



锑微合金化 HRB500 低温钢动态 CCT 曲线及显微组织

潘锡泉¹, 陈立¹, 李为龙¹, 郑成思², 张明亚², 张可²

(1 湖南华菱湘潭钢铁有限公司技术中心 湘潭 411101; 2 安徽工业大学 马鞍山 243002)

摘要:为了揭示锑微合金化铁素体低温钢在连续冷却相变过程中显微组织和硬度的变化及原因,采用 Gleeble 3800 热模拟试验机测定了实验钢的动态连续冷却转变曲线(动态 CCT 曲线),通过光学显微镜对不同冷速下实验钢的微观组织结构进行表征,并采用显微硬度仪测试其维氏硬度。结果表明,当冷速保持在 0.1 °C/s 时,实验钢的微观组织由多边形铁素体与珠光体构成;当冷速处于 0.3~1 °C/s 内,微观组织表现为多边形铁素体、珠光体以及粒状贝氏体;当冷速提升至 3~40 °C/s,微观组织表现为多边形铁素体与板条状贝氏体。由于细晶强化和粒状贝氏体强化,当冷速为 0.1~1 °C/s 时,硬度上升较快,从 172.1HV 增大至 207.7HV;由于组织细化和板条状贝氏体比例增大,冷速为 3~40 °C/s 时,硬度随着冷速增大而从 214.9HV 线性增大至 261.8HV。锑微合金化铁素体低温钢合适的控冷区间为 3~40 °C/s。

关键词:铁素体低温钢; 锑微合金化; 动态 CCT 曲线; 显微组织; 硬度

DOI:10.20057/j.1003-8620.2024-00290 **中图分类号:**TG142.7

Dynamic CCT Curve and Microstructures of Antimony Micro-alloyed HRB500 Low-temperature Steel

Pan Xiquan¹, Chen Li¹, Li Weilong¹, Zheng Chengsi², Zhang Mingya², Zhang Ke²

(1 Technical Center, Hunan Valin Xiangtan Iron and Steel Co., Ltd. Xiangtan 411101, China; 2 Anhui university of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: In order to reveal the change and reason of microstructure and hardness of antimony micro-alloyed ferrite cryogenic steel during continuous cooling transformation, hot compression tests were conducted on a Gleeble 3800 thermal simulator and the dynamic continuous cooling transformation (CCT) curves of the experiment steel were determined based on the experiments. The microstructure and the Vickers hardness at different cooling rates was characterized by optical microscope and microhardness tester, respectively. The results show that when the cooling speed remains at 0.1 °C/s, the microscopic organization of experimental steel is composed of polygonal ferrite and beads; when the cooling speed is within 0.3 °C/s-1 °C/s, the microstructure appears as polygonal ferrite, pearlite and granular bainite; When the cooling speed is increased to 3 °C/s, -40 °C/s, the microstructure appears as polygonal ferrite and plated bainite. Due to fine grain and granular bainite strengthening, the hardness increases rapidly from 172.1HV to 207.7HV when the cooling rate is 0.1 °C/s-1 °C/s. Due to the refinement of the microstructure and the increase of the proportion of plated bainite, when the cooling rate is 3 °C/s-40 °C/s, the hardness increases linearly from 214.9 HV to 261.8 HV with the cooling rate. The suitable controlled cooling interval of Sb-alloyed ferritic cryogenic steel is 3 °C/s-40 °C/s.

Key Words: Ferritic Cryogenic Steel; Antimony Micro-alloyed; Dynamic CCT curve; Microstructure; Hardness

基于晶体点阵类型的差异,低温钢可分为面心立方结构的奥氏体低温钢以及体心立方结构的铁素体低温钢^[1-3]。奥氏体低温钢低温韧性好,但需要添加大量的 Cr、Ni 元素,例如 300 系奥氏体不锈钢^[4-6]。铁素体低温钢添加的合金量较少,较低的成本使其适于广泛应用在温度高于韧脆转变温度的大气和海洋环境,然而其耐蚀性能仍需提升。

常见的微合金元素(Nb、V、Ti)能够发挥晶粒细化与析出强化的积极作用,而锑(Sb)在钢的固态相

变或热加工过程中会在原始奥氏体晶界处偏聚,从而弱化了晶界结合强度,造成晶界脆化,对钢的力学性能产生负面影响^[7]。因此,锑长期以来作为钢中的有害元素被严格控制。然而,锑元素晶界偏析的特点在无取向电工钢中却能发挥有利的作用,即在再结晶时增加有利取向织构的分数,改善电工钢的磁性能^[8]。近年来,发现在低合金结构钢中添加少量锑还可以提高其耐蚀性。

