

## 一种磷化性能优异的冷轧高强钢板及其制造方法

### 技术领域

本发明涉及一种钢板及其制造方法，尤其涉及一种冷轧钢板及其制造方法。

### 背景技术

高强度钢是当前使用越来越广泛的一种材料。冷轧高强度钢通常需要添加较高含量的 C、Si、Mn、Cr、Al 等合金元素，结合连续退火工艺，利用相变强化等实现一定的强度和成形性。

磷化处理是汽车电泳涂装前的预处理工艺，通过将钢板或钢板制成的零件浸入磷化液中，在钢板或零件表面形成一层难溶的磷化膜，从而起到提高漆膜附着力作用。

然而，在使用连续退火生产冷轧高强度钢时，钢中的 Si、Mn 等合金元素会在退火后的带钢表面形成外氧化。钢板表面的 Si、Mn 外氧化会影响磷化膜的形核与生长，从而影响汽车零件的涂装质量。因此，近年来，高强度钢的磷化性能开始逐渐受到关注。

例如，公开号为 CN107419185A，公开日为 2017 年 12 月 1 日，名称为“一种具有优良磷化性能的冷轧钢板及生产方法”的中国专利申请，主要是通过精确控制成分，同时通过热轧、酸洗、五机架全六辊冷连轧及连续退火、平整工序生产磷化性能优良的冷轧板。

又如，公开号为 CN111910123A，公开日为 2020 年 11 月 10 日，名称为“一种具有优良磷化性能的冷轧连退超高强钢及其制备方法”的中国专利申请公开了一种获得冷轧连退超高强钢优良磷化性能的退火工艺，其限定了退火气氛的  $H_2$  含量为 6%~15%，露点为  $-45^{\circ}C \sim -41^{\circ}C$ ，氧气含量 2ppm~5ppm，其目的是通过上述参数抑制合金元素的选择性氧化，从而获得优良的磷化性能。

由此可见，现有技术中为了获得优异的磷化性能，控制合金元素含量是一种方法，但是对合金元素含量进行限制，会影响材料性能的发挥。

此外，控制退火气氛是另一种改善高合金含量冷轧钢板磷化性能的方法。但是，将露点和氧含量都控制的比较低的方法难度较大，成本较高；将露点控制的较高的方法会引起钢板表面脱碳，因此该方法也有一定的局限性。

基于此，期望提供一种新的实现优异磷化性能的冷轧高强钢板。

## 发明内容

本发明的目的之一在于提供了一种磷化性能优异的冷轧高强钢板，其通过控制 Mn、Si 元素不要富集在钢板表面，来实现优异的磷化性能。

基于上述发明目的，本发明提供了一种磷化性能优异的冷轧高强钢板，其在距钢板表面 0-1000 nm 深度范围内的元素质量百分含量-深度分布曲线上，Mn 元素质量百分比峰值  $Mn_p \leq 10.0\%$ 、Si 质量百分比峰值  $Si_p \leq 4.0\%$ ，并且 Mn 元素质量百分比峰值  $Mn_p$  以及 Si 元素质量百分比峰值  $Si_p$  均位于距钢板表面  $\geq 50$  nm 的深度位置。本文中，该 Mn 元素质量百分比峰值  $Mn_p$  和 Si 元素质量百分比峰值  $Si_p$  采用辉光放电发射光谱（GDOES）检测得到。

在本发明中，由辉光放电发射光谱（GDOES）检测的距钢板表层 0-1000 nm 深度范围内，元素质量百分含量-深度分布曲线上 Mn 质量百分比峰值  $Mn_p \leq 10.0\%$ 、Si 质量百分比峰值  $Si_p \leq 4.0\%$  是冷轧高强度钢获得优异磷化性能的关键。这是因为：经过连续退火生产的冷轧高强度钢，以 Mn 和 Si 为代表的合金元素会在退火钢板表面形成外氧化，表面会出现 Si、Mn 元素显著富集，钢板表面的 Mn 或 Si 的质量百分比峰值可达到基体 Mn 或 Si 的几倍到几十倍，这些氧化物会阻碍磷化液与钢板的反应，从而影响高强度钢的磷化性能。

发明人经过研究发现，当距钢板表层 0-1000 nm 深度范围内，元素质量百分含量-深度分布曲线上，Mn 质量百分比峰值  $Mn_p > 10\%$  或者 Si 质量百分比峰值  $Si_p > 4\%$  时，钢板磷化性能较差。因此，本发明控制  $Mn_p \leq 10\%$ ， $Si_p \leq 4\%$ 。在一些实施方案中，本发明控制  $Mn_p \leq 8.5\%$ ， $Si_p \leq 3.0\%$ 。在一些实施方案中， $Mn_p$  在 5.0~10.0% 之间， $Si_p$  在 0.1~3.0% 之间。

为了实现优异的磷化性能，本发明控制  $Mn_p$ 、 $Si_p$  所在深度  $t_{pMn} \geq 50$  nm、 $t_{pSi} \geq 50$  nm。这是因为，发明人通过研究发现，当  $Mn_p$ 、 $Si_p$  所在深度  $< 50$  nm 时，即使  $Mn_p \leq 10\%$  或者  $Si_p \leq 4\%$ ，局部位置 Si、Mn 外氧化仍然无法避免，局部磷化性能较差。

进一步地，在本发明所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板中，Mn 元素质量百分比峰值  $Mn_p$  以及 Si 元素质量百分比峰值  $Si_p$  均位于距钢板表面 50-500 nm 的深度位置。

虽然当  $t_{pMn} > 500$  nm,  $t_{pSi} > 500$  nm 时，冷轧高强钢的磷化性能也是优异的，但是为了获得  $t_{pMn} > 500$  nm,  $t_{pSi} > 500$  nm，需要更高的预氧化温度和更长的预氧化时间。因此，本发明优选的  $t_{pMn} \leq 500$  nm,  $t_{pSi} \leq 500$  nm。在一些实施方案中，本发明控制  $t_{pMn}$  在 100nm 到 450nm 之间，控制  $t_{pSi}$  在 100nm 到 450nm 之间。

进一步地，在本发明所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板中，在距钢板表面 0-1000 nm 深度范围内的元素质量百分含量-深度分布曲线上，Fe 元素质量百分比峰值  $Fe_p \geq 85\%$ ，并且 Fe 元素质量百分比峰值  $Fe_p$  位于距钢板表面 0- $t_{pSi}$  深度范围内，其中  $t_{pSi}$  表示 Si 元素质量百分比峰值  $Si_p$  出现的深度位置。本发明中， $Fe_p$  是指在距钢板表面 0- $t_{pSi}$  深度范围内的 Fe 元素质量百分比峰值。

