(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102119078 A
(43)申请公布日 2011.07.06

(21)申请号 200980131346.2

(22)申请日 2009.08.11

(30)优先权数据
08162298.7 2008.08.13 EP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2011.02.11

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2009/060370 2009.08.11

(87)PCT申请的公布数据
WO2010/018161 EN 2010.02.18

(71)申请人 诺夫利斯公司
地址 加拿大安大略

(72)发明人 J·蒂姆 C·巴锡

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
B32B 15/01(2006.01)
C22C 21/02(2006.01)
C22C 21/08(2006.01)

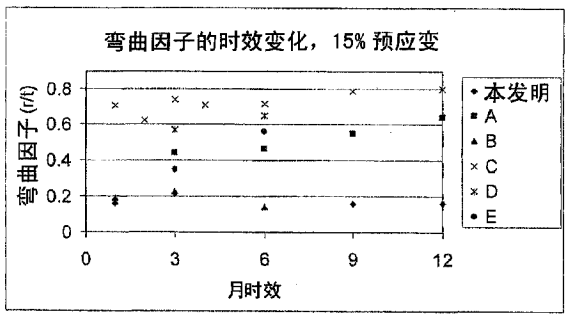
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54)发明名称

包覆汽车板产品

(57)摘要

本发明涉及一种汽车包覆板产品,其包含芯层和至少一层包覆层,其中所述芯包含以下以重量%计组成的合金:Mg 0.45-0.8,Si 0.45-0.7,Cu 0.05-0.25,Mn 0.05-0.2,Fe 至多 0.35,其它元素(或杂质)各自<0.05,并且总计<0.15,余量为铝;和所述至少一层包覆层包含以下以重量%计组成的合金:Mg 0.3-0.7,Si 0.3-0.7,Mn 至多 0.15,Fe 至多 0.35,其它元素(或杂质)各自<0.05,并且总计<0.15,余量的铝。该包覆汽车板产品提供优异的基本上不随时间而变化的可卷边性,还提供烘烤硬化后良好的时效硬化响应。



CN 102119078 A

1. 一种汽车包覆板产品，其包含芯层和至少一层包覆层，其中所述芯包含以下以重量%计的组成的合金：

Mg 0.45-0.8

Si 0.45-0.7

Cu 0.05-0.25

Mn 0.05-0.2

Fe 至多 0.35

其它元素（或杂质）各自＜0.05，并且总计＜0.15

余量的铝

和所述至少一层包覆层包含以下以重量%计的组成的合金：

Mg 0.3-0.7

Si 0.3-0.7

Mn 至多 0.15

Fe 至多 0.35

其它元素（杂质）各自＜0.05，并且总计＜0.15

余量的铝。

2. 根据权利要求 1 所述的包覆板产品，其特征在于所述产品包含两层包覆层，在所述芯层的每一侧面上具有一层包覆层。

3. 根据权利要求 2 所述的包覆板产品，其特征在于所述两层包覆层是相同组成的包覆层。

4. 根据权利要求 1 所述的包覆板产品，其特征在于在所述至少一层包覆层中 Mg 含量为 0.4-0.6。

5. 根据权利要求 1 所述的包覆板产品，其特征在于在所述至少一层包覆层中 Mg 含量为约 0.5。

6. 根据权利要求 1 所述的包覆板产品，其特征在于在所述至少一层包覆层中 Si 含量为 0.4-0.6。

7. 根据权利要求 1 所述的包覆板产品，其特征在于在所述至少一层包覆层中 Si 含量为约 0.5。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的包覆板产品，其特征在于在所述芯层中 Mg 含量为 0.5-0.7。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的包覆板产品，其特征在于在所述芯层中 Mg 含量为约 0.6。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的包覆板产品，其特征在于在所述芯层中 Si 含量为 0.5-0.7。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的包覆板产品，其特征在于在所述芯层中 Si 含量为约 0.6。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的包覆板产品，其特征在于根据 ASTM 290C 测量的在 6 个月自然时效后的弯曲因子为低于 0.3。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的包覆板产品，其特征在于根据 ASTM 290C 测量

