

Karakterizacija visokolegiranih feritnih jekel z Mössbauerjevo spektroskopijo

Z metodo Mössbauerjeve spektroskopije smo okarakterizirali skupino visokolegiranih feritnih jekel z namenom pregledati možnost, da se ta metoda uporabi za hitro določevanje vrste oziroma kakovosti feritnih jekel, ki so zelo pomembna v tehnologiji hitrih reaktorjev.

Uvod

Metodo Mössbauerjeve spektroskopije smo izbrali za karakterizacijo feritnih jekel, ker nam že ne glede na podrobno razumevanje spektra poda kvalitativno razliko med posameznimi vrstami jekla. Struktura spektra se karakteristično spreminja glede na lastnosti oziroma strukturo posameznih faz jekla.

Pri brezodrivni resonančni absorpciji žarkov gama (Mössbauerjev efekt) med osnovnim in prvim vzbujenim stanjem jedra, lahko mnogokrat opazujemo hiperfino strukturo absorpcijskega spektra, ki nam zelo nazorno popiše lastnosti efektivnih magnetnih polj na mestu opazovanega jedra.

Jedro železovega izotopa ^{57}Fe ustreza potrebnim pogojem brezodrivne resonančne absorpcije in že v naravni koncentraciji zadošča za uspešno meritev. Kvadrupolni moment vzbujenega stanja jedra ^{57}Fe pa predstavlja pridobitev, ker v osnovnem stanju lahko študiramo le magnetne interakcije¹.

V feromagnetnih snoveh lahko izmerimo z Mössbauerjevo spektroskopijo efektivna magnetna polja, katerih vpliv na magnetne momente jeder lahko popišemo s hamiltonianom:

$$H = -\gamma h I \vec{H}_e$$

kjer je $\gamma h I = \mu$ magnetni moment jedra, γ je giromagnetno razmerje in H_e je efektivno magnetno polje na mestu jedra. Slednje je zaradi polarizacije s elektronov običajno obratnega predznaka kot lokalno magnetno polje H_0 , ki ga lahko definiramo z enačbo

$$\vec{H}_e = \vec{H}_0 + \frac{1}{4} \pi \vec{M} - \vec{H}_{DM} \quad *$$

* Z zunanjim magnetnim poljem določimo predznak efektivnega, to je hiperfinega polja na mestu železovega jedra.

kjer je H_0 zunanje magnetno polje, M magnetizacija in H_{DM} demagnetizacijsko polje, ki ima obratno smer od zunanjega polja ter je odvisno od smeri domen v vzorcu.

Posamezne absorpcijske črte v spektru feromagnetnega jekla so še dodatno premaknjene med seboj zaradi kvadrupolne interakcije kvadrupolnega momenta jedra z gradientom električnega polja EFG (electrical field gradient):

$$\epsilon = Q \nabla \vec{E}$$

kjer je Q proporcionalen električnemu kvadrupolnemu momentu jedra in ∇E gradient električnega polja na mestu jedra. Kvadrupolni premiki predvsem določajo lokalno simetrijo električnih polj na mestu jedra. Težišče izmerjenega spektra je nadalje premaknjeno zaradi izomernega premika, torej relativnega premika osnovnega oziroma vzbujenega stanja zaradi različne elektronske strukture v okolici jedra v absorberju oziroma izvoru. Zaznati pa ga je možno zaradi različnih radijev jedra v osnovnem oziroma vzbujenem stanju. Izomerni premik zapišemo z znano relacijo:

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Ze R^2 \frac{\Delta R}{R} \left| \Psi(O) \right|_{ab}^2 - \left| \Psi(O) \right|_{iz}^2$$

kjer je $|\Psi(O)|^2$ gostota s elektronov na mestu jedra, $\Delta R = R_v - R_0$ je razlika v radijih vzbujenega in osnovnega stanja jedra, Ze je naboj jedra in R radij jedra. Izomerni premik premakne vseh šest železovih hiperfinih komponent — absorpcijskih črt. Vrednosti izomernih premikov so v tabeli 1 in 2 podane glede na težišče spektra v feritu α .

Efektivno magnetno polje, gradient električnega polja in izomerni premik so parametri s katerimi smo okarakterizirali posamezna feritna jekla. So zelo občutljivi na majhne spremembe v sestavi zlitine in deformacije kristalne mreže. S korelacijami med metalografskimi, kemijskimi in Mössbauerskimi rezultati je rutinska analiza lahko poenostavljena.

