

## CSP 低碳钢的晶粒细化与强化 \*

柳得槽 王元立 霍向东 陈南京 邵伟然

(北京科技大学材料物理与化学系, 北京 100083)

傅 杰

(北京科技大学冶金学院, 北京 100083)

康永林

(北京科技大学材料加工系, 北京 100083)

**摘 要** 生产统计表明, 成分与 Q195 接近的 CSP 工艺低碳钢 ZJ330 其屈服强度成倍提高, 可达到 310—410 MPa, 同时延伸率达到 30%—45%。本文对 CSP 工艺生产的低碳钢板以及同一块钢坯经不同阶段轧制冷却后的试样进行了研究, 应用 TEM+XEDS 技术在薄晶体和萃取复型试样中观察到沿晶界和亚晶界析出的许多细小氧化物和硫化物粒子。研究表明: 纳米级氧化物与硫化物沉淀粒子可阻碍晶粒长大, 而微量杂质元素在晶界偏聚可以通过阻碍晶界迁移和降低  $\gamma$ - $\alpha$  转变温度而起到细化晶粒的作用, 由沉淀和偏聚导致的有效晶粒尺寸减小是这类钢板强度与塑性同时大幅提高的重要原因之一。

**关键词** 薄板坯连铸连轧低碳钢, 显微组织, 晶粒细化, 第二相沉淀, 晶界偏聚

中图分类号 TG142.31

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)06-0647-05

## GRAIN REFINEMENT AND STRENGTHENING OF LOW CARBON STEEL BY CSP TECHNOLOGY

LIU Delu, WANG Yuanli, HUO Xiangdong, CHEN Nianjing, SHAO Weiran

Department of Materials Physics and Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

FU Jie

School of Metallurgical Engineering University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

KANG Yonglin

Department of Metal Forming University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: LIU Delu, professor, Tel: (010)62334777, E-mail: deluliu@sina.com

Supported by National Key Basic Research and Development Programme of China (No. G1998061500)

Manuscript received 2002-04-09

**ABSTRACT** The experimental results showed that yield strength of the low carbon steel ZJ330 produced by CSP (compact strip production) technology is in the range of 310-410 MPa with elongation ranged from 30% to 45%. The composition of ZJ330 is similar as that of Q195 steel. Much works have been carried out on this CSP low carbon steel. Different rolling pass (one pass to six pass) specimens of the same rolling piece were examined by TEM and XEDS methods. Large number of fine oxide and sulfide precipitates along the grain boundaries and subgrain boundaries have been observed in extract replica specimens and thin foil samples. It is expected that effective grain refinement resulted from these nano-scaled particles and grain boundary segregation of impurity elements played a key role for greatly improving mechanical properties of this CSP low carbon steel.

**KEY WORDS** CSP low carbon steel, microstructure, grain refinement, precipitation, grain boundary segregation

20 世纪 90 年代以来, 在国际上特别是中国、日本和韩国等都开展了“超级钢”的研究, 其目的在于在大幅度

节约资源、节约能源和保护环境的前提下研究新一代的钢铁材料, 即在不增加或仅仅少量增加合金元素的条件下, 大幅度或成倍地提高钢的强度与使用寿命, 同时改善钢铁的韧性与塑性。在一定洁净度和低合金化条件下, 钢的组织控制是获得优良综合性能特别是高强度、高韧性的关键。大量研究报告表明对于添加了微量碳氮化物形成元素如 Nb, V, Ti 的低碳钢来说, 主要的强化方式可以归纳为以下几

\* 国家重点基础研究发展规划 G1998061500 资助项目

收到初稿日期: 2002-04-09

联系人: 柳得槽, 女, 1939 年生, 教授, 博士

种:即固溶强化、沉淀强化、位错和位错亚结构强化、晶粒细化等。当通过一定的热加工工艺使钢材在冷却时获得贝氏体或部分马氏体时,由于贝氏体片有效晶粒尺寸的减小造成强化和位错亚结构强化。人们通常利用在奥氏体区析出的细小碳氮化物阻碍晶界迁移来细化奥氏体晶粒,为随后生成的铁素体(或贝氏体)提供更多的非自发形核地点来细化铁素体晶粒,同时利用在铁素体区析出的碳氮化物获得沉淀强化效果。由于在各种强化方式中晶粒细化是唯一的脆化矢量为负值的有效强化方式,它在使强度升高的同时还将使材料的脆性转变温度降低,即可以使强度和韧性都得到提高。而其他的强化方式在提高强度的同时都或多或少要以牺牲韧性为代价。因此,钢的晶粒细化研究是发展新一代钢铁材料的研究重点之一。

