

## 预应变量对超低碳烘烤硬化 (ULC-BH) 钢硬化性能的影响

杨 晰<sup>1</sup> 李维娟<sup>1</sup> 金晓龙<sup>1</sup> 孙成钱<sup>2</sup>

(1 辽宁科技大学材料与冶金学院, 鞍山 114051; 2 鞍钢股份公司技术中心, 鞍山 114009)

**摘 要** 测定了 ULC-BH 钢 1 mm 退火冷轧钢板 (C: 0.002, 0.008Si, 0.60Mn, 0.043P, 0.009S, 0.031Al, 0.071Ti) 经 2% ~ 10% 预应变, 170 °C 20 min 烘烤后的烘烤硬化 (BH) 值, 通过内耗实验获得不同应变时效下的内耗谱线, 利用 X 射线衍射技术测定位错密度, 研究了 Cottrell 气团对 ULC-BH 钢烘烤硬化性能的影响。结果表明, 随预应变量增加, ULC-BH 钢的 BH 值增大; 随预应变量增加, Snoek 峰逐渐降低, 而 SKK 峰逐渐升高; 经 2%、6% 和 10% 预应变, 位错密度增大, 分别为  $3.9 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ ,  $8.4 \times 10^{10}/\text{cm}^2$  和  $6.8 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ , 相应的 Cottrell 气团密度逐渐减小。

**关键词** 预应变 超低碳烘烤硬化钢 烘烤硬化值 Cottrell 气团 位错密度

## Effect of Prestrain on Bake Hardening property of Ultra-Low Carbon Bake Hardening (ULC-BH) Steel

Yang Xi<sup>1</sup>, Li Weijuan<sup>1</sup>, Jin Xiaolong<sup>1</sup> and Sun Chengqian<sup>2</sup>

(1 College of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051;  
2 Technology Center, Anshan Iron and Steel Co Ltd, Anshan 114009)

**Abstract** The bake hardening values (BH) of ULC-BH steel 1mm annealed cold rolled sheet (C: 0.002, 0.008Si, 0.60Mn, 0.043P, 0.009S, 0.031Al, 0.017Ti) with prestraining by 2% ~ 10% and baking at 170 °C for 20 min have been measured, and the effect of Cottrell atmosphere on bake hardening property of ULC-BH steel is studied by internal friction test getting internal friction spectrum curves at different strain ageing and using X-ray diffraction technique measuring dislocation density. Results show that with increasing prestrain the BH value of ULC-BH steel increases; and with increasing prestrain the Snoek peak gradually reduces while SKK peak gradually raise; with prestraining by 2%, 6% and 10% the dislocation density increases, and that respectively are  $3.9 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ ,  $8.4 \times 10^{10}/\text{cm}^2$  and  $6.8 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ , while corresponding Cottrell atmosphere density gradually decreases.

**Material Index** Prestrain, Ultra-Low-Carbon Bake Hardening Steel, Bake Hardening Value, Cottrell Atmosphere, Dislocation Density

烘烤硬化 (BH) 值是用来评估汽车覆盖件抗凹陷能力的一个重要指标。其定义为试样烘烤后的屈服强度与烘烤前一定预应变量所对应的流变应力之差。超低碳烘烤硬化钢在烘烤前需要预应变, 有关预应变对 BH 值的影响结果不尽相同, 其结果分析也存在差异。De 等<sup>[1-2]</sup>研究了预应变量对碳含量为 0.002% 的 ULC-BH 钢板 BH 值的影响, 结果显示, 在 1% ~ 10% 预应变范围内, BH 值取决于 Cottrell 气团密度, 与预应变量无关。焦轶民<sup>[3]</sup>、李东升<sup>[4]</sup>、关小军<sup>[5]</sup>分别对 BPH340 钢和 BTH340 钢, 均测出 BH 值随预应变量的增加先上升后下降的趋势, 都认为 BH 值随预应变量增加而增加是因为 Cottrell 气团数目增多, 但是对于 BH 值随预应变的进一步增加而降低的解释却不相同。因此, 不同预应变量

下的 Cottrell 气团密度是多少, Cottrell 气团数量和密度对 BH 值的影响如何? 弄清这些问题对于深入理解烘烤硬化机制、揭示应变时效的本质和获得高的 BH 值具有重要的理论与实际意义。实验针对超低碳烘烤硬化钢测试了不同预应变量下的烘烤硬化 (BH) 值, 通过内耗实验获得不同应变时效下的内耗谱线, 利用 X 射线衍射技术测定位错密度, 研究了 Cottrell 气团数量和密度对 ULC-BH 钢 BH 值的影响。

