

Mo 对高强度钢延迟断裂行为的影响 *

惠卫军¹⁾ 董瀚¹⁾ 翁宇庆²⁾ 时捷¹⁾ 章晓中³⁾

1) 钢铁研究总院结构材料研究所, 北京 100081

2) 中国金属学会, 北京 100711

3) 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084

摘要 在含 V 和 Nb 的 40Cr 钢中添加不同质量分数 (0—1.54%) 的 Mo 元素, 采用缺口拉伸试样和改进的 M-WOL 型试样研究了 Mo 对高强度钢延迟断裂行为的影响。结果表明, 随着 Mo 含量的增加, 实验钢的延迟断裂抗力逐渐提高; 当 Mo 含量超过 1.15% 时, 延迟断裂抗力不再提高。EDS 分析结果表明, 钢中 Mo 元素在晶界发生偏聚, 偏聚范围在几个纳米尺度内。通过电子能量损失谱 (EELS) 证明, Mo 元素在原奥氏体晶界的偏聚能够提高钢的晶界结合强度。在钢中添加 Mo 能够显著提高钢的回火抗力和晶界结合强度, 这是其具有高的延迟断裂抗力的主要原因。碳化物 Mo₂C 对氢的捕集作用亦能够提高钢的延迟断裂抗力。Mo 和 V 元素的二次硬化碳化物在半共格和非共格状态时, 实验钢的延迟断裂抗力显著提高。

关键词 Mo 元素, 高强度钢, 延迟断裂, 二次硬化

中图分类号 TG111.91, TG142 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2004)12-1274-07

EFFECT OF MOLYBDENUM ON DELAYED FRACTURE BEHAVIOR OF HIGH STRENGTH STEEL

HUI Weijun¹⁾, DONG Han¹⁾, WENG Yuqing²⁾, SHI Jie¹⁾, ZHANG Xiaozhong³⁾

1) Institute of Structural Materials, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081

2) The Chinese Society for Metals, Beijing 100711

3) Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

Correspondent: HUI Weijun, senior engineer, Tel: (010)62182791, Fax: (010)62182308,

E-mail: wjhui@sina.com

Supported by National Key Basic Research and Development Programme of China (No.G1998061503)

Manuscript received 2003-12-28, in revised form 2004-08-09

ABSTRACT Four heats of V and Nb microalloyed 40Cr steel containing 0 to 1.54% Mo were used to study the effect of Mo on delayed fracture resistance. The results of both notched tensile sustained load test and stress corrosion cracking test show that the delayed fracture resistance increases with increasing Mo content. Maximum delayed fracture resistance is obtained at a Mo concentration of about 1.15%. The result of EDS (energy dispersive spectroscopy) analysis shows that Mo tends to segregate in the grain boundary in a scale of no more than a few nanometers. EELS (electron energy loss spectra) measurement indicates that the segregation of Mo in grain boundary tends to increase the strength of grain boundary. The pronounced effect of Mo in raising the tempering resistance and the ability to strengthen prior austenite grain boundary are the main reasons for the beneficial effect of Mo on delayed fracture resistance. Hydrogen trapping effect caused by fine Mo₂C precipitation could also improve the delayed fracture resistance. It is also confirmed that the tested steels could have a much higher delayed fracture resistance when the secondary hardening carbides of V and Mo are in the condition of slight over-aging.

KEY WORDS molybdenum, high strength steel, delayed fracture, second hardening

Mo 为钢中常用合金元素, 在合金结构钢中除能够提

高淬透性和回火抗力外, 另一主要作用是抑制钢高温回火脆性的发生^[1-3]。在石油管材用钢 (抗硫化氢结构钢) 的研究中, 十分注意对 Mo 元素的研究和利用^[4-9]。在 Cr 与 Mo 共同合金化下, 既有好的淬透性, 又有抗高温回火脆性的作用, 所以传统的中碳 Cr-Mo 调质钢 (碳量偏下) 就是良好的抗 H₂S 破坏的材料; 当进一步用微量 Nb 和 V 等附加合金化后, 则能得到高强度的抗 H₂S 破坏

* 国家重点基础研究发展规划项目 G1998061503 和“十五”国家科技攻关计划项目 2002BA314B08 资助

收到初稿日期: 2003-12-28, 收到修改稿日期: 2004-08-09

作者简介: 惠卫军, 男, 1968 年生, 高级工程师, 博士

的高级材料^[3,4,9]. 石油管材用钢由于要抗硫化氢应力腐蚀, 含 Mo 钢的回火温度较高(过时效状态), 其强度水平普遍较低. 虽然在国外开发的耐延迟断裂高强度螺栓钢如 ADS3 和 KNDS 中, 均含有较多的 Mo^[10], 但目前针对 Mo 元素尚缺乏比较系统的研究工作, 对其作用效果和作用机制不甚清楚.

基于上述考虑, 本工作在实验室冶炼了不同 Mo 含量(质量分数, 0—1.5%) 的 40Cr 钢, 探讨 Mo 元素对高强度钢延迟断裂行为的影响.

