



抗菌炒锅用冷轧低碳钢开发

刘景佳

(湖南华菱涟源钢铁有限公司, 娄底 417009)

摘要: 为了使普通铁质基材渗氮炒锅具备抗菌性能, 提高人们食品卫生安全保障。开发的钢种在低碳成分设计基础上, 通过添加 Cu 实现抗菌性能。利用光学显微镜、扫描电镜、箱式电阻炉、拉伸试验机等, 针对热轧卷取温度、冷轧退火温度、冷轧退火时间对钢板显微组织和力学性能影响, 最终确定了抗菌炒锅用冷轧低碳钢适宜的热轧和退火工艺参数。试验结果表明, 卷取温度为 640 °C 的热轧板晶粒形状不规则、大小不均匀, 冷轧成品强度高不满足炒锅冲压成型要求; 热轧卷取温度大于 680 °C, 冷轧退火温度大于 710 °C 时的退火时间大于 3 h 工艺条件下的钢板力学性能可以满足炒锅冲压成型性能要求。且随着卷取温度和退火温度升高、退火时间延长钢板的成型性能越好; 考虑产品质量及经济性, 最适宜工艺参数为卷取温度 710 °C、退火温度 730 °C、退火时间 6 h; 采取最适宜工艺参数试制样板经制锅渗氮后的大肠杆菌测试抗菌率为 100%, 具有优异的抗菌性能。

关键词: 抗菌; 炒锅; 罩式退火; 低碳钢; ϵ -Cu

DOI: 10. 20057/j. 1003-8620. 2025-00071 **中图分类号:** TG335. 12; TG156. 2

Development of Cold-rolled Low Carbon Steel for Antibacterial Wok

Liu Jingjia

(Hunan Valin Lianyuan Iron & Steel Co., Ltd., Loudi 417009, China)

Abstract: In order to make the nitriding wok with ordinary iron base material have antibacterial performance and improve people's food hygiene and safety. The steel developed in this paper achieved antibacterial performance by adding Cu on the basis of low carbon composition design. According to the influence of hot rolling coiling temperature, cold rolling annealing temperature and cold rolling annealing time on the microstructure and mechanical properties of steel plate, the hot rolling and annealing process parameters of cold rolling low carbon steel for antibacterial wok were determined by using optical microscope, scanning electron microscope, chamber electric furnace and tensile testing machine. The test results show that the hot rolled plate with coiling temperature of 640 °C has irregular grain shape and uneven size, and the cold rolled product has high strength and cannot meet the requirements of wok stamping. The mechanical properties of the steel sheet can meet the requirements of the wok stamping performance under the conditions of hot rolling coiling temperature greater than 680 °C and cold rolling annealing temperature greater than 710 °C and annealing time greater than 3 hours. The formability of the steel sheet is better with the increase of coiling temperature and annealing temperature and the extension of annealing time. Considering product quality and economy, the most suitable process parameters are coiling temperature 710 °C, annealing temperature 730 °C, annealing time 6 h; After adopting the most suitable process parameters for trial production of the prototype and nitriding the pot, the antibacterial rate of E. coli test can reach 100%, demonstrating excellent antibacterial performance.

Key Words: Antibacterial; Wok; Batch Annealing; Low Carbon Steel; ϵ -Cu

随着人们生活水平和健康重视程度的提高, 消费者对食品安全的要求也越来越高, 抗菌、防菌的健康意识不断增强。食品安全意识的提升、消费者对安全加工食品需求的增长以及全球卫生和健康标准的提高是抗菌材料市场增长的主要驱动力。

国内针对具有抗菌功能的材料领域相关研究和应用起步较晚, 20 世纪 80 年代开发的无机抗菌材料只能作为塑料、织物、陶瓷、涂料等的添加剂, 且

仅作为涂层应用于家电制品、日用塑料、纺织及体育用品等材料表面, 应用范围比较窄^[1-3]。到了 21 世纪, 抗菌不锈钢的问世推动了我国抗菌产业迎来迅猛发展。抗菌不锈钢在医疗、餐饮、食品加工、卫生行业等都得到大量的应用。因此, 制造出具有抑制或杀灭细菌的抗菌不锈钢成为目前抗菌材料领域研究主要方向^[4-7]。

