

# Cu 对 690 MPa 级 HSLA 钢熔敷金属组织形成和细化的作用 \*

彭 云<sup>1)</sup> 王爱华<sup>1,2)</sup> 肖红军<sup>1)</sup> 田志凌<sup>1)</sup>

1) 钢铁研究总院先进钢铁流程及材料国家重点实验室, 北京 100081

2) 承德石油高等专科学校机械工程系, 承德 06700

**摘 要** 通过 OM, TEM 和 EBSD 等分析手段, 并结合热膨胀测试法, 研究了 Cu 对 690 MPa 级 HSLA 钢焊丝熔敷金属组织转变及组织细化的作用, 并对细化机理进行了探讨. 研究表明, 熔敷金属的组织主要由板条状贝氏体 (LB)、粒状贝氏体 (GB) 和残余奥氏体 (AR) 组成, Cu 含量从 0.24% 增加到 0.53% 时, 马氏体/奥氏体 (M/A) 组元数量由 0.62% 减少到 0.31%, 并且形状也由小块状、条状向颗粒状转变; 残余奥氏体数量增多; 同时, 组织的亚结构得到明显细化, 贝氏体板条块尺寸和板条平均宽度分别从 2.18 和 0.39  $\mu\text{m}$  减少到 1.99 和 0.36  $\mu\text{m}$ , 可阻碍裂纹扩展的大角度晶界的比例也由 68.5% 增加到 71.0%. 通过对晶粒细化原因进行分析发现, Cu 能降低奥氏体转变温度, 增加奥氏体的稳定性, 使相变时铁素体自由能 ( $G_\alpha$ ) 和奥氏体自由能 ( $G_\gamma$ ) 差值增大, 减小临界晶胚尺寸; 同时, 相变温度的降低也降低了 C 的扩散速率, 使已形核的晶胚长大速率减慢, 最终细化了亚晶粒结构.

**关键词** HSLA 钢, 熔敷金属, 相变温度, 组织转变, 组织细化

中图分类号 TF777.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2012)11-1281-09

## EFFECT OF Cu ON MICROSTRUCTURE FORMING AND REFINING OF WELD METAL IN 690 MPa GRADE HSLA STEEL

PENG Yun<sup>1)</sup>, WANG Aihua<sup>1,2)</sup>, XIAO Hongjun<sup>1)</sup>, TIAN Zhiling<sup>1)</sup>

1) State Key Laboratory of Advanced Steel Processes and Products, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081

2) Department of Mechanical Engineering, Chengde Petroleum College, Chengde 06700

Correspondent: PENG Yun, professor, Tel: (010)62185578, E-mail: yunpeng21@gmail.com

Supported by National Basic Research Program of China (No.2010CB630800)

Manuscript received 2012-02-20, in revised form 2012-07-09

**ABSTRACT** The effect of Cu on microstructure transformation and microstructure refining of the weld metal of 690 MPa grade HSLA steel was investigated by OM, TEM, EBSD and thermal expansion instrument, and the mechanism of microstructure refining was discussed. Experimental results indicate that microstructure of weld metal is composed of granular bainite, lath bainite and residual austenite. The addition of Cu content from 0.24% to 0.53% in weld metal can decrease phase transition temperature, which induces the reduction of martensite-austenite (M/A) amount from 0.62% to 0.31%, the variation of M/A shape from small bulk and bar to granular shape, the increase of residual austenite amount, and the remarkable refining of microstructure. The increase of Cu content from 0.24% to 0.53% results in the decrease of the mean size of lath block from 2.18 to 1.99  $\mu\text{m}$ , the decrease of the width of lath from 0.39 to 0.36  $\mu\text{m}$ , and the increase of the amount of large angle boundary, which can inhibit crack propagation, from 68.5% to 71.0%. Analysis indicates that Cu can decrease phase transition temperature, increase the stability of austenite, raise the potential difference between ferrite free energy ( $G_\alpha$ ) and austenite free energy ( $G_\gamma$ ), reduce the critical size of crystal nucleation.

\* 国家重点基础研究发展计划资助项目 2010CB630800

收到初稿日期: 2012-02-20, 收到修改稿日期: 2012-07-09

作者简介: 彭 云, 男, 1963 年生, 教授级高工, 博士

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2012.00084

Meanwhile, low phase transition temperature can retard the diffusion rate of carbon atom and slower the growth rate of crystal grains. These factors result in the refining of substructure.

**KEY WORDS** HSLA steel, weld metal, phase transition temperature, microstructure transformation, microstructure refining

在传统的高强度合金钢中, Cu 往往被视为有害杂质元素而严格控制其含量, 即便是某些合金钢中加入少量的 Cu, 也仅仅是为了提高钢的耐腐蚀性, 而非提高钢的强度<sup>[1]</sup>. 20 世纪 80 年代美国提出了发展新一代 HSLA 舰船用钢的开发计划<sup>[2]</sup>, 将 Cu 作为合金元素加入钢中, 利用其时效强化效应来获得良好的综合性能<sup>[3-5]</sup>. 在 Cu 沉淀强化钢开发成功后, Cu 在焊缝金属中的作用成为另一个研究热点.

Cu 是奥氏体稳定化元素, 能降低奥氏体转变温度, 抑制高温转变产物的生成, 对组织的转变及组织细化产生影响<sup>[6-8]</sup>. 目前, 针对 Cu 对组织性能的影响方面研究较多<sup>[9-11]</sup>, 而在 Cu 对细化焊缝组织作用方面的研究相对较少. Avazkonandeh 等<sup>[6]</sup>研究了 Cu 对低合金钢焊缝组织与性能的影响, 发现随 Cu 含量增加, 焊缝金属有明显的细化趋势. 但是该研究仅仅对显微组织进行了观察, 没有对 Cu 在影响组织亚结构方面进行深入研究与分析.

电子背散射衍射 (EBSD) 技术的应用, 为深入研究组织的亚结构提供了方便. Morito 等<sup>[12]</sup>应用 EBSD 对不同 C 含量条件下马氏体的精细结构进行了深入研究, 发现 C 含量由 0.0026% 增加到 0.61% 时, 板条束和板条块亚结构尺寸减小. Singh 等<sup>[13]</sup>对硅钢中板条亚结构宽度的影响因素进行了研究, 发现板条亚结构的宽度主要取决于奥氏体的稳定性和化学自由能的变化, 奥氏体稳定性增强或化学自由能的增加均能使板条细化.

在国内, 针对 Cu 在焊缝金属中作用的研究还处在起步阶段. Xue 等<sup>[14]</sup>和李少兵等<sup>[15]</sup>研究了 Cu 对焊缝金属力学性能的影响. 而对于 Cu 在细化焊缝金属组织方面的研究国内还未见报道.