1 实验方法

本工作所采用的不同 Mo 含量的 40Cr 实验钢和对比商用 42CrMo 钢的化学成分见表 1. 将实验用料在 50 kg 的真空感应炉中冶炼, 浇铸成 30 kg 的钢锭, 再在加热炉中将钢锭加热到 1200 °C 保温 2 h, 然后分别锻成直径为 15 mm 的圆棒、15 mm×15 mm 的直条和 15 mm×45 mm 的矩形坯. 用来作为对比的商用钢则由直径为 30 mm 的 42CrMo 钢棒改锻成上述规格的坯料. 上述实验料经 920 °C, 30 min 的正火处理后, 加工成标准拉伸试样($l_0=5d_0$, $d_0=5$ mm)、V 型缺口冲击试样(10 mm×10 mm×55 mm)、缺口拉伸延迟断裂试样($d_0=5$ mm; 缺口处 $d_N=3$ mm; 缺口 $60^\circ\pm 2^\circ$, $0.15r\pm 0.025$) 和改进的 WOL 型试样($B=15$ mm). 上述试样在 940 °C 的盐浴中保温 20 min 后油冷, 然后在 400—650 °C, 2 h 回火后空冷.

本研究采用恒载荷缺口拉伸延迟断裂实验和改进的 WOL 型应力腐蚀实验来测定实验钢的耐延迟断裂性能. 实验溶液为 pH=3.5±0.5 的 Walpole 缓蚀液(盐酸 + 醋酸钠 + 去离子水或蒸馏水) 和 3.5%NaCl 水溶液.

如 σ_f 为发生断裂的最小应力, σ_n 为在规定截止时间 t_c (本实验取 $t_c=200$ h) 内不发生断裂的最大应力, 则定义缺口拉伸临界应力^[11]

$$\sigma_c = \frac{1}{2}(\sigma_f + \sigma_n) \quad (1)$$

为使实验值与实际值相差小于 10%, 要求

$$\sigma_f - \sigma_n \leq 0.2\sigma_c \quad (2)$$

如上述条件不满足, 则需再做实验. 大气中拉伸实验

可获得缺口强度 σ_N , 用延迟断裂强度比 σ_c/σ_N 评价实验钢的耐延迟断裂性能.

用改进的 WOL 型恒位移试样测量裂纹止裂的临界应力强度因子 K_{ISCC} . 将试样预制 1—2 mm 的疲劳裂纹后, 用螺钉加载再浸入室温下含 3.5%NaCl 的水溶液中. 用读数显微镜测量裂纹长度 a 并计算裂纹扩展速率 da/dt , 当 $da/dt \leq 1.0 \times 10^{-9}$ m/s 时终止实验. 根据止裂后的裂纹长度和所加恒位移即可求出 K_{ISCC} . 实验参照 GB12445.3—90 进行.

利用 JEOL-2010F 型场发射透射电镜上配备的 EDS 和 EELS 谱研究实验料的界面结构特征. 本实验所使用谱仪的收集光阑的直径为 3 nm, 能量分布值为每通道 0.3 eV. 对采集的晶界和晶粒内的 EELS 谱中 Fe 的白线, 利用 Pearson 的方法进行处理, 得到 3d 电子占据态密度. 实验详情参见文献 [12].

在 MTS 880 材料实验机上进行室温拉伸, 在光学显微镜和 H-800 透射电镜下观察各种热处理制度下的组织形貌. 在 JEOL JSM 6400 扫描电镜下观察拉伸、冲击和延迟断裂试样的断口形貌, 确定断裂机制.

2 实验结果

2.1 微观组织和力学性能

实验钢由于均添加有微合金化元素 V 和 Nb, 因而均具有细小的原奥氏体晶粒和微观组织. 图 1 是实验钢 No.3 在 600 °C 回火 2 h 后的典型微观组织形貌. 钢中的碳化物主要为二次硬化碳化物 (V, X)C 和 Mo_2C , 合金渗碳体 M_3C 及奥氏体化时未溶解的碳化物 (V, X)C. 分子式中, $M=Fe, Cr, Mn$; $X=Mo, Cr, Nb$ ^[2].

图 2a 是不同 Mo 含量的实验钢 (Nos.1—4) 的抗拉强度随回火温度的变化曲线. 与 42CrMo (No.5) 钢相比, 当 Nos.1—4 钢的回火温度约高于 500 °C 时, 由于 Mo 和 V 合金碳化物的弥散析出而引起二次硬化; 在约 600 °C 时达到二次硬化峰值; 然后, 随着回火温度的提高强度急剧降低. Nos.2, 3 钢的化学成分除 Mo 含量外基本相同, 因而在 500 °C 以下温度回火时二者强度的差异应是 Mo 的固溶强化引起的. 随着钢中 Mo 含量增加, 回火温度 - 强度曲线明显升高; 但当 Mo 含量从 1.15% 增至 1.54% 时, 回火温度 - 强度曲线升高的幅度很小. No.1 钢不含

表 1 实验用料的化学成分

Table 1 Chemical compositions of the steels used

Steel No.	(mass fraction, %)									
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	V	Nb	Als
1 (40Cr)	0.40	0.44	0.24	0.002	0.003	1.11	0.00	0.28	0.038	≤0.005
2 (40Cr)	0.42	0.48	0.30	0.003	0.003	1.12	0.52	0.30	0.038	≤0.005
3 (40Cr)	0.42	0.46	0.27	0.002	0.003	1.12	1.15	0.30	0.042	≤0.005
4 (40Cr)	0.40	0.44	0.25	0.003	0.002	1.12	1.54	0.30	0.042	≤0.005
5 (42CrMo)	0.43	0.65	0.33	0.023	0.018	1.04	0.19	-	-	0.020

