

CuS 在针状铁素体形核过程中的作用

余圣甫¹, 张远钦¹, 吕卫文¹ 谢明立¹, 汪昌虹²
(1. 华中科技大学, 武汉 430074; 2. 武汉市铁锚集团 焊接材料厂, 武汉 430074)

摘 要: 设计出了研究夹杂物在针状铁素体形核过程中的作用的物理模拟试验方法。研究了 CuS、Al₂O₃ 和 Al₂O₃·CuS 在针状铁素体形核过程中的作用, 用数字式金相显微镜观察了夹杂物界面附近区域的金相显微组织变化, 用电子探针分析仪对夹杂物界面附近微区的化学成分进行了分析。研究结果表明, 在热循环作用下, CuS 和 Al₂O₃·CuS 能使夹杂物与金属交界面附近出现贫 Mn 区, CuS 与 Al₂O₃·CuS 具有诱导针状铁素体形核的能力; 而 Al₂O₃ 不能使夹杂物与金属交界面附近区域的化学成分发生变化, Al₂O₃ 不具有诱导针状铁素体形核的能力。夹杂物表面的 CuS 在针状铁素体形核过程中起着重要作用。

关键词: 夹杂物; 针状铁素体; 物理模拟; CuS

中图分类号: TG401 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2002)04-72-05



余圣甫

0 序 言

焊缝金属快速凝固的特点, 使得脱氧、脱硫产物, 如 SiO₂、Al₂O₃、CuS 和 MnS 存在焊缝中, 极大影响焊缝金属的强度和低温冲击韧度。

近来, 研究发现焊缝中的夹杂物诱导形成大量的针状铁素体时, 能显著提高其低温冲击韧度值。根据这一特点, 人们提出了氧化物冶金的概念^[1], 即在液态金属中造成弥散分布的夹杂物质点, 作为奥氏体的形核核心, 同时这些弥散的质点在固态相变过程中, 诱导形成大量的针状铁素体, 以提高焊缝金属的强度和低温冲击韧度值。

焊缝中夹杂物的成分是不均匀的, 夹杂物中心是高熔点的氧化物, 如 Al₂O₃, 夹杂物的表面是低熔点的 MnS、CuS。究竟是位于夹杂物中心的 Al₂O₃ 在针状铁素体形核过程中起主导作用, 还是位于夹杂物表面的 MnS、CuS 在针状铁素体形核过程中起主导作用, 或者是两者共同作用的结果, 目前国内外学者存在着不同的观点^[2, 3]。现有关 MnS 在针状铁素体形核过程中的作用研究较多, 而 CuS 在针状铁素体形核过程中的作用研究很少见报道。作者用物理模拟法研究 CuS、Al₂O₃ 和 Al₂O₃·CuS 诱导针状铁素体形核的能力, 为弄清单夹杂物在针状铁素体形核、长大过程中的作用提供基本数据和理论依据。

1 试验材料与方法

CuS、Al₂O₃ 为分析纯。将 CuS、Al₂O₃ 研磨、过筛, 获直径 $\phi 0.7 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 的细粉, 将细粉加入直径为 $\phi 10 \text{ mm}$ 的圆棒中, 圆棒为纯净 16 Mn, 尺寸如图 1 所示。

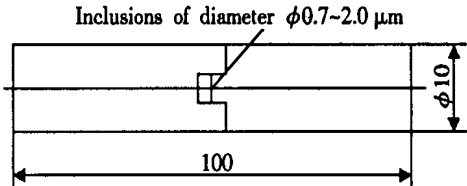


图 1 试样尺寸

Fig. 1 Dimension of specimen

将试样放入 GLEEBLE-1500 热模拟试验机的真空室中, 抽成真空度为 10^{-2} Pa 。将试样加热到 $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 加压力 5 kN 左右, 保温 10 min , 以便夹杂物与金属紧密结合, 然后 10 s 内加热到 $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 10 min , 使完全奥氏体化, 再 2 s 冷却到 $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 min 冷却到 $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 最后空冷。将进行了热循环的试件制成金相试样, 用 PMG3-613U 数字式金相显微镜观察夹杂物界面附近区域的金相组织, 用 OXFORD XM-81030 电子探针分析仪分析夹杂物界面附近区域的化学成分。

