



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111148853 B

(45) 授权公告日 2022.04.15

(21) 申请号 201780095388.X	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2017.09.28	G22C 38/00 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	G21D 6/00 (2006.01)
申请公布号 CN 111148853 A	G21D 8/00 (2006.01)
(43) 申请公布日 2020.05.12	G21D 8/02 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日	G21D 8/04 (2006.01)
2020.03.27	G22C 38/02 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据	G22C 38/04 (2006.01)
PCT/EP2017/074642 2017.09.28	G22C 38/06 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据	G22C 38/12 (2006.01)
W02019/063081 DE 2019.04.04	G22C 38/14 (2006.01)
(73) 专利权人 蒂森克虏伯钢铁欧洲股份公司	G22C 38/18 (2006.01)
地址 德国杜伊斯堡	G21D 9/46 (2006.01)
专利权人 蒂森克虏伯股份公司	G23C 2/00 (2006.01)
(72) 发明人 理查德·格奥尔格·蒂森	G23C 2/04 (2006.01)
曼努埃拉·伊尼希 贝恩德·林克	G23C 2/06 (2006.01)
简-亨德里克·鲁道夫	G23C 2/34 (2006.01)
赖纳·费克特-海嫩	G23C 2/40 (2006.01)
(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理	G21D 9/48 (2006.01)
有限公司 11112	(56) 对比文件
代理人 张凯 张杰	CN 103597100 A, 2014.02.19
	US 2002014291 A1, 2002.02.07
	WO 2016177763 A1, 2016.11.10
	审查员 郭婷
	权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称 扁钢产品及其制造方法 贝氏体,至少5体积%残余奥氏体,至少80面积%马氏体,其中至少75面积%为回火马氏体。

(57) 摘要

适合烘烤硬化处理的极高强度扁钢产品及其制造方法。扁钢产品由钢构成,钢由(重量%计)0.1-0.5%C,1.0-3.0%Mn,0.5-2.0%Si,0.01-1.5%Al,0.001-0.008%N,至高0.02%P,至高0.005%S及任选以下元素一种或多种,Cr:0.01-1.0%、Mo:0.01-0.2%、B:0.001-0.01%,及任选总计0.005-0.2%V、Ti和Nb,Ti份额不超过0.10%,余量铁和不可避免杂质组成,扁钢产品组织组成:不超15面积%铁素体,不超5面积%

CN 111148853 B

1. 适合烘烤硬化处理的、由钢构成的极高强度扁钢产品,所述钢除了铁和不可避免的杂质之外由以下组成(以重量%计):

C:0.1-0.5%,

Si:0.9-2.0%,

Mn:1.0-3.0%,

Al:0.02-1.5%,

N:0.001-0.008%,

P: \leq 0.02%,

S: \leq 0.005%,

以及任选地以下元素中的一种或多种,Cr:0.01-1.0%、Mo:0.01-0.2%、B:0.001-0.01%,

以及任选地总计0.005-0.2%的V、Ti和Nb,其中Ti份额不超过0.10%,

其中,所述扁钢产品具有由以下组成的组织:

不超过15面积%的铁素体,

不超过5面积%的贝氏体,

至少5体积%的残余奥氏体,和

至少80面积%的马氏体,其中至少75面积%为回火马氏体,

其中,相对于组织中的马氏体总份额,其对于马氏体的至少90%具有最高7.5 μ m的马氏体针长度和最高1000nm的马氏体针宽度。

2. 根据权利要求1所述的扁钢产品,其特征在于,碳含量为至少0.14重量%。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的扁钢产品,其特征在于,所述扁钢产品的钢的Al含量为至少0.2重量%。

4. 根据权利要求1所述的扁钢产品,其特征在于,其具有大于700MPa的延伸极限Rp0.2或者大于700MPa的屈服强度ReH、950-1500MPa的抗拉强度Rm、7-25%的伸长率A80和根据DIN EN 10325:2006在预变形2%并在170°C下退火20分钟后测定的BH2值,该BH2值为至少80MPa。

5. 根据权利要求1所述的扁钢产品,其特征在于,所述扁钢产品至少在一侧设有基于锌的腐蚀保护涂层。

6. 用于制造适用于烘烤硬化处理的极高强度扁钢产品的方法,包括下列工作步骤:

a) 提供一种热轧的、由钢组成的扁钢产品,所述钢除了铁和不可避免的杂质之外由以下组成(以重量%计):0.1-0.5%C、1.0-3.0%Mn、0.9-2.0%Si、0.02-1.5%Al、0.001-0.008%N、至高0.02%P、至高0.005%S以及任选地选自以下的一种或多种元素:0.01-1.0%Cr、0.01-0.2%Mo、0.001-0.01%B以及任选地总和0.005-0.2%的V、Ti和Nb,其中Ti含量不超过0.10%;

b) 对热轧的扁钢产品进行酸洗;

c) 在冷轧度至少为37%的情况下,对扁钢产品冷轧;

d) 将冷轧的扁钢产品加热至保持区温度THZ,所述保持区温度在钢的A3温度之上并且最高为950°C,其中以5-50K/s的加热速度ThetaH1加热到200-400°C的折点温度TW并且在折点温度TW之上以2-10K/s的加热速度ThetaH2进行加热;

- e) 将扁钢产品在所述保持区温度THZ下保持5-15s;
 - f) 任选地将扁钢产品在30-300秒内从保持区温度THZ冷却到至少620°C且最高720°C的中间温度TLK;
 - g) 以大于平均5K/s的冷却速率ThetaQ冷却所述扁钢产品至冷却终止温度TAB,该温度在马氏体起始温度TMS和比TMS低至多175°C的温度之间;
 - h) 将所述扁钢产品在冷却终止温度TAB下保持10-60秒;
 - i) 以1-80K/s的加热速率ThetaB1将扁钢产品加热至350-500 °C的处理温度TB,并将扁钢产品任选地等温保持在处理温度TB上,其中加热和任选的等温保持的时间总共为10-1000秒;
 - j) 以大于5K/s且小于500K/s的冷却速率ThetaB2将所述扁钢产品冷却至室温;
 - k) 任选地在熔池中对所述扁钢产品进行涂覆
 - k1) 在工作步骤j) 中冷却之前借助热浸涂覆
 - 或
 - k2) 在工作步骤j) 中冷却之后借助电解涂覆。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,工作步骤c) 中的冷轧度至少为42%。
8. 根据权利要求6或7所述的方法,其特征在于,所述扁钢产品在工作步骤k) 中通过基于锌的熔池。
9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,工作步骤k) 中的熔池组成由1-2重量%的Al、1-2重量%的Mg、余量的锌和不可避免的杂质组成。
10. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,在工作步骤k) 中的任选的涂覆处理在连续的进程中进行。
11. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,工作步骤j) 中的冷却速率ThetaB2大于20K/s。