通常认为,锑元素能够促使钢材表面生成具有

保护作用的 Sb_2O_5 氧化膜,使低合金高强度钢的耐蚀性明显得到改善^[9]。根据Park^[10]的研究,Sb和Nb显著降低了钢在盐酸和硫酸等酸中的电化学腐蚀速率。这一特性有助于设计用于海洋大气,特别是被 SO_2 污染的海洋大气的耐腐蚀低合金高强度钢。Lins^[11]证实,Sb和Cu微合金化的碳钢在海洋和工业大气环境中表现出较好的耐腐蚀性。Kim^[12]认为,0.1%的Sb就可以明显提高钢铁的耐蚀性能,然而Sb元素通常对钢的塑韧性和抗疲劳性能不利,因此,其添加量应兼顾力学性能和耐蚀性能需求。此外,Nb有助于通过形成NbC沉淀物来限制低合金高强度钢中的氢作用^[13],并可以提高抗氢致开裂性能^[14]。因此,有理由推测在已有的含Cu、Nb、Ti微合金化铁素体低温钢中添加适量Sb元素,可能会使其具有良好的耐蚀性能,并在大气和海洋环境中表现出一定的抗应力腐蚀裂纹萌生能力。

上述文献调研发现,目前,学者们对铈元素在低合金高强度钢或铁素体低温钢中的耐蚀作用已有较为深入的研究,但对铈微合金化低温钢的组织性能调控方面关注较少。由于铈是晶界偏析元素,其在晶界处的偏析行为降低了晶界能,影响了晶界的迁移与长大过程^[15,16];此外,在控轧控冷组织性能调控工艺中,铈元素可影响合金元素的扩散行为^[17-19],这直接影响到钢中各相的分布特征,进而促使钢的力学性能发生变化。因此,本研究在铁素体低温钢的基础上添加了 $w[\text{Sb}]$ 约0.2%,设计了一种铈微合金化铁素体低温钢。在测定铈微合金化低温钢的CCT曲线、冷速与组织-硬度之间关系的基础上,探究了实验钢在经历连续冷却转变后其组织-硬度之间的关联性,并阐明了冷速对组织及硬度的影响机理,为 $\phi 10\text{ mm} \sim \phi 30\text{ mm}$ 铈微合金化HRB500低

温钢的热轧控冷生产工艺提供理论依据和实验基础。

1 实验方法

HRB500实验钢为锻态铈微合金化铁素体低温钢,化学成分见表1。采用线切割切出棒状坯料,然后车削加工出尺寸如图1(a)所示的圆柱形CCT试样。热压缩实验在Gleeble 3800热模拟试验机上进行,采用两道次轴向压缩变形方式模拟轧制变形,具体试验方案如下:首先将试样以 $10\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速率加热至 $1250\text{ }^\circ\text{C}$,并在此温度下保温 300 s ,以确保其完全奥氏体化。接着以 $20\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速度降温至 $1050\text{ }^\circ\text{C}$,为模拟粗轧过程进行第一道次压缩,变形速率为 1 s^{-1} ,变形量为20%。然后将变形试样以 $20\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速率冷却到 $860\text{ }^\circ\text{C}$,保温 15 s 后,为模拟精轧过程进行第二道次压缩,变形速率为 1 s^{-1} ,变形量为20%,之后分别以 $0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的冷却速率将试样冷却至室温,实验方案如图1(b)所示。

表1 HRB500低温钢化学成分(质量分数)

							%
C	Si	Mn	Cu	Sb	Ni	Al	Ti + Nb
0.08	0.37	1.55	0.28	0.19	0.86	0.04	0.05

为了表征变形组织,热变形实验后,使用线切割将试样中间变形部分切下,然后沿轴线方向切开。将试样的剖面用砂纸打磨后抛光,然后用4%的硝酸酒精溶液腐蚀 8 s 左右,之后采用GX51型光学显微镜(OM)表征显微组织。采用HV-1000型显微硬度仪测量变形组织的维氏硬度,设定载荷为

