

退火温度对含磷高强 IF 钢 FeTiP 析出行为的影响

张洁岑¹, 邱洪双¹, 蒋光炜^{1,2}, 曹 宇¹

(1. 东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;

2. 本溪钢铁(集团)有限责任公司 冷轧薄板厂, 辽宁 本溪 117021)

摘 要: 通过模拟罩式退火过程,研究了含磷高强 IF 钢中 FeTiP 粒子在退火过程中的析出行为,利用透射电镜选区衍射并结合能谱分析,确定了 FeTiP 的晶体结构.结果表明:650 ℃退火试样中只含有少量 FeTiP,随着退火温度的升高,FeTiP 数量明显增加,其大量分布于晶内及晶界处,且晶界处析出物尺寸明显大于晶内析出物.当退火温度升高到 800 ℃时,FeTiP 完全溶解,因此在整个基体无法检测到 FeTiP. FeTiP 的溶解消除了其对再结晶的阻碍作用,最终获得高强度{111}取向再结晶组织,从而提高高强 IF 钢成形的性能. FeTiP 具有斜方晶体结构,且析出物中 Nb 元素的存在(含 Nb 原子可表达为 Fe(Ti,Nb)P)不会引起晶体结构的改变.

关 键 词: 高强 IF 钢;退火温度;FeTiP;晶体结构;织构

中图分类号: TP 274

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2014)10-1404-04

Effect of Annealing Temperature on FeTiP-Type Precipitate in P-Added IF High Strength Steel

ZHANG Jie-cen¹, DI Hong-shuang¹, JIANG Guang-wei^{1,2}, CAO Yu¹

(1. State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Cold Rolling Mill, Benxi Iron & Steel Co., Ltd., Benxi 117021, China. Corresponding author: DI Hong-shuang, E-mail: dhshuang@mail.neu.edu.cn)

Abstract: A systematic and detailed characterization of FeTiP-type precipitate, as a function of annealing temperature, was studied for a batch-annealed P-added interstitial free high strength steel (IFHS). The results showed that a small number of FeTiP is observed at 650 ℃ and it increases dramatically with the increase of annealing temperature. FeTiP distributes within grains and at grain boundaries, but the size of intragranular FeTiP is found to be significantly smaller than that at grain boundary. FeTiP is totally dissolved and can not be detected at 800 ℃. The absence of FeTiP eliminates its inhibition effect on recrystallization and a high intensity {111} recrystallization texture is obtained, which improves the formability of IFHS. FeTiP is orthorhombic structure, and the enrichment of Nb in FeTiP precipitates does not alter the crystal structure of FeTiP.

Key words: interstitial free high strength steel; annealing temperature; FeTiP; crystal structure; texture

IF(interstitial free)钢又称无间隙原子钢,是当今第三代深冲钢,已经被广泛应用于汽车工业,IF 钢的典型性能是无时效和良好的深冲性能,其成分与生产工艺特点是超低碳、氮和大的冷轧压下率等.为了实现汽车的减重和提高安全性能,开发了抗拉强度大于 350MPa 的高强 IF 钢(interstitial free high strength,IFHS).高强 IF 钢在

普通 IF 钢成分基础上添加了 P,Si 和 Mn 等固溶强化元素.其中,P 的固溶强化作用最强,对深冲性能的损害最小.有研究表明^[1],P 元素在钢中以两种形式存在:置换固溶的 P 原子和形成 FeTiP 化合物.置换固溶的 P 原子使 Fe 基体晶格发生畸变,并阻碍位错运动,这是钢板强度提高的主要因素.退火时 FeTiP 粒子对有利织构的发展起到抑

制作用,同时消耗钢中用于消除间隙碳、氮原子的 Ti 原子,降低高强 IF 钢深冲性能。

目前,普遍认为 FeTiP 会在罩式退火过程中析出,而连续退火过程中则不会析出. Ghosh 等^[2]认为 FeTiP 不是具有严格化学计数的化合物,它们在连续退火试样中发现 Ti - P 粒子,并认为 Fe, Ti 会在极短时间内形成团簇,而 P 原子扩散速度慢需要更长的时间以形成 FeTiP,因此在温度高、时间短的连续退火过程中不能形成 FeTiP 粒子,罩式退火后能形成原子比接近 1:1:1 的粒子. 文献[3]发现,钢中含 Nb 原子可能形成 Fe (Ti + Nb)P 粒子. Ramos 等^[4]在高 P, Nb 固定超低碳钢中发现了 FeNbP.