扁钢产品及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种适合于烘烤硬化处理的极高强度扁钢产品以及一种用于制造这种扁钢产品的方法。

背景技术

[0002] 适合烘烤硬化(BH)处理的扁钢产品也称为烘烤硬化扁钢产品(BH扁钢产品),并且经常用在汽车制造的应用,例如车身部件。

[0003] 当在此提到扁钢产品时,理解为钢带、钢板或由其制造的坯料如板坯。

[0004] BH扁钢产品在BH处理之前具有比BH处理之后更低的强度水平。对于待变形的扁钢产品,对此利用这种情况,在BH处理之前并因此在较低的屈服强度和更好的成形能力下进行成形。通过BH处理实现强度水平的提高,其中材料经受热处理。BH处理典型地在120-250℃的温度范围内进行3-40分钟。通过BH处理,间隙溶解的元素的原子被激发扩散,其中它们可以积聚在位错上。由此,位错在其运动中受到阻碍,这导致屈服强度的提高。屈服强度上升的这种效应也称为烘烤硬化效应(BH效应),并且BH处理之前和之后的屈服强度的差异也称为烘烤硬化值(BH值)。BH值越大,则通过BH处理带来的屈服强度上升就越大。

[0005] 如果扁钢产品具有明显的屈服强度,那么在此概念“屈服强度”指的是称为上屈服强度 ReH 的特征值。在BH扁钢产品中,在BH处理之前通常不存在明显的屈服强度(Streckgrenze),而是仅存在拉伸极限(Dehngrenze)。如果在此提到屈服强度升高或BH值,则对于在BH处理之前不具有明显的屈服强度而是具有拉伸极限的扁钢产品,这应理解为BH处理之前的拉伸极限 $Rp0.2$ 与BH处理之后的屈服强度 ReH 之间的差。

[0006] 高BH值对由BH扁钢产品制成的构件的翘曲刚度具有积极的影响。因此,有可能的是,通过使用具有高BH值的扁钢产品减小构件厚度并同时获得构件的刚度。

[0007] BH效应迄今为止在软钢中被利用,所述软钢通常具有大部分铁素体的基体、仅较低的马氏体份额和低于700MPa的抗拉强度。

[0008] US 2013/0240094 A1公开了用于汽车应用的冷轧烘烤硬化板材。所述板材由钢构成,所述钢除了铁和不可避免的杂质外含有0.0010-0.0040质量%的C、0.005-0.05质量%的Si、0.1-0.8质量%的Mn、0.01-0.07质量%的P、0.001-0.01质量%的S、0.01-0.08质量%的Al、0.0010-0.0050质量%的N、0.002-0.02质量%的Nb和0.005-0.050质量%的Mo,其中Mn和P的份额的比 $[Mn\%]/[P\%]$ 的值应该在1.6-45之间,并且由 $\leq [C\%] - (12/93) \times [Nb\%]$ 所获得的固溶碳的量应该在0.0005和0.0025质量%之间。适合烘烤硬化的冷轧板材应当满足式 $X(222)/\{X(119)+X(200)\} \geq 3.0$ 。在此,X(222)、X(110)和X(200)是{222}面、{110}面和{200}面的X射线衍射的集成强度,这些面与从板材表面出发的板材厚度的1/4的面平行。所述板材应具有300至450MPa的良好的深冲能力和抗拉强度。

[0009] 对于车身部件,通常使用极高强度扁钢产品,以在良好的翘曲刚度下能够实现小的构件厚度。极高强度的钢的特征在于组织中高份额的马氏体。马氏体是富碳的组织成分,在热活化时碳可以从该组织成分中扩散出到其他组织成分中。组织中马氏体的份额越高,

通常BH效应就越明显。然而,高马氏体份额伴随着差的变形能力。

[0010] 从US 2017/009315 A1中已知高强度的热镀锌钢板。该板材应包含0.05-0.30质量%C、0.5-3.0质量%Si、0.2-3.0质量%Mn、至高0.10质量%P、至高0.010质量%S、至高0.010质量%N和0.001-0.10质量%Al、余量为铁和不可避免的杂质。组织应包含50-85面积%的马氏体、小于5面积%的铁素体和残余贝氏体,并且具有至少 $5.0 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$ 的位错密度以及至少0.08质量%的溶解的碳。该板材适用于烘烤硬化,并且具有1180MPa或更高的良好弯曲性质和抗拉强度。该板材借助于常规的连铸、热轧和冷轧产生。将经冷轧的板材加热到Ac3+50℃至930℃的退火温度,在此退火温度下保持30至1200s,然后以15℃/s或更高的平均速度冷却至450℃至550℃之间的冷却终止温度,然后在从达到冷却终止温度起的最高30s之内,在480至525℃下浸入熔池中10至60秒,然后以15℃/s或更高的平均冷却速度冷却至200℃。

发明内容

[0011] 在此背景下,本发明的目的在于,提供一种具有最优性质、尤其非常好的烘烤硬化性质以及在BH处理之前和之后都非常好的成形性质的极高强度的扁钢产品。

[0012] 此外,应提供一种用于制造这种扁钢产品的方法。

[0013] 关于所述扁钢产品,该目的通过至少具有权利要求1中给出的特征的产品来实现。

[0014] 关于所述方法,该目的通过在制造根据本发明的扁钢产品时至少完成权利要求10中给出的方法步骤来实现。

[0015] 根据本发明的扁钢产品由一种钢构成,该钢由以下组成(以重量%计):

