 的外层组态为 $2s^2 3p^1$,2p 壳层未充满^[7] .若使其稳定 ,Fe 的 3d 和 B 的 2p 壳层应达到半充满或全充满状态 ,因此 ,B 与 Fe 的外层电子将会跳跃 ,由实验 IS 值为正可推断出 B 的外层电子跳到了 Fe 的 3d 轨道上 ,使其电子数增加 ,对 4s 轨道屏蔽作用的加强相当于 4s 电子密度下降 ,反映在 IS 上是使其值增大 .而内磁场 H_{hf} 为 31.0T 左右 ,接近纯 Fe 的内场值 33.0T ,可证明亚谱 2 为固溶了 B 原

子的 α-Fe. 另外 ,从晶体学的角度可进一步分析 B 在 Fe 中的固溶形式 .根据 B 加入 Fe 中所观察到的晶格常量缩小的现象 ,可以认为 ,B 原子在 α-Fe 占据置换位置 .通常根据尺寸因数进行判断 ,如果溶质对溶剂原子半径的比率小于 0.59 ,则满足形成间隙固溶体的条件 ;如果半径的比率在 0.85 与 1.15 之间 ,通常形成置换式固溶体^[8] .B 的原子半径为 0.097nm ,α-Fe 在 910℃ 时原子半径约为 0.124nm ,比率为 0.78 ;γ-Fe 在 910℃ 时原子半径约为 0.128nm ,则半径比率为 0.76 .这些比率处在上述间隙与置换两个有利值极限之间而近于形成置换式固溶体的比率 ,表示出 B 比较适合于置换位置 .就 α-Fe 而言 ,B 原子直径超过间隙的 2.5 倍 ,因此 ,占据这个位置的可能性可以忽略 ;然而 B 可以适应于置换式 ,这就引起了晶格常量的缩小 ,B 在 α-Fe 中形成置换式固溶体^[9] .QS 是由核外电荷落在核处的不均匀电场使具有电四极矩核发生能级分裂而形成的 ,影响 QS 主要因素是电场梯度(EFG)的变化 ,形成核位置上电场梯度的电荷有两种 :一是穆斯堡尔原子核周围非对称分布的离子电荷 ,形成晶体电场梯度 ,称为配合基点阵贡献 ;二是穆斯堡尔原子本身价电子层非对称分布的价电子 ,它所形成的价电子电场梯度为价电子贡献 .高硼钢中 ,基体为 α-Fe ,而 α-Fe 为立方体系 ,加入 B 原子后 ,B 部份固溶引起点阵畸变 ,造成非对称性引起电场梯度变化 ,从而使 QS 发生变化 .由实验结果分析可以得出含硼钢中部份 B 原子是固溶在铁的基体之中 .其电子结构的变化是 B 原子核外电子跳到 Fe 原子的 3d 轨道上形成相对稳定结构 .

3.3. Ti 添加对 B 在硼钢中形成的 Fe-B 相结构、含量的影响

已有研究表明 ,由于“ B 相 ”沿晶界呈网状沉淀的作用 ,硼钢往往会由韧性状态变为脆性状态^[8] .因为这个变化的起因在于 B ,通常把这个现象称为“ 硼脆 ”.“ 硼脆 ”具体表现在材料的冲击值不稳定或材质的变脆上 ,低碳钢中如果 B 含量过高 ,将不可避免地产生“ 硼脆 ”.

由三个试样的穆谱图与计算机解谱结果可知 ,高硼钢主要相组成为亚谱 1 为 α-Fe ,亚谱 2 为固溶 B 的 α-Fe ,亚谱 3 是 Fe₂B ,亚谱 4 为 FeB .根据亚谱超精细磁场的变化 ,反映出 Fe 原子周围电子组态的差异 ,亚谱 3 的内磁场约为 23.8T ,其磁性能符合 Fe₂B 的特性 ,故确定为 Fe₂B 相^[10] ,其 IS 和 QS 的数值增