本文采用含 Cu 焊丝应用熔化极气体保护焊 (MIG) 焊接工艺对 690 MPa 级 HSLA 钢进行熔敷金属焊接, 利用光学显微镜 (OM), 透射电镜 (TEM) 和 EBSD 技术对熔敷金属显微组织和精细结构进行了深入分析, 采用热膨胀法对熔敷金属的相变温度进行了测试, 研究了 Cu 对组织转变和组织细化的作用, 并对组织细化机理进行了深入的分析.

## 1 实验方法

焊接试板材料采用 690 MPa 级 HSLA 钢, 成分 (质量分数, %) 为: C 0.02—0.06, Mn 0.90, Si 0.4, (Mo+Cr+Ni) 4.0, Fe 余量, 钢板规格为 430 mm×205 mm×20 mm, 焊接材料选用与母材强度相匹配的含 Cu 的 Mn-Ni-Cr-Mo 系实心焊丝, 直径 1.2 mm, 焊丝化学成分见表 1.

表 1 焊丝的化学成分

Table 1 Chemical compositions of weld wire

(mass fraction, %)						
Weld wire	C	Mn	Si	Mo+Cr+Ni	Cu	Fe
No.1	0.043	1.71	0.45	4.06	0.22	Bal.
No.2	0.045	1.71	0.44	4.09	0.50	Bal.

采用 MIG 焊在 95% Ar+5% CO<sub>2</sub>(体积分数) 混合气体保护下进行焊接, 焊接热输入为 20 kJ/cm, 预热温度为 80 °C, 道间温度 150 °C.

为了方便对比, 所有试样均取自最后一道焊缝位置. 将试样用砂纸研磨、抛光后, 用 3% 硝酸酒精溶液 (体积分数) 腐蚀, 然后利用 LeicaMEF-4M 型 OM 及 SCIAS6.0 图像分析系统研究焊缝金属的微观组织. 采用 H-800 型 TEM 观察焊缝金属的微观精细结构, 试样制备过程如下: 将试样用砂纸打磨到厚度小于 50 μm, 再用 MTP-1A 磁力减薄器电解双喷减薄制成 TEM 观察用试样, 电解液为 6% 高氯酸酒精溶液 (体积分数), 减薄温度为 -25 °C, 电压 25 V, 电流 60 mA. 采用 Lepera 腐蚀剂 (100 mL 的 4%(质量分数) 苦味酸酒精溶液与 100 mL 的 1%(质量分数) 偏重亚硫酸钠溶液组成) 对试样进行腐蚀, 用 OM 观察马氏体/奥氏体 (M/A) 组元, 并用 Sisc-Ias 金相分析软件测定 M/A 组元的体积分数. 应用 Oxford Nordlys F+ 型场发射扫描电镜 (FE-SEM) 对试样进行 EBSD 面扫描, 扫描步长为 0.1 μm, 扫描区域尺寸为 50 μm×50 μm, 使用 HKL-Channel5 软件对 EBSD 数据中残余奥氏体含量和板条块进行统计. 采用直径 3 mm, 长 10 mm 的圆柱形试样, 用 Formast-F II 型热膨胀仪测量试样在 950 °C 以下升温过程中的热膨胀曲线, 并据此确定相变温度, 升温速率设定为 200 °C/h. 冲击实验按照国家标准 GB/T229—2007 在 -50 °C 进行.

## 2 实验结果

### 2.1 熔敷金属的化学成分

表 2 是焊接熔敷金属的化学成分分析结果. 可见, 2 组熔敷金属中的 Cu 含量分别为 0.24% 和 0.53%, 而其它元素含量差别不大.

### 2.2 熔敷金属的组织

图 1 是不同 Cu 含量熔敷金属的金相组织, 图 2 为 2 种 Cu 含量熔敷金属的 TEM 像. 结合图 1 和 2 可知, 不同 Cu 含量熔敷金属的组织主要由板条状贝氏体、粒状贝氏体和少量的残余奥氏体组成. Cu 含量为 0.24% 时, 在板条结构之间分布有少量的粒状贝氏体组织; 当 Cu 含量为 0.53% 时, 熔敷金属中粒状贝氏体数量减少, 板条贝氏

表 2 采用不同焊丝获得熔敷金属的化学成分  
Table 2 Chemical compositions of weld metal obtained by different weld wires

Weld wire	(mass fraction, %)								
	C	Mn	Si	Cu	Mo+Cr+Ni	Al	P	S	Fe
No.1	0.052	1.52	0.38	0.24	4.12	0.01	0.006	0.006	Bal.
No.2	0.053	1.56	0.38	0.53	4.14	0.01	0.006	0.002	Bal.

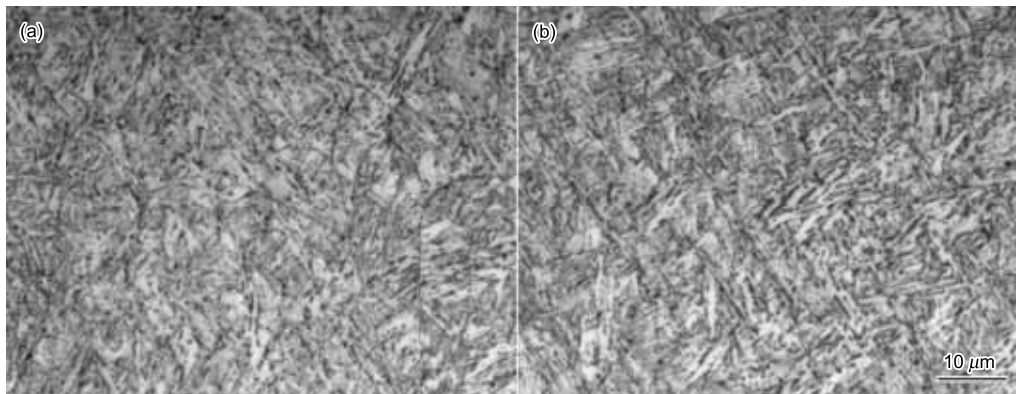


图 1 不同 Cu 含量熔敷金属的金相组织  
Fig.1 Microstructures of weld metal with 0.24% (a) and 0.53% (b) Cu