Eksploiment

Vzorci feritnih jekel so bili izdelani na Metalurškem inštitutu v Ljubljani. Podroben opis vzorcev, njihovo kemijsko analizo in metalografsko



karakterizacijo so opisali Krstić, Perme, Vodopivec². Vzorci za Mössbauerjevo analizo so bili pripravljani glede na pogoje, da naj bo železa 25 mg/cm². Le vzorec 5 nam je uspelo v hladnem izvaljati. Sicer smo pa vse vzorce previdno zdrobili v prah. Valjano ploščico smo popuščali s segrevanjem do 550^o, pol ure. Spektra prahu in valjane ploščice za vzorec 5 sta enaka, razlika je le v efektivnem magnetnem polju, ki se poveča za približno 5 % glede na vzorec v prahu. Povečanje efektivnega magnetnega polja lahko pripišemo termomehanski obdelavi³. Čeprav tovrstna priprava vzorca ni primerna, pa je glede na trdoto jekla in način merjenja edina rešitev.

Za registracijo Mössbauerjevega efekta v omejenih jeklih, ki so služili kot absorberji, smo uporabili Mössbauerjev spektrometer⁴ z 256 kanalnim analizatorjem. Za izvor žarkov γ je služil Co⁵⁷ z aktivnostjo 5 mC vdolan v paladijevi foliji. Izvor smo premikali z elektromehanskim sistemom v smeri najkrajše razdalje med izvorom in absorberjem. Žarkom gama tako zvezno spreminjamo energijo $\Delta E = \frac{v}{c} E$, kjer je E energija žarkov gama, c svetlobna hitrost in v relativna hitrost gibanja izvora glede na absorber. Eksperimentalni podatki so v enotah hitrosti mm/s. Hitrost je označena pozitivno kadar se izvor približuje absorberju.

Rezultati in diskusija

Mössbauerjevi spektri posameznih vzorcev jekel z zaporednimi številkami od 1—5, merjeni pri sobni temperaturi, so podani v sliki 1. Kvalitativno lahko ločimo posamezne vzorce glede na različno intenziteto in število komponent absorpcijskih črt.

Ker sta osnovno in vzbujeno stanje ⁵⁷Fe oddaljena približno 14,4 keV lahko za vsakega posebej uporabimo metodo motenj v prvem redu za izračun posameznih hiperfinih nivojev jedra, kot posledico odpravljene degeneracije z efektivnim magnetnim poljem v vsaki posamezni fazi:

$$H = -\mu_i \vec{H}_e$$

pri tem predstavlja μ_i vrednosti za magnetni moment osnovnega oziroma vzbujenega stanja, $\mu_o = 0,0903$ jedrskih magnetonov in $\mu_v = -0,153$ jedrskih magnetonov. Energijske nivoje lahko zapišemo:

$$E_{mv} = E_v - m_v \gamma_v h |\vec{H}_e|$$

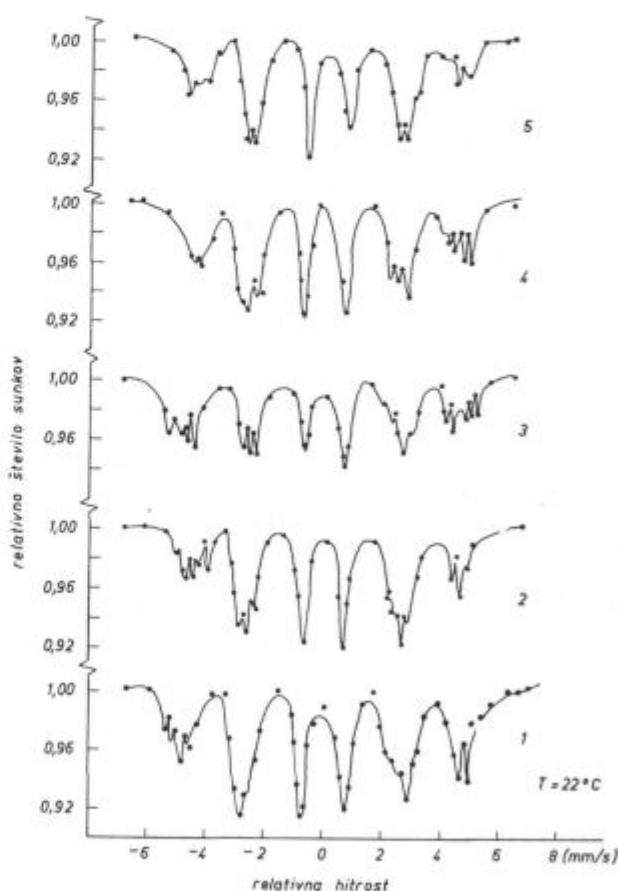
$$E_{mo} = E_o + m_o \gamma_o h |\vec{H}_e|$$