### 1 实验材料及方法

实验材料为退火态冷轧超低碳烘烤硬化钢, 在连续退火炉经 820 °C 20 s 退火, 钢板厚度 1 mm, 其化学成分如表 1 所示。

通讯作者: 李维娟, 博士, 教授, 辽宁科技大学材料与冶金学院, 鞍山 114051

E-mail: liweijuan826@163.com

表 1 实验 ULC-BH 钢的化学成分/%  
Table 1 Chemical composition of test ULC-BH steel /%

|       |       |      |       |       |       |       |
|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| C     | Si    | Mn   | P     | S     | Al    | Ti    |
| 0.002 | 0.008 | 0.60 | 0.043 | 0.009 | 0.031 | 0.017 |

用线切割机对实验钢板进行切割加工,将钢板沿着轧制方向加工成标距为 20 mm 的标准单向拉伸试样,在 TUM5305 拉伸机上进行预应变加载和屈服强度的测定,拉伸速度为 5 mm/min,预应变变量分别为 2%、4%、6%、8%、10%。烘烤处理在 101-1 型烘烤箱内进行,烘烤工艺为 170 °C 20 min,烘烤硬化 (BH) 值根据 GB/T24174-2009 年规定进行测试,即试样烘烤后的屈服强度与烘烤前达到规定预应变时所对应的屈服强度之差。内耗实验采用多功能内耗仪以自由衰减的方式完成,试样尺寸 (mm) 为 50 × 2 × 1。利用 X 射线衍射仪采集相关衍射峰数据,根据实测线形进行数据处理测定位错密度,衍射仪为 CoK<sub>α</sub> 辐射,加速电压为 35 kV,灯丝电流为 40 mA。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 不同预应变变量对 BH 值的影响

对试样进行不同预应变变量条件下的单向拉伸实验,预应变时所对应的原屈服强度  $\sigma_{ys}$  和经 170 °C 20 min 烘烤硬化处理后得到的屈服强度  $\sigma_{cl}$  如表 2 所示,测得的 BH 值结果如图 1 所示。随着预应变量的增加,BH 值也呈增大的趋势。由于试样的 BH 值曲线是单调上升的,所以选取了 2%、6% 和 10% 三种预应变拉伸条件下的试样进行内耗的研究和位错密度的测定,用来分析预应变量的变化对超低碳烘烤硬化钢烘烤硬化值的影响。

### 2.2 不同预应变变量下的内耗-温度谱线

内耗通常包含两部分,真实内耗和背景内耗,如

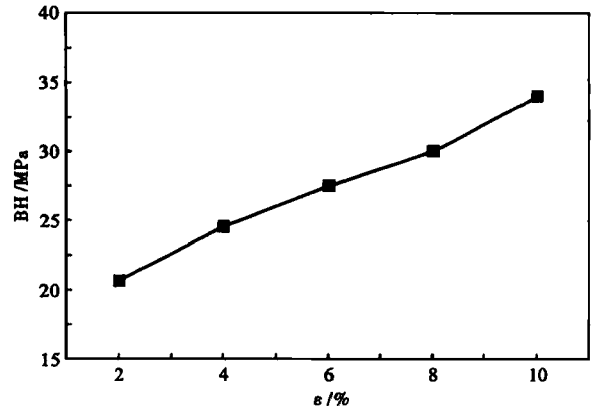


图 1 预应变  $\epsilon$  对 ULC-BH 钢烘烤硬化值 BH 的影响  
Fig. 1 Effect of prestrain  $\epsilon$  on bake hardening value BH of ULC-BH steel

表 2 预应变对 ULC-BH 钢预应变屈服强度  $\sigma_{ys}$  和烘烤后屈服强度  $\sigma_{cl}$  的影响  
Table 2 Effect of prestrain on yield strength  $\sigma_{ys}$  of ULC-BH steel with prestrain and yield strength  $\sigma_{cl}$  of steel after bake hardening

| $\epsilon$ / % | $\sigma_{ys}$ / MPa | $\sigma_{cl}$ / MPa |
|----------------|---------------------|---------------------|
| 2              | 249.27              | 269.92              |
| 4              | 268.38              | 292.94              |
| 6              | 287.54              | 314.98              |
| 8              | 302.07              | 332.10              |
| 10             | 310.57              | 344.51              |

