

文章编号:1007-9629(2022)01-0068-06

NbC 对 HRB500 钢筋凝固过程中异质形核与晶粒细化的影响

熊星强^{1,2}, 李长荣^{1,2,*}, 庄昌凌^{1,2}, 黎志英^{1,2}, 王 劼³

(1. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州大学 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵州 贵阳 550025; 3. 首钢水城钢铁(集团)有限责任公司, 贵州 六盘水 553000)

摘要:基于二维错配度理论, 针对以 NbC 为基底的相对形核相 γ -Fe、 α -Fe 进行错配度计算. 利用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、金相显微镜(OM)、动态热模拟相变仪, 以及力学性能测试, 研究了含 Nb 微合金钢的析出强化、细晶强化、控冷效果、显微组织及力学性能. 结果表明: α -Fe 与 NbC 异质形核的效果较好, γ -Fe 与 NbC 异质形核的效果不理想; 在连续冷却过程中, 珠光体的临界冷却速率为 1.5 °C/s, 贝氏体的临界冷却速率为 5.0 °C/s; 含 Nb 的 HRB500 钢筋通过合适的控冷工艺可以有效细化晶粒尺寸, 提高微合金钢的力学性能.

关键词:异质形核; 析出强化; 晶粒细化; 力学性能

中图分类号: TG142.1

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2022.01.010

Effect of NbC on Heterogeneous Nucleation and Grain Refinement of HRB500 Reinforcement during Solidification

XIONG Xingqiang^{1,2}, LI Changrong^{1,2,*}, ZHUANG Changling^{1,2}, LI Zhiying^{1,2}, WANG Jie³

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Province Key Laboratory for Metallurgical Engineering and Process Energy Saving, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3. Shougang Shuicheng Iron and Steel (Group) Co., Ltd., Liupanshui 553000, China)

Abstract: Based on the two-dimensional mismatch theory, the relative nucleation phases γ -Fe and α -Fe on NbC were calculated. The precipitation strengthening, fine grain strengthening, cooling control effect, microstructure and mechanical properties of microalloyed steel containing niobium were studied by means of scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), optical microscope (OM), dynamic thermal simulation transformation instrument and mechanical properties test. The results show that the effect of α -Fe and NbC heterogeneous nucleation is better, but the effect of γ -Fe and NbC heterogeneous nucleation is not ideal; in the continuous cooling process, the critical temperature of pearlite transformation is 1.5 °C/s, and the critical temperature of bainite transformation is 5.0 °C/s; the Nb containing HRB500 can effectively refine the grain size and improve the mechanical properties of microalloyed steel through appropriate controlled cooling process.

Key words: heterogeneous nucleation; precipitation strengthening; grain refinement; mechanical property

钢筋是建筑的骨架结构, 在建筑物中发挥主要作用, 现代建筑和工程需要屈服强度更高的高强度

钢筋. 钢筋屈服强度提高的同时往往伴随塑性的降低, 因此非常有必要研发既具有高强度又具有良好

收稿日期: 2020-09-30; 修订日期: 2020-11-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52074095, 51864013); 贵州省科技计划项目([2018]1026, [2019]1115, [2019]2163)

第一作者: 熊星强(1996—), 男, 重庆奉节人, 贵州大学硕士生. E-mail: 864042339@qq.com

通讯作者: 李长荣(1963—), 男, 贵州桐梓人, 贵州大学教授, 博士生导师, 博士. E-mail: crli@gzu.edu.cn

韧性的钢材,以满足安全可靠的要求.微合金高强度钢筋在房屋建筑和海洋工程中广泛使用^[1].目前,中国高强度微合金抗震钢筋主要采用V微合金化高强度钢筋,其成本高,不利于广泛推广和使用.通过以Nb代V,发挥V在微合金高强度钢筋的析出强化和细晶强化作用,提高钢筋的屈服强度具有重要理论研究价值和实际应用价值.

