

超轻汽车车体用钢热镀锌的研究及应用现状

郝晓东, 程东妹, 张启富

(钢铁研究总院新冶集团, 北京 100081)

摘要:综述了超轻汽车车体用钢热镀锌的研究及应用现状, 重点介绍了烘烤硬化钢、高强度 IF 钢、双相钢、相变诱导塑性钢等热镀锌的生产工艺和性能影响因素。

关键词:超轻汽车板; 热镀锌; 烘烤硬化钢; 高强度 IF 钢; 双相钢; 相变诱导塑性钢

中图分类号: TG142.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-9356(2006)12-0005-04

Research and Application of Galvanizing on Ultra Light Auto Body Steel

HAO Xiao-dong, CHENG Dong-mei, ZHANG Qi-fu

(New Metallurgy Hi-Tech Group Co Ltd, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: This paper summarizes research and application of galvanizing on ultra light auto body steel, stressing on galvanizing process and factors affecting properties for bake-hardening steel, high strength IF steel, dual phase steel and transformation induced plasticity steel.

Key words: ultra light auto body sheet; galvanizing; bake-hardening steel; high strength IF steel; dual phase steel; transformation induced plasticity steel

进入 20 世纪 90 年代后, 在世界能源供应日益紧张和不确定性因素增多的情况下, 为进一步降低汽车能耗、提高汽车的安全性, 工业发达国家推出了新一代汽车伙伴计划(PNGV)。该计划主要是汽车用材料的减重, 研究和开发集中在与超轻汽车车体用钢(ULSAB)配套的新型高强度钢和超高强度钢, 如烘烤硬化钢、高强度 IF 钢、双相钢、相变诱导塑性钢等。随超轻车体用钢研究的深入, 对钢板耐腐蚀性提出了更高的要求, 进而促进了表面处理钢板研究的发展, 特别是热镀锌钢板的研究与应用。因此, 本文在总结新型高强度钢和超高强度钢组织结构与性能特点的基础上, 阐述了超轻汽车车体用钢热镀锌的研究及应用现状。

1 烘烤硬化钢

烘烤硬化钢(BH Steel)建立在磷、锰的固溶强化机制与冲压用钢深冲性能相结合的基础上, 利用烘烤硬化(Snoek 气团、Cottrell 气团)的强化机制, 获得优良的成型性能, 且经涂漆烘烤后强度有很大提高, 抗凹陷性能亦好, 主要用于制造汽车的大型覆盖件。

烘烤硬化钢的生产主要是在超低碳 IF 钢中添加铌元素。碳在退火前以 NbC 形式存在, 在再结晶退火过程中得到较强的 {111} 织构, 获得较高的 r 值; 在继续加热和随后的快速冷却过程中, 从化合物中分解出来游离碳进行固溶与位错而产生烘烤硬化现象。同时, 将钛、铌加入 BH 钢中可提高汽车外板在减厚情况下的抗凹陷性能。

目前, 国外生产的 BH 镀锌板的烘烤硬化性能与镀锌合金化的关系见图 1。当合金化温度为 520~540 °C 时, 390BH 板烘烤硬化性能变化并不显著, 同样合金化时间对其性能的影响也不显著。研究表明, 由于烘烤硬化的本质是应变时效, 冷变形增加了基体内的位错密度, 经高温时效后固溶于铁素体中的碳原子扩散到位错线周围, 形成 Cottrell 气团而限制位错的运动。而在此过程前的合金化对位错密度和碳原子扩散的影响很小^[1]。另外, 为解决镀层中存在较厚 Γ 相的 Fe-Zn 层和烘烤硬化板抗粉化性能较差的缺点, 某企业选择了最佳的合金化温度(390BH 板为 520~540 °C), 提高了 BH 镀锌板的抗粉化性能, 当镀层为 45~55 g/m² 时粉化量小于 1.0 g/m²。现 390 MPa 等级的烘烤硬化钢合金化热镀