式(1)所示<sup>[6]</sup>,其中  $Q_1^{-1}(T)$  表示真实内耗,  $Q_2^{-1}(T)$  表示背景内耗。

$$Q^{-1}(T) = Q_1^{-1}(T) + Q_2^{-1}(T) \quad (1)$$

总内耗  $Q^{-1}(T)$  由实验数据直接测得,如图 2(a) 所示,每条温度内耗曲线都出现两个内耗峰。扣除背景后,图 2(b) 为第 1 个峰的真实内耗的温度内耗曲线,原始试样的内耗值最大,经预应变后内耗值下降,且随着预应变变量增加内耗值降低,原始试样与

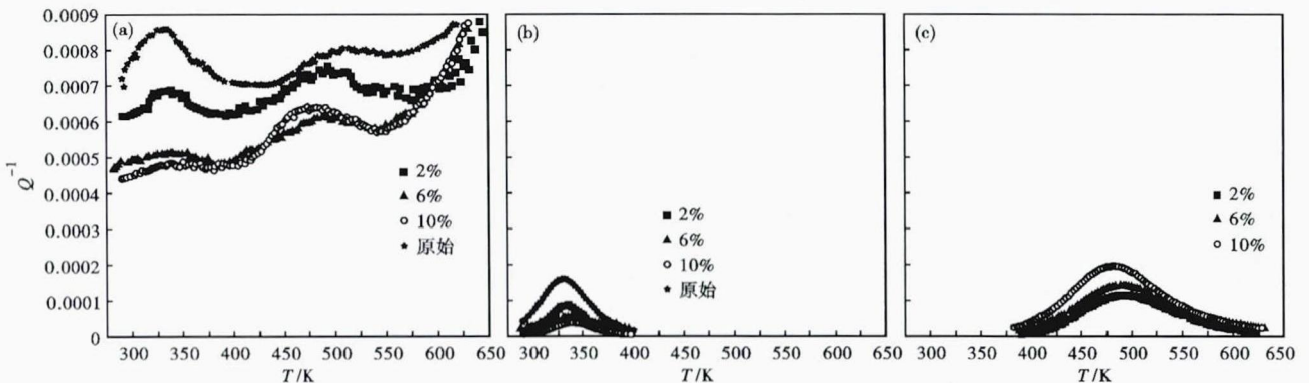


图 2 不同预应变变量下 ULC-BH 钢内耗与温度的关系曲线:(a) 实测总内耗;(b) Snoek 峰;(c) SKK 峰

Fig. 2 Relation curves between internal friction and temperature for ULC-BH steel with different prestrain: (a) Measured total internal friction; (b) Snoek peaks; (c) SKK peaks

经不同预应变后的内耗值之差  $\Delta Q^{-1}$ 、峰温和峰频如表 3 所示,激活能  $H$  可由经验公式(2)<sup>[7]</sup>求得。

$$H = RT_m \ln(K_B T_m / hf_m) + T_m \Delta S \quad (2)$$

式中: $T_m, f_m$ - 内耗峰的峰温和峰频; $R$ - 气体常数; $K_B$ - 玻尔兹曼常数; $h$ - 普朗克常数; $\Delta S$ - 熵变,其数值为  $1.1 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ 。由此求得不同处理条件下激活能  $H_{\text{Snoek}}$  的大小如表 3。根据各个峰温和求出的激活能判断内耗峰的类型,都在 Snoek 峰范围内<sup>[8]</sup>,因此判定第 1 个内耗峰均为 Snoek 峰。图 2(c) 为第 2 个峰的真实内耗,峰高变化与第 1 个峰相反,随预应变量增大峰高依次升高。峰温和计算出的激活能  $H_{\text{SKK}}$  如表 3 所示,根据文献[9]判定均为 SKK 峰。

### 2.3 位错密度测定

利用 X 射线衍射技术,研究不同预应变量下衍射谱线的变化规律。图 3(a, b, c) 为不同预应变量下 X 射线衍射谱线,根据 X 射线衍射的线形分析理论,线形积分宽度之间存在以下关系:

$$\delta_{\text{hkim}}^2 = \delta_{\text{hkl}}^2 + \delta_{\text{hklo}}^2 \quad (3)$$

式中: $\delta_{\text{hkl}}$ -  $\{hkl\}$  衍射峰物理线形宽度; $\delta_{\text{hkim}}, \delta_{\text{hklo}}$ - 变形试样和标准试样(无形变)的线形宽度。晶粒尺寸线形宽度<sup>[10]</sup>和显微应变线形宽度<sup>[11]</sup>可分别表示为:

表 3 预应变量对 ULC-BH 钢的内耗值  $\Delta Q^{-1}$ 、峰值温度  $T_{\text{Snoek}}$  和  $T_{\text{SKK}}$ 、峰值频率  $f_m$  和激活能  $H_{\text{Snoek}}, H_{\text{SKK}}$  和  $H_b$  的影响

Table 3 Effect of prestrain on internal friction  $\Delta Q^{-1}$ , peak temperature  $T_{\text{Snoek}}$  and  $T_{\text{SKK}}$ , peak frequency  $f_m$  and activation energy  $H_{\text{Snoek}}, H_{\text{SKK}}$  and  $H_b$  of ULC-BH steel

| $\varepsilon/\%$ | $\Delta Q^{-1}/10^{-4}$ | $f_m/\text{Hz}$ | $T_{\text{Snoek}}/\text{K}$ | $H_{\text{Snoek}}/\text{eV}$ | $T_{\text{SKK}}/\text{K}$ | $H_{\text{SKK}}/\text{K}$ | $H_b/\text{eV}$ |
|------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|
| 2                | 0.74                    | 2.34            | 335                         | 0.87                         | 495                       | 1.30                      | 0.43            |
| 6                | 1.10                    | 2.41            | 336                         | 0.87                         | 487                       | 1.27                      | 0.40            |
| 10               | 1.22                    | 2.53            | 338                         | 0.87                         | 482                       | 1.26                      | 0.39            |

$$\delta_{D, \text{hkl}} = \lambda / (D \cos \theta_{\text{hkl}}), \delta_{e, \text{hkl}} = 4e \tan \theta_{\text{hkl}} \quad (4)$$

式中: $D$ - 晶粒尺寸; $e$ - 平均有效微应变; $\theta_{\text{hkl}}$ - Bragg 角; $\lambda$ - 辐射波(0.178 897 nm)。

一般认为微应变和晶粒尺寸的细化对整体的贡献均和衍射峰的宽化呈线性关系,因此有: $\delta_{\text{hkl}} = \delta_{e, \text{hkl}} + \delta_{D, \text{hkl}}$ ,结合式(4)得到:

$$\delta_{\text{hkl}} \frac{\cos \theta_{\text{hkl}}}{\lambda} = \frac{1}{D} + 4e \frac{\sin \theta_{\text{hkl}}}{\lambda} \quad (5)$$

有研究表明,当晶粒尺寸小于 100 nm 时,由晶粒尺寸造成的衍射峰宽化才较为明显<sup>[12]</sup>。在实验中试样晶粒的尺寸均在微米范围内,即  $1/D$  相对较小,在此可忽略,上式写成:

$$\delta_{\text{hkl}} \frac{\cos \theta_{\text{hkl}}}{\lambda} \approx 4e \frac{\sin \theta_{\text{hkl}}}{\lambda} \quad (6)$$

经做不同衍射峰的  $\delta_{\text{hkl}} \cos \theta_{\text{hkl}} / \lambda$  和  $4e \sin \theta_{\text{hkl}} / \lambda$ , 见图 3(d), 线性拟合得出斜率,该斜率即为平均有效微应变  $e$ , 可以看出,随预应变量增加,铁素体内部造成衍射峰宽化的有效微应变逐渐增高。Williamson 和 Smallman<sup>[13]</sup> 指出在只考虑材料内部位错密度变化造成晶格畸变的情况下,位错密度  $\rho$  和微应变  $e$  存在以下关系:

$$\rho = 14.4 \frac{e^2}{b^2} \quad (7)$$

式中: $b$ - 铁素体柏氏矢量(0.248 nm); $e$ - 分别为  $1.3 \times 10^{-3}, 1.9 \times 10^{-3}$  和  $5.4 \times 10^{-3}$ 。利用公式(7)计算出经 2%、6% 和 10% 预应变试样的位错密度分别为  $3.9 \times 10^{10}/\text{cm}^2, 8.4 \times 10^{10}/\text{cm}^2$  和  $6.8 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 。