kjer sta E_v in E_o energiji vzbujenega in osnovnega stanja, drugi člen pa označuje energijske premike

zaradi interakcije magnetnih momentov jedra z efektivnim magnetnim poljem. Glede na izbirna pravila $|m_v - m_o| = 0$ ali 1 dobimo šest absorpcijskih črt za vsako feromagnetno fazo v jeklu. Kot je razvidno iz merjenih spektrov, se velikosti efektivnih magnetnih polj v posameznih fazah le malo razlikujejo, zato se ustrezne Mössbauerjeve črte delno ali v celoti prekrivajo. Zaradi prekrivanja se ne more pojaviti v merjenih jeklih Lorentzova oblika Mössbauerjevih absorpcijskih črt.

Razdalje med posameznimi absorpcijskimi črtami so še rahlo spremenjene zaradi kvadrupolne interakcije med električnim kvadrupolnim momentom vzbujenega stanja jedra ⁵⁷Fe in gradientom električnega polja EFG. Za primer aksialne simetrije gradienta električnega polja in pogoja, da je hiperfina razcepitev mnogo večja od kvadrupolnih premikov lahko zapišemo popravek k nivojem vzbujenega stanja v obliki:

$$\epsilon = (-1)^{|m_I| + \frac{1}{2}} \frac{e q Q}{4} \frac{3 \cos^2 \Theta - 1}{2}$$



Slika 1
Mössbauerjevi absorpcijski spektri za vzorce visokolegiranih feritnih jekel 1—5 pri sobni temperaturi z izvorom ⁵⁷Co v platini.

kjer je Θ kot med smerjo efektivnega magnetnega polja in osjo simetrije gradienta električnega polja, e naboj elektrona, q je proporcionalen gradientu električnega polja ($q = 1/e \delta^2 V/\delta z^2$) Q pa je kvadrupolni moment (za ^{57}Fe je $0,29 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$). Premike zaradi kvadrupolne interakcije lahko izmerimo, primerjamo jih pa le težko z izračunanimi vrednostmi gradienta električnega polja za kristalno mrežo, ker so vrednosti zaradi doprinosa oddaljenih ionov zasenčene z valenčnimi elektroni. Vsekakor pa lahko sklepamo na relativne spremembe gradienta električnega polja na mestu železa. Kvadrupolni premiki pomenijo, da okolica jedra ni več kubična. V kubični nedeformirani lokalni simetriji so vse tri glavne vrednosti tenzorja gradienta električnega polja enake, so torej enake nič, ker velja:

$$\Delta V = 0, \sum_i V_{ii} = 0$$

$$V_{ii} = V_{kk} = V_{jj} = 0$$

kjer je V električni potencial.

V tabeli 1 so poleg kemijske sestave 5 vrst jekel podani parametri Mössbauerskih spektrov in povprečna efektivna magnetna polja na mestu železovega jedra pri sobni temperaturi. Zaradi slabe ločljivosti so izmerjena le povprečja in maksimalne ter minimalne vrednosti magnetnega polja na mestu železovega jedra.