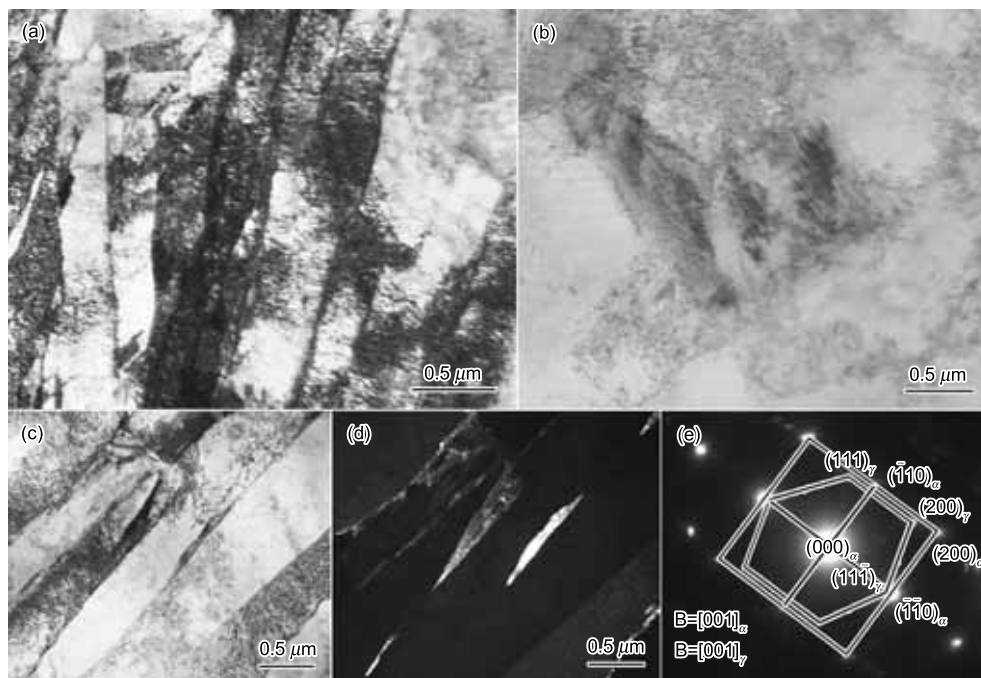


图 2 不同 Cu 含量熔敷金属的精细结构  
Fig.2 TEM morphologies of weld metal with different Cu contents  
(a) bainite lath (b) bright field of martensite/austenite (M/A) constituent (c) bright field of residual austenite  
(d) dark field of residual austenite (e) SAED pattern and index of residual austenite

体数量增多, 板条结构细小致密. 同时对 2 种 Cu 含量熔敷金属精细结构进行观察发现, 板条结构的精细组织中并没有 Cu 的析出相生成, 因此 Cu 主要以富集在铁素体相中的固溶态形式存在. 由文献 [16] 可知, 对于含 1.4% Cu 的焊缝金属, 焊后当其从 800 °C 冷却到 500 °C 的冷速达到 14 °C/s 时, 即可完全抑制 Cu 析出, 由线能量输入估

算可知, 在本文的焊接条件下, 焊缝冷速约为 25 °C/s, 并且 Cu 最高量仅达到 0.5%, 在这种冷却速度和 Cu 含量下焊缝中很难析出 Cu.

### 2.3 M/A 组元的特征

由于熔敷金属中存在粒状贝氏体组织, 而 Hehe-mann 等 [17] 认为: 粒状贝氏体中 (M/A) 组元的形态,

尺寸和数量对熔敷金属的力学性能有显著影响. 采用 Lepera 着色腐蚀剂对不同 Cu 含量的熔敷金属组织进行腐蚀后, OM 下观察到铁素体基体为灰黑色, M/A 组元为亮白色, 有凸起感<sup>[18]</sup>. 不同 Cu 含量熔敷金属中 M/A 组元的形貌和分布如图 3 所示. 可见, Cu 含量为 0.24% 时, 熔敷金属中存在一定数量的 M/A 组元, 形状主要以颗粒状、小块状和条状存在; 随 Cu 含量增加到 0.53%, 熔敷金属中 M/A 组元数量明显减少, 形状也主要以颗粒状为主. 分别对 2 种 Cu 含量下熔敷金属中不同形状 M/A 组元的含量进行了统计, 结果表明, Cu 含量为 0.24% 时, M/A 组元的总含量为 0.62% (体积分数), 其中小块状、条状和颗粒状 M/A 组元的含量分别为 0.16%, 0.14% 和 0.32%; 而 Cu 含量为 0.53% 的熔敷金属中, M/A 组元的总含量为 0.31%, 并且以颗粒状为主.

#### 2.4 残余奥氏体特征

不同 Cu 含量熔敷金属中除粒状贝氏体、板条状贝氏体外, 还含有残余奥氏体组织. 残余奥氏体为 fcc 结构, 具有良好的塑性, 对裂纹有阻止和缓和作用. 图 4 为不同 Cu 含量熔敷金属中残余奥氏体分布图, 图中灰色基底代表 bcc 结构的显微组织 (本文中代表贝氏体铁素体组织), 白色代表的是 fcc 结构组织 (残余奥氏体). 由图 4 可以发

现, Cu 含量分别为 0.24% 和 0.53% 时, 残余奥氏体呈不连续的点状分布在贝氏体铁素体板条之间, 且分布不均匀. 通过 EBSD 系统自带的相统计功能, 对熔敷金属中残余奥氏体含量进行了统计, 结果表明, 随 Cu 含量由 0.24% 增加到 0.53%, 残余奥氏体的含量 (体积分数) 也由 0.3% 增加到 0.5%.

#### 2.5 贝氏体亚单元特征

通过 TEM 观察发现熔敷金属中的板条贝氏体和粒状贝氏体主要以板条结构存在. 对于这种亚单元结构主要是板条结构的组织, 其亚单元结构依次是板条束 (packet)、板条块 (block) 和板条 (lath). 通过 EBSD 技术可以有效地辨别板条块结构, 本文把晶界角度  $\geq 15^\circ$  的晶界作为板条块的边界, 对不同 Cu 含量下熔敷金属板条块亚单元结构进行区分. 图 5 是 EBSD 扫描得到的不同 Cu 含量熔敷金属中板条块结构颜色图, 其中蓝色代表 (111) 取向, 红色代表 (001) 取向, 绿色代表 (101) 取向, 板条块之间用晶界角度  $\geq 15^\circ$  的晶界分开, 晶界用黑色线条表示. 从图 5 中可以看出, 随 Cu 含量的增加, 板条块有逐渐细化的趋势, 板条块尺寸分布直方图如图 6 所示. 可见, Cu 含量为 0.24% 和 0.53% 时, 板条块尺寸呈半正态分布; 当 Cu 含量为 0.53% 时, 板条尺寸在  $3 \mu\text{m}$  以下