研究表明^[2-5],微合金钢中加入Nb在晶界附近会析出NbC,可以达到细化晶粒的作用,有利于提高微合金钢的强度.Dey等^[6-9]研究发现,钢中添加Nb有利于珠光体的形核,可获得更好的性能.珠光体(P)的硬度较贝氏体(B)小、较铁素体(F)大,在冷却处理过程中会发生相变,可以提高钢筋的延展性及强度^[10-11].

鉴于HRB500钢中的形核相在高温相变前以

γ -Fe存在、相变后以 α -Fe存在,本文运用理论计算,对以NbC为基底的形核相 γ -Fe、 α -Fe进行错配度计算和分析,探讨NbC对HRB500钢筋凝固过程中异质形核的影响,同时研究Nb对HRB500钢筋组织的影响规律.

1 原材料与试验方法

1[#]试验钢为含V的HRB500钢筋,2[#]试验钢为在含V的HRB500钢筋基础上添加Nb的钢筋.两者均采用50 kg中频感应炉进行金属熔炼,先浇注成圆柱形钢锭,再将钢锭加热到1 100 °C进行锻造,锻造工艺为粗轧6道次,精轧4道次,变形量为30%,锻造成尺寸为30 mm×30 mm×500 mm的长方体试件(用于后续试样的切割).2种试验钢的化学组成如表1所示.

表1 试验钢的化学组成

Table 1 Chemical composition of test steels

| Test steel | C | Si | Mn | P | S | N | V | Nb | Fe |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1 [#] | 0.240 | 0.610 | 1.430 | 0.029 | 0.003 | 0.007 | 0.072 | 0 | 97.609 |
| 2 [#] | 0.250 | 0.600 | 1.440 | 0.027 | 0.013 | 0.008 | 0.061 | 0.023 | 97.601 |

利用DIL805动态热模拟相变仪对2[#]试验钢进行连续冷却转变测试,试件尺寸为 $\phi 4 \times 10$ mm,其连续冷却转变工艺如图1所示.利用GX51+DP26金相显微镜对1[#]和2[#]试验钢进行显微组织观察,并用Nano Measurer软件图像分析仪测量铁素体的平均晶粒尺寸.采用MTS-200万能拉伸试验机对1[#]和2[#]试验钢进行力学性能测试,拉伸试件尺寸如图2所示.利用Tecnai G2 F20透射电镜对2[#]试验钢进行显微组织观察,并进行微区成分分析.