加很大,反映出核外电子密度的变化较大,QS 值的增大,证明 Fe 原子周围的 B 原子必是非立方分布,为配位基离子贡献,造成电场梯度变化使 QS 增大. 亚谱 4 的内磁场平均为 9.7T,具有弱磁性,并且其 IS 和 QS 值为负数,表明其结构与 Fe_2B 不同,IS 的减小,说明 Fe 与 B 原子核外电子组态形成机理不同,其电子跳跃可能是 Fe 原子 3d 轨道上的 1 个电子跳到了 B 的 2p 轨道上,使 3d 轨道电子数达半充满状态,形成 FeB 结构相. 为了进一步证明含硼钢试样的相组成,对 1 号试样进行了 X 射线衍射分析,结果表明,在含硼钢试样中,基体为 $\alpha\text{-Fe}$,并存在 TiB_2 , Fe_2B 和 FeB 三种析出相,如图 4 所示.

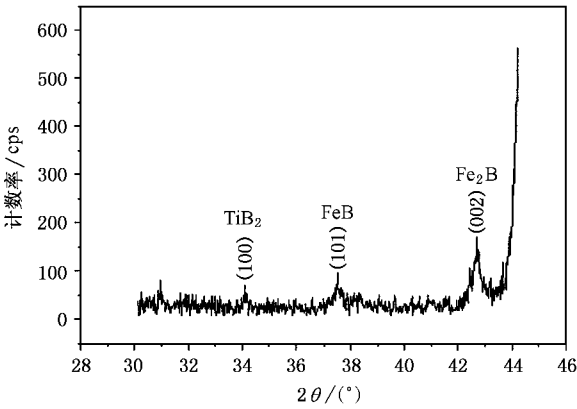


图 4 1 号样品含硼钢的 X 射线衍射谱(部分 2θ 为 $30^\circ\text{--}44^\circ$)

Fe_2B 属于体心正方晶格,它的形成需要在钢中有含量较高的 B,根据实验测得的数据,只有当钢中的 B 含量超过 0.1% 时,才能出现 Fe_2B . 本研究中由于钢中的 C 含量很低,只有 0.02%,形成渗碳体的数量有限,B 原子也就不可能置换渗碳体中的 C 原子,而 B 的含量较高,超过了 0.1%,因此从理论分析上而言,“B 相”中除了由 Ti 与 B 反应生成的 TiB_2 外,应是 Fe_2B 和 FeB.

由实验结果可知,1 号样品硼钢中 B 占 0.15%,

Ti 占 0.40% 时,析出的铁硼相 Fe_2B , FeB 的体积百分比分别为 3.965, 3.936,而当在 2 号样品硼钢中将 B 的含量提高到 0.55% 时,铁硼相的含量并没有大幅度增加,相反还略有下降,分别为 3.874, 2.926,原因是其中加入了 1.4% 的 Ti. 由于 Ti 与 B 原子容易反应,形成钛硼化合物,在基体上析出,从而使可能与 Fe 反应的 B 原子大量减少,铁硼相的析出自然大量下降. 在 3 号样品硼钢中,除不加 Ti 外,其余元素的成分完全相同,但铁硼相的含量却与 2 号样品有很大的增加,分别达到 13.641 和 4.342,尤其是 Fe_2B 的含量接近 2 号样品中含量的 4 倍,显然是因为 3 号试样中没有加入 Ti 的缘故. 因此在含硼钢的冶炼中,可以通过加入适量的 Ti, Ti 与 B 形成 TiB_2 ,从而减少与 Fe 反应的 B 原子,以达到减轻或消除铁硼相 (Fe_2B , FeB) 在晶界的析出^[11,12],同时 TiB_2 相弥散分布在含硼钢基体上,从而有效地提高了单位面积内 B 的含量和均匀性,显著改善硼钢的屏蔽性能和热加工性.