当所述的  $Fe_p \geq 85\%$  时，可以保证冷轧高强度钢在进行磷化处理时，表面有足够多的 Fe 和磷化液发生反应，从而获得优异的磷化性能。

进一步优选的，当  $Fe_p \geq 90\%$  时，磷化性能会更好。

进一步地，本发明所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板，其在钢的厚度方向上包括基层和表层以及位于基层和表层之间的过渡层；所述表层的微观组织为铁素体。

进一步地，在本发明所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板中，所述表层的厚度为 50-500 nm。

表层，也即铁素体层的厚度为 50-500 nm 时，可以确保采用辉光放电发射光谱（GDOES）检测得到的元素质量百分含量-深度分布曲线上 Mn、Si 质量百分比峰值  $Mn_p$ 、 $Si_p$  所在的深度  $t_p$  为 50-500 nm。

在本发明所述的磷化性能优异的高强钢中，当表层的厚度为 50-500 nm 时，退火时基体中向外扩散的 Mn、Si 元素主要富集在过渡层，铁素体表层可有效阻止 Mn、Si 等合金元素扩散至铁素体表面，从而保证采用辉光放电发射光谱（GDOES）检测得到的元素质量百分含量-深度分布曲线上 Mn、Si 质量百分比峰值  $Mn_p$ 、 $Si_p$  所在深度  $t_p$  为 50-500 nm。

进一步地，在本发明所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板中，所述基层的微观组织为马氏体+铁素体，或者马氏体+铁素体+残余奥氏体。

进一步地，在本发明所述的磷化性能优异的冷轧高强钢中，所述过渡层中含有 Mn、Si、Fe 的氧化物和/或 Mn、Si、Fe 的复合氧化物。Mn、Si、Fe 的氧化物是指 Mn 的氧化物、Si 的氧化物或 Fe 的氧化物。Mn、Si、Fe 的复合氧化物是指 Mn、Si 和 Fe 中两种或三种元素的氧化物。

更进一步地，所述 Mn、Si、Fe 的氧化物为下述各项的至少其中之一：MnO、MnO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>；所述 Mn、Si、Fe 的复合氧化物为下述各项的至少其中之一：MnSiO<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、Mn<sub>2</sub>FeO<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>、FeSiO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>。

进一步地，本发明所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板的抗拉强度 $\geq 780\text{MPa}$ 。进一步地，本发明所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板的抗拉强度 $\geq 980\text{MPa}$ 。进一步地，本发明所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板的抗拉强度 $\geq 1180\text{MPa}$ 。

本申请对冷轧高强钢的种类和元素组成无特殊限定，本领域已知的各种冷轧高强钢都通过本发明的方法制备，从而具备本文所述的结构（如本文所述的元素分布）和磷化性能。

在一些实施方案中，本发明所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板，其含有质量百分含量如下的下述各元素：

C：0.07-0.30%，Si：0.07-3.0%，Mn：1.5-5.0%。

更进一步地，本发明所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板的化学元素质量百分含量为：

C：0.07-0.30%，Si：0.07-3.0%，Mn：1.5-5.0%，以及 Nb、Ti、Al、B、Cr、Mo、Ni、V 的一种或多种，Nb、Ti、Al、B、Cr、Mo、Ni、V 的质量百分总含量小于等于 2.0%；余量为 Fe 和不可避免的杂质。

该不可避免的杂质主要是 S 和 P，期望其含量越低越好，在一些实施方式中，可以控制  $P \leq 0.05\%$ ， $S \leq 0.02\%$ 。

上述各元素的设计原理为：

C：是钢中为了获得强度必须的固溶强化元素，当 C 含量过低时，钢的强度偏低，而 C 含量过高时，钢的焊接性较差，因此，本发明控制 C 质量百分比含量为 0.07-0.30%。

Si：具有同时提高钢强度和成形性的作用，但当 Si 含量过高时，生产制造

难度加大，因此，本发明控制 Si 质量百分含量为 0.07-3.0%。

Mn：是增加奥氏体稳定性的元素、具有降低钢淬火时临界冷却速度以及提高钢的淬透性的作用。Mn 还能提高钢的加工硬化性能，从而提高钢的强度。因此，本发明控制 Mn 质量百分含量为 1.5-5.0%。

Nb、Ti、Al、B、Cr、Mo、Ni、V 元素具有固溶强化、细化组织、提高淬透性等作用，少量添加有助于进一步提高钢的强度、韧性等。因此，本发明还可含有 Nb、Ti、Al、B、Cr、Mo、Ni、V 元素中的一种或多种，并且控制其总量以质量百分比计小于等于 2.0%。在一些实施方案中，当含有时，Nb 的含量可为 0.01-0.1%，Ti 的含量可为 0.01-0.05%，Al 的含量可为 0.01-1.5%，B 的含量可为 0.0002-0.0008%，Cr 的含量可为 0.01-0.5%，Mo 的含量可为 0.1-0.3%，Ni 的含量可为 0.0001-0.03%，Ni 的含量可为 0.01-0.1%。

本发明的另一目的在于提供一种磷化性能优异的冷轧高强钢板的制造方法，该制造方法通过采用独特的连续退火工艺，控制 Mn、Si 元素在钢板中的富集位置和富集量，从而实现优异的磷化性能。

基于上述发明目的，本发明提供了上述磷化性能优异的冷轧高强钢板的制造方法，其包括步骤：冶炼、铸造、热轧、酸洗、冷轧和连续退火；其中在连续退火步骤中：将冷轧板在氧化性气氛中进行第一段加热，然后在还原性气氛中进行第二段加热和均热，然后进行冷却、卷取。

在本发明所述的制造方法中，冶炼、铸造、热轧、酸洗、冷轧均采用现有的常规工艺。示例性的方法中，热轧步骤中，控制加热温度为 1150~1260℃，精轧开轧温度为 1100~1220℃，精轧终轧温度为 900~950℃。冷轧步骤中，控制冷轧压下率 $\geq 50\%$ 。在一些实施方案中，可采用市售的冷轧钢来实施本申请的退火工序。

在连续退火步骤中，第一段加热选择氧化性气氛的目的是为了在第一段加热过程中在钢板表面形成氧化铁，第二段加热和均热选择还原性气氛的目的是为了将第一段加热过程中形成的氧化铁还原形成铁素体，从而形成全部为铁素体的表层，以使得 Mn、Si 元素无法在钢板表面富集。

进一步地，在本发明所述的制造方法的一些实施方式中，第一段加热的氧化性气氛由控制直火炉的空燃比为 0.95-1.05 获得。

在一些实施方式中，当第一段加热采用直火炉加热时，通过调节空燃比可

以实现氧化性气氛。当空燃比 $<0.95$ 时，氧化不充分，当空燃比 $>1.05$ 时，会出现氧化过度的情况，因此，将空燃比控制为 $0.95-1.05$ 。

进一步地，在本发明所述的制造方法的另一些实施方式中，第一段加热的氧化性气氛为 $N_2+O_2$ 混合气体，其中 $O_2$ 的体积百分比为 $0.01-1\%$ 。

