

钼在钢中的应用国际研讨会

International Seminar on Applications of Mo in Steels

时间：2010年6月27-28日 地点：北京 京朋国际 June 27th-28th, 2010 Beijing Friendship Hotel

主办单位：



钢铁研究总院

Hosted by

Central Iron & Steel Research Institute



国际钼协

International Molybdenum Association

赞助单位：



国际钼协

Sponsored by

International Molybdenum Association



北京安泰科信息开发有限公司

Beijing Antaike Information Development Co., Ltd.



金堆城钼业股份有限公司

Jinduicheng Molybdenum Co., Ltd.



洛阳栾川钼业集团股份有限公司

China Molybdenum Co., Ltd.



锦州新华龙钼业股份有限公司

Jinzhou New China Dragon Molybdenum Co., Ltd.



智利CoMoTech公司

CoMoTech, Chile

承办单位：



北京安泰科信息开发有限公司

Organized by

Beijing Antaike Information Development Co., Ltd.

论文集
Proceedings

目 录

钼在合金钢中的作用特性与应用

中国钢研钢铁研究总院 董瀚、马党参、郎宇平、宋志刚、杨钢、王毛球 (1)

淬火回火热处理合金结构钢：Mo 的有益作用

科罗拉多矿业大学名誉教授 George Krauss (8)

钼在不锈钢中的有益作用

钢铁研究总院结构材料研究所 杨志勇 郎宇平 刘振宝 陈海涛 梁剑雄 (17)

钼在模具钢中的应用

上海大学材料学院 吴晓春，罗毅，李绍宏，周青春 (32)

Mo 在低合金钢中的作用和应用

钢铁研究总院 孙新军，雍岐龙 (43)

Mo 在高强度低合金钢(HSLA)中的主要作用及与微合金元素的交互作用

比利时 NiobelCon 公司 总裁 Hardy Mohrbacher (53)

钼在合金钢中的作用特性与应用

董瀚、马党参、郎宇平、宋志刚、杨钢、王毛球

中国钢研钢铁研究总院
先进钢铁材料技术国家工程研究中心

摘要 钼是钢中重要的合金化元素，几乎在所有的合金钢钢类中均有含钼钢。本文将在简述钼在钢中作用特性的基础上，论述钼在合金结构钢、工模具钢、不锈钢和耐热钢等钢类中的应用。在钢中，钼是独特的、不可替代的合金化元素。在对钼的作用特性理解的基础上，新型含钼的高性能合金钢将会不断涌现，改善钢材的与时间、温度和环境相关的性能。

1、引言

钢铁材料中的合金钢生产消费了大多数的钼^[1]。随着我国经济发展，我国钢铁产量持续不断地提高，2009年我国粗钢产量达到56784万吨，占世界粗钢产量的46.6%。目前大多数钢材消耗在应用普通钢为主的建筑领域，随着我国制造业的发展，特别是重大装备国产化工作的推进，对合金钢的数量和品种需求将增加。合金钢的发展代表了一个国家的工业化水平。我国合金钢的占总钢产量比例、品种和质量与工业化国家相比差距较大，生产和应用水平急需发展提高。钼是生产合金钢的主要合金化元素之一，对提高我国合金钢质量起着重要的作用。

钼钢的发展是合金钢的发展的一个缩影。十八世纪后期发现的钼首次在钢中的应用是1891年法国斯奈德（Schneider）公司生产含钼装甲钢板。由于钼的密度仅是钨的一半，在许多钢中钼有效地取代了钨。第一次世界大战结束后，开发了汽车工业用低钼合金钢。1930年代，锻造和热处理钼基高速钢研究深化了人们对钼在钢中作用的理解，钼作为合金元素在钢中得到了较广泛应用。第二次世界大战后，钼在钢铁中的应用进一步拓宽，特别是含钼工具钢的应用。1960年以后，随着热机械处理技术的发展，高强度低合金钢中对钼的需求加强，而且一直持续到今天。高钢级输油气管线、高层建筑、大型船舶、压力容器、桥梁、工程机械等需要高强度和高韧度的钢板，钼作为最有效的促进针状铁素体相变的合金元素在高强度低合金钢中得到了广泛使用，产生了X70-X120管线钢、590-980MPa级低屈强比建筑用钢、耐火建筑用钢、780-1180MPa工程机械用钢等许多含钼高强度低合金钢。

钼是重要的合金元素，在所有的合金钢钢类中均有应用。目前，合金钢中的合结钢、不锈钢、工模具钢和耐热钢等生产仍然垄断并影响着钼的消费市场。钼是钢中广泛应用的合金化元素，因为钼的特性，钢中的钼具有独特的、不可替代的作用。具有本文将简述钼在钢中的主要合金化作用特性，论述钼合金钢的发展现状与趋势。

2、钼在钢中的作用特性

钼加入钢中产生了异类原子之间的相互作用，如与铁、碳及合金元素之间的相互作用，改变了钢中各相的稳定性，并产生了许多稳定的新相，从而改变了原有的组织或形成了新的组织。钼与铁、碳及合金元素之间在原子结构、原子尺寸和晶体点阵之间的差异是产生上述变化的根源。

钼与铁（室温）一样都具有体心立方晶体结构（ $a=3.1468$ ），是铁素体形成元素。钼在钢中具有一定的固溶度（室温下，在 α -Fe 中固溶度可达 4%，在 γ -Fe 中固溶度可达 3%），可以与钢中的 C、N、B 等元素形成化合物，与其它合金元素形成金属间化合物^[2]。

钢中碳与钼的原子半径比值 $rc/rMo=0.56 (<0.59)$ ，形成六方点阵的 MC 和 M₂C 型碳化物，起到弥散强化效果。在钨钼钢中可以形成复合的 M₆C 型碳化物 Fe₃(W,Mo)C₃。氮与钼的原子半径比值 $rc/rMo=0.52 (<0.59)$ ，在钢中可以形成面心立方点阵的 Mo₂N 和六方点阵的 MoN。钼与钢中的硼结合形成晶体点阵呈 CuAl₂ 型结构的复杂结构间隙化合物 Mo₂B。钼与铁及其它合金元素之间产生相互作用，可以形成各种金属间化合物，如：Mo-Mn、Mo-Fe、Mo-Co 等系中的 σ 相，它们在低碳的高铬不锈钢、铬镍奥氏体不锈钢及耐热钢中出现，导致钢的脆化；在多元合金化的耐热钢中出现复杂六方点阵的 AB₂ 拉威斯相 MoFe₂，可以强化奥氏体耐热钢、12%Cr 型马氏体耐热钢、Cr-Mo-Co 系马氏体沉淀硬化不锈钢；在多元合金化的耐热钢和耐热合金中，钼可以置换 AB₃ 有序相 Ni₃Al 中的铝形成 Ni₃Mo。因为钼是各种化合物的中等程度形成元素，所以添加在不同合金钢中的钼可以形成所需要的化合物，起到弥散强化作用。

固溶钼可以影响铁-碳相图，改变钢的临界点位置，包括温度和含碳量。钼使 A₃ 点温度升高，A₄ 点温度降低，缩小相区。钼对加热过程中奥氏体形成、过冷奥氏体转变、回火时马氏体分解等钢的组织形成过程均有影响。钼强烈推迟珠光体相变，对贝氏体相变推迟较少，同时提高珠光体最大相变速度的温度，降低贝氏体最大相变速度的温度，明显地出现珠光体和贝氏体转变两条 C 曲线。因此，钼是贝氏体钢中最重要的合金元素。

在淬火马氏体回火过程中，当回火温度高于 500℃ 时，钼以方面向渗碳体中富集，同时也析出钼的特殊碳化物，伴随有渗碳体的溶解。在含钼 4-6% 的钢中，特殊碳化物的析出顺序为：Fe₃C → M₂C → M₆C。在低钼钢中，渗碳体和特殊碳化物并存。钢中特殊碳化物析出使得硬度和强度升高，产生二次硬化。二次硬化现象在许多合金钢中得到应用。

3、钼在钢中的应用

由于上述钼在钢中的作用特性，钼可以作为钢中的重要合金化元素，提高钢的强度和韧性（特别是高温性能）；提高钢在酸碱溶液和海洋环境中的耐腐蚀性；提高钢的硬度和耐磨性；改善钢件的淬透性和淬硬性；净化晶界改善耐延迟断裂

性能。钼与铬、镍、锰、硅、钨、钒、钴、铌、钛元素添加等可制造出不同类型的合结钢、不锈钢、工模具钢和耐热钢等合金钢。

3.1 合金结构钢

合金结构钢是合金钢中生产和应用量大面广的钢类，在各工业领域尤广泛应用。在合金结构钢中，钼的主要作用是：（1）提高钢的淬透性，使较大截面的钢材可以淬透和增加淬透层的深度；（2）在含有导致回火脆性元素，如 Mn、Cr 等的钢中，能防止或减低钢的回火脆性倾向；（3）提高钢的抗回火性或回火稳定性，使钢可以在较高的温度回火，从而更有效地消除或降低钢中的残余应力，提高钢的使用寿命；（4）在渗碳结构钢中，钼还可以在渗碳层中形成反常组织，减低碳化物在晶界形成连续的网状的倾向；（5）在渗氮钢中，为了避免渗氮过程中产生回火脆性，钼是起重要作用的合金元素，如常用氮化钢 38CrMoAl 在氮化温度长期保温并缓冷却没有回火脆性，并有良好的耐热性（可达 500℃）与较好的耐磨蚀性。

在国家标准 GB/T 3077-1999 中的 77 个合金结构钢钢号中有 23 个含钼合金结构钢，按照合金系有 CrMo、CrMoV、CrMoAl、SiMnMoV、MnMoB、CrMnMo、CrNiMo、CrMnNiMo、CrNiMoV 等 9 类含钼钢，根据钢类不同，钢中钼含量各不相同，合金结构钢的钼含量在 0.15% 到 1.10% 范围内。

国家标准中的铬钼钢有 12CrMo、15CrMo、20CrMo、30CrMo、35CrMo、42CrMo 等 6 个钢种，该类钢的钼含量在 0.15-0.55% 之间，具有较高强度和较好热稳定性，良好的抗应力腐蚀性能。一般用于锅炉汽管，受力较大或较大截面的零件（如轴类、螺栓、齿轮等）。35CrMo 钢和 42CrMo 钢具有高的强度、韧性和淬透性，淬火变形小，在高温下有高的蠕变强度和持久强度，可在 500℃ 下长期工作，用于制造高负荷下工作的重要结构件。42CrMo 钢是生产和应用较多的钢种。

铬锰钼钢常用的钢种有 20CrMnMo 和 40CrMnMo 钢，该类钢一般钼含量在 0.20-0.30%。渗碳钢 20CrMnMo 具有良好的切削性能和焊接性能，无回火脆性，可代替含镍较高的渗碳钢，用于要求高表面强度与耐磨的重要渗碳零件。40CrMnMo 钢具有良好的淬透性和高的回火稳定性，直径小于 100mm 的零件在 850℃ 左右淬火能完全淬透，并在 550-600℃ 回火后，具有高的力学性能，主要用于制轴类和齿轮产品。

铬钼钒常用的有 12CrMoV、35CrMoV、25Cr2Mo1VA 等 5 个钢种，该类钢一般钼含量在 0.15-0.35% 之间，但 25Cr2Mo1VA 钢的钼含量高达 1%。铬钼钢中加入少量的钒可细化晶粒，提高强度，特别是屈服比，可抑制钢在高温下长期使用时钼在碳化物中的扩散，从而提高钢的组织稳定性和热强性。该类钢在正火和回火后使用，焊接性能良好，主要用于轮汽机、鼓风机等机器上的结构件。

3.2 不锈钢

不锈钢是钼的重要应用领域。钼在奥氏体不锈钢、马氏体不锈钢、铁素体不锈钢、双相不锈钢及耐蚀合金中均有应用。近年来，我国不锈钢的产量和消费量

钼在钢中的应用国际研讨会 2010年6月27—28日 北京友谊宾馆

逐年持续增长。我国2009年生产不锈钢530万吨，消费595万吨，占世界不锈钢产量的1/4。不锈钢的生产消耗了大量的钼。钼在不锈钢中的主要作用有：（1）改善钢的耐蚀性能，尤其是耐点蚀性能；（2）提高马氏体不锈钢的强度及二次硬化效应；（3）改善钢的低温力学性能。

钼和铬都是形成和稳定铁素体并扩大铁素体相区的元素，钼作为奥氏体不锈钢中的重要合金元素加入到钢中，使其使用范围进一步扩大，主要作用是提高钢在还原性介质（如H₂SO₄、H₃PO₄以及一些有机酸和尿素环境）的耐蚀性，并提高钢的耐点腐蚀及缝隙腐蚀等性能。常用的含钼奥氏体不锈钢有1Cr18Ni12Mo2Ti、0Cr18Ni12Mo2Ti、00Cr17Ni4Mo2、0Cr17Ni12Mo2N、00Cr18Ni14Mo2Cu2、00Cr18Ni18Mo5N、00Cr17N17Mo7Cu2钢等，在该类钢主要用于具有较强腐蚀性的环境中，钼含量一般在2-7%的范围内变动。

在马氏体铬不锈钢中，钼除了改善钢的耐蚀性外，主要提高钢的强度和硬度及增加二次硬化效应。尤其是在低温淬火的情况下，这种效应在不锈钢刀具中得到广泛的应用。在马氏体铬镍不锈钢中，钼的加入是增加回火稳定性和强化二次硬化效应，同时不降低韧性。在该类钢中一般的钼含量在0.5-4%的范围内变动。在沉淀硬化不锈钢中，钼的主要作用是改善钢的耐蚀性、低温力学性能、高温强度和回火稳定性，含2%钼可使钢在不同的固溶条件下经冷处理均保持较高的硬度。含钼的马氏体不锈钢主要有1Cr13Mo、9Cr18Mo、00Cr13Ni5Mo、0Cr15Ni7Mo2Al、0Cr16Ni6MoCuAl等。

钼作为强烈形成铁素体并缩小γ区的元素，在(α+γ)双相不锈钢中，有利于α相的形成。除氧化性介质外，Mo对(α+γ)双相不锈钢耐还原介质腐蚀、耐点蚀、耐缝隙腐蚀的作用也十分突出，因此(α+γ)双相不锈钢中均含有2-3%的钼。常用的钢种有1Cr18Mn10Ni5Mo3N、0Cr17Mn14Mo2N、00Cr18Ni15Mo3Si2、00Cr22Ni5Mo3N等。

3.3 模具钢

在合金工模具钢中，钼是主要的合金元素，其主要作用有：（1）形成碳化物在大截面材中提高硬度和强度，增加钢的耐磨性；（2）在淬火硬化过程中，减少淬火弯曲变形；（3）提高钢的强度和韧性；（4）在热锻模具钢中添加钼元素提高淬透性，还能提高回火稳定性。

锻压模块用低合金热作模具钢为中碳低合金钢，常用的有5CrNiMo、5CrMnMo、5CrNiMoV、5Cr2NiMoV等4个钢种，含碳量一般在0.4-0.6%左右，主要合金元素为Mn、Cr、Ni、Mo等，钼含量一般在0.15-0.55%（但5Cr2NiMoV的含1%钼）。由于各种元素的适当的配比，过冷奥氏体稳定，可以获得良好的淬透性和力学性能。钼可以有效地改善钢的热强性并可抑制钢的回火脆性的产生。Mo和V形成的碳化物，对钢的强度和耐磨性也有改善作用。该类钢主要用于一般小型的锻压用模块。为了适应大型模块的需要，近些年来发展了合金含量更高的模块用钢，如：40CrNiMoV4、30Cr2NiMoV、2Cr3Mo2NiVS等钢。

中合金铬系热作模具钢是中碳中合金钢，常用的有4Cr5MoSiV、4Cr5MoSiV1、4Cr5MoWVSi，5Cr5MoWSiV等5个钢种，代表性的钢种为4Cr5MoSiV1（我国年用量在5万吨左右），一般含有5%Cr，1%Mo和一定含量的钒，过冷奥氏体稳定，具有很高的淬透性。用这类钢制造的大型模具在空淬后可以得到较高的硬度。淬火后经2-3次回火具有二次硬化现象、较好的耐热性、抗热疲劳性能和耐蚀性能，广泛用于铝合金压铸、精密锻造模具、热锻压冲头、热挤压模具、热剪切模具、热轧辊以及各种在冲击和急冷条件下工作的热作模具。

钨钼系热作模具钢是历史上较早制造模具的热作模具钢，二次大战期间，钨资源紧张，发展了一系列以钼代钨的钼系和钨钼系的热作模具钢。常用的有4Cr3Mo3VSi、3Cr3Mo3W2V、5Cr4W5Mo2V、5Cr4Mo2W2SiV、5Cr4Mo3SiMnVAl等6个钢种。该类钢一般含钼3%左右，钨含8-18%，此外还加入一些钒和钴等元素。由于含有较高的W、Mo、V等强碳化物形成元素，当在500-550℃左右温度进行回火时，由于大量合金碳化物的析出，具有强烈的二次硬化现象，能得到较高的回火硬度，其硬度值可与淬火硬度相当。因此，与铬系模具钢相比，具有更高的高温强度、高温硬度和抗回火稳定性等。适用于型腔工作温度超过600℃、承受静载荷较高、冲击载荷较低的热作模具，如机械锻压机模具和热挤压模具，特别是制造加工变形抗力较大的材料，如不锈钢、高温合金、耐热钢等。

高强高韧冷作模具钢一般含有较高的碳，含12%Cr，钼含量在1%左右，属莱氏体钢，通用性较强，代表性的钢种是Cr12Mo1V1（ASTM标准D2），由于其间存在大量的碳化物而具有高的耐磨性，并且具有变形小的特性，广泛应用于冲裁和冷成形的模具和冲头，包括：下料模、冲头、压印模、拉丝模等冷成形模具。

空淬微变形冷作模具钢一般为高碳中铬钢，钼含量一般在1-3%左右，常用的有Cr5Mo1V、Cr4W2MoV等5个钢种，该类钢具有较好的空冷淬硬性和淬透深度，并且具有良好的形稳特性和良好的综合性能，广泛应用于下料模、冲头、压应模、拉丝模等冷成形模具。

基体钢一般碳含量为0.55-0.70%，铬含量在4%左右，钼含量一般在2-5%左右，添加W、V、Nb、Ti等合金元素。代表性的钢种有6W6Mo5Cr4V和6Cr4W3Mo2VNb等钢，其化学成分相当于高速钢淬火后的基体组织成分，因而基体钢中共晶碳化物数量少且细小均匀，韧性相对提高。主要用于冷挤压模、冷镦模、成形模、切边模、冷冲模、冲头等。

在塑料模具钢中，钼主要应用在预硬型的塑料模具钢，其代表性的钢种有3Cr2Mo（ASTM标准P20），3Cr2NiMnMo钢，钼含量一般在0.30-0.50%，该类钢一般在钢铁厂实现硬化处理，硬度在28-34HRC左右，具有良好的切削性能和抛光性能。预硬型塑料模具钢广泛应用于塑料、家电、橡胶等行业。

3.4 高速钢

我国高速钢的产量位居世界首位，钨与钼是高速钢中的最重要的合金元素，高速钢的生产消耗了大量的钼。钼在其中的主要作用是：（1）形成一定数量的

难以溶解的一次碳化物，使钢可在近熔点的高温淬火，并且提高钢的耐磨性；（2）形成足够量的二次碳化物，通过高温固溶淬火获得高 Mo（W）的马氏体，回火时 M₂C 及 MC 的析出是产生二次硬化和红硬性的主要因素；（3）提高高速钢的强韧性；（4）由于钼的加入，改善了纯含钨高速钢中的一次碳化物的组织，从而提高钢的热塑性。

通用性高速钢是高速钢中的基本钢种，亦是高速钢刀具所采用品种、规格、数量最多的牌号，约占高速钢总用量的 80%以上。主要的有 M2、T1、W9、M7、M10 等钢种，除 T1（W18Cr4V 钢，现用量已很少，逐渐被 M2 替代），其余均系 W-Mo 系高速钢，一般钼含量在 3-9% 范围。用量最大的 M2 钢钼含量在 6% 左右。适用于一般钢铁材料 25-40m/min 的切削速度，刀尖温度 550-600℃ 时，仍可保持 55-60HRC 的硬度。用于制造车刀、铣刀、滚刀、刨刀、拉刀、钻头等，也用于制造要求耐磨性较高的冷、热作模具、轧辊和高温轴承等。

超硬型高速钢的碳含量在 1.10% 左右，钼含量一般在 3.25-10% 左右，并含有一定量的 W、V、Co（5-13%）等合金元素，代表钢种有 M41 和 M42。该类钢经高温淬火，2-3 次回火后硬度高达 HRC68-69，可以作为普通车、铣、钻削刀具。工件为较难切削的中硬调质钢和一般的奥氏体不锈钢时，M42 钢刀具的切削寿命比 M2 高 2 倍。

低合金高速钢是钨当量不超过 12% 的高速钢，可节约贵重合金元素，降低钢的成本。代表钢种有 M50、D950（瑞典）、W4Mo3Cr4VSi、W3Mo2Cr4VSi 等。该类钢一般钼含量在 2-5%，还含有 Cr、W、V、Si 等合金元素。通过化学成分优化，来提高高速钢的性能。近年来，我国低合金高速钢发展迅速，主要轧制钻头、机用锯条、木工刨刀、部分用于立铣刀、丝锥的等，我国年产近万吨低合金高速钢，主要制作麻花钻等工具制品出口国外。

3.5 耐热钢

人们很早就知道，钼可以使钢的高温强度提高，1909 年 Robin 指出，加入 0.5-2%Mo 可以提高钢的高温硬度^[3]。在铁素体-珠光体耐热钢、马氏体耐热钢、奥氏体耐热钢中，固溶的钼起强化基体作用，以化合物形式存在的钼起到弥散强化作用。在铁素体-珠光体耐热钢中钼可能形成稳定性较差的 M₂C 和 M₆C 型碳化物，减少了钼在基体 α 相中的含量，减弱了基体中钼的固溶强化作用。固溶钼是提高 α 相高温强度最有效的元素。典型的铁素体-珠光体耐热钢 12Cr1MoV、2.25Cr1Mo、15CrMo、12Cr2MoWVSiTb 等中均含有钼。

Cr12 型马氏体耐热钢中的主要强化相是 MC 型、M₂₃C₆ 型和 M₆C 型碳化物。钢中的钼和钨由于存在钒和铌而部分形成 M₂₃C₆ 和 M₆C，大部分溶于基体起固溶强化作用。而钼和钨含量比例将影响钢的蠕变强度和韧性。研究表明，添加钼可以提高蠕变断裂强度^[4]。典型的马氏体耐热钢有 2Cr12MoV、1Cr10Mo2VNb、1Cr10Mo2VNb、1Cr9W2MoVNbNB 等。

对于 Cr18Ni9 型奥氏体耐热钢，添加钼和钨主要起到固溶强化作用，一般添加 2-3% 钼可以提高 650℃ 持久强度，如 1Cr18Ni12Mo2Ti。在碳化物沉淀强化奥

钼在钢中的应用国际研讨会
2010年6月27—28日 北京友谊宾馆

氏体耐热钢 GH36 和金属间化合物沉淀强化奥氏体耐热钢 GH132 (A-286) 中，钼主要溶于基体，起固溶强化作用，提高钢的持久强度，改善缺口敏感性。

钼作为固溶强化元素大量（约 90%以上的品种）应用于高温合金中，如 GH4169（镍基合金，钼含量在 3.25%）、GH4141（钼含量在 10%）、GH4049（钼含量在 5%）等，高温合金广泛应用于航空发动机叶片、涡轮盘等和航天用火箭发动机。

4. 结语

由于钼在钢中的独特作用，使之成为钢中的重要合金元素，在合金结构钢、不锈钢、工模具钢和耐热钢等领域被广泛用途。我国具有钼资源的战略优势，但吨钢钼消费量落后于工业化国家水平。我们应该加强钼在合金钢领域的应用技术研究，提高钼在钢铁领域的应用技术水平，生产出高品质合金钢，满足我国装备制造业发展的需求。需要在对钼作用特性的理解基础上，开发出新型含钼高性能合金钢，特别是改善钢材的与时间、温度、环境相关的性能，促进我国钢铁产品的升级换代。

参考文献

1. K.Nakajima, K.Yokoyama, Y.Matsuno and T.Nagasaka, Substance flow analysis of molybdenum associated with iron and steel flow in Japanese economy, ISIJ International, 47(2007)3, 510-515.
2. 章守华和吴承建主编，钢铁材料学，冶金工业出版社，1992 年，北京
3. F.Robin, Rev.Met., 6(1909), 180.
4. 太田定雄，铁素体系耐热钢 – 向世界前沿不懈攀登的研究与开发，冶金工业出版社，北京，2003 年，157-158.

董瀚教授个人简历



董瀚，教授级高级工程师，钢铁研究总院副院长兼结构材料研究所所长，中国金属学会特殊钢分会秘书长。长期从事汽车用特殊钢、兵器用钢的研发工作，先后在非调质钢、长寿命弹簧钢、高强度螺栓钢等方面开展大量的深入的研究工作。作为首席科学家，负责承担 973 项目“高性能钢的组织调控理论与技术基础研究”。

淬火回火热处理合金结构钢：Mo 的有益作用

George Krauss

大学名誉教授，科罗拉多矿业大学，美国科罗拉多州果登市
冶金顾问，美国科罗拉多州埃维格林

引言

Mo 是合金结构钢中重要的合金元素。合金结构钢经热处理具有高的强韧性、良好的断裂抗力、高的抗疲劳能力和优良的耐磨损性能等综合性能，其典型的应用包括汽车部件、机械零件、模具及结构件，如齿轮、轴承、轴类、油井管、飞机起落架和紧固件等。合金结构钢的碳含量、合金含量和热处理参数影响其性能。合金结构钢热处理可得到不同的性能，下文描述 Mo 在其合金设计和热处理中的重要作用。

含 Mo 的合金结构钢

任何钢制零部件淬成马氏体组织都有可能具有最高的硬度和强度，但这种强度主要依赖于碳含量，如图 1^(1,2) 所示。如在淬透性部分所描述，钼的作用是促进马氏体形成。淬火马氏体韧性低，因此需要回火。如图 1 中阴影部分所示，淬火马氏体经低温回火可保持最高的强度。钼对高温回火组织和性能有巨大影响，这在下文将述及。

如图 1 所示三种不同碳含量范围的钢。中碳合金结构钢经热处理易于获得不同的强韧性匹配，因此其应用最广泛。高碳合金结构钢也可以进行热处理，但存在韧性偏低以及可能发生脆化问题，须倍加小心。低碳合金结构钢也大多经热处理后使用，典型的如渗碳钢是经渗碳来获得高碳渗层组织。此外，最近汽车用高强度低碳钢板经热成形后也淬成马氏体⁽³⁾。

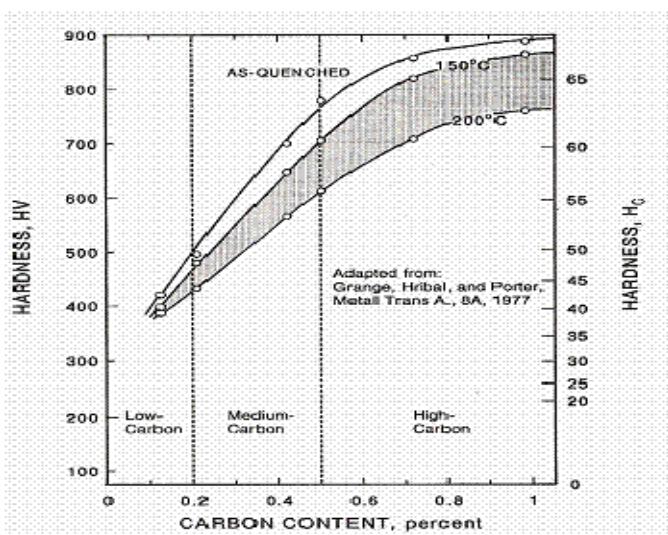


图 1 淬火+低温回火态钢的硬度与碳含量的关系，Krauss^(1, 2)

钼在钢中的应用国际研讨会
2010年6月27—28日 北京友谊宾馆

表 1 ASM (3) 规定的低合金碳钢中 Cr, Mo, 和 Ni 的含量

Numerals and digits(a)	Type of steel and/or nominal alloy content	Numerals and digits(a)	Type of steel and/or nominal alloy content
Carbon steels			
10xx	Plain carbon (Mn 1.00% max)	43xx	Ni 1.82; Cr 0.50 and 0.80; Mo 0.25
11xx	Resulfurized	43BVxx	Ni 1.82; Cr 0.50; Mo 0.12 and 0.25; V 0.03 min
12xx	Resulfurized and rephosphorized	47xx	Ni 1.05; Cr 0.45; Mo 0.20 and 0.35
15xx	Plain carbon (max Mn range—1.00 to 1.65%)	81xx	Ni 0.30; Cr 0.40; Mo 0.12
Manganese steels			
13xx	Mn 1.75	86xx	Ni 0.55; Cr 0.50; Mo 0.20
Nickel steels			
23xx	Ni 3.50	87xx	Ni 0.55; Cr 0.50; Mo 0.25
25xx	Ni 5.00	88xx	Ni 0.55; Cr 0.50; Mo 0.35
Nickel-chromium steels			
31xx	Ni 1.25; Cr 0.65 and 0.80	93xx	Ni 3.25; Cr 1.20; Mo 0.12
32xx	Ni 1.75; Cr 1.07	94xx	Ni 0.45; Cr 0.40; Mo 0.12
33xx	Ni 3.50; Cr 1.50 and 1.57	97xx	Ni 0.55; Cr 0.20; Mo 0.20
34xx	Ni 3.00; Cr 0.77	98xx	Ni 1.00; Cr 0.80; Mo 0.25
Molybdenum steels			
40xx	Mo 0.20 and 0.25	46xx	Ni 0.85 and 1.82; Mo 0.20 and 0.25
44xx	Mo 0.40 and 0.52	48xx	Ni 3.50; Mo 0.25
Chromium-molybdenum steels			
41xx	Cr 0.50, 0.80 and 0.95; Mo 0.12, 0.20, 0.25 and 0.30	50xx	Cr 0.27, 0.40, 0.50 and 0.65
		51xx	Cr 0.80, 0.87, 0.92, 0.95, 1.00 and 1.05
Chromium steels			

不锈钢和工具钢含有较高的合金元素，某些钢号中含有相当量的钼。但合金结构钢中只含有相对较低的 Cr、Mo 和 Ni 等置换合金元素。表 1 列出了多种合金结构钢⁽⁴⁾。钢号的前两位数字基于美国 SAE/AISI 体系，许多其它国家也有基于本国牌号体系的等同或相似的钢号⁽⁵⁾。表 1 表明，Mo 在许多合金结构钢的加入量并不多，其含量根据 Mo 与其它元素结合以提高钢的淬透性和性能程度来决定。钢号中 xx 数字指碳含量，表明同一合金体系可应用于不同碳含量的钢种。最常用的一种合金结构钢是 SAE/AISI 4140 钢，含有 0.38 ~0.43%C, 0.80~1.10% Cr 和 0.15~0.25%Mo.