### 2.4 讨论

#### 2.4.1 Cottrell 气团数据

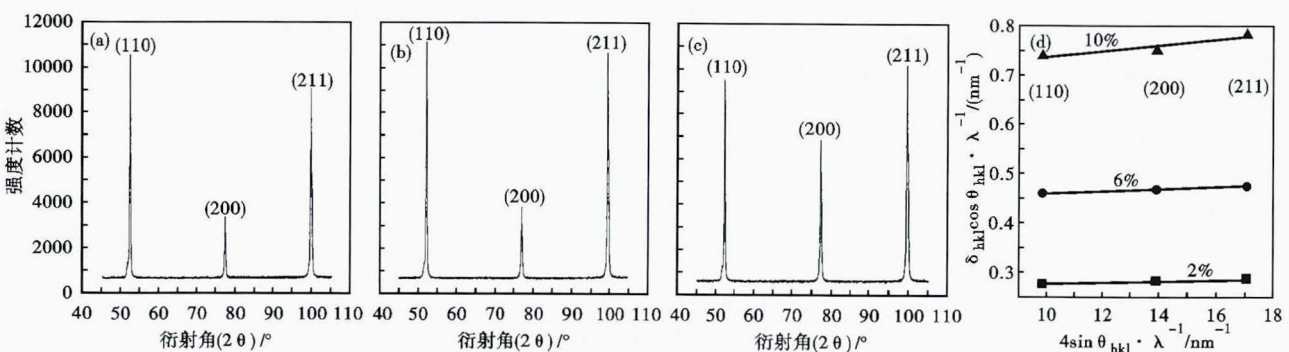


图 3 ULC-BH 钢不同预应变量下 X 射线衍射谱线和数据:(a)2%;(b)6%;(c)10%;(d)  $\delta_{\text{hkl}} \cos \theta_{\text{hkl}} / \lambda$  和  $4e \sin \theta_{\text{hkl}} / \lambda$  的关系

Fig. 3 X-ray diffraction pattern and data for ULC-BH steel with different prestrain: (a) 2%; (b) 6%; (c) 10%; (d) relation between  $\delta_{\text{hkl}} \cos \theta_{\text{hkl}} / \lambda$  and  $4e \sin \theta_{\text{hkl}} / \lambda$

一方面,由于  $C_0 = KQ_m^{-1}$ <sup>[14]</sup>,晶格间隙中固溶碳原子的浓度与其峰高成正比,如图 3(b)所示,原始试样 Snoek 峰值最高,表明其固溶碳原子浓度最大,经应变时效处理后随预应变变量增大峰高降低,即固溶碳原子的浓度随预应变变量增大而降低,而图 3(c)所示 SKK 峰与 Snoek 峰相反,峰值逐渐升高,SKK 峰反映的是位错与周围碳原子的相互作用,其峰值越高表明相互作用越强烈,由此推断随着预应变变量增大许多原来在  $\alpha$ -Fe 晶格间隙位置的碳原子逐渐离开原始位置向位错附近聚集,即位错上的碳原子浓度升高。另一方面,被位错拖拽的间隙原子激活能  $H_{SKK}$  等于在位错芯附近间隙原子的迁移能  $H$ ,  $H = H_d + H_b$  ( $H_d$  为间隙原子的体扩散激活能,  $H_b$  为位错与间隙原子的结合能),由此可求出位错与间隙原子的结合能  $H_b$  如表 3,预应变变量越大,结合能  $H_b$  越小,说明聚集在位错附近的碳原子浓度越高。这两方面都表明了随着预应变变量增大,基体内的畸变区域加大,致使烘烤时固溶碳原子的扩散路程缩短且扩散速度相对加快,导致位错处碳原子聚集的数量增多,受碳原子钉扎的位错数量增加,形成的 Cottrell 气团数量增多, BH 值增大。

#### 2.4.2 Cottrell 气团密度

在烘烤过程中固溶碳原子会向晶界和位错处扩散,而 Zhao 等<sup>[15]</sup>认为当实验钢晶粒尺寸大于 16

$\mu\text{m}$  时,可以忽略碳原子扩散到晶界的影响,而所用实验钢的晶粒尺寸约为 60  $\mu\text{m}$ ,所以固溶碳原子主要扩散到位错位置,可以认为位错上的碳浓度为原始试样固溶碳浓度与不同预应变后试样固溶碳浓度之差,即  $K\Delta Q^{-1}$ ,则 2%、6% 和 10% 试样位错附近的碳浓度分别为  $0.74 \text{ K} \times 10^{-4}$ 、 $1.10 \text{ K} \times 10^{-4}$  和  $1.22 \text{ K} \times 10^{-4}$ 。Cottrell 气团密度正比于位错上的碳原子浓度  $C_d$  与位错密度  $\rho$  的比值,则 2%、6% 和 10% 试样形成的 Cottrell 气团密度分别正比于  $1.9 \text{ K} \times 10^{-15}$ 、 $1.3 \text{ K} \times 10^{-15}$  和  $1.8 \text{ K} \times 10^{-16}$ ,随预应变变量增大, Cottrell 气团密度降低,而 BH 值却升高。