在另一些实施方式中，当第一段加热采用红外辐射炉加热时，通过使用 $N_2+O_2$ 的混合气体实现氧化性气氛。当 $O_2$ 体积百分比 $<0.01\%$ 时，氧化不充分，当 $O_2$ 体积百分比 $>1\%$ 时，再增加 $O_2$ ，会出现氧化过度的情况，因此， $O_2$ 体积百分比控制为 $0.01-1\%$ 。

进一步地，在本发明所述的制造方法中，其中第一段加热的加热速率为 $1-50^\circ\text{C}/\text{s}$ ，第一段加热由室温加热至加热结束温度 $T_1$ ，且 $T_1$ 与Si的质量百分含量满足： $570+4000\times\text{Si}\leq T_1\leq 600+9000\times\text{Si}$ 。

钢板表面的氧化层厚度会随着第一段加热结束温度 $T_1$ 升高而增加，因此，为了获得合适的氧化层厚度，需要控制 $T_1$ 温度的上下限。本发明人的研究发现，在 $T_1$ 温度相同时，钢板表面的氧化铁厚度还受钢板成分的影响，其中Si含量影响最显著。当钢板中Si含量较高时，为了在第一段加热中获得同样厚度的氧化铁，需要更高的 $T_1$ 温度。当 $T_1$ 温度与钢板Si含量之间满足如下关系时 $570+4000\times\text{Si}\leq T_1\leq 600+9000\times\text{Si}$ ，可获得合适的氧化铁厚度。在一些实施方案中， $T_1$ 为 $580\sim 800^\circ\text{C}$ 。优选地，第一段加热所形成的氧化层的厚度为 $50-500\text{nm}$ 。

进一步地，在本发明所述的制造方法中，第一段加热的氧化性气氛的露点 $\geq -50^\circ\text{C}$ ，优选 $\geq -40^\circ\text{C}$ 。在一些实施方案中，第一段加热的氧化性气氛的露点在 $-50^\circ\text{C}$ 到 $50^\circ\text{C}$ 之间。在一些实施方案中，第一段加热的氧化性气氛的露点在 $-50^\circ\text{C}$ 到 $0^\circ\text{C}$ 之间。

进一步地，在本发明所述的制造方法中，第二段加热和均热的还原性气氛的露点 $\leq 10^\circ\text{C}$ ，如 $\leq 0^\circ\text{C}$ 、 $\leq -10^\circ\text{C}$ 或 $\leq -20^\circ\text{C}$ 。在一些实施方案中，第二段加热和均热的还原性气氛的露点为 $10^\circ\text{C}$ 到 $-50^\circ\text{C}$ ，如 $0^\circ\text{C}$ 到 $-50^\circ\text{C}$ 或 $-20^\circ\text{C}$ 到 $-50^\circ\text{C}$ 。

在此需要特别说明的是，在本发明中，第一段加热、第二段加热、均热的气氛露点并非是本案的必要技术特征，换句话说，即使不对第一段加热、第二段加热、均热的气氛露点进行特别控制，都可以获得距钢板表面 $0-1000\text{nm}$ 深度范围内元素质量百分含量-深度分布曲线上Mn质量百分比峰值 $Mn_p\leq$

10.0%、Si 质量百分比峰值  $Si_p \leq 4.0\%$  的产品特征。这是因为，在第一段加热中形成氧化铁时，基体中的部分 Mn 会和 Fe 一起氧化，但是 Si 形成的氧化物主要位于过渡层上；在第二段加热和均热中还原铁被还原时，无论气氛的露点如何，基体中的 Mn、Si 等合金元素形成的选择性氧化主要集中在氧化铁被还原后形成的铁素体的下方，即位于过渡层，而不会在铁素体表面层形成富集。因此，本发明有别于利用提高还原气氛露点促进合金元素形成内氧化、减少外氧化的现有技术。

但是，本发明人研究发现，提高第一段加热氧化气氛的露点，对降低  $T_1$  温度是有利的。这是因为，当第一段加热气氛露点提高后，会增加合金元素的内氧化，从而减少氧化铁/基板界面上的合金元素的氧化，特别是 Si 元素的氧化。因此，优选的，第一段加热的氧化性气氛的露点可控制为  $\geq -40^\circ\text{C}$ 。由于第二段加热以及均热的露点过高会形成脱碳，因此，优选的，第二段加热和均热气氛的露点可以控制为  $\leq -20^\circ\text{C}$ 。

进一步地，在本发明所述的制造方法中，第二段加热和均热的还原性气氛为  $N_2+H_2$  混合气体，其中  $H_2$  的体积百分比为 0.5-20%。

进一步地，在本发明所述的制造方法中，第二段加热的加热速率为  $1-20^\circ\text{C}/\text{s}$ ，第二段加热由  $T_1$  继续加热至均热温度  $720-920^\circ\text{C}$ ，均热时间为 30-200 s。

均热温度  $T_2$  控制为  $720-920^\circ\text{C}$ ，均温时间控制为 30-200 s，主要是为了获得冷轧高强度钢合适的力学性能，其与磷化性能关联性不大。

本发明所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板具有如下有益效果：

本发明通过控制钢板内，元素质量百分含量-深度分布曲线上 Mn、Si 质量百分比峰值及其所在的深度位置，解决了冷轧高强度钢磷化性能差的问题，从而改善了冷轧高强度钢的涂装性能。

在一些更优选的实施方式中，该磷化性能优异的钢板还具有  $\geq 780\text{MPa}$  的抗拉强度。

## 附图说明

图 1 为本发明实施例 A1 和对比例 A1 距钢板表面 0-1000 nm 内 Mn 元素的质量百分含量-深度分布曲线对比。

图 2 为本发明实施例 A1 和对比例 A1 距钢板表面 0-1000 nm 内 Si 元素的

质量百分含量-深度分布曲线对比。

图 3 为本发明实施例 A1 和对比例 A1 距钢板表面 0-1000 nm 内 Fe 元素的质量百分含量-深度分布曲线对比。

图 4 为本发明实施例 B1 和对比例 B1 距钢板表面 0-1000 nm 内 Mn 元素的质量百分含量-深度分布曲线对比。

图 5 为本发明实施例 B1 和对比例 B1 距钢板表面 0-1000 nm 内 Si 元素的质量百分含量-深度分布曲线对比。

图 6 为本发明实施例 B1 和对比例 B1 距钢板表面 0-1000 nm 内 Fe 元素的质量百分含量-深度分布曲线对比。

具体实施方式

下面将结合具体的实施例和说明书附图对本发明所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板及其制作方法做进一步的解释和说明，然而该解释和说明并不对本发明的技术方案构成不当限定。

