

用内转换电子穆斯堡尔谱研究氮离子注入纯铁和 GCr15 钢的温度效应

唐吉玉

华南师范大学物理系 广州 510631

摘要 在离子束注入金属材料表面改性的研究中,氮离子束注入钢已被证实是一种很有效的表面改性方法,它能显著改善钢表面的耐磨性能,但表面性能的改善与注入条件密切相关.本文用内转换电子穆斯堡尔谱分析不同温度下注入的纯铁和 GCr15 钢,并讨论注入温度对改性的影响.

关键词 离子注入;内转换电子穆斯堡尔谱;注入温度;氮化物

中图分类号 O571.23

0 引言

离子注入金属是 70 年代初发展起来的一项有效的材料表面改性技术,其原理是:由加速器引出的能量为几百 keV 的离子束直接轰击金属表面,在金属表面下形成一个注入层,其深度可由 LSS 理论给出(约为几百 nm).离子注入表面层后可以使注入层的化学组成和结构发生变化,从而使材料表面的耐磨性、耐腐蚀性及抗氧化性等性能发生改变.

离子注入改性的优点是可控性好(浓度、深度和注入离子种类均可控),强化效果显著,这已得到许多实验的证实.目前,人们已经认识到,氮离子注入各种钢材料使耐磨性提高的原因是由于注入产生的密集位错网络及其被注入杂质的钉扎效应、晶格畸变、晶粒细化和氮化物相的析出等因素共同作用的结果.而氮化物的析出明显地依赖于注入温度和基体材料.为了进一步探索氮离子注入钢的改性机理,我们选择纯铁和 GCr15 钢两种样品,用内转换穆斯堡尔谱对在不同温度注入下生成的各种物相进行分析,并讨论氮离子在不同注入温度对改性的影响.

1 内转换电子穆斯堡尔谱分析法原理

内转换电子穆斯堡尔谱简称 CEMS^[1],它是利用产生穆斯堡尔效应时的内转换电子的发射,通过探测从样品表面逃逸出来的内转换电子来分析样品表面层中原子核及其周围环境的信息.具有非破坏性和基体干扰小等特点,它能用于研究 5~300 nm 厚度的表面层,因而是研究表面性质的得力方法,很适宜分析注入层的含铁相并能作相对定量分析.

对于不同的样品,其穆斯堡尔核周围的环境不同,因而有不同的穆斯堡尔谱,具体表现为穆

收稿日期:1996-01-15

斯堡尔参数的不同.

1.1 同质异能移

同质异能移 δ 与样品中穆斯堡尔核所在处的电子电荷密度 $|\psi(0)|_a^2$ 的关系表示为

$$\delta = C_1 |\psi(0)|_a^2 - C_2, \quad (1)$$

式中 C_1 是与穆斯堡尔核因子有关的常数, C_2 是与放射源有关的常数. 由此可见, 同质异能移与穆斯堡尔核周围的电子配置情况有关. 因此由同质异能移的测量分析可得到化学键性质、价态与配位基的重要信息.

1.2 电四极分裂

对于 ^{57}Fe 的第一激发态, 自旋 $I = 3/2$, 其电四极分裂 QS 为:

$$\text{QS} = \frac{1}{2} eQ V_{zz} \left(1 + \frac{\eta}{3}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

式中, eQ 是核的电四极矩, V_{zz} 为穆斯堡尔核处电场梯度的 Z 分量, η 为电场不对称参数. 核位置上的电场梯度是由外壳层价电子和周围配位基离子的非球形电荷分布形成, 因此根据电四极分裂的测量可以研究电子结构、化学键的性质、分子对称性等.