的在 12 个月自然时效后的弯曲因子为低于 0.3。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的包覆板产品，其特征在于根据 ASTM 290C 测量的在 6 个月自然时效后的弯曲因子为低于 0.25。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的包覆板产品，其特征在于根据 ASTM 290C 测量的在 12 个月自然时效后的弯曲因子为低于 0.25。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的包覆板产品，其特征在于烤漆响应性大于 75MPa。

包覆汽车板产品

技术领域

[0001] 本发明涉及主要意欲用于汽车应用的复合铝板。该板产品包含 6XXX 系列铝合金的芯和至少一层另一种 6XXX 系列铝合金的包覆层。

背景技术

[0002] 在汽车生产中铝板材料的使用已经确立多年。取决于汽车设计者对具体组件的特别要求，使用不同合金的范围。在某些应用中，期望材料具有高强度。然而其它的应用需要更高的可成型性，并且在此情况下，可认为强度是不重要的。还存在对材料在冲击下容易形变的期望，例如万一与行人碰撞，这种材料可以具有更低的强度。

[0003] 对于汽车板使用者，可成型性意指两个要求。存在板由于其厚度的可成型性，该可成型性通常涉及板的本体成形。第二是该板可以围绕极小半径 (tight radius) 弯曲的程度。后者的要求对于一些汽车部件是重要的，其中板本身向后弯曲生成安装于底层支撑板的机构。这种向后弯曲被称为卷边，并且能够以这种方式围绕极小半径弯曲而没有破裂的板被称为具有良好的可卷边性。

[0004] 一般地用于这种目的的铝合金是来自 6XXX 系列合金，即其主要合金元素是 Mg 和 Si 的那些合金，或来自 5XXX 系列合金，其中主要合金元素是 Mg。为了理解最常用于命名和识别铝及其合金的数字命名系统，请参见“International Alloy Designations and Chemical Composition Limits For Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloyss（煅制铝和煅制铝合金的国际合金命名和化学组成限定）”，由 Aluminum Association（铝业协会）出版，2001 年 1 月修订。

[0005] 在许多应用中，期望材料容易成形，而且还在烤漆处理后，显现充分的机械强度。6XXX 系列合金由于其时效响应 (ageing response) 特别适于此。在过去 15 至 20 年已经进行了大量的工作来理解在这些合金中的时效过程和存在以使得所谓的烤漆响应性 (paint-bake response)(PBR) 最大化的各种工序，所述烤漆响应性是从供货 (as-supplied)（下文中称为 T4) 状态至成形和烘烤硬化后的最终（下文中称为 T8) 状态的拉伸性能的差异。

[0006] 众所周知，较低的 T4 屈服强度和减少的铁含量会促进改进可成型性，特别是卷边性能。较低的屈服强度与形变的容易性相关。即，较低的屈服强度意指板可以用较低的工作载荷成形。伸长率与形变程度相关。低屈服强度可以通过减少合金中的溶质含量实现，但是较低的溶质含量通常降低烤漆响应性。一种此类合金是以 Anticorodal ®-170（下文中称为 AC170) 的名称销售的。从 EP1685268 中已知另一种合金，其中该合金以避免显著的时效硬化这样的方式固溶热处理 (solution heat treated)。这两种中，根据 EP1685268 的合金具有更低的溶质含量并具有优异的可卷边性。另一方面，AC170（与高强度合金如 AA6111 相比还具有相对低的溶质含量）与来自 EP1685258 的合金相比具有稍差的可卷边性但是具有时效硬化。另一方面，由于合金时效硬化，AC170 的可卷边性随着时间而劣化，特别是当卷边之前预应变 (prestrained) 时。

[0007] 如上所述，通常在机械强度和可卷边性之间存在折中。尽管可卷边性是本发明的关注点，但是如果材料能够在烤漆期间时效硬化至一定程度，其对于汽车设计者是有用的。这允许设计者通过厚度降低来优化减轻重量。还期望在交付给汽车制造商的板中机械性能随时间保持相对稳定。这是因为，板交付后，在该板用于车体部件的生产之前可能有一些延迟。例如，如果在此期间（可能是几个月）可卷边性改变，板的使用者可能会发现其较不利于他们的制造方法。可选择的，板可以在较早时期成形为底板 (panel) 或罩 (hood)，而仅在日后与其它的组件连接。其中连接的方法包括卷边，期望卷边性能几乎不随间隔的时间而变化。