表 1 列出了本发明各实施例和对比例采用的钢种成分配比。

表 1（wt%，余量为 Fe）

| 钢板代号 | C    | Si   | Mn  | P      | S      | Al   | Nb   | Ti   | B      | Cr   | Mo  | V      | Ni   |
|------|------|------|-----|--------|--------|------|------|------|--------|------|-----|--------|------|
| A    | 0.08 | 0.4  | 2.2 | 0.012  | 0.002  | -    | 0.04 | 0.03 | -      | -    | -   | -      | -    |
| B    | 0.2  | 1.8  | 2.3 | 0.007  | 0.001  | 0.03 | -    | 0.02 | -      | -    | -   | -      | -    |
| C    | 0.07 | 0.07 | 2.1 | 0.010  | 0.0008 | 0.6  | -    | 0.01 | 0.0006 | -    | 0.2 | -      | -    |
| D    | 0.13 | 0.26 | 2.4 | 0.011  | 0.0017 | -    | -    | -    | -      | 0.4  | -   | -      | -    |
| E    | 0.22 | 1.8  | 2.8 | 0.014  | 0.0014 | 0.03 | -    | 0.02 | -      | -    | -   | -      | -    |
| F    | 0.11 | 1.2  | 1.5 | 0.006  | 0.0007 | -    | -    | -    | -      | -    | -   | -      | -    |
| G    | 0.3  | 3    | 3   | 0.022  | 0.005  | 1.5  | -    | -    | -      | 0.5  | -   | -      | -    |
| H    | 0.09 | 0.8  | 1.8 | 0.0091 | 0.02   | 0.03 | -    | -    | 0.0004 | 0.03 | -   | 0.0003 | 0.07 |
| I    | 0.2  | 0.5  | 5   | 0.05   | 0.0017 | 1.5  | -    | -    | -      | -    | -   | 0.02   | -    |

基于表 1 中的钢板成分，按照下述步骤制得本发明各实施例和对比例的钢板，各实施例和对比例的连续退火步骤的具体工艺参数列于表 2 中：

（1）采用常规冶炼；

- (2) 采用常规铸造;
- (3) 采用常规热轧;
- (4) 采用常规酸洗和冷轧;
- (5) 连续退火; 将冷轧板在氧化性气氛中进行第一段加热; 其中第一段加热的加热速率为 1-50℃/s, 第一段加热由室温加热至  $T_1$ , 且  $T_1$  与 Si 的质量百分含量满足:  $570+4000\times Si\leq T_1\leq 600+9000\times Si$ ; 然后在还原性气氛中进行第二段加热和均热, 第二段加热的还原性气氛为  $N_2+H_2$  混合气体, 其中  $H_2$  的体积百分比为 0.5-20%; 然后进行冷却、卷取。

其中, 在一些实施例中, 第一段加热的氧化性气氛为  $N_2+O_2$  混合气体, 其中  $O_2$  的体积百分比为 0.01-1%。

在另一些实施例中, 第一段加热的氧化性气氛由控制直火炉的空燃比为 0.95-1.05 获得。

其中, 在一些实施例中, 可以控制第一段加热的氧化性气氛的露点  $\geq -40^{\circ}C$ , 可以控制第二段加热的还原性气氛的露点  $\leq -20^{\circ}C$ 。

在一些实施例中, 第二段加热的加热速率为 1-20℃/s, 第二段加热由  $T_1$  继续加热至均热温度 720-920℃, 均热时间为 30-200s。

表 2

| 编号     | 钢板成分代号 | 第一段加热 |                   |                   |     |      |                   | 第二段加热             |     |      | 均热                |                   |     |     |
|--------|--------|-------|-------------------|-------------------|-----|------|-------------------|-------------------|-----|------|-------------------|-------------------|-----|-----|
|        |        | 空燃比   | O <sub>2</sub> 含量 | H <sub>2</sub> 含量 | 露点  | 升温速率 | 温度 T <sub>1</sub> | H <sub>2</sub> 含量 | 露点  | 升温速率 | 温度 T <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> 含量 | 露点  | 时间  |
|        |        |       | 体积%               | 体积%               | ℃   | ℃/s  | ℃                 | 体积%               | ℃   | ℃/s  | ℃                 | 体积%               | ℃   | s   |
| 实施例 A1 | A      | /     | 0.2               | /                 | -50 | 10   | 580               | 2                 | -50 | 4    | 820               | 2                 | -50 | 100 |
| 实施例 A2 | A      | /     | 0.01              | /                 | -20 | 5    | 600               | 5                 | -40 | 4    | 820               | 5                 | -40 | 100 |
| 实施例 A3 | A      | /     | 0.5               | /                 | -10 | 20   | 580               | 5                 | -10 | 4    | 800               | 5                 | -10 | 150 |
| 实施例 A4 | A      | /     | 1                 | /                 | -40 | 1    | 600               | 5                 | -40 | 5    | 780               | 5                 | -40 | 120 |
| 实施例    | A      | /     | 1                 | /                 | -40 | 10   | 600               | 5                 | -20 | 1    | 780               | 5                 | -20 | 120 |

|           |   |            |     |   |     |    |            |     |     |    |     |     |     |     |
|-----------|---|------------|-----|---|-----|----|------------|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| A5        |   |            |     |   |     |    |            |     |     |    |     |     |     |     |
| 实施例<br>A6 | A | /          | 1   | / | -40 | 10 | 600        | 0.5 | 0   | 5  | 780 | 0.5 | 0   | 120 |
| 对比例<br>A1 | A | /          | /   | 2 | -50 | 10 | 580        | 2   | -50 | 4  | 820 | 2   | -50 | 100 |
| 对比例<br>A2 | A | /          | /   | 5 | -40 | 10 | 600        | 5   | -40 | 5  | 780 | 5   | -40 | 120 |
| 对比例<br>A3 | A | /          | /   | 5 | -20 | 1  | 600        | 5   | -20 | 5  | 780 | 5   | -20 | 120 |
| 对比例<br>A4 | A | /          | /   | 5 | 0   | 10 | 600        | 5   | 0   | 5  | 780 | 5   | 0   | 120 |
| 实施例<br>B1 | B | 0.9<br>5   | /   | / | 50  | 50 | 650        | 2   | -40 | 5  | 870 | 2   | -40 | 180 |
| 实施例<br>B2 | B | 1          | /   | / | 50  | 50 | 680        | 2   | -40 | 5  | 870 | 2   | -40 | 180 |
| 实施例<br>B3 | B | 1.0<br>5   | /   | / | 50  | 50 | 700        | 20  | -40 | 20 | 870 | 20  | -40 | 180 |
| 实施例<br>B4 | B | /          | 0.5 | / | -10 | 10 | 730        | 5   | -10 | 4  | 920 | 5   | -10 | 180 |
| 对比例<br>B1 | B | /          | /   | 2 | -20 | 10 | 700        | 2   | -20 | 4  | 870 | 2   | -20 | 200 |
| 对比例<br>B2 | B | <u>0.9</u> | /   | 5 | -40 | 35 | 570        | 5   | -40 | 10 | 870 | 5   | -40 | 180 |
| 对比例<br>B3 | B | 1          | /   | 5 | 10  | 50 | <u>550</u> | 5   | 10  | 20 | 870 | 5   | 10  | 180 |
| 实施例<br>C1 | C | /          | 0.5 | / | -35 | 15 | 580        | 10  | -20 | 5  | 720 | 10  | -20 | 30  |
| 实施例<br>C2 | C | 0.9<br>5   | /   | / | 40  | 25 | 580        | 5   | -20 | 5  | 780 | 5   | -20 | 120 |
| 对比例<br>C1 | C | /          | /   | 5 | -20 | 15 | <u>570</u> | 10  | -20 | 5  | 780 | 10  | -20 | 30  |
| 实施例<br>D1 | D | /          | 0.5 | / | 0   | 10 | 590        | 5   | 0   | 5  | 780 | 5   | 0   | 120 |
| 实施例<br>D2 | D | /          | 0.5 | / | 0   | 10 | 620        | 5   | 0   | 5  | 780 | 5   | 0   | 120 |
| 对比例<br>D1 | D | /          | /   | 5 | 0   | 10 | 590        | 5   | 0   | 5  | 780 | 5   | 0   | 120 |
| 对比例<br>D2 | D | /          | /   | 5 | -10 | 10 | 620        | 5   | -10 | 5  | 780 | 5   | -10 | 120 |
| 实施例<br>E1 | E | /          | 0.2 | / | -40 | 10 | 750        | 5   | -40 | 5  | 840 | 5   | -40 | 120 |
| 实施例<br>E2 | E | /          | 0.2 | / | -40 | 10 | 750        | 5   | -20 | 5  | 840 | 5   | -20 | 120 |
| 实施例       | E | /          | 0.2 | / | -40 | 10 | 750        | 5   | 0   | 5  | 840 | 5   | 0   | 120 |