1.3 磁分裂

在原子核处常常存在有磁场, 当自旋为 I , 核磁矩为 μ 的核处于其中, 就会产生核的塞曼效应. 对于 ^{57}Fe 穆斯堡尔核, 其磁场 H 与穆斯堡尔谱上的第一、六谱线的能量差 $E_6 - E_1$ 成正比.

$$E_6 - E_1 = \alpha_H H, \quad (3)$$

$$\alpha_H = (3g_e + g_g)\mu_N, \quad (4)$$

式中 μ_N 为核磁子, g_e, g_g 分别为基态和激发态的 g 的因子.

2 实验过程

2.1 样品制备

将纯铁 (99.99% Fe) 和 GCr15 钢 (1% C, 1.5% Cr, 0.3% Mn, 0.2% Si 重量百分比) 按常规方法处理, 得到直径为 20 mm, 厚度为 3 mm 的圆片, 然后在 200 keV 离子注入机上用 110 keV 的氮离子注入. 注入靶室真空度为 10^{-3}Pa , 注入剂量为 $\varphi = 5 \times 10^{21}\text{m}^{-2}$, 纯铁的注入温度分别为 50、150、250 和 350 $^{\circ}\text{C}$, GCr15 钢样品的注入温度分别为 50、100、150、200、250 和 350 $^{\circ}\text{C}$.

2.2 背散射内转换电子穆斯堡尔谱分析实验

为了不损坏样品, 我们选用背散射穆斯堡尔谱方法. 样品中铁原子核共振吸收 γ 射线能量后被激发, 在退激过程中发射的内转换电子和俄歇电子穿出样品表面后被流气式正比计数器所探测, 探测器结构如图 1 所示. 探测器腔体内有两个阳极丝, 工作时施加 $1365 \pm 15\text{V}$ 高压, 样品和放射源分别置于透射窗的前后两面, 在腔体内有流动的工作气体 95% He + 5% CH₄, 放射源为 $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$, 源强约 $2.6 \times 10^8\text{B}_g$, 探测器输出的信号经放大器放大后送入多道分析器进行分析.

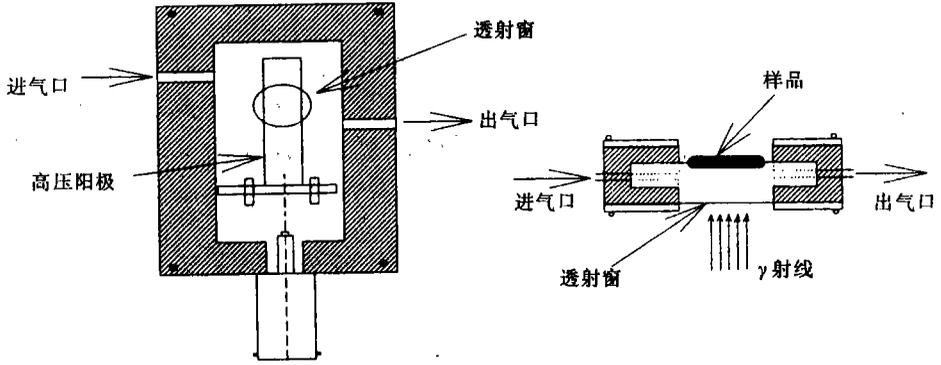


图1 流气式探测器结构图

3 分析与讨论

图2和图3是在室温下测得的纯铁和GC r15钢的内转换电子穆斯堡尔谱图,即相对计数 N 与多普勒速度 v 之间的关系图.根据其谱形并参考文献^[2,3]的结果进行解谱,参数列于表1和表2中,其中RA是该相的相对面积百分比.这些结果已得到X射线衍射分析实验的验证.