炒锅作为烹饪食物的重要工具, 是每个家庭

必备的厨房用品,与人们健康息息相关。炒锅材质最常见的有铁锅、不锈钢、铝合金三种,而所谓的搪瓷炒锅、麦饭石炒锅、不粘锅等都是以这三种材质为基材采用不同的表面处理方式制作而成。目前,市场上推出的具有抗菌功能的炒锅主要有两种,即含银的涂层炒锅和抗菌不锈钢炒锅;抗菌不锈钢炒锅主要用抗菌不锈钢制成,而抗菌不锈钢主要通过向钢中添加适量的Cu并结合一定的热处理工艺,使钢中Cu以 ϵ -Cu形式存在,并具有优异的抗菌性能。虽然Cu属于重金属,过量摄入对人体有害,但抗菌不锈钢中添加的Cu比例非常小,满足GB 4806.9—2023《食品安全国家标准 食品接触用金属材料及制品》国家标准要求,并不会对人体产生危害;由于抗菌不锈钢炒锅中添加了大量的Cr、Ni等贵金属,其成本非常高。除此抗菌不锈钢不能做渗氮处理,其表面硬度低,耐磨性差。而铁锅作为最传统的炒菜厨房用具,一直被认为是最健康和安全的制作锅具材料,且其成本也非常低。本研究在普通低碳钢成分的基础上添加适量的Cu,通过研究不同热轧、冷轧退火工艺对产品性能的影响,最终确定合理的热轧、冷轧退火工艺,使产品在满足炒锅冲压成型的同时,具有优良的抗菌性能。相比于抗菌不锈钢不但成本大大降低,经渗氮热处理后的铁锅表面硬度也非常高,耐磨性好。因此,研究开发具有抗菌性能的铁质炒锅基材,对人们生活质量和社会发展具有非常重要的现实意义和社会价值。

1 试验材料及方法

针对抗菌炒锅用冷轧板的设计,首先为了保证炒锅的冲压质量,即不产生冲压开裂、鼓包等质量问题,要求钢板的 $ReL \leq 370$ MPa、伸长率 $\geq 25\%$ 。其次是炒锅抗菌性能。因此,合理的成分设计是获得具有优良冲压成型性能和抗菌性能材料的前提。

为了使所开发钢板获得优良的冲压成型性能,对产品成分做如下设计:C、Si、Mn强化元素含量应尽量低, $w[C] \leq 0.06\%$, $w[Mn] \leq 0.40\%$, $w[Si] \leq 0.50\%$ 。P、S等有害杂质元素含量应严格控制, $w[P] \leq 0.020\%$, $w[S] \leq 0.0150\%$;为了实现钢板制锅后的抗菌性,添加Cu合金设计, $w[Cu] \geq 1.20\%$ 。所述冷轧钢板的生产流程为:高炉铁水经脱硫→转炉炼钢→LF精炼→连铸成板坯→热轧→冷轧→退火→平整→精整(成品),具体成分见表1,成品厚度1.5 mm。为了得到所需的产品组织和性能,需要合

理的热轧、冷轧退火工序的关键工艺参数。因此,通过ThermalCalc热力学计算软件确定终轧温度,并采用工业试验、马弗炉试验研究卷取温度、退火温度、退火时间对组织性能的影响,确定最佳的卷取温度、退火温度和退火时间,最终实现抗菌炒锅用冷轧板的冲压性能和抗菌性能。

表1 试验钢的化学成分(质量分数)

C	Si	Mn	P	S	Al	Cu
0.045	0.17	0.22	0.013	0.008	0.039	1.39

2 试验结果与讨论

2.1 终轧温度的确定

终轧温度是指在热连轧过程中热轧板带离开最后一道轧机时的温度。在钢材的热轧生产过程中,终轧温度是一个十分关键的工艺参数,它不仅影响着钢材的内部组织,还直接关系到钢材的表面质量。当热轧终轧温度低于奥氏体转变温度时,会增加钢的变形抗力而提高轧机轧制力,同时,也极易导致钢的晶粒尺寸不均,恶化最终钢板性能^[8-10];当热轧终轧温度过高时,热轧板带表面形成的氧化皮相对较厚且不同结构氧化铁含量及分布发生较大变化。这不仅增加酸洗难度,还可能在后续加工过程中引起氧化铁皮压入等表面缺陷^[11-12]。图1为ThermalCalc热力学计算软件得到的相图,从图1可以看出,奥氏体向铁素体转变开始温度 Ar_3 为 881°C ,奥氏体向铁素体转变结束温度 Ar_1 为 729°C 。因此,为了保证终轧在奥氏体单相区完成,其热轧终轧温度应大于 881°C ,考虑生产过程中温度控制精确性及头尾波动等实际情况,最终确定终轧温度为 $(910 \pm 20)^\circ\text{C}$ 。

2.2 卷取温度对钢板组织和性能的影响

1) 卷取温度对热轧钢板组织和性能的影响

在2 250 mm常规热连轧生产线上开展不同卷取温度热轧试验,试验钢的显微组织如图2所示。可以看出,三种不同卷取温度下热轧钢板的组织均为铁素体+少量渗碳体;不同的是, 640°C 卷取温度条件下组织的晶粒尺寸大小不均、晶粒呈不规则形状,这主要是因为热轧卷取后,钢板的温度越低其晶粒长大以及均匀化的驱动力也越低^[13]。而 680°C 、 710°C 卷取温度条件下的组织晶粒尺寸大小相对均匀、晶粒呈等轴状。另外,卷取温度为 640°C 、