[0016] 0.1-0.5%C,

[0017] 1.0-3.0%Mn,

[0018] 0.5-2.0%Si,

[0019] 0.01-1.5%Al,

[0020] 0.001-0.008%N,

[0021] 至高0.02%P,

[0022] 至高0.005%S

[0023] 以及任选的以下元素中的一种或多种,

[0024] 0.01-1.0%Cr,

[0025] 0.01-0.2%Mo,

[0026] 0.001-0.01%B

[0027] 以及任选地总计0.005-0.2%的V、Ti和Nb,其中Ti份额不超过0.10%,余量为铁和不可避免的杂质,并且其中扁钢产品具有由以下组成的组织,

[0028] 不超过15面积%的铁素体,

[0029] 不超过5面积%的贝氏体,

[0030] 至少5体积%的残余奥氏体,和

[0031] 至少80面积%的马氏体,其中

[0032] 至少75面积%为回火马氏体。

[0033] 如果在此提及铁素体,则相应的为多角形的铁素体。相对于组织中的马氏体的总

份额,其对于马氏体的至少90%具有最高7.5 μ m的马氏体针(Martensitlanzetta)长度和最高1000nm的马氏体针宽度。

[0034] 根据本发明的扁钢产品的特征在于,在BH处理之前具有高于700MPa的屈服强度Rp0.2或高于700MPa的屈服强度ReH、950-1500MPa的抗拉强度Rm以及7-25%的伸长率A80和高的烘烤硬化电位(BH电位)。如此表现BH电位,使得扁钢产品在BH处理后具有至少80MPa的屈服强度上升,并且具有至少为BH处理前的伸长率A80的一半的伸长率A80_BH。

[0035] 如果在此做出关于合金含量和组成的说明,则除非另有指明,否则这些说明涉及重量或质量。

[0036] 根据本发明的扁钢产品的钢的碳含量为0.1-0.5重量%。一方面,碳有助于奥氏体的形成和稳定。尤其是在奥氏体化之后进行的第一冷却期间和在随后的配分(partitionierend)退火期间,至少0.1重量%、优选至少0.12重量%的C含量有助于稳定奥氏体相,由此可能的是,在根据本发明的扁钢产品中保证至少5体积%的残余奥氏体含量。当C含量至少为0.14重量%时,可以特别可靠地进行残余奥氏体的稳定化。另一方面,C含量对马氏体的强度有强烈的影响。这适用于在第一淬火期间产生的马氏体的强度和配分退火之后开始的第二淬火期间形成的马氏体的强度。为了利用碳对马氏体强度的影响,C含量应至少为0.1重量%。此外,0.1重量%的最低含量是必需的,以在随后的BH处理中提供足够的C原子用于扩散到在材料中存在的位错,并因此确保明显的BH效应。当C含量为至少0.14重量%时,获得特别高的BH值。然而随着C含量的增加,马氏体起始温度Ms也被移至更低的温度。因此,0.5重量%之上的C含量可能导致在淬火时形成不足的马氏体。同样地,在较高的C含量下可加工性,尤其是可焊接性也受到损害,因此C含量应当最高为0.5重量%,优选最多0.4重量%。

[0037] 锰是对于钢的可淬火性以及对于避免在第一淬火期间形成珠光体组织成分的重要的合金元素。根据本发明的扁钢产品的钢的锰含量因此为至少1.0重量%,优选至少1.9重量%,以在第一淬火后为进一步的工艺步骤提供无珠光体的组织。然而随着Mn含量的增加,可焊接性恶化并且出现更强烈的偏析(Seigerung)的风险增大。所述偏析是在凝固过程中以宏观或微观离析(Entmischung)的形式而形成的组成的化学非均质性。为了降低偏析并确保良好的可焊接性,根据本发明的扁钢产品的钢的Mn含量限制在最高3.0重量%,优选最高2.7重量%。

[0038] 根据本发明扁钢产品的钢的Si含量限制在0.5-2.0重量%。Si作为合金元素支持抑制渗碳体形成。渗碳体为碳化铁。通过形成渗碳体,碳以碳化铁形式释放并且不再以原子形式用于在铁晶格中的溶解。然而,间隙溶于铁晶格中的原子碳一方面显著地有助于残余奥氏体的稳定化,另一方面有助于改进BH效应。残余奥氏体又有助于改进在BH处理之前和之后的可成形性,尤其是伸长。关于残余奥氏体的稳定化的类似效果也可以通过添加铝合金来实现。如果钢含有至少0.2重量%的Al,则为了获得根据本发明的扁钢产品,可以将最少必需的Si含量降低至0.5重量%。对于低于0.2重量%的Al含量,Si含量应优选为至少0.9重量%。然而,因为高的Si含量可对扁钢产品的表面品质引起负面的影响,所以钢应该含有不超过2.0重量%,优选不超过1.6重量%。

[0039] 铝以0.01-1.5重量%的含量存在于根据本发明扁钢产品的钢中。添加Al用于脱氧和晶粒细化。通过形成AlN簇和AlN析出进行晶粒细化,它们各自抑制奥氏体化退火(也简称

为奥氏体化)期间的晶粒生长。AlN簇在此通常理解为铝原子和氮原子的聚集(Ansammlung),但是与AlN析出不同,所述AlN簇没有相对于基质清晰的相界面。为了有效地抑制奥氏体晶粒生长,Al含量应为至少0.01重量%。因此,通过Al和N在晶格缺陷处的积聚以及其随后的簇形成或析出可设置特别细的奥氏体晶粒。较细的奥氏体晶粒尺寸导致在第一淬火期间形成具有较小的针长度的细的马氏体。在奥氏体化持续时间应缩短的情况下,至少0.02重量%的Al含量是特别有利的。此外,对于AlN簇和AlN析出的形成有利的是,在加热到奥氏体化温度(THZ)期间提供大量晶格缺陷。这些晶格缺陷可以在奥氏体化之前例如以位错的形式引入材料中。对于根据本发明的扁钢产品证实有利的是,通过具有至少37%的冷轧度的冷轧来引入晶格缺陷。铝以及硅也有助于抑制渗碳体的生成。然而,Al在抑制渗碳体形成方面不如Si有效。然而,由于Si不利地影响到扁钢产品的氧化皮和可涂覆性,并因此影响到扁钢产品的表面品质,在选择合金组成中,可以用Al取代Si。在此,对于根据本发明的钢组成,至少0.1重量%的Al含量被证明是特别有效的。在较低的Al含量下,Al对渗碳体抑制的影响不显著。此外,铝有助于提高马氏体中的碳活性。这适用于在奥氏体化之后进行的第一淬火之后形成的马氏体和配分退火之后进行的第二淬火之后形成的马氏体两者。在第一淬火之后形成的马氏体中,铝有助于加速在配分退火期间碳从马氏体到奥氏体的配分。由此,可缩短配分退火的持续时间。但是也改善了最终产物的耐老化性,因为通过提高的碳活性,各个碳原子在配分退火期间就已经可以扩散到位错上并且随后在室温下不再可用于老化。