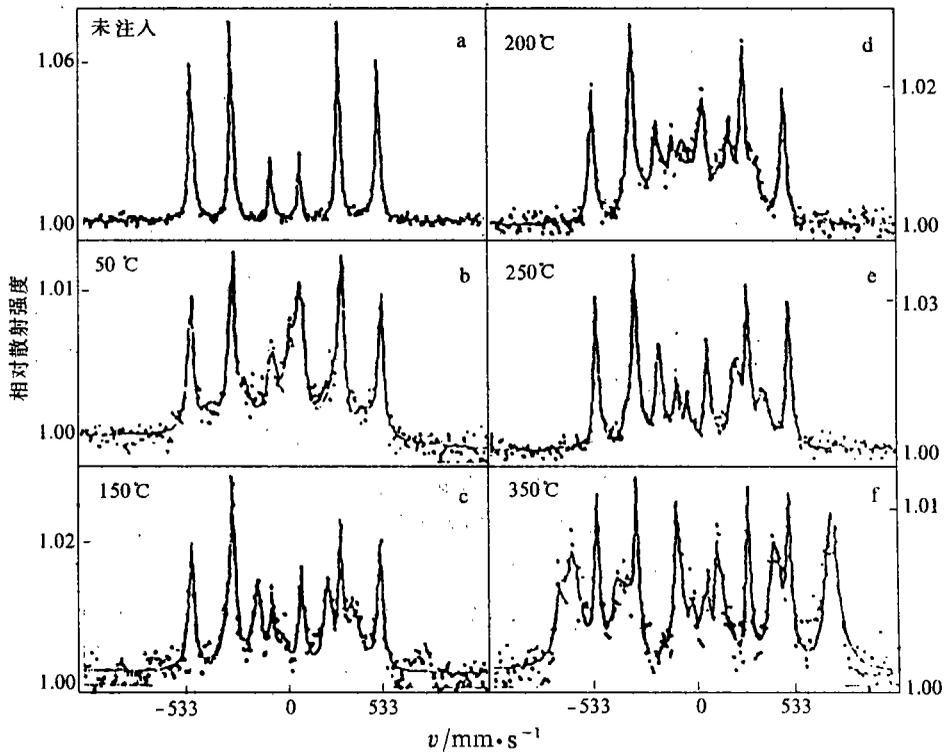


图2 纯铁样品的背散射穆斯堡尔谱图

表1 纯铁样品的 CEMS 参数 (δ :mm/s, QS:mm/s, H : 10^6 A/m, RA:%)

	Fe_3O_4			$\alpha-Fe$			$\epsilon-Fe_{2-3}N$			$\gamma'-Fe_4N$				$\epsilon-Fe_2N$			
	δ	H	RA	δ	H	RA	δ	H	RA	δ	QS	H	RA	δ	QS	RA	
未注入				0	26.3	100											
50℃				0.03	26.4	55	0.15	21.3	33					0.46	0.48	12	
150℃				0.02	26.3	43	0.22	13.2	21	0.29		17.2	36				
200℃				0.01	26.3	46				0.29	-0.21	17.1	36				
										0.38	0.39	17.3	18				
250℃				0.01	26.3	52	0.38	18.8	17	0.28	0.37	17.1	31				
350℃	0.28	37.7	21	0.01	26.3	27	0.27	93.9	10								
	0.49	35.1	42														