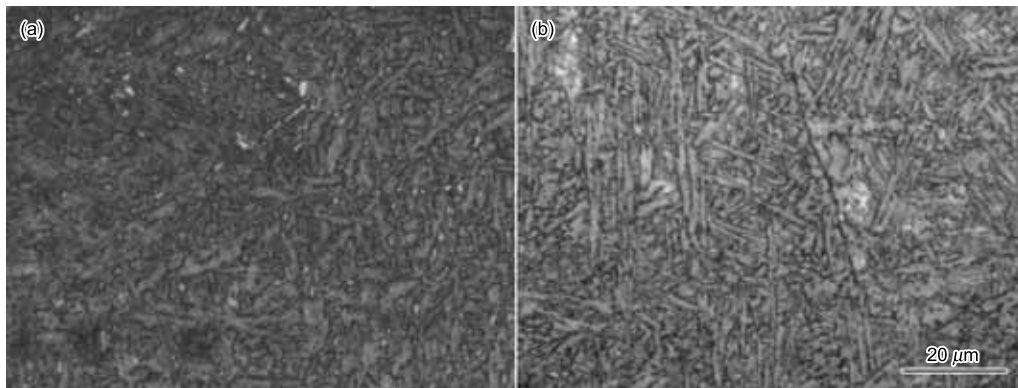


图 3 不同 Cu 含量熔敷金属中 M/A 组元形貌与分布

Fig.3 Distributions and shape of M/A constituent in the weld metals with 0.24% (a) and 0.53% (b) Cu

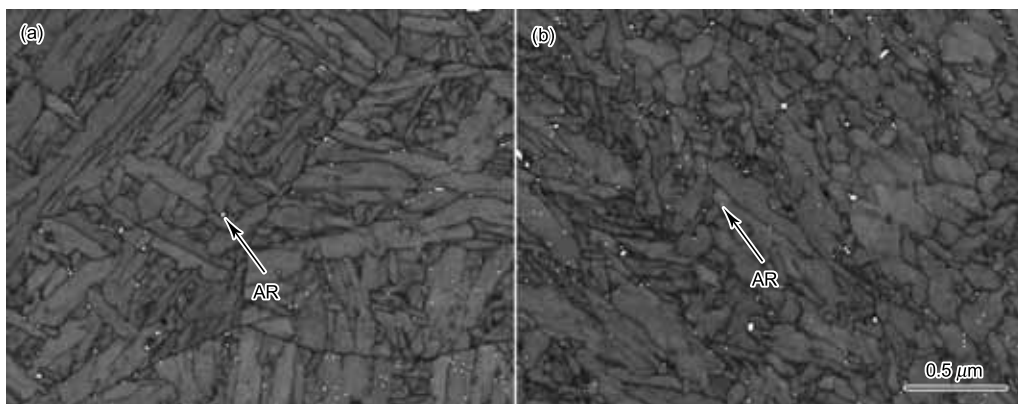


图 4 不同 Cu 含量熔敷金属中残余奥氏体的分布

Fig.4 Distributions of residual austenite (AR) in the weld metals with 0.24% (a) and 0.53% (b) Cu

的板条块的含量增多, 板条块趋于细化. 对板条块的平均尺寸进行统计可得出: 随 Cu 含量由 0.24% 增加到 0.53%, 板条块的平均尺寸由 2.03  $\mu\text{m}$  下降到 1.90  $\mu\text{m}$ .

板条结构的组织中, 除了板条束和板条块是亚单元之外, 板条也是亚单元之一. 图 7 是不同 Cu 含量的熔敷金

属板条结构的 TEM 像. 可以看出, Cu 含量为 0.24% 和 0.53% 时, 板条亚结构细小致密, 分布略呈交错状态. 对每种 Cu 含量的熔敷金属大约测量 40—60 个板条, 应用粒径分布计算软件, 对板条宽度分布及板条的平均宽度进行了统计与计算, 结果如图 8 所示.

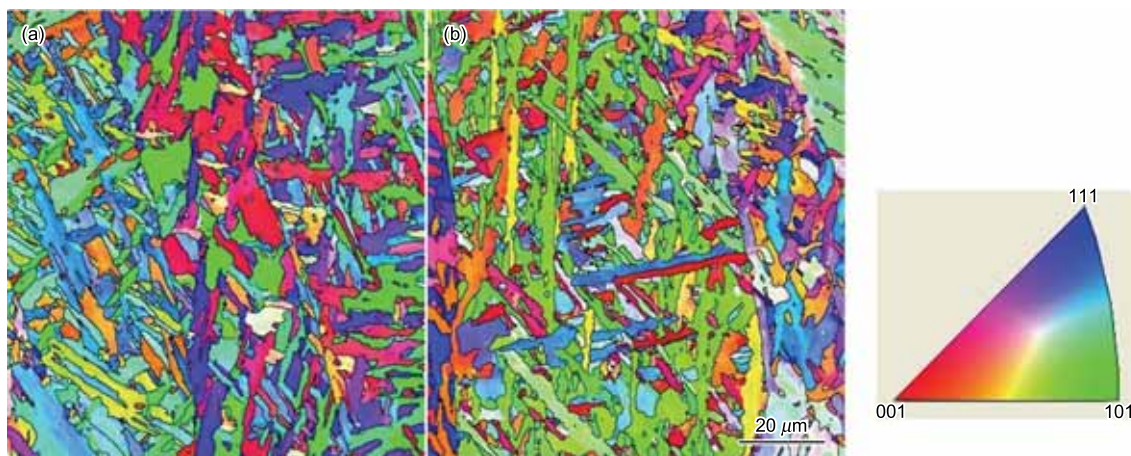


图 5 不同 Cu 含量熔敷金属有效晶粒单元颜色图

Fig.5 Orientation and unit color maps of effective unit of the weld metals with 0.24% (a) and 0.53% (b) Cu

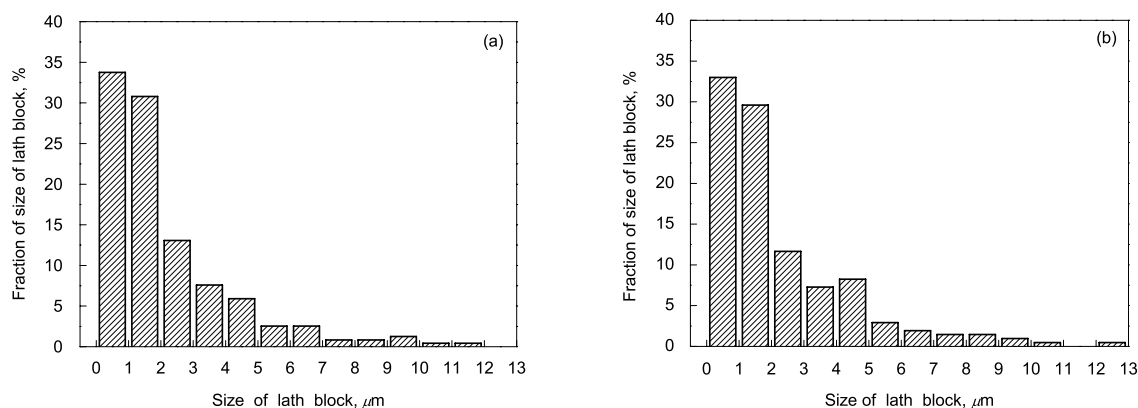


图 6 板条块尺寸统计分布图

Fig.6 Statistical distribution diagrams of bainitic block in the weld metals with 0.24% (a) and 0.53% (b) Cu

