

G99 钢时效过程的 Mössbauer 谱研究 *

耿平 钱存富 晁月盛 林锦新 曾梅光

(东北大学)

摘要 用 Mössbauer 谱学方法研究高强高韧钢 G99(Fe-9Ni-9Co-2Cr-1Mo) 的时效过程。结果表明,在时效过程中 G99 钢的超精细场分布发生明显变化,480 ℃ 时效 5h 超精细场高场成分所占比例最大,平均超精细场达到最大值。时效 1~3h 时,碳化物类型发生变化。

关键词 Mössbauer 谱 超精细场 时效过程 高强高韧钢

分类号 TG135, O481

MÖSSBAUER STUDY ON AGEING PROCESS OF HIGH STRENGTH HIGH FRACTURE TOUGHNESS STEEL G99

GENG Ping** QIAN Cunfu CHAO Yuesheng LIN Jinxin ZENG Meiguang
(College of Science, Northeastern University, Shenyang 110006)

ABSTRACT The ageing process of high strength high fracture toughness steel G99 were studied by Mössbauer spectroscopy. The results show that distributions of hyperfine-field of steel G99 vary obviously during ageing. When aging for 5h at 480 ℃, the high field components in the hyperfine-field of martensite occupy large proportion, and average hyperfine-field reaches to the maximum. The types of carbides change when ageing time is between 1 and 3h at 480 ℃.

KEY WORDS Mössbauer spectrum, hyperfine-field, ageing process, high strength high fracture toughness steel

迄今,虽然对高 Co、Ni 高强高韧钢理论进行过一些研究^[1~4],但对它在时效过程中原子的分布状态及其变化的研究不多。为进一步了解其强韧化机理,本文对 G99 钢在时效过程中超精细参数的变化进行了研究。

实验 实验钢成分为 (mg·g⁻¹): Co 99.4, Ni 96.8, Cr 19.8, Mo 10.8, C 2.4, Si 0.62, Nb 0.23, Ti 0.20, Al 0.14, S 0.03, P<0.05, Mn<0.05, RE<0.01, 余 Fe。经真空感应炉熔炼后,真空电弧重熔。试样经 900 ℃ 保温 1h 正火,然后加热到 890 ℃ 保温 1h 后油淬,再放入干冰酒精溶液 (-73 ℃) 冷处理 1h,之后放置于室温。除淬火态试样外,再在 480 ℃ 分别保温 0.5, 1, 3, 5 和 7h 后空冷。所有试样经线切割机切成 0.3mm 薄片,并经机械减薄制成

* “八五”国家重点科技攻关项目 (项目编号: 85-10-01-03-01)。1997 年 7 月 15 日收到初稿;
1998 年 3 月 25 日收到修改稿。

本文联系人: 耿平, 博士生, 沈阳市 110006, 东北大学理学院

** To whom correspondence should be addressed

Mössbauer 谱试样. 全部试样的透射 Mössbauer 谱在室温下测量. γ 辐射源为 $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$, 每道测量计数均高于 8.5×10^5 , 实验谱以 $\alpha\text{-Fe}$ 标定速度, 采用 MSU 8 Mössbauer 谱拟合程序解谱, 拟合精度 $\chi^2/\text{道}$ 接近 1.0.