如上所述，许多低碳钢需进行渗碳处理。这类钢要求具有良好的淬透性以使心部淬透获得高硬度组织。表 2 比较了根据淬透性不同分组的试验渗碳钢 (EX) 和 SAE/AISI 标准级别钢，同组中淬透性相当。结果表明，稍微增加 Mo 含量能大幅度降低 Ni 的含量，使淬透性仍保持相同。

表 2 不同渗碳钢的成分、晶粒尺寸和淬透性⁽⁶⁾

	Group I		Group II		Group III			Group IV	
	EX24	SAE 8620	EX29	SAE 4320	20NiMoCr6	SAE 4817	SAE 4820	EX32	
Composition, wt%									
Carbon	0.20	0.20	0.20	0.21	0.22	0.17	0.19	0.19	0.17
Manganese	0.88	0.89	0.87	0.58	0.58	0.54	0.60	0.82	0.87
Silicon	0.34	0.34	0.34	0.33	0.54	0.33	0.28	0.27	0.28
Phosphorus	0.015(a)	0.015(a)	0.015(a)	0.015(a)	0.021	0.015(a)	0.016	0.017	0.015(a)
Silicon	0.02(a)	0.02(a)	0.02(a)	0.02(a)	0.027	0.02(a)	0.02	0.02	0.02(a)
Chromium	0.51	0.47	0.48	0.52	0.64	NA(b)	NA(b)	0.53	0.49
Molybdenum	0.26	0.21	0.34	0.26	0.31	0.27	0.27	0.52	0.74
Nickel	NA(b)	0.53	0.54	1.76	1.56	3.56	3.48	0.80	1.84
Aluminum	0.08(a)	0.08(a)	0.08(a)	0.08(a)	0.043	0.08(a)	0.075	0.082	0.08(a)
ASTM grain size	9½	9½	9½	9½	7½	9½	9½	9	9½
D₁ hardenability:									
Inches	1.6	1.7	2.0	1.9	3.0	2.5	2.7	3.3	4.7
Millimeters	41	43	51	48	76	63	69	84	120

(a) Amount added. (b) NA, none added. Source: Ref 21.23

淬火工艺

图2给出了生产淬火钢件所要求的工艺流程示意图。热轧态棒型材在高温下锻成复杂的形状，再经正火均匀细化组织，随后进行淬火处理或球化处理进行切削。一些产品不需要锻造，而进行球化处理以提高成形加工塑性，如紧固件。淬火回火热处理工艺分三步：奥氏体化、淬火和回火。奥氏体化工序是将低温形成的铁素体和渗碳体组织转变为奥氏体组织，奥氏体经冷却可形成马氏体。为了防止奥氏体晶粒粗化，奥氏体化温度不宜太高。淬火或快冷工序是为了抑制非马氏体的低强度组织的形成，在此工序中Mo的作用很大，下文将述及。最后的回火工序是调整组织以得到理想的强韧性匹配。

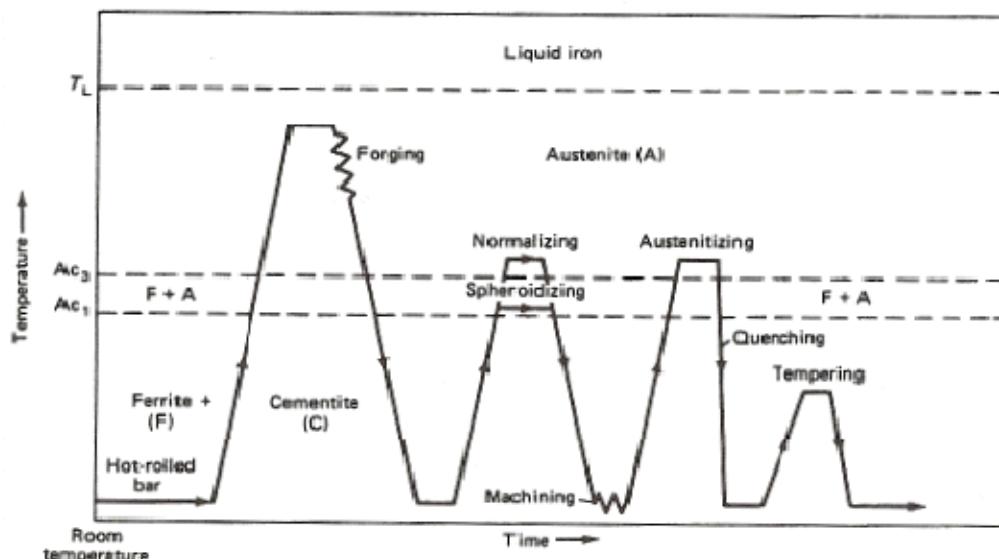


图2 生产淬火回火钢零件的工艺示意图⁽¹⁾

淬透性

淬透性表征钢获得马氏体而被硬化的能力，其与钢的化学成分和组织，工件的形状尺寸及淬火条件相关^(1, 7, 8)。图3所示的早期研究表明，Mo对淬透性具有强烈的影响，在油淬条件下含Mo钢棒材心部硬度明显高于相同直径不含Mo钢棒。两种钢的C含量均为0.45%，Cr钢含有1.0%的Cr，而Cr-Mo钢含有0.94%的Cr和0.17%的Mo。

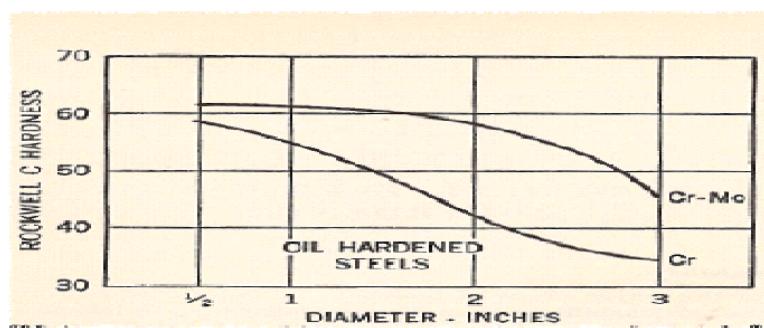


图3 Mo对0.45%钢的硬度分布的影响⁽⁹⁾

考虑淬火过程中的诸多因素，淬透性的正式定义是：在一定冷却条件下，钢棒一定深度处奥氏体部分或完全转变成马氏体的能力。因为淬透深度与淬火条件密切相关，为了比较恒定淬火条件下不同成分钢的淬透性，Grossman 和 Bain 建立了理想临界直径 DI 的概念，是指钢棒在完全理想淬火条件下，其心部能形成 50% 马氏体时的钢棒尺寸⁽¹⁰⁾。钢的理想直径只是碳含量、奥氏体晶粒尺寸和合金含量三者的函数。由碳含量和奥氏体晶粒尺寸得到基本的理想直径，然后乘以与钢中不同合金元素含量相关的影响因子。

图 4 给出许多早期研究确定的与 Mo 有关的淬透性影响因子。Doane 对 Mo 的淬透性影响因子进行了回顾和讨论⁽¹¹⁾。图 5 比较了碳钢中常见的提高淬透性元素的影响因子，与其它合金元素相比，相对较少的数量 Mo 即表现强烈的影响作用⁽¹⁰⁾。

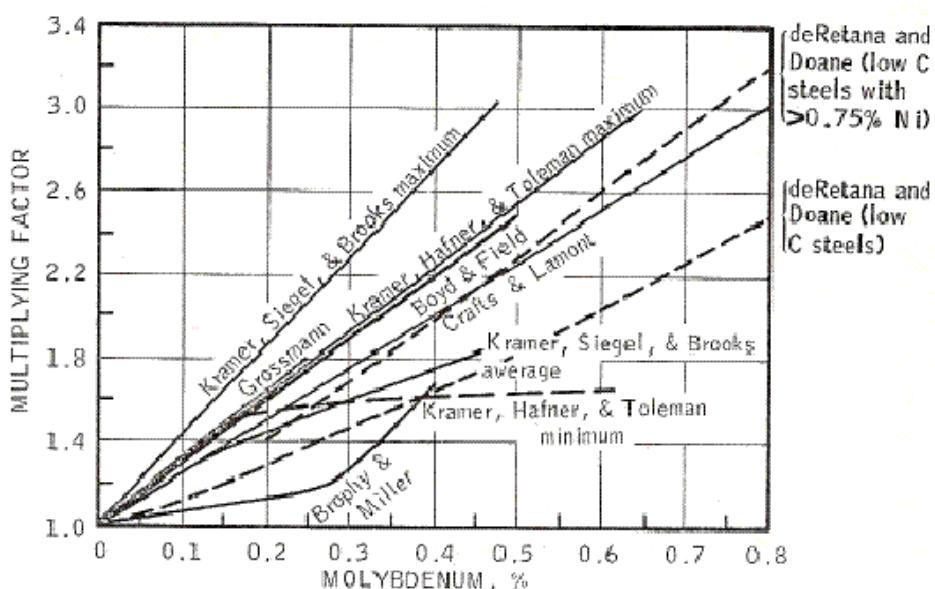


图 4 Mo 含量与淬透性影响因子，Doane⁽¹¹⁾

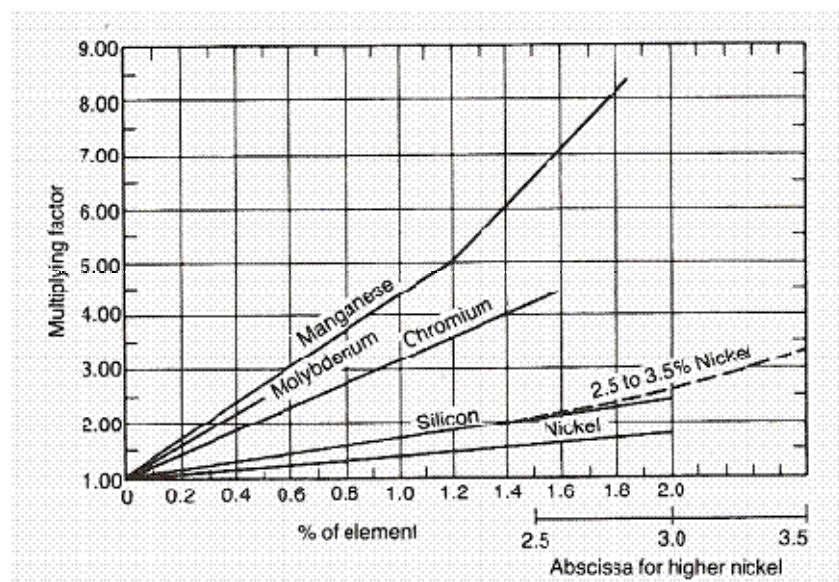


图 5 合金钢中常见的合金元素的含量对淬透性因子的影响，Grossman 和 Bain⁽¹⁰⁾

虽然中碳合金结构钢的淬透性主要取决于其碳含量、奥氏体晶粒尺寸和合金元素含量，但未溶碳化物也有重要的作用，对高碳钢而言更是如此。如果奥氏体化温度太低，部分碳化物未溶，奥氏体中的碳含量和合金含量将比化学分析的含量要低，因此淬透性低于预定值。Jatczak 说明了奥氏体化的影响（图 6），同时也表明 Mo 对提高高碳钢的淬透性的作用十分明显⁽¹²⁾。虽然高温奥氏体化可以提高淬透性，但高碳奥氏体淬火态组织容易开裂，其对高碳钢并不适宜。

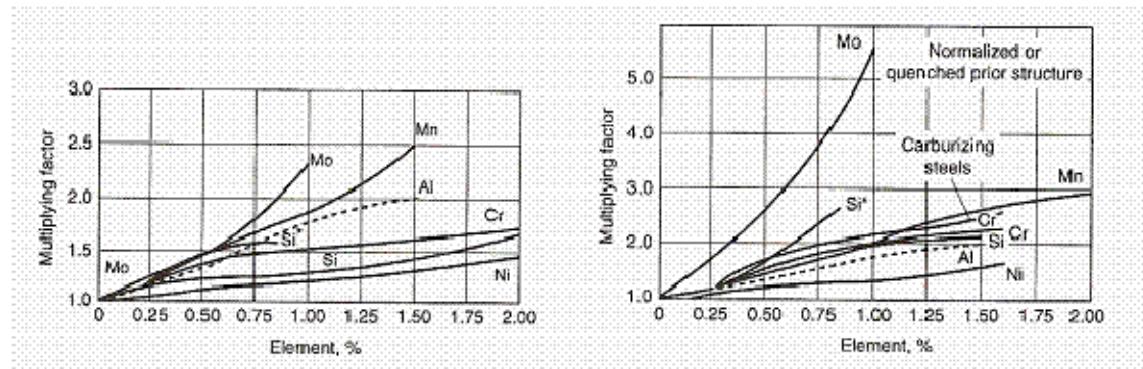


图 6 高碳钢中不同合金元素的淬透性因子，奥氏体化温度分别为 830℃（左）和 927℃（右），Grossman 和 Bain⁽¹⁰⁾

Mo 提高淬透性的机理

淬透性是指奥氏体转变成马氏体的能力，在淬火过程中须抑制扩散控制长大的组织的形成，因为这种组织的硬度低于马氏体。Mo 元素容易向铁素体和碳化物中富集，因而需要 Mo 的扩散才能形成这些相。Mo 在奥氏体中的扩散系数不高，因此在冷却中加 Mo 推迟铁素体和铁素体/碳化物组织的形成，如珠光体和贝氏体。图 7 和图 8 给出了含 Mo 和不含 Mo 的中碳钢的连续冷却转变曲线，加 Mo 钢扩散控制相变的转变(图 8)比未加 Mo(图 7)钢的要慢得多，因而前者具有更高的淬透性。

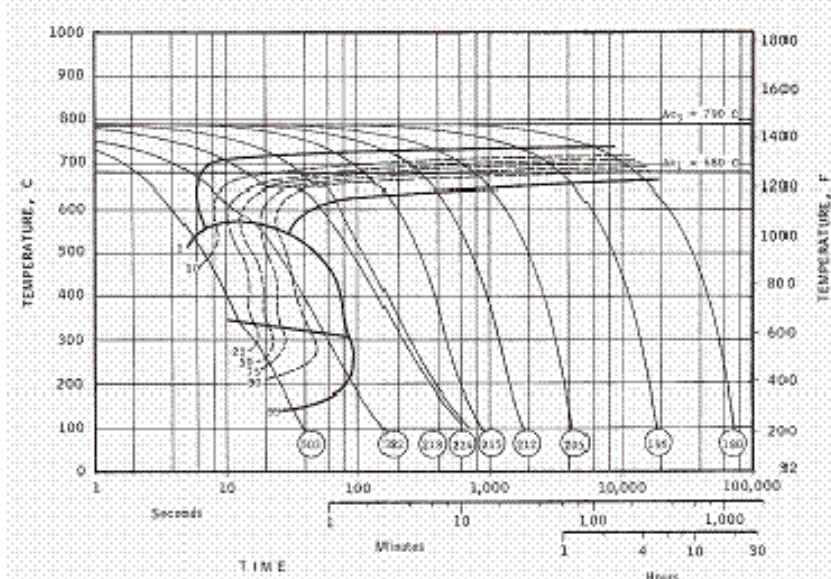


图 7 0.37C-0.37Si-0.85Mn-0.74Cr 钢的连续冷却转变曲线，Cias⁽¹³⁾

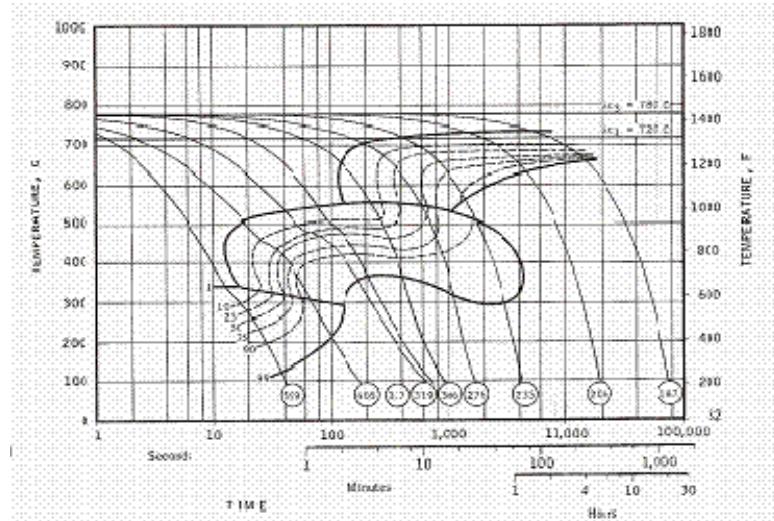


图 8 0.37C%-0.39Si%-0.85Mn%-0.73Cr%-0.26Mo%钢的连续冷却转变曲线，Cias⁽¹³⁾

Mo 对回火的影响

几乎所有的淬火马氏体钢需要进行回火处理，如图 2 所示。淬火马氏体的韧性低和断裂抗力差，回火能降低残余应力并促进形成高韧性和塑性的组织。低于下临界温度 Ac_1 的任一温度 均可作为回火温度，但回火温度越高，硬度和强度越低。图 9 给出了 4340 钢经不同温度回火后的工程应力应变曲线的变化。

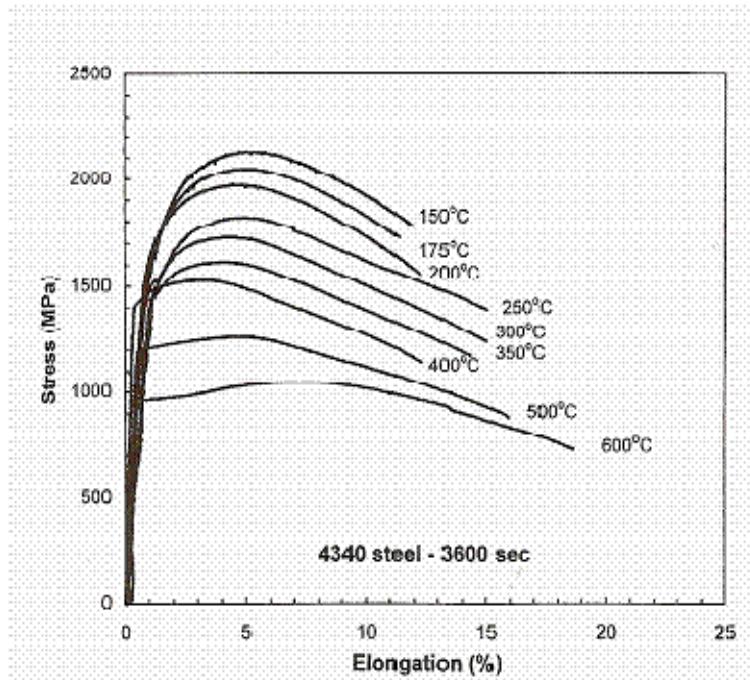


图 9 淬火成马氏体的 4340 钢经不同温度回火后的工程应力应变曲线 Young-Kook Lee⁽¹⁾

大多数合金结构钢的回火在两个温度区间进行：一是图 1 所示的介于 150~200°C 的区间，另一个是 500°C 附近的区间。在前一温度区间回火可保持很高强韧性，而在 500°C 和 600°C 附近回火可得到适中的强度、高塑性及良好的韧

性和断裂抗力。在以上两个温度区间之间回火会使韧性下降，即出现回火马氏体脆性，其严重程度依钢的碳含量和残余元素含量的变化而变化^[1]。

在150~200℃的温度区间进行回火，可在马氏体晶格内形成细小弥散的纳米级 η 碳化物或 ϵ 碳化物，同时保留马氏体转变而形成的高密度位错⁽¹⁾。此时，碳化物析出仅需要碳原子的扩散，因此Mo对低温回火中形成的亚结构的影响很小。因此，Mo对低温回火中碳钢的主要作用是提高淬透性，使大尺寸工件在中等冷却速度下即可获得马氏体组织。

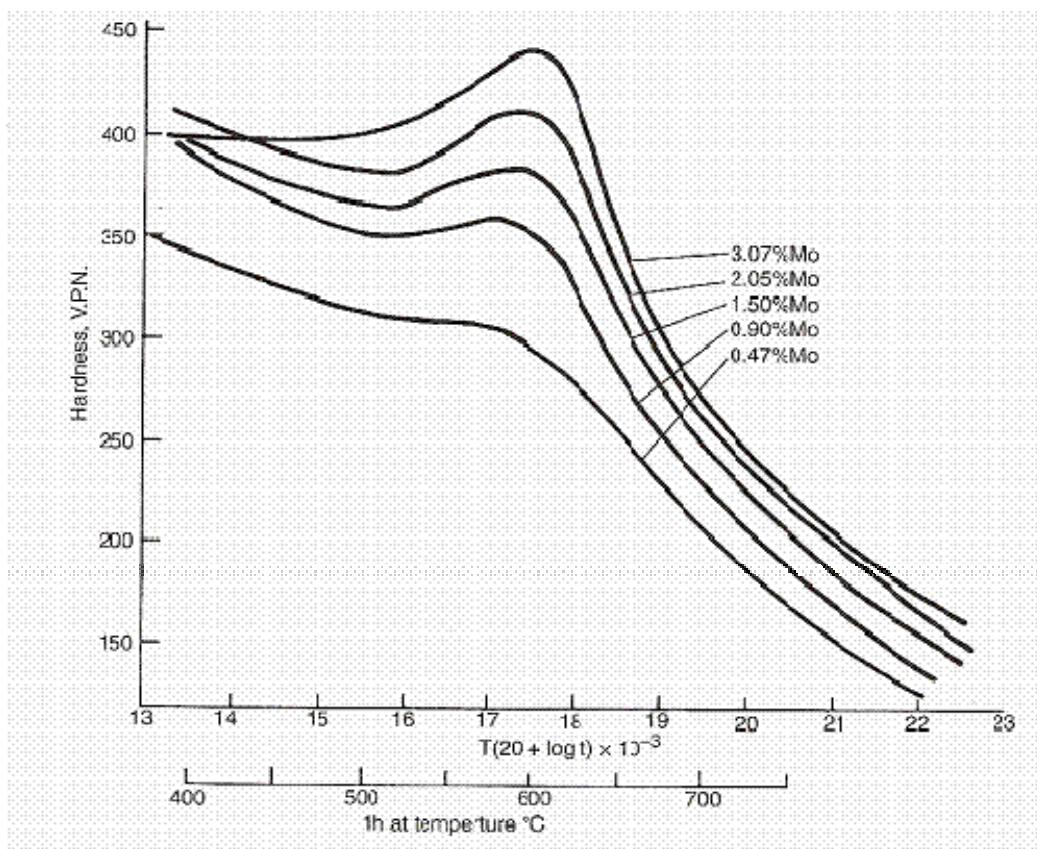


图 10 Mo 含量对高温温度回火硬度变化的影响, Rollason⁽¹⁴⁾

Mo 对钢的高温回火的组织和性能具有强烈的影响。图 10 给出了不同 Mo 含量对碳钢高温回火后硬度变化的影响⁽¹⁴⁾。如图 10 所示，高 Mo 钢的硬度确实增加了，这种现象称为二次硬化效应。二次硬化效应是工具钢和含 Mo 钢中的一种重要的强化机制，其源于高温回火中析出的细小 Mo₂C 和 Mo₆C 粒子⁽¹⁵⁾。

Mo 含量为中等水平的钢（以图 10 中含 0.47%Mo 钢的曲线为例），较之不含 Mo 的钢，Mo 具有减缓回火软化作用。图 11 给出了在 540℃回火过程中，不同合金元素延缓硬度降低的影响。参数 ΔH 代表在 540℃回火过程中，不同元素相对于普碳钢所贡献的硬度增加值。由此可见，与 Mn、Cr、Ni 等其它常用合金元素相比，Mo 是能使淬火高温回火马氏体钢的硬度和强度得到保持的最有效的合金元素。

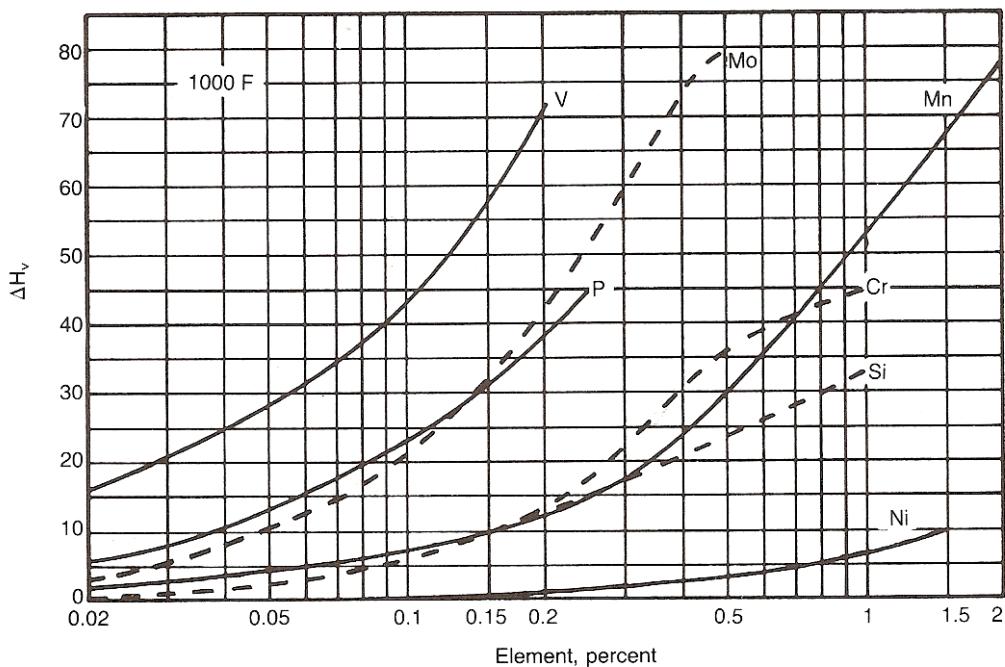


图 11 经 540℃ 高温回火，合金元素对钢的抗软化（相对普碳钢）的影响，Grange et al⁽¹⁶⁾

如前所述，虽然低于下临界温度（奥氏体形成温度）的任意温度均可作为淬火态钢的回火温度，但有两个广泛使用的回火温度区间。要求获得最高的强度、高疲劳抗力、高硬度和优良的断裂抗力，可采用 150~200℃ 的低温区间回火。为了降低淬裂和淬脆的敏感性，完全淬透调质钢的碳含量应低于 0.5% (1)。要求得到残余的压力的渗碳钢以及采用双相区奥氏体化的高碳钢，也多以低温回火态而应用于轴承、轴类和齿轮等零件。

钢淬成马氏体经高温回火得到的组织，不但保持高强度而且具有优良的韧性。硫化氢环境中用于开采油气的管线产品是突出的应用例子，其要求调质处理得到高温回火组织较为有利。这些部件常采用 Cr-Mo 系钢（如 4130 钢）制造，研究表明含 Mo 含量水平为 0.9% 时具有良好的抵抗因酸性油气环境而导致氢脆失效^(17, 18)。

总结

本论文仅仅综述了为数不多的技术文献、信息和经验，它们清楚表明 Mo 对淬火回火钢的有利作用。重点说明了经热处理后能够得到良好的强韧性配合的合金结构钢。Mo 常与其它合金元素一起加入钢中，毫无疑问 Mo 显著提高钢的淬透性和回火稳定性，而优于无 Mo 的合金结构钢。

参考资料

1. G. Krauss: *STEELS: Processing, Structure, and Performance*, ASM International, 2005
2. G. Krauss: "Heat Treated Martensitic Steels: Microstructural Systems for Advanced Manufacture", *ISIJ International*, Vol 35, 1995, p 349-359

钼在钢中的应用国际研讨会
2010年6月27—28日 北京友谊宾馆

3. M. Säglitz, D. K. Matlock, and G. Krauss: "Tempering and Mechanical Properties of Low-Carbon Boron-Containing Martensitic Sheet Steels", *Proceedings, International Conference on New Developments in Advanced High-Strength Sheet Steels*, AIST, 2008, p 147-154
4. *Metals Handbook, Desk Edition*, American Society for Metals, 1985, p 4.6
5. *Worldwide Guide to Equivalent Irons and Steels, 4th Edition*, ASM International, 2000
6. D. E. Diesburg and G. T. Eldis: "Fracture Resistance of Various Carburized Steels", *Metallurgical Transactions A*, Vol 9A, 1978, p 1561-1570
7. C. A. Siebert, D. V. Doane, and D. H. Breen: *The Hardenability of Steels*, American Society for Metals, 1977
8. *Hardenability Concepts with Applications to Steel*, D. V. Doane and J.S Kirkaldy, Editors, The Metallurgical Society of AIME, 1978
9. R. S. Archer, J. Z. Briggs, C. M. Loeb, Jr.: *Molybdenum Steels Irons Alloys*, Climax Molybdenum Company, 1953
10. M. A. Grossmann and E. C. Bain: *Principles of Heat Treatment, 5th Edition*, American Society for Metals, 1964
11. D. V. Doane: "A Critical Review of Hardenability Predictions", in Reference 8
12. C. F. Jatczak: "Assessment of Hardenability in High Carbon Steels", *Metallurgical Transactions*, Vol 4, 1973, p 2267-2277
13. W. W. Cias: *Phase Transformation Kinetics and Hardenability of Medium-Carbon Steels*, Climax Molybdenum Company, p 40 and 41
14. E. C. Rollason: *Fundamental Aspects of Molybdenum on Transformation of Steel*, Climax Molybdenum Company, p 30
15. G. Roberts, G. Krauss, and R. Kennedy: *Tool Steels, Fifth Edition*, ASM International, 1998
16. R. A. Grange, C. R. Hribal, and L. F. Porter: "Hardness of Tempered Martensite in Carbon and Low-Alloy Steels", *Metallurgical Transactions A*, Vol 8A, 1977
17. D. L. Sponseller, R. Garber, and T. B. Cox: Design of H₂S -Resistant Steels for the Tubular Products Used in Oil and Gas Wells", in *Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels*, C. G. Interante and G. M. Pressouyre, Editors, ASM, 1982
18. P. J. Grobner, D. L. Sponseller, and D. E. Diesburg: "Effect of Molybdenum Content on the Sulfide Stress Cracking Resistance of AISI 4130 Type Steel with 0.035 pct Cb", *NACE*, 1979

George Krauss 教授个人简历



George Krauss 博士，现为 Colorado 矿业学院的荣誉教授，着重于显微组织钢铁系统的冶金咨询，著有多本著作，并拥有专业领域的丰富经验。

钼在不锈钢中的有益作用

杨志勇 郎宇平 刘振宝 陈海涛 梁剑雄
钢铁研究总院结构材料研究所

摘要:本文论述了钼在不锈钢中的有益作用。钼在奥氏体、铁素体不锈钢中的有益作用主要表现在促进耐腐蚀性能，钼含量越高，效果越明显。在高强马氏体不锈钢中除了提高耐蚀性能外，更重要的是提高其强度。在奥氏体不锈钢中，钼提高耐蚀性能显著，特别是和铬交互作用效果更明显。钼促进高性能的超级奥氏体不锈钢的发展，由于钼的存在，使得超级奥氏体不锈钢在耐蚀性能方面可以和镍基合金媲美。少量的钼即可显著改善消音器用铁素体不锈钢的耐蚀性能。含1%钼的444铁素体不锈钢其耐蚀性能优于SUS304不锈钢，含2%的444铁素体不锈钢其耐蚀性能和SUS316相当。含1%钼的445铁素体不锈钢其低温耐蚀性能优于SUS316L不锈钢，高温耐蚀性能和不锈钢相当；含2%的445铁素体不锈钢其耐蚀性能全面超过SUS316L不锈钢。钼增加高强马氏体不锈钢的回火稳定性和强化二次硬化效应，提高钢的强度及裂纹抗力。钼的强化机理主要是在高强不锈钢中生成细小弥散的 Fe_2Mo 型的Laves相。

关键词:钼，奥氏体不锈钢，铁素体不锈钢，高强马氏体不锈钢

前言

不锈钢按组织主要分为马氏体不锈钢、铁素体不锈钢、奥氏体不锈钢和双相不锈钢。钼作为主要的合金元素，在不锈钢中发挥重要作用。钼对不锈钢的影响主要表现在三方面：一是对不锈钢组织的影响；钼是重要的铁素体形成元素，在Schaeffler图的Cr当量公式中，钼的系数是铬的1.5倍^[1]。此作用在铁素体、双相不锈钢中保证相平衡有重要意义。此外，钼在奥氏体、铁素体和双相不锈钢中特别是高合金含量下容易产生 σ 中间相，从耐蚀性方面考虑需要极力避免。二是对不锈钢力学性能的影响；此作用主要体现在高强不锈钢中，钼促进强化相的生产，有利于强度的提高。三是对不锈钢耐蚀性能的影响；钼对不锈钢耐蚀性有非常重要的益处，可以说，钼在不锈钢中80%以上的作用跟耐蚀性相关。对所有的不锈钢，钼均有利于其耐点蚀、缝隙腐蚀等性能。在PREN公式中，钼的作用是铬的3.3倍^[2]。

由于钼在不锈钢中的作用因钢种不同而有所差别，因此在阐述时需区别对待。本文主要从奥氏体不锈钢、铁素体不锈钢以及高强度马氏体不锈钢方面对钼在其中的有益作用进行论述。

1、奥氏体不锈钢

奥氏体不锈钢是不锈钢最重要的一个分支，其使用量占不锈钢总量的 60% 以上。在奥氏体不锈钢合金设计中，钼主要是作为促进其耐蚀性能的元素加以考虑。含钼奥氏体不锈钢均表现出优异的耐蚀性能，特别是耐点蚀和缝隙腐蚀性能。因此，含钼奥氏体不锈钢大多用于腐蚀介质苛刻的环境中。图 1 所示为部分含钼奥氏体不锈钢的点蚀当量与临界点蚀温度之间的正比关系^[3]。在同样试验条件下，00Cr18Ni12Mo2（316L）的临界点蚀温度约为 15℃，00Cr18Ni18Mo5，00Cr20Ni25Mo4.5Cu（904L）约为 40℃，00Cr18Ni18Mo7，Sandvik254SMO 约为 65℃，00Cr18Ni18Mo7CuN 约为 67.5℃，00Cr25Ni25Mo4N 约为 70℃，00Cr25Ni25Mo4.5N 约为 87.5℃。钼显著促进奥氏体不锈钢耐点蚀能力。大量实验指出，钼的作用仅当钢中含有较高量的铬时才有效，钼主要是强化钢中铬的耐蚀作用。同时，钼形成钼酸盐后的缓蚀作用也已为实验所证实。