Ce izpišemo hamiltonian za magnetno interakcijo v obliki:

$$H = -\gamma_e \gamma_j h^2 I \left\{ \frac{3}{8\pi} \delta(r) \vec{S} + \left[\frac{\vec{l}}{r^3} - \frac{3(\vec{r}\vec{S})\vec{r}}{r^5} - r^2 \vec{S} \right] \right\}$$

kjer pomeni e elektron, j pa jedro, prvi člen v zavitem oklepaju predstavlja Fermijevo kontaktno interakcijo in je od nič različna le za sisteme s končno verjetnostjo s elektronov na mestu jedra, drugi člen pa dipolno interakcijo jedra z zu-

nanjimi elektroni s spinom S in orbitalno vrtilno količino l . Efektivno polje lahko izračunamo iz enačbe:

$$H_e = - \langle \Psi | H | \Psi \rangle / I \gamma_j h$$

kjer je povprečje le po valovnih funkcijah elektrona. Prvi kontaktni člen v glavnem prispeva k hiperfini razcepitvi jedrskih energijskih nivojev in ga zapišemo tudi v obliki:

$$H_{\text{kont}} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e h \langle \vec{S} \rangle \left| \Psi(0) \right|^2 = \frac{8\pi}{3} \gamma_e h \left| \Psi_{\uparrow}(0) \right|^2$$

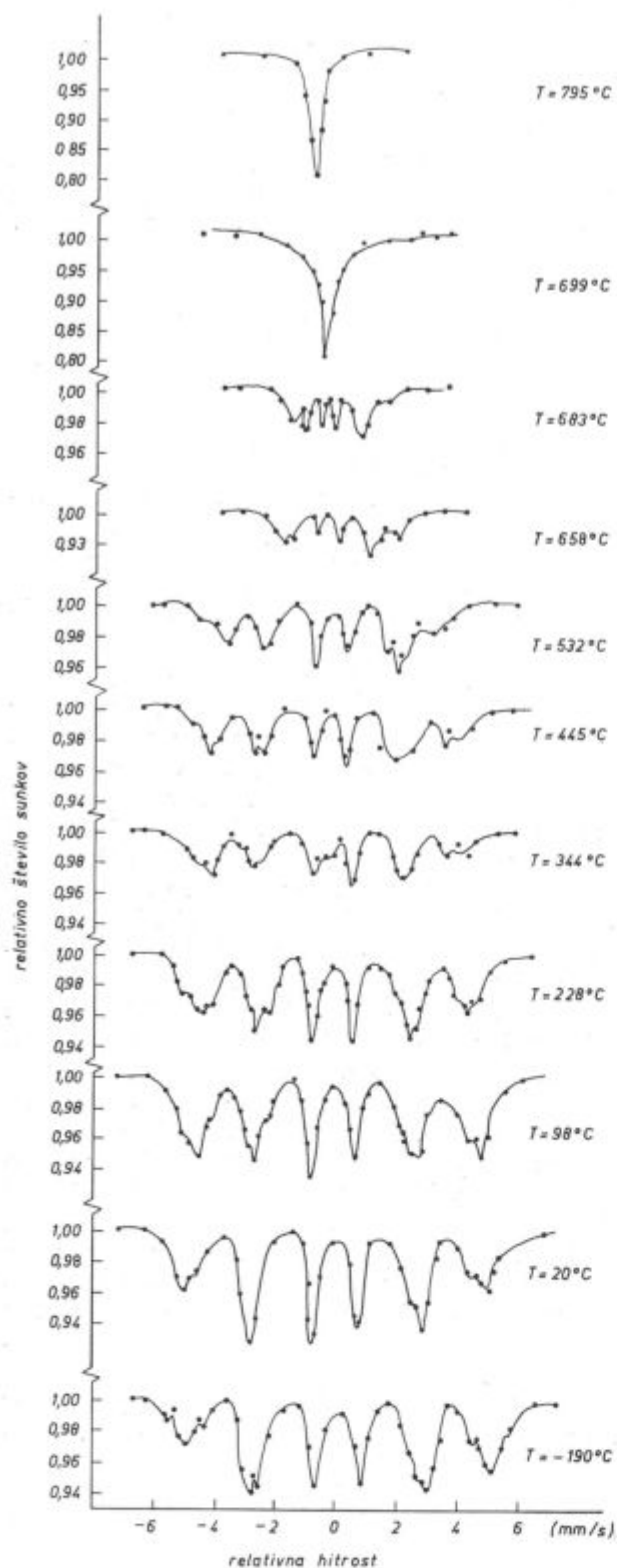
kjer je $\left| \Psi_{\uparrow}(0) \right|^2$

gostota nesparjenih s elektronov na mestu jedra. Pri železu in zlitinah $3d$ elektroni polarizirajo s elektrone in je doprinos zaradi kontaktne interakcije k efektivnemu polju $\approx 300 \text{ kG}$, drugi člen $H_L = \langle l/r^3 \rangle \gamma h \langle L \rangle$ pa prispeva le do $\approx 70 \text{ kG}$.