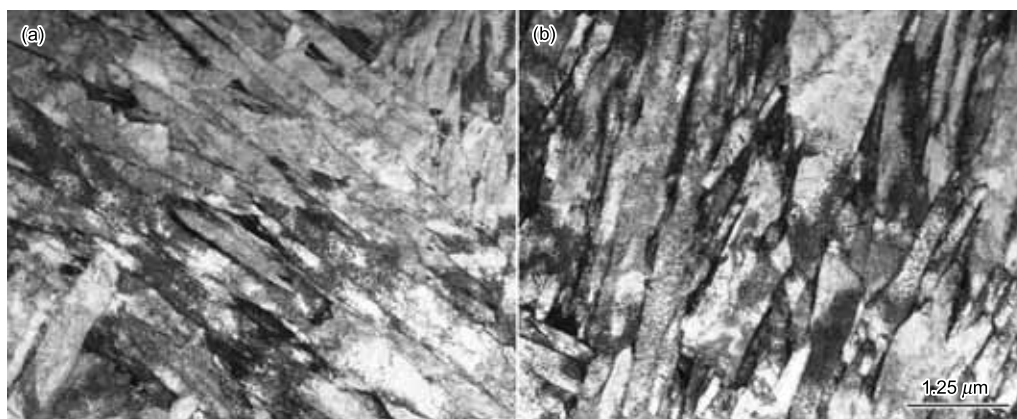


图 7 熔敷金属板条形貌图

Fig.7 Pattern maps of lath of the weld metals with 0.24% (a) and 0.53% (b) Cu

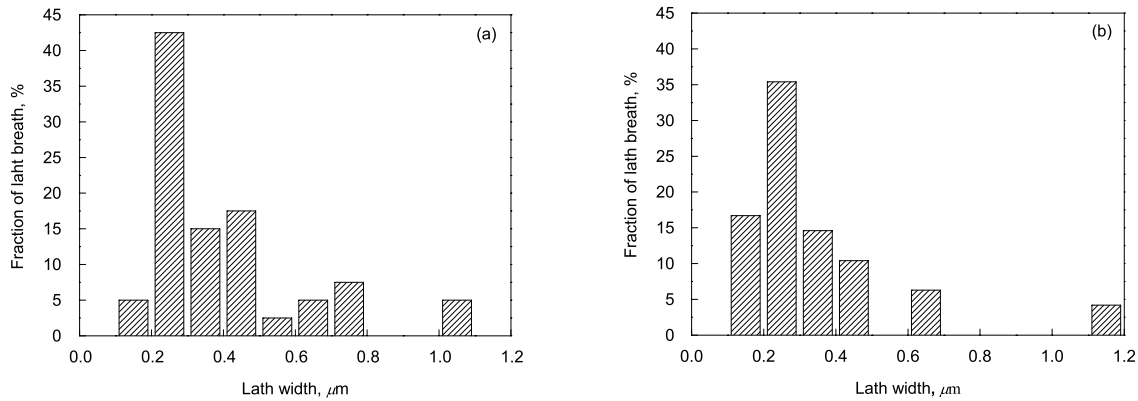


图 8 板条尺寸分布图

Fig.8 Statistical distribution diagrams of lath width in the weld metals with 0.24% (a) and 0.53% (b) Cu

可见, Cu 含量为 0.24% 和 0.53% 时, 板条宽度分布呈正态分布, Cu 含量为 0.24% 时, 板条宽度分布主要集中在 0.1—0.8  $\mu\text{m}$  之间, 而 Cu 含量为 0.53% 时, 板条宽度分布则主要集中在 0.1—0.5  $\mu\text{m}$  之间, 板条宽度逐渐变细. 对板条的平均宽度进行计算, 结果表明: 随 Cu 含量由 0.24% 增加到 0.53%, 板条的平均宽度呈下降趋势, 由 0.24% 时的 0.39  $\mu\text{m}$  下降到 0.53% 时的 0.36  $\mu\text{m}$ .

### 2.6 熔敷金属的冲击韧性

对熔敷金属进行  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  冲击实验, 发现随着 Cu 含量的增多, 熔敷金属  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  冲击吸收功呈现出显著上升的趋势. Cu 含量为 0.24% 时, 冲击吸收功的平均值为 113 J, 冲击吸收功的分散度较大; 当 Cu 含量达到 0.53% 时, 熔敷金属的冲击吸收功的平均值升高到 143 J, 达到最大值, 同时冲击吸收功的分散度减小, 与 Cu 含量为 0.24% 时 (113 J) 相比, 冲击吸收功的平均值增加了 30 J, 增长幅度为 26.5%. 熔敷金属冲击吸收功随 Cu 含量增加而呈显著升高这一变化规律说明: 熔敷金属中 Cu 含量增加对熔敷金属的冲击韧性有显著地改善.

## 3 讨论

### 3.1 Cu 对相变温度的影响

焊接过程是快速加热与冷却的过程, 组织在快速凝固过程中, 将经历 L(液相) $\rightarrow\gamma$ (奥氏体) $\rightarrow\alpha$ (铁素体) 相变过程. 而相变温度的高低则取决于焊缝金属的化学成分和冷却速率, 当冷却速率一定时, 相变温度主要取决于化学成分. 由于本实验焊接时所选母材尺寸和焊接参数是相同的, 因此施焊后焊缝的冷却速率对相变温度的影响是相同的. 排除了冷却速率因素对相变温度的影响, 目前主要考虑焊缝的化学成分对相变温度的影响. 由表 2 可看出, 熔敷金属中除 Cu 含量有显著的不同外, 其它元素的含量基本保持一致. 因此下面将讨论 Cu 对相变温度的影响.

为了验证 Cu 对相变温度的作用, 采用热膨胀仪对 Cu 含量分别为 0.24% 和 0.53% 的熔敷金属进行了奥氏

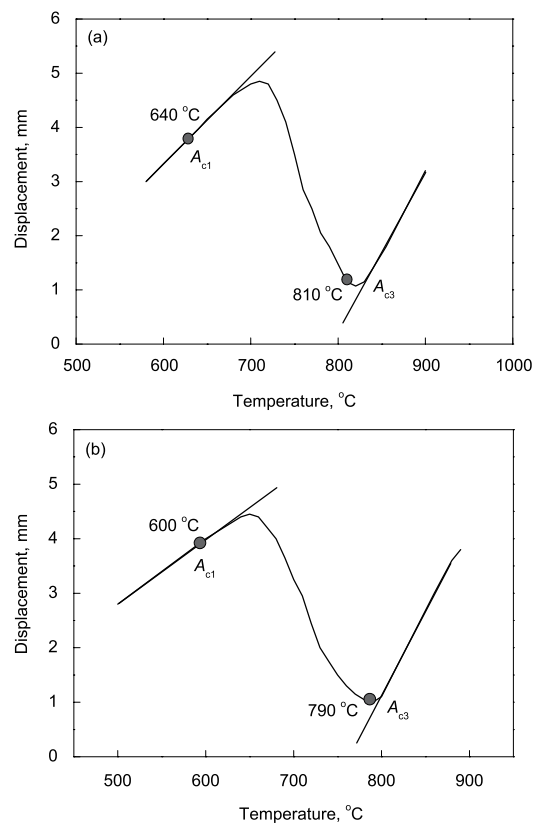


图 9 不同 Cu 含量下熔敷金属的热膨胀曲线

Fig.9 Thermal expansion curves of the weld metals with 0.24% (a) and 0.53% (b) Cu