[0008] 1987 年 9 月 12 日公开的日本专利申请 JP62-207642 提出用 5XXX 系列合金包覆层包覆 6XXX 系列合金芯，尽管包覆层所要求的组成范围包括或重叠一些 6XXX 系列合金。该公布教导了在包覆层中 Si 含量超过 0.5 重量％是不期望的，因为其会降低可成型性。在该产品中 6XXX 系列和 5XXX 系列合金的混合使其几乎不利于再循环。该公布没有提及包覆板产品的卷边性能。

[0009] 6XXX 系列合金与 1XXX 和 3XXX 系列合金的结合公开于 US2006-0185816 中。特别是生产了常规组成的合金 AA6111 芯与常规 AA3003 或 AA3104 包覆层的结合。该复合结构提供了与整体式 (monolithic)AA6111 相比可成型性上的改进。没有公开卷边性能。

[0010] WO07/128391 公开了一种复合产品，其包含芯中的 6XXX 系列合金与包覆层中的 6XXX 系列合金的结合。尽管要求保护宽范围，说明书仅包含 2 个实施例，其中芯合金是 AA6016 或 AA6111，并且包覆层是 AA6005A。复合产品的卷边性能比单独的整体式芯合金的卷边性能要好，尽管没有报道卷边性能如何随时间变化。

[0011] JP2000-129382 也公开了将含 Cu 的 6XXX 系列合金用不含 Cu 的 6XXX 系列合金的另一层包覆。通过伸长率测量了可成型性—本体可成型性而不是可卷边性的程度的度量标准。

[0012] 这些现有技术公开内容中没有暗示芯和包覆层中的合金的结合在预应变之后还提供极良好的卷边特性，可卷边性在时效之后保持优良，同时还显示出在烤漆期间显著的时效硬化的能力。

发明内容

[0013] 因此，本发明的一个目的是提供一种具有优异的卷边性能的铝合金包覆产品，其中所述卷边性能在自然时效和预应变的相当长时间之后保持优异，并且其能够时效硬化。

[0014] 该目的是通过包含权利要求 1 特征的包覆汽车板产品实现的。本发明的优选实施方案分别在从属权利要求中陈述。

[0015] 这里广泛使用的术语“板”意图包括有时称为“板材 (plate)”或“箔”的厚度以及介于板材和箔之间的板厚度 (sheet gauges)。

[0016] 以与在权利要求中实现的方式限定合金组成的理由给出如下。所有的值以重量％计。

[0017] Mg：在芯层中 Mg 含量设定为 0.45-0.8。优选，Mg 含量为 0.5-0.7，更优选约 0.6。在至少一层包覆层中 Mg 含量设定为 0.3-0.7。优选，在该包覆层中 Mg 含量为 0.4-0.6，更优选约 0.5。

[0018] Si：在芯和包覆层两者中 Si 含量设定为 0.45-0.7。优选，在芯层中 Si 含量为 0.5-0.7，最优选约 0.6。在至少一层包覆层中 Si 含量是在 0.3-0.7 之间。优选，在至少一层包覆层中 Si 含量为 0.4-0.6，最优选约 0.5。

[0019] Mg 和 Si 主要结合为 Mg_2Si，时效硬化后赋予强度改进。使较少的 Mg 或 Si 以及达到的时效硬化最小化，对于芯合金组成，这确定了每一元素的下限为 0.45。然而，Mg 和 Si 的上限含量收到限定，这是因为过量的 Si 通常对于可成型性是不利的，特别是相对于板的最小无裂纹弯曲半径。因此，Mg 和 Si 含量是以为了得到期望的强化作用并防止在材料中大量的过量 Si 的方式平衡。

[0020] Fe：在芯和至少一层包覆层两者中铁含量设定为小于 0.35。众所周知铁含量对最小无裂纹弯曲半径有显著影响。Fe 通常不溶于铝，但是作为第二相成分存在，如 AlFe(Mn)Si 相，常常位于晶粒边界处。在弯曲时，裂纹起始于成分界面处并且扩散。因此，认为低 Fe 含量和优选含铁相的精细分布改进板产品的弯曲特性。