研究表明提高罩式退火温度可以抑制 FeTiP 析出,但是其析出温度范围以及分布形式仍存在争议,同时,对于 FeTiP 晶体结构也没有统一结论. 文献[3]称 FeTiP 与 Florenskyite 陨石^[5]成分、结构类似,都为正交晶体结构. 文献[6]称 FeTiP 为六方结构, FeTiP 与 Fe₂P 结构类似 ($a = 0.587\text{ nm}$, $c = 0.346\text{ nm}$), Ti 原子仅仅是代替了 Fe₂P 中一半的 Fe 原子.

因此,本文主要针对以上两个问题,通过轧后退火实验,并利用透射电镜形貌分析、选区衍射等方法,详细研究了退火温度对 FeTiP 析出及 FeTiP 晶体结构的影响.

1 实验材料和实验方法

实验用含磷高强 IF 钢的化学成分 (质量分数, %) 为: C 0.001 9, Si 0.01, P 0.065, Mn 0.34, S 0.007, Nb 0.004, Ti 0.038, Al 0.033, N 0.002 6, Fe 余量. 实验钢在 1 200 ℃保温 2 h, 然后空冷至开轧温度 750 ℃, 利用实验室 ϕ 450 mm 双辊热轧轧机将原始厚度为 35 mm 坯料轧制到 3 mm, 压下分配为 35 - 25 - 18 - 13 - 9 - 7 - 5 - 3 mm, 终轧温度控制在 600 ℃, 空冷至室温. 将轧后钢板在电阻炉中加热到不同温度 (650, 700, 750, 800 ℃) 保温 3 h, 随炉冷却, 模拟罩式退火过程.

轧制和退火后的钢板经线切割、机械研磨及电解双喷减薄制得透射试样, 电解液为 10% (体积比) 高氯酸酒精溶液, 减薄后的试样在 FEI Tecnai G2 F20 透射电镜下进行析出物的形貌观测, 并利用选区电子衍射及能谱分析确定析出物晶体结构. EBSD 试样通过电解抛光制得, 抛光面为垂直于轧面的截面, 电解抛光液由乙醇、水、高

氯酸以体积比为 13:1:2 组成, 抛光时间为 30 s, 抛光电压为 25 V, 抛光温度为室温. 利用带有 EBSD 附件的 FEI Quanta 600 扫描电子显微镜对抛光试样进行织构分析, 操作电压为 30 kV.

2 结果与讨论

2.1 退火温度对 FeTiP 影响

FeTiP 在透射电镜下形貌如图 1 所示. 试样经 650 ℃退火处理, 在晶粒内部检测到了少量 FeTiP (圆圈标记), 如图 1a 所示, 由此断定 FeTiP 的析出温度大约在 650 ℃. 试样经 700 ℃退火处理, FeTiP 在晶内分布如图 1b 所示, 图中黑色颗粒基本为 FeTiP, 由此可知 FeTiP 的数量有了明显增加. 晶粒内部 FeTiP 尺寸细小, 大约在 10 ~ 60 nm. 750 ℃退火试样 FeTiP 的析出特征与 700 ℃退火试样类似, 如图 1c 所示. 800 ℃退火试样中没有检测到 FeTiP. 700 和 750 ℃退火, 除晶粒内部分布 FeTiP 外, 在晶界处也大量分布, 如图 2 所示, 其尺寸在 200 ~ 300 nm. 在对大量 FeTiP 粒子的能谱分析过程中发现, 部分析出物中还含有少量的 Nb 元素.

从实验结果可知, FeTiP 从 650 ℃开始析出, 随着退火温度的升高, FeTiP 的数量逐渐增加, 当温度增加到一定范围 FeTiP 开始溶解, 800 ℃时完全溶解, 因此确定 FeTiP 的溶解温度在 750 ~ 800 ℃之间. 另外, 晶内分布 FeTiP 尺寸较小, 普遍为 10 ~ 60 nm, 晶界分布 FeTiP 尺寸可达到 200 ~ 300 nm.