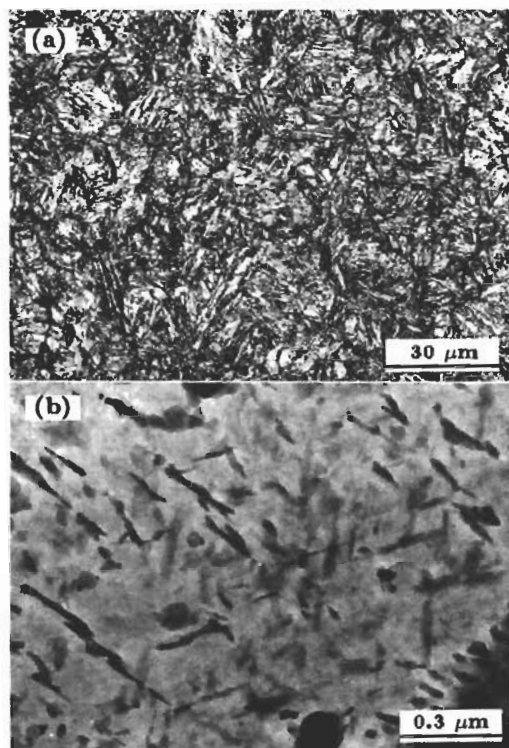


图1 实验钢的微观组织形貌

Fig.1 Low (a) and high (b) magnified microstructures of steel No.3 tempered at 600 °C for 2 h, showing fine tempered martensite and precipitated carbides

Mo, 所以其二次硬化作用是由于 V 的碳化物 V_4C_3 的弥散析出引起的, 此时二次硬化反应较弱. Mo 含量增至 0.52%(No.2 钢), 二次硬化反应明显增强, 由于含有强碳化物析出元素 V, 此时难以形成 Mo 的碳化物 Mo_2C , 而是 Mo 溶入碳化钒中形成 (V, X)C 型合金碳化物^[1]. Mo 含量增至 1.54%(No.4 钢), 在 550—600 °C 处回火曲线有所升高, 这与 Mo_2C 的二次硬化峰相对应^[2], 表明此时有 Mo_2C 析出, 但二次硬化反应程度较弱.

从图 2b 可见, 在二次硬化峰 600 °C 附近回火, 实验钢的冲击功有一个谷值, 但随着 Mo 含量的增加, 这种冲击功谷变得比较轻微. 随着 Mo 含量的增加, 实验钢的强度提高, 冲击断口中准解理断裂所占的比例增加.

2.2 耐延迟断裂性能

将缺口拉伸试样和改进的 WOL 型试样在不同的温度下回火, 可获得不同的组织状态和强度水平. 图 3 是实验钢的缺口拉伸延迟断裂实验和应力腐蚀实验的结果. 从图可见, 实验钢的延迟断裂强度比 σ_c/σ_N 和应力腐蚀临界应力场强度因子 K_{ISCC} 均随着强度的提高而显著降低. 从总体上讲, 在同一强度水平下, 随着 Mo 含量的增加, σ_c/σ_N 和 K_{ISCC} 均逐渐增加, 但当 Mo 含量超过 1.15% 时, σ_c/σ_N 和 K_{ISCC} 均不再提高, 而是有所降低, 但仍

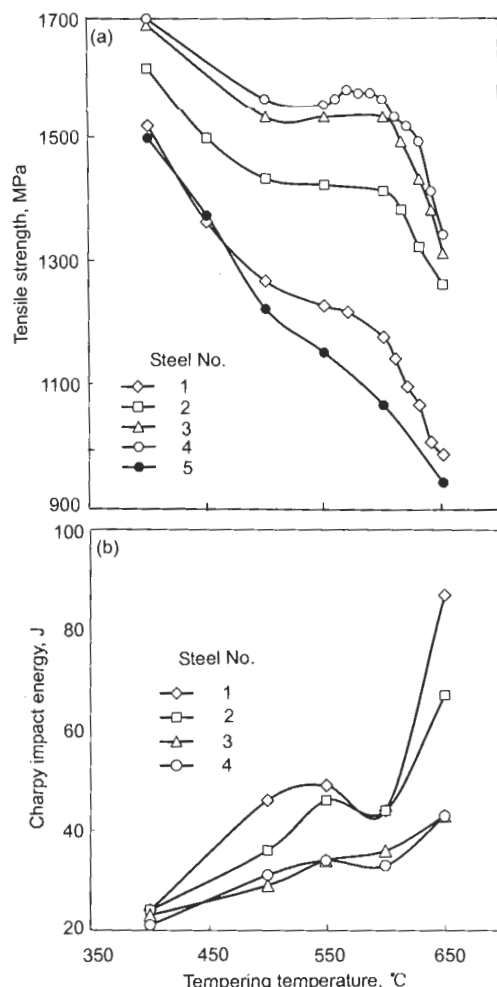


图2 实验钢的抗拉强度和韧性随回火温度的变化曲线

Fig.2 Variation of tensile strength (a) and toughness (b) with tempering temperature of the steels used

明显高于不含 Mo 的 No.1 钢和低 Mo 的 No.2 钢, 见图 4. 这表明, 在所研究的强度水平下, 延迟断裂抗力并非随 Mo 含量的增加而单调提高.