|        |   |          |      |   |     |    |     |   |     |    |     |   |     |     |
|--------|---|----------|------|---|-----|----|-----|---|-----|----|-----|---|-----|-----|
| E3     |   |          |      |   |     |    |     |   |     |    |     |   |     |     |
| 对比例 E1 | E | /        | /    | 5 | -40 | 10 | 750 | 5 | -40 | 5  | 840 | 5 | -40 | 120 |
| 对比例 E2 | E | /        | /    | 5 | -40 | 10 | 750 | 5 | -20 | 5  | 840 | 5 | -20 | 120 |
| 对比例 E3 | E | /        | /    | 5 | -40 | 10 | 750 | 5 | 0   | 5  | 840 | 5 | 0   | 120 |
| 实施例 F1 | F | 0.9<br>5 | /    | / | 42  | 50 | 618 | 5 | 0   | 5  | 800 | 5 | -30 | 200 |
| 对比例 F1 | F | /        | /    | 5 | -30 | 20 | 630 | 5 | -30 | 5  | 845 | 5 | -30 | 150 |
| 实施例 G1 | G | /        | 0.05 | / | 10  | 10 | 800 | 2 | -40 | 10 | 850 | 2 | -40 | 120 |
| 实施例 G2 | G | /        | 0.05 | / | 10  | 10 | 800 | 2 | -10 | 10 | 850 | 2 | -10 | 120 |
| 实施例 G3 | G | /        | 0.05 | / | 10  | 10 | 800 | 2 | 10  | 10 | 850 | 2 | 10  | 120 |
| 对比例 G1 | G | /        | /    | 2 | 10  | 10 | 700 | 2 | -40 | 10 | 850 | 2 | -40 | 120 |
| 对比例 G2 | G | /        | /    | 2 | 10  | 10 | 700 | 2 | -10 | 10 | 850 | 2 | -10 | 120 |
| 实施例 H  | H | /        | 0.5  | / | -50 | 25 | 602 | 5 | 10  | 5  | 780 | 5 | 10  | 120 |
| 实施例 I  | I | /        | 0.5  | / | -50 | 25 | 590 | 5 | -30 | 5  | 845 | 5 | -30 | 240 |

上述表 2 中，空燃比采用“/”的实施例表示该实施例采用的氧化性气氛为 N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> 混合气体，对比例 A1-A4、D1-D2，E1-E3、F1 以及 G1-G2 的空燃比和氧气含量均采用“/”表示，说明这些对比例的第一段加热均未采用氧化性气氛。表 2 中的各实施例和对比例的代号“A”、“B”……“H”、“I”表示采用了表 1 中对应编号的钢板成分。

表 3 列出了采用 A-I 的钢板成分和表 2 中列出的工艺参数制得的各实施例和对比例的钢板特征以及各钢板对应的磷化性能，其中 Mn<sub>p</sub>、Si<sub>p</sub>、t<sub>pSi</sub>、t<sub>pMn</sub>、Fe<sub>p</sub> 采用 GDOES 检测得到。

表 3

| 编号     | Mn <sub>p</sub> | Si <sub>p</sub> | t <sub>pMn</sub> | t <sub>pSi</sub> | Fe <sub>p</sub> | 磷化性能 |
|--------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------|
|        | 质量%             | 质量%             | nm               | nm               | 质量%             |      |
| 实施例 A1 | 6.4             | 1.2             | 224              | 228              | 87.5            | ○    |
| 实施例 A2 | 8.2             | 0.8             | 272              | 275              | 92.0            | ○    |
| 实施例 A3 | 7.2             | 1               | 420              | 427              | 85.0            | ○    |