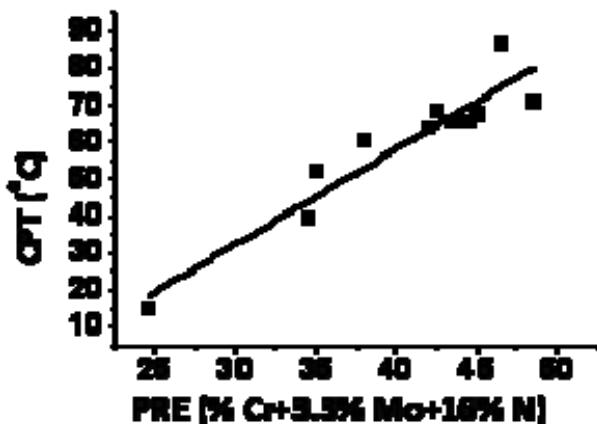


图 1 临界点蚀温度与点蚀当量的关系

钼在奥氏体不锈钢中的有益作用对奥氏体不锈钢的发展有重要促进作用，特别是超级奥氏体不锈钢。超级奥氏体不锈钢的概念是在本世纪 80 年代和超级铁素体不锈钢、超级双相不锈钢并行产生的，类似于为高合金化镍基合金而使用的镍基超合金概念^[4]。与常规奥氏体不锈钢比较而言，超级奥氏体不锈钢有更高的力学性能和耐腐蚀性能。典型的例子是所谓的 6Mo 不锈钢。纵观奥氏体不锈钢的发展，可以把超级奥氏体不锈钢的发展分为三个阶段。第一阶段是在二十世纪 30 年代，为解决在硫酸介质中的腐蚀问题，在法国开发了 Uranus B6 (20Cr-25Ni-4.5Mo-1.5Cu)，美国开发了 20 号合金 (20Cr-30Ni-2.5Mo-3.5Cu)。第二阶段是在本世纪 50 年代初期瑞典 Avesta Jernverk AB 生产的 6Mo 钢 (16Cr-30Ni-6Mo) 和美国 Allegheny 的 AL-6X (20Cr-25Ni-6Mo)。1976 年 Avesta 研制成功的 254SMO (20Cr-18Ni-6Mo-0.7Cu-0.2N) 为这一阶段的代表。此外，还有 AL-6XN (20Cr-24Ni-6Mo-0.22N) 和 Cronifer 1925hMo (20Cr-15Ni-4.5Mo-0.4N) 钢。其特点是 Mo 含量进一步提高，并且开始重视和利用氮的有利影响。第三阶段的超级奥氏体不锈钢的发展特点主要是氮合金化。为提高氮的溶解度，引入了合金元素 Mn，为加大合金元素间的协同作用，Cr、

钼在钢中的应用国际研讨会
2010年6月27—28日 北京友谊宾馆

Mo、N 的含量都有较大幅度的提高。典型牌号为瑞典 Avesta 的 654SMO (24Cr-22Ni-7Mo-3Mn-0.5Cu-0.5N)。表 1 列出了部分超级奥氏体不锈钢的牌号及主要成分。

表 1 部分超级奥氏体不锈钢牌号及主要成分

合金名称	Cr	Ni	Mo	Cu	N	其它	备注
20 合金	20	30	2.5	3.5	—	—	美国
UB6, 904L	20	25	4.5	1.5	—	—	法、美
Sanicro28	27	31	3.5	1	—	—	瑞典 Sandvik
AL-6X	20	25	6	—	—	—	Allegheny Ludlum
254SMO	20	18	6.1	0.7	0.2	—	瑞典 Avesta
AL-6XN	20.5	24	6.3	—	0.22	—	Allegheny Ludlum
1925hMo	20	25	4.5	—	0.4	—	VDM
934LN	20	15	4.5	—	0.4	10Mn	Avesta-Sheffild
1.4565	24	28	4.5	—	0.4	6Mn	
654SMO	24	22	7.3	0.5	0.5	3Mn	Avesta-Sheffild
B66	24	22	5.6	0.45	0.5	3Mn2W	法国 CLI

654SMO 钢的钼含量高达 7%，在许多苛刻的腐蚀介质下其耐蚀性能甚至超过镍基耐蚀合金。表 2 显示的数据证明，654SMO 钢在点蚀、缝隙腐蚀性能方面已超过镍基耐蚀合金 Hastelloy C-276^[5]。因此，在烟气脱硫、造纸等工业环境下，超级奥氏体不锈钢可以替代价格昂贵的镍基耐蚀合金。

表 2 不同腐蚀介质中 654SMO 与 C-276 的性能对比

钢号	沸腾 11%H ₂ SO ₄ +3%HCl+1%FeCl ₃ +1%CuCl ₂ 溶液中点腐蚀率 (mg/dm ² .d)	6%FeCl ₃ 溶液 70℃溶液中 缝隙腐蚀率 (g/m ² .h)
654SMO(0.46N)	13.392	0.0075
654SMO(0.40N)	15.048	0.0427
654SMO(0.35N)	17.952	0.2348
C—276	220.8	0.5602

2、铁素体不锈钢

作为经济型不锈钢的重要种类，铁素体不锈钢正被大力推广应用。钼由于其优异的耐蚀性能在铁素体不锈钢中被广泛使用，特别是在中高铬铁素体不锈钢中。另一方面，考虑到铁素体不锈钢的经济性，在进行品种设计时，需尽量控制钼在其中的含量。因此，在许多高等级铁素体不锈钢中，钼的含量均被控制在 2% 以内。但是就是这少量的钼，对铁素体不锈钢的性能有非常重要的影响。

汽车尾气排放系统的消音器用材，国外基本采用 409 铁素体不锈钢，但是国内同样采用 409 材料却发生了严重的腐蚀现象。这主要是由于国内采用高硫原油导致消音器的腐蚀环境更加恶劣造成的。为此，需开发耐蚀性比 409 优良，经济性和 409 相当的铁素体不锈钢。由于经济性和耐蚀性的共同需求，在此类材料设计中加不加钼以及加多少钼成为研究的课题之一。图 2 为含 0-1.2%Mo 的

Cr17-18%铁素体不锈钢的点蚀电位扫描曲线,图3为点蚀电位与Mo含量的关系。随着Mo含量的增加,点蚀电位上升。不含Mo的00Cr17TiNb铁素体不锈钢的点蚀电位为214/216mV,含Mo1.14%的00Cr17Mo1.2Ti的点蚀电位为281/326mV。每增加1%的Mo,点蚀电位增加约99mV。^[6]

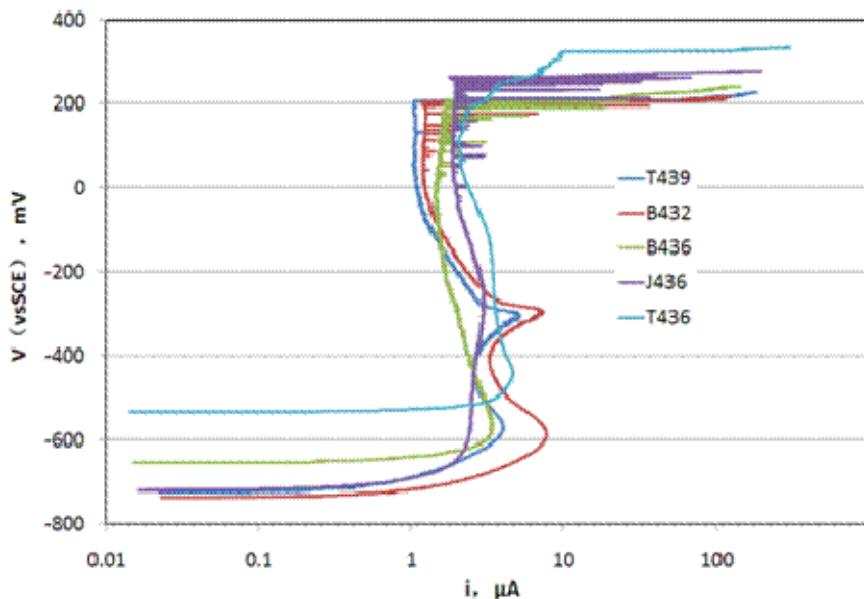


图2 含Mo的17-18%Cr铁素体不锈钢的点蚀电位测定曲线

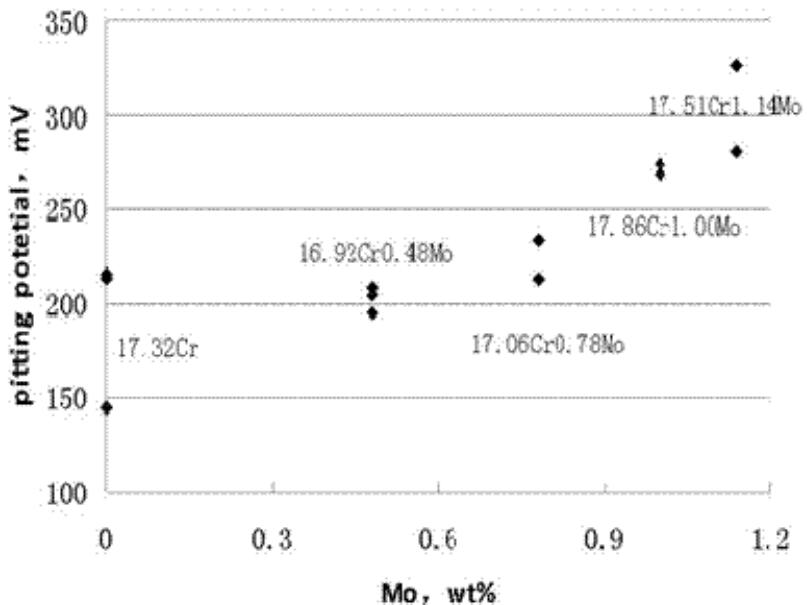


图3 铁素体不锈钢点蚀电位和Mo含量的关系

图4为含Mo的17-18%Cr铁素体不锈钢在模拟点腐蚀坑的内部环境溶液中的阳极极化曲线,图5为最大活性态电流与Cr含量的关系。可见,加入0.5的Mo对降低活性态最大电流非常地显著,其值从710μA降低到13.5μA,当进一步提高Mo含量时,对降低活性态最大电流的效果再不明显,在1.2%Mo的范围内,其活性态最大电流基本保持在9.1-13.5μA范围内。

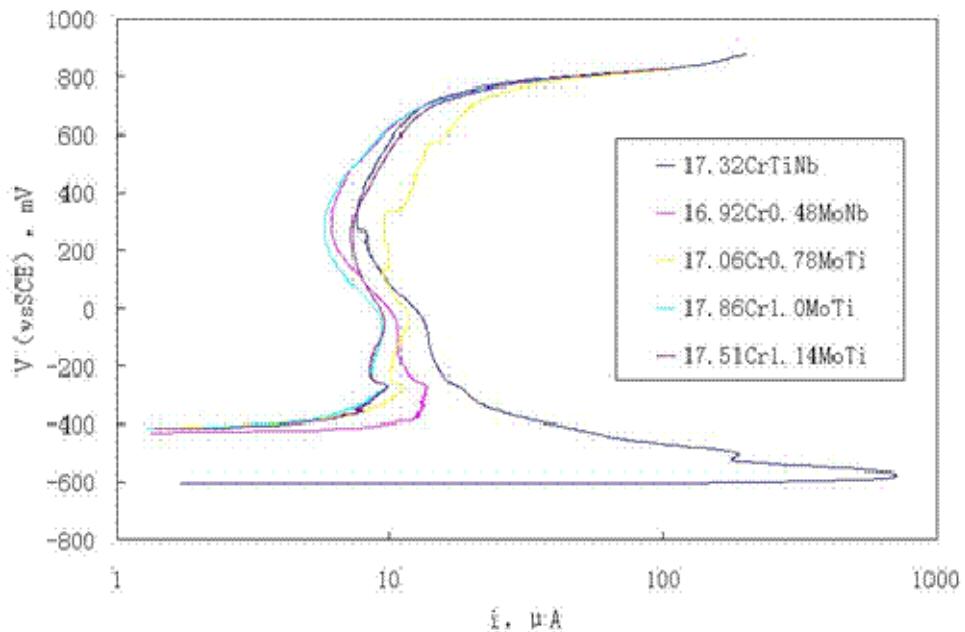


图4 不同Mo含量的Cr17-18%铁素体不锈钢在模拟点腐蚀坑内部环境溶液中的阳极极化曲线

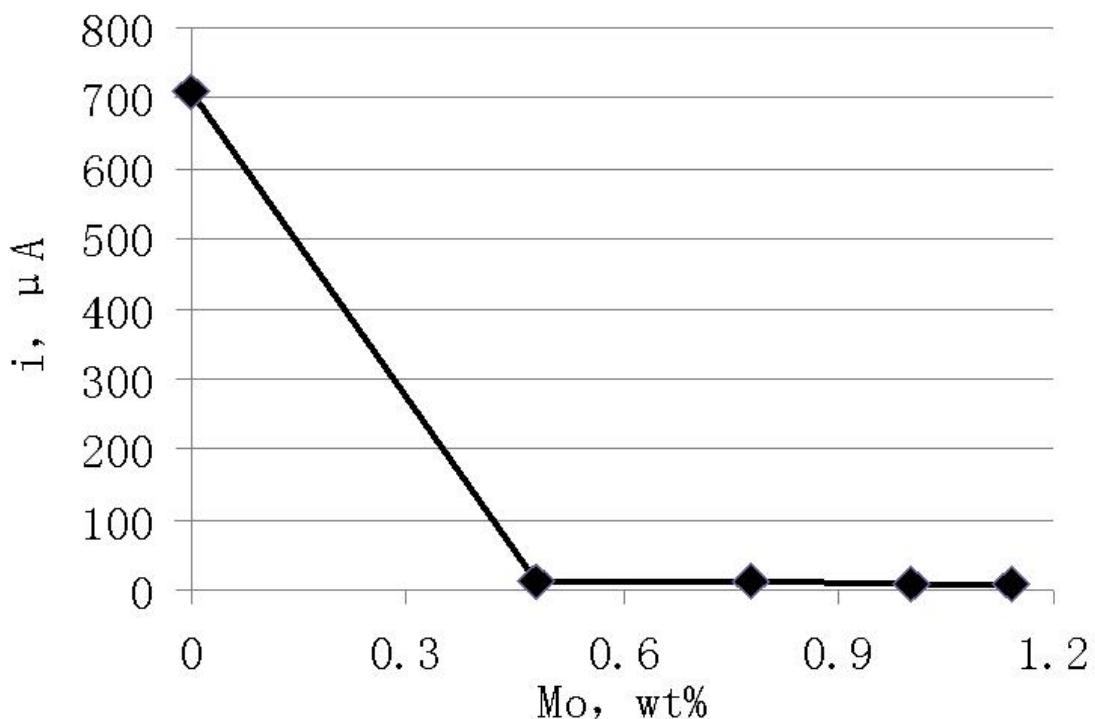


图5 不同Mo含量的Cr17-18%铁素体不锈钢在模拟点腐蚀坑内部环境溶液中的活性态最大电流和Mo含量的关系

图6列出了Mo对冷凝液模拟腐蚀试验样失重的结果。随着Mo含量的提高，腐蚀失重减少。不添加Mo的腐蚀失重为9.9/10.2mg，添加0.78的Mo，10个周期的腐蚀失重减少到不添加Mo的2/5，为4.5/3.6mg，将Mo进一步提高到1.14，其失重为4.1/4.0mg，对腐蚀失重的影响不大。

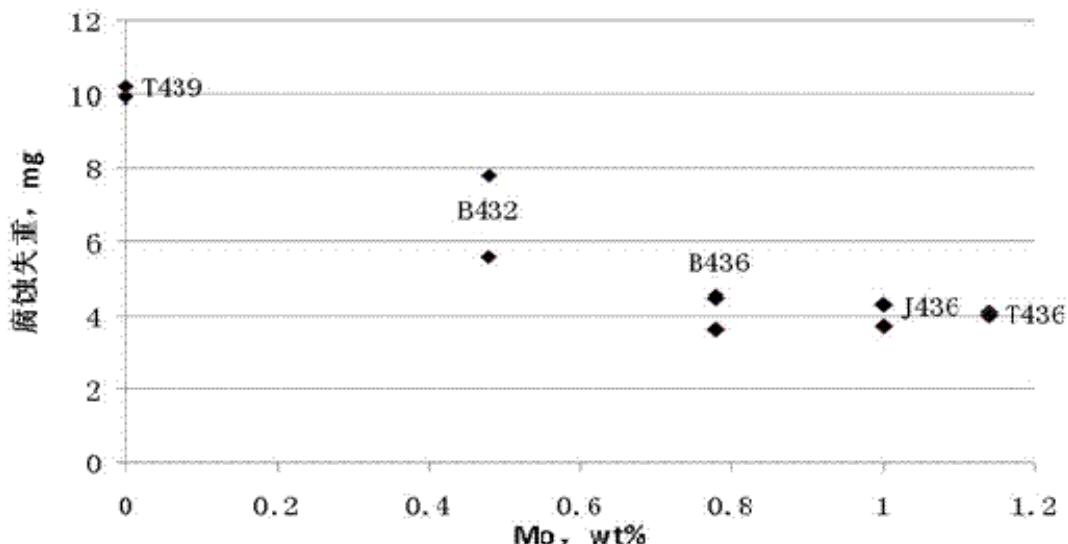


图 6 铁素体不锈钢的腐蚀失重与 Mo 含量的关系
(冷凝液模拟腐蚀试验, 10 个腐蚀循环)

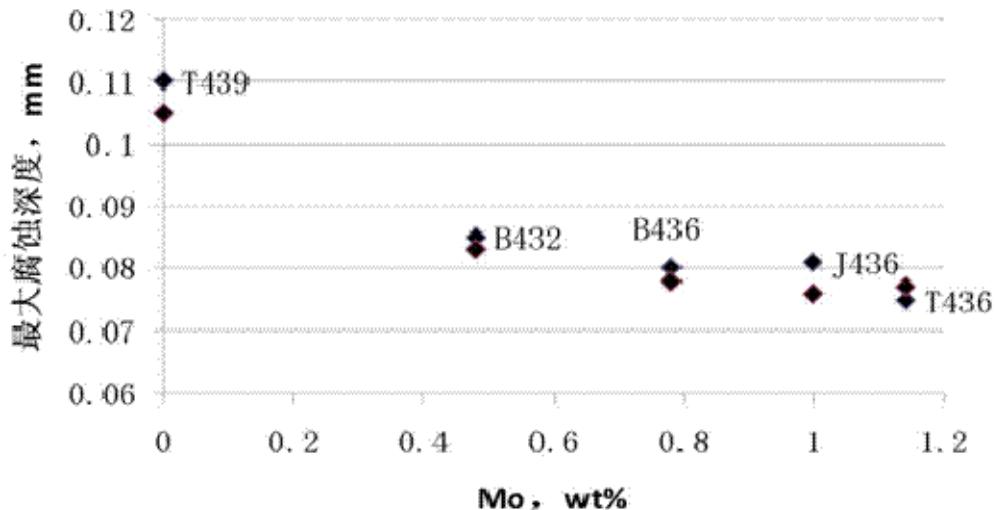


图 7 铁素体不锈钢的最大腐蚀深度与 Mo 含量的关系
(冷凝液模拟腐蚀试验, 10 个腐蚀循环)

图 7 为 Mo 对冷凝液模拟腐蚀试验试样点蚀深度的影响结果。随着 Mo 含量的提高，点蚀深度降低。不添加 Mo 的最大点蚀深度为 0.11mm，添加 0.78 的 Mo，最大点蚀深度降低到未添加 Mo 的 2/3，为 0.08mm，将 Mo 进一步提高到 1.2 时，其最大点蚀深度为 0.08mm，对最大点蚀深度基本没有影响。

在针对汽车尾气排放系统用的 Cr17 型铁素体不锈钢中，增加 0.5% 的钼，将会对其在消音器服役环境下的耐腐蚀性能有显著改善。这为我们设计高等级轿车用消音器材料提供了可靠的参考。

444 (00Cr18Mo1-2Ti) 铁素体不锈钢有良好的抗氯化物应力腐蚀性能，使用非常广泛。在城市建筑设计中，如城市景观、酒店、商场、娱乐场所、高级写字楼、高级宾馆等装饰需使用大量不锈钢板、装饰管等，目前国内主要使用的是 SUS304 不锈钢。而这些装饰材料完全可采用低成本，且耐蚀性、成型性优异的

超低 C、N 的 Cr18Mo1Ti 铁素体不锈钢替代。而热水贮槽、热水加热器、给水管、太阳能集流器、电热水器、热交换器、蓄热槽等装置，以及沿海大气外装饰、水池等腐蚀性较苛刻环境下使用奥氏体不锈钢容易出现应力腐蚀破裂，国外已广泛采用 00Cr18Mo2Ti、00Cr18Mo2NbTi 铁素体不锈钢。在 444 铁素体不锈钢中，标准规定的钼含量在 2% 以内。为使其价格更具有竞争性，特别是和 SUS304、SUS316 不锈钢竞争时，需研究钼对其性能的影响。图 8 示出不同 Mo 含量的 18%Cr 铁素体不锈钢在 3.5%NaCl、30℃ 溶液中测得的点蚀电位。随 Mo 含量增加，Cr18% 不锈钢的击穿电位不断提高。在 3.5%NaCl 溶液中 00Cr18Mo1Ti 钢点蚀电位与 SUS304 奥氏体不锈钢相当，而 00Cr18Mo2Ti 钢点蚀电位则与 SUS316 奥氏体不锈钢相当。图 9 示出不同 Mo 含量 Cr18%Ti 铁素体不锈钢在 30℃、40℃、50℃、60℃ 的 3.5%NaCl 溶液中测得的点蚀电位。不同 Mo 含量 Cr18% 铁素体不锈钢的点蚀电位都随着溶液温度的升高而降低。Cr18Mo1 铁素体不锈钢在各种温度 3.5%NaCl 溶液的点蚀电位与 SUS304 基本相当，含 Mo1.5%、2%、2.5% 的 Cr18% 铁素体不锈钢的点蚀电位在各温度均高于 SUS304。Cr18Mo2 铁素体不锈钢在各种温度 3.5%NaCl 溶液中的点蚀电位与 SUS316 奥氏体不锈钢相当。

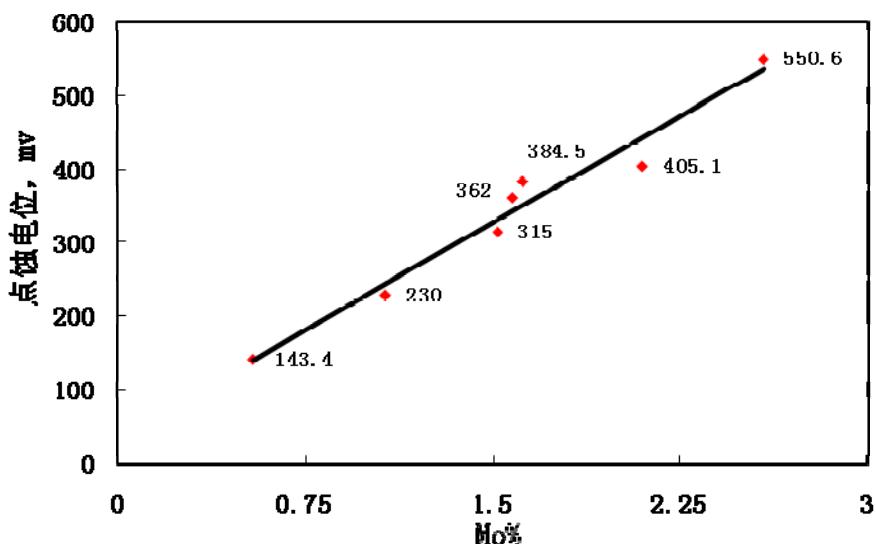


图8 在3.5%NaCl, 30℃溶液中不同Mo含量的Cr18Mo铁素体不锈钢的点蚀电位

图 10 示出 Cr18Mo1.5 和 0Cr18Ni9 不锈钢在 3.5%NaCl、30℃ 溶液中，试样浸泡不同时间击穿电位变化的情况。Cr18Mo1.5 铁素体不锈钢的击穿电位随浸泡时间增加而提高。浸泡一定时间后将达到稳定数值，而 0Cr18Ni9 奥氏体不锈钢的击穿电位随浸泡时间增加无明显变化。表明 00Cr18Mo1.5Ti 铁素体不锈钢在氯化物溶液中较 0Cr18Ni9 奥氏体不锈钢容易钝化，从而提高击穿电位，这也说明了具有相当击穿电位的高 Cr-Mo 铁素体不锈钢在含氯化物潮湿大气中较奥氏体 Cr-Ni 不锈钢更耐蚀。

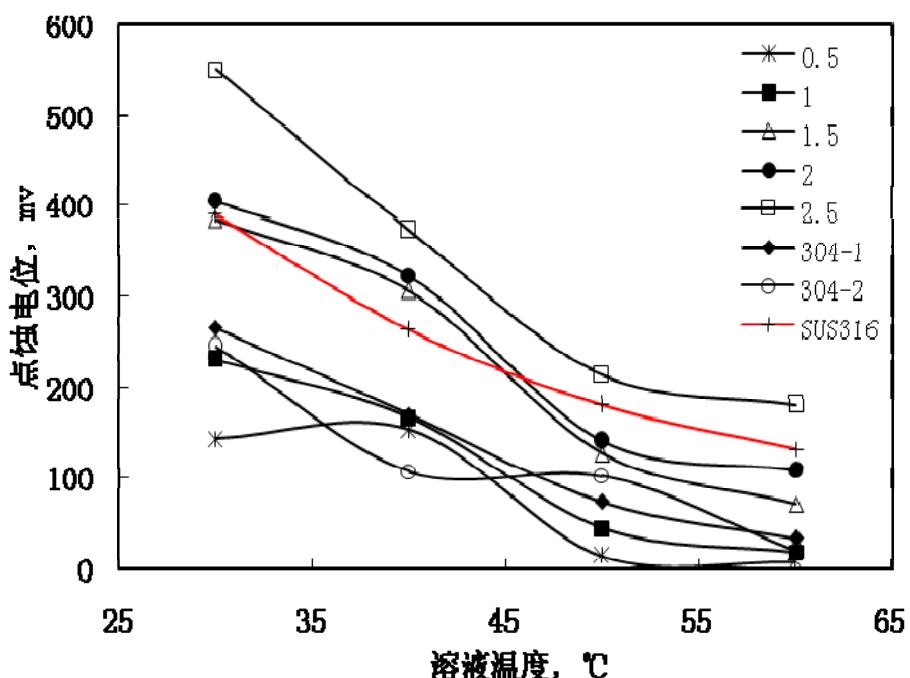


图9 在不同温度的3.5%NaCl溶液中不同Mo含量Cr18铁素体不锈钢的点蚀电位

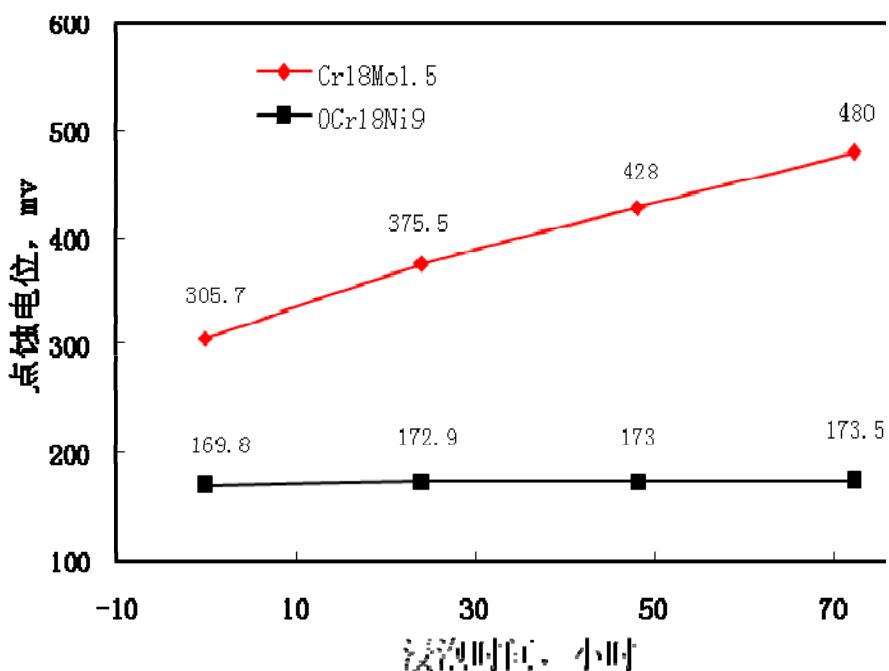


图10 在3.5%NaCl, 30℃溶液中浸泡时间对Cr18Mo1.5和0Cr18Ni9不锈钢击穿电位的影响

图11为不同钼含量Cr18型铁素体不锈钢在10%FeCl₃·6H₂O中不同温度中全浸实验结果。从图可以看出00Cr18Mo1钢的耐点蚀性能优于0Cr17钢，与0Cr18Ni9奥氏体不锈钢相当，而00Cr18Mo2的耐点蚀性能则可与SUS316媲美。

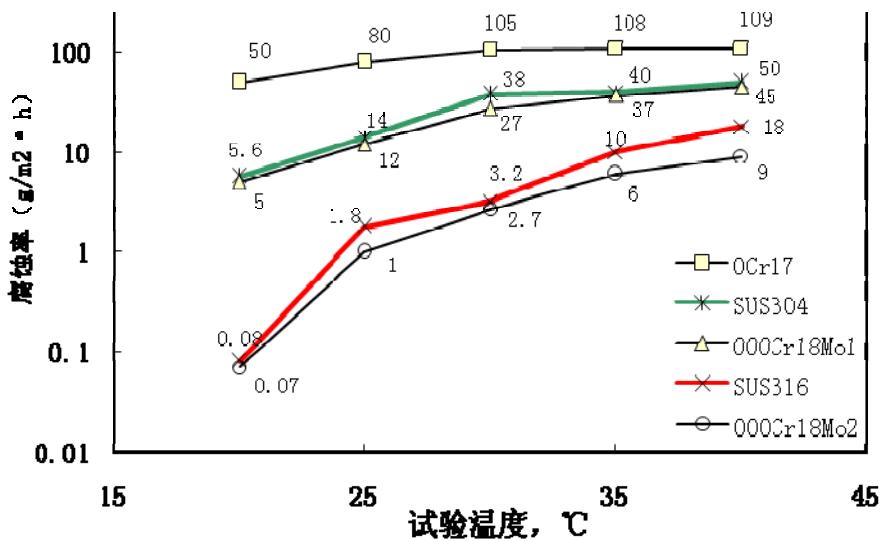


图11 在各种温度的10%FeCl₃+6H₂O溶液中
各种不锈钢的耐点蚀性(腐蚀率)

可见，在444铁素体不锈钢中，添加1%的钼，其耐蚀性能优于SUS304不锈钢。当钼添加到2%时，其耐蚀性能已经可以与SUS316不锈钢相媲美。

在铁素体不锈钢中，还有一种更高牌号的445铁素体不锈钢，即超低碳Cr22Mo1-2Ti铁素体不锈钢。445铁素体不锈钢具有优良的耐蚀性、成型性、可焊性，可用于沿海城市外装饰，如城市景观、宾馆、酒店、商场、娱乐场所、高档写字楼等装饰用板、管，内陆电厂热交换器、给水加热器、化工厂热交换器等腐蚀性苛刻的环境。Cr22Mo1Ti铁素体不锈钢实际上是作为Cr18Mo2钢的省Mo钢而开发的钢种，代替304L及316L容易出现应力腐蚀破裂的装置。而Cr22Mo2Ti钢则是作为316L、Cr18Mo2Ti钢不能满足沿海海洋盐粒腐蚀环境而提出的较适宜的新钢种。

图12为不同Mo含量的Cr22MoTi铁素体不锈钢在3.5%NaCl 30℃溶液中测得的点蚀电位。随着钢中Mo量增加，点蚀电位不断增加，Cr22MoTi钢的点蚀电位均高于00Cr17Ni12Mo2(SUS316)钢。在30℃的3.5%NaCl溶液中，00Cr17Ni12Mo2钢点蚀电位为390mv，00Cr22Mo1Ti钢点蚀电位为489mv，00Cr22Mo2Ti钢为641mv，高出00Cr17Ni12Mo2钢100-250mv。点蚀电位(击穿电位)愈高，说明材料耐点蚀性能愈好。不同Mo量的Cr22MoTi钢在30℃、40℃、50℃和60℃的3.5%NaCl溶液中测得的点蚀电位示于图13。随溶液温度升高，各种Mo含量的Cr22MoTi钢点蚀电位均有所降低，Mo含量高的Cr22MoTi钢点蚀电位均高于Mo低的。所有00Cr22MoTi钢的点蚀电位曲线均高于00Cr17Ni12Mo2钢。