已经报道的各种细化晶粒的方法其原理可以概括为:(1)加快奥氏体的冷却速度,使 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变在更大的过冷度条件下发生,因而提高 $\alpha$ 相的形核率;(2)细化奥氏体晶粒;(3)在奥氏体晶粒被高度变形的状态下使奥氏体转变为 $\alpha$ 相;(4)使奥氏体晶粒内均匀析出第二相粒子。其中(2),(3)和(4)的目的是为了随后奥氏体 $\rightarrow \alpha$ 相转变时给新相提供尽可能多的非自发形核地点,通过增加 $\alpha$ 相的核心数量达到细化晶粒的目的<sup>[1,2]</sup>。

目前生产中广泛采用的控制轧制工艺主要可分为二类:一种是传统控制轧制工艺(CCR工艺),另一类称为再结晶控制轧制工艺(RCR工艺),前者主要是通过形变细化晶粒的方法,后者主要是通过再结晶来达到细化奥氏体晶粒的目的,而这是获得相应的细小铁素体晶粒必不可少的先决条件之一<sup>[3]</sup>。

在传统方法生产的普通低碳钢中,由于没有加入碳氮化物形成元素,一般认为没有沉淀强化作用,其晶粒细化的机制也和微合金钢有所不同。但是,本文作者在对用CSP工艺生产的低碳钢板有关研究中,观察到低碳钢中存在大量尺寸20 nm以下的氧化物弥散沉淀和纳米级尺寸的硫化物粒子<sup>[4]</sup>,钢板的平均晶粒大小为5—6  $\mu\text{m}$ ,该低碳钢的成分与Q195接近,屈服强度却达到310—410 MPa,同时延伸率提高到40%左右。为了澄清CSP低碳钢屈服强度与塑性都大幅度提高的机理,作者开展了有关的实验与理论研究,本文将在实验结果的基础上进行讨论,提出晶粒细化的另一个方法——控制晶粒长大。

## 1 实验方法

CSP生产的低碳钢热轧薄板ZJ330和国标规定的Q195的化学成分如表1所示,与Q195钢的化学成分相

比较,ZJ330的Si,P,S均较低,碳含量则低于Q195的下限。所研究的CSP钢是由厚度50 mm的连铸坯经6道次轧成2 mm厚板,对同一块钢坯在CSP连轧的6个机架处同时冷至室温,用气割方法在各相邻轧制道次间取样,刨光后用线切割切取小块试样,沿轧件的纵断面将小块试样磨平、抛光制备成金相试样进行金相和扫描电镜观察。此外,还观察了该低碳钢的成品板,对不同变形程度试样的薄晶体和萃取复型试样进行了透射电镜和X射线能谱(TEM+XEDS)研究。对成品钢板取样,按照国家标准加工成拉伸试样进行力学性能测定。

## 2 实验结果

### 2.1 力学性能

对CSP线生产的低碳钢ZJ330热轧板53个板卷(每卷约16 t)和23卷ZJ400(成分与Q235接近)的标准拉伸试样测定力学性能的统计结果为<sup>[5]</sup>:屈服强度 $\sigma_s=310\text{—}430$  MPa,抗拉强度 $\sigma_b=390\text{—}470$  MPa,延伸率 $\delta=30\%\text{—}45\%$ 。绝大多数屈服强度值在330—390 MPa之间,绝大多数延伸率在33%—39%之间,屈服强度比通常Q195钢的约高一倍,延伸率也较高,其结果由图1给出。另外,对一卷ZJ330钢板从头至尾等间距取样99个进行测定的统计结果为:屈服强度 $\sigma_s=390\text{—}430$  MPa,抗拉强度 $\sigma_b=490\text{—}530$  MPa,延伸率 $\delta=29\%\text{—}45\%$ ,平均为40%,可以看出钢的性能非常均匀。ZJ400和Q345也有类似结果。