3 讨论

如前所述, 钢中添加合金元素 Mo 能够改善高强度钢的耐延迟断裂性能, 这种良好作用可能主要是由以下的一个或多个因素引起的: (1) 在相同的强度水平下, Mo 元素提高钢的回火抗力, 而提高回火温度是改善高强度钢耐延迟断裂性能最为有效的途径之一^[13]; (2) 高温回火时所形成 Mo 的二次硬化碳化物的氢陷阱作用; (3) Mo 元素在晶界的偏聚而提高晶界结合力.

3.1 提高回火抗力

对于一般低合金钢, 通常随着回火温度的升高, 钢的强度降低, 延迟断裂抗力提高. 其实质是在回火过程中, 钢的微观组织 (特别是碳化物) 的变化导致延迟断裂行为的变化^[14]. 如图 5 所示, 实验钢的延迟断裂抗力同样均随着回火温度的升高而提高. 图中空心符号所对应的抗拉

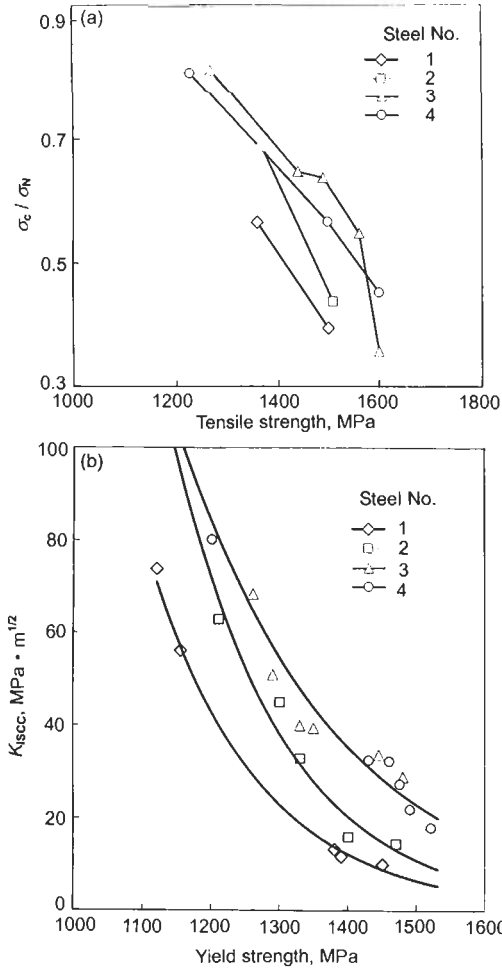


图 3 实验钢的缺口拉伸延迟断裂强度比 σ_c/σ_N 和应力腐蚀临界应力场强度因子 K_{ISCC} 与强度的关系曲线
 Fig.3 Variation of delayed fracture strength ratio σ_c/σ_N (a) and threshold stress intensity factor of SCC, K_{ISCC} (b) with strength of the steels used

强度均为 1500 MPa, 对应于 Nos.1—4 钢的回火温度分别为 410, 450, 615 和 630 °C, 这使得缺口拉伸延迟断裂试样裂纹源区的断裂机制发生转变: Nos.1, 2 钢主要为沿晶断裂; 而 Nos.3, 4 钢, 则主要为穿晶断裂 (见图 6). 对于 Nos.3, 4 钢, 在如此温度下回火, 有 Mo 和 V 的二次硬化碳化物析出, 尚难以表明延迟断裂抗力的提高是由于回火温度的升高引起的. 但对于 No.1 钢, 在 500 °C 以下温度回火, 延迟断裂抗力仍随回火温度的升高而提高. 对含 V 钢的研究结果 [15] 亦证实回火温度能够显著地提高高强度钢的延迟断裂抗力. 这表明, 高的回火抗力是随着 Mo 含量增加钢的延迟断裂抗力提高的主要原因之一.

3.2 析出二次硬化型碳化物

为了更清楚地说明二次硬化型碳化物 Mo_2C 等对高强度钢延迟断裂抗力的影响, 对 No.3 钢按照表 2 所示工艺进行热处理, 以获得不同的碳化物形态. 由于强度对延迟断裂抗力具有显著的影响, 因而为了在大体相同的强

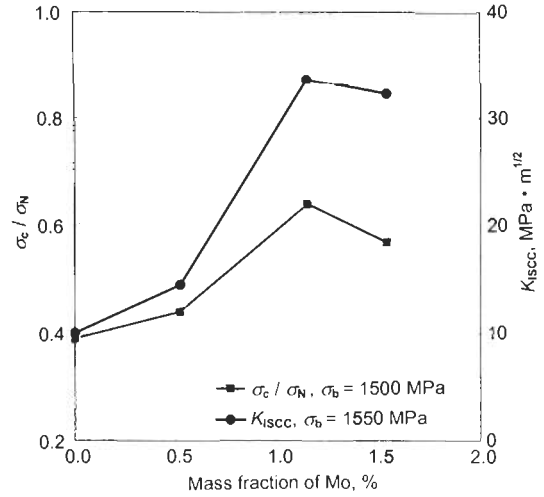


图 4 实验钢的缺口拉伸延迟断裂强度比 σ_c/σ_N 和应力腐蚀临界应力场强度因子 K_{ISCC} 随 Mo 含量的变化
 Fig.4 Variation of delayed fracture strength ratio σ_c/σ_N (■) and threshold stress intensity factor of SCC, K_{ISCC} (●) with molybdenum content of the steels used