2 结果与讨论

2.1 CuS 在针状铁素体形核过程中的作用

除超低碳贝氏体微合金钢 Cu 以合金化的方式加入外, 其它工程结构钢中, Cu 是带入钢中的杂质元素。Cu 与 S 有很大的亲合力, 在焊缝金属中易形成 CuS 夹杂物, 由于 CuS 的熔点较氧化物 Al_2O_3 低, 其附着在氧化物夹杂物上形核、长大。CuS 位于夹杂物的表面, 直接与针状铁素体发生作用。

图 2 为电子探针分析仪对试样中 CuS 界面附近区域的分析位置和能谱, 表 1 为对试样中 CuS 界面附近区域化学成分的分析结果。

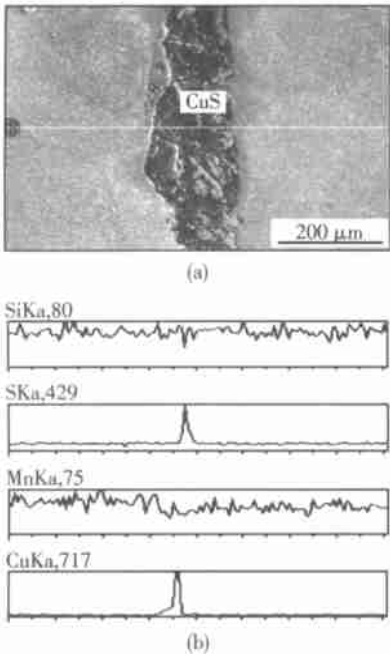


图 2 试样中加入 CuS 的电子探针分析的位置和能谱
Fig. 2 Location and spectrum analysed with electron probe mircoanalyzer for CuS inclusion in specimen

表 1 距 CuS 界面不同距离的化学成分(质量分数, %)
Table 1 Chemical compositions of metal micro-zone adjacent to CuS inclusions

Position/ μm	Chemical composition				
	S	Cu	Mn	Si	Fe
0.0	0.12	33.47	0.13	0.15	66.13
5.0	0.27	2.57	1.05	0.53	95.58
10	0.06	0.35	1.12	0.54	97.93
20	0.04	0.16	1.46	0.42	97.92
30	0.01	0.07	1.46	0.43	97.83
40	0.01	0.05	1.43	0.38	98.13

由图 2 和表 1 中的数据可知, 在 CuS 与 16Mn 的交界面 $20\ \mu\text{m}$ 范围内, Cu、S 的含量较高, Mn 的含量较低。这是由于 CuS 在高温下发生了分解, Cu、S 向 16Mn 中发生了扩散, 而 Mn 在 Cu、S 的扩散区

发生了迁移, 导致出现了 $20\ \mu\text{m}$ 范围内的贫 Mn 区。结果表明, 焊缝金属中的 CuS 能够引起夹杂物附近区域成分发生变化, 特别是合金元素 Mn 的变化。

图 3 为试样中加入纯净 CuS 后, 经过热循环的金相显微组织照片。由图可以看出, 在 CuS 与 16Mn 的交界处形成了铁素体带区, 表明 CuS 具有诱导铁素体形核、长大的能力。

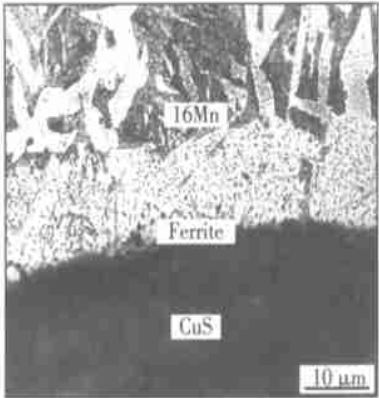


图 3 金相显微组织
Fig. 3 Metallurgical microstructure

2.2 Al_2O_3 在针状铁素体形核过程中的作用

Al 是焊接材料常用的脱氧剂之一, 它易形成高熔点的 Al_2O_3 非金属夹杂物。 Al_2O_3 可作为低熔点夹杂物形核、长大的质点。

图 4 为电子探针分析仪对试样中 Al_2O_3 夹杂物界面附近区域的分析位置和能谱, 表 2 为对试样中 Al_2O_3 夹杂物界面附近区域化学成分的分析结果。