综上所述,在 2% ~ 10% 的预应变范围内, BH 值的大小随 Cottrell 气团数量增多而增大,与 Cottrell 气团密度无关。

### 3 结论

(1) 在 2% ~ 10% 的预应变内,经 170  $^{\circ}\text{C}$  20 min 烘烤硬化处理后, BH 值随着预应变量的增加而增大。

(2) 随预应变变量增加, Snoek 峰逐渐降低,而 SKK 峰逐渐升高。

(3) 经 2%、6% 和 10% 预应变,位错密度增大,分别为  $3.9 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 、 $8.4 \times 10^{10}/\text{cm}^2$  和  $6.8 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ ,相应的 Cottrell 气团密度逐渐减小。

国家自然科学基金资助(51274121)

### 参考文献

- [1] De A K, De Blauwe K, Vandeputte S, et al. Effect of Dislocation Density on the Low Temperature Aging Behavior of an Ultra Low Carbon Bake Hardening Steel [J]. *Alloys and Compounds*, 2000, 310:405-410.
- [2] De A K, Vandeputte S, De Cooman B C. Static Strain Aging Behavior of Ultra Low Carbon Bake Hardening Steel [J]. *Scripta Materialia*, 1999, 418:831-837.
- [3] 焦铁民,傅玉生,杨宝森,等. 国产烘烤硬化钢板 BH 值的检测与探讨 [J]. *天津汽车*, 1994, 4:36-40.
- [4] 李东升,李雪峰,周贤宾. 汽车板材烘烤硬化特性的研究 [J]. *金属成形工艺*, 2001, 19(2):14-17.
- [5] 关小军,王先进,刘月乔. 预应变和烘烤条件对 ELC2BH 钢板性能的影响 [J]. *钢铁*, 1994, 29(7):41-44.
- [6] Gao Yongjun, Shi Wen, Chen Chao. Bake-hardening Properties and Internal Friction of TRIP Steel [J]. *Shanghai Metals*, 2010, 32(2):50-52.
- [7] Wert C, Marx J. A New Method for Determining the Heat of Activation for Relaxation Processes [J]. *Acta. Metall*, 1953, 1(2):113-115.
- [8] Weller M. The Snoek Relaxation in BCC Metals-from Steel Wire to Meteorites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 442(1):21-30.
- [9] Bagramov R, Mari D, Benoit W. Internal Friction in a Martensitic High-carbon Steel [J]. *Philosophical Magazine A*, 2001, 81(12):2797-2808.
- [10] Chen M, Pei Z L, Sun C, et al. Formation of Al-doped ZnO Films by DC Magnetron Reactive Sputtering [J]. *Materials Letters*, 2001, 48:194-198.
- [11] Mote VD, Purushotham Y, Dole BN. Williamson-Hall Analysis in Estimation of Lattice Strain in Nanometer-sized ZnO Particles [J]. *Theoretical and Applied Physics*, 2012, 6:1-8.
- [12] Krikel C E, Birringer R. Estimating Grain-size Distributions in Nanocrystalline Materials from X-ray Diffraction Profile Analysis [J]. *Philosophical Magazine A*, 1998, 77(3):621-640.
- [13] Williamson G K, Smallman R E. III. Dislocation Densities in Some Annealed and Cold-worked Metals from Measurements on the X-ray Debye-scherrer Spectrum [J]. *Philosophical Magazine A*, 1956, 1(1):34-46.
- [14] Szkopok Z C, Eliaz W J. Snoek Peaks and Their Stability in Annealed and Deformed Tantalum [J]. *Less-Common Metals*, 1966, 11(4):273-285.
- [15] Zhao J Z, De A K, De Cooman B C. Formation of the Cottrell Atmosphere during Strain Aging of Bake-hardenable Steels [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, 32(1):417-423.

杨 晰(1987-),女,硕士研究生,2011年辽宁科技大学(本科)毕业,烘烤硬化物研究。E-mail: yangxi4@126.com

收稿日期:2013-08-15