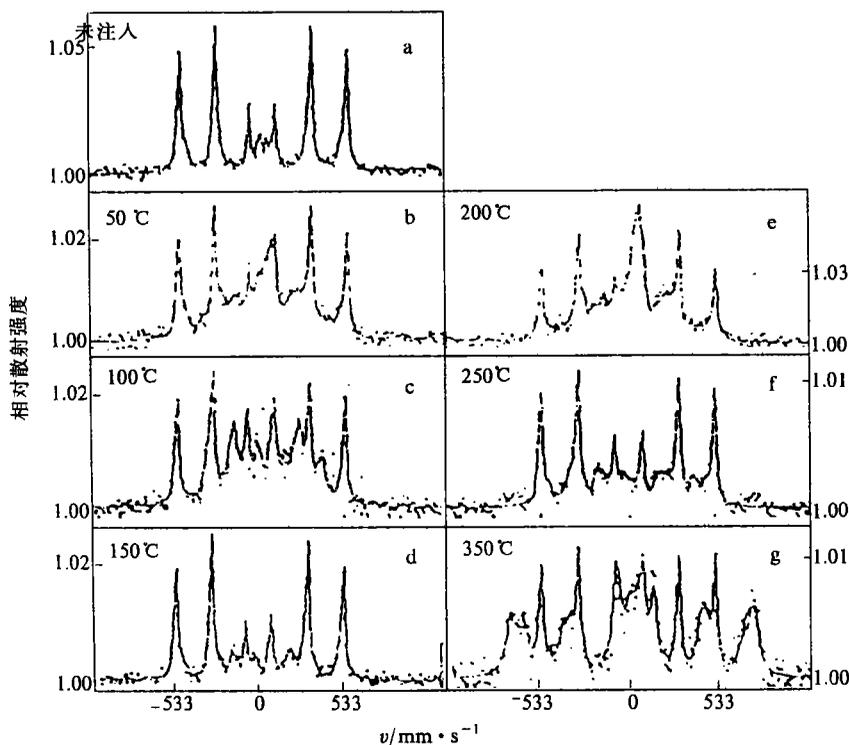


图3 GCr15 钢样品的背散射穆斯堡尔谱图

图2a 与标准的 $\alpha-Fe$ 的 CEMS 符合得很好,说明实验所用纯铁的基相为 $\alpha-Fe$. 离子注入后,随着注入温度的升高,纯铁样品中出现了磁性相 $\epsilon-Fe_{2-3}N$ 、 $\gamma'-Fe_4N$ 和非磁性相 $\epsilon-Fe_2N$. 当注入温度低于 $150^\circ C$,析出的氮化物总的相对含量随注入温度的升高而升高;但高于 $150^\circ C$ 注入时,析出的氮化物总的相对含量却随注入温度的升高而降低.这说明:尽管注入剂量相同,当注入温度不同时,氮在纯铁中的间隙原子浓度是不同的.在 $350^\circ C$ 高温注入时出现了氮化物 Fe_3O_4 ,含量非常高,从而使析出的氮化物的相对含量显著下降,这说明高温注入不利于氮化物的析出.

表2 GCr15 网样品的 CEMS 参数 (δ : mm/s, QS: mm/s, H: 10^6 A/m, RA: %)

	奥氏体			马氏体			ϵ -Fe ₂₋₃ (C,N)			ϵ -Fe ₂ N			ϵ -Fe _{2+x} (C,N)			Fe ₃ O ₄			
	δ	QS	RA	δ	H	RA	δ	H	RA	δ	QS	RA	δ	QS	RA	δ	H	RA	
未注入	-0.03	0	5	0	26.3	73													
	0.03	0.61	3	0.01	24.4	20													
50 ℃				0.09	26.5	38	0.15	14.6	18	0.44	0.55	9	0.15	0.71	7				
				0.04	24.3	9	0.10	19.7	20										
100 ℃				0	26.5	36	0.18	14.7	18	0.43	0.28	10	0.30	0.44	8				
				0.03	23.3	10	0.13	19.5	19										
150 ℃				0	26.5	33	0.35	17.8	28				0.27	0.92	5				
				0.07	24.2	9	0.30	10.0	25										
200 ℃				0	26.5	56	0.19	14.7	14				0.02	0.42	4				
				0.01	24.0	7	0.29	18.8	18										
250 ℃				0	26.4	69	0.23	15.9	10				0.24	0.89	3				
				0.04	24.4	7	0.22	13.4	10										
350 ℃				0.01	26.5	28	0.47	8.9	10				0.27	0.59	7	0.36	37.4	17	
				0.11	24.2	5										0.44	34.4	34	

图 3a 是未注入钢的 CEMS, 强度很高的六线峰是马氏体产生的. 氮注入 GCr15 后, 在不同注入温度下均形成了磁性相 ϵ -Fe₂₋₃(C,N) 和非磁性相 ϵ -Fe₂N、 ϵ -Fe_{2+x}(C,N), 在 100 ℃ 以下温度注入时, 其马氏体的相对含量基本不变, 表明在这个温度范围内注入氮间隙原子浓度基本不变. 随着注入温度的继续升高, 马氏体相对含量也增加, 表明析出的氮化物相总相对含量下降, 氮间隙原子浓度下降; 且非磁性相 ϵ -Fe₂N 从此消失. 350 ℃ 高温注入时, 也出现了氧化物 Fe₃O₄, 说明无论基体材料是纯铁还是 GCr15 钢, 高温注入均不利于氮化物的析出.