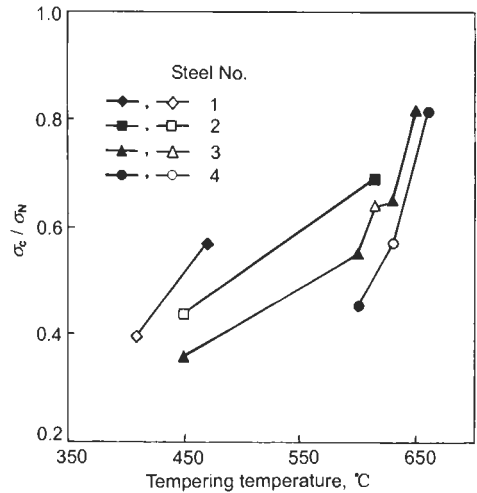


图 5 实验钢的延迟断裂强度比 σ_c/σ_N 随回火温度的变化
 Fig.5 Variation of delayed fracture strength ratio (σ_c/σ_N) with tempering temperature of the steels used (open symbols corresponding to: $\sigma_b=1500$ MPa)

度水平下进行比较, 对回火温度作了适当调整. 综合应用 TEM, 相分析和 X 射线衍射法等来确定不同热处理状态下钢中碳化物的主要类型, 其结果亦见表 2. 图 7 是不同热处理状态下 No.3 钢的缺口拉伸延迟断裂实验结果.

从图 7 和表 2 可以看出, 对于状态 A, C, D, E, F, No.3 钢的延迟断裂抗力逐渐提高, 同时其回火温度亦逐渐提高, 因此延迟断裂抗力的提高必然与回火温度的升高有关. 但如果比较状态 A 与 B, 二者的回火温度和强度均基本一致, 显然二者延迟断裂抗力的差别主要是由于二

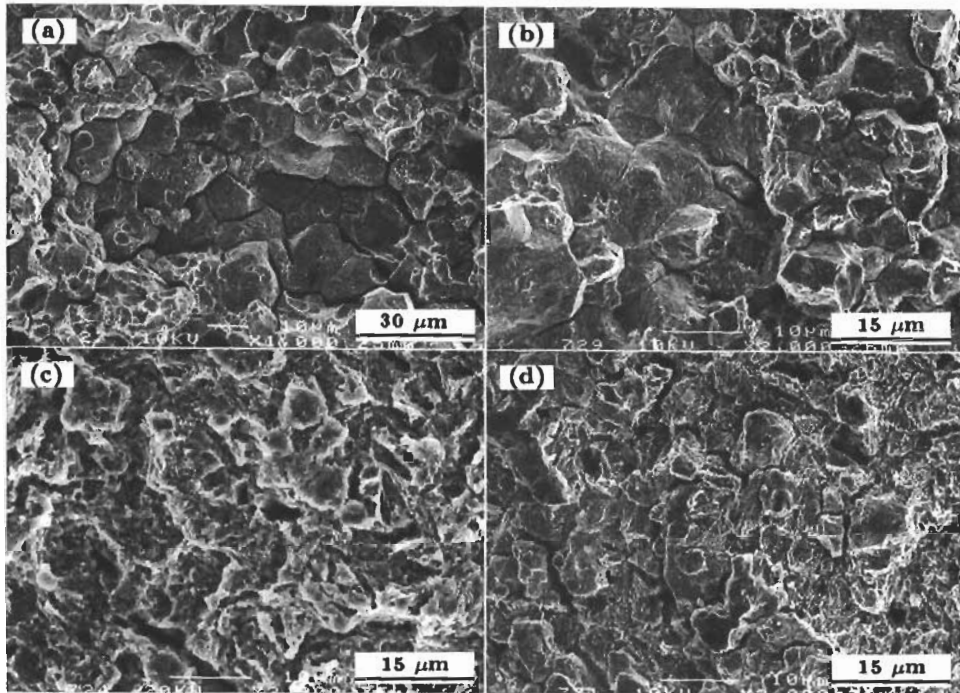


图 6 实验钢的缺口拉伸延迟断裂试样裂纹源区的断口形貌

Fig.6 Fractographs of crack initiation area for the steels Nos.1 (a), 2 (b), 3 (c) and 4 (d) of notched tensile delayed fracture specimens with a tensile strength of 1500 MPa, showing fracture characteristic changes from intergranular to transgranular when molybdenum content is higher than 1.15%

表 2 改变碳化物形态的热处理工艺 (No.3 钢)