2 NbC对 γ -Fe和 α -Fe固溶体的异质形核

Bramfitt^[12]提出了二维错配度(δ)理论,该理论

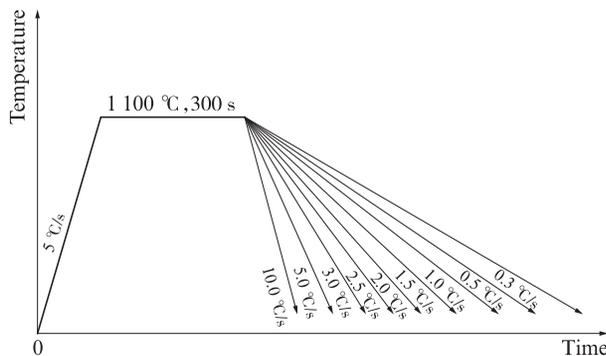


图1 2[#]试验钢的连续冷却转变工艺

Fig. 1 Process diagram of continuous cooling transformation of 2[#] test steel

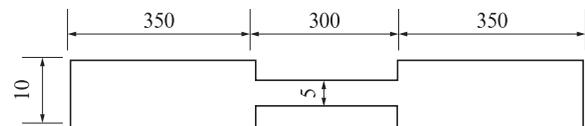


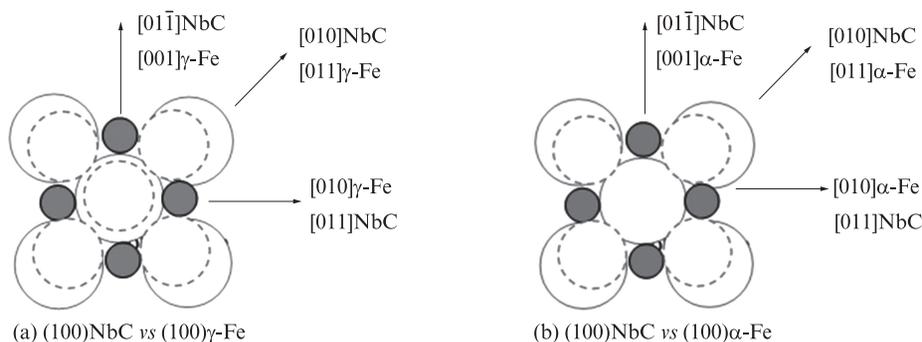
图2 拉伸试件尺寸

Fig. 2 Dimension of standardized steel bar sample for tensile test (size: mm)

认为 δ 值的大小可以表征异质形核的难易程度. δ 值越小,异质形核过程越容易发生.当 δ 值小于6%时,异质形核最有效;当 δ 值为6%~12%时,异质形核有效;当 δ 值大于12%时,异质形核困难.

由于钢液在凝固过程中Nb与C的亲合力很大,所形成的高熔点NbC可能会成为异质形核的核心,因此本文将NbC作为基底,以 γ -Fe、 α -Fe为形核相来计算形核效率.NbC的(100)面分别与 γ -Fe(100)面、 α -Fe(100)面的晶体学匹配关系图如图3所示,其中实心黑圆圈代表C原子,虚线空心圆圈代表Nb原子,实线空心圆圈代表Fe原子,箭头指的是2种物质的匹配.NbC与 γ -Fe、 α -Fe异质形核的点阵错配计算结果见表2,3.其中“//”指前后2种物质的匹配; d_{NbC} 、 $d_{\gamma\text{-Fe}}$ 、 $d_{\alpha\text{-Fe}}$ 分别表示NbC、 γ -Fe、 α -Fe的原子间距; θ 为晶向夹角.

钢液凝固过程中NbC对 γ -Fe和 α -Fe异质形核作用有所不同.表2,3表明,NbC的(100)面与 γ -Fe(100)面错配度为13.20%,与 α -Fe(100)面的形核效

图3 NbC的(100)面与 γ -Fe(100)面、 α -Fe(100)面的晶体学匹配关系图Fig. 3 Parallel time lattice mismatch degree diagram of (100)NbC vs(100) γ -Fe ,(100) α -Fe表2 NbC与 γ -Fe的点阵错配计算结果Table 2 Lattice mismatch calculation results of NbC and γ -Fe

| Matching interface | (100)NbC//((100) γ -Fe | (110)NbC//((110) γ -Fe | (111)NbC//((111) γ -Fe |
|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---|
| (hkl)NbC | [011] [010] [01 $\bar{1}$] | $[\bar{1}10]$ $[\bar{1}12]$ [001] | $[\bar{1}10]$ $[\bar{2}11]$ $[\bar{1}01]$ |
| (hkl) γ -Fe | [010] [011] [001] | $[\bar{1}10]$ $[\bar{1}12]$ [001] | $[\bar{1}10]$ $[\bar{2}11]$ $[\bar{1}01]$ |
| d_{NbC}/nm | 0.319 5 0.451 9 0.319 5 | 0.319 5 0.553 5 0.736 2 | 0.319 5 0.553 5 0.319 5 |
| $d_{\gamma\text{-Fe}}/\text{nm}$ | 0.368 1 0.520 6 0.368 1 | 0.520 6 0.901 7 0.736 2 | 0.520 6 0.901 7 0.520 6 |
| $\theta/(\circ)$ | 0 | 0 | 0 |
| $\delta/\%$ | 13.20 | 38.62 | 38.62 |