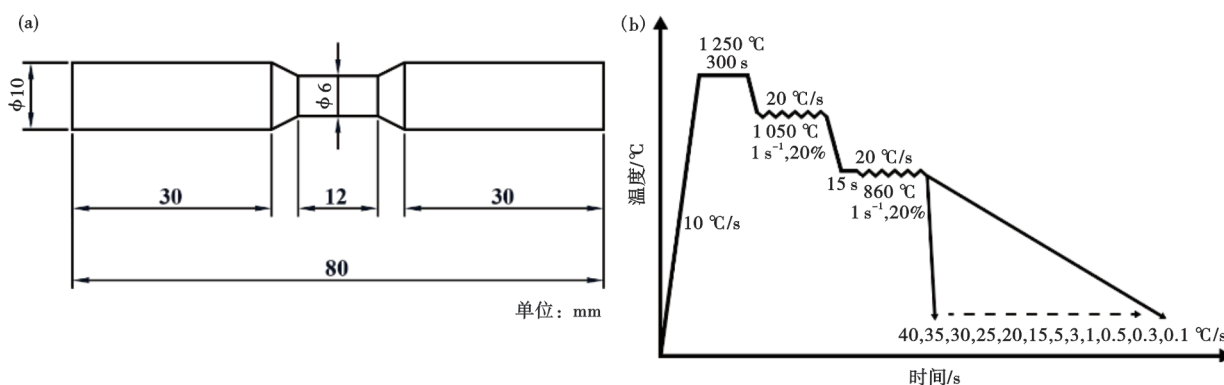


图1 HRB500低温钢实验示意图:(a)动态CCT试样尺寸,(b)热压缩实验工艺

Fig. 1 Experimental schematic diagram of HRB500 cryogenic steel: (a) dimensions of dynamic CCT specimens, (b) the process of hot compression tests

200 g, 加载时间 10 s, 每个试样测 5 个点, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 冷却速率对显微组织的影响

图 2 和图 3 分别是 HRB500 低温钢在较低(0.1~1 °C/s)和较高(3~40 °C/s)冷速下的 OM 组织。当冷速为 0.1 °C/s 时, 实验钢组织主要由多边形铁素体构成, 并伴有珠光体分布在铁素体晶界处, 当冷速提升至 0.3 °C/s, 观察到铁素体晶粒显著细化, 珠光体的体积分数减小, 并发现少量粒状贝氏体(Granular bainite, GB)。在 0.5、0.3 °C/s 冷速下实验钢的显微组织特征近乎一致, 只是铁素体进一步细化, 珠光体更少, 粒状贝氏体增多。当冷速增大至 1 °C/s 时, 组织中几乎不含珠光体, 此时铁素体与粒状贝氏体转变为组织的主要构成部分。上述显微组织随冷速变化的原因如下: 由于铁素体转变和珠光体转变均归属于扩散型相变, 冷速增大抑制原子扩散, 导致组织中珠光体比例减小^[20]。因较大的冷速有利于铁素体形核, 并且铁素体的晶粒长大过程与碳原子和合金原子的扩散紧密相关, 故冷速增大可细化晶粒^[21-23]。此外, 由于贝氏体转变存在切变机制, 冷速增大可促进贝氏体转变的发生, 从而导致粒状贝氏体比例随冷速增大而增大^[24]。

如图 3 所示, 当冷速为 3~40 °C/s 时, 珠光体完全消失, 贝氏体形态由粒状变为板条状, 此时的组织主要由板条状贝氏体(Lath bainite, LB)和铁素体构成, 并且板条状贝氏比例随着冷速增大而增大。由于粒状贝氏体的形成温度相对于板条状贝氏体较高, 因此, 当冷速增大到一定程度时将促进板条状贝氏体转变。此外, 贝氏体板条随着冷速增大而细化。这是由于相变温度的降低促进了原奥氏体晶粒中变体的多样性, 进而促使贝氏体板条块得到细化^[25]。

2.2 冷却速率对硬度的影响

图 4 为 HRB500 低温钢在不同冷速下的硬度变

化曲线。如图 4 所示, 随着冷速从 0.1 °C/s 增大至 40 °C/s, 实验钢的硬度呈单调上升的趋势。在冷速为 0.1~1 °C/s 的区间内, 硬度从 172.1HV 快速增大至 207.7HV。原因主要有两点: 其一, 冷速增大使组织细化, 从而引发细晶强化; 其二, 冷速增大虽然使珠光体比例减小, 但促进了贝氏体相变, 使组织中的粒状贝氏体比例增大, 而贝氏体的强化效果高于珠光体。在冷速为 1~40 °C/s 的区间内, 随着冷速的增大, HRB500 低温钢的硬度进一步从 214.9HV 增大至 261.8HV, 且硬度与冷速基本呈线性关系。这是由于在此温度区间内, 组织为铁素体加板条状贝氏体, 随着冷速增大, 主要是贝氏体板条细化及板条状贝氏体比例增大产生强化效果。可以看出, 硬度变化与显微组织变化相匹配。