表 2 距 Al_2O_3 界面不同距离的化学成分(质量分数, %)
Table 2 Chemical compositions of metal micro-zone adjacent to Al_2O_3 inclusions

Position/ μm	Chemical composition				
	S	Al	Mn	Si	Fe
0.0	0.46	15.05	0.63	0.39	83.47
5.0	0.02	0.01	1.41	0.38	98.18
10	0.03	0.01	1.42	0.40	98.14
20	0.01	0.02	1.40	0.45	98.12
30	0.03	0.01	1.39	0.40	98.17

由图 4 可以看出, 在 Al_2O_3 与 16Mn 的界面附近区域未发生 Al_2O_3 的分解。表 2 中的数据也表明 Al_2O_3 界面附近区域并没有发生 Al 的变化。

图 5 为 Al_2O_3 夹杂物界面附近区域的金相显微组织照片。由金相显微照片可知, 在 Al_2O_3 与 16Mn 交界面未形成铁素体带区, 这表明在热循环的

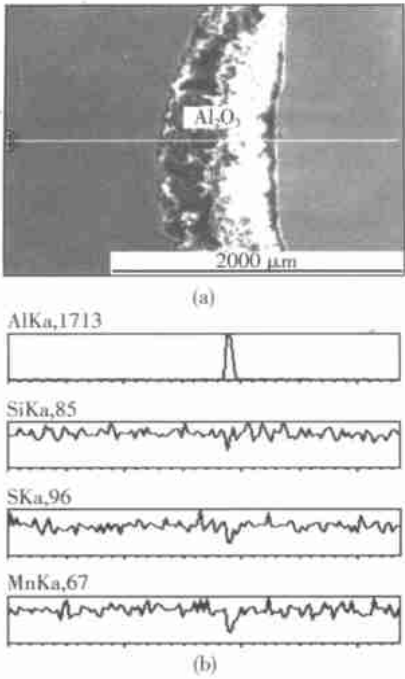


图 4 试样中加入 Al_2O_3 的电子探针分析的位置和能谱

Fig. 4 Location and spectrum analysed with electron probe mircoanalyzer for Al_2O_3 inclusion in specimen

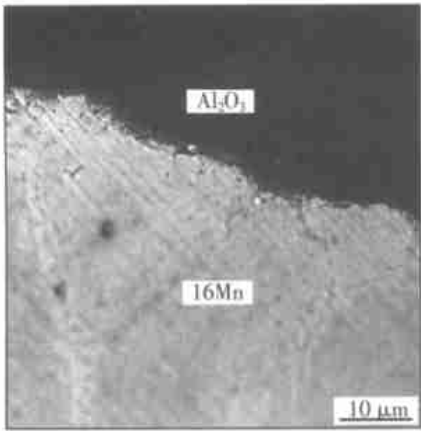


图 5 金相显微组织

Fig. 5 Metallurgical microstructure

作用下,纯 Al_2O_3 本身并不能促进针状铁素体的形核、长大。

2.3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{·CuS}$ 在针状铁素体形核过程中的作用

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{·CuS}$ 是焊缝金属中常见的氧、硫复合夹杂物,对纯 CuS 、 Al_2O_3 研究的结果表明,纯 CuS 具有诱导针状铁素体形核、长大的能力,而纯 Al_2O_3 不具有诱导针状铁素体形核、长大的能力。那么, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{·CuS}$ 氧、硫复合夹杂物对促进针状铁素体形核、长大有何作用。

把 CuS 与 Al_2O_3 为 1:1 纯细粉进行混合、熔化,制成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{·CuS}$ 氧、硫复合夹杂物,加入试样中加热,进行物理模拟试验。