根据文献报道,含C在0.05%—0.25%范围的碳锰钢具有铁素体-珠光体组织时,钢的屈服强度 $\sigma_s$ 可由下式给出

$$\sigma_s(\text{MPa}) = 15.4[3.5 + 2.1(\% \text{Mn}) + 5.4(\% \text{Si}) + 23(\% \text{N}_{\text{free}}) + 1.13(d^{-1/2})] + \sigma_D$$

式中, $d$ 为铁素体晶粒的平均线度(mm), $\sigma_D$ 为第二相粒子的Ashby-Orowan机制强化项, $\% \text{Mn}$ , $\% \text{Si}$ 和 $\% \text{N}_{\text{free}}$ ——钢中的Mn,Si和自由N的浓度。

根据分析结果取铁素体晶粒尺寸为5.8  $\mu\text{m}$ ,钢中自由N含量按照 $6.0 \times 10^{-3}\%$ 计算,代入Mn和Si含量(表1)按照上述公式估算出ZJ330的屈服强度应为300 MPa,这比实际测得的强度低了几十兆帕。因此,ZJ330还有其他有效的强化机制在起作用。

### 2.2 ZJ330钢的组织

低倍观察表明:CSP薄板坯铸态组织为较细的树枝

表1 Q195和CSP热轧钢板ZJ330的化学成分

Table 1 The chemical compositions of Q195 and ZJ330 hot rolling strip produced by CSP

	(mass fraction, %)						
Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al
ZJ330	0.050	0.040	0.38	0.027	0.012	0.20	0.030
Q195 (GB700-88)	0.06—0.12	≤0.30	0.25—0.50	<0.045	<0.050	≤0.30	

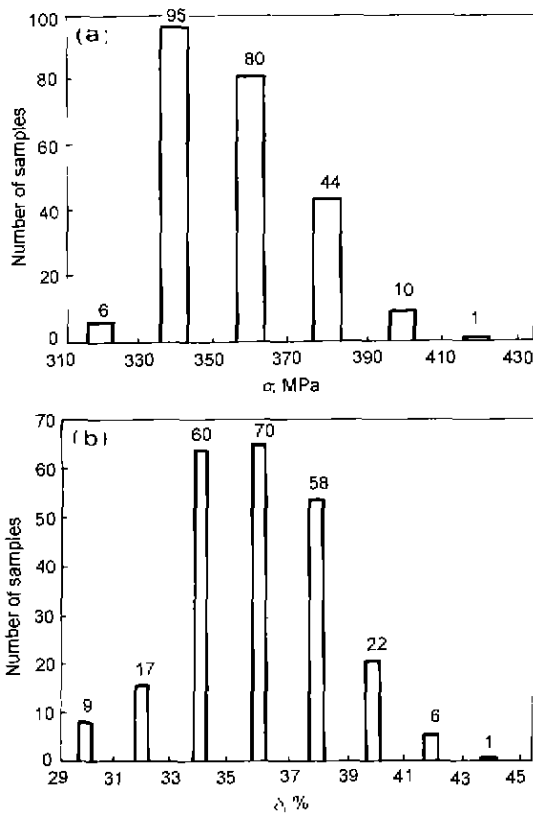


图 1 CSP 低碳钢 ZJ330 的屈服强度和延伸率统计结果

Fig.1 Statistic results of yield strength (a) and elongation (b) of ZJ330 CSP low carbon steel