锌板已在连续热镀锌生产线上生产,产品用于汽车门面板后显示出良好的烘烤硬化性、加工成型性和抗凹陷性。

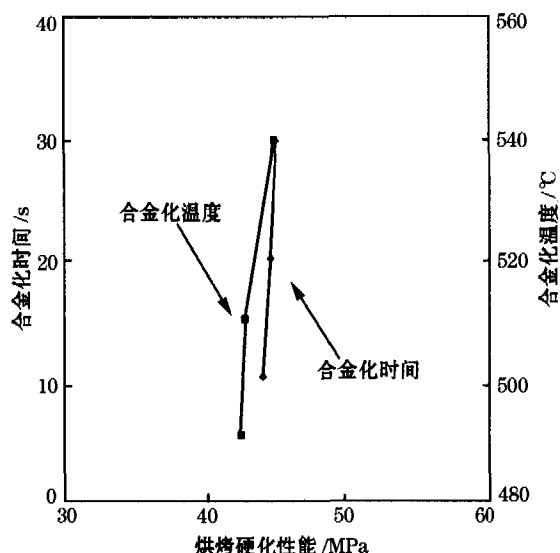


图 1 烘烤硬化性能与合金化时间和温度的关系

Fig. 1 Relationship of bake hardening with alloying time and temperature

2 高强度 IF 钢与双相钢

2.1 高强度 IF 钢

高强度无间隙原子钢 (HSIF Steel) 是在超低碳钢中添加钛、铌等元素,将钢中残余的微量碳和氮原子固定成碳及氮的金属间化合物 (TiCN , NbCN),从而使铁素体成为纯净的组织,以保证其成型性;同时,适当增加置换固溶原子磷、锰、硅的质量分数,通过固溶强化来保证其强度。

高强度 IF 钢板的热镀锌及合金化试验表明,钢中添加的硅虽比其它添加元素更能提高力学性能和 r 值,但由于硅的生成自由能最低(相对于磷、锰)而降低了合金化镀层的耐裂纹性及耐剥离性,因此硅的添加量受到限制。另外,为制取深冲性能优异的高强度合金化镀锌钢板,IF 钢中还应添加其它置换元素,其中以磷为主。但钢中磷显著降低了 Fe-Zn 的反应性,阻碍了 Fe-Zn 合金化,故须在较高温度或较长时间下才能完成合金化过程。同时,为抑制磷的晶界脆化作用,还须加入适量的硼^[2,3]。添加锰对于高强度 IF 钢板也有重要意义,但锰较高时钢带表面在退火过程中形成氧化锰,使锌液对其表面的浸润性变坏,镀锌层易产生裸露点。根据热力学分析,此时 IF 钢热镀锌层的裸露点可通过改变退火炉气氛来解决,当退火炉内气氛的露点降到 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,

氧化锰的稳定温度可下降到 $790\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这样,在 $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下退火时氧化锰将被氢完全还原,从而解决了镀锌层中的裸露点问题。

近年来,国外低合金化的高强度 IF 钢及其热镀锌的研究发展很快。比利时冶金研究中心 (CRM) 和国际铅锌协会组织 (ILZRO) 共同开发的一种在 TiNb-IF 钢中添加锰生产高强度 IF 钢的方法,钢板经热镀锌和合金化处理后的力学性能显著提高: $R_{\text{AL}} = 200 \sim 400\text{ MPa}$, $R_{\text{m}} = 500\text{ MPa}$, $A = 20\%$, Lankford 系数大于 2,应变硬化系数大于 0.2。日本某钢铁公司利用细晶强化和细小碳化物弥散强化(析出强化)相结合的技术,开发了一种 440 MPa 级别的超细晶高强合金化热镀锌 IF 钢 SFG440-GA。通过减少固溶元素含量、热轧板织构控制和晶粒细化,使 GA 钢板的 r 值达到 1.7,且通过显微组织的晶粒细化而改善了二次加工脆性。