Table 2 Heat treatment conditions and carbide types in steel No.3

Condition	Heat treatment condition	σ_b , MPa	Carbide type
A	950 °C, 0.5 h, O.Q.—450 °C, 2 h, A.C.	1580	Film-like M_3C +undissolved (V, X)C
B	950 °C, 0.5 h, O.Q.—670 °C, 24 h, A.C.— 850 °C, 0.25 h, O.Q.—420 °C, 2 h, A.C.	1590	(V, X)C+ M_2C +film-like M_3C +undissolved (V, X)C
C	950 °C, 0.5 h, O.Q.—500 °C, 2 h, A.C.	1570	Sphere M_3C +undissolved (V, X)C
D	950 °C, 0.5 h, O.Q.—585 °C, 2 h, A.C.	1550	Mo_2C +(V, X)C+sphere M_3C +undissolved (V, X)C
E	950 °C, 0.5 h, O.Q.—600 °C, 2 h, A.C.	1550	(V, X)C+ Mo_2C +sphere M_3C +undissolved (V, X)C
F	950 °C, 0.5 h, O.Q.—630 °C, 2 h, A.C.	1530	(V, X)C+ Mo_2C +sphere M_3C +undissolved (V, X)C

次硬化碳化物引起的, 这证明二次硬化碳化物确实能够改善高强度钢的耐延迟断裂性能. 因此, 状态 D, E, F 与状态 C 相比, 其较高的延迟断裂强度比除了与其较高的回火温度有关外, 回火过程中析出的二次硬化碳化物亦是其中的一个主要原因.

文献 [15] 报道了 V 的碳化物 (V, X)C 能够改善高强度钢的耐延迟断裂性能. 但由于 No.3 钢中同时存在 Mo_2C 和 (V, X)C 两种类型的二次硬化碳化物, 因此难以单独确定 Mo_2C 碳化物的作用. 二次硬化元素 Mo 和 V 的二次硬化峰值温度分别为 570—580 °C 以及 600—625 °C [2,15,16], 因而状态 D 对应 Mo_2C 析出峰, 状态 E 对应 (V, X)C 析出峰, 这表明 Mo_2C 同样能够改善

高强度钢的耐延迟断裂性能. 此外, 从图 5 中还可以看出, 在高温回火时, Nos.3, 4 钢的延迟断裂强度比随回火温度变化曲线的斜率大于 Nos.1, 2 钢, 而 Nos.3, 4 钢因 Mo 含量较高, 故在高温下回火时析出 Mo_2C , 这表明该碳化物能够改善高强度钢的耐延迟断裂性能. Gojic 等人 [17] 对 0.41C—1.0Cr—0.7Mo 钢的研究结果亦证明了 Mo_2C 碳化物的这种作用.

与状态 D, E 相比, 状态 F 的强度虽然有所降低, 但其延迟断裂强度比却得到显著提高. 这是由于状态 D, E 在二次硬化峰附近温度回火, 此时二次硬化碳化物大部分处于共格状态, 晶格畸变较大; 而状态 F 所对应的二次硬化碳化物则呈半共格或非共格状态, 所造成的晶格畸变较

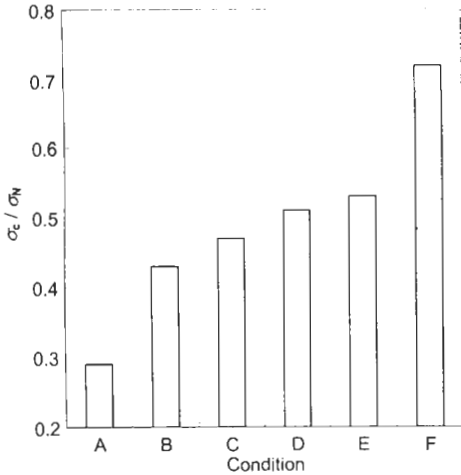


图7 不同热处理状态下 No.3 钢的缺口拉伸延迟断裂实验结果
Fig.7 Results of notched tensile delayed fracture test at different heat treatment conditions in steel No.3

小. 这表明 V 和 Mo 的共格二次硬化碳化物对耐延迟断裂性能不利. 钟平等^[18]对 AF1410 钢的实验结果亦证明了这一点. 这是二次硬化钢特别是二次硬化反应强烈的二次硬化钢须在轻微过时效状态下使用的一个重要原因.

二次硬化碳化物改善高强度钢耐延迟断裂性能的主要原因除提高钢的回火温度外, 对氢的较强捕集作用亦是其中的一个主要原因. 二次硬化碳化物在晶内弥散析出, 因而将相当部分的氢捕集在晶内, 减少了原奥氏体晶界氢的捕集量, 有利于抑制脆性的沿晶断裂. 目前尚缺乏 Mo_2C 对氢的捕集能数据.

3.3 控制杂质元素, 提高晶界结合强度

Mo 元素在原奥氏体晶界的偏聚能够减少 P 及 S 等杂质元素的晶界偏聚量, 提高晶界结合力, 因而有可能改善高强度钢的耐延迟断裂性能^[4,8,17]. 从图 5 可以看出, 在低温 (如 450 °C) 下回火, 此时没有二次硬化碳化物析出, 而随着 Mo 含量的增加, Mo 的固溶强化使得钢的强度提高, 延迟断裂强度比下降. 显然, 从上述实验结果尚不能证明 Mo 元素提高晶界结合强度的这种作用. 为此, 采用 TEM, EDS 点分析和面扫描分析技术对实验钢中 Mo 元素的分布进行了研究.