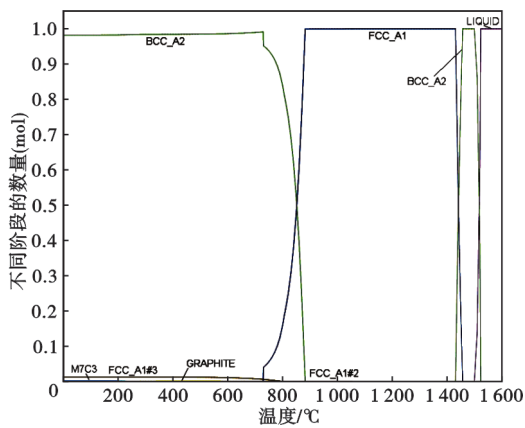


图 1 ThermalCalc 计算相图

Fig. 1 Phase diagram of ThermalCalc calculation

680、710 °C 条件下的晶粒度分别为 12.5、11.5、9 级，即随着热轧卷取温度升高，晶粒长大的驱动力也增强，热轧钢板的晶粒尺寸呈长大趋势。

图 3 为不同卷取温度条件下热轧钢板的力学性能

能。由图 3 可知，卷取温度在 640~710 °C，随着卷取温度的升高，钢板屈服强度从 454 MPa 降到 382 MPa 呈降低趋势，钢板抗拉强度从 526 MPa 降到 463 MPa 呈降低趋势，钢板伸长率从 23.8% 升到 31.5% 呈上升趋势。这与不同卷取温度下钢板组织的变化趋势是一致的，即随着晶粒尺寸的变大钢板强度逐渐降低。

2) 卷取温度对冷轧成品组织和性能的影响

把不同卷取温度试制的热轧钢卷在 1720 冷连轧机组上经 60% 压下率轧制成 1.5 mm 厚冷轧板，再利用全氢罩式退火炉开展退火试验，退火温度为 720 °C，退火时间 7 h，随炉冷却后试验钢的组织及力学性能如图 4-5 所示。由此可知，不同卷取温度条件下的冷轧板组织均为铁素体+渗碳体，铁素体均呈等轴状。640、680、710 °C 不同卷取温度下钢板的晶粒度分别为 12.5、11、10.5 级，冷轧钢板的晶粒尺寸随着卷取温度的升高逐渐长大。这主要受热

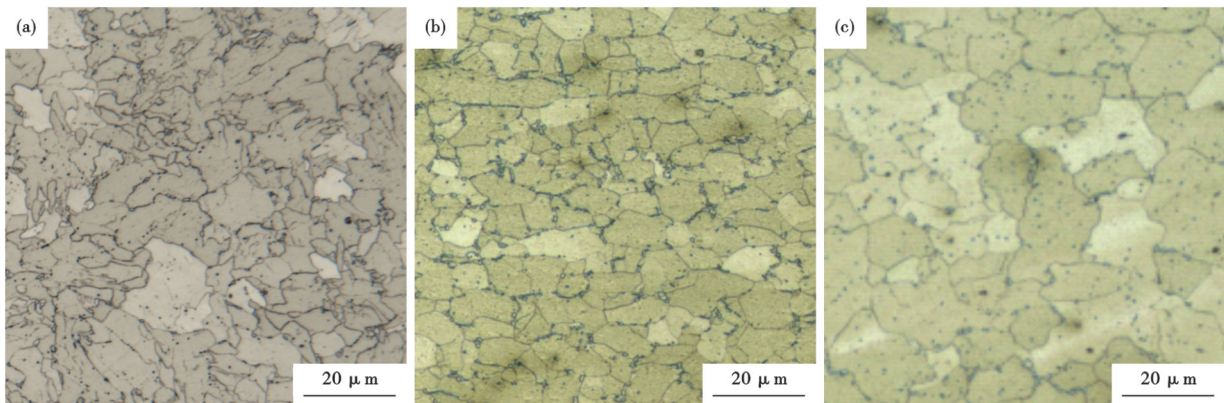


图 2 卷取温度对热轧钢板(3.8 mm)显微组织的影响:(a)640 °C卷取,(b)680 °C卷取,(c)710 °C卷取

Fig. 2 Effect of coiling temperature on the microstructure of hot-rolled steel plate (3.8 mm) : (a)640 °C coiling, (b)680 °Ccoiling, (c)710 °Ccoiling