2.2 双相钢

在 PNGV 理念中,双相钢 (DP Steel) 为用量最大的钢种(表 1)^[1,2,4]。其采用适当的热处理工艺,形成马氏体第二相粒子分散于 80% 的铁素体中,具有低屈强比、高强度、易成型、高加工硬化指数等特点。但是,在通常的化学成分条件下,这种高强度钢板最终要获得含有马氏体双相钢是很困难的,见图 2。低碳冷轧钢板为得到双相组织,在退火工序中采取急冷,获得了以铁素体为基体的马氏体组织双相钢。然而,合金化热镀锌工序是在 $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下镀锌浸润后,继续在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右进行合金化热镀锌,如冷却速度过低则得不到含有马氏体组织的双相钢。

研究表明,添加合金元素既能提高双相钢强度,又可保证在具有良好镀锌质量的基础上,促使其 CCT 曲线右移,避开珠光体区。式(1)、(2)表示冷却速率 (CR) 与合金元素的关系^[4]。

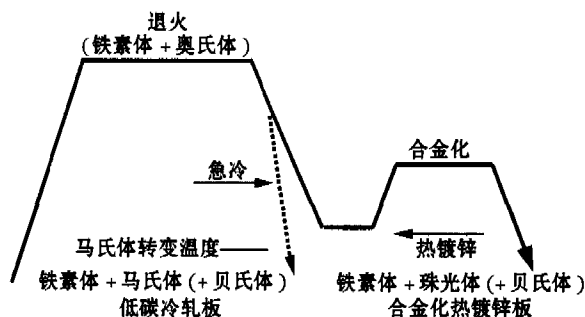


图 2 典型双相钢冷轧板与合金化镀锌板热循环组织

Fig. 2 Microstructure change in heat cycle of dual phase cold rolled and galvanized steel

表 1 PNGV 计划超轻车体用钢
Table 1 Ultra light auto body steel in PNGV

钢种	强度等级/MPa		比例/%	合计/%	热镀锌		用途
	R_{eL}	R_m			G1	GA	
烘烤硬化板(BH)	210	340	4	10	欧洲、	欧洲、	汽车内板和外板
	260	370	3		日本、	日本、	
	280	370	3		美国	美国	
高强度 IF 钢(HSIF)	260	410	1	4	欧洲、日	欧洲、日	汽车内板和外板
	300	420	3		本、美国	本、美国	
	280	600	7		欧洲	欧洲	
	300	500	8		欧洲	欧洲	
双相钢(DP)	350	600	3	71	欧洲、日	欧洲、日	轮毂、保险杠、 悬挂系统和 加强件、汽车内板
	400	700	4		本、美国	本、美国	
	500	800	21		欧洲、日本	欧洲、日本	
	700	1000	28				
相变诱导塑性钢(TRIP)	450	800	4	4	欧洲、日本	欧洲、日本	保险杠、地盘、结构件、 加强件,车门,罩壳
其它			11	11			

注:G1 为热镀锌;GA 为合金化热镀锌。

$$\text{Log}(\text{CR}) = 3.95 - 1.73w(\text{Mn}_{\text{eq}}) \quad (1)$$

$$\text{Mn}_{\text{eq}} = w(\text{Mn}) + 0.26w(\text{Si}) + 3.5w(\text{P}) + 1.3w(\text{Cr}) + 2.67w(\text{Mo}) \quad (2)$$

由上式可知,双相钢的 CR 值与锰、硅、磷、钼等元素有关,其中最为有效的添加元素为锰。如果要保证双相钢在合金化后仍具有相同的双相组织,那么锰当量须增加到 2.3~2.5。但是,在退火过程中锰会在钢带表面氧化和沉积,过量的锰将会恶化镀锌的浸润性,故须添加其它元素。硅可作为添加元素,但其氧化物形成的位置趋向于在晶界,损坏浸润性的程度比锰大,且硅较易氧化,因此不适合作为镀锌双相钢添加元素。磷的添加会影响锌液活性,抑制铁原子由晶界扩散到表面锌层,延迟了合金化反应,降低了合金化速率,不仅影响了镀锌板产量,且因其要求较高的合金化温度而恶化抗粉化性能,所以磷一般也要保持较低的质量分数。