2.2 FeTiP 晶体结构的确定

为确定该析出物的结构和种类, 利用透射电镜选区衍射对析出物进行分析, 如图 3、图 4 所示. 从图 3b 和 4b 可知, FeTiP 中含有少量的 Nb 元素, 表达为 Fe (Ti, Nb) P. 从图 3c 可知, 该析出物的选区衍射得到了 3 套衍射花样, 这是因为进行选区衍射的析出物并不是单独的一个颗粒, 而是多个同样的析出物聚集在一起, 如图 3a 所示. 图 3d 为这三套衍射花样的标定, 一套用实心球表示, 晶带轴为 $[1\ 2\ 2]$, 一套用空心球表示, 晶带轴为 $[6\ 2\ 7]$, 其余一套用虚线表示, 晶带轴为 $[\bar{5}43]$, 三套衍射花样都表示的是斜方晶体结构. 图 4a 所示析出物通过选区衍射得到了一套衍射花样, 如图 4c 所示, 标定后的结果如图 4d 所示, 同样也为斜方晶体. 因此, 确定 FeTiP 为斜方晶体结构.

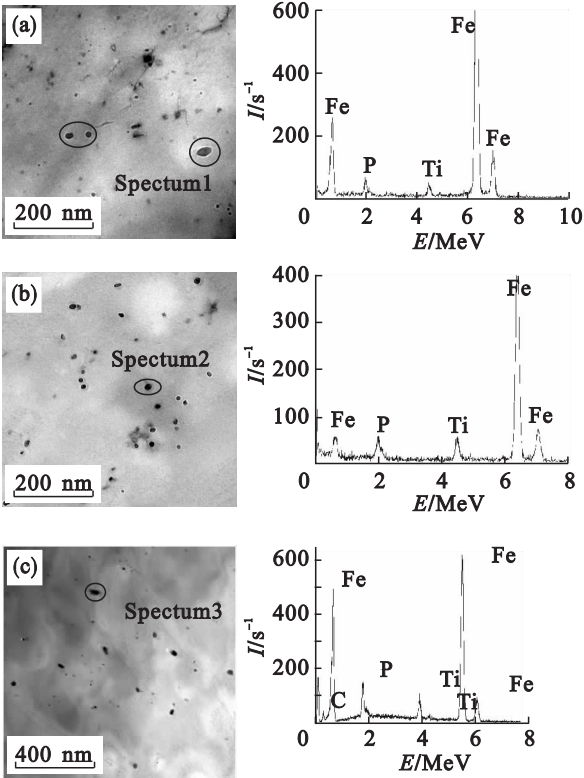


图 1 晶内 FeTiP 透射形貌及能谱图
Fig. 1 TEM micrographs and EDX spectrums of FeTiP within grains
(a)—650 °C; (b)—700 °C; (c)—750 °C.

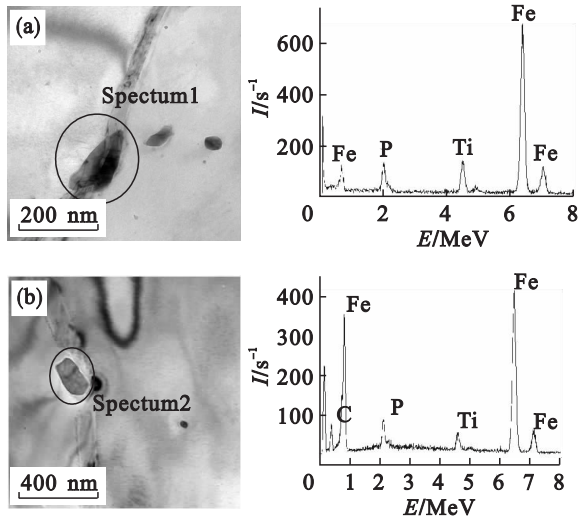


图 2 FeTiP 在晶界分布形貌及能谱图
Fig. 2 TEM micrographs and EDX spectrums of FeTiP precipitates at grain boundary
(a)—700 °C; (b)—750 °C.