表3 NbC与 α -Fe的点阵错配计算结果Table 3 Lattice mismatch calculation results of NbC and α -Fe

| Matching interface | (100)NbC//((100) α -Fe | (110)NbC//((110) α -Fe | (111)NbC//((111) α -Fe |
|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---|
| (hkl)NbC | [011] [010] [01 $\bar{1}$] | $[\bar{1}10]$ $[\bar{1}12]$ [001] | $[\bar{1}10]$ $[\bar{2}11]$ $[\bar{1}01]$ |
| (hkl) α -Fe | [010] [011] [001] | $[\bar{1}10]$ $[\bar{1}12]$ [001] | $[\bar{1}10]$ $[\bar{2}11]$ $[\bar{1}01]$ |
| d_{NbC}/nm | 0.3195 0.4519 0.3195 | 0.3195 0.5535 0.7362 | 0.3195 0.5535 0.3195 |
| $d_{\alpha\text{-Fe}}/\text{nm}$ | 0.2863 0.4049 0.2863 | 0.4049 0.9918 0.8098 | 0.4049 0.9918 0.4049 |
| $\theta/(\circ)$ | 0 | 0 | 0 |
| $\delta/\%$ | 11.59 | 36.50 | 28.78 |

果很好,错配度为11.59%。这说明NbC可以优先作为 α -Fe异质形核的核心, γ -Fe相较 α -Fe形核有效性有所降低^[13]。

3 结果分析与讨论

3.1 冷却速率对试验钢显微组织的影响

2[#]试验钢的静态冷却转变(CCT)曲线见图4。由图4可见:珠光体(P)的临界冷却速率为1.5 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$,贝氏体(B)的临界冷却速率为5.0 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$,马氏体(M)和铁素体(F)的冷却速率为5.0~10.0 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。试验中记录2[#]试验钢的膨胀量在5.0、10.0 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 冷却速率下随温度的变化情况,并利用切线法确定马氏体转变开始温度(M_s)和马氏体转变结束温度(M_f),分别为474.5、341.8 $^{\circ}\text{C}$ 。不同冷却速率下2[#]试验钢的显微组织如图5所示。由图5可见:2[#]试验钢的组织尺寸随着

冷却速率的增大而减小,当冷却速率小于1.0 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 时,其组织为珠光体和铁素体(图5(a)、(b));当冷却速率为1.0~5.0 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 时,2[#]试验钢的组织为贝氏体和铁素体(图5(d)、(e)),且随着冷却速率的增加,2[#]试验钢中的贝氏体增多,这是由于在高冷却速率下,微合金中Nb析出速率低,降低了铁素体转变温度,促进了贝氏体的形成;当冷却速率大于5.0 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 时,2[#]试验钢的组织为马氏体和铁素体(图5(h)、(i)),随着冷却速率的增加,2[#]试验钢中马氏体数量增多,这是因为冷却速率的增大促进了马氏体的形成。

3.2 Nb对钢组织性能的影响

对冷却速率为0.3 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 下显微组织为珠光体和铁素体的1[#]和2[#]试验钢进行对比分析。2种试验钢中典型的显微组织形貌见图6。图6显示1[#]和2[#]试验钢的显微组织虽然均为铁素体和珠光体,但两者在组