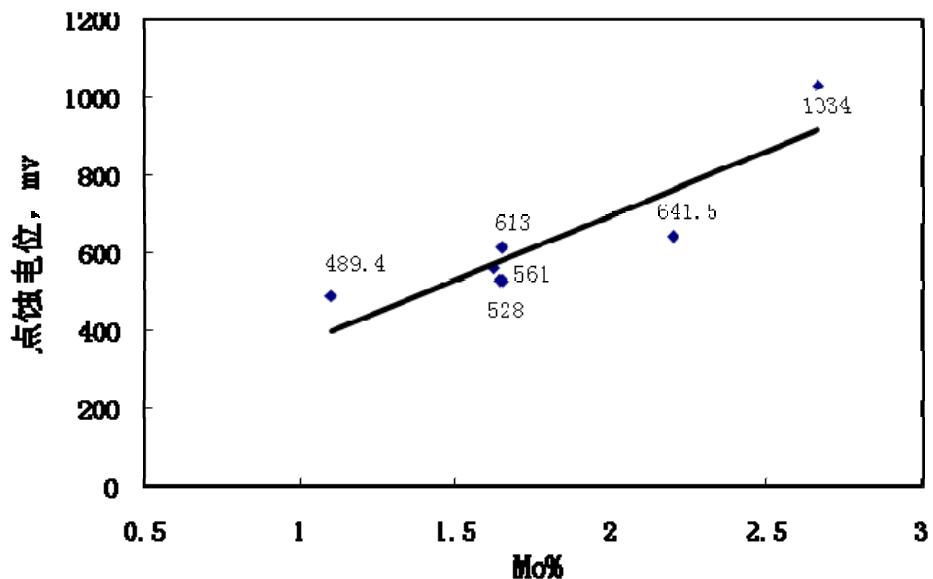


图12 在30℃3.5%NaCl溶液中不同Mo含量Cr22Ti铁素体不锈钢的点蚀电位

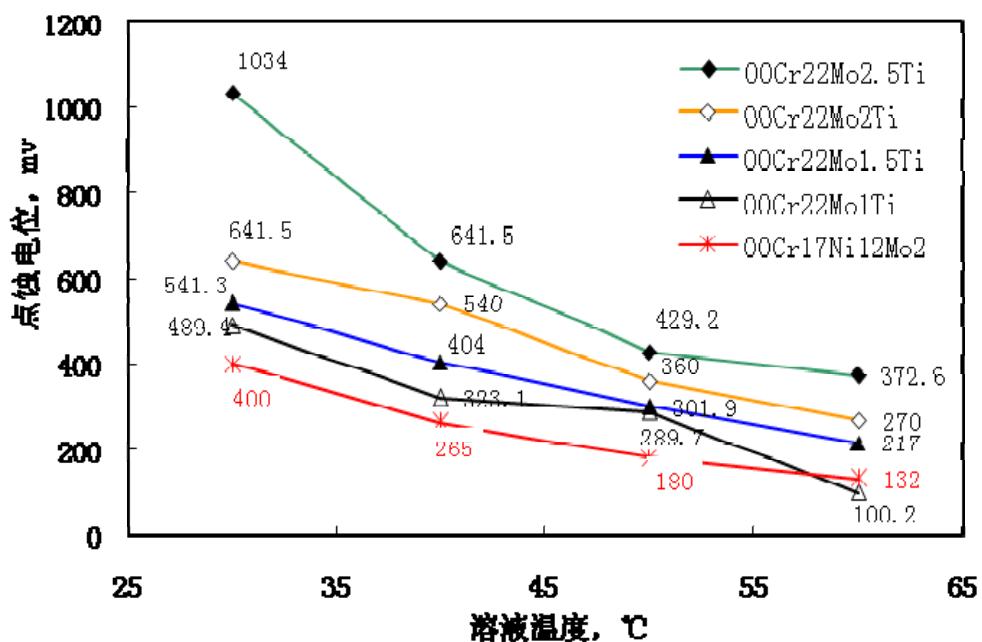


图13 在不同温度的3.5%NaCl溶液中，不同Mo含量Cr22Ti铁素体不锈钢的点蚀电位

在10%FeCl₃·6H₂O各种温度溶液中全浸4小时后的腐蚀结果示于图14。00Cr22Mo1Ti钢在10%FeCl₃·6H₂O溶液温度较低时的耐点蚀性较00Cr17Ni12Mo2好，高温时则与00Cr17Ni12Mo2相当。含Mo较高的00Cr22MoTi钢的耐点蚀性能均优于00Cr17Ni12Mo2。

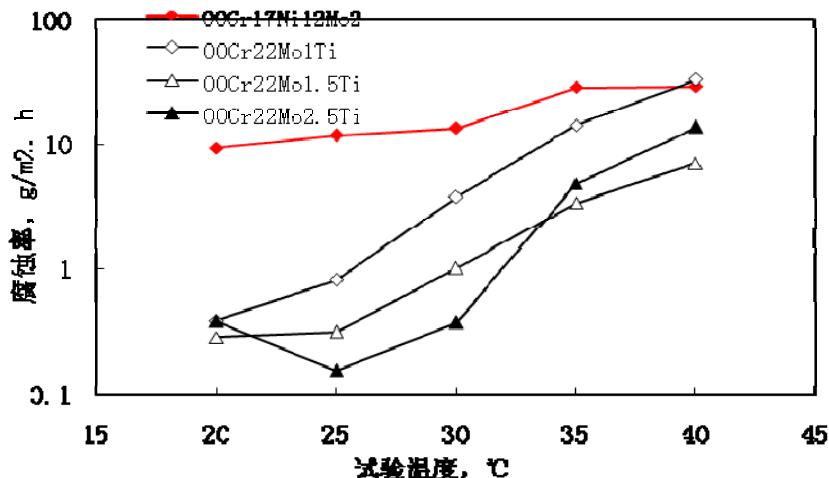


图14 在10%FeCl₃·6H₂O溶液中00Cr22Mo1Ti、00Cr22Mo1.5Ti、00Cr22Mo2.5Ti和00Cr17Ni12Mo2钢的耐点蚀性能（腐蚀率）

3、高强度马氏体不锈钢

钼在高强度不锈钢中是不可或缺的重要元素之一，主要的作用有三：其一，固溶强化作用；其二，时效强化即回火硬化作用；其三，提高钢的耐腐蚀性能。其中最主要的是增加回火稳定性和强化二次硬化效应，提高钢的强度及裂纹抗力，Mo 改善回火稳定性的机理是钼的加入形成了细小的 Mo₂C 相或 Fe₂Mo 相，增加了二次硬化效应^[7]。在高强度不锈钢中加入 Mo 将会在生成细小弥散的 Fe₂Mo 型的 Laves 相，该强化相可以显著的提高钢的强度。^[8-11]一些学者认为^[12,13]，在时效初期析出的富钼析出相，在强化的同时使钢保持良好的韧性，Mo 含量相对于 Fe 而言，是一种表面活性元素，将 Ti 或 Cu 从界面区域置换出来，因此降低了过剩相在晶界析出的可能性。在含有 Mo 的高强度不锈钢中常常加入 Co 来增加其强化的效果，研究表明^[14]，Co 有降低 Mo 在 α-Fe^[15,16]中的溶解度（synergistic effect 效应），从而使得钢在时效过程中析出更多的含有 Mo 的第二相来更有效的提高钢的强度。

表3, 表4分别是国内外高强度不锈钢的化学成分及其对应的强度级别，由表可知，钼是高强不锈钢合金化设计的必选元素，Mo 的添加量将与钢中的 C, Cr, Ni 等元素的含量相匹配，形成合理、有序的合金体系，最终实现钢的超高强度。

表3 国外典型高强度不锈钢的主要元素的化学成分 (wt%) 及对应的强度

Steel designation	C	Cr	Ni	Mo	Co	Ti	Al	Rm, MPa
PH13-8Mo	≤0.05	12.2/13.2	7.5/8.5	2.0/2.5	-	-	1.2	1620
Custom450	0.035	14.9	6.5	0.8	-	-	-	1724
Custom465	≤0.02	11.0/12.5	11/11.2	0.75/1.2	-	1.5	-	1779
Pyromet X-23	≤0.02	9.5/10.5	6.5/7.5	5.0/6.0	9.5/11.0	-	-	-
Pyromet X-15	≤0.03	15.0	-	2.9	20.0	-	-	1550
Custom475	≤0.03	9.0	6.0	6.0	14.0	-	-	1979

钼在钢中的应用国际研讨会
2010年6月27—28日 北京友谊宾馆

D70	≤ 0.03	11.5/12.5	4.0/5.0	<u>4.0/5.0</u>	12.0/14.0	-	-	1656
03Kh11N10M2T	0.03	10.45	9.77	<u>2.24</u>	-	1.3	-	1720
VNS25	≤ 0.03	11.5/12.5	9.0/10.5	<u>0.5/0.8</u>	-	-	-	-
VNS65	≤ 0.02	13.4/13.6	2.2/2.6	<u>3.9/4.0</u>	16.1/16.3	-	-	1800
VNS59	≤ 0.03	9.5/10.5	8.8/9.8	<u>3.2/3.6</u>	6.5/7.5	-	-	1400
AM367	0.025	14.0	3.5	<u>2.0</u>	15.5	0.4	-	-
000KH14N4K14M3T	0.02	14.5	4.0	<u>2.9</u>	14.6	0.26	-	1620
03Kh11N10M2T2	0.03	10.5	9.7	<u>2.0</u>	-	-	-	1720
03Kh12N8K5M3TYu	0.028	11.5	7.8	<u>2.3</u>	5.3	0.95	0.33	1780
0Kh12N8MTYu	0.03	12.2	7.8	<u>0.88</u>	-	-	0.8	2097
11Cr9Ni2MoTi	0.015	11.0	9.0	<u>2.0</u>	-	1.5	-	-
FerriumS53	0.21	10.0	5.5	<u>2.0</u>	14.0	-	-	1980

表4 国内研制高强度不锈钢的牌号与强度级别

强度级别	高强不锈钢牌号
850~920MPa	00Cr13Ni5Mo
950~1000MPa	00Cr13Ni6MoNb
1000~1200MPa	00Cr16Ni5Mo1
	00Cr14Ni6Mo2AlNb
1200~1300MPa	00Cr11Ni10Mo2Al
	00Cr16Ni6MoCuNb
1200~1400MPa	00Cr12Co12Ni4Mo4Ti
1300~1500MPa	0Cr11Ni10Mo2Ti0.6Al
1500~1700MPa	00Cr13Ni8Mo2TiNbAl
1600~1700MPa	00Cr11Ni10Mo2Ti1
1800~2000MPa	00Cr13Co13Ni4Mo5Ti (F863)

在新型的超高强度不锈钢即 F863 钢中，钼含量 5%左右。由于钼的强化，该钢强度可达到 1940MPa，KIC 达到 $90\sim 100 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

采用 H800 透射电镜分别观察了 540°C/4h, 600°C/4h 试样中的微观组织，如图 15~16 所示。在钢中主要的析出相为六方结构 (TCP 拓扑密排结构) Fe2Mo 型的 Laves 相 ($a=0.474\text{nm}$, $c=0.772\text{nm}$)，由于该钢为低碳的马氏体不锈钢，故在时效过程中碳化物析出量很少，且在观察时未发现碳化物。图 15a, b 分别为 540°C/4h 析出相的明暗场像，图 15c, d 为析出相的 SAD 图及其标定，结果表明：

$$(1\bar{1}0)_M // (2\bar{1}2)_{L3}, \quad (\bar{1}10)_M // (\bar{2}1\bar{2})_{L1} // (\bar{2}\bar{1}\bar{2})_{L2} // (\bar{2}1\bar{2})_{L3},$$

[115]_M // [162]_{L1} // [261]_{L2} // [467]_{L3}，由图可知，电子束沿马氏体[115]M 方向入射，Laves 相呈现圆球状。

图 16 为电子束沿马氏体[112]M 方向入射得到的 540°C/4h 时效析出相的微观组织，由图 16a, b 可知，析出相细小、弥散，由于它们之间的位向关系不同，故析出相的衬度即明暗程度也不同，由图 16c,d 标定结果表明：

$$[112]_M // [\bar{5}92]_{L1} // [354]_{L2} // [331]_{L3}, \quad (\bar{1}10)_M // (11\bar{2})_{L1} // (11\bar{2})_{L2} // (\bar{1}03)_{L3}。析出相与基体$$

保持良好的共格关系，并绝大多数析出相在位错线附近生成，它们阻碍位错的运动，是大幅度提高钢的强度的重要因素。

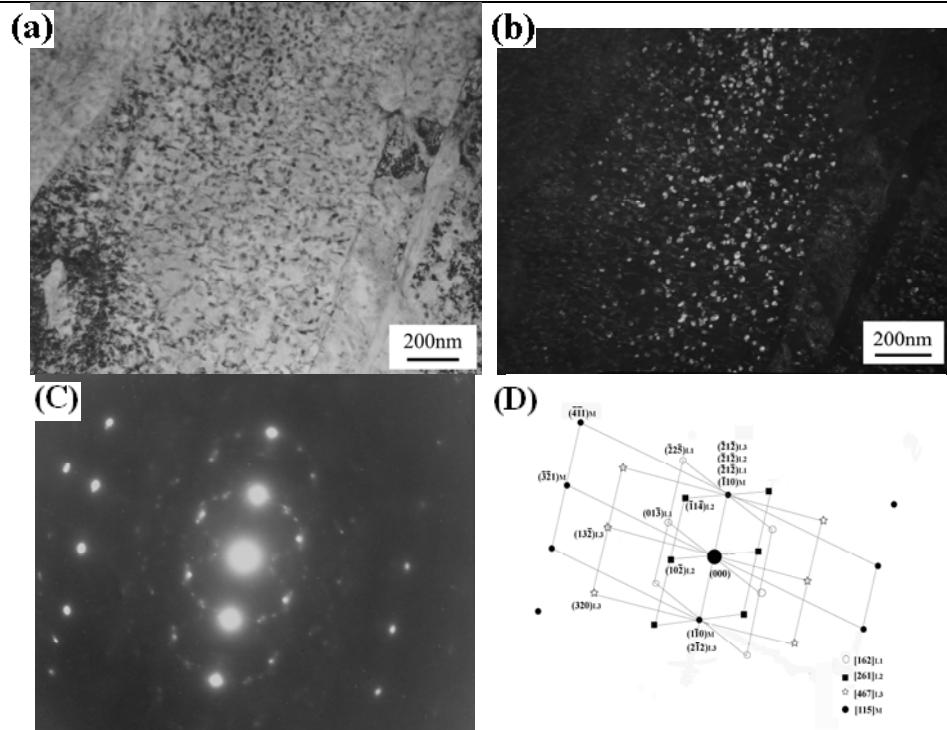


图 15 540°C/4h 时效 TEM 组织

a)BF;b)DF for $(10\bar{2})_{l1}$;c) $[115]_M$ SAD pattern; d) indexed patterns corresponding to (c)
Fig15 TEM micrographs and $[115]_M$ SAD pattern of Laves phase tempered at
540°C for 4h

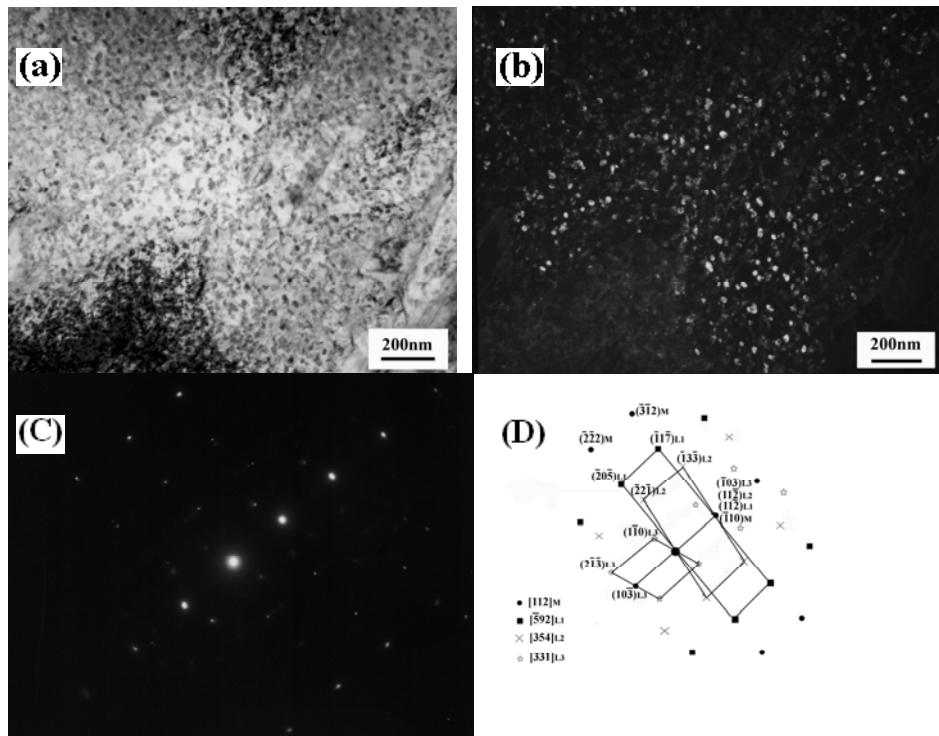


图 16 540°C/4h 时效 TEM 组织

a)BF;b)DF for $(\bar{2}0\bar{5})_{l1}$;c) $[112]_M$ SAD pattern; d) indexed patterns corresponding to (c)
Fig16 TEM micrographs and $[112]_M$ SAD pattern of Laves phase tempered at 540°C
for 4h

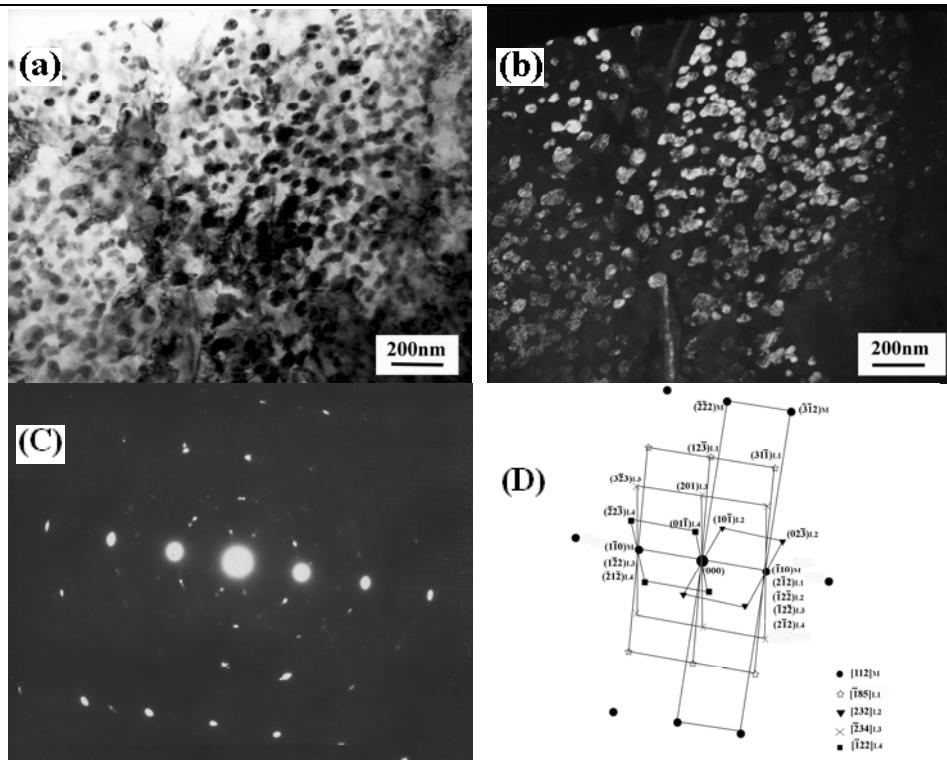


图 17 600°C/4h 时效 TEM 组织

a)BF;b)DF for^{(201)L};c) [112]MSAD pattern ;d) indexed patterns corresponding to (c)
Fig17 TEM micrographs and [112]MSAD pattern of Laves phase tempered at 600°C
for 4h

图 17 为 600°C/4h 时效的 TEM 组织, SAD 及其标定, 由图 17a, b 可以看出随着时效温度的升高 Laves 相明显聚集长大, 电子束沿[112]M 方向入射得到其衍射斑点, 经标定后得到: $[1\bar{1}2]_M // [\bar{1}\bar{8}5]_{L1} // [2\bar{3}2]_{L2} // [\bar{2}\bar{3}4]_{L3} // [\bar{1}\bar{2}2]_{L4}$, $(\bar{1}\bar{1}0)_M // (2\bar{1}2)_{L1} // (\bar{1}\bar{2}\bar{2})_{L2} // (\bar{1}\bar{2}\bar{2})_{L3} // (2\bar{1}2)_{L4}$, $(1\bar{1}0)_M // (1\bar{2}2)_{L3} // (\bar{2}\bar{1}\bar{2})_{L4}$, 由于析出相的长大使得析出相的弥散强化效果下降。

4、总结

钼在奥氏体、铁素体不锈钢中的有益作用主要表现在促进耐腐蚀性能, 钼含量越高, 效果越明显。在高强马氏体不锈钢中除了提高耐蚀性能外, 更重要的是提高其强度。

在奥氏体不锈钢中, 钼提高耐蚀性能显著, 特别是和铬交互作用效果更明显。钼促进高性能的超级奥氏体不锈钢的发展, 由于钼的存在, 使得超级奥氏体不锈钢在耐蚀性能方面可以和镍基合金媲美。

针对汽车尾气排放系统消音器使用的 Cr17 型铁素体不锈钢, 加入 0.5% 左右的钼就能显著提高其在消音器环境中的耐蚀性能, 尤其是提高其耐点蚀和冷凝液腐蚀性能。

含 1% 钼的 444 铁素体不锈钢其耐蚀性能优于 SUS304 不锈钢, 含 2% 的 444 铁素体不锈钢其耐蚀性能和 SUS316 相当。

钼在钢中的应用国际研讨会
2010年6月27—28日 北京友谊宾馆

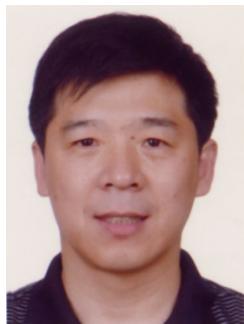
含1%钼的445铁素体不锈钢其低温耐蚀性能优于SUS316L不锈钢，高温耐蚀性能和不锈钢相当；含2%的445铁素体不锈钢其耐蚀性能全面超过SUS316L不锈钢。

钼增加高强马氏体不锈钢的回火稳定性和强化二次硬化效应，提高钢的强度及裂纹抗力。钼的强化机理主要是在高强不锈钢中生成细小弥散的Fe₂Mo型的Laves相。

参考文献

- [1]. M.O.Speidel, Uggowitzer P.J. Proceedings of the Materials Week,1993. p.135, Lula, R.A.(Ed.). ASM International, Chicago.
- [2]. J.Sedriks, Effects of Alloy Composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steels, Corrosion, Vol. 42(1986)7,376-389.
- [3]. 郎宇平, 氮对奥氏体不锈钢力学性能和腐蚀性能影响的研究。钢铁研究总院学位论文。2000年4月。
- [4] Mats Liljas. Superaustenitic stainless steels: development, fabrication and use[E]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1997,26(3):52-58.
- [5] 郎宇平, 康喜范, 超级高氮奥氏体不锈钢的耐腐蚀性能及氮对其性能的影响, 钢铁研究学报, 2001, vol.13, No.1。pp30-35
- [6] 陈海涛, 郎宇平, 荣凡, 消音器用铁素体不锈钢439M的开发。不锈钢与耐热钢学术年会论文。2009年。
- [7] Voznesenskaya N M, Kablov E N, Petrakov A F, et al. High-strength Corrosion-resistant Steels of the Austenitic-Martensitic Class[J]. Metal Science and Heat Treatment. 2002, 44 (7-8): 300-304.
- [8] J.Koutsky, J.Jezek. Metal Treat. Drop Forging, 1961, 28:312~320.
- [9] J.Koutsky, J.Jezek. J.Iron Steel Inst., 1962, 200:938~942.
- [10] K.J Irvine. The Development of High-strength Steel[J]. J.Iron Steel Inst., 1962, 200:820~833.
- [11] A. Kasak, V.K Chandhok, E. J Dulis. Development of Precipitation Hardening Cr-Mo-Co Stainless Steels[J]. Transactions of the ASM, 1963, 56:455~461.
- [12] Peters D T, Cupp R. The Kinetics of Aging Reactions in 18 Pct Ni Maraging Steel[J]. Trans. AIME. 1966, 236(10):1420-1428.
- [13] Miner R E, Janckson J K, Gibbons D F. Internal Friction in 18 Pct Ni Maraging Steel[J]. Trans. AIME. 1966, 236(11):1565-1561.

杨志勇教授个人简介



杨志勇, 教授级高级工程师, 钢铁研究总院结构材料研究所副所长, 中国金属学会特殊钢分会不锈钢与耐热钢学术委员会副主任委员。一直从事高强不锈钢领域的研究与开发工作。作为高强不锈钢领域的学科带头人, 先后负责或参加十多项重大科研课题, 尤其在军工用钢、水电用钢以及国家重点企业技术开发方面做了系列研究开发工作。

钼在模具钢中的应用

吴晓春，罗毅，李绍宏，周青春
上海大学材料学院

摘要：随着模具使用范围的日益广阔，服役条件越来越苛刻，对模具钢性能要求越来越高，钼作为合金元素在模具钢中发挥了重要的作用，在 AISI P20+Ni 钢基础上调整 Mo 含量设计的 SD718 钢能使厚度达 1 m 的塑料模具钢模块完全淬透；钼在非调质预硬型塑料模具钢（SDFT）中不仅显著抑制先共析铁素体相变，而且有利于模块获得均匀的硬度；加入 Mo 的耐腐蚀塑料模具钢，既能提高耐腐蚀性能，还能改善抛光性能。在 Cr12MoV 钢基础上通过 Mo 合金化改进的 SDC99 钢的二次硬化能力明显提高，形成弥散分布的碳化物 M₂C 和 M₆C 强化了基体，既确保了良好的耐磨性，又改善了冷作模具钢的韧性。含 Mo 的热作模具钢（SDH8）在回火时，马氏体中析出的合金碳化物 Mo₂C 和 MoC，以及随回火温度升高转变的 M₆C，均能够提高热作模具钢的热强性。

关键词：钼，模具钢，组织，性能

引言

钼与钨在点阵构造与 γ -Fe 相同，其原子半径差值分别为 10% 和 11%，在 α -Fe 的置换固溶度，Mo 高于 W，相应的为 37.5% 和 35.5%。Mo 是重要的合金元素之一，既能大幅度地提高钢的淬透性，又是强碳化物的形成元素，具有强烈的析出强化作用，加入钢中能使碳在奥氏体中的扩散激活能增高，从而使得碳的扩散系数降低，铁素体-珠光体转变孕育期延长，增加了奥氏体的稳定性和相变驱动力，并使铁素体-珠光体与贝氏体“C”曲线分开，出现河湾区，虽然强烈阻碍了先共析铁素体和珠光体的析出和长大过程。但对贝氏体转变的推迟作用却不明显，而且 Mo 容易形成碳化物 Mo₂C 和 MoC，Mo₂C 为密排六方点阵，单位晶胞有 6 个金属原子和 3 个碳原子；MoC 为简单六方点阵，单位晶胞中有 3 个金属原子和 3 个碳原子，点阵常数较小，两种碳化物都有较高的硬度，分解温度也很高。由于上述特点，钼在模具钢中广泛应用。

1、钼在塑料模具钢中的应用

1.1 钼在调质预硬型塑料模具钢中的应用

预硬型塑料模具钢是由冶金厂在供货时就达到用户所要求的硬度和使用性能，用户得到材料后，直接加工成模具，不再进行淬火、回火处理就可以直接使用，这类钢可以避免模具在加工以后再进行淬火、回火热处理操作所造成的变形、开裂、脱碳等缺陷，同时具有良好的强韧性，切削性能和抛光性能、尺寸精度以及性能价格比，适宜制造形状复杂、精密的塑料模具等优点，故而在塑料模具钢

市场中占有较大份额^[1]。因为塑料制品日益向大型、复杂、精密的方向发展，如洗衣机桶体、电冰箱内腔、大型彩电外壳等，有的尺寸甚至在600 mm以上，那么为了使得加工如此大尺寸塑料的塑料模具钢模块经用户加工后的型腔具备满意的硬度，必须有良好的淬透性，特别是厚度达1 m，单重几十吨的汽车保险杠模具对调质预硬型塑料模具钢的淬透性要求更高，以往主要以Ni为主加合金元素的AISI P20+Ni钢（DIN 1.2738, GB 3Cr2MnNiMo, 瑞典牌号718）心部不易完全淬透，我们对该类型的塑料模具钢进行合金元素的设计发现将其Mo含量从0.30提高至0.40，并不提高Ni含量的条件下获得的SD718钢，如表1所示，经900 °C奥氏体化后的热膨胀实验反映其在冷却速度为0.01 °C/s下冷却时仍然避免先共析铁素体相变，而P20+Ni钢和瑞典718钢均出现块状铁素体，如图1所示，从而使得尺寸规格1030×1140×2400 mm的预硬模块完全淬透。与目前主流大型塑料模具钢P20+Ni相比，提高Mo含量的SD718钢对C曲线的右移尤其是高温区铁素体-珠光体曲线的右移尤为显著，能显著提高钢的淬透性，有利于大型模块心部避免铁素体的出现^[2]。

表1 P20+Ni与SD718钢的化学成分(质量分数, wt%)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	P	S
P20+Ni	0.32-0.40	0.20-0.80	1.00-1.50	0.85-1.15	1.70-2.00	0.25-0.30	≤0.03	≤0.03
SD718	0.27	0.28	0.80	0.69	1.67	0.40	0.008	0.002

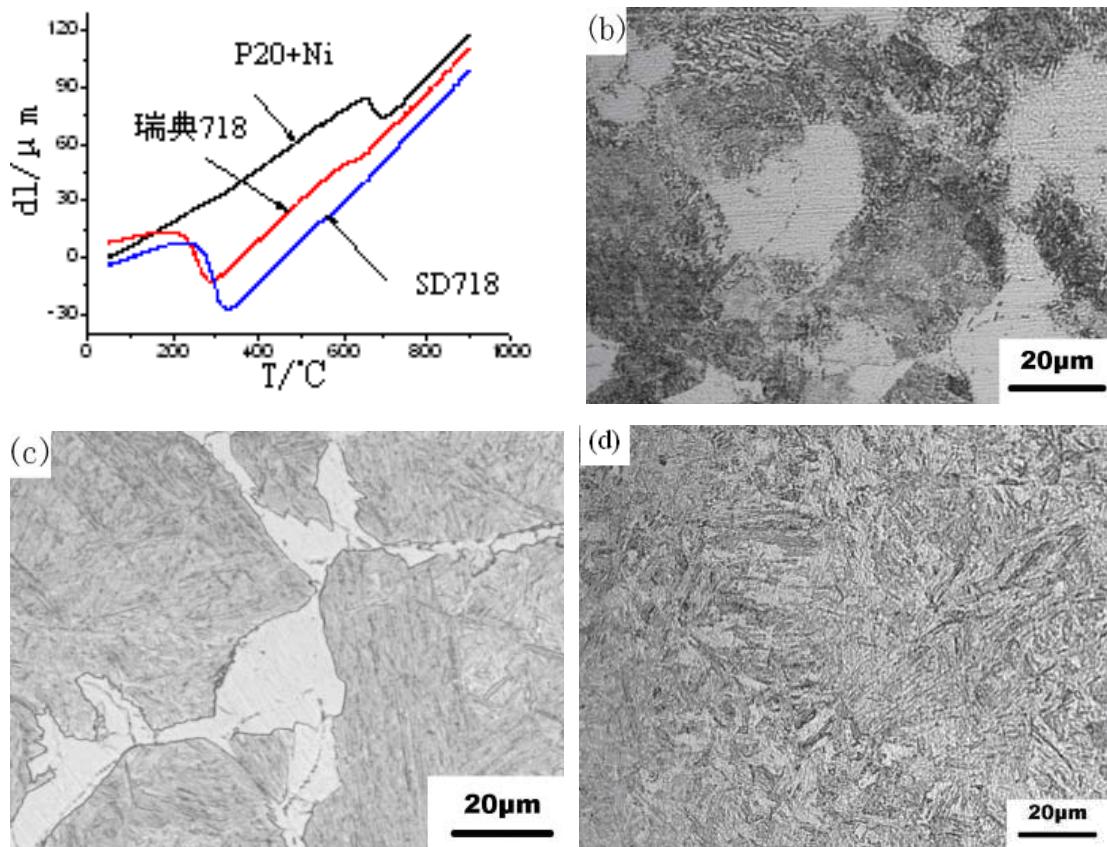


图1 900 °C奥氏体化后, 0.01 °C/s 冷却下膨胀曲线和P20+Ni钢(b), 瑞典718钢(c), SD718钢组织(d)

1.2 钼在非调质预硬型塑料模具钢中的应用

为了节约能源，降低成本，缩短预硬型塑料模具钢的生产周期，自1992年开始，吴晓春等人从合金化机理、组织性能、加工性能等方面展开了非调质塑料模具钢的系统研究，自主创新了FT系列塑料模具钢，试验结果表明：FT钢经热锻和热轧后空冷可获得贝氏体-铁素体的复相组织，具有良好的强韧性，但是仅仅用于制造不超过Φ150 mm的塑料模具^[3-9]。为了在更大截面尺寸的塑料模具钢模块上应用非调质钢，而且使其具有均匀的硬度。作者突破传统的塑料模具钢设计，在锰、铬量一定的条件下，依靠不同Mo合金化开发了适合截面尺寸在300 mm~600 mm厚的非调质预硬型塑料模具钢。研究表明，Mo含量大于0.3%时就使铁素体析出的临界冷却速度显著降低；含量在0.4~0.5%时作用十分显著，宝钢股份公司应用上述研究成果，已经生产了厚度在300~600 mm、宽度在800~1200 mm的非调质塑料模具钢模块（牌号为SDFT），预硬化范围涵盖28~42 HRC，截面硬度波动±1.5 HRC内，如图2和图3所示分别为截面460 mm×800 mm的SDFT钢连续冷却曲线和截面硬度分布^[10-14]。