[0040] 此外,碳活性的增加对BH效应显示出积极的作用。在BH处理中,通过高的碳活性,碳原子积聚到位错处的驱动力也增加,这导致BH值升高。为了提高马氏体中的碳活性,已证明至少0.02重量%的Al含量是特别有利的。因为铝提高了完全奥氏体化需要的退火温度,并且在铝含量高于1.5重量%时,完全奥氏体化只会难以实现,所以根据本发明的扁钢产品的钢的Al含量限制在最高1.5重量%。如果为了改善能量效率而设定低的奥氏体化温度,则已证实最高0.2重量%的Al含量是适宜的。

[0041] 在一个优选实施方案中,为了改善BH值,Si含量和Al含量的一半的总和为至少0.9重量%。

[0042] 于是适用以下关系:

[0043] $\%Si + 0.5 * \%Al \geq 0.9$ 重量%

[0044] 其中,%Si:钢的相应的Si含量以重量%计

[0045] %Al%:钢的相应的Al含量以重量%计。

[0046] 对于小于0.9重量%的值,形成渗碳体的风险升高,通过所述渗碳体形成,碳被结合并且在配分退火时不再可用于扩散到残余奥氏体中由此不再可用于残余奥氏体的稳定化。

[0047] 根据本发明扁钢产品的钢中N的含量限制在0.001-0.008重量%。氮在根据本发明扁钢产品的钢中例如与铝或钛形成氮化物。为了借助AlN簇或AlN析出的有效晶粒细化,在钢中应含有至少0.001重量%的N。为了提高析出形成的热力学驱动力并由此稳定该过程,可设定优选至少0.002重量%的N含量。增加的N含量导致形成倾向于更大的析出物。为了避免可对可成形性产生不利影响的粗析出物,将N含量限制在最高0.008重量%。

[0048] 在根据本发明的扁钢产品中磷对可焊接性不利地影响。因此,P含量应尽可能低,

并且尤其不超过0.02重量%。

[0049] 硫在足够高的含量下导致硫化物如MnS或(Mn、Fe)S的形成。这些硫化物析出物使本发明扁钢产品的伸长率变差,因此将S含量限制为最高0.005重量%。

[0050] 铬可以任选地以至高1.0重量%的含量存在于钢中。铬是一种有效的珠光体抑制剂并且有助于强度。这尤其在至少0.01重量%的Cr含量的情况下适用。而Cr含量大于1.0重量%时,升高了导致表面品质变差的明显晶界氧化的风险。

[0051] 钼同样可以任选地以至少0.01重量%的含量存在于根据本发明扁钢产品的钢中,以防止珠光体的形成。Mo含量出于成本原因限制在至高0.2重量%的含量。

[0052] 硼可以作为任选的合金元素以0.001至0.01重量%的含量包含在根据本发明的扁钢产品的钢中。硼在相界面上偏析,并因此阻碍其移动。这有助于形成细晶粒的组织,这改善了扁钢产品的机械性质。在将硼加合金时应提供足够的铝,由此优选形成AlN。因此,在一个优选的实施方案中,Al/B比例设置为至少10。然而,通过添加超过0.01重量%的硼不能再实现进一步的改进。

[0053] 任选地,根据本发明的扁钢产品的钢也可以包含一种或多种选自Ti、Nb和V的微合金元素。微合金元素可以与碳或氮形成碳化物、氮化物或碳氮化合物。这些以非常精细地分布的析出物的形式有助于更高的强度。微合金元素的总和应为至少0.005重量%,从而碳化物、氮化物或碳氮化物的析出可导致晶界和相界在奥氏体化期间冻结,并因此可抑制晶粒粗化。然而,以原子形式有利于残余奥氏体稳定的碳同时作为碳化物或碳氮化物结合。为了保证残余奥氏体的足够稳定,微合金元素的浓度总计应不大于0.2重量%。为了避免粗的氮化钛析出,钛浓度应该不大于0.10%。

[0054] 根据本发明的扁钢产品优选具有高于700MPa的延伸极限Rp02或高于700MPa的屈服强度ReH、950-1500MPa的抗拉强度Rm以及7-25%的伸长率A80,其中延伸极限Rp02或者屈服强度ReH、抗拉强度Rm以及伸长率A80根据DIN EN ISO 6892:2009确定。同时,根据本发明的扁钢产品优选具有高的烘烤硬化电位(BH电位)。BH电位的一个度量是BH2值,该BH2值根据DIN EN 10325:2006在2%的预变形并在170°C下退火20分钟后测定,并且对于本发明扁钢产品至少为80MPa。对于BH处理后在170°C下20分钟约2%预变形的根据本发明的扁钢产品存在的伸长率A80_BH在此至少为BH处理前的伸长率A80的一半。在此,根据DIN EN ISO 6892:2009确定伸长率值A80和A80_BH。

[0055] 本发明的扁钢产品具有包含不超过15面积%的铁素体的组织,以确保所需的高强度。

[0056] 此外,出于过程控制,该组织具有不超过5面积%的贝氏体。

[0057] 本发明的扁钢产品的组织包含至少5体积%的残余奥氏体。残余奥氏体有利地影响含马氏体的钢的可成形性和伸长率。通过利用TRIP效应,稳定到室温的奥氏体可同时在更高的强化下比其它组织成分更强烈地伸长。通过出于可焊接性的原因限制稳定奥氏体的合金元素如C和Mn,大于20体积%的残余奥氏体份额在所述制造过程中是不可能的。