结果与讨论 Mössbauer 谱实验结果和拟合曲线 (图 1) 表明 G99 钢在 480°C 时效 5h 后, 其组织主要是马氏体、少量奥氏体及碳化物. 在所有试样中除奥氏体相 A 和碳化物 MC 外, 还有 4 套马氏体相亚谱: M1、M2、M3 和 M4, 其超精细场 H_{hf} 的值分别为 $(36.2 \pm 0.2)\text{T}$, $(35.1 \pm 0.2)\text{T}$, $(33.7 \pm 0.3)\text{T}$ 和 $(31.0 \pm 0.3)\text{T}$. 根据 Vincze^[5] 等人给出的 Co、Ni、Cr、Mo 等合金元素替代 Fe 原子时引起的超精细场 H_{hf} 的增量 ΔH : 作为 Fe 的第一和第二近邻, Co 使 Fe 位的 H_{hf} 增加 $+1.33\text{T}$ 和 $+0.60\text{T}$, Ni 为 $+0.94\text{T}$ 和 $+0.70\text{T}$, Cr 为 -2.69T 和 -2.69T , Mo 为 -3.87T 和 -3.16T . 可以认为 M1 亚谱为 Fe 原子近邻有两个 Co 原子或两个 Ni 原子或一个 Co 一个 Ni 原子引起的; M2 亚谱为有一个 Co 或一个 Ni 原子作为 Fe 原子近邻引起的; M3 为没有其它杂质原子作近邻 Fe 原子的贡献; M4 亚谱为有一个 Cr 或一个 Mo 原子作为 Fe 原子近邻引起的. 由图 2 可见, 淬火态试样的马氏体相超精细场中, 低场 ($\sim 31.0\text{T}$) 成分占较大的比例. 随着时效时间的增加, 低场的比例逐渐减小, 而高场 ($\sim 35.1\text{T}$) 成分则逐渐增加, 时效达 5h 时, 低场成分降到最低, 高场成分比例达最大. 这说明在淬火态尚有一部分 Co、Ni 原子偏聚于某些缺陷处, 未形成 Fe-Co, Fe-Ni 近邻, 而 Cr、Mo 形成较多的 Fe-Cr、Fe-Mo 的组态, 分布较均匀, 因此马氏体相中低场成分多而高场成分少. 随着时效时间的增加, Co、Ni 原子向马氏体基体扩散, 形成更多的 Fe-Co、Fe-Ni 近邻, 导致马氏体相中高场成分增加, 而 Cr、Mo 与 C 原子结合, 形成 M_2C 型合金碳化物 $(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{Fe})_2\text{C}$ ^[6], Fe-Cr, Fe-Mo 近邻减少, 导致马氏体相中低场成分减少. 在 1h 内, 平均超精细场 $\overline{H_{\text{hf}}} = \sum_i H_i I_i$, 其中 H_i 、 I_i 是第 i 套亚谱的超精细场和面积百分比 (见图 3) 随时效时间的增加而迅速增加. 超过 1h 后, $\overline{H_{\text{hf}}}$ 缓慢增加, 时效 5h 时 $\overline{H_{\text{hf}}}$ 达到最大值. 说明在时效过程中, 除了不同相之间的转变外, 合金元素原子的分布也发生了变化. 在 480°C 时效 5h 是该钢最佳时效条件, 可获得最佳强韧性配合^[7].

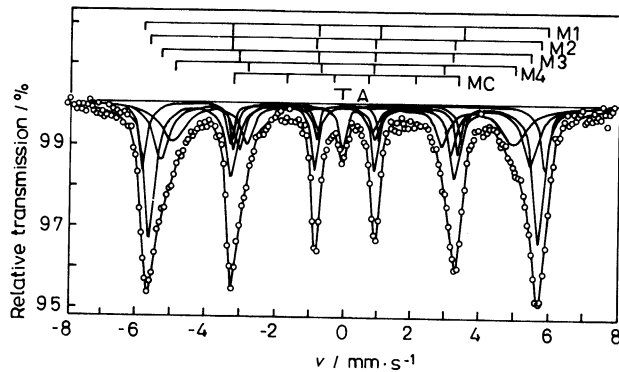


图 1 480°C 时效 5h 试样的 Mössbauer 谱

Fig.1 Mössbauer spectra of the sample ageing at 480°C for 5h

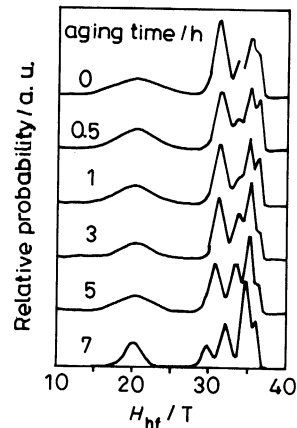


图 2 不同时效时间的超精细场分布

Fig.2 Hyperfine-field distributions of the sample ageing for different time

透射电镜观察发现, 在 480°C 时效 5h 的试样中有针状析出物出现, 经衍射斑点标定为 M_2C , 是主要强化相, 而此时 Fe_3C 已溶解^[7]. 这与 Ayer^[3] 在 Aermet100 钢中, Garrison^[1] 在 AF1410 钢中观察到的结果是一致的. 这也与上述 Mössbauer 参数的分析是一致的.