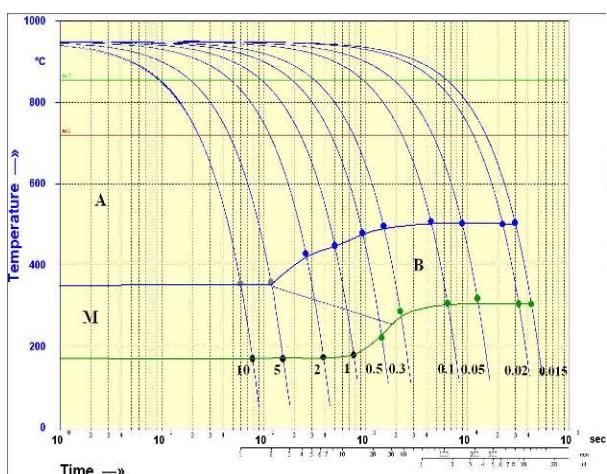


图2 SDFT钢连续冷却曲线

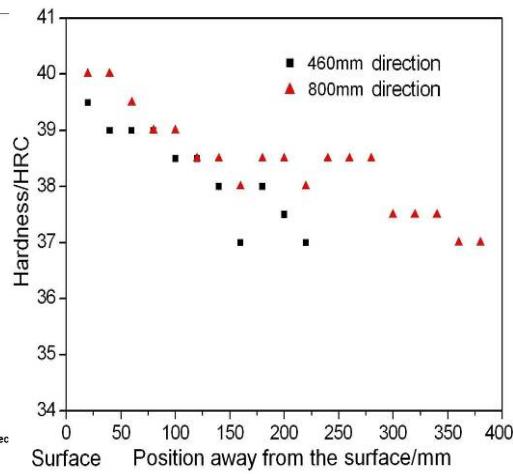


图3 试验钢截面上的硬度分布

1.3 钼在不锈钢模具钢中的应用

合金元素Mo既能在还原性酸（盐酸、硫酸、亚硫酸）中，又能在强氧化性盐溶液（特别是含有氯离子时）中使钢表面钝化，因此Mo可以普遍提高钢的耐蚀性，在含有氯化物的介质中常会引起材料的点蚀，通过添加合金元素Mo，可以减缓或抑制点蚀倾向^[1]，如在高碳高铬马氏体不锈钢9Cr18中加入Mo形成9Cr18Mo更适宜高腐蚀的环境下使用。本课题组张洪奎在研究含Mo的4Cr16Mo钢与4Cr13钢的抛光性能比较时发现，经相同抛光条件后4Cr16Mo钢的光洁度更高，如图4所示^[15]。

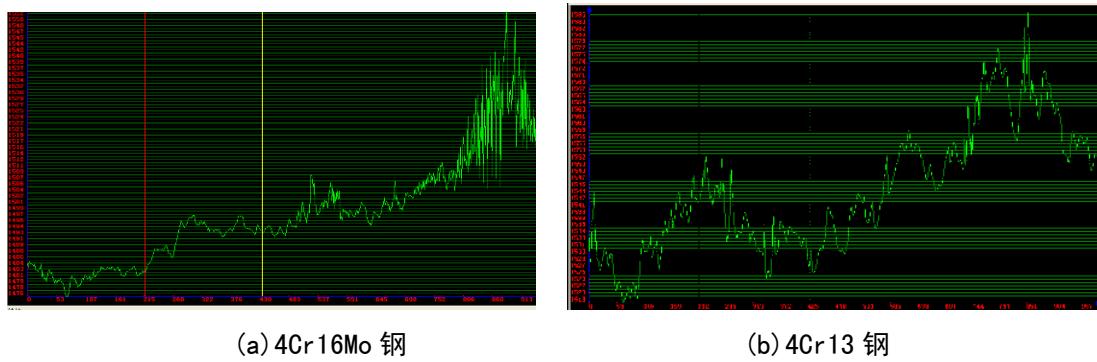


图 4 抛光试样扫描图象

2、钼在冷作模具钢中的应用

冷作模具钢是在常温下完成对金属材料进行塑性变形的模具，如弯曲、拉拔、冲裁、挤压、冷镦、滚丝和搓丝等。冷作模具在工作中受到拉伸、压缩、冲击、疲劳、摩擦等机械力的作用，其失效形式是磨损、脆断、塑性变形、咬合等。因此，冷作模具钢应具有的主要性能要求是良好的耐磨性、抗疲劳性、抗咬合粘结能力和足够的强度和韧性。Cr12 钢中碳化物的数量多，且偏析严重，虽然钢的硬度和耐磨性高但强度低，主要用于制造要求耐磨的冷冲模。目前国内广泛使用的 Cr12MoV 钢含有少量的 Mo 和 V(0.15%~0.60%)。Mo 和 V 的加入能够改善碳化物偏析，同时在高温回火时能够析出合金碳化物，起二次硬化效应，其碳化物细小、分布均匀、韧性远高于 Cr12 类型钢，而耐磨性则与之相近^[16]。近年来本课题组在 Cr12MoV 的基础上，适当降低 C 和 Cr 的元素含量，提高 Mo、V 的含量以细化组织晶粒，提高强度和韧性，开发了高强韧冷作模具钢 SDC90 和 SDC99，成分如表 2 所示^[17]。

表2 冷作模具钢的合金成分(质量分数, wt%)

化学成分	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
Cr12MoV	1.45~1.70	≤ 0.40	≤ 0.35	11.0~12.50	0.40~0.60	0.15~0.30
SDC90	0.90~1.0	0.90~1.0	0.20~0.40	9.0~10	1.90~2.20	0.80~1.0
SDC99	0.90~1.0	0.40~0.60	0.20~0.40	8.50~9.0	1.40~1.60	0.20~0.40

图 5 显示了回火温度对 Cr12MoV 和 SDC99 钢硬度的影响，可以看出，Cr12MoV 与 SDC99 具有相当的淬硬性。但由于 Cr12MoV 钢中具有大量的未溶碳化物，在低于 300℃回火时，Cr12MoV 得硬度较 SDC99 高，而在高温回火时，SDC99 具有比 Cr12MoV 更强的二次硬化能力。由于 Cr 的碳化物大部分为莱氏体碳化物，从图 5 可知，Mo 含量的增加是二次硬化能力提高的主要原因。在回火过程中析出 Mo 的碳化物 Mo₂C，该碳化物热稳定性好，硬度高，不易长大，强化了基体。

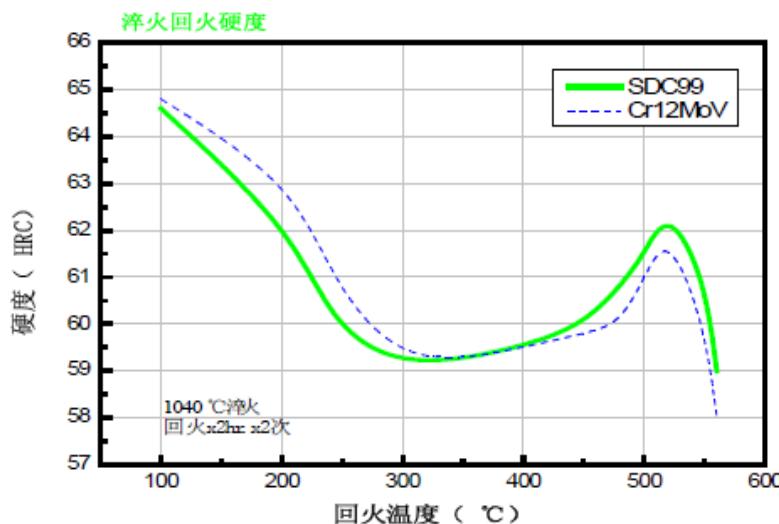


图 5 Mo 的二次硬化能力作用明显

同时，三种钢经过 1040 °C淬火 2 次 210 °C回火 2 h 后的力学性能测试如图 6 所示，可知在硬度相当的条件下，Mo 含量的提高有利于韧性的增加。从图 7 显微组织观察发现，SDC99 中的碳化物相对 Cr12MoV 细小，有利于钢的强韧性。

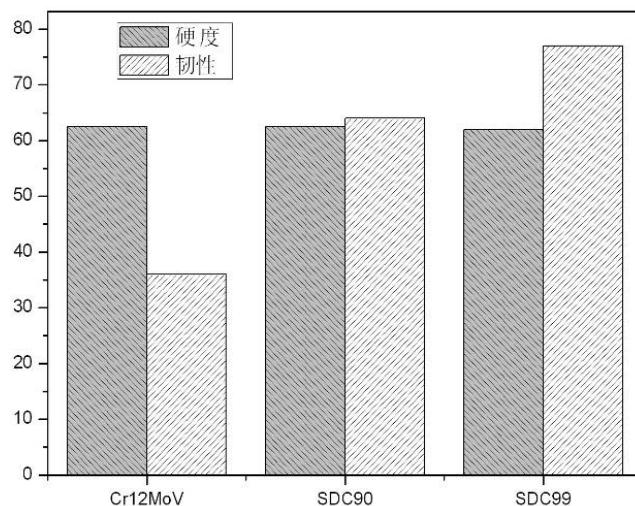


图 6 低淬低回硬度及韧性

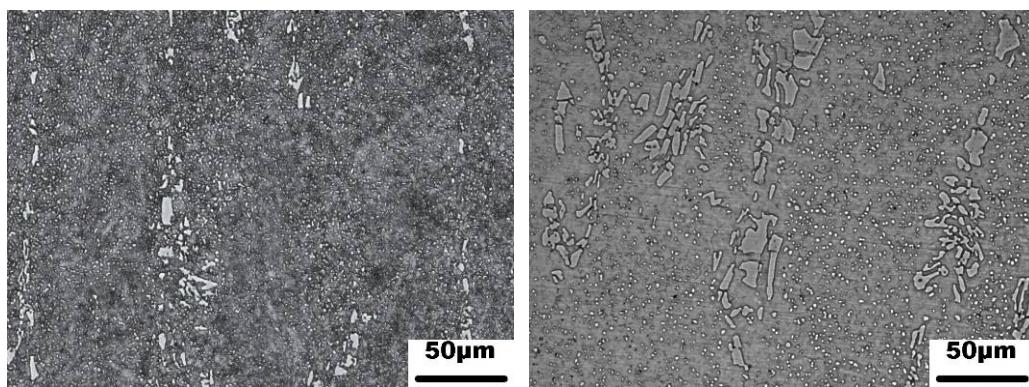


图 7 显微组织 SDC99 (a) 和 Cr12MoV 钢 (b)

进而采用电解萃取碳化物方法研究了 SDC99 钢中碳化物的尺寸大小，并与 Cr12MoV 钢比较。如图 8 所示，Cr12MoV 钢经 1040 °C 淬火后，碳化物尺寸主要分布在 4~30 μm 之间，而 10 μm~30 μm 之间的碳化物数量较多，其中位径为 12.03 μm。基体上分布着大块堆积严重的未溶共晶碳化物；经 210 °C 回火后，碳化物的尺寸分布和淬火态相似。大块的共晶莱氏体碳化物分布在基体上虽能提高钢的硬度和耐磨性，但却使钢的韧性不足，使用中过早开裂。而如图 9 所示，SDC99 经 1040 °C 淬火后，碳化物尺寸主要分布在 0.1~10 μm 之间，其中位径为 1.23 μm，由此表明，钢中碳化物多为二次碳化物。经 210 °C 回火后，碳化物尺寸分布和淬火态类似。由此表明，SDC99 钢中的碳化物平均尺寸远小于 Cr12MoV，大量弥散分布于基体使钢具有较好的抗裂纹扩展能力，提高了韧性和使用寿命。SDC99 不仅耐磨性能好，其韧性较 Cr12MoV 显著提高。

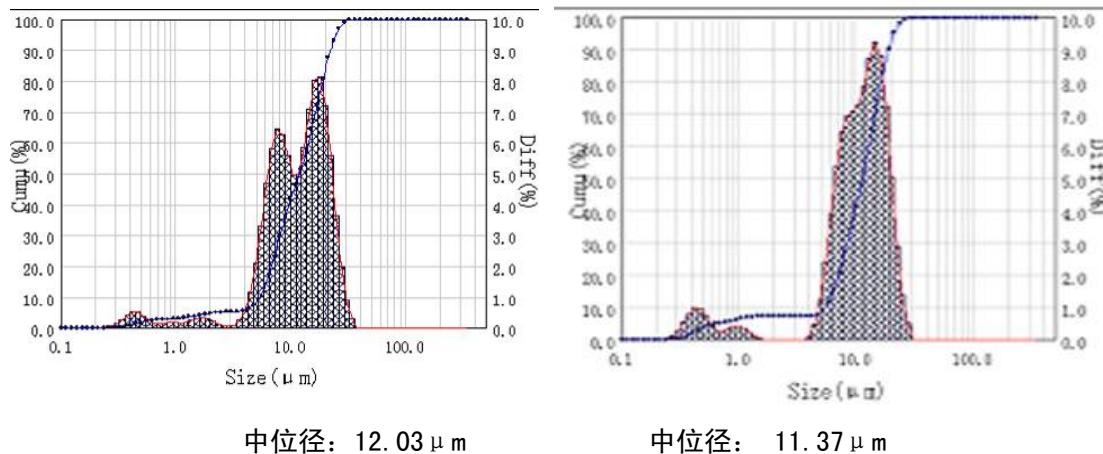


图 8 Cr12MoV 钢碳化物粒度分布 (a) 淬火态 (b) 回火态

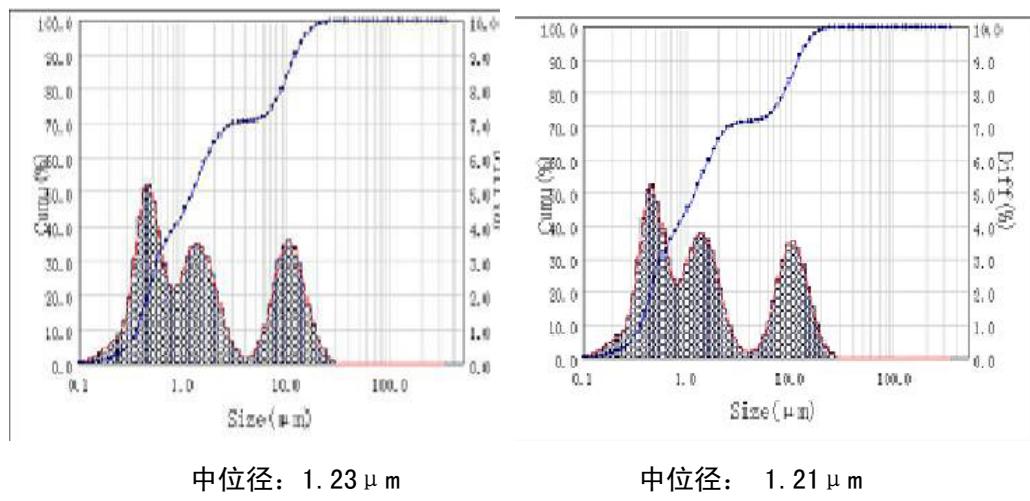


图 9 SDC99 碳化物粒度分布 (a) 淬火态 (b) 回火态

利用统计方法对两种钢的碳化物尺寸分布情况进行研究表明：SDC99 钢中有 45.5% 的碳化物尺寸在 0.25~1 μm 之间，而 Cr12MoV 钢中有 91% 的碳化物尺寸均大于 5 μm，如图 10 所示。

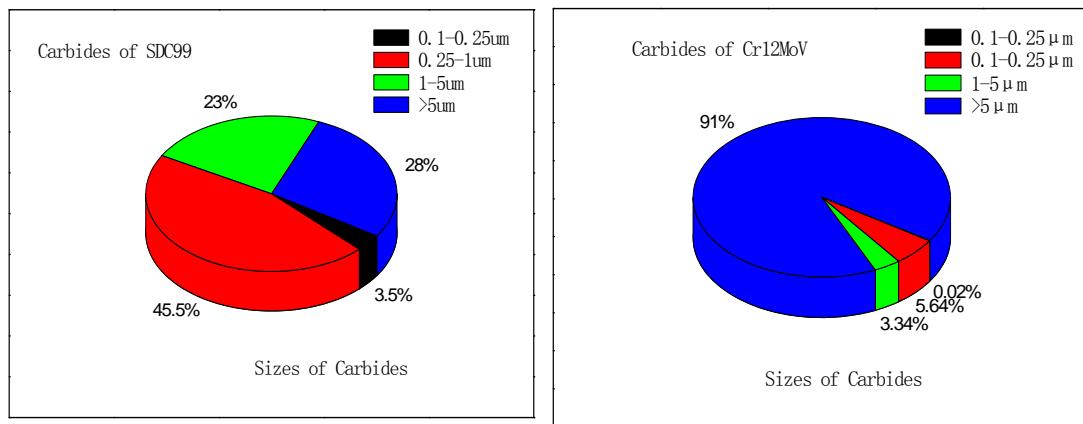


图 10 碳化物尺寸分布统计 SDC99 钢(a) 和 Cr12MoV 钢(b)

因此,在 Cr12MoV 钢基础上改进的 SDC99 钢中加入 Mo 改善了碳化物的尺寸分布,细小碳化物的弥散分布是钢具有良好耐磨性能和较高韧性配合的主要原因。通过透镜观察发现, SDC99 钢中这些圆整细小的二次碳化物尺寸在 0.25~1 μm 之间,也正是 SDC99 钢中大量分布的碳化物,经衍射斑点标定可知,其类型为 M23C6 型碳化物,如图 11 所示。由此可知, SDC99 钢中的二次碳化物主要是 M23C6 型碳化物,块状共晶莱氏体碳化物为 M7C3 型碳化物,和 Cr12MoV 钢相同。

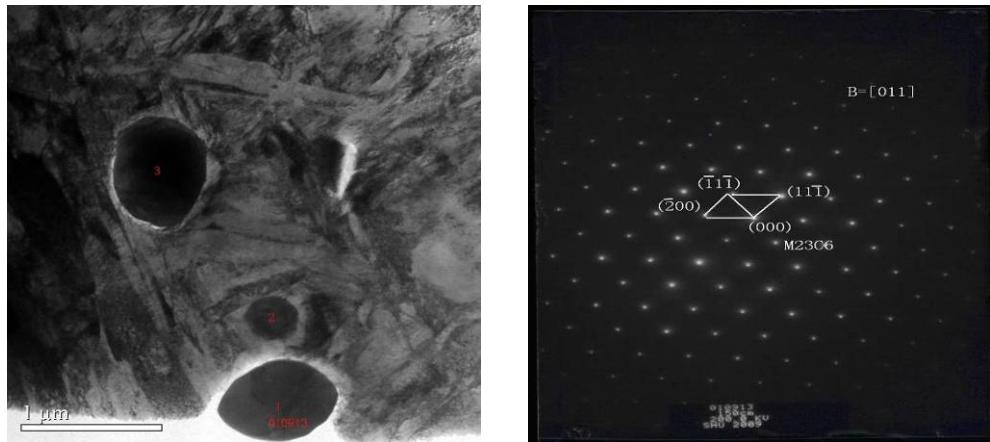


图 11 SDC99 钢中析出的二次碳化物及其 TEM 衍射斑点

运用 Jmatpro 计算了 SDC99 钢的碳化物类型及含量,通过改变 Mo 含量所得的碳化物类型及量的变化如图 12 所示:

随 Mo 含量的增加,钢中的 M7C3 型碳化物减少, M23C6 型碳化物增加。当 Mo 含量超过 3.0% 后, SDC99 钢中有 M6C 型碳化物形成。大量的二次碳化物析出弥散于基体中,这将有利于提高钢的综合性能。高的耐磨性不仅决定于高硬度,同时也决定于钢的组织。在马氏体基体上分布大量弥散细小的碳化物造成二次硬化效应。通常所形成的强化相有 M2C 型(如 W2C、Mo2C)、MC 型碳化物(如 VC)、M23C6 型碳化物(如 Cr23C6)等。这些碳化物硬度很高。如 VC 的硬度可高达 HV2700~2990,并且在高温下不易发生聚集长大。各种合金碳化物能有效地提高耐磨损性能,是 SDC99 比 Cr12MoV 具有优越的综合性能的原因。

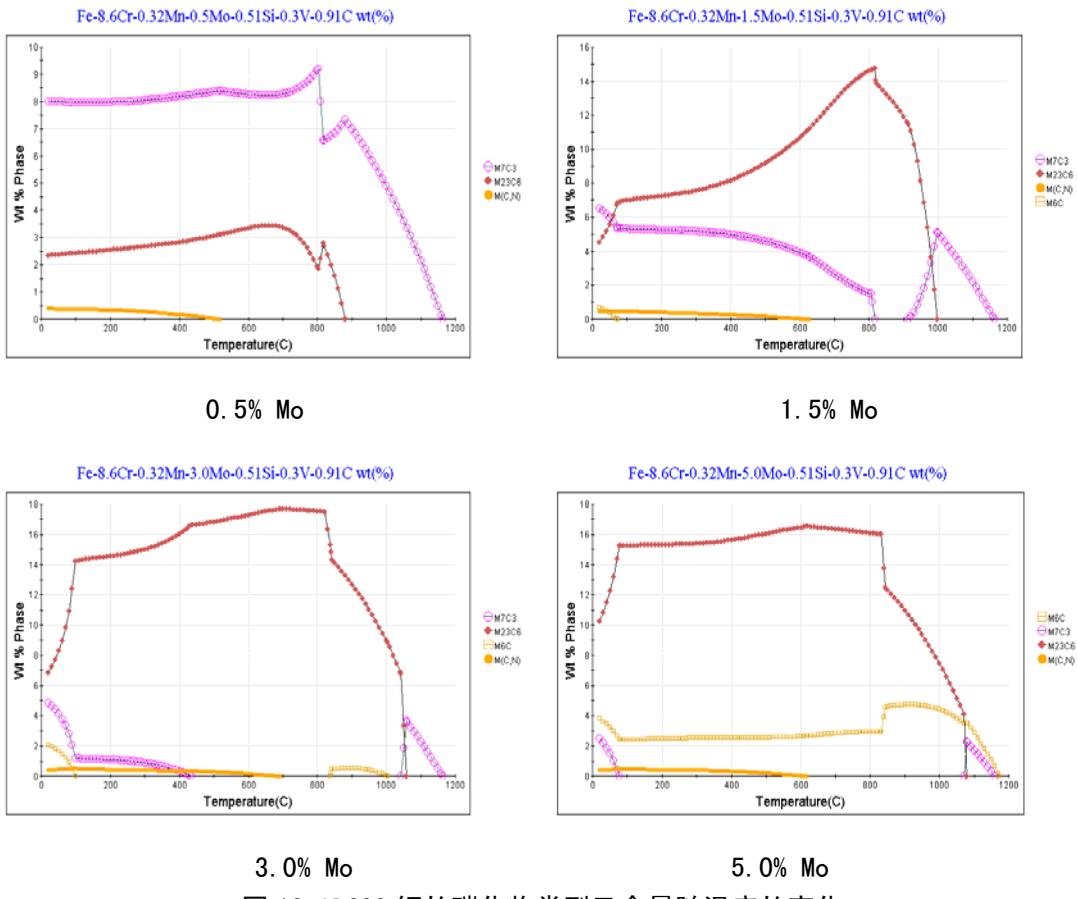


图 12 SDC99 钢的碳化物类型及含量随温度的变化

3、钼在热作模具钢中的应用

热作模具钢的使用环境要求其具备高热强性、高韧性、较高的硬度和热疲劳抗力^[18]。Mo 加入热作模具钢，既能提高淬透性，又能提高耐热疲劳性能，而且，钼还可以防止第二类回火脆性，提高高温强度和回火稳定性。Mo 作为使钢具有二次硬化的主要合金元素加入，现在普遍认为，这是由于在回火时马氏体中析出 Mo₂C 造成。Mo 可与 C 形成 Mo₂C 和 MoC 合金碳化物，还可随回火温度升高转变为 M₆C。具有密排六方点阵的 Mo₂C 在马氏体板条内，亚晶界上以平行的细针状（二维为层片状）析出。钢中加入 W 和 V 形成 W₂C, VC 的合金碳化物，也会具有二次硬化作用。另外再加入 Cr 和 Co 可以强化二次硬化效应。但为使钢中 W 和 V 的碳化物溶解进入奥氏体中，需要采用较高的奥氏体化温度，易引起奥氏体晶粒粗化而带来不良影响。所以常以优选 Mo 为最佳的二次硬化合金化元素。一般为了产生二次硬化效应，要求 Mo 的加入量不低于 1.0%，加入 3%Mo 时可取得接近极值的效果。当加入量为 2.0%~2.5% 时，可获得最经济和有效的效果^[19]。本课题组通过增 Mo、降 V 设计了 SDH8 钢，与 H13 钢相比，SDH8 钢具有较好的热稳定性和抗热疲劳性能，如图 13 和 14 所示。从图 14 中 SDH8 钢与 H13 钢经热循环 3000 次后的表面裂纹和截面裂纹情况可知，SDH8 钢的表面热疲劳裂纹细小，没有出现粗大的裂纹，而 H13 钢的裂纹较宽，形成几条粗

大的贯穿试样表面的主裂纹；从裂纹深度也可以看出，SDH8 钢的热疲劳裂纹细而浅，较稀疏地分布在试样表面，而 H13 钢的裂纹较深，其热疲劳性能没有 SDH8 钢的好。而且 SDH8 钢及 H13 钢试样经 3000 次热疲劳循环后的截面硬度变化趋势表明，SDH8 钢的表面硬度下降小于 H13 钢，如图 15 所示，具有更好的高温热强性和更高的热疲劳抗力。微观组织的分析结果表明，热稳定性的提高与 SDH8 钢中的含 Mo 碳化物大量析出相关，如图 16 所示^[20]。

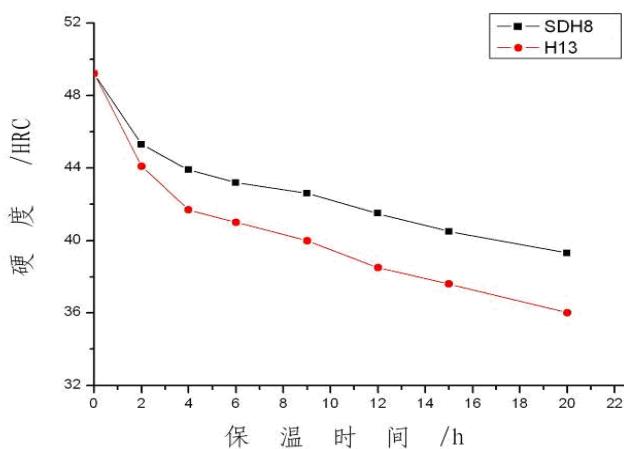


图 13 同样淬回火硬度条件下 SDH8 钢与 H13 钢的热稳定性对比曲线

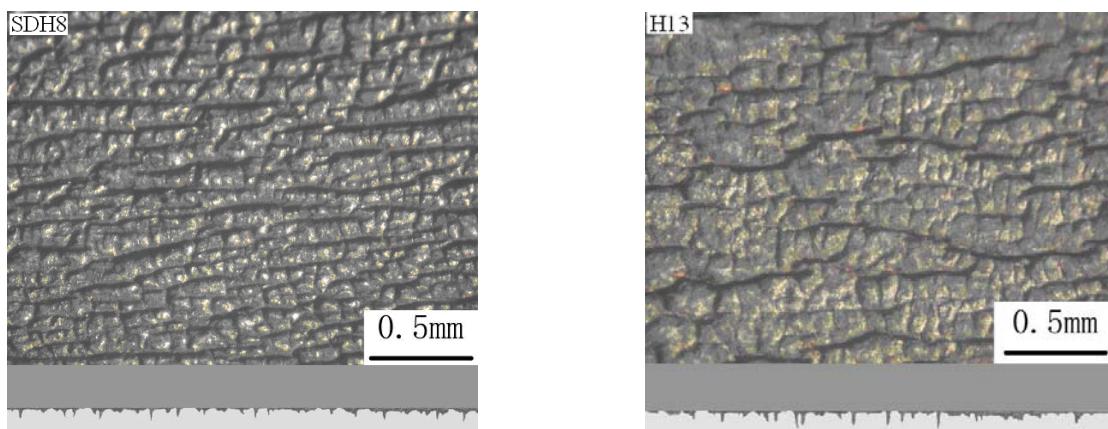


图 14 SDH8 钢和 H13 钢热疲劳后表面裂纹与裂纹深度比较

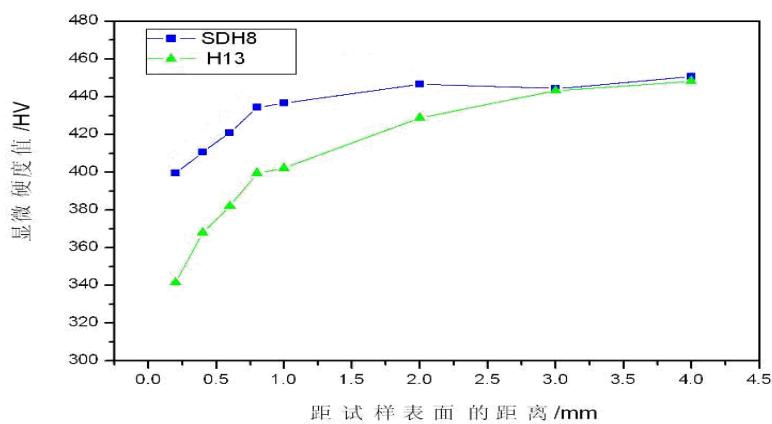


图 15 SDH8 与 H13 钢 3000 次热疲劳后截面硬度梯度曲线

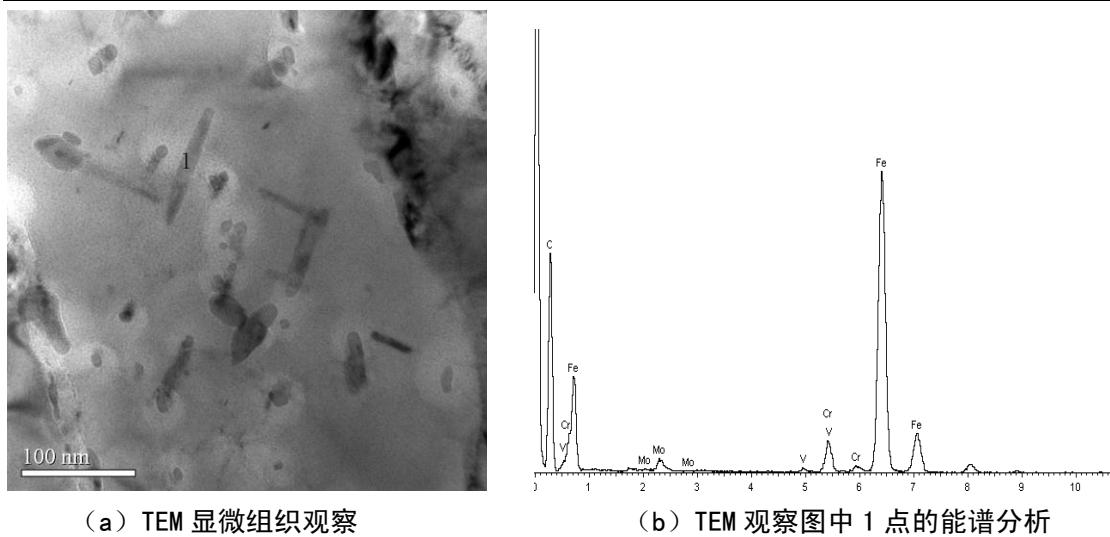


图 16 淬回火态 SDH8 钢中的碳化物 TEM 观察及能谱分析

4、结论

(1) 在 AISI P20+Ni 钢基础上调整 Mo 含量设计的 SD718 钢能使厚度达 1 m 的塑料模具钢模块完全淬透；钼在非调质预硬型塑料模具钢（SDFT）中不仅显著抑制先共析铁素体相变，而且有利于模块获得均匀的截面硬度；加入 Mo 的耐腐蚀塑料模具钢，既能提高耐腐蚀性能，还能改善抛光性能。

(2) 在 Cr12MoV 基础上通过 Mo 合金化改进的 SDC99 钢的二次硬化能力明显提高，形成弥散分布的碳化物 M₂C(M₆C)强化了基体，既确保了良好的耐磨性，又改善了冷作模具钢的韧性。

(3) 含 Mo 的热作模具钢（SDH8）在回火时，马氏体中析出的合金碳化物 Mo₂C 和 MoC，以及随回火温度升高转变的 M₆C，均能够提高热作模具钢的热强性。

参考文献

- [1] 陈再枝, 马党参. 塑料模具钢应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 罗毅, 吴晓春. 预硬型塑料模具钢的研究进展[J]. 金属热处理, 2007, 32(12): 22-25.
- [3] 吴晓春, 张杰, 崔崑. 非调质塑料模具钢的机械加工性能[J]. 华中理工大学学报, 1995, 23(12): 7-12.
- [4] 吴晓春, 崔崑. 易切削系非调质钢塑料模具钢的研究[J]. 钢铁研究学报, 1996, 8(1): 29-33.
- [5] 吴晓春, 崔崑. 非调质塑料模具钢中微合金析出相的研究[J]. 钢铁, 1998, 33(6): 50-53.
- [6] 吴晓春, 周宏, 吴秀英, 等. 易切削系非调质塑料模具钢的加工性[J]. 机械工程材料, 1996, 20(1): 39-42.
- [7] 吴晓春, 娄德春, 崔崑. 易切削非调质塑料模具钢的组织与性能[J]. 特殊钢, 1996, 17(1): 15-18.