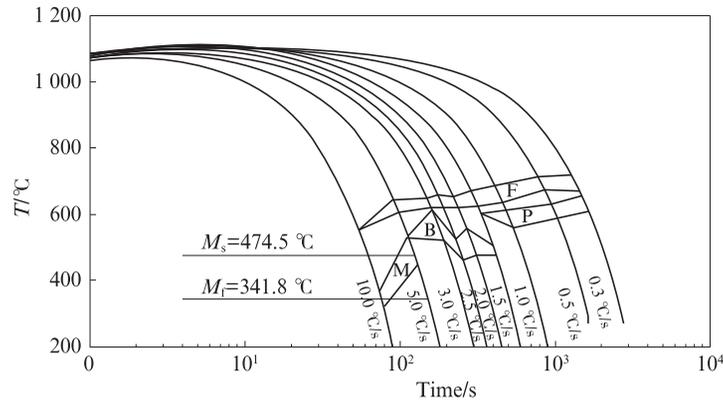


图4 2#试验钢的静态冷却转变曲线
Fig. 4 CCT curves of 2# test steel

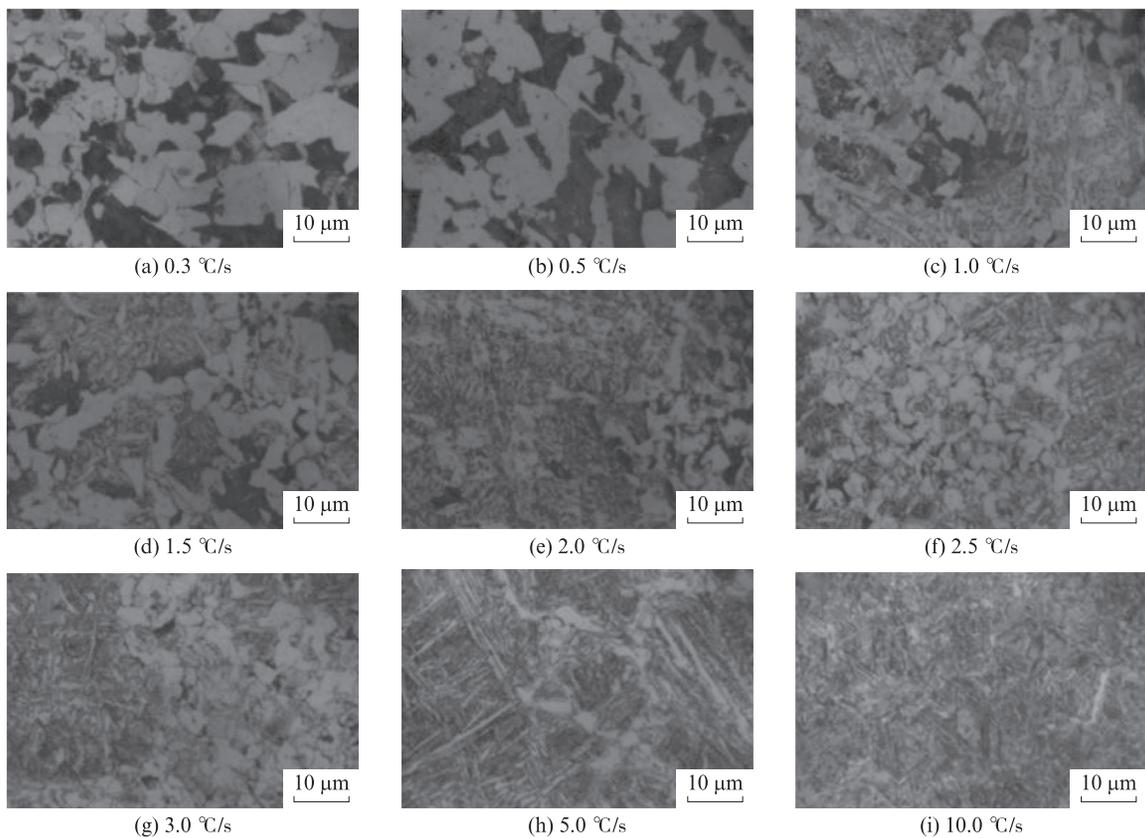
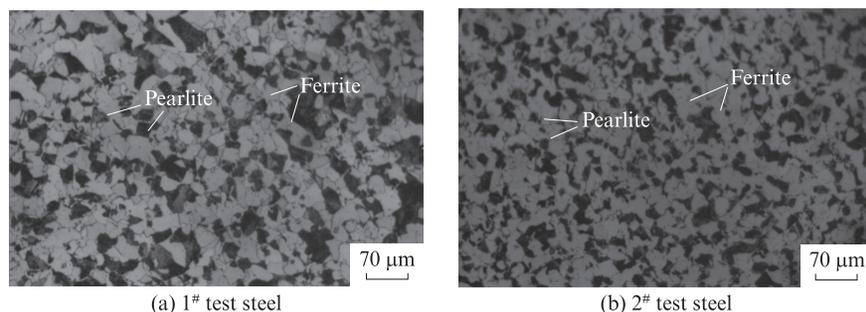