图 6 为试样中加入了纯净 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{·CuS}$ 氧、硫复

合物后,经过热循环后电子探针分析结果,表 3 为距 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{·CuS}$ 界面不同距离的化学成分。

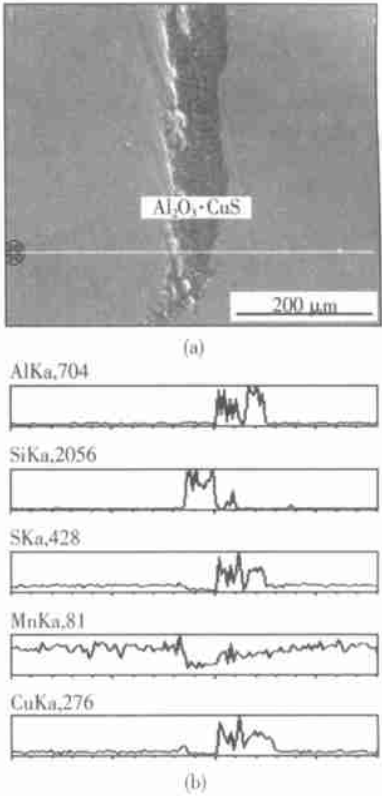


图 6 试样中加入 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{·CuS}$ 的电子探针分析的位置和能谱

Fig. 6 Location and spectrum analysed with electron probe mircoanalyzer for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{·CuS}$ inclusion in specimen

表 3 距 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{·CuS}$ 界面不同距离的化学成分(质量分数 %)

Table 3 Chemical compositions of metal micro- zone adjacent to $\text{Al}_2\text{O}_3\text{·CuS}$ inclusions

Position / μm	Chemical composition					
	S	Al	Mn	Cu	Si	Fe
0.0	5.79	20.23	0.39	19.05	0.51	54.03
5.0	0.19	0.01	1.10	0.51	0.42	97.77
10	0.06	0.01	1.29	0.45	0.37	97.82
20	0.04	0.01	1.41	0.14	0.41	97.99
30	0.01	0.00	1.40	0.03	0.39	98.17

由图 6 电子探针的能谱图和表 3 中的数据可知,在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{·CuS}$ 与 16Mn 的交界面 20 μm 范围内, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{·CuS}$ 使 16Mn 中的 Cu、S 含量增高, Mn 的含量降低。这是由于 CuS 在高温下发生分解, Cu、S 向 16 Mn 中扩散,而 Mn 在 Cu、S 扩散区发生了迁移,导致出现贫 Mn 区。结果表明,焊缝金属中的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{·CuS}$ 夹杂物能够引起附近区域的合金元素 Mn 的变化。

图 7 为试样中加入了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{·CuS}$ 的金相显微组织

照片。由图可以看出, 在 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuS}$ 与 16 Mn 交界处形成了铁素体带区, 表明 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuS}$ 具有促进针状铁素体形核、长大的能力。

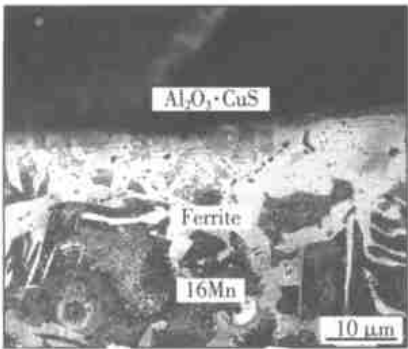


图 7 金相显微组织
Fig. 7 Metallurgical microstructure

最近, 新提出的针状铁素体的形核机理有: (1) 局部化学成分变化机理。Gregg^[4] 等人认为夹杂物造成附近出现贫 Mn 区, 诱导针状铁素体在夹杂物上形核、长大; (2) 最小错配度机理。Mills^[5] 等人认为夹杂物与铁素体有较小错配度, 针状铁素体易在夹杂物上形核、长大。