钼在钢中的应用国际研讨会
2010年6月27—28日 北京友谊宾馆

-
- [8] 吴晓春, 娄德春, 崔崑. 钽钛对贝氏体非调质钢组织与性能的影响[J]. 钢铁研究, 1996, 3: 25-29.
 - [9] Wu Xiaochun, Cui Kun. The machinability of unquenched and untempered die steels for plastic moulding[C], Proceeding of an International Conference on Tools Steel for Dies and Molds, Shanghai, China, 1998, 12-14.
 - [10] Luo Yi, Wu Xiaochun, Wang Hongbin, Min Yong'an. Study on the microstructure and properties of prehardened plastic-mould SWFT steel for big section[J]. Key Engineering Materials, 2007, 353-358: 1629-1632.
 - [11] Luo Yi, Wu Xiaochun, Wang Hongbin, Min Yong'an. Study on microstructure and hardness uniformity of non quenched prehardened plastic mould steel for large section[J]. Material Science and Engineering A, 2008, 492: 205-210.
 - [12] Luo Yi, Wu Xiaochun, Wang Hongbin, Min Yong'an. Development of a non-quenched prehardened steel for large section plastic mould[J]. Journal of Iron and Steel Research, international, 2009, 16(2): 61-67.
 - [13] Luo Yi, Wu Xiaochun, Wang Hongbin, Min Yong'an. A comparative study on non-quenched and quenched prehardened steel for large section plastic mould[J]. Journal of Material Processing Technology, 2009, 209: 5437-5442.
 - [14] 罗毅, 吴晓春, 张洪奎. 大截面非调质预硬型塑料模具钢的组织与性能[J]. 金属热处理, 2008, 33(3): 28-30.
 - [15] 张洪奎. 新型耐腐蚀易切削塑料模具钢研究[D]. 上海大学硕士学位论文, 2007.
 - [16] 罗毅, 吴晓春, 闵永安, 等. 国内外 Cr12Mo1V1 钢组织性能比较[C]. 模具材料学术会议论文集, 成都, 2005 年 9 月, 111-116.
 - [17] 谢殷子. 高强韧性冷作模具钢的研究与开发[D]. 上海大学硕士学位论文, 2010.
 - [18] 罗毅, 吴晓春, 闵永安, 等. SDH13 钢的组织性能及热疲劳行为研究. 热处理, 2006, 21(1): 25-30.
 - [19] 潘晓华, 朱祖昌. H13 热作模具钢的化学成分及其改进和发展的研究. 模具制造技术[J]. 2006, 4: 78-85.
 - [20] 宋雯雯. 含铌热作模具钢的组织控制与性能研究[D]. 上海大学硕士学位论文, 2009.3

吴晓春教授个人简历



吴晓春, 上海大学材料学院教授, 国内模具钢知名专家, 长期从事模具钢研究和开发工作, 负责了 10 多项模具钢方面科研和开发课题。

Mo 在低合金钢中的作用和应用

孙新军，雍岐龙
钢铁研究总院

摘要：本文阐述了 Mo 在低合金钢中的作用和应用。Mo 推迟先共析铁素体转变，促进了针状铁素体和贝氏体的形成，提高了低合金钢的强韧性；Mo 提高了微合金元素(Nb、V、Ti)在奥氏体中的固溶度，延迟了微合金碳氮化物的沉淀析出，将使更多的微合金元素得以保留至较低温度下从铁素体中析出，从而可以产生更大的沉淀强化作用。Mo 能够溶入铁素体中析出的微合金碳氮化物的晶格中，形成(M_xMo)(C,N) (M 为微合金元素)，不仅提高了析出相体积分数，而且显著细化微合金析出物尺寸，从而增强了沉淀强化效果；含 Mo 微合金碳氮化物的热稳定性较好，高温下不易粗化。最后简要介绍了 Mo 在高钢级管线钢、高强度工程机械用钢、耐火钢和汽车用热轧钢带中的应用。

1 前言

低合金钢的发展趋势是不断追求高强度、高韧塑性、优良的工艺性能和服役性能，而合金元素 Mo 在低合金钢的发展中起到了重要作用。1957 年 Irvine 和 Pickering 的研究表明，在低碳钢添加少量 Mo 和 B 就能抑制先共析铁素体的形成，但对贝氏体转变动力学影响不大，因而可以在较宽的冷速范围内获得贝氏体组织，从而提高了钢的强韧性。此后 Climax 钼公司开发了具有较低 C 含量的含 Mo-B 钢，其典型成分是 0.04%C-2.0%Mn-0.4%Mo-0.05%Nb。这类钢称为 Climax 钢，由于碳当量较低，因而其焊接性能和韧性均得到了很大改善。可以说，Mo 在低合金钢中的相变强化作用是较早被发现确认的，并在以后获得了不断地发展和应用。除了相变强化作用外，Mo 在低合金钢中至少还有以下作用：提高微合金元素 Nb、V、Ti 在奥氏体中的固溶度，促进微合金碳氮化物在铁素体中的析出，提高钢的强度；提高微合金碳氮化物的热稳定性，改善钢的高温性能；延迟奥氏体再结晶，扩大奥氏体未再结晶区轧制工艺窗口。上述作用均在低合金钢的生产中获得了不同程度的应用。

本文将首先综述 Mo 在低合金钢中物理冶金基本原理，重点介绍 Mo 对 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变及微合金碳氮化物固溶、析出和热稳定性的影响，然后列举若干应用实例，最后评述今后的研究方向。

2 Mo 对低碳低合金钢 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的影响

Mo 对 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的影响主要表现为显著推迟先共析铁素体转变，从而有助于获得贝氏体组织。Mo 在钢中具有较强的偏聚倾向，其在界面偏聚所产生的溶质拖曳作用及降低界面前沿 C 原子扩散作用共同延迟了先共析铁素体转变。

图1给出了由Gleebel热模拟试验机测定的两种不同成分试验钢(0.056Nb钢、0.057Nb+0.23Mo钢)变形奥氏体的连续冷却转变曲线(CCT曲线)，图2和图3显示了不同冷速下获得的微观组织。由CCT曲线可见，0.057Nb+0.23Mo钢在冷速超过1°C/s后即可获得全部贝氏体组织，而不添加Mo的0.056Nb钢在冷速大于50°C/s时才能获得全部贝氏体组织。另外，0.056Nb钢的相变开始温度(Ar3)随冷速变化比含Mo钢(Bs)要敏感。比较不同试验钢的显微组织照片(图2和图3)，可见0.056Nb钢在冷速低于10°C/s为组织为多边形铁素体和少量准多边形铁素体，冷速高于10°C/s形成粒状贝氏体组织；而0.057Nb+0.23Mo钢在冷速高于1°C/s时即可形成粒状贝氏体，冷速高于10°C/s后获得板条贝氏体组织。图4(a)为不同冷速下试验钢的维氏硬度，可见含Mo钢的硬度高于不含Mo钢，而且Mo含量越高，两者差异就越大。试验钢的硬度(强度)与相变开始温度之间大致呈现线性关系，相变开始温度越低，试验钢的硬度(强度)就越高，如图4(b)所示。结合图1CCT曲线，可知添加Mo不仅能够提高强度，而且有助于改善厚规格钢板由于厚度方向冷速差异所导致的组织和性能不均匀性。

B在低碳贝氏体钢中也获得了较多应用，主要是利用了晶界偏聚的固溶B强烈抑制先共析铁素体转变作用。然而研究表明：B只有和Mo、Nb复合添加时才会起到较好的效果，如图5所示。这是因为单独添加B时，偏聚于奥氏体晶界的B和C与Fe结合形成碳化物 $Fe_{23}(C,B)_6$ ，降低了固溶B含量。而B和Mo或Nb复合添加后可以形成Mo-C或Nb-C原子团(Cluster)，减小了C原子偏聚倾向，从而避免了 $Fe_{23}(C,B)_6$ 析出，如图6所示。

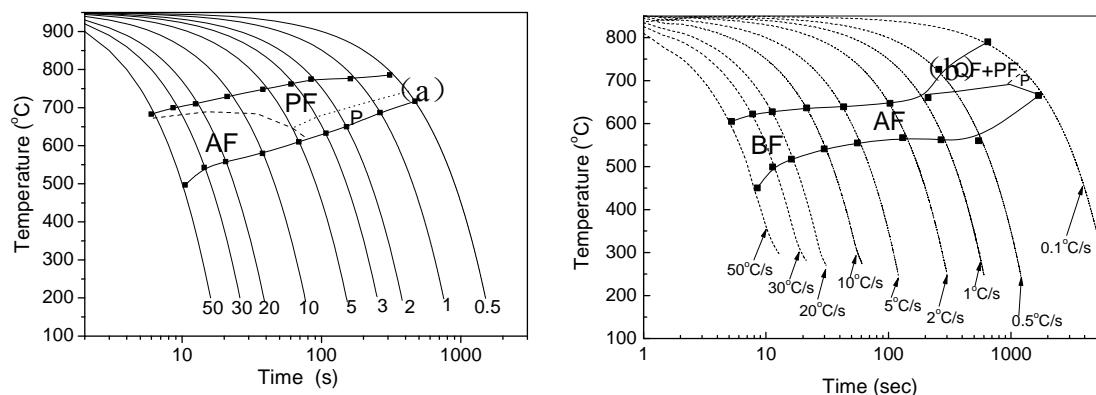


图1 试验钢动态CCT曲线

(a) 0.056Nb钢: 0.04C-0.26Si-1.65Mn-0.056Nb-0.014Ti;
(b) 0.057Nb+0.23Mo钢: 0.062C-0.25Si-1.53Mn-0.057Nb-0.23Mo-0.019Ti

奥氏体化条件: 1200°C等温5min; 变形条件: 850°C, 40%压下量

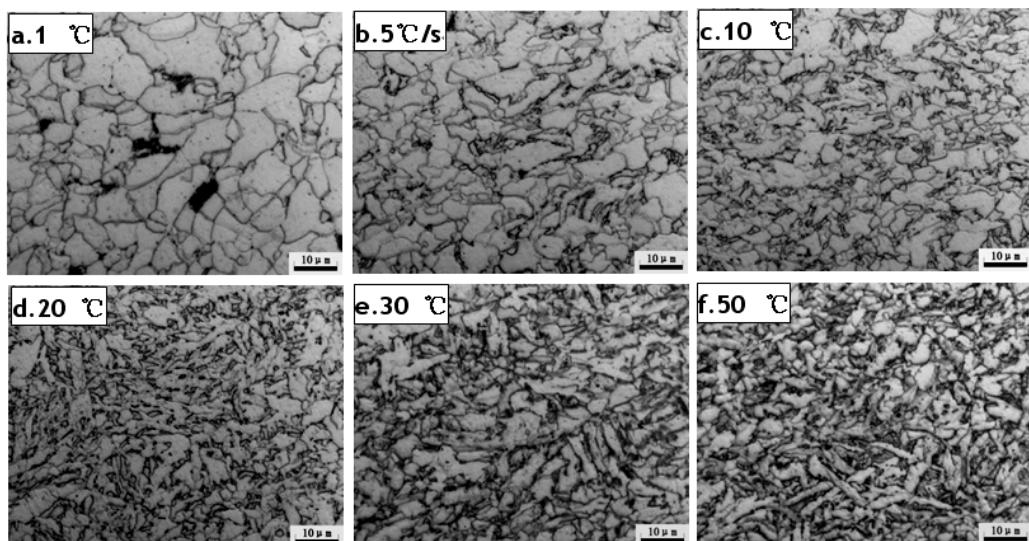


图2 0.056Nb钢不同冷速下的微观组织

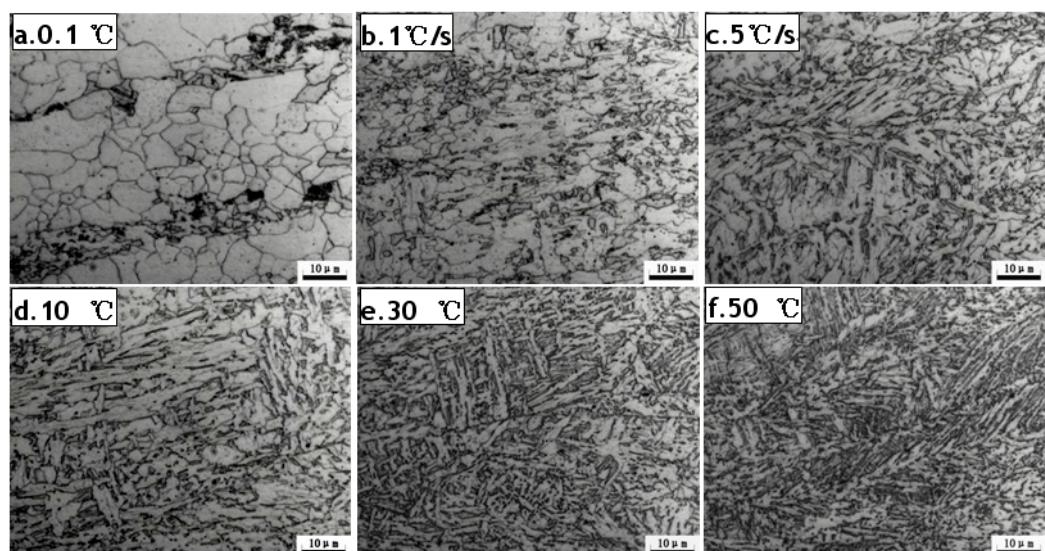


图3 0.057Nb+0.23Mo钢在不同冷速下的微观组织

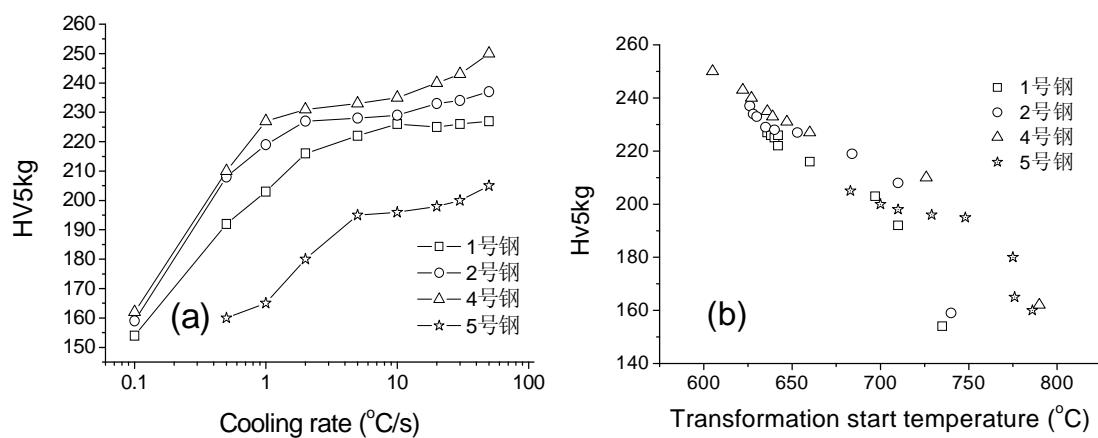


图4 试验钢不同冷速下的维氏硬度(a)及硬度与相变开始温度的关系(b)

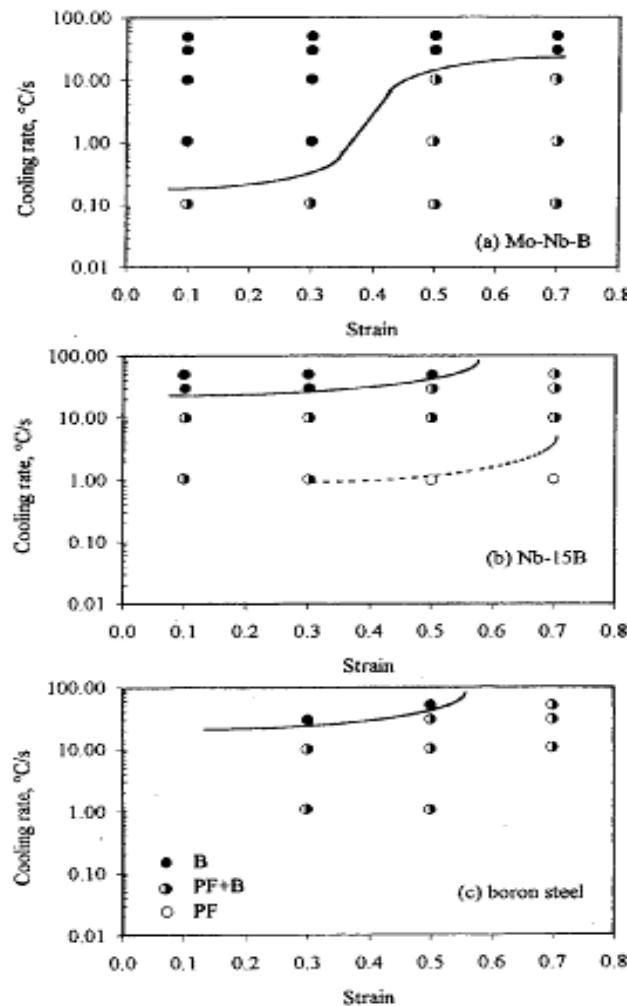


Fig. 13. Ranges for austenite deformation and cooling rate over which polygonal ferrite formation is avoided: (a) Mo-Nb-B, (b) Nb-15B, and (c) B-only steels.

图 5 避免多边形铁素体形成的变形量和冷速

(a) Mo-Nb-B, (b) Nb-15B, (c) 单一 B

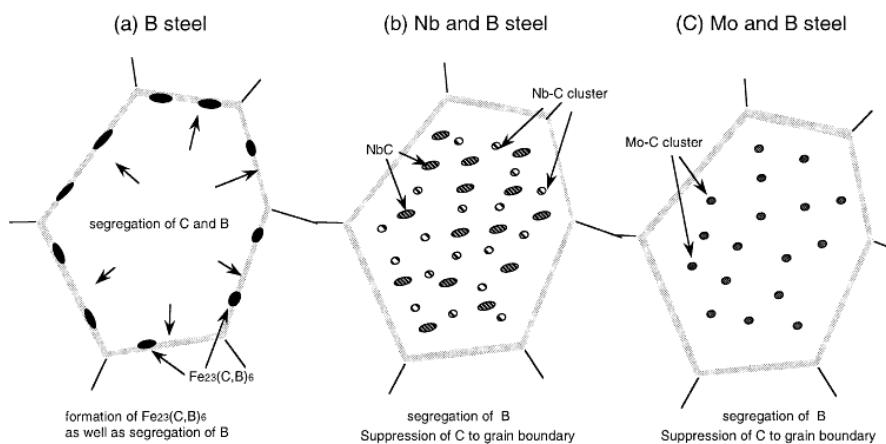


Fig. 13. Schematic diagram showing mechanism for suppression of $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ due to combined addition of Nb and B or Mo and B.

图 6 微量 B 与 Mo 或 Nb 复合添加时抑制 $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ 析出机理示意图

3 Mo 对微合金碳氮化物沉淀析出和析出相热稳定性的影响

微合金碳氮化物的固溶与沉淀析出对于调节奥氏体状态、细化晶粒和沉淀强化均具有重要的作用。析出包括奥氏体中析出及铁素体中析出（含相间析出），析出完成后的保温或缓冷过程中将发生粗化过程，Mo 元素对上述各个过程均具有重要影响。

3.1 奥氏体中析出

固溶于奥氏体中 Mo 会降低各种微合金元素和 C、N 元素的活度，增大其固溶度积，降低沉淀析出的过饱和度和形核驱动力，从而延缓析出过程。图 7 给出了 Bacrox 等^[133]研究得到的 Mo、V 对碳氮化铌沉淀 Nb(C,N) 在奥氏体中析出 PTT（析出量—温度—时间）曲线的影响。由图 7 可以看出，加有 Mo 的铌微合金钢的 PTT 曲线具有最典型的 C 曲线特征，且加 Mo 后将使沉淀析出反应推迟。

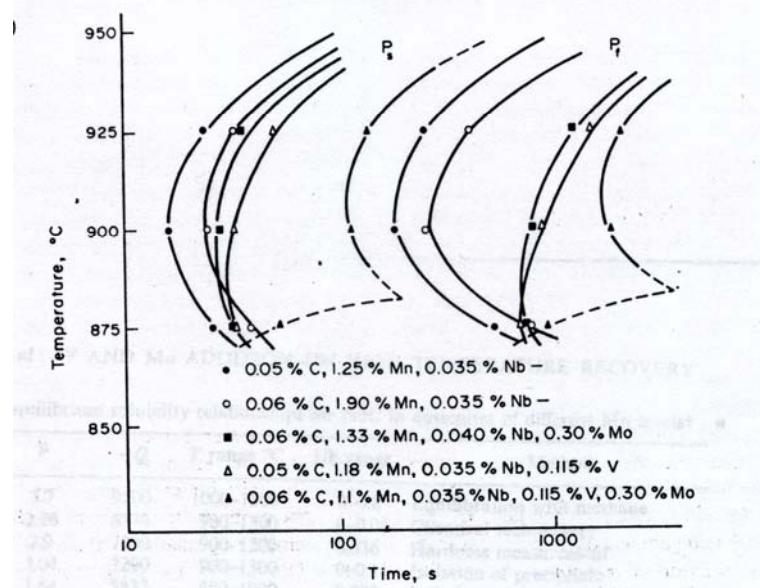


图 7 Mo 对 Nb (CN) 在奥氏体中析出 PTT 曲线的影响

根据文献所采用的理论计算方法，计算了 Mo 对奥氏体中 Nb (C,N) 沉淀析出 PTT 曲线(相对析出时间-温度曲线)的影响，结果如图 8 所示，可见添加 0.14%Mo 后析出开始时间大约推迟了一个数量级。奥氏体中析出的延迟将使更多的微合金元素得以保留至较低温度下从铁素体中析出，而铁素体中析出相尺寸更为细小且与铁素体保持半共格关系，从而可以产生更大的沉淀强化作用。

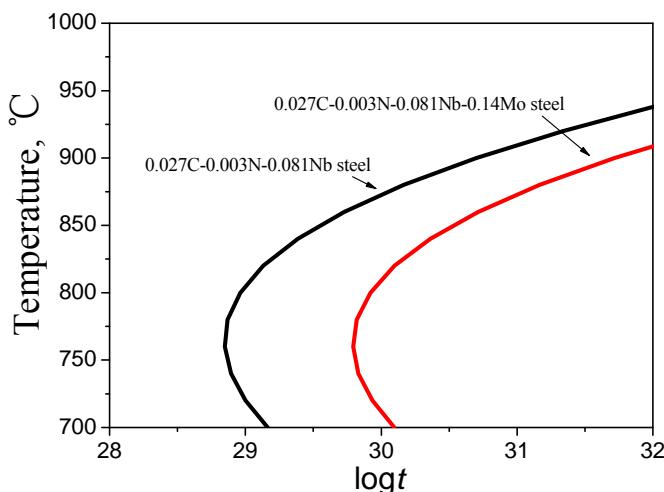


图 8 Mo 对奥氏体中 Nb (C, N) 沉淀析出相对 PTT 曲线影响的计算结果

3.2 铁素体中析出

研究表明，含 Mo 钢中微合金元素不会单独在铁素体中析出，而是与 Mo 共同析出，形成具有 NaCl 型面心立方结构的(M_xMo)(C,N)。

图 9 给出了成分为 0.027C-0.20Si-1.11Mn-0.081 Nb-0.14Mo-0.003N (wt%) 的试验钢在高温奥氏体区变形后冷却到 750℃等温 316s，发生铁素体转变后的高分辨 TEM 图像及 EDS 谱。由图可见析出相尺寸细小，直径约 3nm，其形状多为圆片状，说明是从铁素体中析出的。这是由于当微合金元素在铁素体中析出时，碳氮化铌与铁素体的位向关系为 Baker—Nutting 关系，在各个方向上与基体的错配度不一样，为使体积一定的微合金碳氮化物与铁素体之间的总界面能最小，析出相的形状就为底面平行于(110)的圆片状。能谱分析结果证实，细小析出相中含有钼，说明了钼与铌可一起从铁素体中析出。

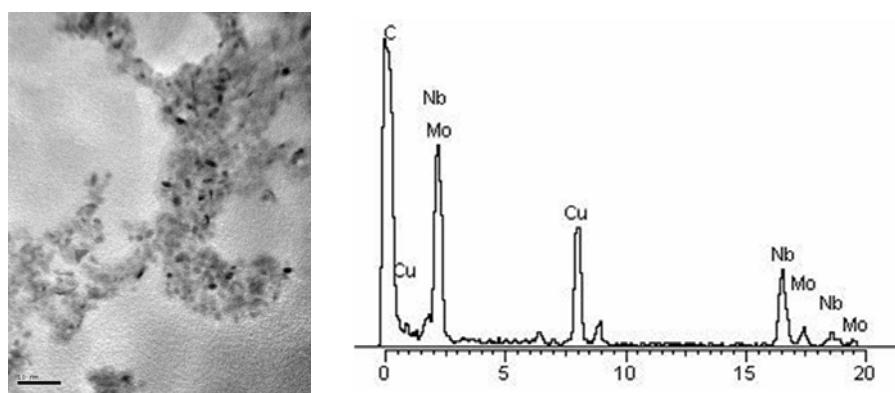


图 9 含 Mo 钢 750℃等温 316s 后的高分辨 TEM 图像及 EDS 谱

为预测不同析出温度条件下复合析出物的化学式，需要建立相应热力学模型。含 Mo 微合金复合析出相可看作是由具有相同晶体结构—NaCl 型的面心立方的微合金碳化物 MC、氮化物 MN、及亚稳定的碳化钼 MoC 互溶形成的规则

溶体。由规则溶体的双亚点阵模型，微合金元素 M 和 Mo 占据一个亚点阵，C 和 N 占据另一亚点阵，复合析出相的化学式可表示为 $(M_{1-x}Mo_x)(C_{1-y}N_y)$ ， x 和 y 分别表示 Mo 和 N 在各自的亚点阵中所占摩尔分数，其中 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ 。相关热力学计算方法参见文献。图 10 给出了上述试验钢的计算结果及不同温度下的能谱分析结果，可见理论计算结果与实测结果符合较好。

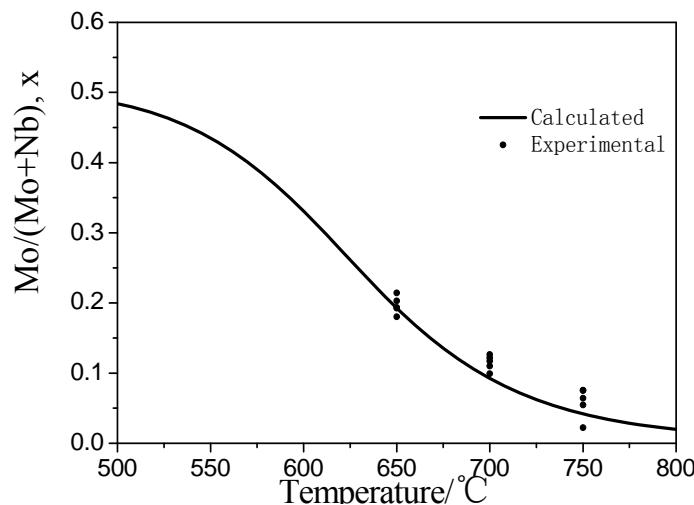


图 10 试验钢析出物中 Mo 原子占位分数与析出温度的关系

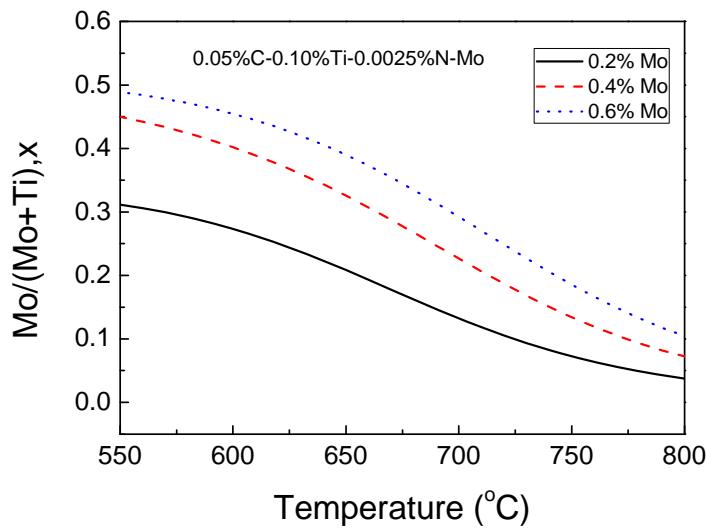


图 11 不同 Mo 含量 Nb 微合金钢析出物中 Mo 原子占位分数与析出温度的关系

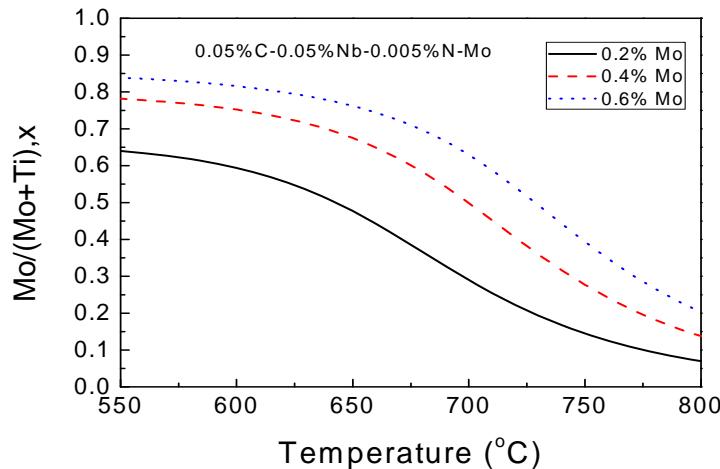


图 12 不同 Mo 含量 Ti 微合金钢析出物中 Mo 原子占位分数与析出温度的关系

图 11 和图 12 分别为对不同 Mo 含量 Nb 微合金钢和 Ti 微合金钢的计算结果。由图可见, Mo 的占位分数 x 随 Mo 含量的增加和析出温度的降低而增大, 较低温度下有更多的 Mo 析出。Mo 与微合金元素复合析出的直接结果是增加了析出相的体积分数; 另一方面, 由于 Mo 的扩散系数较其它微合金元素小, 使得无论是析出相长大还是沉淀析出结束后的粒子粗化都受到一定程度的抑制, 因而最终复合析出相的尺寸也较小。因此, 含 Mo 复合析出相预计将比单纯微合金析出相将产生更大的沉淀强化作用。

3.3 热稳定性

含 Mo 析出相的粗化需要 Mo 原子及其它微合金原子从铁素体基体向析出相/基体界面处扩散, 而由于 Mo 扩散速度较慢, 析出相粗化速率就较小。图 13 示出了单一 Ti 微合金钢、Ti-Nb 钢和 Ti-Mo 钢在 750°C 等温 60min 后相间析出粒子的 TEM 形貌, 图 14 给出为不同等温时间平均粒子尺寸。上述试验钢中, Ti、Nb、Mo 含量分别为 0.20%, 0.04% 和 0.20%。可以看出, Ti-Mo 钢粒子尺寸最小、最稳定, Ti-Nb 钢次之, Ti 钢与 Ti-Nb 钢相差不大, 后者略好于前者。

含 Mo 钢的这一特点有助于减小热连轧卷取过程中粒子粗化倾向, 另外, 对于要求高温性能钢材(如耐火钢)的意义也不言而喻。

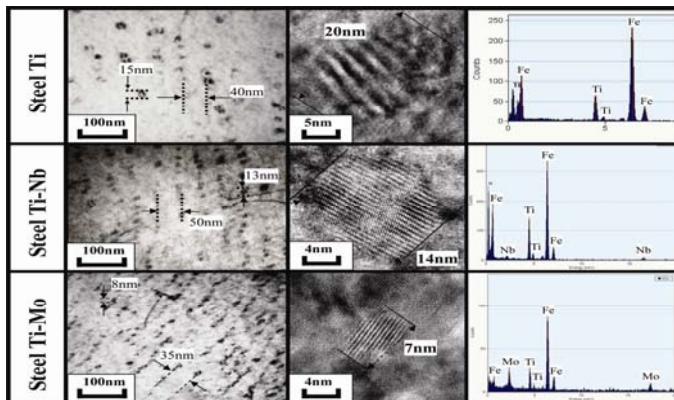


图 13 Ti 微合金钢、Ti-Nb 钢和 Ti-Mo 钢在 750°C 等温 60min 后相间析出粒子的 TEM 形貌

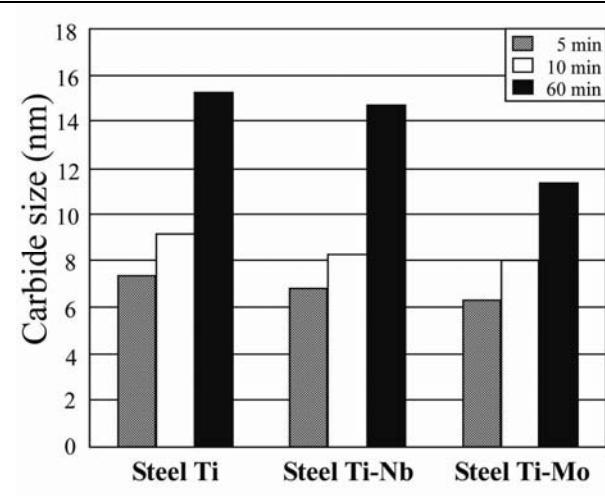


图 14 不同等温时间析出相平均尺寸

4 Mo 在低合金钢中的应用

迄今为止，Mo 在高钢级管线钢、高强度工程机械用钢及耐火钢中获得了广泛应用。X70/X80/X100 管线钢大都要采用 Mo 合金化，特别是对于厚规格产品，加入量约为 0.10-0.30%。钢板组织为针状铁素体/粒状贝氏体，随钢级的提高，组织逐渐细化，粒状贝氏体比例升高。X120 管线钢则采用 Mo-B 合金化以进一步提高淬透性，组织为板条贝氏体（或下贝氏体）。非调质生产的高强度工程机械用中厚板通常采用 Mo-B 合金化，组织为粒状贝氏体或板条贝氏体。上述各类钢主要是利用了 Mo、B 促进贝氏体相变所产生的相变强化作用。