图5 不同冷却速率下2#试验钢的显微组织形貌
Fig. 5 Micro morphology of 2# test steel at different cooling rates

织形状和晶粒大小上有所区别:1#试验钢为多边形和等轴状铁素体,晶粒较大,并且珠光体和铁素体呈带状分布;2#试验钢的铁素体尺寸细小.因为Nb可以细化铁素体和珠光体的晶粒尺寸,微合金元素Nb的析出可以显著改善钢的力学性能.由于在奥氏体中弥散的、稳定的NbC颗粒可以阻碍奥氏体晶粒长大,对晶界起到了钉扎作用,从而阻碍了晶界的迁移.在晶界迁移过程中,晶界越过析出相需要更大的界面能,使得析出相在钢液凝固过程中阻碍晶粒长大,从而提高了2#试验钢的力学性能.同时拍摄100张金相

图,用以统计铁素体晶粒尺寸,结果见图7.由图7可见:1#试验钢中39.7%的晶粒尺寸小于15 μm,13.8%的晶粒尺寸大于25 μm;2#试验钢中65.4%的晶粒尺寸小于15 μm,只有6.0%的晶粒尺寸大于25 μm.

由此说明,在试验钢中添加Nb,可以进一步细化晶粒尺寸.这是因为Nb是强碳化物形成元素,对C有很强的吸附能力,使原本在晶界上析出的碳化物溶解,碳化物转变为NbC;奥氏体(A)中弥散的、稳定的NbC颗粒可以阻碍奥氏体晶粒长大,对晶界起到钉扎作用,从而阻碍晶界迁移和奥氏体再结晶,细化了奥氏体晶



(a) 1# test steel

(b) 2# test steel

图6 试验钢的显微组织形貌

Fig. 6 Micro morphology of test steels

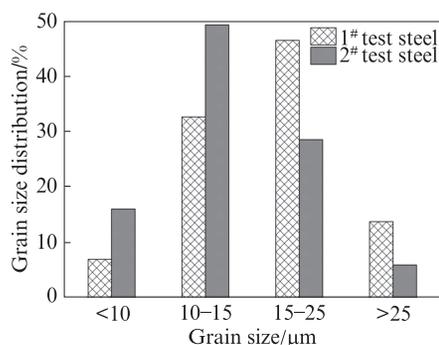


图7 试验钢中铁素体晶粒尺寸

Fig. 7 Ferrite grain size of test steels

粒,同时在奥氏体变形过程中位错结构和晶内变形带很难恢复,因此铁素体很容易在晶界和晶粒内形核,铁素体和珠光体的形核点增加,试验钢的显微组织得以细化.

试验钢的力学性能指标列于表4.由表4可以看出,添加了Nb后,试验钢的塑性不变,屈服强度和抗拉强度增大.添加Nb的最显著效果是在凝固过程中优先形成细小的NbC沉淀物.NbC较铁的其他固溶体熔点更高,因此NbC优先析出后成为其他固溶体的异质形核点^[14-16].在几种微合金元素中,Nb阻碍奥氏体再结晶的作用最明显,NbC可以作为位错运动的阻碍,进一步提高试验钢的强度.试验钢的拉伸应力-应

变曲线如图8所示.由图8可见,1#和2#试验钢的力学性能均呈现低碳钢典型的拉伸屈服现象,此现象与试验钢的显微组织有关.