焊缝金属为非平衡固态相变, CuS 能造成附近出现贫 Mn 区, 使奥氏体的稳定性下降, 在 650 ~ 450 $^{\circ}\text{C}$ 发生大量分解, 促进针状铁素体的形成。

由晶格错排度计算公式^[5] 计算

$$k = \frac{100}{3} \sum_{j=1}^3 |d_j^l \cos \phi - d_j^a| / d_j^a,$$

式中: k 为晶格错排度; d_j^l 为夹杂物表面的原子间距; ϕ 为夹杂物与针状铁素体位向夹角; d_j^a 为针状铁素体的原子间距。

计算表明 CuS 与针状铁素体在 $\{111\} || \{111\}$ 晶面族, $[110] || [110]$ 位向族上的错配度为 2.8, 针状铁素体在 CuS 上形核需要的能量较低。因此, CuS 能诱导针状铁素体形核。而 Al_2O_3 既不能造成附近出现贫 Mn 区, 又与针状铁素体的最小错配度较大, 错配度值为 3.2, 针状铁素体在 Al_2O_3 上形核需较高的能量。因此, Al_2O_3 不能诱导针状铁素体形核。

由此可见, 焊缝金属夹杂物表面的 CuS 在针状铁素体形核过程中起主导作用, 位于夹杂物中心的 Al_2O_3 在针状铁素体形核过程几乎不起作用。

2.4 金属对接热模拟分析

用物理模拟方法研究夹杂物在诱导针状铁素体形核过程中的作用时, 当金属与金属连接时, 经过一定的热循环后, 若金属与金属连接的界面上形成了铁素体带区, 说明所设计的物理模拟试验不能用于评价夹杂物诱导针状铁素体形核的能力。如果在金

属与金属连接的界面上未形成铁素体带区, 说明所设计的物理模拟试验能用于评价夹杂物诱导针状铁素体形核的能力。

图 8 为加入了铁粉的试样经过给定的热过程的电子探针分析的位置和能谱, 图 9 是加入了铁粉的热模拟试样金相显微组织照片。

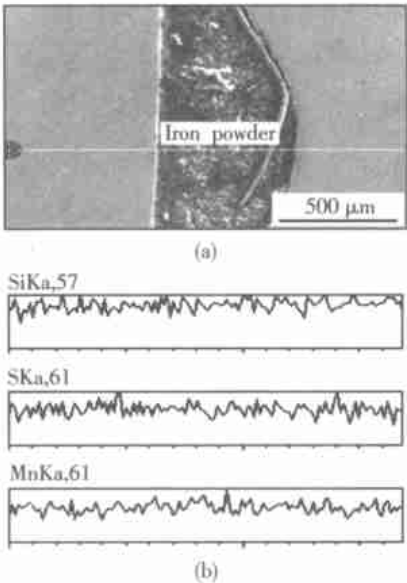


图 8 试样中加入铁粉的电子探针分析的位置和能谱
Fig. 8 Location and spectrum analysed with electron probe microanalyzer for iron powder inclusion in specimen

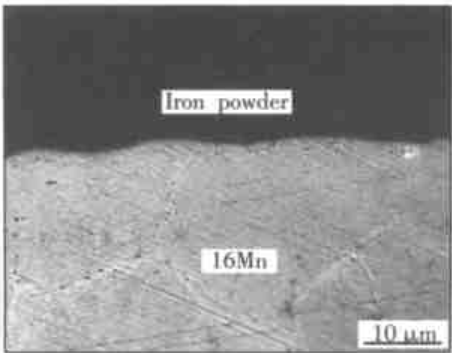


图 9 金相显微组织
Fig. 9 Metallurgical microstructure

由图 8 的能谱图和图 9 的金相照片可以清楚看出, 金属铁粉与 16Mn 的交界处未形成铁素体带区, 表明所设计的物理模拟试验能够用于评价夹杂物诱导针状铁素体形核的能力。