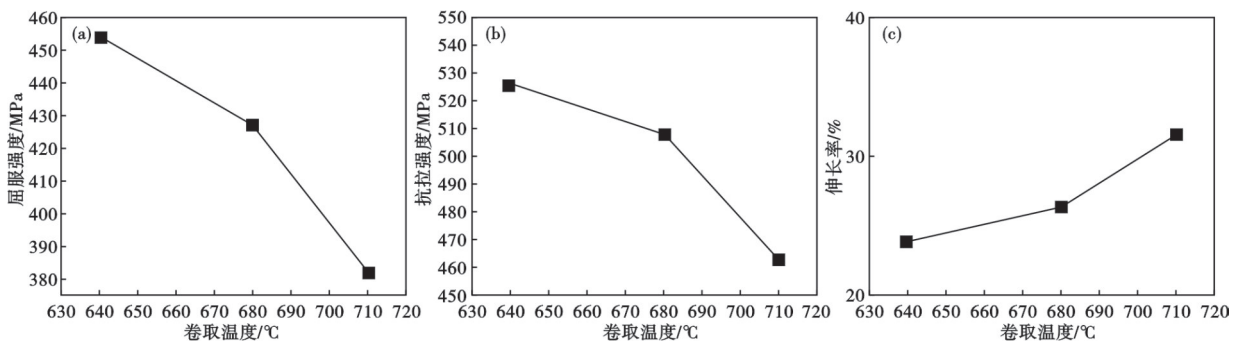


图 3 卷取温度对热轧钢板(3.8 mm)力学性能的影响:(a)不同卷取温度热轧钢板屈服强度,(b)不同卷取温度热轧钢板抗拉强度,(c)不同卷取温度热轧钢板伸长率

Fig. 3 Effect of coiling temperature on the mechanical properties of hot-rolled steel plate (3.8 mm) : (a) yield strength of hot rolled sheet with different coiling temperatures , (b) tensile strength of hot rolled sheet with different coiling temperatures , (c) elongation of hot rolled sheet with different coiling temperatures

轧组织的影响,在同样冷轧压下率、冷轧退火工艺条件下,热轧卷取温度越高热轧晶粒尺寸越大,热轧板中位错塞积和畸变区越少,退火过程中的形核点越少,冷轧晶粒尺寸就越大^[8];当热轧卷取温度为640℃时,钢板晶粒尺寸最小屈服强度最高为392 MPa,成形性能差无法满足冲压成型要求。随着热轧钢板卷取温度的提高,冷轧成品晶粒逐渐长大,产品的强度降低而伸长率提高,产品的冲压成型性能越好。但卷取温度过高会导致带钢表面形成的氧化铁皮增厚、难熔的 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 含量增加,在降低酸洗生产效率的同时还会影响产品质量^[14-15]。因此710℃卷取温度比较适宜。

2.3 退火工艺对钢板组织和性能的影响

1) 退火再结晶温度的确定

把710℃卷取温度试制的热轧钢卷在1720℃冷连轧机组上经60%压下率轧制成1.5 mm厚冷轧板,再利用箱式电阻炉模拟罩式退火开展退火试验。

不同温度下保温1 h后钢板的硬度如图6所示。从图6可知,随着退火温度的提高,钢板的硬度逐渐下降,钢板的退火再结晶温度约为680℃。

2) 退火工艺对钢板组织和性能的影响

根据上述罩式退火工艺模拟结果,同时考虑罩式退火炉加热温度能力,选取710、730、750℃三个温度点,利用箱式电阻炉模拟1~9 h不同退火时间的试验。图7为不同退火工艺的显微组织。当退火温度为710℃,保温1 h条件下,组织中还存在大量的剪切变形带,呈现不完全再结晶状态,且晶粒尺寸不均匀。保温3 h条件下,组织中变形带消失,已完全再结晶,并形成多边形铁素体。随着退火时间的进一步延长,晶粒逐渐长大,晶粒尺寸也趋于均匀;在保温1 h的条件下,退火温度升高至730℃,组织中仍存在少量剪切变形带,晶粒尺寸仍不均匀。退火温度升至750℃时,组织中无变形带,已完全再结晶;且在不同的退火温度条件下,随着退火时间

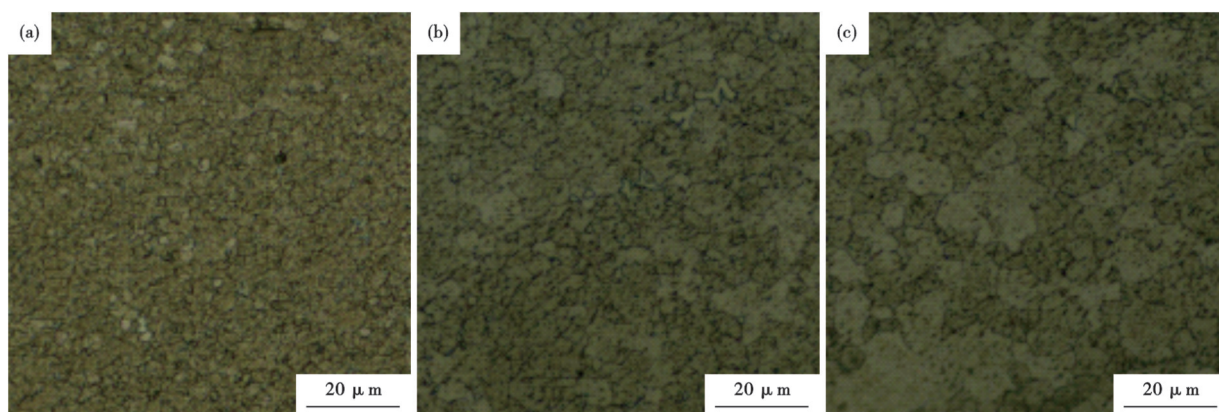


图4 卷取温度对冷轧钢板(1.5 mm)组织的影响:(a)640℃卷取,(b)680℃卷取,(c)710℃卷取

Fig. 4 Effect of coiling temperature on the microstructure of cold-rolled steel plate(1.5 mm): (a)640℃ coiling, (b)680℃ coiling, (c)710℃ coiling