[0058] 此外,根据本发明的扁钢产品包含至少80面积%的马氏体,其中有至少75面积%为回火马氏体。

[0059] 在根据本发明的方法的过程中在配分之后通过第二淬火在工作步骤j)中形成的马氏体也被称为未回火马氏体。通过奥氏体化后的第一淬火产生的马氏体经过配分,也称

为回火马氏体。在组织中存在的全部马氏体份额由回火马氏体和未回火马氏体组成,其中存在这样的可能性,即不存在未回火马氏体。

[0060] 马氏体的总份额,即回火马氏体和未回火马氏体的总和应至少为80面积%,优选至少90面积%。这种高马氏体份额有助于扁钢产品的高强度。此外,马氏体是富碳的组织成分。作为这样的马氏体,一方面在配分退火期间,另一方面在BH处理期间,用作碳扩散的来源。在配分退火期间,通过从马氏体到奥氏体的碳扩散,存在的残余奥氏体被稳定化,这使得能够设置至少5体积%的残余奥氏体份额。通过BH处理期间的碳扩散,BH效应被增强,这引起BH值的升高。

[0061] 在扁钢产品中存在的马氏体的至少75%是回火马氏体,因为只有这样才能在配分退火期间提供足够的马氏体用于充分的残余奥氏体稳定化。在此,在至少90%的马氏体针中存在最高1000nm的马氏体针宽度。最高1000nm的小的针宽度在配分退火时导致短的扩散路径,由此残余奥氏体的有针对性的局部稳定化是可能的。

[0062] 马氏体针长度限制在最高7.5 μm ,以保证良好的可成形性。因为针以限定的长度与宽度比例增长,所以宽度是受限制的,这对碳的扩散有利地影响。

[0063] 只要没有另外提及,对于组织成分马氏体、铁素体和贝氏体的组织份额的说明在此基于面积%,而对于残余奥氏体基于体积%。由于组织结构的细微性,推荐在5000倍放大倍数下在扫描电子显微镜(REM)上进行包括确定马氏体针长度和宽度在内的组织研究。作为用于定量测定残余奥氏体的合适方法,推荐根据ASTM E975借助X射线衍射(XRD)进行研究。

[0064] 根据本发明的用于制造适用于烘烤硬化处理的极高强度扁钢产品的方法,包括至少下列工作步骤:

[0065] a) 提供一种热轧的、由钢组成的扁钢产品,该钢除了铁和不可避免的杂质之外由以下组成(以重量%计):0.1-0.5%C、1.0-3.0%Mn、0.5-2.0%Si、0.01-1.5%Al、0.001-0.008%N、至高0.02%P、至高0.005%S以及任选地选自以下的一种或多种元素:0.01-1.0%Cr、0.01-0.2%Mo、0.001-0.01%B以及任选地总和0.005-0.2%的V、Ti和Nb,其中Ti含量不超过0.10%;

[0066] b) 对热轧的扁钢产品进行酸洗;

[0067] c) 在冷轧度至少为37%的情况下,对扁钢产品冷轧;

[0068] d) 将冷轧的扁钢产品加热至保持区温度THZ,该保持区温度在钢的A3温度之上并且最高为950 $^{\circ}\text{C}$,其中以5-50K/s的加热速度ThetaH1加热到200-400 $^{\circ}\text{C}$ 的折点温度TW并且在折点温度TW之上以2-10K/s的加热速度ThetaH2进行加热;

[0069] e) 将扁钢产品在保持区温度THZ下保持5-15s;

[0070] f) 任选地将扁钢产品在30-300秒内从保持区温度THZ冷却到至少620 $^{\circ}\text{C}$ 且最高720 $^{\circ}\text{C}$ 的中间温度TLK;

[0071] g) 以大于平均5K/s的冷却速率ThetaQ冷却扁钢产品至冷却终止温度TAB,该温度在马氏体起始温度TMS和比TMS低至多175 $^{\circ}\text{C}$ 的温度之间;

[0072] h) 将扁钢产品在冷却终止温度TAB下保持10-60秒;

[0073] i) 以1-80K/s的加热速率ThetaB1将扁钢产品加热至350-500 $^{\circ}\text{C}$ 的处理温度TB,并将扁钢产品任选地等温保持在处理温度TB上,其中加热和任选的等温保持的时间总共为

10-1000秒；

[0074] j) 以大于5K/s且小于500K/s的冷却速率ThetaB2将扁钢产品冷却至室温；

[0075] k) 任选地在熔池中对扁钢产品进行涂覆

[0076] k1) 在工作步骤j) 中冷却之前借助热浸涂覆

[0077] 或

[0078] k2) 在工作步骤j) 中冷却之后借助电解涂覆。

[0079] 在工作步骤a) 中, 提供由具有在工作步骤a) 中所述的组成的钢构成的热轧的扁钢产品。

[0080] 热轧的扁钢产品在冷轧之前进行酸洗。工作步骤b) 中的酸洗以常规方式和方法进行。

[0081] 根据本发明, 工作步骤c) 中的冷轧应在至少37%的冷轧度的情况下进行。在此, 冷轧度KWG理解为通过扁钢产品的冷轧实现的厚度降低。所述KWG能够以下面的关系来描述:

[0082] $KWG = (h_0 - h_1) / h_0$

[0083] 其中h0是扁钢产品在冷轧之前的厚度, 单位为mm, h1是扁钢产品在冷轧之后的厚度, 单位为mm。如果扁钢产品在酸洗之后并且在工作步骤d) 中加热之前经历多次冷轧过程或冷轧道次, 则KWG与总冷轧度相关, 即h0是扁钢产品在第一冷轧过程或冷轧道次之前的厚度, 单位为mm, h1是扁钢产品在最后的冷轧过程或冷轧道次之后的厚度, 单位为mm。通过在至少37%的KWG的情况下的冷轧来设置机械均匀化以及晶粒尺寸的降低和由此的细晶粒组织。由于退火之前的高的冷轧度以及析出过程和由此产生的细的初始组织, 在冷却之前就已经存在非常细晶粒的奥氏体组织。在这种情况下, 晶界起到了马氏体针生长的障碍作用, 并且在细的组织中晶界之间的短距离导致较短和较窄的针。在淬火时产生由极细的马氏体针和置于其间的残余奥氏体构成的这样的组织。这在随后的处理步骤中导致短的扩散路径, 由此可以实现残余奥氏体的有针对性的局部稳定。