对2#试验钢的析出物进行TEM、电子衍射光斑(SADP)、EDS分析,结果如图9所示.由图9可见:2#

表4 试验钢的力学性能

Table 4 Mechanical properties of test steels

| Test steel | f_y/MPa | f_t/MPa | f_t/f_y | $A/\%$ |
|------------|------------------|------------------|-----------|--------|
| 1# | 500 | 650 | 1.30 | 25.0 |
| 2# | 550 | 720 | 1.31 | 24.3 |

Note: f_y —Yield strength; f_t —Tensile strength; A —Elongation after fracture.

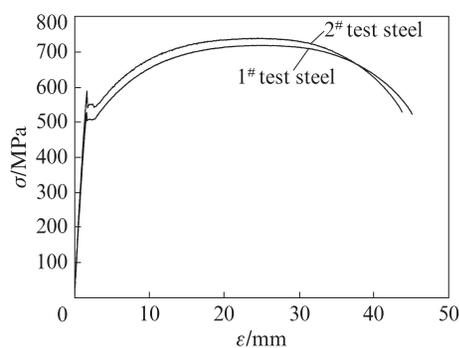
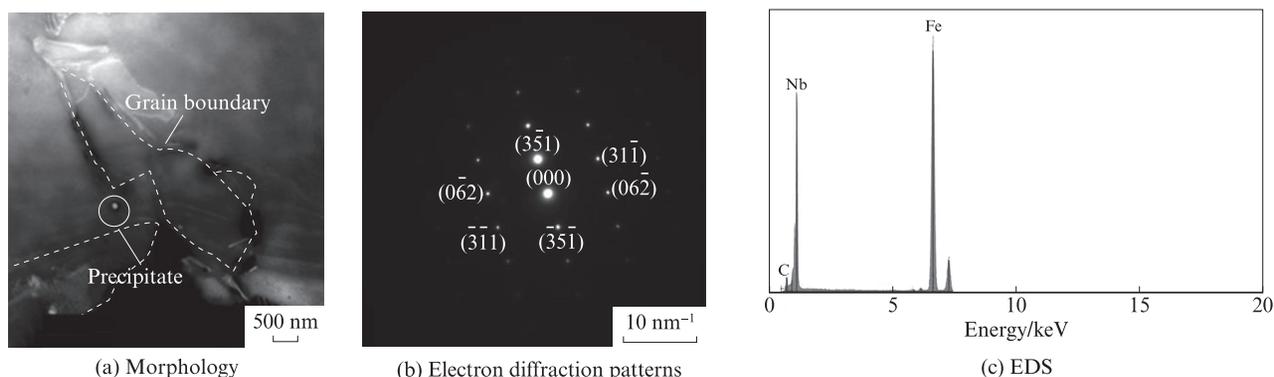


图8 试验钢的拉伸应力-应变曲线

Fig. 8 Tensile stress-strain curves of test steels



(a) Morphology

(b) Electron diffraction patterns

(c) EDS

图9 2#试验钢析出物的TEM、SADP、EDS分析

Fig. 9 TEM, SADP and EDS analysis of 2# test steel precipitate

试验钢的主要析出物是NbC,其形状为圆形,平均晶粒尺寸约50 nm,在铁素体晶界析出(图9(a));这些析出物具有FCC晶体结构(图9(b));衍射峰除Fe峰之外,主要是Nb峰和C峰.综合以上分析,其析出物为NbC(图9(c)).

NbC在高温时稳定性好,可以有效钉扎奥氏体晶界,形成的奥氏体晶粒尺寸更为细小,在1个奥氏体晶粒内可以形成数个珠光体.由于NbC钉扎作用所形成的奥氏体尺寸较小,在此基础上形成的珠光体团的尺寸和片层间距更为细小,因此在有效提高试验钢强度的同时,还能保持良好的塑性.

4 结论

(1)根据二维错配度理论计算可知,NbC与 α -Fe的形核最为有效,与 γ -Fe的形核相对困难.通过错配度的计算可以预估Nb的碳化物与基体之间形核的有效性,提高其与 α -Fe的形核效率.