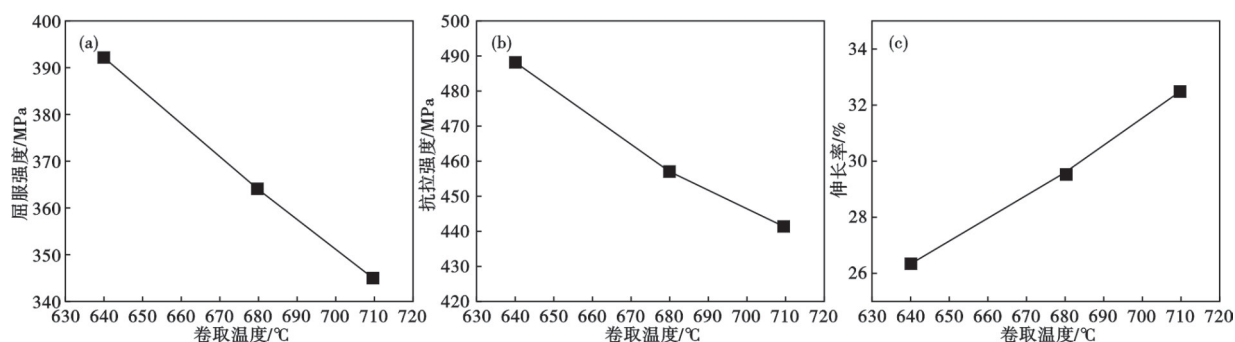


图5 卷取温度对冷轧钢板(1.5 mm)力学性能的影响:(a)不同卷取温度冷轧钢板屈服强度,(b)不同卷取温度冷轧钢板抗拉强度,(c)不同卷取温度冷轧钢板伸长率

Fig. 5 Effect of coiling temperature on mechanical properties of cold-rolled steel plate (1.5 mm): (a) yield strength of cold rolled sheet with different coiling temperatures , (b) tensile strength of cold rolled sheet with different coiling temperatures , (c) elongation of cold rolled sheet with different coiling temperatures

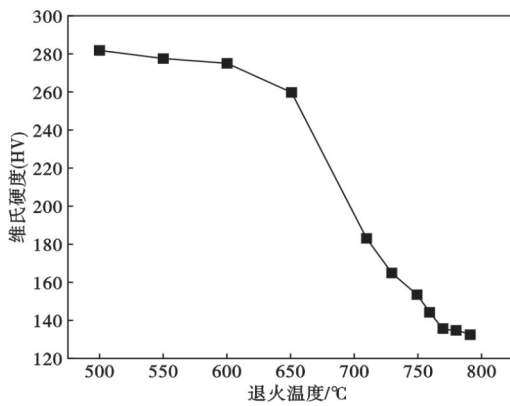


图 6 退火温度对冷轧钢板(1.5 mm)显微硬度的影响
Fig. 6 Effect of annealing temperature on microhardness of cold rolled sheet (1.5 mm)

的延长组织变化规律相同。

图 8 为不同退火温度和不同保温时间条件下的力学性能。随着退火温度的升高和退火时间的延长,钢板的强度下降,伸长率提高,这和组织的变化

规律相同;三种不同温度条件下,当退火时间超过 3 h 后,其性能均能满足炒锅冲压成型要求。但提高退火温度、延长退火时间的钢板的塑性更好,成形性能更优;综合考虑冲压成形的稳定及生产成本,采用 730 °C×6 h 退火工艺比较适宜。

3) Cu析出相观察

众所周知^[16-18],抗菌不锈钢中存在大量弥散析出富 Cu 第二相,即以铜为基的固溶体,又被称为 ε-Cu 相。当抗菌不锈钢制品与溶液接触时,钢板表面的 ε-Cu 相会以铜离子(Cu²⁺)形式溶入溶液起到杀菌作用。同理,要使冷轧低碳钢具备杀菌作用,首先钢中应存在大量弥散析出的富 Cu 相。图 9 为利用扫描电镜观察 730 °C×6 h 退火工艺条件下钢板组织,可以看到组织中存在大量 200 nm 左右的析出相。对析出相进行能谱分析结果见表 2,析出相中含有大量的 Cu,确定这些析出相为富 Cu 析出相。