|        |             |             |             |             |             |   |
|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---|
| 实施例 A4 | 6.2         | 1.2         | 181         | 188         | 90.1        | ○ |
| 实施例 A5 | 7.2         | 1           | 188         | 298         | 89.1        | ○ |
| 实施例 A6 | 6           | 1           | 213         | 222         | 88.7        | ○ |
| 对比例 A1 | <u>25.3</u> | 3.2         | <u>6.0</u>  | <u>7.5</u>  | <u>23.0</u> | × |
| 对比例 A2 | <u>30.7</u> | 3.6         | <u>11.8</u> | <u>13.2</u> | <u>15.6</u> | × |
| 对比例 A3 | <u>29.8</u> | 3.8         | <u>12.7</u> | <u>13.8</u> | <u>26.0</u> | × |
| 对比例 A4 | <u>25.5</u> | 2.7         | <u>9.3</u>  | <u>10.2</u> | <u>37.0</u> | × |
| 实施例 B1 | 9.1         | 2.1         | 316         | 323         | 91.4        | ○ |
| 实施例 B2 | 5.2         | 3.5         | 380         | 390         | 88.8        | ○ |
| 实施例 B3 | 6.5         | 2.8         | 450         | 455         | 93.2        | ○ |
| 实施例 B4 | 8.3         | 2.3         | 280         | 283         | 89.1        | ○ |
| 对比例 B1 | <u>30.3</u> | <u>12.2</u> | <u>15.9</u> | <u>16.4</u> | <u>5.4</u>  | × |
| 对比例 B2 | <u>33.1</u> | <u>12.9</u> | <u>9.7</u>  | <u>11.2</u> | <u>4.2</u>  | × |
| 对比例 B3 | <u>17.9</u> | <u>4.9</u>  | <u>5.4</u>  | <u>6.8</u>  | <u>34.9</u> | × |
| 实施例 C1 | 7.4         | 0.2         | 170         | 174         | 92.1        | ○ |
| 实施例 C2 | 5.9         | 0.1         | 120         | 123         | 91.2        | ○ |
| 对比例 C1 | <u>59.3</u> | 2.9         | <u>12.5</u> | <u>13.0</u> | <u>20.2</u> | × |
| 实施例 D1 | 6.1         | 1.2         | 165         | 171         | 87.9        | ○ |
| 实施例 D2 | 7.2         | 1.3         | 248         | 261         | 91.2        | ○ |
| 对比例 D1 | <u>46.3</u> | 1.9         | <u>4.6</u>  | <u>5.5</u>  | <u>27.7</u> | × |
| 对比例 D2 | <u>53.9</u> | 3.1         | <u>2.1</u>  | <u>3.2</u>  | <u>14.3</u> | × |
| 实施例 E1 | 9.2         | 2.1         | 298         | 305         | 90.8        | ○ |
| 实施例 E2 | 7.4         | 1.9         | 306         | 324         | 90.6        | ○ |
| 实施例 E3 | 6.6         | 2.1         | 305         | 320         | 88.1        | ○ |
| 对比例 E1 | <u>29.5</u> | <u>11.8</u> | <u>24.1</u> | <u>25.3</u> | <u>12.5</u> | × |
| 对比例 E2 | <u>23</u>   | <u>9.3</u>  | <u>11.2</u> | <u>13.4</u> | <u>26.5</u> | × |
| 对比例 E3 | <u>17.7</u> | <u>5.6</u>  | <u>6.5</u>  | <u>8.0</u>  | <u>37.7</u> | × |
| 实施例 F1 | 7.8         | 2.1         | 230         | 237         | 93.2        | ○ |
| 对比例 F1 | <u>51.2</u> | <u>6.8</u>  | <u>9.5</u>  | <u>11.0</u> | <u>5.9</u>  | × |
| 实施例 G1 | 9.3         | 3.5         | 198         | 212         | 89.7        | ○ |
| 实施例 G2 | 8           | 2.9         | 192         | 200         | 90.5        | ○ |
| 实施例 G3 | 6.1         | 2.9         | 211         | 220         | 91.0        | ○ |
| 对比例 G1 | <u>51.9</u> | <u>5.3</u>  | <u>4.5</u>  | <u>6.2</u>  | <u>19.9</u> | × |
| 对比例 G2 | <u>52.5</u> | 3.3         | <u>4.7</u>  | <u>6.2</u>  | <u>23.1</u> | × |

|        |     |     |     |     |      |   |
|--------|-----|-----|-----|-----|------|---|
| 实施例 H1 | 6.4 | 2.9 | 50  | 53  | 86.8 | ○ |
| 实施例 I1 | 9.8 | 1.4 | 120 | 128 | 85.2 | ○ |

图 1、图 2 和图 3 分别显示了实施例 A1 和对比例 A1 距钢板表面 0-1000 nm 深度范围内 Mn、Si、Fe 元素质量百分含量-深度分布曲线，曲线上标注了特征值  $Mn_p$ 、 $Si_p$ 、 $Fe_p$  和  $t_p$ 。图 1 中的  $t_p$  表示  $t_{pMn}$ ，图 2 中的  $t_p$  表示  $t_{pSi}$ ，图 3 中的  $t_p$  表示  $t_{pSi}$ 。

从表 2 可知，实施例 A1 在氧化气氛中进行第一段加热，以 10℃/s 的升温速率加热至 580℃，氧化性气氛为  $N_2+O_2$  混合气体，其中  $O_2$  体积百分比为 0.2%、露点为-50℃。然后在还原性气氛中进行第二段加热和均热，升温速率为 4℃/s，均热温度为 820℃，均热时间为 100 s，第二段加热和均热的还原气氛为  $N_2+H_2$  混合气体，其中  $H_2$  体积百分比为 2%，气氛露点为-50℃。

采用 GDOES 对退火后的钢板表面进行元素深度分布检测，得到如图 1 至图 3 所示的 0-1000 nm 深度范围内的 Mn、Si、Fe 元素质量百分含量-深度分布曲线。

对比例 A1 是在还原性气氛中进行第一段加热、第二段加热和均热，升温速率、温度、时间均与实施例 A1 相同。对比例 A1 退火后的表面 0-1000 nm 深度范围内的 Mn、Si、Fe 元素质量百分含量-深度分布曲线如图 1 至图 3 所示。

对实施例 A1 和对比例 A1 进行相同条件下的磷化处理，实施例 A1 表面的磷化膜均匀致密，磷化性能满足要求（表 2-2 中以“○”表示），而对比例 A1 表面的磷化膜稀疏、有较大面积未被磷化膜覆盖，磷化性能不满足要求（表 2-2 中以“×”表示）。本文中，磷化性能的好坏是通过观察磷化处理后钢板表面的磷化膜来判断，其中，磷化膜覆盖率 100%，磷化结晶尺寸<12 微米，磷化膜重>2g/m<sup>2</sup> 表示磷化性能满足要求。采用市售处理剂进行磷化处理，具体步骤及工艺如下：（1）预脱脂喷淋，45~55℃，1min；（2）脱脂喷淋，45~55℃，2.0min；（3）水清洗二道喷淋，常温，1min；（4）表调喷淋，常温，1min；（5）磷化喷淋，50~60℃，2.0min；（6）水清洗喷淋，常温，1min；（7）烘干。

图 4、图 5、图 6 分别显示了实施例 B1 和对比例 B1 距钢板表面 0-1000 nm 深度范围内 Mn、Si、Fe 元素的质量百分含量-深度分布曲线，曲线上标注了特征值  $Mn_p$ 、 $Si_p$ 、 $Fe_p$  和  $t_p$ 。图 4 中的  $t_p$  表示  $t_{pMn}$ ，图 5 中的  $t_p$  表示  $t_{pSi}$ ，图 6 中

的  $t_p$  表示  $t_{psi}$ 。

实施例 B1 在氧化气氛中进行第一段加热，以 50℃/s 的升温速率加热至 650℃，氧化性气氛通过直火加热炉实现，控制空燃比为 0.95、露点为 50℃。然后在还原性气氛中进行第二段加热和均热，升温速率为 5℃/s，均热温度为 870℃，均热时间为 180 s，第二段加热和均热的气氛为 N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 混合气体，其中 H<sub>2</sub> 体积百分比为 2%，气氛露点为-40℃。