对 Nos.2—4 钢 EDS 点的分析表明, 钢中除了形成富 Mo 的合金碳化物外, 固溶于基体中的 Mo 元素容易偏聚于原奥氏体晶界, 且这种偏聚趋势不随回火温度的变化而改变. 图 8 为 No.2 钢 585 °C 回火样品中一条含 Mo 量较高的晶界附近的 EDS 点分析结果. 从图中可以看出, 晶界处 Mo 含量高达 $1.7\% \pm 0.4\%$; 在距晶界 1 nm 处 Mo 含量稍有下降; 在距晶界 2 nm 处 Mo 含量下降明显, 约为 $0.7\% \pm 0.1\%$. 这说明 Mo 只在晶界几个原子层内富集. Mo 含量在晶界处达到峰值; 在距晶界 2 nm 处已有明显下降; 此后 Mo 含量下降趋缓, 在 10 nm 处接近

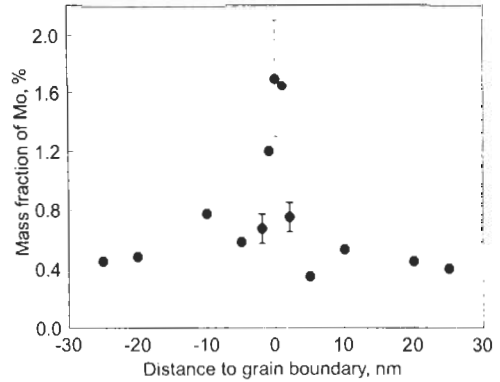


图8 No.2 钢 585 °C 回火样品中 Mo 含量较高的晶界附近的 EDS 点分析结果
Fig.8 Result of energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis showing the distribution of Mo around grain boundary of steel No.2 tempered at 585 °C for 2 h

晶内平均含量. 对 500 和 650 °C 回火的 No.2 钢晶界附近的 EDS 分析亦显示了相似的结果.

Muller 等人^[19]最早将由电子能量损失谱 EELS 得到的电子结构信息与材料的界面能联系起来, 并得出一个简单判定界面强弱的规律: 在界面处 EELS 谱的白线 (为过渡族金属 3d 或 4d 电子跃迁产生的峰) 较基体高且尖锐的情况下, 界面强度比基体低; 反之, 如果界面处的白线强度低于基体且有展宽效应, 则界面处的强度高于基体, 断裂方式将主要为穿晶断裂. 对 Nos.3, 5 钢分别在晶界处和基体上得到 EELS 谱中 Fe 的白线部分, 绘于图 9 中. 从图可见, No.3 钢基体的白线较晶界的白线高, 故晶界的强度高于基体; 而 No.5 钢则与此相反. 由于 No.3 钢的 Mo 含量远高于 No.5 钢, 这表明是 Mo 元素在晶界处的偏聚提高了 No.3 钢的晶界强度.

3.4 Mo 元素含量的影响

前已指出, 当钢中的 Mo 含量超过 1.15% 时, 延迟断裂抗力不再提高, 甚至有所降低. 即当 Mo 含量为 1.15% 时, 耐延迟断裂性能最好. 对此, Grobner 等^[4]在对 AISI 4130 型钢耐硫化物应力腐蚀的研究中亦发现, 当钢中的 Mo 含量为 0.75% 或 0.90% (与实验方法有关) 时耐延迟断裂性能最好. 他们认为当钢中 Mo 含量超过 0.75% 时, 渗碳体 M_3C 开始被 Mo_2C 取代, 基体中固溶 Mo 含量降低, 对杂质元素的控制作用减弱, 因而延迟断裂抗力降低. 在 Mo 元素对合金钢高温回火脆性的研究中, 同样发现 Mo 元素存在一个最佳加入范围. 如在碳含量为 0.3% 的 Cr-Ni 钢中, Mo 的最佳加入量为 0.5%—0.7%^[9]; 超过最佳范围, 钢中析出 Mo_2C , 从而失去 Mo 对 P 的牵制作用, 脆性明显增加.

由于实验钢中含有较多的微合金化元素 V, 其与 C 元素的结合力较 Mo 元素更强, 因而当 Mo 含量为 1.15% 时, 钢中才有 Mo_2C 析出, 但析出量较少; 当 Mo 含量

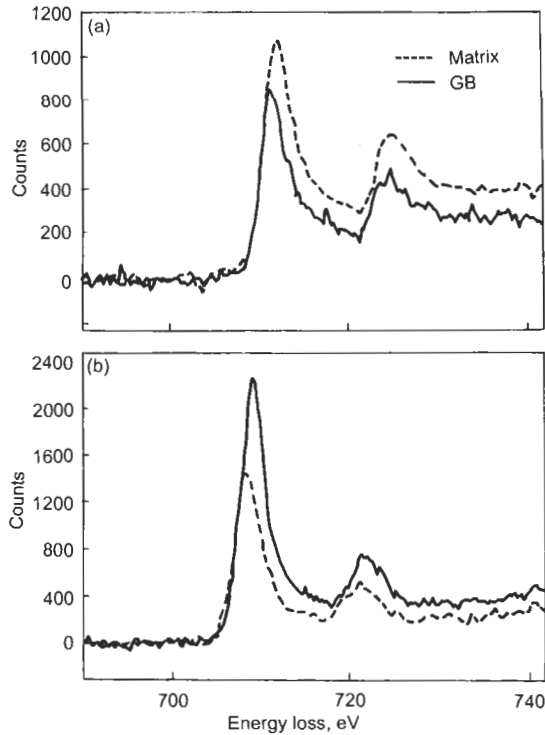


图9 No.3钢和No.5(42CrMo)钢的EELS谱

Fig.9 Electron energy loss spectra (EELS) of Fe edge at the grain boundary (GB) for steel No.3 tempered at 600 °C (a) and steel No.5 (42CrMo) tempered at 550 °C (b)