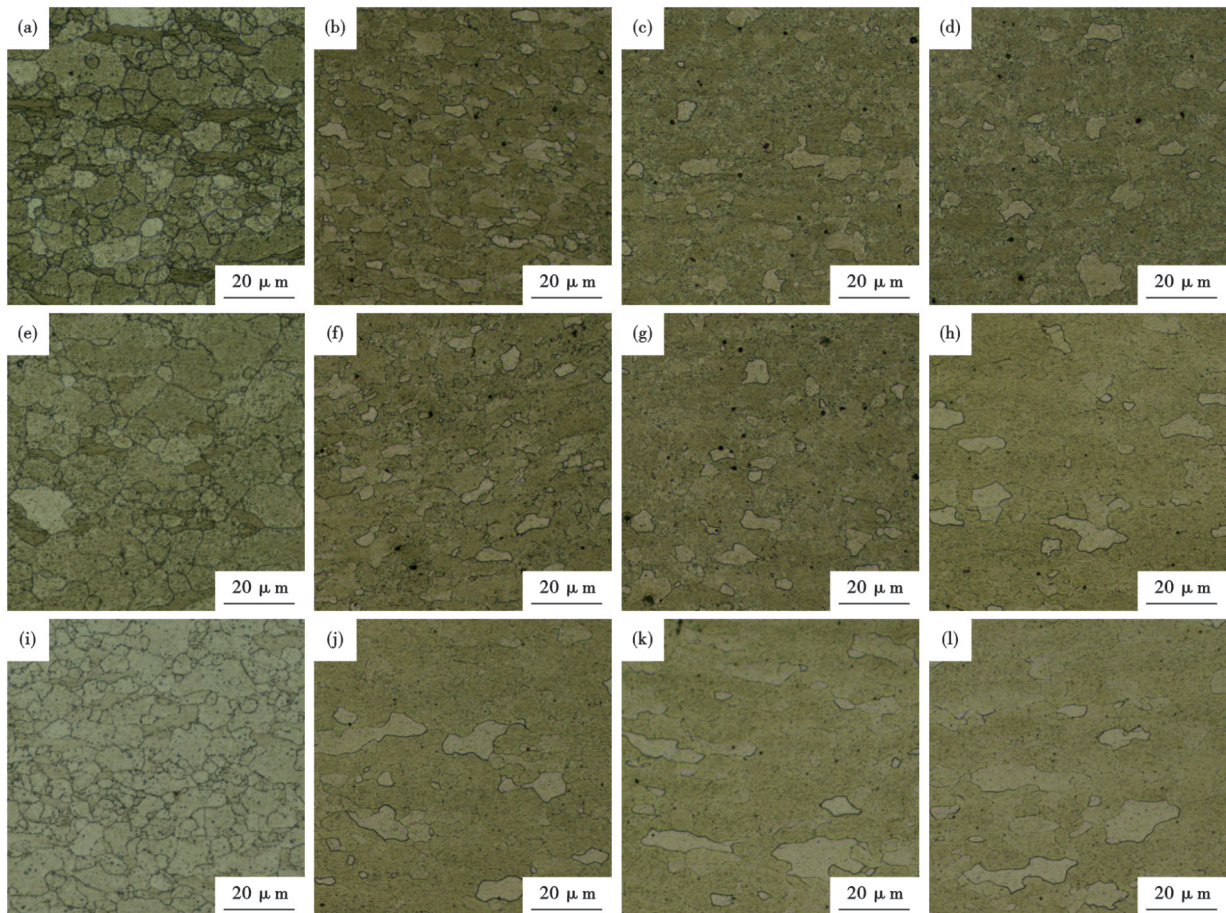


图 7 退火工艺对冷轧钢板(1.5 mm)显微组织的影响:(a)710 °C×1 h,(b)710 °C×3 h,(c)710 °C×6 h,(d)710 °C×9 h,(e)730 °C×1 h,(f)730 °C×3 h,(g)730 °C×6 h,(h)730 °C×9 h,(i)750 °C×1 h,(j)750 °C×3 h,(k)750 °C×6 h,(l)750 °C×9 h
Fig. 7 Effect of annealing process on microstructure : (a) 710 °C×1 h, (b) 710 °C×3 h, (c) 710 °C×6 h, (d) 710 °C×9 h, (e) 730 °C×1 h, (f) 730 °C×3 h, (g) 730 °C×6 h, (h) 730 °C×9 h, (i) 750 °C×1 h, (j) 750 °C×3 h, (k) 750 °C×6 h, (l) 750 °C×9 h