[0084] 已经认识到, 通过37%或更多的冷轧度, 在奥氏体化退火期间为奥氏体的形成提供许多晶核位置, 从而在奥氏体化期间产生细晶粒的奥氏体组织。当冷轧度为至少42%时, 奥氏体组织的晶粒尺寸可进一步减小。出于设备技术的原因, 冷轧度通常限制为85%。

[0085] 在工作步骤d) 中将冷轧的扁钢产品加热至保持区温度THZ, 首先以5-50K/s的加热速度ThetaH1加热直至达到折点温度TW, 其为200-400°C。在折点温度TW以上, 以2-10K/s的加热速度ThetaH2进行加热直至达到保持区温度THZ。在此, 加热也可以单级地进行, 即加热速度ThetaH1和ThetaH2被设置为相同值。

[0086] 将扁钢产品加热到在钢的A3温度以上的保持区温度THZ, 以实现至奥氏体的完全的组织转变。A3温度取决于分析, 并且可以借助以下经验公式来估计:

[0087] $A3[^\circ\text{C}] = 910 - 203 * \sqrt{\%C - 15.2\%Ni + 44.7\%Si + 31.5\%Mo - 21.1\%Mn}$

[0088] 其中%C=钢的C含量, 以重量%计, %Ni=钢的Ni含量, 以重量%计, %Si=钢的Si含量, 以重量%计, %Mo=钢的Mo含量, 以重量%计, %Mn=钢的Mn含量, 以重量%计。

[0089] 保持区温度THZ也可以称为奥氏体化温度, 而在THZ中的退火也可以称为奥氏体化。出于成本原因, 保持区温度限制在最高950°C。

[0090] 在工作步骤e) 中, 扁钢产品在保持区温度THZ保持至少5秒的保持时间tHZ, 以确保完全奥氏体化。保持时间tHZ不应超过15秒, 以避免粗的奥氏体晶粒的形成以及不规则的奥

氏体晶粒生长。奥氏体化的目的是设置细的且规则的奥氏体晶粒,因为这样的组织对BH值有利地影响。

[0091] 任选地,扁钢产品可以任选地在工作步骤f)从保持区温度THZ首先缓慢冷却至620℃或更高的中间温度TLK。TLK不低于620℃,以避免相变成铁素体。出于同样的原因,从THZ冷却至TLK的持续时间tLK限制在30-300秒。

[0092] 在工作步骤f)中扁钢产品任选的缓慢冷却之后或者在工作步骤e)中扁钢产品保持在保持区温度THZ之后,扁钢产品在工作步骤g)中以比工作步骤f)中的冷却速率更高的大于5K/s的冷却速率ThetaQ冷却到冷却终止温度TAB。由于冷却速率高,这种冷却也被称为淬火,或者为了与在配分退火之后的淬火区分,在工作步骤g)中的淬火也被称为第一淬火。从中间温度TLK到冷却终止温度TAB的冷却速度大于5K/s,以对于根据本发明的钢组成来说避免奥氏体转变成铁素体以及贝氏体。这在更高的冷却速率的情况下更可靠地实现,因此冷却速率ThetaQ优选设置为大于20K/s。冷却速率ThetaQ在设备技术上限制在最高500K/s、优选最高100K/s的值。

[0093] 冷却终止温度TAB在马氏体起始温度TMS和比TMS低最多175℃的温度之间((TMS-175℃)<TAB<TMS)。马氏体起始温度TMS在此理解为这样的温度,在该温度下,奥氏体开始向马氏体转变。马氏体起始温度可以借助以下公式估算:

[0094] $TMS[^\circ C] = 539^\circ C + (-423\%C - 30.4\%Mn - 7.5\%Si + 30\%Al)^\circ C / \text{重量}\%$

[0095] 其中%C=钢的C含量,以重量%计,%Mn=钢的Mn含量,以重量%计,%Si=钢的Si含量,以重量%计,%Al=钢的Al含量,以重量%计。

[0096] 由于从奥氏体向马氏体的转变不是突然地而是时间相关地进行,因此转变的程度、即马氏体份额可通过保持时间tQ控制,将扁钢产品保持在冷却终止温度TAB上保持时间tQ。工作步骤h)中的保持时间tQ至少为10秒,以确保奥氏体向马氏体的充分转变。对于整个组织,通过奥氏体化之后的第一淬火产生的马氏体的份额应至少为60面积%。保持时间tQ应不超过60秒,以避免完全转变成马氏体并确保在室温下扁钢产品的组织中残余奥氏体份额为至少5体积%。

[0097] 在工作步骤i)中,将扁钢产品以加热速率ThetaB1加热至处理温度TB,并且任选地保持在TB上,以使得在工作步骤h)之后存在的残余奥氏体富含来自通过第一淬火形成的过饱和马氏体的碳。碳的重新分布,其也可以被称为配分,在此在到TB的加热阶段期间进行。此外,如果扁钢产品随后还等温保持在TB上,则另外还在任选的等温保持期间进行配分。加热到处理温度TB上和随后任选地保持在处理温度TB上也被称为配分退火或配分。为了实现碳的充分再分布,以至少1K/s且最高80K/s的加热速率来进行加热。处理温度TB为350-500℃,以避免碳化物的形成和残余奥氏体的分解。此外,总的处理时间tBT至少为10并且最高为1000秒,同样为了保证碳的充分的重新分布。总处理时间tBT由加热所需的时间和如有可能用于任选的等温保持的时间组成。