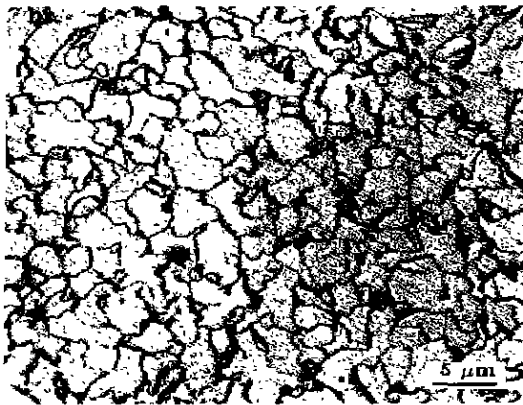


图 2 CSP 工艺生产 ZJ330 热轧成品板的金相组织照片

Fig.2 Optical micrograph of ZJ330 hot rolling strip produced by CSP technology

晶, 枝晶宽度约在几微米到 30 μm 之间, 除表面层为细小等轴晶, 其余都是树枝晶区。用金相显微镜观察了几十个 ZJ330 热轧薄板卷的组织, 晶粒大小, CSP 成品钢板的典型组织主要由多边形铁素体和少量珠光体组成, 其金相形貌如图 2 所示。采用三圆法测定了这些热轧板的晶粒尺寸, 4 mm 厚板的铁素体平均晶粒截距为 5—6 μm。

用扫描电镜 (SEM) 观察了同一块钢坯在 6 架轧机连续轧过程中各个不同位置冷却后的室温组织, 经第一至第六

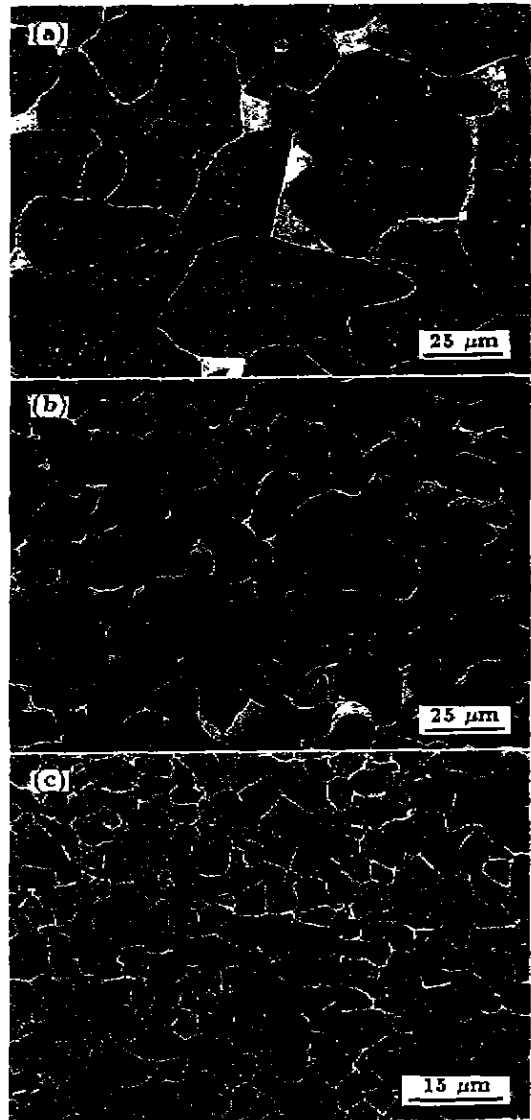


图 3 同一轧件在 CSP 连轧阶段不同道次变形后空冷得到的室温组织

Fig.3 Microstructures of the same rolling piece after different passes during CSP continuous rolling (a) first pass (b) third pass (c) sixth pass

道次压下变形后板坯的晶粒组织得到明显细化, 钢板 1/2 厚度附近区域的晶粒尺寸分别为 41.6, 25.2, 21.4, 20.2, 13.4, 6.7 μm 左右。图 3 给出其中第 1、第 3、和第 6 道次压下的室温组织二次电子像。由图可见, 除了多边形的晶粒外, 在晶界尤其是三晶界相交处还有一定量的珠光体, 此外有一些沉淀粒子沿晶界分布。对这些钢样的薄晶体和萃取复型试样进行了 TEM 和 XEDS 研究, 分析了这些析出相粒子的形态、分布和化学成分。结果表明在这些晶界上和晶内分布的析出相粒子主要有 2 类: 一类是硫化物粒子, 线度为 40—200 nm, 主要是硫化铁和硫化锰, 另一类粒子是氧化物, 尺寸在 50 nm 以下。图 4 是复型试样观察到的晶界硫化物的形貌像, 图 5 是薄晶体