图 2 还表明, 随时效时间的增加在 20.2T 附近的碳化物峰峰宽变窄, 同质异能移 IS 和四极分裂 QS 在 1~3h 之间发生突变 (图 4). IS 由负值变为正值, 而 QS 则由正值变为负值. 这表明在此期间碳化物类型发生了变化. IS 反映了 s 和 d 电子的变化, IS 增量为正表示 s 电子的减少或者 d 电子的增加^[5], 影响最大的是最外层 s 电

子, 而 Cr 和 Mo 原子的最外层 s 电子数均为 1, Fe 的最外层 s 电子数为 2, 因此, 如果 Fe_3C 减少, $(\text{Cr,Mo,Fe})_2\text{C}$ 增加, 不仅 IS 值会增加, 且由于晶体结构的不同必然会导致 Fe 原子周围电荷分布的变化. QS 则反映了试探原子周围电荷分布对称性的变化. 这说明在 480 °C 时效过程中该钢中 M_2C ($\text{M}=\text{Cr,Mo,Fe}$) 的析出和 Fe_3C 的溶解可能主要发生在 1~3h 之间.

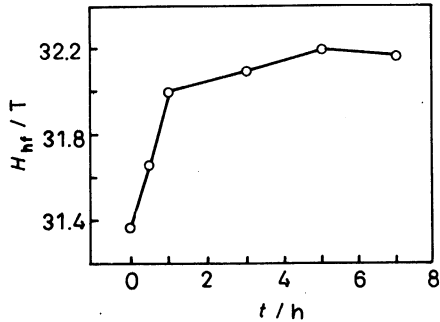


图 3 平均超精细场 \overline{H}_{hf} 随时效时间 t 的变化

Fig.3 Average hyperfine-field \overline{H}_{hf} vs ageing time t

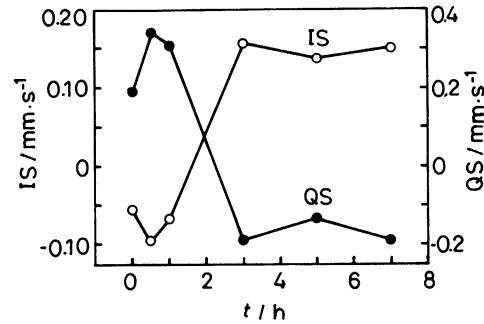


图 4 碳化物相的同质异能移 (IS) 和四极分裂 (QS) 随时效时间 t 的变化

Fig.4 Change of isomer shift (IS) and quadrupole splitting (QS) with ageing time t for carbides

结论 G99 钢的超精细场分布随时效时间的增加而变化, 在 480 °C 时效 5h 高场成分所占比例最大, 平均超精细场出现峰值, 这主要是由于在时效过程中 Co、Ni 原子充分溶入马氏体基体所致. 时效 1~3h 碳化物亚谱的同质异能移和四极分裂发生突变, 表明碳化物类型发生了变化.

参 考 文 献

- 1 W.M.Garrison, Jr, N.R.Moody, Metall.Trans., A, 18, 1257(1987)
- 2 K.J.Handerhan, W.M.Garrison, Jr, N. R. Moody, Metall.Trans., A, 20, 105(1989)
- 3 R.Ayer, P.M.Machmeier, Metall.Trans., A, 24, 1943(1993)
- 4 凌 斌, 钟 平, 钟炳文, 古宝珠, 金属学报, 31, 209(1995)
- 5 I.Vincze, I.A.Campbell, J.Phys.F: Metal. Phys., 3, 647(1973)
- 6 苏 杰, 新型二次硬化马氏体钢强韧化与动态断裂的研究, 博士学位论文, 冶金部钢铁研究总院 (1995)
- 7 耿 平, 曾梅光, 钱存富, 秦 勤, 董 林, 东北大学学报, 18(4), 435(1997)