[0021] Cu：在芯层中 Cu 含量设定为 0.05-0.25。添加在该范围之内的 Cu 提供了除仅从 Mg_2Si 沉积得到的之外的额外的加强。不希望在至少一层包覆层中 Cu 太多，因为其降低卷边性能并使腐蚀性能、特别是丝状腐蚀恶化。在至少一层包覆层中 Cu 含量至多 0.20，但是优选不添加 Cu 至包覆层，以致因此该量为相当的杂质量。

[0022] Mn：在芯层中 Mn 含量设定为 0.05-0.3。在至少一层包覆层中 Mn 含量设定为小于 0.15。优选，在至少一层包覆层中 Mn 含量小于 0.10。在芯合金中锰有助于烘烤硬化强度，并且有助于控制晶粒大小和热处理的板的韧性。然而，在至少一层包覆层中过多的量，增加了以非期望的方式与 Mn 结合的含 Fe 颗粒的尺寸，因此不利地影响根据本发明的板产品的可弯曲性。

[0023] 其它的元素例如但不限于 Zn、Ni、Ti、B、Cr 和 V 可以以痕量元素或杂质的形式，存在于芯层和至少一层包覆层两者中，或在 Ti 和 B 的情况下通过以晶粒细化剂的形式添加。各种这样的痕量元素或杂质以每种小于 0.05 并且总计小于 0.15 的量存在。合金的余量是铝。

[0024] 在本发明的优选实施方案中，包覆汽车板产品具有根据 ASTM 290C 测量的 6 个月自然时效后的弯曲因子 r/t 为小于 0.3。在更优选的实施方案中，在 12 个月自然时效后的弯曲因子保持在低于 0.3。甚至更优选，在 6 个月自然时效后的弯曲因子小于 0.25，最优选在 12 个月自然时效后的弯曲因子小于 0.25。

[0025] 在进一步的优选实施方案中，本发明的产品具有大于 75MPa 的烤漆响应性。

[0026] 根据本发明的芯和包覆层的结合获得了比包含芯层的合金元素的整体式合金更好的卷边性能，保持了时效硬化的能力，并且在时效硬化期间和之后，没有看出卷边性能的显著变化。

[0027] 在下面，将通过参考附图更详细地说明本发明，附图显示了对要求保护的发明的实施方案进行的试验结果。详细的说明或图形两者都不是意欲限制由所附权利要求书限定的保护范围。

附图说明

[0028] 图 1 是本发明和比较产品在 T4 状态、弯曲前零预应变下的弯曲因子随着时间变化

的图。

[0029] 图 2 是本发明和对照产品在 T4 状态、弯曲前 5％预应变下的弯曲因子随着时间变化的图。

[0030] 图 3 是本发明和对照产品在 T4 状态、弯曲前 10％预应变下的弯曲因子随着时间变化的图。

[0031] 图 4 是本发明和对照产品在 T4 状态、弯曲前 15％预应变下的弯曲因子随着时间变化的图。

具体实施方式

[0032] 实施例 ：

[0033] a) 样品制备 ：

[0034] 使用在 WO04/112992 中描述的方法铸造根据本发明的复合铸块。该复合铸块具有两层相同组成的包覆层，在芯层的每一侧上各一层。

[0035] 出于对比的目的，也用在 WO04/112992 中描述的铸造方法铸造复合铸块以提供根据 WO07/128391 和 JP62-207642 的样品。在根据 WO07/128391 的样品的情况下，芯层是 6016 合金并且两层包覆层是低溶质的 6XXX 系列合金。在根据 JP62-207642 的样品的情况下，芯层也是 6016 合金，以及两层包覆层为相同组成并且为基于 AA5005 的组成。

[0036] 此外，制定的整体式汽车板合金 AC170、AA6016 和根据 EP1685268 的合金是通过常规 DC 铸造路线生产的。

[0037] 各种试验的样品的化学组成示于表 1。

[0038] 在所有的情况下，铸造 560mm 厚的铸块，然后从每一侧面刮去 25mm。在包覆产品的情况下，这样得到了板，其中两层包覆层相当于铸块总厚度的 10％。

[0039] 然后将铸块均质化，使用常规使用的热和冷轧至最终厚度为 1.0mm。

[0040] 然后将所有样品（除了根据 EP1685268 的样品）的冷轧板在连续固溶热处理线中固溶热处理 (solution heat treat)30 秒以提供 565℃左右的峰值金属温度。固溶热处理 (SHT) 后，将板淬火并进行预时效实险，接着缓慢冷却至室温。