2.3 动态 CCT 曲线分析

采用切线法处理热膨胀曲线, 得到加热速率为 10 °C/s 时的 Ac_1 和 Ac_3 分别为 725、916 °C 以及冷却阶段相变开始温度 T_s 和结束的温度 T_f , 见表 2。

将表 2 中的温度点绘制在温度-时间对数的坐标系中, 结合实验钢的显微组织和硬度变化可确定图中温度点的具体物理意义, 随后将具有相同物理意义的点通过光滑曲线加以连接, 由此获得了实验钢的动态 CCT 曲线, 如图 5 所示。当冷速为 0.1 °C/s 时, 实验钢在相变过程中主要产生先共析铁素体转变以及珠光体转变。当冷速升高至 0.3~1 °C/s 时, 原子扩散被抑制, 导致珠光体转变被抑制, 使其含量随着冷速的增加而减少; 同时, 冷速的增加促进了粒状贝氏体转变的发生, 使其含量随着冷速的增加而增加, 这导致了实验钢硬度快速增大。当冷速增大至 3~40 °C/s 时, 过冷奥氏体可在较低的温度下转变为板条状贝氏体, 冷速增大促进了板条状贝氏体转变, 导致板条状贝氏体比例增大, 使板条更加均匀细小, 这导致实验钢硬度进一步增大。

结合实验钢硬度和显微组织随冷速的变化及

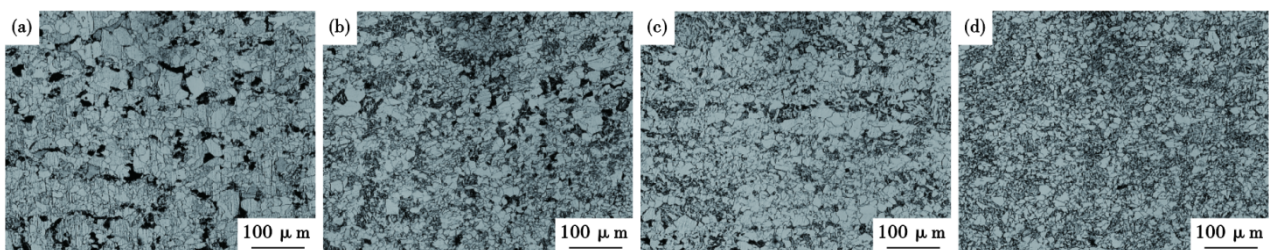


图 2 HRB500 低温钢在较低冷速下的金相照片: (a) 0.1 °C/s, (b) 0.3 °C/s, (c) 0.5 °C/s, (d) 1 °C/s

Fig. 2 OM microstructure of HRB500 cryogenic steel at lower cooling rates: (a) 0.1 °C/s, (b) 0.3 °C/s, (c) 0.5 °C/s, (d) 1 °C/s