增至1.54%时, Mo_2C 析出量增加,故在550—600 °C温度范围回火时强度明显提高,见图2a。由于 Mo_2C 析出量仍然较少,因而当Mo含量为1.54%时,延迟断裂抗力降低幅度较小,仍明显高于不含Mo的No.1钢以及Mo含量为0.52%的No.2钢。这同时证实了Mo元素可以通过控制杂质元素的晶界偏聚量而达到提高晶界结合强度的作用。

4 结论

采用缺口拉伸延迟断裂实验和改进的WOL型应力腐蚀实验研究了Mo元素对高强度钢延迟断裂行为的影响,结果表明:

(1) 增加Mo含量,实验钢的延迟断裂抗力逐渐提高,但当Mo含量超过1.15%时,延迟断裂抗力不再提高,反而有所降低,即存在一个最佳Mo含量范围。

(2) 随着Mo含量的增加,实验钢的回火抗力提高,因而在获得相同强度水平的情况下,实验钢的回火温度升高,这是Mo元素提高高强度钢延迟断裂抗力的一个重要作用。

(3) EDS分析结果表明,钢中Mo元素不仅固溶于实验钢的基体中起到固溶强化的作用,更在晶界发生偏聚,偏聚范围在几个纳米尺度内。通过EELS证明,Mo元

素在原奥氏体晶界的偏聚能够提高钢的晶界结合强度,因而提高钢的延迟断裂抗力。

(4) Mo的碳化物 M_2C 对氢的捕集作用亦能提高实验钢的延迟断裂抗力。Mo和V元素的二次硬化碳化物在半共格和非共格状态时,钢的强度虽然有所降低,但延迟断裂抗力却显著提高。因此,二次硬化钢应在轻微过时效状态下使用。

参考文献

- [1] Archer R S, Briggs J Z, Loeb C M Jr. *Molybdenum-Steels, Iron and Alloys*. New York: Climax Molybdenum Co., 1970: 1
- [2] Honeycombe S R, Bhadeshia H K D H. *Steels-Microstructure and Properties*. 2nd ed., London: Edward Arnold, 1995: 182
- [3] Dumoulin P, Guttman M, Foucault M, Palmier M, Wayman M, Biscondi M. *Met Sci*, 1980: 14(1): 1
- [4] Grobner P J, Sponseller D L, Diesburg. *Corrosion*, 1979: 35(6): 240
- [5] Craig B D, Krauss G. *Metall Trans*, 1980: 11A: 1799
- [6] Craig B D. *Metall Trans*, 1982: 13A: 1099
- [7] Charbonnier J C, Margot-Marette H, Brass A M, Aucouturier M. *Metall Trans*, 1985: 16A: 935
- [8] Asahi H, Sogo Y, Ueno M, Higashiyama H. *Metall Trans*, 1988: 19A: 2171
- [9] Xiang C Y. *Alloyed Structural Steels*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 132, 335
(项程云. 合金结构钢. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 132, 335)
- [10] Hui W J, Dong H, Weng Y Q. *Iron Steel*, 2001: 36(3): 69
(惠卫军, 董瀚, 翁宇庆. 钢铁, 2001: 36(3): 69)
- [11] Chu W Y. *Hydrogen Damage and Delayed Failure*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 472
(褚武扬. 氢损伤和滞后断裂. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 472)
- [12] Weng Y Q, et al. *Ultrafine Grained Steels—The Theory of Microstructure Refinement and Controlling Technology for Steels*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 967
(翁宇庆等. 超细晶钢——钢的组织细化理论与控制技术. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 967)
- [13] Hui W J. *PhD Thesis*, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing, 2003
(惠卫军. 钢铁研究总院博士学位论文, 北京, 2003)
- [14] Li G F, Wu R G, Lei T C. *Metall Trans*, 1992: 23A: 2879
- [15] Hui W J, Dong H, Weng Y Q. *J Iron Steel Res Int*, 2003: 10(4): 75
- [16] Llewellyn D T. *Ironmaking Steelmaking*, 1996: 23: 397
- [17] Gojic M, Kosec L. *ISIJ Int*, 1997: 37: 412
- [18] Zhong P, Gu B Z, Jin J J, Wang H T. *J Aeronaut Mater*, 1995: 15(4): 41
(钟平, 古宝珠, 金建军, 王洪涛. 航空材料学报, 1995: 15(4): 41)
- [19] Muller D A, Batson P E, Subramanian S, Sass S L, Silcox J. *J Phys Rev Lett*, 1995: 75: 4744