[0041] 根据 EP1685268 的教导，将根据表 1 组成 B 的板在 500℃的较低温度下固溶热处理 20 秒。没有赋予该样品预时效处理，这是因为在这样处理的情况下，将其设计为不显著地时效硬化。

[0042] 使全部的样品在室温下进行人工时效几天，以提供 T4 的交货 (delivery) 状态。

[0043] 为了评价烘烤硬化后 (T8 状态）的时效硬化响应，使样品进行以下冷成形和时效处理 ：2％应变加上 185℃下 20 分钟。

[0044] T4 材料的样品也进行不同量的预应变以模拟在工业中制造成形部件时的成形类型。额外的预应变的量是 5、10 和 15％。可弯曲性测试被用于测量经过直至 12 个月的时间的卷边性能，其中将 T4 板放置以进行自然时效硬化，接着预应变，然后测试可弯曲性。根据 ASTM 290C 标准中列出的方法测量可弯曲性。

[0045] 表 1 ：样品组成，所有的值以重量％计

[0046]

样品	芯组成(余量 Al 和杂质)				
	Mg	Si	Cu	Mn	Fe
本发明	0.6	0.6	0.14	0.1	0.2
A	0.6	0.5	0.1	0.15	0.2
B	0.4	0.4	0.08	0.07	0.17
C	0.55	1.1	0.08	0.07	0.21
D	0.55	1.1	0.08	0.07	0.21
E	0.55	1.1	0.08	0.07	0.21
	包覆组成(余量 Al 和杂质)				
本发明	0.5	0.5		0.1	0.2
A	无包覆层-整体式				
B	无包覆层-整体式				
C	无包覆层-整体式				
D	0.72	0.15	0.01	0.02	0.18
E	0.4	0.4	0.08	0.07	0.17

[0047] 另外比较例 A 是作为 AC170 已知的组成，并且是非常类似于本发明芯层组成的整体组成。

[0048] 比较例 B 是根据 EP1685268 的整体式合金。

[0049] 比较例 C 是落入确立的汽车板合金 AA6016 的范围内的整体式合金。

[0050] 比较例 D 是根据 JP62-207642 具有 6016 合金芯和 5XXX 系列合金包覆层的包覆产品。

[0051] 比较例 E 是类似于 WO07/128391 中描述的那些具有 6016 合金芯和 6XXX 系列合金包覆层的包覆产品。

[0052] b) 拉伸性能：

[0053] 使用 Zwick 测试机 Z050 测量所有样品的拉伸性能。

[0054] 以下表 2 显示了对于作为交付的 T4 状态和根据上述说明的条件烘烤硬化后的拉伸测试数据、屈服强度和极限抗拉强度。（所有数值以 MPa 计）。

[0055] 表 2

[0056]

	T4		T8		
	YS	UTS	YS	UTS	PBR
本发明	95	194	175	238	80
A	95	200	217	265	122
B	70	129	94	149	24
C	115	225	245	295	130
D	100	205	190	235	90
E	105	205	190	230	85

[0057] 可以看出本发明产品的烤漆响应性 (PBR) 在 80MPa 左右的水平是合理的。尽管该特性比样品 A 或 C 低一点，但其显著高于样品 B，并保持对汽车设计者为有用的。此外，其可以与由现有技术的包覆产品得到的烤漆响应性的水平相比。

[0058] 另外，在 T4 状况下的屈服强度低于对比的包覆样品 D 和 E 的屈服强度，其意指本发明的产品也提供比这些产品更好的本体可成型性。

[0059] c) 弯曲性能：

[0060] 弯曲行为示于附图 1-4 中。

[0061] 本发明的产品的弯曲因子在经过 12 个月时间保持相对恒定，并保持在远低于 0.3 的水平。测试前预应变的值是否变化是无关紧要的。

[0062] 相比之下，样品 A（具有与本发明的芯合金层相同组成的整体式合金）在 0％预应变下的弯曲因子也是处于低值，并且在 0％预应变下随时间适当地恒定（可测量出略微增加）。然而，一旦预应变增加，趋势为弯曲因子更高，并且看到随时间更多的增加。即使 5％预应变后，存在弯曲因子值随时间的显著变化，以至于 6 个月时效后该值高于 0.3。在 10％预应变下，6 个月时效后，弯曲因子是 0.36，但是再过 6 个月其增加至值为 0.5。