耐火钢通常要采用 Mo-Nb 合金化，主要利用了含 Mo 析出相较高的热稳定性来提高钢材的高温性能。

近年来，日本 JFE 公司开发出一种兼具高强度、高延伸率和高扩孔性能的汽车用热轧带钢。钢带抗拉强度为 780MPa 级，延伸率约 24%，扩孔率为 120%，远高于传统汽车用钢，如图 15 所示。这类钢采用 Mo-Ti 合金化，充分利用 Mo、Ti 复合碳化物尺寸小、数量多的特点获得高沉淀强化增量（可达 300MPa），同时利用微合金碳化物的固碳作用，消除对扩孔率不利的珠光体等组织。

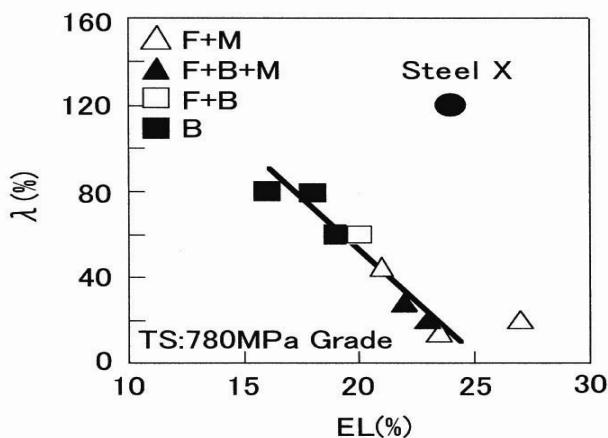


图 15 日本 JFE 开发的 Ti-Mo 钢延伸率与扩孔率的匹配

5 展望

为降低合金化成本,近年来冶金界出现了以强化工艺手段替代贵重合金元素Mo的发展趋势,所采用的主要措施是实施低温轧制和提高轧后冷速。然而,Mo在厚规格钢板中仍具有独特的难以替代的作用,它能够明显改善沿厚度方向由于冷速和变形不均匀带来的组织性能不均匀问题,因而在高钢级厚规格管线钢生产中仍得到广泛应用。因此加强Mo在厚板生产中物理冶金机理的研究是必要的。

与相变强化作用的研究相比,Mo在细化微合金析出相尺寸,显著增强沉淀强化作用及提高热稳定性等方面具有独特的优势,但相关研究和应用尚不充分。应该深入研究Mo与各种微合金析出交互作用规律,并拓展其应用领域。

致谢

衷心感谢钢铁研究总院结构所白埃民教授和电工钢研究中心罗海文教授在复合析出热力学计算方面提供的大力帮助。

孙新军博士个人简历



孙新军,博士,钢铁研究总院结构材料研究所高级工程师,泰山学者。在低合金钢等技术领域长期从事基础研究和开发工作。

Mo 在高强度低合金钢(HSLA)中的主要作用及 与微合金元素的交互作用

Prof. Dr. Hardy Mohrbacher

比利时 NiobelCon 公司

Mo 是在有很高机械性能要求的高强度低合金钢(HSLA)中添加的典型合金元素。由于钢材发展目标是高性能化和减量化，这些含钼钢种在石油天然气、汽车和建筑工业中得到了越来越广泛的应用。最为显著的是，在一定加工条件下，Mo 促进贝氏体或马氏体组织的形成。Mo 还可以形成细小的碳化物析出，从而达到二次硬化效果。Mo 除了具有直接的作用外，还与微合金元素(如 Nb)具有交互作用和协同增效效应。这些合金元素的组合一方面加强了 Mo 的主要作用，另一方面也使得其它微合金元素的作用达到最优化。本文对 Mo 的这些作用进行介绍，并探讨在高强度低合金钢(HSLA)中如何利用这些作用来提高性能。

1 用较少的钢获得较好的性能

高强度的低合金钢具备的经济上的优势越来越引起人们的关注。这些优势包括钢结构成本更低、脆性抗力更强、因可以采用更薄型材导致运输、焊接人力和焊材消耗等成本降低(图 1)。以上列出的优势中，我们比较感兴趣的是在运输和物料搬运工业方面，在这些领域自重载荷的有效载荷比至关重要。由此带来的附加好处是速度的增加、单位载荷消耗燃料的减少和动力装置尺寸的减小。结构钢选材时，除了关注其强度性能外，主要涉及成型、焊接以及其他加工工序是否容易。在使用条件要求下，钢铁材料在使用温度下需表现出良好的韧性，这样要求候选钢种在的最低的服役温度下应具有足够的抗冲击性。

传统高强度结构钢主要采用碳锰合金化，经正火或热机械处理，获得铁素体-珠光体微观组织。这种高强度结构钢的屈服强度最高可达 460MPa。为了使高强度结构钢达到期望的强度，采用了多种强化措施(图 2)。高强度结构钢基本的强度来源于碳含量，碳含量范围可达 0.2%。但是，碳含量的增加使得钢的韧性急剧降低。固溶强化主要来源于锰和硅的合金化。提高强度效果最明显的是晶粒细化。微合金化与热机械处理同时作用是获得晶粒细化最有效的途径。晶粒细化是唯一同时改善强度和韧性的强化机制。铌是最有效的促进晶粒细化的合金元素，钛的效果仅次于铌。高强度结构钢中微合金化元素形成的碳化物或氮化物构成细小的析出相，析出相的弥散分布进一步提高了强度。

对于强度高于 460MPa 的现代高强度低合金钢，必须改善铁素体基体的特性和避免珠光体的形成。一种方法是促使奥氏体在低于 700°C 下向铁素体转变，从而提高位错密度和细化亚晶粒尺寸。最终生成的微观组织是贝氏体或退化铁素体。促进这种强化转变的最主要的两种合金化元素是钼和硼。另外，铬和铌在一

一定程度上也可有效地促进这种转变。基于这种合金概念，可以使屈服强度最高达约800MPa。

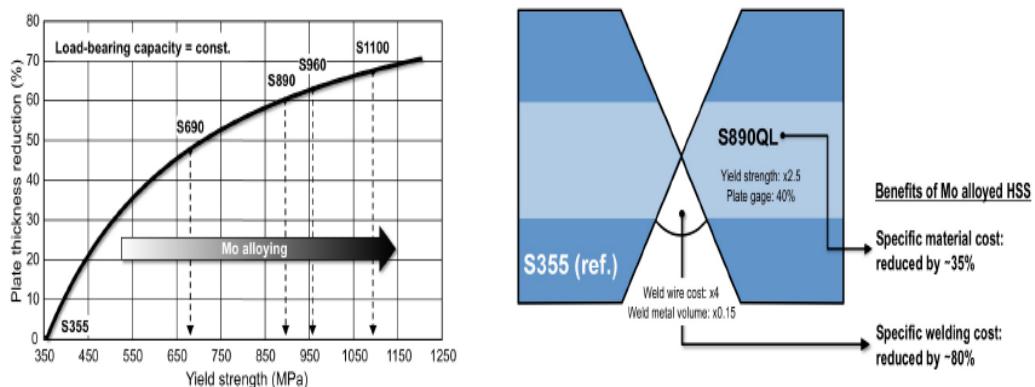


图1 高强度钢在钢铁消费和加工方面的效益

最高强度的高强度低合金钢具有马氏体微观组织。该微观组织是奥氏体经单独淬火或轧制后直接淬火形成的(图3)。为了获得全马氏体组织，冷却速度必须足够高。钼和/或硼的合金化处理可以有效降低形成马氏体的临界冷却速度。高强度低合金钢中合金元素含量最终取决于产品的尺寸和生产线的冷却能力。淬火马氏体的硬度取决于碳含量。碳含量在0.1-0.2%范围内较为合适，此时抗拉强度在1200-1600MPa范围内波动。但是，这种淬火马氏体韧性很差，因此仅应用于薄板，比如汽车车身。对于中厚板，要达到屈服强度为690-1100MPa，同时具有良好韧性和加工性能，通常要采用淬火回火调质处理。调质钢碳含量不超过0.2%，同时添加铬、钼、镍、铌、硼和钒等合金元素。在热处理过程中，生成具有最佳强度和韧性性能的细小的贝氏体-马氏体微观组织。

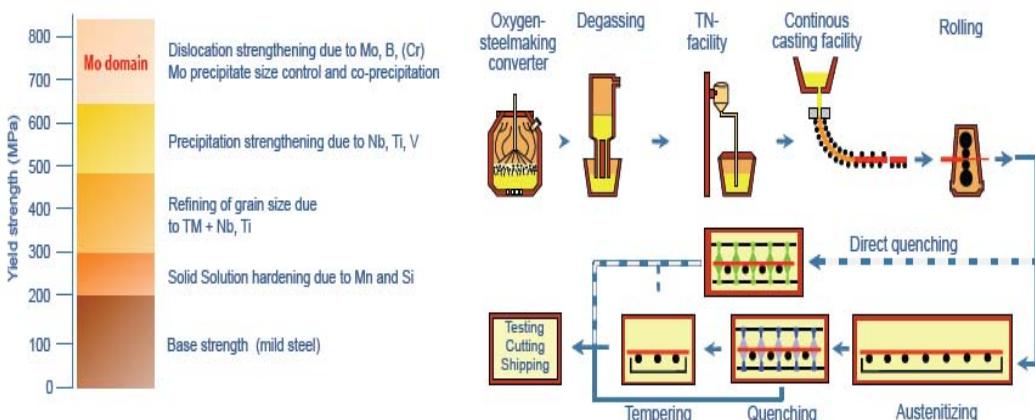


图2 HSLA中的强化效应

图3 调质钢加工路线图

2 钼在热轧过程的作用

2.1 再结晶

在低碳钢或微合金化钢中添加钼后，钼在整个热轧过程中具有很重要的作用，如图4所示。钼可以直接作为溶质原子，并间接影响铌、钛和钒等微合金元素的行为。

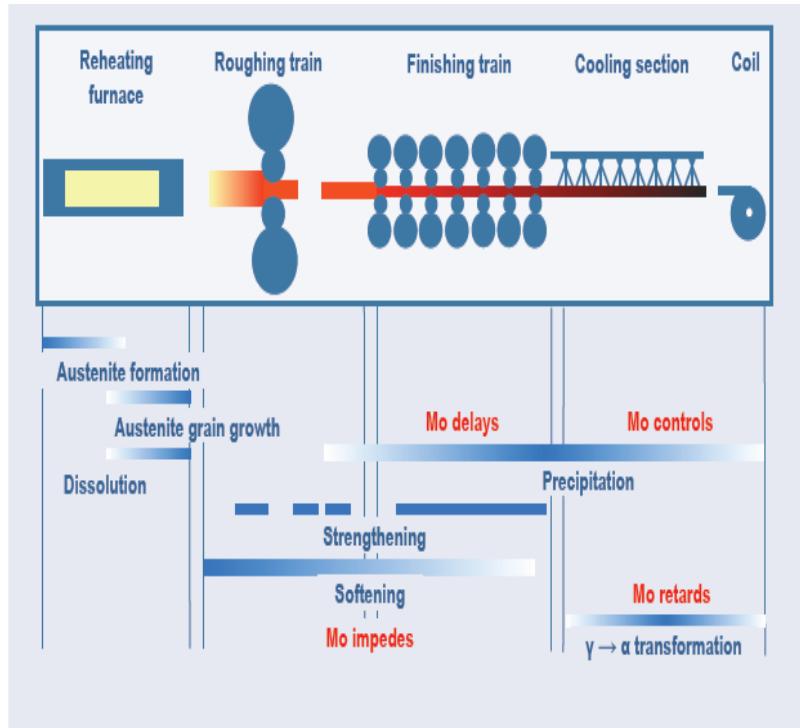


图 4 Mo 在热轧阶段的主要效应

低碳钢添加铌后，铌可以显著延缓静态再结晶的速度。比如，添加 0.04% 铌时，在 1060℃ 下再结晶达到 95% 的时间(t95)约为 20s，然而当铌含量上升到 0.095% 时再结晶达到 95% 的时间(t95)为 50s。同样，当钼含量由 0.1% 增加到 0.6% 时显著推迟再结晶动力学(图 5)。粗轧的目的在于获得均匀的完全再结晶的奥氏体微观组织，因此在设计轧制工艺时必须考虑铌和钼的影响。当粗轧的最大道次间时间控制在 20s 以内时，在这个时间里再结晶必须全部完成。也就是说 t95 必须小于道次间时间，该要求决定了粗轧的温度水平。另一方面，中厚板机和薄板轧机开始轧制温度最高分别为 1150℃ 和 1250℃。因此，对添加 0.1%Mo-0.04%Nb 钢，完全再结晶轧制工艺窗口温度区间为 80-180℃，但是对于添加 0.6%Mo-0.04%Nb 钢后，该温度区间降为 30-130℃。

在多道次试验得到的应力应变曲线上，利用 Liu 和 Akben 提出的方法^[1]可以确定道次间软化百分数(FS)。从软化百分数-温度倒数的关系图上可以推断出两个关于再结晶的特征温度：再结晶极限温度(RLT)表明得到 100% 软化率的最低温度，低于该温度软化率小于 100%；再结晶结束温度(RST)，低于该温度变形道次间观察不到任何软化。如图 6 所示，0.04%C-0.09%Nb 钢的再结晶结束温度 RST 约为 900℃。在该钢中添加 0.3%Mo 时，RLT 基本没有变化，而 RST 增加了 40℃，约为 940℃，Mo 的影响是由于溶质拖曳作用造成的。相反，添加 0.4%Ni 后 RLT 和 RST 均显著降低。由于 Nb 对再结晶有延迟作用在其含量为 0.06% 时达到饱和^[2]，因此添加 Mo 可以进一步有效提高未再结晶精轧的 RST，同时不会对再结晶粗轧的 RLT 产生负面影响。

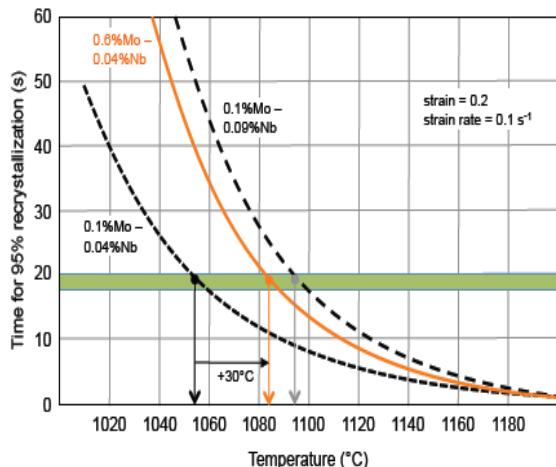


图 5 Mo-Nb 合金组合对
高温下静态再结晶的影响

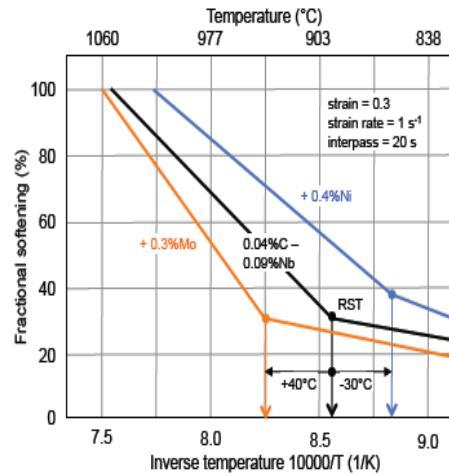


图 6 低碳高铌合金钢中添加 Mo
和 Ni 后对软化分数的影响

2.2 应变诱导析出

Aken 等人^[3]早期通过热压缩测试揭示了微合金钢中 Mo 对动态再结晶(DRX) 的影响。当微合金钢在微合金元素的碳氮化合物固溶温度以上变形时, Mo 在动态再结晶开始阶段对其具有明显的阻碍作用。在相同原子百分含量下, Mo 对溶质拖拽作用在 Nb 和 V 之间, Nb 最强而 V 最弱。溶质拖拽作用与拖拽原子的尺寸及其跟 γ 铁电子偏差有关。当微合金钢在低于微合金元素碳氮化合物固溶温度下变形时, 细小微粒的原位析出进一步推迟再结晶的发生。在这种情况下, Mo 对再结晶有相反的影响。一方面, Mo 作为一种溶质, 推迟再结晶的发生; 另一方面, Mo 通过降低 C、N 的活性, 减少析出物的量, 从而削弱了析出相的推迟作用。如图 7 所示, 0.05%C-0.04%Nb 钢中含 Nb 析出相开始析出的时间在添加 0.3%Mo 后的变成了两倍长。很明显, 尤其在较短道次间时间的薄板热连轧过程中, 大部分 Nb 会保留在固溶体中。在固溶体中主要的微合金化元素在终轧之后可以降低奥氏体-铁素体转变温度(图 8)。在这些微合金元素中, Nb 效果最为明显, Ti 次之, V 仅有微弱的影响。当使用加速冷却时, 以上效果推迟更明显。以上延迟转变增加了铁素体的形核率, 降低了晶粒长大速率, 因此进一步有效细化了晶粒尺寸。

Hara 等人^[4]已经解释了添加 Mo 后, Mo 与 C 结合生成 Mo-C 簇对, 从而降低了 C 的活性。更早的像 Tanaka 等人^[5]研究表明, Mo 降低了 C 在奥氏体中的扩散速率。Mo 的这种影响使得 C 不能有效地与 Nb 或 Ti 结合生成碳化物。换句话说, 在奥氏体轧制过程中保留在固溶体中的微合金元素原子数量增加了。保留在固溶体中的这些原子有两个重要的作用: 首先, 它们推迟奥氏体向铁素体的转变, 使其在更低温度下进行, 同时这种推迟作用随冷却速度的增加而增大(图 8); 其次, 在相变过程中或相变之后, 溶解的微合金元素有可能析出为细小的颗粒,

这些颗粒比奥氏体中形成的颗粒尺寸更小。颗粒尺寸越小，强化效果越高。这些会在后面详细讨论。

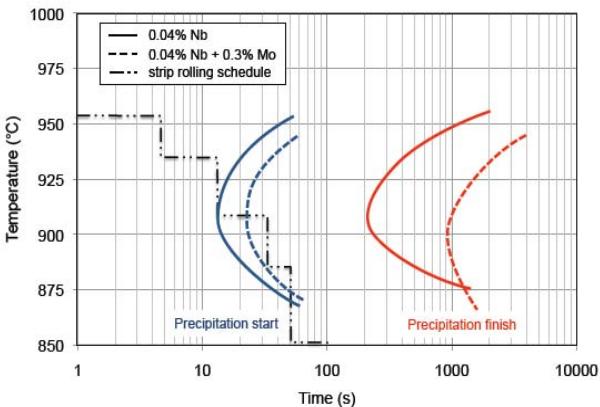


图7 Mo对Nb析出动力学的影响
(热轧板带钢工艺制度图解)

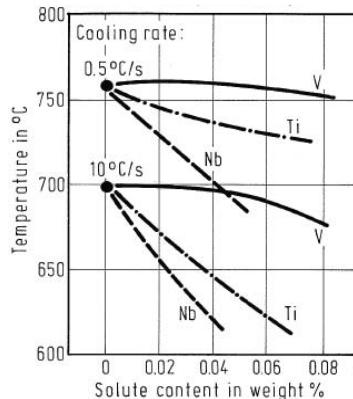


图8 微合金元素溶质原子对
 γ - α 相转变温度的影响

2.3 淬透性

Mo降低C活性对于含B合金钢也有益处。B是一种很有效的提高淬透性的元素，在钢中添加量很少，一般不超过50ppm。就其本身而论，通常应用于低碳和超低碳贝氏体钢和淬硬钢。B在奥氏体晶界偏聚，并在转变温度下阻止晶界铁素体的形成，B对于淬透性的提高便在于此。这种机制只有当B存在于固溶体中才有效。由于B是强氮化物形成元素，通常添加一定化学计量比($Ti=3.4 \times wt.\%N$)来保护B。然而，B还会在奥氏体晶界形成 $Fe_{23}(C,B)_6$ 析出相，从而造成其提高淬透性作用的丢失，特别是由于偏聚而引起B、C数量增加时，更易生成这种析出相。Asahi^[6]和Hara等人^[4]已经将超低碳钢的这种现象与碳含量超过包晶的钢区分开来。在这两种情况下，在合金钢中添加Mo后，由于晶粒内Mo-C簇对的形成会降低C向奥氏体晶界的扩散速率(图9)，因此均会提高B的效能。微合金化元素Nb同样可以避免 $Fe_{23}(C,B)_6$ 的析出，但这主要由于NbC析出消耗溶质C。

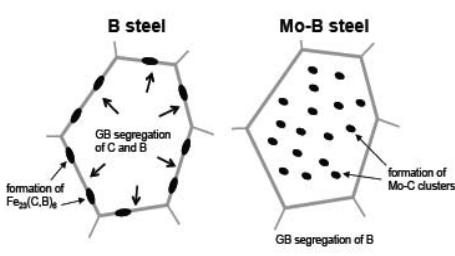


图9 B和Mo-B钢中B晶界(GB)
偏析和沉淀原理图

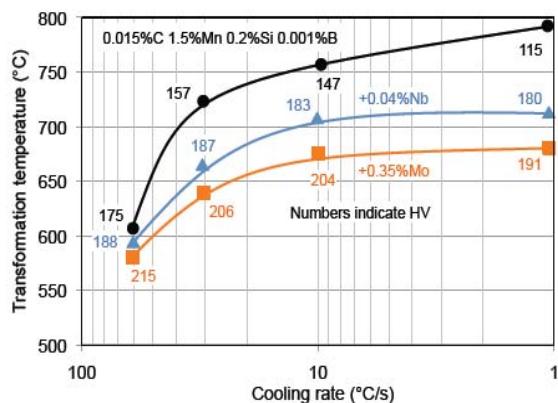


图10 ULCB钢中B, Nb-B和Mo-B合金
化后对相变温度下冷却速率和硬度的影响

Mo除了促使B更有效地阻止晶界铁素体的产生外，自身就是一种改善淬透性的因素。由图10^[4]可以看出，Mo加强了B的效果。Nb-B钢中改善淬透性的因素只有B，相比之下，Mo-B钢在任意冷却速率下具有更低的转变温度和更高的硬度。

如图11所示，通过在低碳Mn-Cr钢中添加不同含量的Mo来说明Mo对淬透性的影响^[7]。每个试样均加热到Ac₃以上50°C并保温10min。接着试样在不同的冷却速率下冷却，最后观察微观组织。当Mo含量为0.25%时，显著推迟了珠光体的生成，降低了转变温度。同时，贝氏体范围显著扩大。这样，事实上在所有工艺冷却速率下均会得到铁素体-贝氏体微观组织。当Mo含量增加到0.5%时，推迟了铁素体生成，完全抑制了珠光体的生成。冷却速率达到30K/s时得到全贝氏体微观组织。

通过详细分析贝氏体相，我们知道随着Mo含量的增加，贝氏体板条块(Block)尺寸减小，但贝氏体板条间取向差和位错密度增加。随着贝氏体的硬度(强度)和Mo含量的增加，这种影响愈加显著。Mo含量不变时，增加冷却速率会得到同样的效果。简而言之，在低碳钢中提高Mo含量可弥补冷却速率不够的不足。这有利于那些没有足够加速冷却设备的工厂。另一方面，Mo在大规格薄板或中厚板上，可以实现贝氏体转变，从而获得足够的强度。

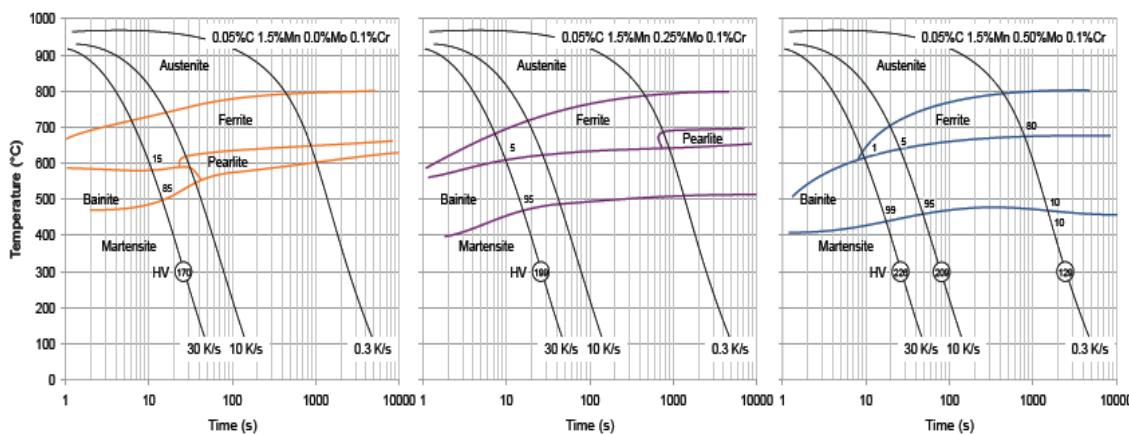


图11 Mo合金化对低碳钢相变行为的影响(加热到Ac₃+50°C并保温10min, 不发生形变, 在不同冷却速率下冷却)

工业应用的高强度低合金钢通常由不同的合金元素组成，综合利用上文讨论过的多种作用。在这些钢中Nb为标准添加元素，设计含量在0.1%数量级。将Mo添加到低碳高铌低合金钢后发现，这些合金元素在相变行为上具有协同效应。在该低合金钢中，珠光体相变被抑制，铁素体开始形成时间明显推迟(图12a)。在0.04%C-1.4%Mn-0.1%Nb-0.3%Mo低合金钢中，获得全贝氏体组织的临界冷却速率为10K/s。在该低合金钢中增加C和Mn含量，减少Mo含量，添加Cr后发现，淬透性得到了进一步提高(图12b)。成分变化后的低合金钢中，获得全贝氏体组织的临界冷却速率为4K/s。

在另一种成分低合金钢中，Mo 不同程度地被 Ni 和 Cu 来替代。尽管在 4K/s 的冷却速率下，可以得到全贝氏体组织，但是在相变行为上却存在很多不同之处（图 12c）。贝氏体开始转变温度提高了约 50° C。在较低冷却速率（1K/s）下，如空冷，不再生成贝氏体，反而会有少量对韧性有害的珠光体生成，在较高冷却速率（95K/s）下，如焊接冷速，有可能生成马氏体。

以上三个例子说明了 Mo 具有促进贝氏体生成和避免珠光体生成的作用。考虑到机械性能，在合适的轧制条件下，这三种不同成分的低合金钢均为全贝氏体组织时，抗拉强度和屈服强度分别可以达到 650MPa 和 550MPa。

对于连续冷却的 Mo-B 低合金钢，Mn 或 Cr 等合金化元素降低贝氏体相变的开始温度。在 C-Mn 低合金钢中，添加的 Mo 与溶质 Ti 或 Nb 一起作用，降低贝氏体转化临界冷却速率，即抑制转化为多边铁素体的相变。

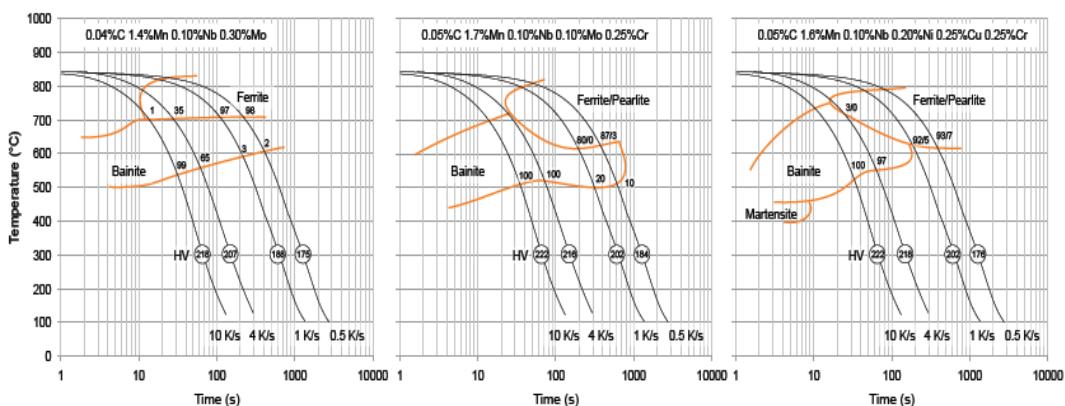


图 12 相同 P_{cm} 和强度值的不同低碳合金钢的转变行为(保持 1200°C 10min, 1050°C 下变形 $\varphi=0.6$, 850°C 下变形 $\varphi=0.6$ 在不同冷却速率下冷却)

2.4 相间析出

在奥氏体向铁素体转变过程中或转变之后，经精轧后保留在固溶体中任何微合金元素都有可能生成析出。所谓的相间析出在奥氏体分解过程中，其生成机制是相变过程中在移动的奥氏体/铁素体相界面上析出粒子周期性的形核^[8]。由于 C 和微合金元素在铁素体中溶解度更小，因此富集在相界面的奥氏体界面。析出物的线状排列说明间隔一定距离的过饱和奥氏体生成了析出相（图 13）。相间析出整个过程都由扩散控制，因此在比较慢的冷却速率下析出最为显著。在给定冷却速率下，增加合金成分可以降低相变温度，同时降低溶质元素的扩散能力，最后可能抑制相间析出。因此，相间析出最有可能发生于铁素体组织，或在合适的合金设计中贝氏体开始转变温度提高后也可能在贝氏体中发生。从实际应用角度考虑，可以将材料在精轧后冷却到某一温度，在这个温度下有足够的沉淀析出，使材料保持等温状态直到相变完成。这个温度不能太高，因为颗粒熟化(Ostwald 熟化)会导致晶粒粗化，并降低颗粒强化效应。弥散强化的最适宜温度是介于 630° C 与 650° C 之间。

对于某些特殊用途的低合金钢，要求最终组织中一般不能出现珠光体。因此，要求珠光体形成时间要比等温保持时间长，此时推迟珠光体形成就显得尤为重要。由前面讨论可知，Mo 合金化正是达到推迟珠光体转变的最有效手段。此外，由于钢卷上冷却速率较低(约 $30^{\circ}\text{C}/\text{h}$)，带钢热轧机后卷取可近似看作保持等温状态。事实上钢卷在沉淀析出后仍处于较高温度，此时 Ostwald 熟化会导致晶粒粗化。在这方面，Mo 可以通过弥散分布在颗粒基体表面，从而抑制晶粒粗化，并阻断碳化物形成元素在颗粒和基体间的扩散。这种机制极大程度上阻止析出强化的降低，即使等温保持在 650°C 时也同样起作用(图 14)^[9]。实际上，钢卷自然冷却，温度在连续不断降低。当温度降到 550°C 以下时，由于扩散在低温下难以进行，因此很难发生晶粒粗化。这种情况会在图 14 给出的例子中约 12,000s 后发生。在该时间之后 Mo 合金钢没有任何硬度(强度)损失。当 Mo 缺乏时，TiC 晶粒粗化导致硬度降低约 30HV (相当于 100MPa 强度)。

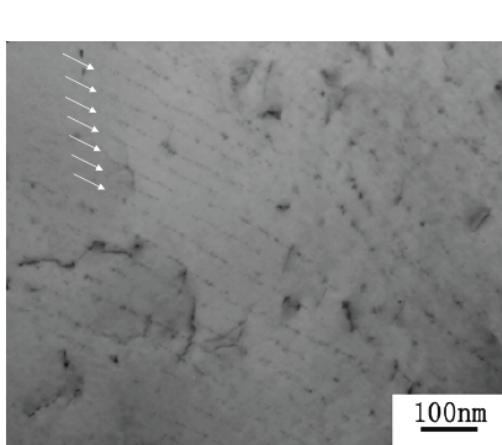


图 13 0.05%CMo-Nb-Ti 合金 630°C 卷取时析出物列状排列(箭头)的例子

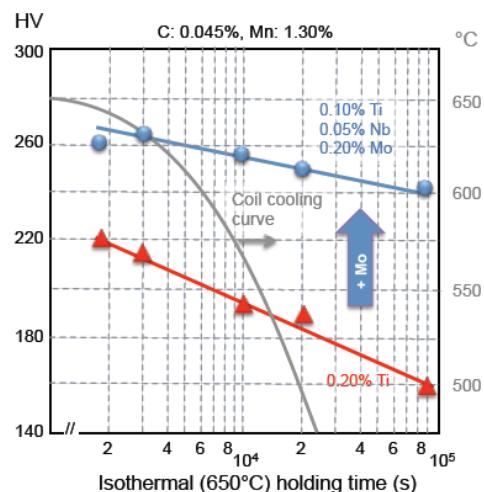


图 14 等温线保持在 650°C 时对析出强化的影响(包含典型的卷取冷却曲线)