体转变开始温度  $A_{c3}$  和奥氏体转变结束温度  $A_{c1}$  测量, 实验所得膨胀曲线见图 9. 对实验得到的膨胀曲线采用切线法读取相变点, 即取加热膨胀曲线上偏离正常热膨胀的开始位置作为  $A_{c1}$ , 温度上升, 取再次恢复正常热膨胀的开始位置作为  $A_{c3}$ . Cu 含量为 0.24% 和 0.53% 时,  $A_{c1}$  分别为 640 和 600  $^{\circ}\text{C}$ ,  $A_{c3}$  分别为 810 和 790  $^{\circ}\text{C}$ , 即 Cu 含量为 0.53% 的熔敷金属的  $A_{c1}$  和  $A_{c3}$ , 与 Cu 含量为

0.24% 的熔敷金属相比, 分别下降了 40 和 20 °C. 这一实验结果证实: 熔敷金属中 Cu 含量的增加, 对相变温度的降低有显著的作用. 而相变温度降低主要是 Cu 增加了过冷奥氏体的稳定性所致<sup>[19]</sup>.

### 3.2 Cu 对 M/A 组元转变的影响

随 Cu 含量由 0.24% 增加到 0.53%, 粒状贝氏体中 M/A 组元的数量由 0.62% 减少到 0.31%, 形状也由小块状、条状向颗粒状转变 (如图 3 所示), M/A 组元数量减少和形状改变主要与 Cu 含量的增加使奥氏体转变温度降低, 从而使贝氏体相变初始温度也随之降低有关<sup>[20]</sup>. 贝氏体转变过程主要是贝氏体铁素体 (BF) 的形核与成长的过程. 由于贝氏体相变温度一般低于 550 °C, 在此温度下, 除了 C 能够长程扩散外, Fe 和替换的合金元素原子均不能进行显著的扩散, 因此在贝氏体铁素体形核与长大的同时, 还伴随着贝氏体铁素体排 C 及 C 的扩散过程. 当熔敷金属中 Cu 含量为 0.24% 时, 此时贝氏体相变初始温度较高, C 的长程扩散比较容易, 扩散的速率较快, 此时 C 可以以较快的速率从  $\alpha/\gamma$  相变前沿面向  $\gamma$  内扩散, 并使残余奥氏体中 C 含量升高, 发生稳定化. 贝氏体进一步转变, 将稳定化的奥氏体包围, 在随后的冷却过程中, 富 C 奥氏体部分转变为马氏体, 以 M/A 组元的形式存在并保留至室温. 贝氏体相变初始温度越高, 残余奥氏体中含 C 量越多, 不但 M/A 组元生成数量增多, 而且 M/A 组元也越容易长大成块状和条状, 如图 3a 所示. 而当熔敷金属中的 Cu 含量增加到 0.53% 时, 由于 Cu 含量增多使奥氏体的稳定性增加, 促使贝氏体相变初始温度降低, C 的长程扩散速率变慢, 残余奥氏体中 C 含量减少, 在随后的冷却过程中, 生成的 M/A 组元的数量减少, 同时相变初始温度的降低, 使相变驱动力增大, M/A 组元的形状也越接近球形<sup>[21]</sup>, 如图 3b 所示.

而 M/A 组元数量的减少和形状的改变对材料的冲击韧性是有影响的. 关于 M/A 组元的数量对材料冲击性能的影响, 多数研究认为, 高 C 含量 M/A 的存在, 破坏了材料基体的连续性, 不仅在基体中产生应力集中, 而且在断裂时成为裂纹的萌生源和裂纹的低能量扩散通道, 降低钢的低温冲击韧性, 其含量的增加对钢材的冲击韧性是不利的<sup>[22]</sup>.

关于 M/A 组元的形状对冲击韧性的影响, 文献 [2, 23—26] 认为, 条形和块状 M/A 组元比颗粒状 M/A 组元产生的危害更大, 文献 [27] 认为当发生应变时, 长条状的 M/A 组元与基体之间的界面上容易产生微空洞和微裂纹, 成为局部脆性区, 并且长条状的 M/A 组元本身又不具有较大的塑性变形能力, 会在裂纹长大的后期断开, 造成解理断裂而降低冲击韧性. 文献 [1, 2 和 27] 也认为大块状的 M/A 组元对韧性有非常显著的危害, 在有大量 M/A 组元的情况下, 微裂纹首先发生在大块状 M/A 组元与铁素体基体的界面上, 成为启裂部位. 而文献 [27] 认

为颗粒状弥散分布的 M/A 组元, 不易使应力集中而诱发裂纹, 对冲击韧性的损害较小.

由以上分析可知, 当 Cu 含量为 0.24% 时, 由于 M/A 组元的数量较多, 并且有小块状和条状 M/A 组元的存在, 导致其冲击韧性的降低; 而当 Cu 含量为 0.53% 时, 与 Cu 含量为 0.24% 时相比, 其 M/A 组元数量减少, 并且形状也主要以颗粒状为主, 因此冲击韧性得以提高.

### 3.3 Cu 对残余奥氏体转变的影响

残余奥氏体是组织在连续转变过程中, 未发生转变而在室温下残留的奥氏体组织. Cu 含量为 0.24% 时的贝氏体相变开始温度高于 Cu 含量为 0.53% 时的, 因此贝氏体铁素体中多余的 C 有充裕的时间排入到周围的奥氏体中, 导致其周围奥氏体中的 C 含量和 C 浓度增加. 贝氏体 C 含量的增加, 将使富 C 的奥氏体在随后的冷却过程中 M/A 组元的转变数量增加; 而 C 浓度的增加, 使贝氏体相变结束温度 (即马氏体开始相变温度) 提高, 而马氏体相变温度提高, 将使剩余的奥氏体有充裕的时间转变为马氏体, 导致室温下残余奥氏体的含量减少.

而当 Cu 含量为 0.53% 时, 由于贝氏体相变开始温度降低, 贝氏体铁素体周围 C 的富集量减少, 虽然 C 的富集量减少, 但文献 [1] 认为 Cu 可以降低马氏体转变的初始温度, 马氏体初始温度的降低, 使富集的 C 在随后的冷却过程中, 转变为马氏体的数量减少, 而转变为残余奥氏体的数量增多.