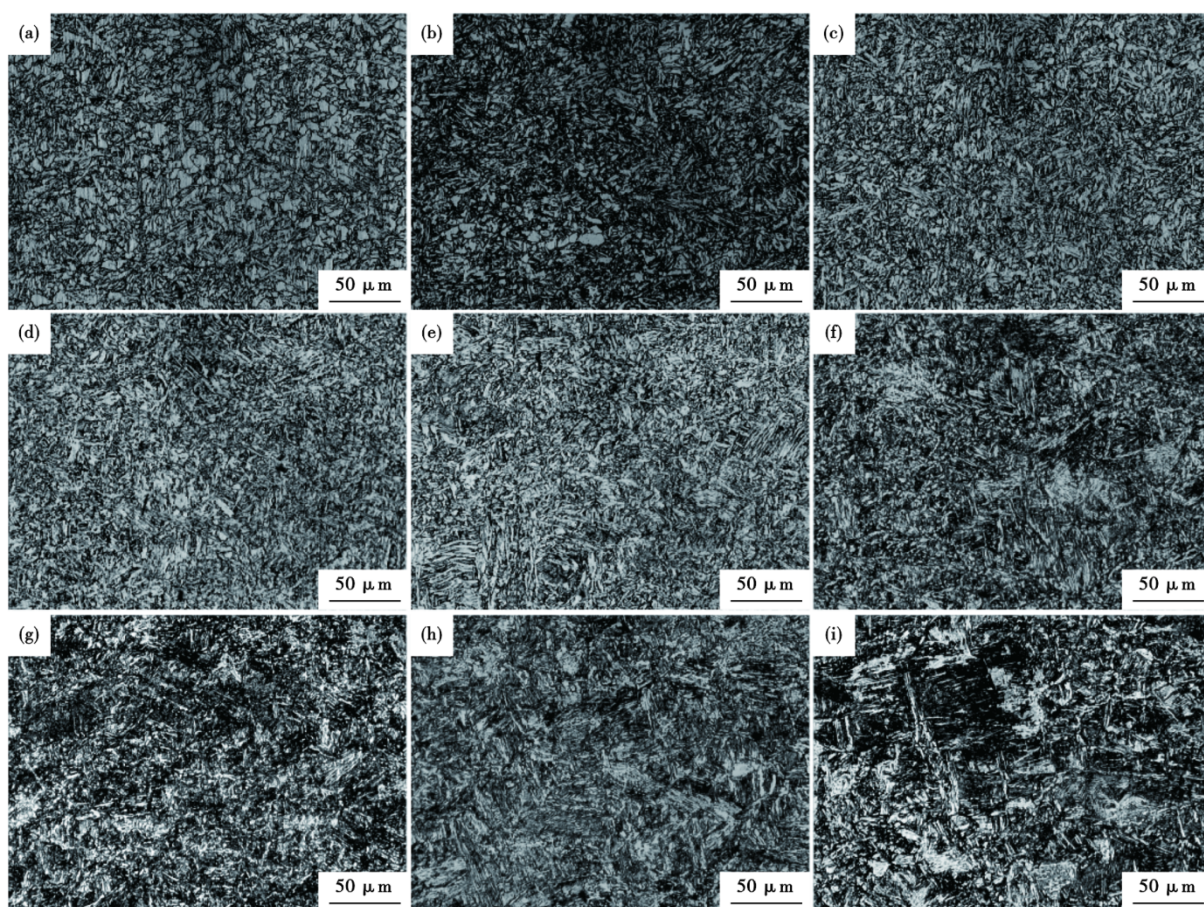


图3 HRB500 低温钢在较高冷速下的金相照片: (a) 3 °C/s, (b) 5 °C/s, (c) 10 °C/s, (d) 15 °C/s, (e) 20 °C/s, (f) 25 °C/s, (g) 30 °C/s, (h) 35 °C/s, (i) 40 °C/s

Fig. 3 OM microstructure of HRB500 cryogenic steel at higher cooling rates : (a) 3 °C/s, (b) 5 °C/s, (c) 10 °C/s, (d) 15 °C/s, (e) 20 °C/s, (f) 25 °C/s, (g) 30 °C/s, (h) 35 °C/s, (i) 40 °C/s

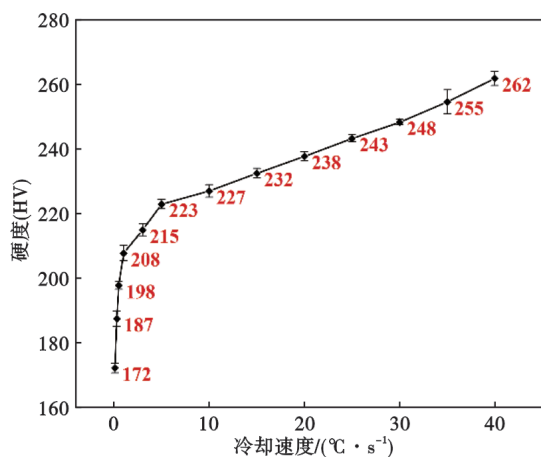


图4 HRB500 低温钢在不同冷速下的硬度

Fig. 4 Hardness of HRB500 cryogenic steel at different cooling rates

CCT 曲线可知: 在冷速为 3~40 °C/s 的区间内, 此时, 实验钢组织中多边形铁素体和板条状贝氏体表现为均匀分布状态, 且实验钢的硬度随着冷速线性变

化, 因此, 在这一较大的温度区间内, 可通过控制冷速来有效优化实验钢强度、塑性以及韧性之间的良好结合, 使其展现出优良的综合机械性能。故铈微合金化铁素体低温钢合适的控冷区间为 3~40 °C/s。