[0063] 样品 B（是具有如上所见的低烤漆响应性的样品）具有类似于本发明产品的不论预应变如何随时间保持稳定的优异可弯曲性。

[0064] 样品 C（中等高强度整体式 6016 合金）具有相对不良的弯曲因子值，其为 0.5 左右或远远超过该值。

[0065] 样品 D（为 6016 合金芯与 5XXX 系列包覆层）具有在 0％预应变和 3 个月时效之后的弯曲因子为 0.33，但是其在 6 个月时效后略微增加至 0.4 的值。当样品经过 5、10 和 15％的预应变时，观察到弯曲因子的更显著的变化，以致弯曲因子升至 0.5-0.65 范围内的值。

[0066] 样品 E，其是 6016 合金芯与低溶质 6XXX 系列包覆层，其通常具有比样品 D 低的弯曲因子。实际上，在 0％预应变和 3 个月时效下，弯曲因子非常低至 0.16。然而，弯曲因子随着时间增加，并且与一些其它的测试样品相比变化率相对较陡，以致 6 个月时效后并且不管预应变的值，弯曲因子总是为或高于 0.4。总之，拉伸数据结合弯曲数据的分析显示本发明的产品提供优异的可卷边性，其不论弯曲前预应变的值如何都随着时间保持相对恒定，并且还能提供合理的烘烤可硬化性的水平。测试的现有技术样品当中没有赋予这写性质的组合。一旦成形，本发明的板产品可以在烘烤处理期间硬化，然而具有同样弯曲行为的整体

式合金不能。

[0067] 根据本发明的产品是理想的适于在汽车结构中使用。

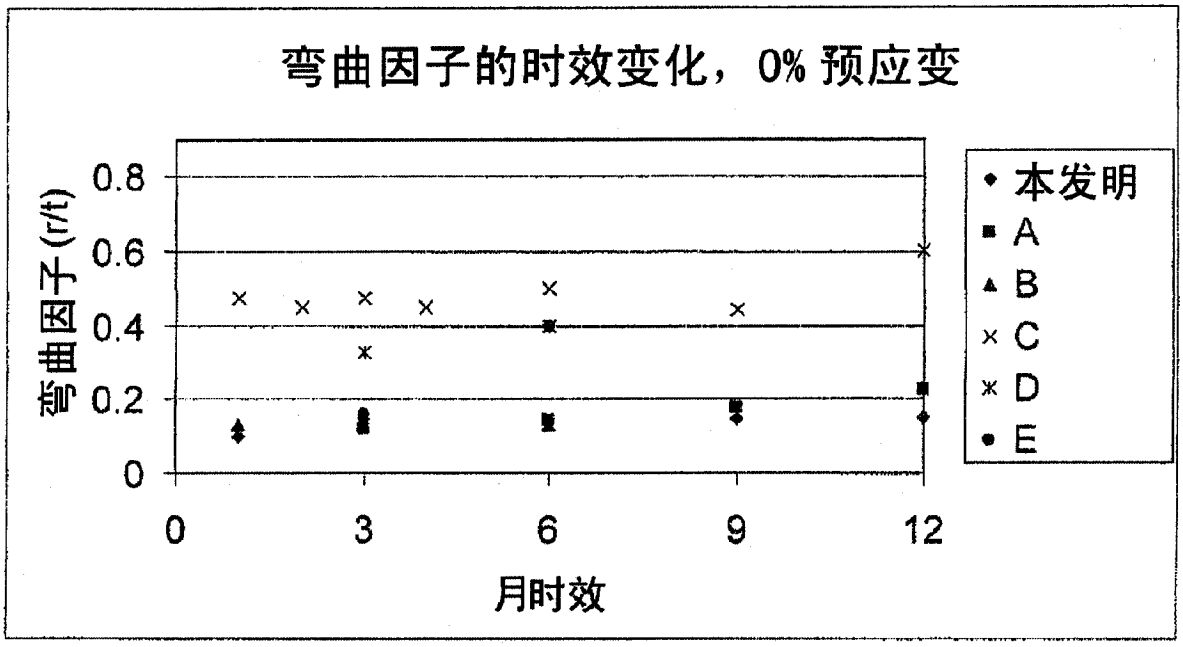

弯曲因子的时效变化，0% 预应变
弯曲因子 (r/t)
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
3
6
9
12
月时效
本发明
A
B
C
D
E