TEM 观察可见, 熔敷金属中存在的残余奥氏体组织, 基本上是以薄膜状存在于贝氏体铁素体板条间, 因此对于提高韧性更为有利.

### 3.4 Cu 对组织细化作用

从图 5 和 7 可知, 随 Cu 含量的增加, 板条块尺寸和板条宽度减小. 分析认为, 随 Cu 含量增加, 熔敷金属中亚结构单元逐渐细化的原因主要与相变温度降低有关, 当进行  $\gamma \rightarrow \alpha$  转变时, 系统自由能必然自发地从较高的状态向较低的状态转变. 图 10 是相变时奥氏体相和贝氏体

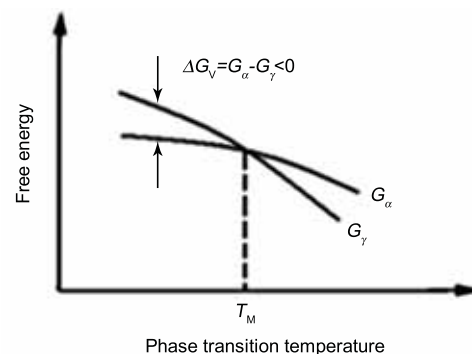


图 10 奥氏体相和贝氏体相自由能与温度关系示意图

Fig.10 Schematic diagram of free energy of austenite and bainite ( $\Delta G_V$ —free energy difference from austenite to ferrite;  $G_\alpha$ —free energy of ferrite;  $G_\gamma$ —free energy of austenite;  $T_M$ —temperature of theoretical crystallization)

相自由能随温度变化示意图, 横坐标代表相变温度, 纵坐标代表自由能的值, 图中 2 条曲线分别表示奥氏体和贝氏体在相变时自由能随温度的变化趋势,  $\Delta G_V$  是单位体积奥氏体与贝氏体的化学自由能差,  $T_M$  表示奥氏体相和贝氏体相自由能相等时的热力学温度, 此时奥氏体相和贝氏体相共存, 在进行固态相变时, 只有当温度低于  $T_M$  时, 奥氏体相向贝氏体相转变才能顺利进行. 当 Cu 含量由 0.24% 增加到 0.53% 时, 增加了奥氏体的稳定性, 使贝氏体相变温度降低, 导致相变时铁素体自由能 ( $G_\alpha$ ) 与奥氏体自由能 ( $G_\gamma$ ) 差值变大, 即  $\Delta G_V(\text{Cu}=0.53\%) > \Delta G_V(\text{Cu}=0.24\%)$ .

根据金属形核理论<sup>[28]</sup>可知, 新相的临界晶核尺寸  $\gamma_k$  与  $\Delta G_V$  存在如下关系:

$$\gamma_k = 2\sigma/\Delta G_V \quad (1)$$

式中,  $\sigma$  为晶核的单位表面能. 从式 (1) 可知,  $\gamma_k$  与  $\sigma$  成正比, 而与  $\Delta G_V$  成反比. 因此, 当  $\sigma$  不变时,  $\Delta G_V$  越大, 贝氏体铁素体的晶核形核尺寸越小, 即当  $\Delta G_V(\text{Cu}=0.53\%) > \Delta G_V(\text{Cu}=0.24\%)$  时,  $\gamma_k(\text{Cu}=0.53\%) < \gamma_k(\text{Cu}=0.24\%)$ .

贝氏体相变也是一种形核和长大的过程, 贝氏体新相形核以后, 其长大的过程由扩散所控制, 而温度是影响固态金属扩散的重要因素, 从而影响新相的长大速率<sup>[29]</sup>. 晶核平均长大速率与相变温度的关系为<sup>[30]</sup>

$$v = v_0 \exp(-Q/(kT)) \quad (2)$$

式中,  $v$  是晶核的平均长大速率;  $Q$  为扩散激活能;  $K$  为 Boltzmann 常数;  $v_0$  为常数;  $T$  为相变温度.

为了便于观察  $v$  与  $T$  的关系, 对式 (2) 进行数据处理, 并对数据处理后的线段进行了曲线拟合, 拟合曲线如图 11 所示. 从图中可看出, 随相变温度的降低, 晶核平均长大速率呈指数单调递减, 即随相变温度降低, 晶核的长

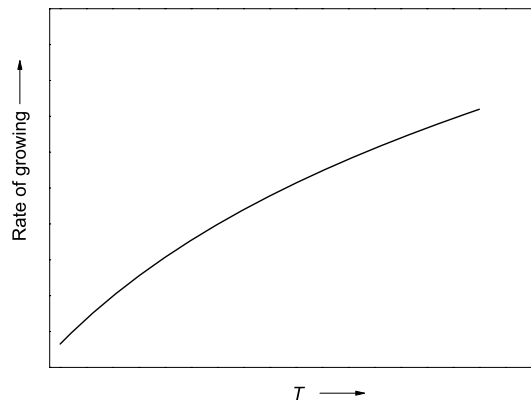


图 11 晶核平均长大速率随相变温度变化示意图

Fig.11 Relationship of mean coarsening rate of crystal nucleus and transformation temperature

大速率减小. 这主要与相变温度的降低导致的扩散速率降低有关, 因为贝氏体铁素体的长大过程, 实质上就是铁素体的排 C 过程, 只有把晶核处的 C 扩散到其周围的奥氏体中, 才能为晶核长大创造条件. 而相变温度的降低, 使 C 的扩散速率减慢, 已形核的贝氏体铁素体长大速率变慢.

通过以上分析可以得出, 当 Cu 含量由 0.24% 增加到 0.53% 时, 由于 Cu 增加了奥氏体的稳定性, 降低了贝氏体相变温度, 使相变时  $G_\alpha$  与  $G_\gamma$  差值增大, 减小了临界晶胚尺寸; 同时, 相变温度的降低也降低了 C 的扩散速率, 使已形核的晶胚长大速度减慢, 最终细化了贝氏体的亚单元尺寸, 使 Cu 含量由 0.24% 增加到 0.53% 时, 板条块的平均尺寸从 2.18  $\mu\text{m}$  减小到 1.99  $\mu\text{m}$ , 板条宽度由 0.39  $\mu\text{m}$  减小到 0.36  $\mu\text{m}$ .