3 结论

(1) HRB500 低温钢在冷却过程中, 当冷速为 0.1 °C/s 时, 过冷奥氏体的转变产物由多边形铁素体和珠光体构成; 当冷速提升至 0.3~1 °C/s, 此时组织构成转变为多边形铁素体、珠光体以及粒状贝氏体, 随着冷速增大, 铁素体晶粒细化, 珠光体比例减小, 而粒状贝氏体比例增大; 当冷速区间在 3~40 °C/s 时, 组织由多边形铁素体和板条状贝氏体构成, 随着冷速增大, 板条状贝氏体比例增大, 贝氏体板条细化。

(2) 随着冷速从 0.1 °C/s 增大至 40 °C/s, HRB500 低温钢硬度呈上升趋势。在冷速为 0.1~1 °C/s 的区间内, 硬度上升较快, 从 172.1HV 增大至 207.7HV,

表 2 不同冷却速率下 HRB500 低温钢的相变点
Table 2 Phase transformation points of HRB500 cryogenic steel at different cooling rates

冷却速度/ (°C·s ⁻¹)	A→F		A→P		A→P+GB		A→F + LB	
	T _s /°C	T _f /°C	T _s /°C	T _f /°C	T _s /°C	T _f /°C	T _s /°C	T _f /°C
0.1	742	665	665	596	-	-	-	-
0.3	731	639	-	-	639	578	-	-
0.5	716	623	-	-	623	568	-	-
1	713	503	-	-	503	471	-	-
3	-	-	-	-	-	-	664	397
5	-	-	-	-	-	-	644	387
10	-	-	-	-	-	-	646	353
15	-	-	-	-	-	-	632	354
20	-	-	-	-	-	-	634	321
25	-	-	-	-	-	-	650	343
30	-	-	-	-	-	-	635	346
35	-	-	-	-	-	-	644	352
40	-	-	-	-	-	-	630	357

注: T_s为相变开始温度; T_f为相变结束温度

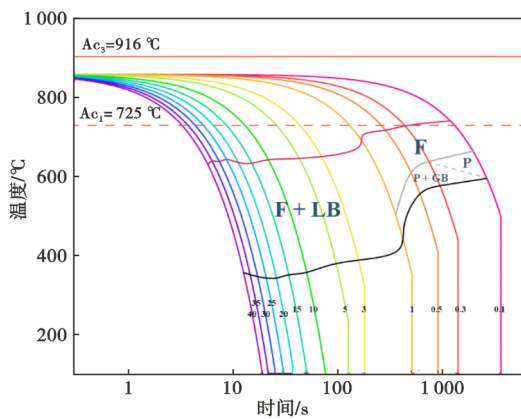


图 5 HRB500 低温钢动态 CCT 曲线
Fig. 5 Dynamic CCT curves of HRB500 cryogenic steel

参考文献

[1] Morris J W Jr. Cryogenic steels [M]. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Amsterdam: Elsevier, 2001: 1849-1851.

[2] Zhang H L, Sun M Y, Liu Y X, et al. Ultrafine-grained dual-phase maraging steel with high strength and excellent cryogenic toughness[J]. Acta Materialia, 2021, 211: 116878.

[3] Kim B J, Abramova M, Kim H S, et al. Cryogenic tensile fracture behavior of equal-channel angular pressed high-Mn steel[J]. Materials Letters, 2023, 349: 134841.

[4] 陈铸山, 冯芷平, 姜春晖, 等. 压力容器制造过程中影响低温钢性能的因素分析[J]. 中国化工装备, 2011, 13(6): 42-46.

[5] 杨晓峰, 班慧勇, 陈宏, 等. 低温钢的机理及研发进展和展望[J]. 钢结构, 2022, 37(1): 1-8.

[6] 王堤鹤, 庞启航, 李维娟, 等. 镍元素对低温钢组织演变及综合力学性能影响的研究进展[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(6): 1051-1059.

[7] 徐庭栋. 溶质晶界偏聚和晶间脆性断裂的研究[J]. 材料导报, 2002, 16(4): 11-15.