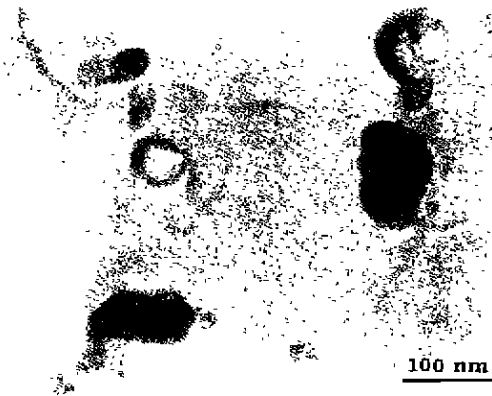


图4 在复型试样中观察到的硫化物的形貌像

Fig.4 Sulfide particles observed in extract replica specimen

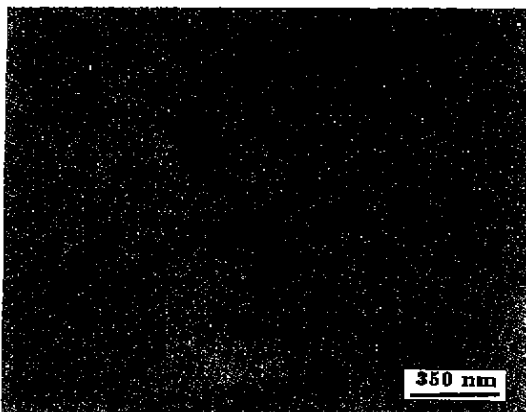


图5 薄晶体试样中硫化铁与硫化锰粒子的衍衬像

Fig.5 TEM micrograph of iron sulfide and manganese sulfide in thin foil specimen

试样中硫化铁与硫化锰粒子的衍衬像。图6给出氧化物TEM形貌像的一例(复型试样)和相应的XEDS谱。

### 2.3 弥散沉淀和元素的晶界偏聚

对CSP工艺低碳钢ZJ330的电镜研究结果表明:钢板内形成了大量的氧化物弥散沉淀粒子,其线度约在20 nm以下,还有许多几十纳米至100—200 nm大小的细小硫化物<sup>[4]</sup>。图7是这种弥散氧化物沉淀粒子的一个TEM形貌像,电子衍射分析表明这些弥散粒子是尖晶石结构的 $Fe_3O_4$ ,其中可固溶少量其他元素如Cr, Si等。对钢板进行XEDS分析证实钢中的Cu在晶界附近偏聚,其浓度比平均含量高出10倍以上。

## 3 讨论

### 3.1 沉淀相粒子对晶粒细化的影响

ZJ330的屈服强度大大高于经验公式的计算值,比成分相近的Q195强度提高约一倍。由于除了晶粒细化外,其他强化方式在提高强度的同时都降低韧性和塑性。而CSP低碳钢在强度成倍提高的同时,延伸率也大幅度

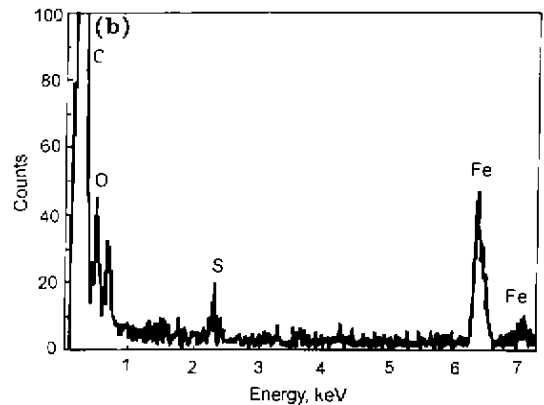
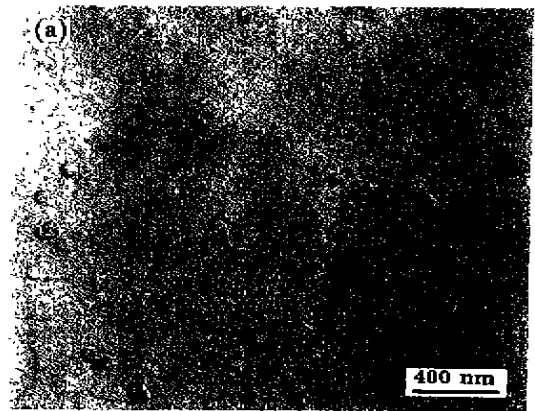