(2)当试验钢的组织为珠光体和铁素体时,Nb的添加可以使试验钢的微观组织明显细化,提高试验钢的屈服强度和抗拉强度,但塑性基本不变.

参考文献:

- [1] CHENG X Y, ZHANG H X, LI H, et al. Effect of tempering temperature on the microstructure and mechanical properties in mooring chain steel[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 636(11):164-171.
- [2] JANOVEC J, SVOBODA M, VYROSTKOVÁ A, et al. Time-temperature-precipitation diagrams of carbide evolution in low alloy steels[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 402(1/2):288-293.
- [3] JANOVEC J, SVOBODA M, KROUPA A, et al. Thermal-induced evolution of secondary phases in Cr-Mo-V low alloy steels[J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(11):3425-3433.
- [4] LI Y J, CHOI P, GOTO S. Evolution of strength and microstructure during annealing of heavily cold-drawn 6.3 GPa hypereutectoid pearlitic steel wire[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(9):4005-4016.
- [5] KARMAKER A, BISWAS S, MUKHERJEE S, et al. Effect of composition and thermo-mechanical processing schedule on the microstructure, precipitation and strengthening of Nb-microalloyed steel[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 690:158-169.
- [6] DEY I, CHANDRA S, SAHA R, et al. Effect of Nb micro-alloying on microstructure and properties of thermo-mechanically processed high carbon pearlitic steel[J]. *Materials Characterization*, 2018, 140:45-54.
- [7] GAO G H, FENG C, BAI B Z. Effects of Nb on the microstructure and mechanical properties of water-quenched fgba/bg steels[J]. *Journal of Materials Engineering & Performance*, 2012, 21(3):345-352.
- [8] CHEN G A, YANG W Y, GUO S Z, et al. Effect of Nb on the transformation kinetics of low carbon (manganese) steel during deformation of undercooled austenite[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2006, 13(5):411-415.
- [9] 潘红波,汪杨,阎军,等. Nb含量及工艺对HRB600钢筋组织与性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2017, 20(3):392-398. PAN Hongbo, WANG Yang, YAN Jun, et al. Effects of Nb content and process on the structure and properties of HRB600 steel bars [J]. *Journal of Building Materials*, 2017, 20(3):392-398. (in Chinese)
- [10] 王鹏,李长荣,刘然,等. 稀土夹杂物诱导钢中 ϵ -Cu析出的错配度计算[J]. *中国稀土学报*, 2018, 36(3):314-318. WANG Peng, LI Changrong, LIU Ran, et al. Mismatch calculation of ϵ -Cu precipitation in steel induced by rare earth inclusions[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2018, 36(3):314-318. (in Chinese)
- [11] LV Y, SHENG G, HUANG Z. High strain and low cycle fatigue behaviors of rebars produced by qst and V-N microalloying technology[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 48(19):67-73.
- [12] BRAMFITT B L. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron [J]. *Metallurgical & Materials Transactions B*, 1970, 1(7):1987-1995.
- [13] 李长荣,张凤珊,张迁,等. 钢中第二相诱导铜元素析出的晶体学分析[J]. *钢铁研究学报*, 2016, 28(3):63-66. LI Changrong, ZHANG Fengshan, ZHANG Qian, et al. Crystallographic analysis of secondary phase induced copper precipitation in steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2016, 28(3):63-66. (in Chinese)
- [14] VERVYNCKT S, VERBEKEN K, THIBAUUX P, et al. Recrystallization-precipitation interaction during austenite hot deformation of a Nb microalloyed steel[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(16/17):5519-5528.
- [15] ABAD R, FERNÁNDEZ AI, LÓPEZ B, et al. Interaction between recrystallization and precipitation during multipass rolling in a low carbon niobium microalloyed steel[J]. *ISIJ International*, 2001, 41(11):1373-1382.
- [16] FANG F, YONG Q L, YANG C F, et al. A model for precipitation kinetics in vanadium microalloyed steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2010, 17(2):36-42.