采用 GDOES 对退火后的钢板表面进行元素深度分布检测，得到如图 4-图 6 所示的 0-1000 nm 深度范围内的 Mn、Si、Fe 元素质量百分含量-深度分布曲线。对实施例 B1 样板进行磷化处理，磷化膜均匀致密，磷化性能满足要求。

对比例 B1 在还原性气氛中进行第一段加热、第二段加热和均热，还原性气氛为 N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 混合气体，其中 H<sub>2</sub> 体积百分比为 2%，气氛露点为-20℃，均热温度、均热时间均和实施例 B1 相同。对比例 B1 退火后的距钢板表面 0-1000 nm 深度范围内的 Mn、Si、Fe 元素质量百分含量-深度分布曲线如图 4-图 6 所示。对对比例 B1 样板进行磷化处理，磷化膜不均匀、不致密，局部位置无磷化膜覆盖，磷化性能不满足要求。

发明人还采用扫描电镜观察硝酸酒精溶液侵蚀后的截面金相的方法，检测了各实施例和对比例的微观组织，采用聚焦离子束显微镜制备了表层及过渡层的截面透射电镜试样，在透射电镜下测量了表层的厚度、分析了过渡层中氧化物的种类，并将检测结果列于表 4 中。

表 4

| 编号     | 表层厚度（nm） | 表层微观组织 | 基层微观组织 | 过渡层中的 Mn、Si、Fe 的氧化物和/或<br>Mn、Si、Fe 的复合氧化物                                                                                          |
|--------|----------|--------|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 实施例 A1 | 217      | F      | F+M    | MnO、SiO <sub>2</sub> 、FeO、Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> 、<br>Mn <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> |
| 实施例 A2 | 266      | F      | F+M    | MnO、SiO <sub>2</sub> 、FeO、Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> 、<br>Mn <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> |
| 实施例 A3 | 410      | F      | F+M    | MnO、SiO <sub>2</sub> 、FeO、Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> 、<br>Mn <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> |
| 实施例 A4 | 176      | F      | F+M    | MnO、SiO <sub>2</sub> 、FeO、Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> 、<br>Mn <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> |
| 实施例 A5 | 180      | F      | F+M    | MnO、SiO <sub>2</sub> 、FeO、Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> 、<br>Mn <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> |

|        |     |   |       |                                                                                                                                                      |
|--------|-----|---|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 实施例 A6 | 203 | F | F+M   | MnO、SiO <sub>2</sub> 、FeO、Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> 、<br>Mn <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>                   |
| 对比例 A1 | -   | - | F+M   | 无过渡层                                                                                                                                                 |
| 对比例 A2 | -   | - | F+M   | 无过渡层                                                                                                                                                 |
| 对比例 A3 | -   | - | F+M   | 无过渡层                                                                                                                                                 |
| 对比例 A4 | -   | - | F+M   | 无过渡层                                                                                                                                                 |
| 实施例 B1 | 303 | F | F+M+R | MnO、MnO <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、MnSiO <sub>3</sub><br>FeSiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> |
| 实施例 B2 | 370 | F | F+M+R | MnO、MnO <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、MnSiO <sub>3</sub><br>FeSiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> |
| 实施例 B3 | 440 | F | F+M+R | MnO、MnO <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、MnSiO <sub>3</sub><br>FeSiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> |
| 实施例 B4 | 265 | F | F+M+R | MnO、MnO <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、MnSiO <sub>3</sub><br>FeSiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> |
| 对比例 B1 | -   | - | F+M+R | 无过渡层                                                                                                                                                 |
| 对比例 B2 | -   | - | F+M+R | 无过渡层                                                                                                                                                 |
| 对比例 B3 | -   | - | F+M+R | 无过渡层                                                                                                                                                 |
| 实施例 C1 | 160 | F | F+M   | MnO、MnO <sub>2</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>                                                             |
| 实施例 C2 | 108 | F | F+M   | MnO、MnO <sub>2</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>                                                             |
| 对比例 C1 | -   | - | F+M   | MnO、MnO <sub>2</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>                                                             |
| 实施例 D1 | 157 | F | F+M   | MnO、MnO <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>                                           |
| 实施例 D2 | 238 | F | F+M   | MnO、MnO <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>                                           |
| 对比例 D1 | -   | - | F+M   | 无过渡层                                                                                                                                                 |
| 对比例 D2 | -   | - | F+M   | 无过渡层                                                                                                                                                 |
| 实施例 E1 | 283 | F | F+M+R | MnO、MnO <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、MnSiO <sub>3</sub><br>FeSiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> |
| 实施例 E2 | 290 | F | F+M+R | MnO、MnO <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、MnSiO <sub>3</sub><br>FeSiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> |
| 实施例 E3 | 295 | F | F+M+R | MnO、MnO <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、MnSiO <sub>3</sub><br>FeSiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> |
| 对比例 E1 | -   | - | F+M+R | 无过渡层                                                                                                                                                 |
| 对比例 E2 | -   | - | F+M+R | 无过渡层                                                                                                                                                 |
| 对比例 E3 | -   | - | F+M+R | 无过渡层                                                                                                                                                 |
| 实施例 F1 | 220 | F | F+M+R | MnO、MnO <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、MnSiO <sub>3</sub>                                                                                           |

|        |     |   |       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------|-----|---|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|        |     |   |       | FeSiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                                                                                                                                                                                                                                               |
| 对比例 F1 | -   | - | F+M+R | 无过渡层                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 实施例 G1 | 192 | F | F+M+R | MnO、MnO <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、FeO、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 、<br>MnSiO <sub>3</sub> 、Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> 、<br>FeSiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> |
| 实施例 G2 | 184 | F | F+M+R | MnO、MnO <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、FeO、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 、<br>MnSiO <sub>3</sub> 、Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> 、<br>FeSiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> |
| 实施例 G3 | 204 | F | F+M+R | MnO、MnO <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、FeO、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 、<br>MnSiO <sub>3</sub> 、Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> 、Mn <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> 、<br>FeSiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> |
| 对比例 G1 | -   | - | F+M+R | 无过渡层                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 对比例 G2 | -   | - | F+M+R | 无过渡层                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 实施例 H1 | 50  | F | F+M+R | MnO、MnO <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、FeO、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                                                                                                                                                                                           |
| 实施例 I1 | 112 | F | F+M+R | MnO、MnO <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、FeO、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                                                                                                                                                                                           |