V naših vzorcih lahko ločimo po pet neekvivalentnih železovih jeder glede na lokacijo v fazi oziroma sosede v kristalni mreži posamezne faze. V vzorcih 1, 2 in 3 po štiri, in po pet v vzorcih 4 in 5. Ferit α , to je metalurška oznaka za železo z nizko vsebnostjo ogljika (prostorsko centrirana kristalna mreža železa) je prisoten v vseh vzorcih. Vmes so vrinjene spojine kot železov karbid, ki se izločijo pri ohlajanju jekla. Tega najdemo pri vseh merjenih jeklih. Železo prehaja pri ohlajanju čez več možnih faz, ki lahko tvorijo mikrostrukturo jekla. Elementi kot Cr, Mn, Ni, Ti in drugi pa legirajo posamezne faze, torej zamenjajo v kristalni mreži železo. Značilno za vseh pet vzorcev je torej, da vsebujejo ferit α in δ ter karbide; vzorec štiri pa še martenzit, ki je karakteriziran s tetragonalno prostorsko centrirano mrežo. Ustrezne faze je potrdila tudi predhodna metalografska preiskava². Zaradi dodanih legirnih elementov pa imajo v posameznih fazah železovi atomi različne okolice, ki spremenijo velikost efektivnega polja na mestu železa, kar se izraža v dodatnih absorpcijskih črtah, ki so prav izrazite na skrajnih zunanjih delih merjenih spektrov. Vsaka vrsta sosedov ima specifičen doprinos pri spremembi efektivnega magnetnega polja, ki se običajno se-

Tabela 1 — Mössbauerjevi parametri vzorcev feritnih jekel 1—5 pri sobni temperaturi. Izomerni premiki so podani glede na težišče spektra ferita α . Kemijska analiza v utežnih procentih je povzeta iz literature².

St. vz.	C	Cr	Ni	Mn	Mo	Ti	Si	P	S %	ϵ (mm/s)	δ (mm/s)	B_{prop} (KG)	B_{max} (KG)	B_{min} (KG)
1	0,16	9,72		0,765	2,10		0,38	0,015	0,01	$0,01 \pm 0,05$	$0,01 \pm 0,05$	300 ± 4	333 ± 8	252 ± 8
2	0,16	13,24		0,765	2,12		0,38	0,015	0,01	0,05	0,01	276	298	246
3	0,16	13,20		0,765	3,20		0,38	0,015	0,01	0,03	0,04	281	295	250
4	0,16	13,72	3,66	0,765	3,20		0,38	0,015	0,01	0,06	0,02	282,7	303	257
5	0,16	13,20	3,44	0,765	3,12	0,22	0,38	0,015	0,01	0,01	0,04	278,5	301	270



Slika 2
Mössbauerjevi spektri za jeklo št. 5 pri raznih temperaturah. Izvor ^{57}Co v Pt je na sobni temperaturi.

števa glede na število legirnih atomov. Seveda pa elektronska struktura posameznega elementa vpliva tako lokalno kot tudi na večje razdalje. Na primer, če dodajamo Si, pri katerem se pola-

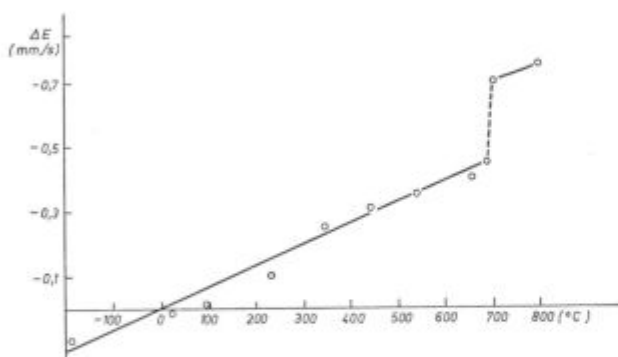
rizacija notranjih elektronskih obel ne spremeni, je zmanjšanje efektivnega magnetnega polja možno pripisati izmenjalni interakciji z vrzeljo v mreži magnetnih ionov železa preko $4s$ prevodnega pasu⁵. Kontaktna Fermijeva interakcija ni posledica samo polarizacije notranjih zaključnih s obel po $3d$ elektronih, ampak tudi $4s$ prevodnih elektronov. Tu moramo razlikovati polarizacijo zaradi izmenjave s $3d$ elektroni podobno kot velja za zasedene notrajne s lupine. Upoštevati je treba tudi mešanje $4s$ elektronov s $3d$ elektronskim pasom. Na podlagi naših analiz smo prišli do zaključka, da legirni elementi znižajo povprečno efektivno magnetno polje na mestu železovega jedra, podobno kot ogljik pri ogljikovih jeklih⁶. Za naše vzorce so možne le okvirne kvalitativne primerjave. Korelacija s kemijsko analizo je praktično nemogoča glede na podobne doprinose posameznih elementov. Seveda velja pripomniti, da je med posameznimi vzorci, ki smo jih preiskali zelo majhna razlika v sestavi in mikrostrukturi posameznih faz, tako da izmerjeni spektri potrjujejo občutljivost metode.