3 结 论

(1) 加入铁粉的热模拟试样的试验结果说明, 所设计的物理模拟试验能用于评价非金属夹杂物诱导针状铁素体形核的能力。

(2) 在热循环作用下, CuS 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuS}$ 能使附

近微区的成分发生变化,出现贫 Mn 区。CuS、Al₂O₃ 具有诱导针状铁素体形核的能力。

(3) Al₂O₃ 不能使夹杂物与金属交界面附近微区的成分发生变化,纯 Al₂O₃ 本身不具有诱导针状铁素体形核的能力。

(4) 夹杂物表面上的 CuS 在针状铁素体形核、长大过程中起着重要作用。

参考文献:

[1] Madariaga I, Gutierrez I. Role of the particle matrix interface on the nucleation of acicular ferrite in a medium carbon microalloyed steel [J]. Acta Materialia, 1999, 47(3): 951 ~ 960.
[2] 余圣甫,李志远,石仲义. 低合金高强度钢药芯焊丝焊缝中夹杂

物诱导针状铁素体形核的作用[J]. 机械工程学报, 2001, 37 (7): 65 ~ 70.
[3] Eijk V D, Walmsley J. Mechanisms of inclusion formation in low alloy steels deoxidised with titanium [J]. Materials Science and Technology, 2000, 18(1): 55 ~ 64
[4] Gregg J M, Bhadeshia H K D H. Solid state nucleation of acicular ferrite on minerals added to molten steel[J]. Acta Materialia, 1997, 45(2): 739 ~ 748.
[5] Mills A R, Thewlis G, Whiteman J A. Nature of inclusions in steel weld metals and their influence on formation of acicular ferrite [J]. Materials Science and Technology, 1987, 3(12): 1051 ~ 1061.

作者简介: 余圣甫,男,1962 年 11 月出生,副教授,博士后。主要从事新型焊接材料,焊接接头断裂韧性自动测试技术研究。发表论文 40 篇。

Email: hustyusheng @263. net

[上接第 71 页]

由试验结果可以看出当拘束长度满足式(9),且与 L_{cr} 较接近(相对误差在 10%以内)时,接头拘束力与回弹变形量的试验结果与理论值基本相符。造成误差的原因是由于焊缝及近缝区的应力分布很复杂,且近缝区材料的微观组织与力学性能也发生变化,与计算模型有一定的差距。

由焊缝上的电阻应变片 R_1 和焊趾处截面上、下边缘的电阻应变片 R_2 与 R_3 的应变值可以看出,焊缝上的应变没达到屈服(屈服应变约为 1.175×10^{-6}),而焊趾处截面上、下边缘的应变均远大于屈服应变,上边缘为拉应变,下边缘为压应变。因此,计算模型中假设焊趾截面 $n-n$ 全面屈服与实际情况基本相符。

4 结 论

(1) 试验结果表明,所选取的弹塑性弯曲梁计算模型与实际情况基本相符,因而模型是合理的。

(2) 在所研究的情况下,当拘束长度满足式(9)且与临界拘束长度接近时,试验结果与理论分析基本相符,因而验证了文中所提出的计算方法是有效

的,为工程应用提供了理论依据。

(3) 拘束焊时,应控制焊趾处的塑性应变不能过大,建议选用临界拘束长度和极限拘束力。

(4) 文中的计算方法亦可用于焊后矫形。

参考文献:

[1] 田锡唐. 焊接手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1992. 60 ~ 63.
[2] 蔺海荣,魏 星,程 泉. 一种消除焊接对接接头角变形的面外拘束力和反变形的计算方法[J]. 机械工程学报, 2000, 36(11): 16 ~ 18.
[3] 增渊与一. 焊接结构分析[M]. 张伟昌 译. 北京: 机械工业出版社, 1985. 180 ~ 183.
[4] 铁摩辛柯 S. 材料力学[M]. 胡人礼 译. 北京: 科学出版社, 1978. 391 ~ 393.

作者简介: 蔺海荣,女,1947 年 12 月出生,副教授。主要从事材料力学、断裂力学的教学和结构强度与断裂等方面的科研工作。编著教材 3 部,发表论文 18 篇。

Email: hrlin @sohu. edu. cn