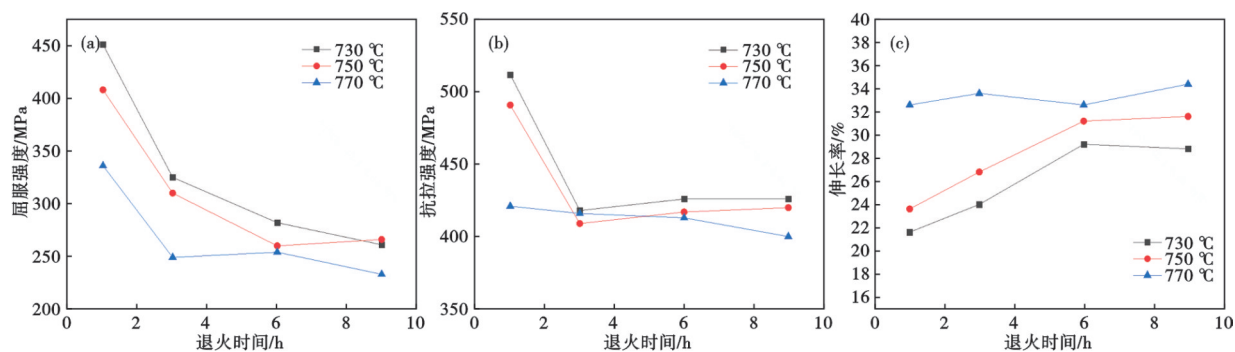


图8 退火工艺对冷轧钢板(1.5 mm)力学性能的影响:(a)屈服强度,(b)抗拉强度,(c)伸长率

Fig. 8 Effect of annealing process on mechanical properties of cold rolled sheet (1.5 mm): (a)Yield strength , (b) Tensile strength , (c) Elongation

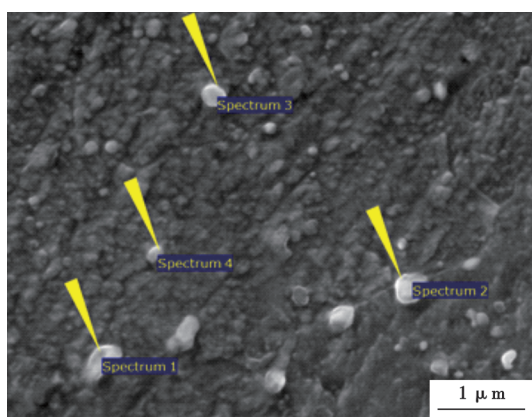


图9 Cu析出的扫描电镜形貌

Fig. 9 SEM morphology of Cu precipitation

表2 对应图9中Cu析出的能谱分析(质量分数)

Table 2 Corresponding to the energy spectrum analysis of Cu precipitation in Figure 9

图9中的区域	C	O	Si	Mn	Fe	Cu	%
Spectrum 1	9.12	1.32	0.95	0.59	29.57	58.45	
Spectrum 2	14.62	1.02	-	0.43	35.59	48.35	
Spectrum 3	18.13	1.37	0.33	0.42	52.51	27.24	
Spectrum 4	9.48	-	0.41	0.37	69.65	20.09	

3 抗菌性能检测

取最适宜工艺条件生产的样板,为了提高铁质炒锅耐腐蚀性和耐磨性,需要对本试验钢生产的炒锅进行渗氮处理,然后再进行抗菌性能检测。抗菌性能检测实验细菌采用大肠杆菌,主要试剂为LG肉汤培养基和琼脂粉,测试重复两次进行。实验程序如下:

1)配置培养基。LB液体培养基—取2.5 g LB肉汤培养基加入100 mL蒸馏水混匀后,于121 °C高温高压灭菌15 min; LB固体培养基—取2.5 g LB肉

汤培养基和1.5 g琼脂粉加入100 mL蒸馏水混匀后,于121 °C高温高压灭菌15 min;

2)制备细菌悬液。分别在2支细菌培养管中各加入3 mL的LB液体培养基,再从大肠杆菌固体培养基上挑取单菌落放入其中一支液体培养基中,另一支作为空白对照。然后放于恒温振荡器(37 °C, 200 rpm)振荡培养过夜(15 h);

3)被测样品处理。将样品按照分组于紫外灯下两面分别照射30 min灭菌备用。覆盖膜酒精中浸泡1 h后晾干,备用;

4)实验分组。普通渗氮铁锅样品、抗菌炒锅样品;

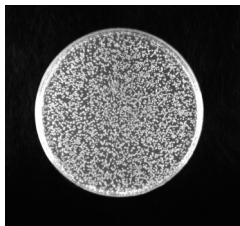

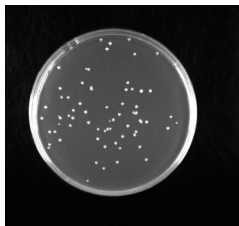
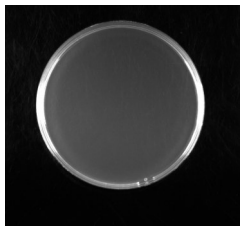
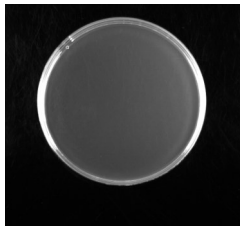
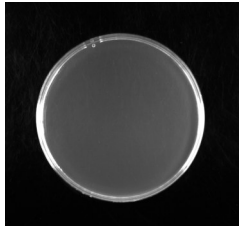
5)菌液培养。用无菌PBS将菌液分别稀释至 10^5 CFU/mL,取0.4 mL滴在样品测试面向上,并用灭菌覆盖膜覆盖。放于37 °C恒温培养箱中静置培养24 h后,向培养皿中加20 mL无菌PBS超声5 min,充分洗脱菌液。用无菌PBS溶液将洗脱液做连续10倍稀释,取100 μL稀释液均匀涂在LB固体培养基上。置于37 °C恒温培养箱中培养18 h,试验完成后取出拍照并记录菌落数。