Mössbauerjevi spektri, merjeni pri raznih temperaturah, so dani v sliki 2. Iz spektrov je razvidno, da se z višanjem temperature pojavljajo vedno manjše razcepitve, tako da dobimo pri temperaturi 699°C le še eno črto. Razcepitev se zmanjšuje zaradi pojemajočega efektivnega notranjega magnetnega polja na mestu železovega jedra z naraščajočo temperaturo, kot je razvidno iz tabele 2. Pri temperaturi 699°C — Curijevi temperaturi — magnetno polje v celoti izgine, magnetna urejenost preide v paramagnetno stanje. V merjenih spektrih se je pokazalo, da obstaja več Curijejevih temperatur v območju nekaj stopinj, ki ustrezajo posameznim fazam jekla. Zaradi omejene natančnosti regulacije temperature ($\pm 10^\circ\text{C}$), smo lahko določili le povprečno vrednost Curijejeve temperature, ki znaša 699°C . V spektrih posnetih v temperaturnem območju do 700°C se niso pojavile dodatne črte, ki bi kazale na nastanek novih faz. Tudi avstenitne faze nismo nikjer zasledili.

Tabela 2: Velikosti povprečnih notranjih magnetnih polj in izomernih premikov pri raznih temperaturah v vzorcu št. 5.

T [$^\circ\text{C}$]	g_0 [mm/s]	g_I [mm/s]	ΔE [mm/s]	B_{povp} [KG]
-190	$3,61 \pm 0,05$	$2,10 \pm 0,05$	305 ± 4	$+0,15 \pm 0,05$
20	3,54	2,08	299	0,05
98	3,30	1,94	279	-0,1
228	$3,10 \pm 0,1$	1,82	262 ± 8	-0,2
344	2,90	1,71	245	-0,2
445	$2,84 \pm 0,15$	1,68	240	-0,3
532	2,65	1,57	224 ± 15	-0,4
658	1,94	—	164 ± 20	-0,4
683	1,40	—	118 ± 30	-0,4
699	0	—	0	$-0,7 \pm 0,05$

Na sliki 3 je prikazana odvisnost izomernega premika ΔE za vzorec 5 kot funkcijo temperature. Definiran je glede na čisto železo in s povišano temperaturo približno linearno raste v negativni smeri do faznega prehoda v paramagnetno fazo, kjer doživi skok. Glede na negativni predznak ΔR



Slika 3

Izomerni premiki vzorca 5 v odvisnosti od temperature.

to pomeni, da je gostota s elektronov v vzorcu številka 5 večja kot v feritu α in da se stalno veča z višanjem temperature. Na podlagi tega lahko sklepamo, da z višanjem delokalizacije $4s$ elektronov dobimo večjo gostoto zaključenih notranjih s

orbital na mestu železovega jedra v vzorcu št. 5. Če primerjamo ta podatek s tem da se manjša hiperfino magnetno polje z višanjem temperature, pridemo do zaključka, da je izomerni premik merilo za gostoto s elektronov na mestu jedra, medtem ko je hiperfino magnetno polje odvisno od spinsko nesparjenih polariziranih s elektronov. Slednji z rastočo temperaturo padejo tako kot magnetizacija, ki je rezultat izmenjave v mrežici spinov feromagnetne faze.