[8] 褚绍阳, 干勇, 仇圣桃, 等. 锡或铋在无取向电工钢中的研究进展[J]. 中国冶金, 2022, 32(5): 1-6.

[9] 杨颖, 杨小佳, 贾静焕, 等. Sb 和 Sn 微合金化对低合金钢在模拟污染海洋大气中腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 224-237.

[10] Park S A, Kim S H, Yoo Y H, et al. Effect of chloride ions on the corrosion behavior of low-alloy steel containing copper and antimony in sulfuric acid solution[J]. Metals and Materials International, 2015, 21(3): 470-478.

[11] Lins V F C, Soares R B, Alvarenga E A. Corrosion behaviour of experimental copper-antimony-molybdenum carbon steels in industrial and marine atmospheres and in a sulphuric acid aqueous solution [J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2017, 52(5): 397-403.

这是主要是由于细晶强化和粒状贝氏体强化效果随冷速增大而增大导致的。在冷速为 3~40 °C/s 的区间内, 硬度随着冷速从 214.9HV 线性增大至 261.8HV, 其原因在于随着冷速升高, 板条状贝氏体在组织中的占比增大, 且板条更加均匀细小。

(3) 铋微合金化铁素体低温钢合适的控冷区间为 3~40 °C/s, 在这一冷速区间内, HRB500 低温钢组织表现为铁素体与板条状贝氏体, 且硬度随着冷速线性变化, 这有利于调控低温钢的强韧性匹配。

- [12] Le D P, Ji W S, Kim J G, et al. Effect of antimony on the corrosion behavior of low-alloy steel for flue gas desulfurization system [J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(4): 1195-1204.
- [13] Rehr J, Mraczek K, Pichler A, et al. The impact of Nb, Ti, Zr, B, V, and Mo on the hydrogen diffusion in four different AHSS/UHSS microstructures [J]. *Steel Research International*, 2014, 85(3): 336-346.
- [14] Zhang S Q, Wan J F, Zhao Q Y, et al. Dual role of nanosized NbC precipitates in hydrogen embrittlement susceptibility of lath martensitic steel [J]. *Corrosion Science*, 2020, 164: 108345.
- [15] Guo X H, Zhang Y D, Jin S B, et al. Segregation and precipitation at grain boundaries of weathering steels without/with Sb addition [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 236: 121783.
- [16] 王 昕, 梁小凯, 孙新军. 含铋低合金马氏体钢的耐磨蚀性能 [J]. *金属热处理*, 2022, 47(1): 38-4.
- [17] Wu W, Dai Z Y, Liu Z Y, et al. Synergy of Cu and Sb to enhance the resistance of 3%Ni weathering steel to marine atmospheric corrosion [J]. *Corrosion Science*, 2021, 183: 109353.
- [18] 莫洛卓夫. M. Г, 吴 颀. 硫和铋对高速钢相变和性能的影响 [J]. *东北人民大学自然科学学报*, 1957(2): 167-170.
- [19] Zhang T Y, Li Y L, Li X, et al. Integral effects of Ca and Sb on the corrosion resistance for the high strength low alloy steel in the tropical marine environment [J]. *Corrosion Science*, 2022, 208: 110708.
- [20] 张 可, 李昭东, 隋凤利, 等. 冷却速率对Ti-V-Mo复合微合金钢组织转变及力学性能的影响 [J]. *金属学报*, 2018, 54(1): 31-38.
- [21] 方鸿生, 白秉哲, 郑秀华, 等. 粒状贝氏体和粒状组织的形态与相变 [J]. *金属学报*, 1986, 22(4): 5-10+141-142.
- [22] 张 可, 叶晓瑜, 李昭东, 等. 铁素体基Ti-Mo高强度连续冷却相变及组织性能 [J]. *钢铁研究学报*, 2019, 31(8): 733-740.
- [23] 宋思颖, 田俊羽, 樊 雷, 等. 高性能建筑结构用钢Q460的动态和静态CCT曲线研究 [J]. *武汉科技大学学报*, 2021, 44(6): 406-414.
- [24] 黄 重, 张 可, 徐党委, 等. Q500qENH桥梁耐候钢CCT曲线的测定及其组织、硬度 [J]. *材料热处理学报*, 2022, 43(11): 121-127.
- [25] Furuhashi T, Kawata H, Morito S, et al. Crystallography of upper bainite in Fe-Ni-C alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 431(1-2): 228-236.