国外主要是添加钼进行 DP 钢(590 MPa 等级)的合金化镀锌生产。如图 3 所示,随钼的增加, R_m 值增加, A 值下降, R_{eL}/R_m 值先降后升,故对于 $w(\text{C})0.08\%$ 、 $w(\text{Mo})2.0\%$ 双相钢来说,较合适的 $w(\text{Mo})=0.15\%$ 。在 500℃ 下合金化热镀锌就可获得以铁素体为基体的马氏体组织双相钢, $R_m \geq 600 \text{ MPa}$, $R_{eL}/R_m \geq 50\%$, $A=30\%$,并具有良好的点焊性能。另外,添加钼可扩大铁素体区域,从而使珠光体转变区域缩小。如在相同条件下对比添加钼与不含钼的双相钢 CCT 转变曲线,则添加钼的 CCT 曲线明显右移。因此,新开发的添加钼钢即使

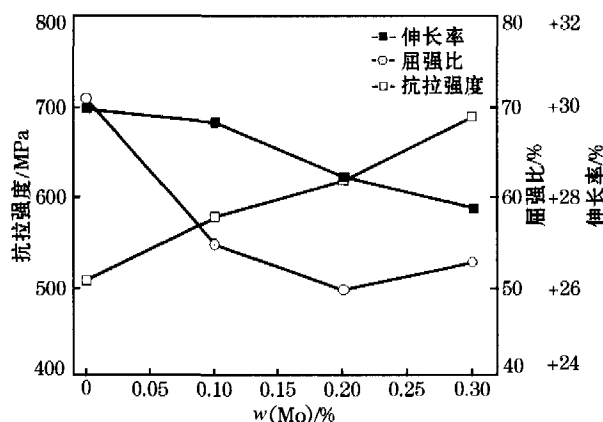


图 3 Mo 对 $w(\text{C})0.08\%$ 、 $w(\text{Mn})2.0\%$ 双相钢力学性能的影响

Fig. 3 Effect of Mo on mechanical properties of 0.08% C-2.0% Mn dual phase steel

在 500℃ 下合金化热镀锌,也能得到以铁素体为基体的马氏体组织双相钢。

另外,由于合金元素在热镀锌的退火过程中,在钢带表面富集并发生选择性氧化,导致锌液浸润性的变化,从而使锌层表面质量变差。为此,美国 Ispat Inland 钢公司采用锌淬技术镀锌,不仅获得了双相钢组织,且显著降低了合金元素的添加量,镀层质量也明显提高^[5]。

3 相变诱导塑性钢

相变诱导塑性钢(TRIP Steel)是通过相变诱导

塑性效应而使钢板中残余奥氏体在塑性变形作用下诱发马氏体形核,引入相变强化和塑性增长机制,提高钢板的强度和韧性。典型 TRIP 钢的 $w(\text{C}) = 0.2\%$ 、 $w(\text{Mn}) = 1\% \sim 2\%$ 、 $w(\text{Si}) = 1\% \sim 2\%$ (CMnSi TRIP 钢)或 $w(\text{Al}) = 1\% \sim 2\%$ (CMnAl TRIP 钢),通过热轧+热处理或冷轧+热处理,TRIP 钢的组织由 50%~60%铁素体、25%~40%贝氏体或少量马氏体和 5%~15%残余奥氏体组成。

按照原板成分划分,TRIP 钢可分为 CMnSi 和 CMnAl 钢^[7],前者因其表面较易生成稳定的 Mn_2SiO_4 氧化膜,而导致钢带表面的锌液浸润性变差,使镀锌层存在大量的缺陷和露铁点。特别是在低露点($-30\text{ }^\circ\text{C}$)气氛中,此现象尤其严重,甚至无锌层生成。与此相反,后者在不同露点条件下,均能表现出良好的热镀锌性能。CMnAl 钢退火后表面虽存在 MnO 和 MnO_2 ,但对锌液浸润性无明显影响。因此,在 CMnSi 钢表面活性不足情况下,为保证锌液具有足够浸润基体的能力,国外研究者改进了镀锌工艺:首先在低氢气氛中进行表面氧化物长大和碳自还原反应,而后在氮氢气氛中终冷,再进行预热处理。该工艺可产生硅氧化物的剥离,在退火后形成纯铁的暴露面,获得较满意的热镀锌性能,并可明显改善不同 TRIP 钢的镀层性能。总之,CMnAl 钢的力学性能与 CMnSi 钢类似,如采用适当的连续退火工艺则二者的镀锌性能亦类似。