由于 GCr15 钢为高碳钢(含 1% 碳), 碳氮互相置换, 从而形成的相是 ϵ -Fe₂₋₃(C,N), 而不是 ϵ -Fe₂₋₃N 相. 这是与纯铁不同之一; 纯铁中一直未出现的 ϵ -Fe_{2+x}(C,N) 相在 GCr15 钢样品中却一直存在着, 这是与纯铁不同之二; 第三个不同之处是纯铁样品中极易形成 γ' -Fe₄N 相, 而 GCr15 钢样品中却从未出现. 这些特点是由于注入的基体材料不同而引起的直接结果, 说明合金元素的存在对生成新相有较大影响.

4 结论

通过以上对两种不同基体材料的不同注入温度下的 CEMS 分析, 可以得出如下结论:

- (1) 基体材料的不同对氮化物相的析出有较大影响. 纯铁样品中很容易生成 γ' -Fe₄N 相, 而 GCr15 钢样品中从未析出此相, 只有非磁性相 ϵ -Fe_{2+x}(C,N) 一直存在.
- (2) 注入温度对氮化物相的析出有显著影响. 在纯铁样品中, 只有 50 ℃ 注入时才有 ϵ -Fe₂N 相析出; 随着注入温度的升高, 纯铁样品中磁性相 ϵ -Fe₂₋₃N 的相对含量下降. 在 GCr15 钢样品中, 50 ℃ 及 100 ℃ 注入形成有 ϵ -Fe₂N 相, 高于 150 ℃ 注入时, 此相消失.
- (3) 高温(350 ℃) 注入不利于提高耐磨性. 在纯铁和 GCr15 钢中, 350 ℃ 注入时均形成了大量的 Fe₃O₄, 此相极不耐磨, 且又存在于最表层, 因此会使表面的耐磨性明显变坏, 这是改性所不希望的. 因此离子注入金属材料改性时应避开这个温度注入.

肖国青同志在实验过程中给予了热情的帮助,林木欣教授对本文进行了悉心审阅,在此深表感谢.

参考文献

- 1 夏元复等编著.穆斯堡尔效应及其应用.北京:原子能出版社,1984. 78 ~ 103
- 2 蔡延璜,夏克定.穆斯堡尔谱的分解和参数抽取.核技术,1980, 5: 14 ~ 19
- 3 张桂林,周福根等.用穆斯堡尔内转换电子研究不锈钢(1Cr18Ni9Ti)在高温水中的氧化膜.核技术,1979, 2: 21 ~ 25

INTERNAL CONVERSION ELECTRONIC MOSSBAUER SPECTRUM OF PURE IRON AND GCr15 STEEL IMPLANTED BY NITROGEN AT DIFFERENT TEMPERATURES

Tang Jiyu

Dept. of Physics, South China Normal University, Guangzhou 510631, China

Abstract Among methods that use ion implantation to improve metal surface properties, Nitrogen ion implantation in steel is an effective one. It can increase steel surface wear resistance. But this improvement varies with implantation conditions. This paper analyzes the internal conversion electronic Mossbauer Spectrum of pure iron and GCr15 steel samples at different implantation temperatures and also discusses temperature influence on implantation results.

Key Words ion implantation; internal conversion electronic Mossbauer spectrum; implantation temperature; Nitride

【本文责任编辑 黄玉萍】