2.3 FeTiP 对组织性能影响

FeTiP 的析出会对高强 IF 钢的成形性能产生不好的影响,主要体现在三个方面^[7-8]:阻碍 {111} 取向再结晶晶粒的长大,减少 {111} 织构组分;消耗固溶 P 元素,降低强度;消耗 Ti 元素,增加间隙 C, N 原子,损害材料的成形性. 由实验

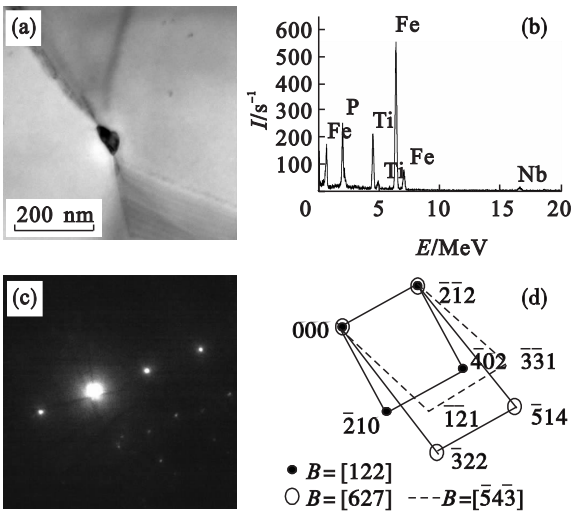


图 3 FeTiP 选区衍射分析
Fig. 3 Selected area diffraction analysis of FeTiP
(a)—FeTiP 形貌; (b)—FeTiP 能谱图;
(c)—FeTiP 衍射花样; (d)—射花样标定.

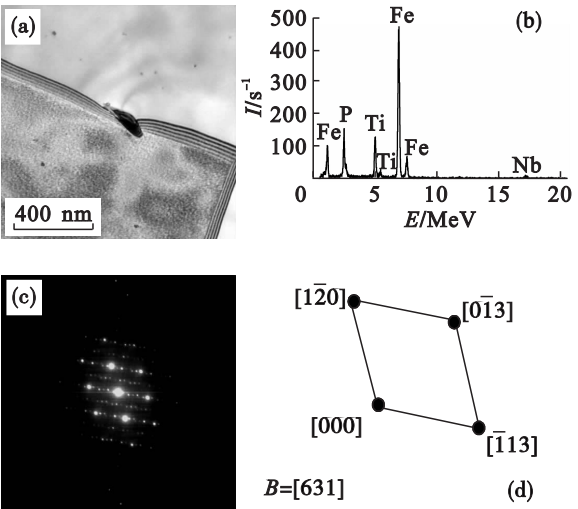


图 4 FeTiP 选区衍射分析
Fig. 4 Selected area diffraction analysis of FeTiP
(a)—FeTiP 形貌; (b)—FeTiP 能谱图;
(c)—FeTiP 衍射花样; (d)—衍射花样标定.

结果可知,800 °C 退火 FeTiP 能完全溶解,从而消除 FeTiP 对材料性能带来的不利影响. 图 5 为 750 和 800 °C 退火试样 {111} 取向晶粒分布图,彩色晶粒表示 {111} 晶粒,计算结果显示其占有晶粒比例分别为 57.7% 和 63.9%. 从图中还可以看出 750 °C 退火试样中含有未完全长大晶粒,而 800 °C 退火试样基本为等轴晶. 图 6 为退火试样 $\Phi_2 = 45^\circ$ ODF 截面图. 从图中可以看出,750 和 800 °C 退火试样都形成了完整的 {111} 织构,但是 800 °C 退火试样的 {111} 织构明显具有更高强度. 衡量成形性能重要指标的塑性应变比 r 值与钢板织构有着密切关系^[9-10],由单晶拉伸实验可知,

体心立方金属在 $\langle 111 \rangle$ 晶向的拉伸强度最高,即晶粒 $\langle 111 \rangle$ 方向变形抗力最大, $\{111\}$ 织构的 $\langle 111 \rangle$ 方向垂直于板面,所以这种织构造成钢板冲压时厚向不易变形,使得 r 值较大. $\{111\}$ 织构组分越多,强度越高,塑性应变比 r 值越高. 因此, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火处理能得到更好的退火组织,从而提高 IF 钢的深冲性能.