表3为抗菌性能检测结果。由此可知,用本文中开发的试验钢所制作的炒锅,在 10^4 浓度最高的稀释条件下仍无菌落生长,样品抗菌率达到100%,抗菌效果明显。

4 结论

1)抗菌炒锅用冷轧低碳钢采用低碳成分设计,并配合以高温卷取、高温退火及长的退火保温时间,有利于获得更优的冲压成型性能。所开发的抗菌炒锅用冷轧低碳钢适宜生产工艺为:终轧温度910 °C,卷取温度710 °C,罩式退火温度730 °C,退火保温时间不小于6 h;

表 3 大肠杆菌测试结果
Table 3 E. coli test results

组别	稀释倍数		
	10^1	10^2	10^3
普通渗氮铁锅 (对照组)			
抗菌炒锅 (试验钢)			

2)采用最适宜工艺条件下样板制作的炒锅,经渗氮后具有优良的抗菌性能,检测抗菌率达到100%;

3)在理论上为加Cu钢开发及工艺制定提供指导,其替代不锈钢制作的抗菌炒锅更加安全、健康,

成本也更加低廉;

4)开发钢板的抗菌性只针对大肠杆菌进行测试,而对于其他菌株,如白色念珠菌、金黄色葡萄球菌和鼠伤寒杆菌等菌株的抗菌性后续还需开展测试研究。

参考文献

- [1] 黄占杰. 无机抗菌剂的发展与应用[J]. 材料导报, 1999, 13(2): 35-37.
- [2] 汤 戈, 王振家. 无机抗菌材料的发展和应[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(2): 298-301.
- [3] 冯乃谦, 严建华. 银型无机抗菌剂的发展及其应用[J]. 材料导报, 1998, 12(2): 1-3.
- [4] 时均增. 含铜奥氏体抗菌不锈钢微观组织与性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2010.
- [5] 高令远, 王向东, 王成蓓. 近年日本抗菌材料的发展[J]. 特殊钢, 2002, 23(3): 32-34.
- [6] 张安峰, 任会勋, 乔继英, 等. 抗菌金属材料的研究现状与发展趋势[J]. 热加工工艺, 2007, 36(18): 78-81.
- [7] 杨 柯, 陈四红, 董加胜, 等. 铁素体抗菌不锈钢的抗菌特性[J]. 金属功能材料, 2005, 12(6): 6-9.
- [8] 王洪东, 周 旬, 徐永先, 等. 铁素体区轧制低碳钢的显微组织和力学性能[J]. 上海金属, 2024, 46(6): 23-28+35.
- [9] 王 鹏, 冯 帆, 何召东, 等. 冷轧低碳钢终轧温度试验对比分析[J]. 金属世界, 2023(1): 59-63.
- [10] 吴志方, 况嘉伦, 石 俊, 等. CSP工艺生产热轧钢板显微组织混晶的产生和消除[J]. 热加工工艺, 2013, 42(11): 105-107.
- [11] 杜宇航, 王克柱, 展英姿, 等. 轧制温度对SPHC热轧带钢氧化铁皮的影响[J]. 材料与冶金学报, 2024, 23(3): 278-284.
- [12] 彭 欢, 胡学文, 王海波, 等. 终轧温度和卷取温度对汽车大梁钢氧化铁皮特征的影响[J]. 热加工工艺, 2020, 49(5): 120-122+125.
- [13] 王 岩, 赵爱民, 陈银莉, 等. 卷取温度对低碳钢组织性能及AlN析出行为的影响[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(6): 748-752+791.
- [14] 吴 炜, 李志双, 段晓溪. 热轧卷取中的氧化铁皮缺陷原因分析[J]. 金属材料与冶金工程, 2023, 51(6): 20-25.
- [15] 曹树卫, 王 伟, 陈荣军, 等. 钢的氧化行为与氧化铁皮结构演变[J]. 特钢技术, 2024, 30(3): 1-7.
- [16] 张安峰, 乔继英, 李利军, 等. 奥氏体抗菌不锈钢的微观组织及抗菌性能[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(5): 669-672.
- [17] 李恒武, 张体宝, 张体勇. 含Cu奥氏体抗菌不锈钢中 ϵ -Cu相的观察和分析[J]. 金属学报, 2008, 44(1): 39-42.
- [18] 陈四红, 吕曼祺, 张敬党, 等. 含Cu抗菌不锈钢的微观组织及其抗菌性能[J]. 金属学报, 2004, 40(3): 314-318.