图 1

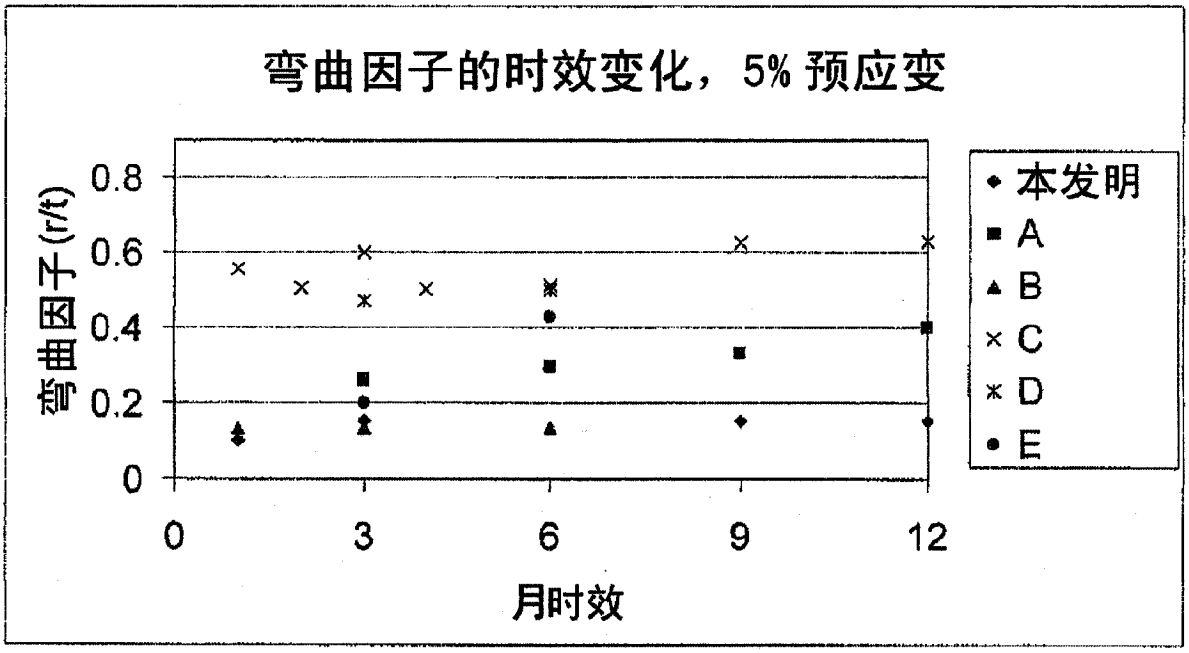

弯曲因子的时效变化，5% 预应变
弯曲因子 (r/t)
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
3
6
9
12
月时效
本发明
A
B
C
D
E