Literatura:

1. Günther K. Wertheim, Mössbauer Effect: Principles and Applications, Academic Press, New York and London (1968), 49—84.
2. T. Perme, Dj. Krstić in F. Vodopivec, Meritve toplotne prevodnosti in električne upornosti visokolegiranih feritnih jekel, IJS Poročilo P-245 (1969).
3. D. W. Crist and P. M. Giles, Mössbauer Effect Methodology 3, 37, Edited by I. J. Gruverman, Plenum Press New York (1967).
4. D. Hanžel, Osnove Mössbauerjeve spektroskopije in raziskave hiperfine strukture nivoja energije 14.4 keV v nekaterih železnih spojinah, NIJS Poročilo P-212 (1967).
5. M. B. Stearns, Spin density oscillations in ferromagnetic alloys. Localized solute atoms: Al, Si, Mn, V and Cr in Fe. Phys. Rev. 147, 439 (1966).
6. W. E. Sauer and R. J. Reynik, Mössbauer Effect Methodology 4, 201, Ed. I. J. Gruverman, Plenum Press, New York 1968.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Artikel werden die Untersuchungen der ferritischen Stähle mit der Mössbauerspektroskopie an fünf Proben welche verschiedene Konzentrationen der Legierungselemente Cr, Ni, Mn, Mo und Ti enthalten behandelt. Aus dem gemessenen komplexen Spektrum sind die hyperfeinen Interaktionen des Eisenkernes 57 bei der Raumtemperatur bestimmt worden. Trotz kleinen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung der Proben ist es aber möglich schon aus der Form der Spektren diese qualitativ nach den einzelnen Gefügebestandteilen und Phasenumwandlungen die Eisen enthalten, zu trennen. Unsere qualitative Identifizierung stimmt mit den entspre-

chenden metallographischen Untersuchungen völlig überein.

Auf einer Probe des ferritischen Stahles ist auch die Abhängigkeit des Mössbauerspektrums von der Temperatur im Bereich von -190°C bis 800°C verfolgt worden. Aus den Spektren ist dann die Grösse des Innenmagnetfeldes im Eisenkern und der Temperaturübergang aus der krommagnetischen in die paramagnetische Phase (699°C) bestimmt worden.

In keinem der gemessenen Spektren der angewendeten Proben aus ferritischem Stahl fanden wir die Absorptionslinien, welche der paramagnetischen Phase, dem Austenit, entsprechen würde.

SUMMARY

Investigations of five samples of ferritic steels with various concentrations of alloying elements as Cr, Ni, Mn, Mo, and Ti by Mössbauer spectroscopy are given in the paper. From the measured complex spectra hyperfine interactions of iron 57 nucleus at room temperature were determined. Though the chemical composition of samples varied very little they can be qualitatively distinguished already by the shape of spectra according to single structure phases and phase transitions which contain iron. Our qualitative phase identification is in complete agreement with corresponding metallographical analyses.

Relationship between the Mössbauer spectrum and the temperature in the range between -190°C to 800°C was studied on one sample of ferritic steel. From spectra the magnitude of the internal magnetic field on the spot of iron nucleus, and the transition temperature from ferromagnetic into paramagnetic phase (699°C) were determined.

None of the measured spectra of the mentioned ferritic steel samples gave the absorption line corresponding to the paramagnetic phase — austenite.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье описаны исследования выполненные с образцами ферритных сталей при помощи Мёссбауер-овой спектроскопии. Взяты пять образцов стали с различным содержанием легируемых элементов Cr, Ni, Mn, Mo и Ti. При измерении комплексных спектров определены сверхтонкие взаимодействия ядра железа 57 при комнатной темп-ры. Несмотря на весьма незначительные различия химического состава образцов их можно согласно отдельных структурных фаз и изменений фаз которая содержит железо качественно различить на основании формы спектров. Эта качественная идентификация фаз полностью совпадает с соответствующим

металлографическим анализом. На одном из образцов ферритной стали наблюдалась зависимость Мёссбауер-ового спектра от темп-ры в интервале $-190-800^{\circ}\text{C}$.

Из спектров определена величина внутреннего магнитного поля на положении ядра железа а также и темп-ра превращения из ферромагнитной фазы в парамагнитную фазу (699°C).

На испытываемых образцах ферритной стали при измерении спектров абсорбционные линии которые соответствуют парамагнитной фазы т. е. аустениту не обнаружены.