如果卷取温度低于相间析出温度范围和/或使钢卷急冷，微合金化元素会以固溶状态存在，这样仅在随后的热处理时析出。

图 15 简要说明了 Mo-Nb 和 Mo-V 低合金钢的相变强化效应和析出强化效应^[10]。析出强化效应在 630°C 至 650°C 之间时达到最大值，并且显著提高强度。Mo-V 低合金钢析出强化随卷取温度的降低而增加。对于 Mo-Nb 低合金钢，当温度低于 600°C 时，强度连续增加，但其强度增加与 Mo-V 低合金钢在该温度下的强度增加相当。这是因为 Mo 和 Nb 的协同作用有效地促进了贝氏体组织的生成，从而提高了相变强化效应。这表明在更低卷取温度下，相变强化基本上弥补了析出强化降低的损失。因此，总的强度，即两种强化部分的总和近似保持不变。这是使得 Mo-Nb 低合金钢在性能控制上具有相当大的优势，因为在实际带

钢热轧机上卷取温度很容易发生漂移，结果 Mo-V 低合金钢因卷起温度漂移导致最终屈服强度的分散，而 Mo-Nb 低合金钢不存在以上问题。

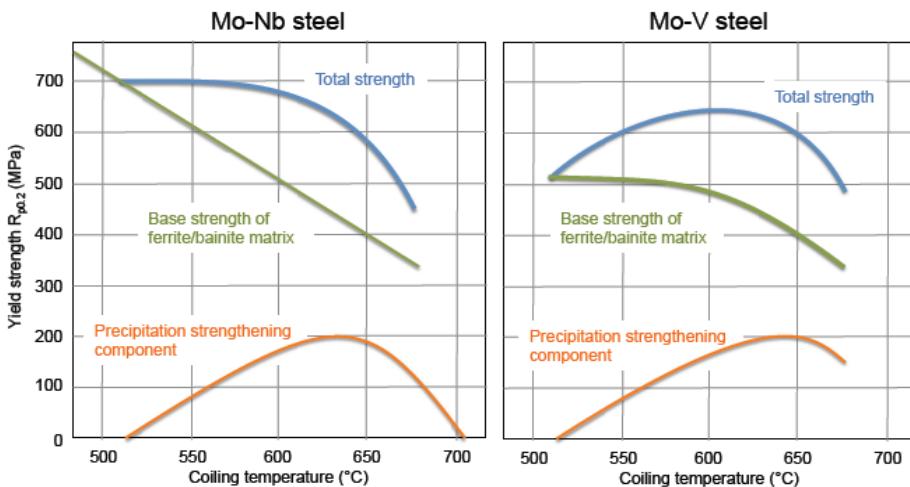


图 15 卷取温度对低碳 Mo-Nb 和 Mo-V 钢屈服强度的影响

3 钼在先进加工工艺上的作用

3.1 板材的直接淬火

调质处理是生产高强度钢的传统方法。轧制后从轧热冷却下来的材料再次加热奥氏体化，随后经淬火处理(图 3)。这样得出的材料强度高，但是比较脆（塑性差）。随后的回火处理后，材料的韧性得到了改善，同时强度有所降低。Krauss^[11]指出，钼可以有效地提高所谓的回火抗力，这弥补了强度的降低。

在更近的加工工艺理念当中，轧制后的钢在轧制结束后可立即快速冷却。依据冷却程度和冷却停止温度，在轧板厂中通常有以下几种冷却方法^[12]：

● AAC (加速冷却) 可以得到理想的冷却速率，也就是，材料的心部和表面的冷却速率保持相差不多。

● HAAC(重加速冷却)由传统 AAC 演变而来，与 AAC 相比，具有更低的终冷温度和更快的冷却速率。

● DQ(直接淬火)和传统的淬火一样，表面可能具有最高的淬火冷却速率。板材心部通过连续冷却的方式冷却至马氏体转变开始温度之下。

● DQST(直接淬火+自回火)指的是在极短的冷却时间过后，可以通过心部的余热产生自回火。

与传统的调质处理相比，DQ 和 DQST 具有很大的不同，这两种方法在处理过程中只经历过一次 α - γ 转变，而传统的调质处理则需三次。这样的方法意味着轧后的奥氏体组织会对淬火后的材料的最终性能有影响，因为它将不会再进行正火处理。直接淬火前材料的微观组织主要与热轧制度有关。如果热轧的终轧温度在再结晶终止温度之上(HR_{热轧})，则奥氏体晶粒则为等轴的，并且相对粗大。

如果终轧温度低于再结晶终止温度(CR,控轧),则奥氏体晶粒沿轧制方向被拉长,而沿法线方向变扁平。

通过对不含Mo和含0.25%Mo的0.15%C-Mn-B钢采用以上两种轧制制度,最终得到以下结果^[13]:

- 在没有加Mo的钢中,HR/DQ制度下的材料强度和韧性均比CR/DQ的要好。CR/DQ制度的材料的强度特别低的原因主要是由于在原奥氏体晶界上形成了铁素体。
- 含Mo的钢采用HR/DQ制度和CR/DQ制度下的强度是差不多的,而且都要比没有加Mo的要好得多。
- 在HR/DQ处理下,不含Mo的钢韧性要比含Mo好。
- 经过CR/DQ处理后,加Mo的钢韧性可以得到显著改善。

这些结果可以用图9中的钼和硼之间的交互作用来解释。没有加钼的钢中,硼是以Fe23(C,B)6形式析出物存在,并且该析出相对材料硬化没有贡献。当热轧的终轧温度在AC3附近时,铁素体在奥氏体晶界贫硼区加速形核。基于Asahi^[6]实验结果可知,在0.15%-Mn-B钢中,特别的当含硼量低于20 ppm时,含钼的钢为获得90%的全马氏体的临界冷却速率要比不含钼的要高(图16)。

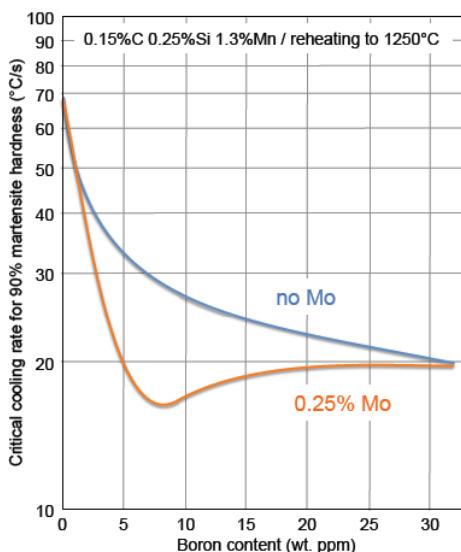


图16 Mo对B合金钢90%的全马氏体硬度的临界冷却速率的影响

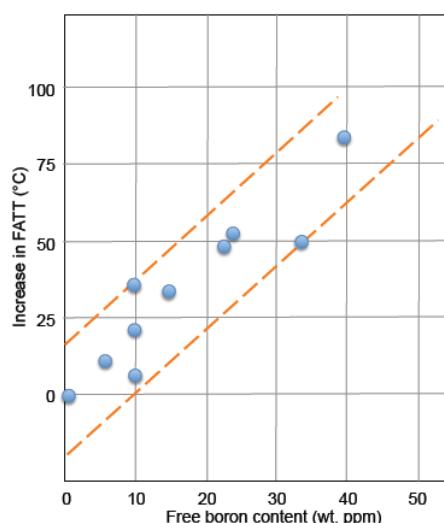


图17 自由B原子含量对0.10-0.12%钢断裂形貌转变温度(FATT)的影响

另一方面,在晶界上的溶质原子硼,可以降低相邻晶粒之间的结合力,从而通过减少晶界的结合力来降低材料的冲击韧性。由图17可以看出,增加自由硼原子会提高材料的韧脆转折温度FATT。因此,晶界上的BC和硼化合物颗粒的析出,有利于提高材料的韧性,其本质上就是把晶界附近固溶体中的硼原子从晶界上去除。这就解释了为何无钼的钢在HR/DQ制度下韧性要好。而经CR/DQ处理后的含钼钢的晶粒变长,可以有效阻碍裂纹的扩展,因此提高了材料的韧性。

Mo-Ni 钢是一种可供选择的获得良好淬透性的材料。当把 HACC 或者 DQ 处理制度用于该钢时, 得到粒状贝氏体的基体组织, 这种贝氏体分布于不规则铁素体晶粒之间, 是不规则铁素体和第二相(马氏体-奥氏体, 贝氏体或珠光体)混合组织^[14]。由于钼对于珠光体形成的阻碍效应, 实际上希望第二相只有马氏体-奥氏体(MA)或贝氏体。图 18 给出了两种冷却制度下钢的屈服拉伸行为。很明显, DQ 制度下钢的拉伸强度最高, 但屈服强度则比 HACC 制度下的要低。DQ 制度下钢的屈强比特别小, 这与铁素体-马氏体双相钢特有的性质类似。因此, 可以合理的假设在 DQ 冷却方式下的钢中的第二相为 MA。而在 HACC 制度下的钢中得到的第二相为贝氏体。在 Mo-Ni 合金钢中加入不同的 Nb, 在两种方式冷却下, 低合金钢强度均有比较明显的提高。经 HACC 方式处理的合金钢屈强比基本保持不变, 而经 DQ 方式处理后屈强比则增加了。这表明通过添加 Nb, 低合金钢的微观组织中第二相向贝氏体转变。在没有加 Nb 的条件下, 通过 DQ 方式得到的低合金钢的韧性最低, 而添加 Nb 后韧性显著提高。HACC 制度在不加 Nb 和加 Nb 两种情况下都保持了较高的韧性。

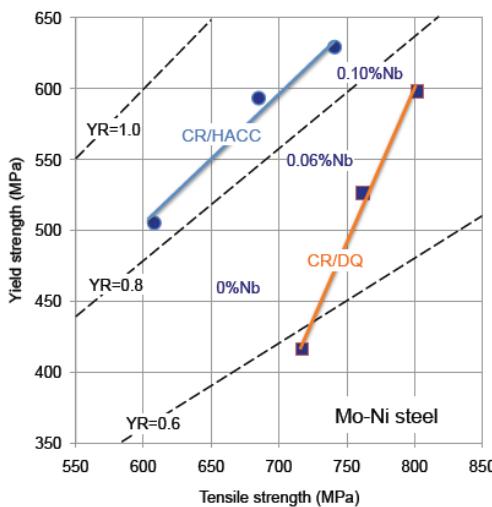


图 18 冷却速率对 0.07% C-0.2% Mo-0.3% N 钢屈服强度的影响以及 N 合金化的交互作用

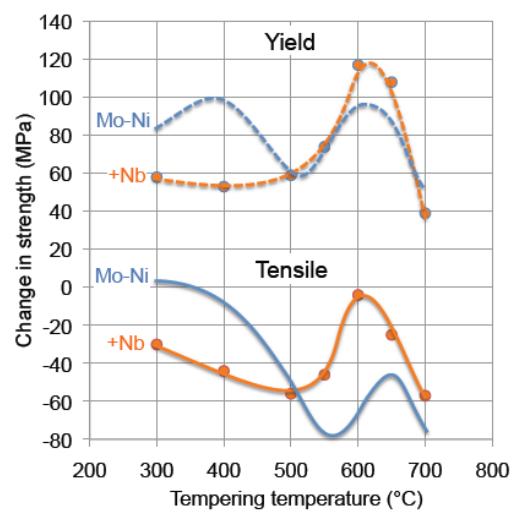


图 19 退火温度(30min)对 0.07% C-0.2% Mo-0.3% N 钢屈服-抗拉强度的影响以及 N 合金化的交互作用

当对 DQ 方式得到的低合金钢进行回火处理时, 各种竞争机制的存在, 如科垂尔效应、回复、二次沉淀的析出等, 导致强度的变化, 如图 19 所示。在回火温度低于 550° C 时, 低合金钢的抗拉强度随回火温度升高而有所下降, 主要是由于第二相强度的降低所致。而回火温度处于 550-650° C 范围时, 强度有所恢复, 这主要是由于第二相粒子的析出, 在 Mo-Ni+Nb 钢中尤为明显。在此温度区间的较低温度下, 低合金钢的屈服强度有所提高, 这是由于碳扩散形成的科垂尔气团阻碍了位错的运动。这种效应在低屈强比的低合金钢(如 Mo-Ni 钢)较为明显。二次沉淀强化在含 Nb 钢中更加突出, 说明在合金固溶体中含有大量的

Nb 原子。我们知道 Mo 和 Nb 具有阻碍位错攀移和回复及晶界迁移的作用。在低碳 HSLA 钢中，这些溶质元素在高于 550° C 时阻碍位错的回复^[15]。这里可以解释为何合金在 400-500° C 回火时强度损失减缓。位错网络的存在有利于二次沉淀相析出，因为这些缺陷在回火过程中可以作为二次沉淀形核的位置。

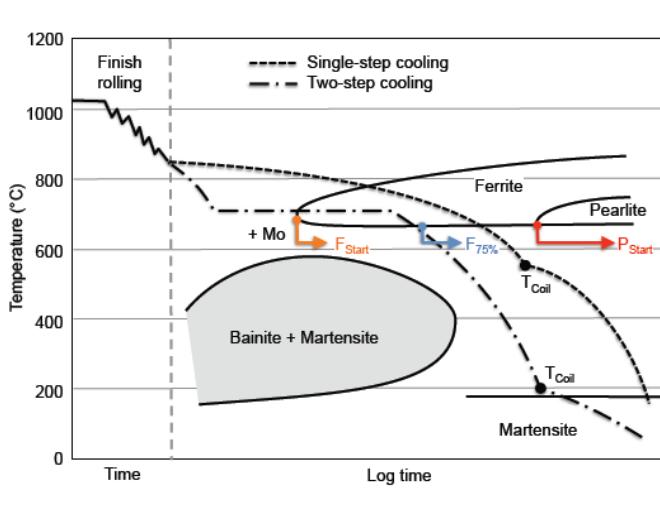


图 20 不考虑轧制热时双相钢生产的冷却工艺
以及 Mo 对 CCT 曲线的影响

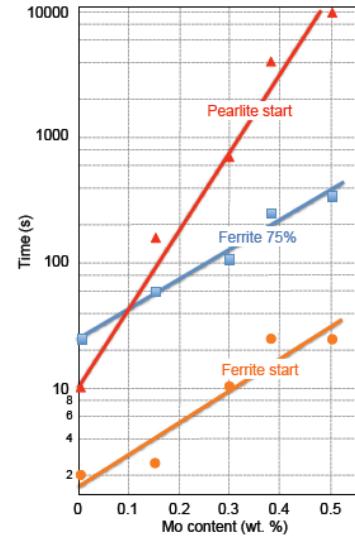


图 21 Mo 对 0.05% C-1.2% Si-0.9%
Mn-0.5Cr 钢相形成时间的影响

3.2 双相热轧带钢

带钢轧机上的冷却装置没有轧板机上的多功能冷却装置灵活。这些限制在于精整机架上钢带的出口速度、精轧输出辊道的长度、冷却集管的结构以及卷取温度等。因此，需要通过合适的合金化手段来改变 CCT 曲线，从而获得特别的微观组织。制造双相钢的难处一方面在于避免任何贝氏体和珠光体的形成，另一方面在于控制获得微观组织中铁素体占有合适的比例(75-85%)。除了铁素体外，剩下组织必须全部为马氏体。根据精轧输出辊道的性能选择两种主要的冷却方法（图 20）。一步冷却方式旨在将温度降到 600-650° C 之间。值得注意的是冷却速率不能太快，主要是为了避免贝氏体的形成。另外也不能太慢，否则会有珠光体形成。两步冷却方式在精轧之后急速冷却至 700° C 附近。然后停止冷却，将温度保持不变，使得铁素体大量形成。最后冷却至 200° C 附近。由图 20 可以看出，扩大贝氏体-马氏体相区与珠光体相区的时间差后，会拓宽工艺窗口，而不用考虑冷却方式。因此，两步冷却方式更可取。Mo 合金化可以最大程度地扩大两相间的时间差^[17]。图 21 表明了 Mo 分别对铁素体开始形成、珠光体开始形成和生成 75% 铁素体的时间的影响。显然，向低合金钢中仅添加 0.1% Mo 后，就可以推迟珠光体形成至 75% 铁素体形成时间之后。这样，添加 Mo 后，冷却速率的选取范围更宽。Mo 对于铁素体形成的推迟作用可以由剧烈的奥氏体扁平化来抵消，比如采用向低合金钢中添加少量的 Nb。

3.3 冷轧多相钢

高强度冷成型汽车用钢通常具有低的屈服强度和高的抗拉强度。这种性能要求典型的多相微观组织。该多相组织可以由较软的铁素体和较硬的马氏体(DP 钢)组成, 或还包含其它组织, 如贝氏体和残余奥氏体(TRIP 钢)。因此热轧板带钢需要调整以获得铁素体珠光体组织, 以便冷轧工艺顺利进行。由图 22 所示, 冷轧板带钢经双相区退火, 在连续退火线(CAL)和热镀锌生产线(CGL)上也有广泛的应用。双相区退火过程中, 部分发生奥氏体转变, 而剩余铁素体发生再结晶, 珠光体则溶解掉。在缓慢冷却至淬火温度时, 新的铁素体生成, 两相区奥氏体相应减少, 随后 C 富集在奥氏体中。

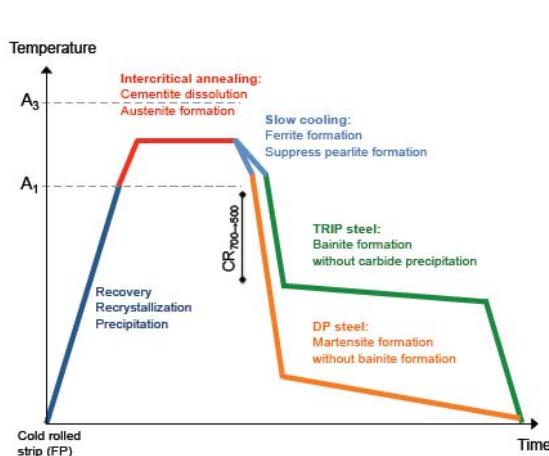


图 22 DP 和 TRIP 钢热处理过程中主要两相区退火工艺

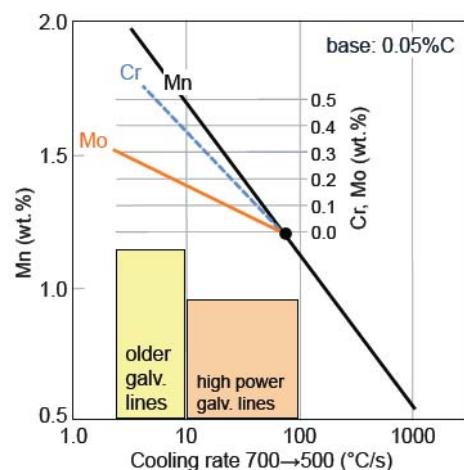


图 23 Mn, Mo 和 Cr 对低碳 DP590 钢临界冷却速率的影响

在 DP 钢生产过程中, C 富集的奥氏体急速冷却至马氏体开始形成温度以下, 从而避免生成其它相。显然, DP 钢生产时必须提供足够高的冷却速率来避免贝氏体的形成。低碳 DP 合金钢由于具有更好的焊接性能而被汽车制造商所青睐。图 23 显示了 0.05%C-Mn 钢的临界冷却速率^[18]。增加 Mn 的含量可以有效降低临界冷却速率。但是, 过量的 Mn 会导致严重的中心偏析, 这不利于钢的成形性。因此, 通常需要添加其他的淬透性元素, 如 Cr、Mo 或两者一起添加。Mn 含量为 1.2% 时, Mo 降低临界冷却速率的能力是 Cr 的三倍。这就使得缺少大功率冷却装置的旧的镀锌线也可以生产 DP 钢。此外, 添加少量的 Mo 后, 工艺窗口得到了极大地拓宽, 减少加工过程中生产线速度和冷却速率的波动对产品质量的影响。

汽车用钢生产发展的另一个趋势是将低碳 DP 钢的抗拉强度由现在主要产品的 590MPa 提高至 980MPa。这就需要增加微观组织中马氏体的比例, 提高两相区退火温度以增加奥氏体。但是, 奥氏体中平均 C 含量会不断降低, 马氏体有逐渐被贝氏体取代的趋势。图 24 所示为不同的合金化方式在提高抗拉强度方面的能力。添加 Cr 的 DP 钢的抗拉强度仅提高至约 650MPa; 添加少量的 Nb 后,

抗拉强度达到约 780MPa，但两相区退火温度范围缩小了；同时添加 Mo 和 Nb 后，抗拉强度达到约 900MPa，并且两相区退火温度范围扩大了。在这个过程中，多种机制协同作用，如晶粒细化和推迟贝氏体的形成^[19]。

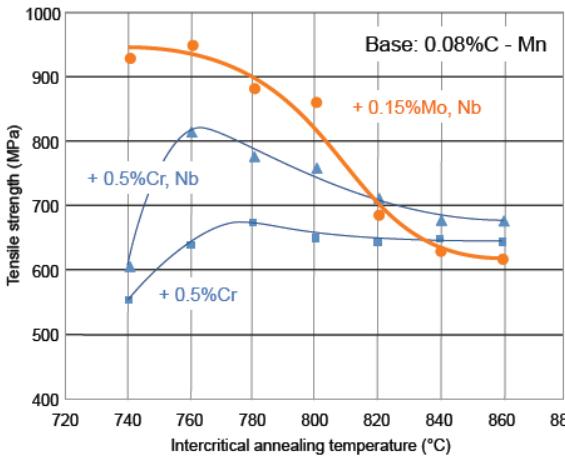


图 24 两相区退火温度对 Cr, Nb 和 Mo 的 DP 钢的抗拉强度的影响

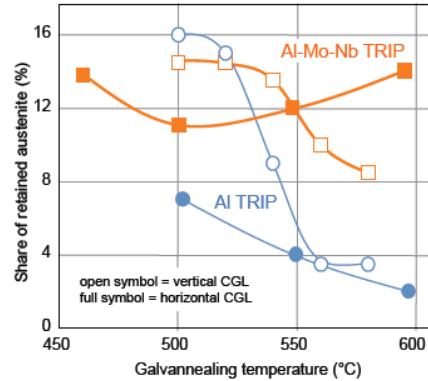


图 25 镀锌扩散处理(贝氏体保持)温度对 AI 和 AI-Mo-Nb TRIP 钢中残余奥氏体数量的影响

TRIP 钢生产过程中，急冷至 500° C 附近后保持等温状态，以利于贝氏体的形成(图 22)。在贝氏体形成时，C 进一步在残余奥氏体中富集，以便最后在室温下可以以亚稳奥氏体形态存在。因此，须控制不能让 C 以渗碳体析出方式析出。如果贝氏体保持温度时间太短，材料趋向于表现出 DP 钢的机械特性。但保持温度时间过长的话，可能析出珠光体。Al 作为 TRIP 钢中的常用合金化元素，适用于镀锌线，可以有效地推迟珠光体的形成。然而，在镀锌扩散处理加工过程中，根据 Al 合金化理论，残余奥氏体的数量急剧减少，因此需要适当提高保持的温度(图 25)^[20]。相反，Al-Mo-Nb 合金化证明若提高贝氏体化保持温度，退火处理后，残余奥氏体的数量大量增加。因此，Mo 推迟珠光体的形成，Nb 抑制贝氏体中碳化物的析出^[21]。由于 Mo 与 - 相界面上 C 的交互作用，影响了 C 的活性，从而导致贝氏体转变变得异常缓慢。

在垂直镀锌生产线上可以得到最多的残余奥氏体。除此之外，残余奥氏体中的碳含量也达到最大。这是由于垂直镀锌生产线保持贝氏体化时间比水平的更长。在水平镀锌生产线上，合金化概念使得制造高强的具有 TRIP 效果的 DP 钢成为可能。随着两相区退火温度的提高，加工硬化特性由残余奥氏体转移到 DP 钢行为上，屈强比减小。提高两相区退火温度后，奥氏体数量增加，也就是说，C 富集趋势减弱，室温下残余奥氏体的数量减少。

通过以上关于 Mo 在贝氏体转变中的作用的分析可知，有 TRIP 效果的 DP 钢抗拉强度可以达到 900MPa 水平。减少在贝氏体化区域的保温时间，由于马氏体的数量增加，典型水平镀锌生产线也可以生产 DP 1000。由于 10.5% 残余奥氏

体的存在，DP1000 成形性能较好。在这个合金化理念下，垂直镀锌生产线可以生产出 TRIP800。在改良后的 CAL 工艺中，通过增加贝氏体化保持温度，可以生产相同抗拉强度等级的 TRIP 钢。图 26 给出了这些钢的特征拉伸曲线^[22]。

综上所述，Mo 可用来增加马氏体数量，并减少残余奥氏体数量。因此，Mo 可以在焊接性不恶化的同时，显著提高抗拉强度。Nb 被证明可以使残余奥氏体更稳定。此外，Nb 析出物的晶粒细化效应可以用来提高强度。

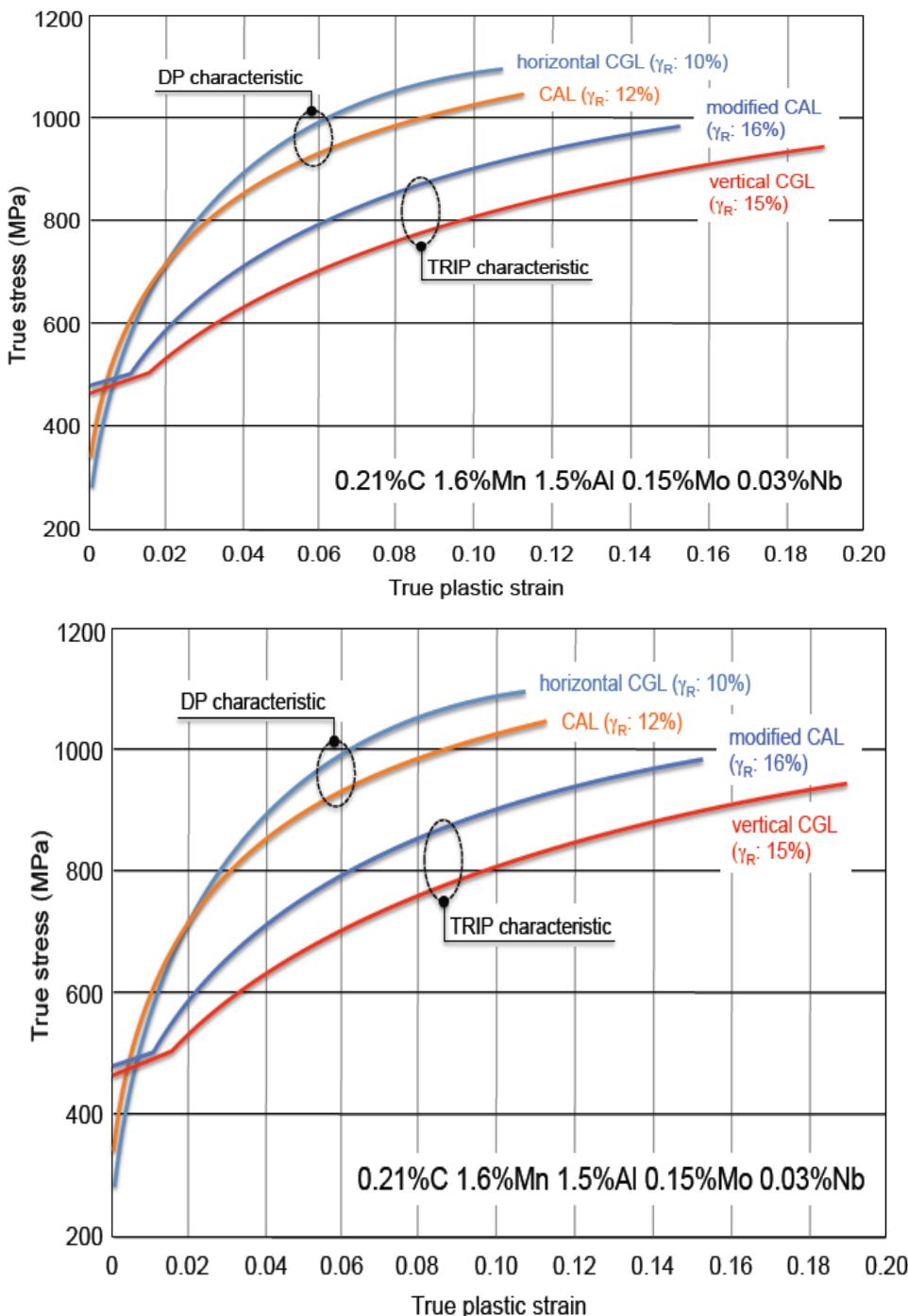


图 26 由多种两相区退火周期生产的 C-Mn-Al-Mo-Nb 合金钢的拉伸曲线
(残余奥氏体的数量在括号内标注)

4 结论

Mo 作为低碳钢中的一种合金化元素，强烈影响低碳钢的再结晶特征和淬透性。当与其他合金元素相互作用时具有协同作用，Mo 的效果更明显。Mo 与 Cr、Ni 或 B 结合，使淬透性得到更大的提高；Mo 与其他合金元素交互作用，明显增强了析出强化；特别跟 Nb 结合后，Mo 极有可能被用来生产一些最高强度钢，应用于建筑、管道和汽车等领域。

References

1. W. J. Liu and M. G. Akben, Can Metall. Q., 26 (1987), p. 145.
2. L. J. Cuddy, "The Effect of Microalloy Concentration on the Recrystallization of Austenite During Hot Deformation," Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite, Warrendale, PA: TMS-AIME (1984), p. 129.
3. M.G. Akben, B. Bacroix and J. Jonas, Acta Met., 29 (1981), p. 111.
4. T. Hara, H. Asahi, R. Uemori and H. Tamehiro, ISIJ International, Vol. 44 (2004), No. 8, p. 1431.
5. T. Tanaka and T. Enami, Tetsu-to-Hagané, 58 (1972), p. 1775.
6. H. Asahi, ISIJ International, Vol. 42 (2002), No. 10, p. 1150.
7. M. Masimov and N. Kwiaton, A study of Mo-induced bainitic transformation in continuously cooled steels by X-ray and electron diffraction, Euromat 2009, Glasgow.
8. R.W. Honeycombe, Trans A.I.M.E., 7A (1976), p. 915.
9. Y. Funakawa and K. Seto, Tetsu-to-Hagané, 93 (2007), p. 49
10. A. P. Coldren, R. L. Cryderman and N.L. Semchyshen, Strength and Impact Properties of Low-Carbon Structural Steel Containing Molybdenum, Climax Molybdenum Company.
11. G. Krauss, Heat-Treated Low-Alloy Carbon Steels: The Benefits of Molybdenum, these proceedings.
12. H.J. Kirsch, P. Fluess, W. Schuetz and A. Streisselberger: New Property Combinations in Heavy Plate via the Accelerated Cooling Process, Stahl und Eisen 119 (1999) No. 3, p. 57.
13. C.S. Lee and W.Y. Choo, Proc. from Materials Solutions '97 on Accelerated Cooling/Direct Quenching Steels, ASM (1997), p. 51.
14. V. Schwinn, P. Fluess and D. Ormston, Proceedings of Recent Advances of Niobium Containing Materials in Europe, Verlag Stahl Eisen (2005), p. 43.
15. Mizutani et al., Nippon Steel Technical Report No. 90 (2004), p. 45.
16. C. Klinkenberg, K. Hulka and W. Bleck, steel research 75, No. 11 (2004), p. 744.
17. A.P. Coldren and G.T. Ellis, Journal of Metals, Vol. 32, No. 3 (1980), p. 41.
18. T. Irie, S. Satoh, K. Hashiguchi, I. Takahashi and O. Hashimoto, Kawasaki Steel Technical Report, No. 2 (1981), p. 14.
19. O.A. Girina, N.M. Fonstein and D. Bhattacharya, Proceedings of New Developments on Metallurgy and Applications of High Strength Steels, Buenos Aires (2008).
20. T. Heller, I. Heckelmann, T. Gerber and T.W. Schaumann, Proceedings of Recent Advances of Niobium Containing Materials in Europe, Verlag Stahl Eisen (2005), p. 21.
21. W. Bleck, A. Frehn and J. Ohlert, Niobium Science & Technology – Proceedings of the International Symposium Niobium 2001, TMS (2001), p. 727.
22. B. Ehrhardt, T. Gerber and T.W. Schaumann, Proceedings of the International Conference on Advanced High Strength Sheet Steels for Automotive Applications, Winter Park (2004), p. 39.

Hardy Mohrbacher 教授个人简介



Hardy Mohrbacher 教授，原料工程师&机械工程师，现为 NiobelCon bvba 公司的拥有者和常务董事，并兼任 Katholieke Universiteit Leuven 副教授、上海大学的副教授、匈牙利科学院的成员，从事钢铁合金设计加工、钢铁焊接锻造、汽车设计等方面的研究。