图6 复型试样观察到的氧化物的形貌像及其XEDS谱

Fig.6 TEM micrograph of the extract replica specimen showing small oxide particles along grain boundaries (a) and XEDS spectrum of one particle at grain boundary (b)

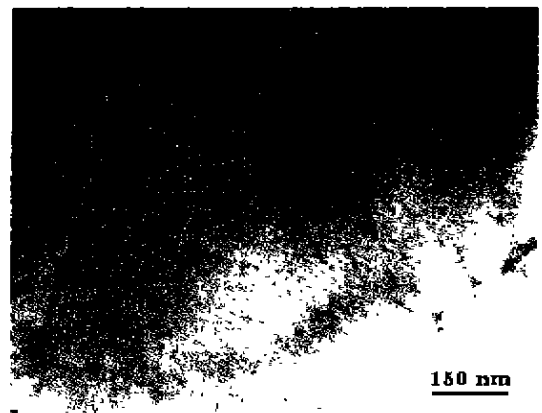


图7 弥散氧化物沉淀粒子的TEM形貌像

Fig.7 TEM micrograph of a thin foil specimen showing the dispersive precipitates

提高,看来,只能是有效晶粒尺寸进一步减小的结果。

由于成品钢板的组织细化涉及到钢板在CSP生产加工时的一系列过程,各个特定阶段的工艺对最终组织的影响都有其本身的规律可寻,本文在这里仅就奥氏体变形时的晶粒生长和铁素体的晶粒生长加以讨论。通常,一个新

相的形成包括形核、生长和粗化三个阶段,因此细化晶粒的技术大体上应包括两个方面,即:①提高形核率、生成尽可能多的新相核心,②采用各种方法限制新品粒长大以及防止晶粒粗化。在阻止晶粒长大的种种方法中,用第二相粒子钉扎晶界来细化晶粒是其中最重要而且应用最广泛的一种。当运动的晶界遇到第二相粒子时,粒子与晶界之间的相互作用力将阻止晶界迁移而限制晶粒长大,最终起到细化晶粒的作用。

已有的研究与理论指出<sup>[6]</sup>:生长中的晶粒由于被第二相粒子钉扎,其晶粒尺寸将被限制为 $D_z$ ,该晶粒大小与小粒子半径 $r$ 以及体积分数 $f_v$ 之间的关系可表达为:

$$D_z = \frac{r}{3f_v} \left( \frac{3}{2} - \frac{2}{Z} \right)$$

式中 $Z$ 是试样中最大晶粒与平均晶粒尺寸之比,一般取值为 $\sqrt{2}-2$ 之间的值。上述规律适用于奥氏体再结晶过程中的晶粒长大,也适用于 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变时的铁素体晶粒长大。

本工作中,由图4及有关实验可知:试样变形加工过程中在晶内的硫化物粒子的大小为40—60 nm,而晶界上硫化物的尺寸为200 nm左右,假定实验用钢的S(0.012%,质量分数)全部生成FeS和MnS,则可以粗略估计出由于这些硫化物粒子的阻碍,奥氏体再结晶晶粒的尺寸应在13至50  $\mu\text{m}$ 范围以下。除了硫化物外,在CSP低碳钢经部分加工的试样中还观察到沿晶界附近有许多细小氧化物粒子,它们的尺寸比硫化物小得多(见图7),大多在20 nm以下,实验测定冷却后钢坯的氧含量约为 $2.0 \cdot 10^{-3}\%$ 。按照上式可估计出由于氧化物粒子析出限制的晶粒尺寸在10  $\mu\text{m}$ 以下。比较计算结果和对加工不同阶段试样得到的实验结果可以认为:试样的晶粒尺寸受到了沉淀粒子的限制。

由于在较高温度下第二相粒子本身也会逐渐长大和粗化,当这些小粒子粗化时,由第二相粒子钉扎所限制的基体晶粒会继续长大,因此,只有试样的冷却速度比沉淀粒子粗化速度更快的条件下才能把细化的组织保留下来。