注：表 4 中，F 代表铁素体，M 代表马氏体、R 代表残余奥氏体。各对比例的表层用“-”表示，意味着对比例不具有表层。

发明人还根据国标 GB/T 228.1 的拉伸试验检测了各实施例和对比例的抗拉强度，并将检测结果列于表 5 中。

表 5

| 编号     | 抗拉强度（MPa） |
|--------|-----------|
| 实施例 A1 | 1043      |
| 实施例 A2 | 1074      |
| 实施例 A3 | 1090      |
| 实施例 A4 | 986       |
| 实施例 A5 | 1025      |
| 实施例 A6 | 1048      |
| 对比例 A1 | 1050      |
| 对比例 A2 | 1078      |
| 对比例 A3 | 1100      |
| 对比例 A4 | 1002      |
| 实施例 B1 | 1210      |

|        |      |
|--------|------|
| 实施例 B2 | 1123 |
| 实施例 B3 | 1024 |
| 实施例 B4 | 1030 |
| 对比例 B1 | 1190 |
| 对比例 B2 | 1110 |
| 对比例 B3 | 1030 |
| 实施例 C1 | 798  |
| 实施例 C2 | 810  |
| 对比例 C1 | 830  |
| 实施例 D1 | 817  |
| 实施例 D2 | 812  |
| 对比例 D1 | 806  |
| 对比例 D2 | 820  |
| 实施例 E1 | 1320 |
| 实施例 E2 | 1200 |
| 实施例 E3 | 1380 |
| 对比例 E1 | 1310 |
| 对比例 E2 | 1210 |
| 对比例 E3 | 1370 |
| 实施例 F1 | 857  |
| 对比例 F1 | 846  |
| 实施例 G1 | 1511 |
| 实施例 G2 | 1493 |
| 实施例 G3 | 1522 |
| 对比例 G1 | 1488 |
| 对比例 G2 | 1497 |
| 实施例 H1 | 1052 |
| 实施例 I1 | 1543 |

由此可见，采用本发明制造的冷轧钢板，在具有优异磷化性能的同时，还具有较高的强度。

需要注意的是，本案中各技术特征的组合方式并不限本案权利要求中所记载的组合方式或是具体实施例所记载的组合方式，本案记载的所有技术特征可以以任何方式进行自由组合或结合，除非相互之间产生矛盾。

还需要注意的是，以上所列举的实施例仅为本发明的具体实施例。显然本发明不局限于以上实施例，随之做出的类似变化或变形是本领域技术人员能从本发明公开的内容直接得出或者很容易便联想到的，均应属于本发明的保护范围。

## 权 利 要 求 书

1. 一种磷化性能优异的冷轧高强钢板，其特征在于，在距该钢板表面 0-1000 nm 深度范围内的元素质量百分含量-深度分布曲线上，Mn 元素质量百分比峰值  $Mn_p \leq 10.0\%$ 、Si 质量百分比峰值  $Si_p \leq 4.0\%$ ，并且 Mn 元素质量百分比峰值  $Mn_p$  以及 Si 元素质量百分比峰值  $Si_p$  均位于距该钢板表面  $\geq 50$  nm 的深度位置。
2. 如权利要求 1 所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板，其特征在于，所述 Mn 元素质量百分比峰值  $Mn_p$  以及 Si 元素质量百分比峰值  $Si_p$  均位于距该钢板表面 50-500 nm 的深度位置。
3. 如权利要求 1 所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板，其特征在于，在距该钢板表面 0-1000 nm 深度范围内的元素质量百分含量-深度分布曲线上，Fe 元素质量百分比峰值  $Fe_p \geq 85\%$ ，并且 Fe 元素质量百分比峰值  $Fe_p$  位于距该钢板表面 0- $t_{pSi}$  深度范围内，其中  $t_{pSi}$  表示 Si 元素质量百分比峰值  $Si_p$  出现的深度位置。
4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板，其特征在于，该钢板在厚度方向上包括基层、表层和位于基层和表层之间的过渡层；其中，所述表层的微观组织为铁素体。
5. 如权利要求 4 所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板，其特征在于，所述表层的厚度为 50-500 nm。
6. 如权利要求 4 所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板，其特征在于，所述基层的微观组织为马氏体+铁素体，或者马氏体+铁素体+残余奥氏体。
7. 如权利要求 4 所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板，其特征在于，所述过渡层中含有 Mn、Si、Fe 的氧化物和/或 Mn、Si、Fe 的复合氧化物。
8. 如权利要求 7 所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板，其特征在于，所述 Mn、Si、Fe 的氧化物为下述各项的至少其中之一：MnO、MnO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>；所述 Mn、Si、Fe 的复合氧化物为下述各项的至少其中之一：MnSiO<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、Mn<sub>2</sub>FeO<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>、FeSiO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>。
9. 如权利要求 1 所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板，其特征在于，其抗拉

强度 $\geq 780\text{MPa}$ 。

10. 如权利要求 1 所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板，其特征在于，其含有质量百分含量如下的下述各元素：

C: 0.07-0.30%, Si: 0.07-3.0%, Mn: 1.5-5.0%。

11. 如权利要求 10 所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板，其特征在于，其化学元素质量百分含量为：

C: 0.07-0.30%, Si: 0.07-3.0%, Mn: 1.5-5.0%，以及 Nb、Ti、Al、B、Cr、Mo、Ni、V 的一种或多种，Nb、Ti、Al、B、Cr、Mo、Ni、V 的质量百分总含量小于等于 2.0%；余量为 Fe 和不可避免的杂质。

12. 如权利要求 1-11 中任意一项所述的磷化性能优异的冷轧高强钢板的制造方法，其包括步骤：冶炼、铸造、热轧、酸洗、冷轧和连续退火；其特征在于，在连续退火步骤中：将冷轧板在氧化性气氛中进行第一段加热，然后在还原性气氛中进行第二段加热和均热，然后进行冷却、卷取。

13. 如权利要求 12 所述的制造方法，其特征在于，第一段加热的氧化性气氛由控制直火炉的空燃比为 0.95-1.05 获得；或者，第一段加热的氧化性气氛为  $\text{N}_2+\text{O}_2$  混合气体，其中  $\text{O}_2$  的体积百分比为 0.01-1%。

14. 如权利要求 12 所述的制造方法，其特征在于，其中第一段加热的加热速率为  $1-50^\circ\text{C}/\text{s}$ ，第一段加热由室温加热至  $T_1$ ，且  $T_1$  与 Si 的质量百分含量满足： $570+4000\times\text{Si}\leq T_1\leq 600+9000\times\text{Si}$ ；优选地， $T_1$  为  $580\sim 800^\circ\text{C}$ 。

15. 如权利要求 12 所述的制造方法，其特征在于，所述制造方法具有以下一项或多项特征：

第一段加热的氧化性气氛的露点 $\geq -50^\circ\text{C}$ ；

第二段加热和均热的还原性气氛为  $\text{N}_2+\text{H}_2$  混合气体，其中  $\text{H}_2$  的体积百分比为 0.5-20%；

第二段加热和均热的还原性气氛的露点 $\leq 10^\circ\text{C}$ ；

第二段加热的加热速率为  $1-20^\circ\text{C}/\text{s}$ ，第二段加热由  $T_1$  继续加热至均热温度  $720-920^\circ\text{C}$ ，均热时间为 30-200 s。