4. 结 论

1. 高硼钢中 B 部份固溶于 $\alpha\text{-Fe}$ 中,固溶的 B 原子的核外电子跳到了 Fe 的 3d 轨道上,固溶的 B 原子引起 Fe 原子晶格发生畸变,造成电场梯度变化和核外电子结构的变化使其 IS, QS 和 Hhf 与 $\alpha\text{-Fe}$ 的超精细参量不同.
2. 高硼钢中 B 与 Fe 原子的交互作用形成的相结构为 Fe_2B 和 FeB. 其超精细磁场分别为 23.8T 和 9.7T,并且 FeB 相的核外电子结构机理与 Fe_2B 不同.
3. 高硼钢中 B 的存在形式为固溶、形成 Fe_2B , FeB 和 TiB_2 相, Ti 元素对 B 与 Fe 的相组成有影响. 不加 Ti 元素时,形成较多的 Fe_2B 相,加 Ti 是调节高硼钢 B 分布和存在形式的有效手段.

[1] Karpenko N P, Ryavushkin V I, Sergeev I I *et al* 1992 *Steel* (Russia) **9** 48
[2] Chen C M 1987 *Nucl. Phys.* **9** 360 (in Chinese) [陈常茂 1987 原子核物理 **9** 360]
[3] Xia Y F, Yecy and Zhang J 1984 *Mössbauer Effect and Application* (Beijing: Atomic Energy Press) p20–30 (in Chinese) [夏元复、叶纯灏、张健 1984 穆斯堡尔效应及其应用 (北京: 原子能

出版社) 第 20—30 页]
[4] Li X H 1982 *Radiation Shelter Basis* (Beijing: Atomic Energy Press) (in Chinese) [李星洪 1982 辐射防护基础 (北京: 原子能出版社)]
[5] Li J 1991 *Metalurgy Principle* (Shenyang: Northeastern University Press) (in Chinese) [李见 1991 金属学原理 (沈阳: 东北大学出版社)]

[6] Chen S Y and Liu C S 1998 *Chin . J . At . Mol . Phys .* **15** 351 (in Chinese) [陈岁元、刘常升 1998 原子与分子物理学报 **15** 351]

[7] Dai D S and Qian K M 1987 *Ferromagnetism* (Beijing :Scienca Press) p10 (in Chinese) [戴道生、钱昆明 1987 铁磁学 (北京 : 科学出版社) 第 10 页]

[8] Shinoda T and Miyake H 1988 *Materials Science and Technology* **8** 913

[9] Liu Y K and Hou D D 1999 *Acta Phys . Sin .* **48** 2305 (in Chinese)

[10] Bai K C and Su L 1996 *Acta Phys . Sin .* **45** 990 (in Chinese) [白魁昌、苏 雷 1996 物理学报 **45** 990]

[11] Matsumoto T , Shindo H , Miyake T *et al* 1995 *Welding J .* **74** (12) 399

[12] Petrman I and Safek V 1994 *Hutnicke Listy* (Czechoslovakia) **48** (6)

A study of hyperfine structure of B and Fe interaction in high-boron steel^{*}

Chen Sui-Yuan Liu Chang-Sheng Fu Gui-Qin Wang Zhang-Tao Cai Qing-Kui
(School of Material and Metallurgy , Notheastern University , Shenyang 110004 ,China)
(Received 19 November 2001 ; revised manuscript received 20 January 2002)

Abstract

The low-alloyed steels wth boron content varying from 0.15% to 0.55% are produced by means of the vaccum induction melting method. The microstructure of B and Fe element interaction is studied on the basis of x-ray diffraction and Mossbauer spectra analysis. We discover that the basic parameter of the Müssbauer spectra—Isomer shift , quadrupole splitting and hyperfine magnetic field change with the composition of the high-B steel. Experimental results show that a little B element is solid-soluted in α -Fe and most of the B element form Fe₂B and FeB compounds. The features of how B and Fe change and the reasons for the change in the hyperfine structure have been analyzed.

Keywords : high-boron steel , phase structure , hyperfine (MS) parameter , nuclear outer electronic
PACC : 3510F , 3340 , 8130B , 2960

^{*} Project supported by the Foundation for University Key Teachers by the Ministry of Education ,China (Grant No.991110).