### 3.2 溶质原子偏聚对晶粒细化的影响

钢中杂质原子通常有向晶界附近聚集的趋势,但不同元素偏聚的程度有所差别。根据已有研究结果可知<sup>[7]</sup>,在低碳钢中Cu, N, O, P, C等都有很强的偏聚趋势。本工作已证实了ZJ330中Cu沿晶界的偏聚行为,当Cu超过一定量时由于在晶界区可能形成低熔点合金薄层或脆性薄层区而导致材料性能恶化。但是如果采取适当的热加工制度,有可能避免这类问题。实践证明在所研究的低碳钢中Cu含量(质量分数)小于0.13%,并且采用高温均热时,基本上没有表面裂纹或边裂发生<sup>[8]</sup>。另一方面,溶质拖曳理论指出<sup>[9]</sup>,溶质元素在晶界附近偏聚可以明显降低晶界能,具有阻止晶界迁移的作用,因而杂质元素在奥氏体晶界的偏聚在一定程度上细化了奥氏体晶粒。同

时,由于溶质原子在奥氏体晶界的富集而造成的晶界能降低会导致 $\gamma-\alpha$ 转变温度降低,使 $\alpha$ 相在更大的过冷度条件下形成。因而提高 $\alpha$ 相的形核率,有利于铁素体组织的细化。由此可见在一定条件下,杂质元素例如Cu的晶界偏聚可能会通过阻止晶粒长大和降低 $\gamma-\alpha$ 转变温度而起到细化晶粒的作用。

### 4 结论

(1) CSP 热轧低碳钢板 ZJ330 的强度比成分相近的 Q195 提高一倍,同时延伸率达到 40% 左右,主要是由于有效晶粒尺寸细化的结果。

(2) 在 CSP 低碳钢中析出的纳米尺寸弥散氧化物和硫化物粒子可以钉扎晶界,阻碍其运动导致晶粒细化。此外,它们还有沉淀强化作用。

(3) 微量杂质元素的晶界偏聚也有阻碍晶界迁移、细化晶粒的作用。

### 参考文献

- [1] Maki T. *Mater Jpn*, 1997; 36: 937  
(牧正志, までりあ 1997, 36: 937)
- [2] Maki T. *Tetsu to Hagane*, 1995, 81: 547  
(牧正志 铁と钢, 1995; 81: 547)
- [3] Tamura I, Ouchi C, Tanaka T, Sekine H, Translated by Wang G D, Liu Z Y, Xiong S B. *Thermomechanical Processing of High Strength Low Alloy Steels*. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1992: 1  
(田村今男, 关根宽, 田中智智, 大内千秋著, 王国栋, 刘振宇, 熊尚斌译 高强度低合金钢的控制轧制与控制冷却 冶金工业出版社 1992 1)
- [4] Liu D, Fu J, Kang Y L, Huo X D, Wang Y L, Chen N J. *J Mat Sci Tech*, 2002; 18(1): 7
- [5] Wang Z B, Li L J, Kang Y L, Liu D L, Fu J. *Iron Steel*, 2001; 36(10): 33  
(王中丙 李烈军, 康永林, 柳得榕, 傅杰 钢铁, 2001; 36(10) 33)
- [6] Martin J W, Doherty R D. *Stability of Microstructure in Metallic Systems*. Cambridge: Cambridge Univ Press, 1976: 234
- [7] Feng Y Q, Ju H B, Zhao D L, Wang C Y. *Proceedings of Key Foundation Research of New Generation Iron and Steel Material in China*. 2000. 468  
(冯艳全, 刘洪波, 赵栋梁, 王崇愚. 新一代钢铁材料重大基础研究论文集. 2000: 468)
- [8] Wang Z B, Xie L Q, Chai Y Z. In: Li H Q ed, *CSM 2001 Annual Meeting Proceedings (First Part)*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 411  
(王中丙, 谢立群, 柴毅忠 见: 李慧卿主编, 中国钢铁年会论文集(上卷). 北京, 冶金工业出版社, 2001: 411)
- [9] Martin J W, Doherty R D, *Stability of Microstructure in Metallic Systems*. Cambridge. Cambridge Univ Press, 1976: 132
- [10] Mclean D Translated by Yang S H *Grain Boundary in Metals*. Beijing: Science Press, 1965  
(Mclean D 著, 杨顺华译, 金属中的晶粒间界, 科学出版社, 1965)