[0098] 随后,在工作步骤j)中以冷却速率ThetaB2将扁钢产品冷却至室温。冷却速率ThetaB2大于5K/s,优选大于20K/s,以实现马氏体的形成。由于冷却速率高,该冷却步骤也可称为淬火。为了区别于在工作步骤g)中进行的第一淬火,在工作步骤j)中的淬火也被称为第二淬火。冷却速率ThetaB2在设备技术上限制在最高500K/s、优选最高100K/s的值。

[0099] 扁钢产品可以另外任选地经受涂覆处理(工作步骤k)。涂覆处理可以作为热浸涂

覆(工作步骤k1))或作为电解涂覆(工作步骤k2))来实施。如果进行热浸涂覆(工作步骤k1)),则扁钢产品在工作步骤i)中的配分之后并且在工作步骤j)中的冷却之前经过具有基于锌的熔池组成的涂覆池。在此,熔池的温度优选为450-500℃。

[0100] 作为对借助于热浸涂覆来施加涂层的替代,扁钢产品可经受电解涂覆(工作步骤k2))。与热浸涂覆不同,在此不是在工作步骤j)的扁钢产品冷却之前,而是在其冷却之后才进行电解涂覆。

[0101] 工作步骤k1)或k2)的涂覆处理优选以连续的方法进行。一种可能的熔池组成可以由至高1重量%Al、余量的锌和不可避免的杂质组成。另一种可能的熔池组成可以由1-2重量%的Al、1-2重量%的Mg、余量的锌和不可避免的杂质组成。通过涂覆处理在扁钢产品的至少一侧在扁钢产品上施加腐蚀保护涂层。经涂覆的扁钢产品同样可以任选地经受镀锌退火处理。

[0102] 本发明的方法可在通常为此设有的退火设备或带涂覆设备中连续地进行。

[0103] 在根据本发明的方法中,尤其在保持冷轧度KWG、奥氏体化之后快速冷却的冷却速率 Θ_Q 以及保持时间 t_Q 的情况下,获得具有非常细的马氏体结构的组织。这种马氏体结构的特征在于具有较小针宽度的特别的细晶粒性。高的冷轧度以及碳化和氮化的析出物导致用于奥氏体化退火的细晶粒的起始组织。在根据本发明的过程中,避免在奥氏体化期间的晶粒粗化,从而在奥氏体化之后的冷却之前就已经存在非常细晶粒的组织。细的组织的大量晶界阻碍了马氏体针的生长。细晶粒组织的晶界之间的短距离导致短的且窄的马氏体针。通过以大于5K/s的冷却速率 Θ_Q 快速冷却,由此形成由非常细的马氏体针和其间置入的残余奥氏体组成的组织。这种组织为随后的工作步骤i)的退火过程提供了用于碳的短的扩散路径,并因此实现了残余奥氏体的有针对性的局部稳定。

[0104] 然而,同时还可从未回火的马氏体和从在成形期间形成的、变形引起的马氏体中为后续的回火处理提供足够的碳,以积聚在位错处。由于配分退火处理后存在的细的组织,进入到回火马氏体中的扩散路径在随后的回火处理的范围内足够短,以在低的回火温度和短的回火处理时间下也可以实现高的回火效应。

[0105] 由本发明提供的扁钢产品特别适合于进一步加工工艺,其包括冷成形工艺和随后在低于300℃的温度下进行的热处理。在此例如可提及用于汽车应用的构件的制造。在此,扁钢产品例如借助阴极浸漆(KTL)成形为构件,并且在另一个工艺步骤中例如在漆烘烤期间经受热处理。热处理通常作为加热在典型地120至250℃的温度范围内进行典型的3至40分钟的时间段。根据本发明的扁钢产品特别适合这种应用。然而,本发明的扁钢产品的有利性质也可以用于不经受预成形的产品。

具体实施方式

[0106] 下面借助实施例进一步阐述本发明:

[0107] 为了试验,制备表1中给出的组成的五个熔体A-E,由其以常规方式制备10个厚度为1.8-2.5mm的热带材。在此,熔体C和E相应于根据本发明的钢组成规定,而熔体A、B和D具有过低的Si含量。

[0108] 按常规方法酸洗热带材,并用表2a中给出的冷轧度“KWG”来加工成冷带材。按照表2a和表2b中给出的说明进一步制造冷带材。在此,冷带材各自以较快的第一加热速率

“ThetaH1”加热到折点温度“TW”，然后以较慢的第二加热速率“ThetaH2”加热到保持区温度“THZ”，冷带材在该保持区温度下保持“tHZ”的持续时间。然后，实验1-9的冷带材首先在时间区间“tLK”内缓慢冷却至中间温度“TLK”，然后以冷却速率“ThetaQ”从中间温度“TLK”快速淬火至冷却终止温度“TAB”，在该温度保持持续时间“tQ”。实验10的冷带材在没有缓慢冷却的情况下直接以冷却速率“ThetaQ”快速淬火到冷却终止温度“TAB”并保持在此温度持续时间“tQ”。然后，使扁钢产品以时间“tBT”经受配分，其中以加热速率“ThetaB1”将扁钢产品加热至配分温度“TB”。最后，以冷却速率“ThetaB2”将扁钢产品淬火至室温。进行了10次实验，其中实验4、8和10满足本发明的规定。

[0109] 从实验1-10中获得了样品，在这些样品上研究组织并测试机械性质。组织研究的结果在表3中给出，机械性质测试的结果在表4中给出。在此，“MA”表示整个组织中回火马氏体的份额，“M”表示整个组织中未回火马氏体的份额，“F”表示铁素体的份额，“B”表示贝氏体的份额，“RA”表示残余奥氏体的份额。术语针长度和针宽度是指马氏体的结构。

[0110] 在横截面1/3t位置、即在板材厚度的三分之一处获得的切片处进行组织研究。切片已制备用于扫描电子显微镜(REM)研究，并用3%的硝酸化乙醇腐蚀处理。由于组织结构的细微度，借助于在5000倍的放大倍数下的REM观察来表征组织结构。残余奥氏体的定量测定根据ASTM E975借助X射线衍射(XRD)来进行。