图 2

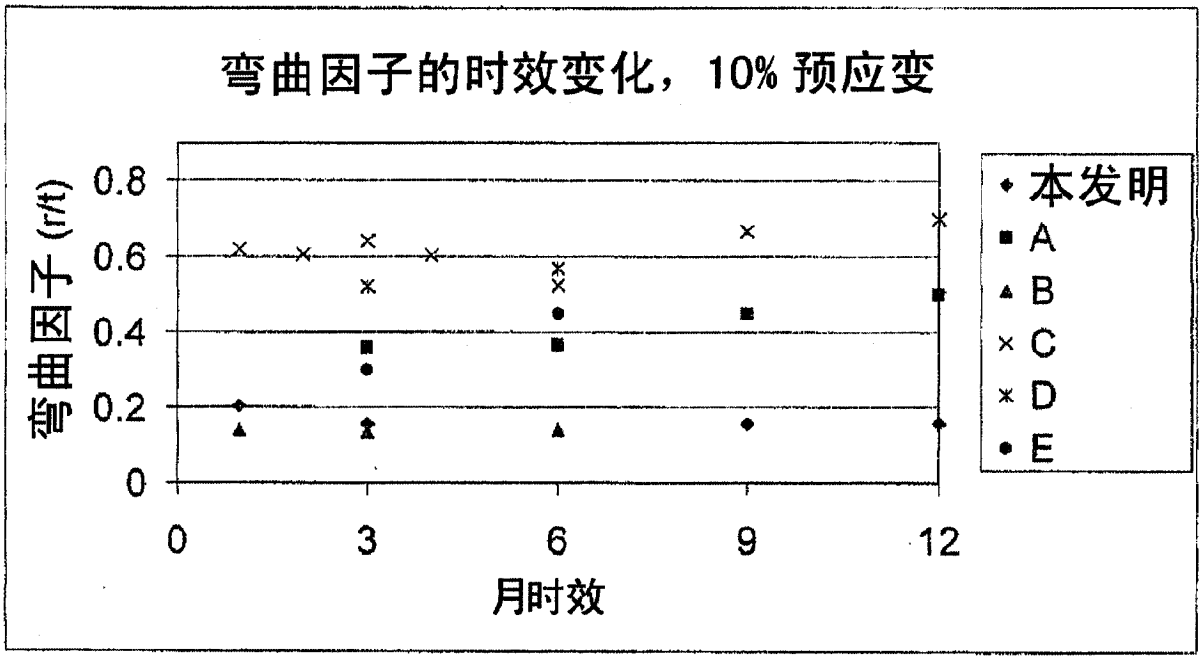

弯曲因子的时效变化，10% 预应变
弯曲因子 (r/t)
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
3
6
9
12
月时效
本发明
A
B
C
D
E

图 3

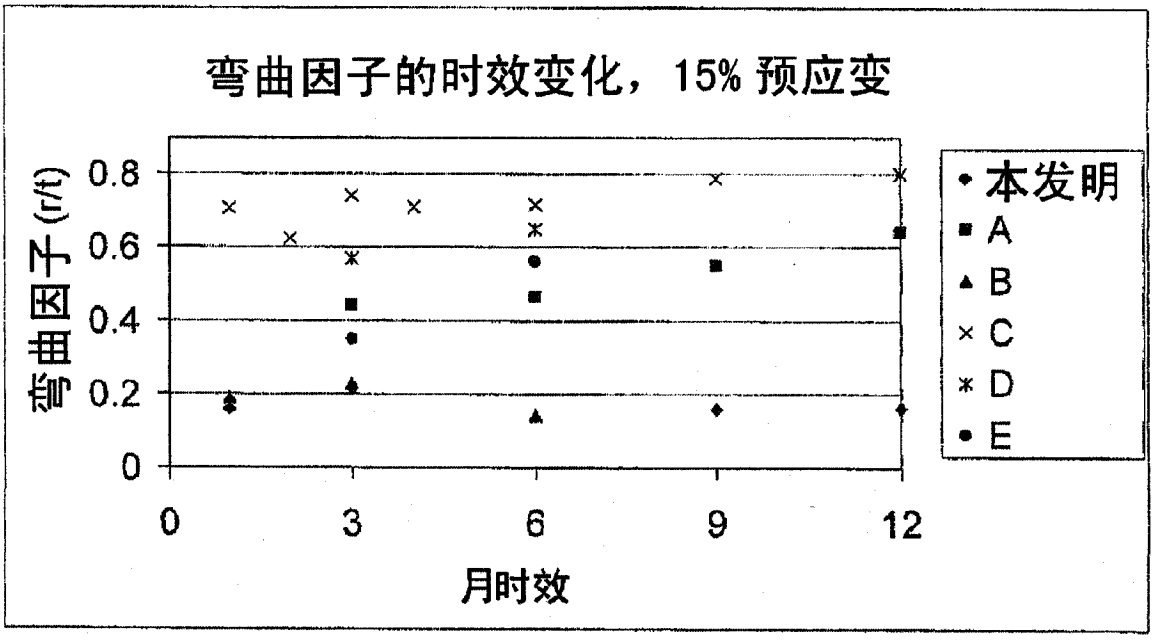

弯曲因子的时效变化，15% 预应变
弯曲因子 (r/t)
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
3
6
9
12
月时效
本发明
A
B
C
D
E

图 4