板条块和板条亚单元得到细化的同时, 由板条块和板条亚单元所围成的界面数量就会增多, 而板条块所围成的晶界通常称之为大角度晶界 (晶界角度  $\geq 15^\circ$ ), 利用 EBSD 技术对不同 Cu 含量熔敷金属的晶界进行了识别, 晶界分布图如图 12 所示, 图中线条代表晶界角度  $\geq 15^\circ$  的晶界, 采用 EBSD 自带的分析软件对大角度晶界进行了统计, 结果表明, 熔敷金属中 Cu 含量分别为 0.24% 和 0.53% 时, 大角度晶界的比例分别为 68.5% 和 71%. 分析认为大角度晶界含量的增加主要与板条块尺寸的减小有关, 而大角度晶界对裂纹的扩展有着阻碍的作



图 12 不同 Cu 含量熔敷金属晶界分布图

Fig.12 Grain boundary distribution maps of the weld metals with 0.24% (a) and 0.53% (b) Cu



用<sup>[31]</sup>,在断裂过程中,当裂纹遇到由板条块、板条束和晶界所围成的大角度晶界时,由于大角度晶界处阻力大,裂纹扩展会被严重阻碍,裂纹扩展会暂停或发生转向,导致扩展路径曲折,消耗的能量增多,因而试样的冲击韧性提高<sup>[32]</sup>.

#### 4 结论

(1) Cu 含量从 0.24% 增加到 0.53% 时,马氏体/奥氏体 (M/A) 组元数量由 0.62% 减少到 0.31%,并且形状也由小块状、条状向颗粒状转变,残余奥氏体数量增多.

(2) 利用热膨胀曲线,对熔敷金属奥氏体转变温度进行了计算和测定,结果表明,当 Cu 含量从 0.24% 增加到 0.53% 时,奥氏体开始转变温度显著降低.

(3) 当 Cu 含量由 0.24% 增加到 0.53% 时,由于 Cu 增加了奥氏体的稳定性,降低了相变温度,使相变时铁素体自由能 ( $G_{\alpha}$ ) 与奥氏体自由能 ( $G_{\gamma}$ ) 差值增大,减小了临界晶胚尺寸;同时,相变温度的降低也降低了 C 的扩散速率,使已形核的晶胚长大速度减慢,最终细化了组织的亚结构,当 Cu 含量由 0.24% 增加到 0.53% 时,板条块的平均尺寸从 2.18  $\mu\text{m}$  减小到 1.99  $\mu\text{m}$ ,板条宽度由 0.39  $\mu\text{m}$  减小到 0.36  $\mu\text{m}$ .

#### 参考文献

- [1] Li S B, Zhang J X. *Dev Appl Mater*, 2001; 16(6): 39  
(李少兵,张俊旭.材料开发与应用,2001;16(6):39)
- [2] Montemarano T W. *J Ship Prod*, 1986; 2: 145
- [3] Wang S C, Kao P. *J Mater Sci*, 1993; 28: 5169
- [4] Thompson S W, Krauss G. *Metall Trans*, 1996; 27A: 1573
- [5] Ren H P, Liu Z C, Wang H Y, Guo F L. *Trans Mater Heat Treat*, 2007; 28(suppl): 119  
(任慧平,刘宗昌,王海燕,郭凤莲.材料热处理学报,2007;28(增刊):119)
- [6] Avazkonandeh M H, Haddad M, Haerian A. *Mater Des*, 2009; 30: 1902
- [7] Babu S S. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2004; 8: 67
- [8] Farrar R A, Harrison P L. *J Mater Sci*, 1987; 22: 12
- [9] Wang W, Liu S. *Weld J*, 2002; 81(7): 132
- [10] Widgery D J. *Met Constr*, 1978; 10: 480
- [11] Shackleton D. *British Weld J*, 1967; 1: 592
- [12] Morito S, Tanaka H, Konishi H, Furuhashi T, Maki T. *Acta Mater*, 2003; 6: 1789
- [13] Singh S B, Bhadeshia H K. *Mater Sci Eng*, 1998; A245: 72
- [14] Xue G, Zhang J H, Yao R G. *China Weld*, 2007; 16(1): 31
- [15] Li S B, Zhang J X, Zhu B K. *Weld Join*, 2005; (11): 27  
(李少兵,张俊旭,朱炳坤.焊接,2005;(11):27)
- [16] Essoumi M, Beaven P A. *Mater Sci Eng*, 1990; S130: 173
- [17] Hehemann A F, Kinsman K, Aaronson H I. *Metall Trans*, 1972; 5: 1077
- [18] Yi H L, Ma Q S, Du L X, Lin X H, Wang G D. *Mater Mech Eng*, 2009; 33(6): 37  
(衣海龙,麻庆申,杜林秀,刘相华,王国栋.机械工程学报,2009;33(6):37)
- [19] Song W X. *Metallography*. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2008: 374  
(宋微锡.金属学.北京:冶金工业出版社,2008:374)
- [20] Gao X L, Fu G Q, Deng Z Y, Lin G M, Zhu M Y. *Chin J Process Eng*, 2010; 10: 998  
(高新亮,付贵勤,邓志银,林光铭,朱苗勇.过程工程学报,2010;10:998)
- [21] Onck P R, Andrews E W, Gibson L J. *Int J Mech Sci*, 2001; 43: 681
- [22] Zhang Y Q, Zhang R J, Su H, Li L. *Iron Steel*, 2003; 38: 45  
(张永权,张荣久,苏航,李丽.钢铁,2003;38:45)
- [23] Hwang B, Kin Y G, Lee S, Kim Y M, Kim N J, Yoo J Y. *Metall Mater Trans*, 2005; 36A: 2107
- [24] Zhao L, Zhang X D, Chen W Z. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 392  
(赵琳,张旭东,陈武柱.金属学报,2005;41:392)
- [25] Bonnevie E, Ferrière G, Ikhlef A. *Mater Sci Eng*, 2004; A385: 352
- [26] Davis C L, King J E. *Mater Sci Technol*, 1993; 9: 8
- [27] Ju D C, Zhu P X, Yan H C, Liu J Q. *Metall Collect*, 2008; (2): 41  
(居殿春,竺培显,颜慧成,刘家琪.冶金丛刊,2008;(2):41)
- [28] Cui Z Q. *Metallography and Heat Treatment*. Beijing: China Machine Press, 1999: 39  
(崔忠圻.金属学与热处理.北京:机械工业出版社,1999:39)
- [29] Fang H S, Wang J J, Yang Z G, Li C M, Bo X Z, Zheng Y K. *Bainite Transformation*. Beijing: Science Press, 1999: 370  
(方鸿生,王家军,杨志刚,李春明,薄详正,郑燕康.贝氏体相变.北京:科学出版社,1999:370)
- [30] Xu Z, Zhao L C. *Transformation Theory of Metal in Solid*. Beijing: Science Press, 2004: 120  
(徐洲,赵连城.金属固态相变原理.北京:科学出版社,2004:120)
- [31] Diazfuentes M, Izamendia A, Gutierrez I. *Metall Mater Trans*, 2003; 34A: 2005
- [32] Sa S Y, Wang P. *Chin J Nonferrous Met*, 2010; 20(Spec.): 429  
(撒世勇,王平.中国有色金属学报,2010;20(特刊):429)

(责任编辑:迟美)