[0111] 根据DIN EN ISO 6892:2009对没有进行BH处理的样品进行延伸极限“Rp02”、拉伸强度“Rm”和伸长率“A80”的机械性能测试。为了测试BH性能，将样品从相同的扁钢产品取出，并施加2%的预变形，并在170℃下回火20分钟。烘烤硬化值“BH2”的测试根据DIN EN 10325:2006进行。根据DIN EN ISO 6892:2009进行对BH处理后存在的伸长率“A80_BH”的测试，其也称作残余伸长率。

[0112] 实验表明，BH处理前的延伸极限Rp02与BH处理后的屈服强度之差随着扁钢产品的强度增加而趋于增加。这可归因于较高强度样品的较高马氏体含量。在可比较的强度和伸长率A80的情况下，根据本发明的样品4和8具有比其未根据本发明由相同的熔体制造的对照样品5和9更高的BH值“BH2”和明显更好的残余伸长率“A80_BH”。

[0113] 表1

[0114]

熔体	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Nb	Mo	N	Ti	B
A	0.142	<u>0.210</u>	1.63	0.012	0.0027	0.031	0.780	-	-	0.0027	0.037	0.0011
B	<u>0.072</u>	<u>0.260</u>	2.59	0.013	0.0021	0.029	0.690	-	0.11	0.0025	0.079	0.0013
C	0.158	1.180	1.99	0.014	0.0020	0.017	-	-	-	0.0016	0.015	0.0015
D	0.153	<u>0.420</u>	2.35	0.013	0.0025	0.710	0.720	0.027	-	0.0042	0.023	0.0014
E	0.218	1.478	2.21	0.016	0.0023	0.024	0.173	-	-	0.0046	-	-

[0115] 以重量%为单位给出，余量为铁和不可避免的杂质带有下划线的值在根据本发明的规定范围之外

[0116] 表2a

[0117]

样品	熔体	A3 [°C]	TMS [°C]	KWG [%]	Theta H1 [K/s]	TW [°C]	ThetaH2 [K/s]	THZ [°C]	tHZ [s]
<u>1</u>	<u>A</u>	808	429	42	12	350	3.5	<u>780</u>	14
<u>2</u>	<u>B</u>	816	429	39	10	375	4.0	820	7
<u>3</u>	<u>B</u>	816	429	<u>25</u>	10	375	4.0	820	<u>18</u>
4	C	840	403	45	12	350	5.0	850	8
<u>5</u>	C	840	403	<u>29</u>	12	350	5.0	850	6
<u>6</u>	<u>D</u>	799	421	48	15	360	3.5	875	5
<u>7</u>	<u>D</u>	799	421	33	15	360	3.5	875	12
8	E	834	369	42	12	325	3.3	895	9
<u>9</u>	E	834	369	<u>25</u>	12	325	3.3	895	13
10	E	834	369	44	12	325	3.3	895	9

[0118] 带有下划线的值在根据本发明的规定范围之外

[0119] 表2b

[0120]

样品	熔体	TLK [°C]	tLK [s]	ThetaQ [K/s]	TAB [°C]	tQ [s]	TB [°C]	ThetaB1 [K/s]	tBT [s]	ThetaB2 [K/s]
----	----	-------------	------------	-----------------	-------------	-----------	------------	------------------	------------	------------------

[0121]

<u>1</u>	<u>A</u>	685	<u>415</u>	33	410	25	425	65	15	20
<u>2</u>	<u>B</u>	690	<u>320</u>	34	390	15	440	35	30	15
<u>3</u>	<u>B</u>	690	<u>340</u>	34	390	55	440	50	25	33
4	C	710	129	38	355	30	455	25	150	25
<u>5</u>	C	710	75	38	355	<u>65</u>	455	15	80	29
<u>6</u>	<u>D</u>	715	185	31	340	20	437	70	120	15
<u>7</u>	<u>D</u>	715	290	31	340	45	437	45	70	34
8	E	685	45	33	330	55	445	30	200	35
<u>9</u>	E	685	<u>25</u>	33	330	10	445	<u>5</u>	15	27
10	E	*	*	39	330	50	450	30	180	33

[0122] 带有下划线的值在根据本发明的规定范围之外

[0123] *表示不进行缓慢冷却

[0124] 表3

[0125]

样品	MA	M	F	B	RA	针长度 [μm]	针宽度 [nm]
1	<u>25</u>	<u>30</u>	<u>40</u>	Sp.	<u>2</u>	3.5	400
2	<u>45</u>	<u>25</u>	<u>27</u>	0	<u>3</u>	7.5	<u>600</u>
3	<u>35</u>	<u>32</u>	<u>26</u>	0	7	<u>8.5</u>	<u>850</u>
4	70	15	7	Sp.	7	4.5	150
5	<u>60</u>	<u>28</u>	5	Sp.	6	<u>9.0</u>	<u>700</u>
6	70	20	8	Sp.	<u>2</u>	<u>8.0</u>	450
7	<u>55</u>	<u>35</u>	9	0	<u>1</u>	<u>11.5</u>	<u>650</u>
8	80	5	Sp.	Sp.	12	6.0	250
9	<u>65</u>	<u>25</u>	Sp.	Sp.	8	<u>9.5</u>	<u>750</u>
10	85	0	Sp.	Sp.	13	6.5	275

[0126] 带有下划线的值在根据本发明的规定范围之外。“Sp.”代表痕量，即最高2面积%的组织份额。以面积%表示MA、M、F、B。以体积%表示RA。

[0127] 表4

[0128]

样品	Rp02 [MPa]	Rm [MPa]	A80 [%]	BH2 [MPa]	A80_BH [%]
1	<u>475</u>	<u>810</u>	21	<u>28.3</u>	19.3
2	750	1050	12	83.78	<u>5.1</u>
3	720	1065	13	<u>65</u>	<u>5.1</u>
4	823	1060	18.1	85	15.3
5	791	1073	18.6	80	<u>7.5</u>
6	912	1217	7.8	123	<u>1.8</u>
7	940	1235	8.2	137.2	<u>2.4</u>
8	907	1204	13.3	158	12
9	825	1229	12.7	148	<u>5.1</u>
10	935	1225	13.1	151	10.4

[0129] 带有下划线的值在根据本发明的规定范围之外