由于生产 TRIP 钢需加入必要数量的合金元素,还要通过特殊的热处理,而后者往往不能与现工业连续热镀锌生产工艺相适应,特别是临界退火后需一等温段,以完成贝氏体转变。同时,还需限制等温贝氏体温度,此温度高于锌锅温度(通常在 $460\text{ }^\circ\text{C}$)。因此,对于 TRIP 钢热浸镀锌及合金化,轧制及热处理工艺与热浸镀锌工艺的参数之间存在矛盾。热轧 CMnSi 钢镀锌的研究表明,在临界退火温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$,锌液温度维持在 $455\sim 470\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,热处理采用 $6\sim 9\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的冷却速率可获得理想的铁素体、贝氏体和残余奥氏体,以及良好的力学性能。如冷却速率较低($3\sim 4\text{ }^\circ\text{C/s}$)则在临界退火后生成少量的高碳富集的残余奥氏体且稳定性较高,在拉应变过程中相变诱导塑性较难发生,因此并不能达到理

想的力学性能。另外,相对于热轧 TRIP 钢镀锌来说,冷轧 TRIP 钢热镀锌的最佳退火温度略高,为 $830\text{ }^\circ\text{C}$,锌液均为 $460\text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\text{Zn-0.2\%Al}$ 。因此,从镀锌工艺角度而言,热轧与冷轧 TRIP 钢工艺参数相类似。

4 结语

国外 PNGV 计划所开发的一些品种已生产并部分实际应用在汽车车体上,并取得明显的经济效益。因此,汽车工业迅速发展的中国理应关注国外在此方面的发展趋势,以适应国内市场日益增长的需求;并结合国内钢铁工业和汽车工业发展的特点,努力进行其研究与开发工作,使之汽车防护技术进入世界先进水平。

参考文献:

- [1] Kazuaki Kyono, Tetsuo Shimizu, Kei Sakata, et al. Development of High Strength Grade Galvannealed Sheet Steels[A]. Galvatech 01 Conference Proceedings[C]. Brussels Belgium, 2001. 121-128.
- [2] Tanaka Yasushi, Urabe Toshiaki, Nagataki Yasunobu. A New Type of High Strength Steel for Exposed Panels-High-Strength Steel with Excellent Formability, Superior Surface Precision after Press Forming, and Uniform Surface Appearance[A]. JFE Technical Report[C]. JFE Holdings, Inc., Japan, 2004. 17-24.
- [3] S. Q. Cao, J. X. Zhang, J. S. Wu, L. Wang, J. G. Chen. Microtexture, Grain Boundary Character Distribution and Secondary Working Embrittlement of High Strength IF Steels[J]. Materials Science and Engineering, 2005, (A392): 203-208.
- [4] Everett C. Oren, Frank E. Goodwi. Hot-Dip Glavanizing of Advanced High-Strength Steel Grades[A]. Galvatech 04 Conference Proceedings[C]. Chicago USA, 2004. 737-746.
- [5] Ram Patil, Olga Girina et al. Development of a Dual-Phase High Strength Galvanized Steel Using Zincquench Technology [A]. 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet[C]. Chiba, Japan, 1998. 439-447.
- [6] 张启富. 现代钢带连续热镀锌[M]. 北京:冶金工业出版社, 2006.
- [7] J. Maki, J. Mahieu, S. Claessens, B. C. De Cooman. Hot Dip Galvanising of Si-free CMnAl Trip Steels[A]. 5 # International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet [C]. Brussels Belgium, 2001. 623-630.