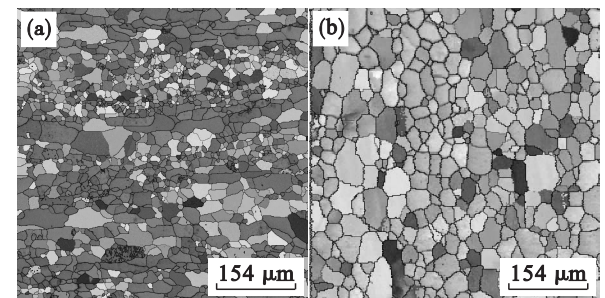


图 5 $\{111\}$ 取向晶粒分布图
Fig. 5 Distribution of grains with $\{111\}$ orientation
(a)— $750\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b)— $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

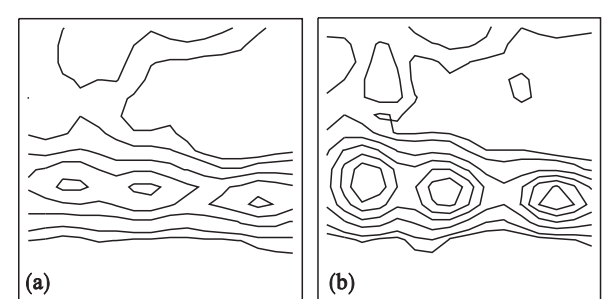


图 6 $\Phi_2 = 45^{\circ}$ 时试样的 ODF 截面图
Fig. 6 ODF sections of samples under $\Phi_2 = 45^{\circ}$
(a)— $750\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b)— $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3 结 论

1) FeTiP 的析出温度在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,随着退火温度从 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, FeTiP 的数量逐渐增多. FeTiP 的尺寸与分布位置有很大关系,晶内析出物尺寸明显小于晶界析出物. FeTiP 析出物中含有少量 Nb 元素,表示为 $\text{Fe}(\text{Ti}, \text{Nb})\text{P}$,二者都具有斜方晶体结构.

2) FeTiP 阻碍再结晶过程的发生,抑制 $\{111\}$ 织构的形成. 提高再结晶温度至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,

FeTiP 完全溶解,能有效促进 $\{111\}$ 织构生成,提高高强 IF 钢成形性.

参考文献：

[1] 郭卫民. 铁素体区轧制含磷高强 IF 钢组织与深冲性能的研究[D]. 山东: 山东大学, 2011.
(Guo Wei-min. Study on microstructures and deep-drawabilities of ferritic rolled P-added high strength IF steel sheets[D]. Shandong: Shandong University, 2011.)

[2] Ghosh P, Ray R K, Ghosh C, *et al.* Comparative study of precipitation behavior and texture formation in continuously annealed Ti and Ti + Nb added interstitial-free high-strength steels[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 58(11): 939–942.

[3] Ghosh P, Ray R K, Bhattacharjee D. Determination of the crystal structure of FeTiP-type precipitates in a few interstitial-free high-strength steels[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(3): 241–244.

[4] Ramos A S, Sandim H R Z, Hashimoto T M. FeNbP in ultra-low carbon Nb-added steel containing high P[J]. *Materials Characterization*, 2000, 45(3): 171–174.

[5] Ivanov A V, Zolensky M E, Saito A, *et al.* Florenskyite, FeTiP, a new phosphide from the Kaidun meteorite[J]. *American Mineralogist*, 2000, 85(7/8): 1082–1086.

[6] Shi J, Wang X. Comparison of precipitate behaviors in ultra-low carbon, titanium-stabilized interstitial free steel sheets under different annealing processes[J]. *Journal of Materials Engineering and Perform*, 1999, 8(6): 641–648.

[7] Banerjee K, Verma A K, Venugopalan T. Improvement of drawability of titanium-stabilized interstitial-free steel by optimization of process parameters and texture[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 2008, 39(6): 1410–1425.

[8] Ghosh P, Ghosh C, Ray R K. Thermodynamics of precipitation and textural development in batch-annealed interstitial-free high-strength steels[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(11): 3842–3850.

[9] 王昭东, 郭艳辉, 赵忠, 等. 深应用铁素体区热轧工艺开发超低碳热轧深冲板[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2005, 26(8): 747–750.
(Wang Zhao-dong, Guo Yan-hui, Zhao Zhong, *et al.* Developing an ultra-low carbon deep-drawing sheet steel by ferrite hot rolling process[J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2005, 26(8): 747–750.)

[10] Hutchinson W B. Development and control of annealing textures in low carbon steels[J]. *International Metals Review*, 1981, 29(1): 25–42.