(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 111279006 A
(43)申请公布日 2020.06.12

(21)申请号 201880068936.4

(22)申请日 2018.10.19

(30)优先权数据
PCT/IB2017/001281 2017.10.24 IB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.04.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2018/058157 2018.10.19

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/082037 EN 2019.05.02

(71)申请人 安赛乐米塔尔公司
地址 卢森堡卢森堡市

(72)发明人 帕斯卡尔·贝尔托
阿尼尔班·查克拉博蒂
哈桑·卡西米-阿马基
克里斯蒂安·阿勒利
蒂亚戈·马卡多阿莫里姆
丹尼尔·沙莱

(74)专利代理机构 北京允天律师事务所 11697
代理人 董文国

(51)Int.Cl.
C23C 2/02(2006.01)
C23C 2/06(2006.01)
C23C 2/40(2006.01)
C25D 3/12(2006.01)
C25D 3/22(2006.01)
C23C 28/02(2006.01)
C23C 14/16(2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

用于制造经涂覆的钢板的方法、两个点焊金属板及其用途

(57)摘要

本发明涉及用于制造经涂覆的钢板的方法。

CN 111279006 A

1.一种用于制造经涂覆的钢板的方法,包括以下依次的步骤:

A.提供具有按重量计的以下化学组成的退火钢板:

0.10%<C<0.40%,

1.5%<Mn<3.0%,

0.7%<Si<2.0%,

0.05%<Al<1.0%,

0.75%<(Si+Al)<3.0%,

以及在完全任选的基础上,诸如以下的一种或更多种元素:

Nb≤0.5%,

B≤0.005%,

Cr≤1.0%,

Mo≤0.50%,

Ni≤1.0%,

Ti≤0.5%,

所述组成的剩余部分由铁和由加工产生的不可避免的杂质构成,使这样的钢板在600℃至1200℃的温度下进行退火,

B.用包含镍的第一涂层涂覆在步骤A)中获得的所述钢板,这样的第一涂层不包含铁并且具有等于或大于0.5μm的厚度,以及

C.用基于锌的第二涂层涂覆在步骤B)中获得的所述钢板。

2.根据权利要求1所述的方法,其中在步骤A)中,使所述钢板在连续退火中进行退火。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤A)中,所述退火在露点为-10℃至-60℃的包含1%至30%的H_2的气氛中进行。

4.根据权利要求3所述的方法,其中在步骤B)中,所述第一涂层包含大于80重量%的镍。

5.根据权利要求4所述的方法,其中在步骤B)中,所述第一涂层包含大于90重量%的镍。

6.根据权利要求5所述的方法,其中在步骤B)中,所述第一涂层由镍组成。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中在步骤B)中,所述第一涂层不包含磷、氢氧化镍或硫化合物。

8.根据权利要求7所述的方法,其中在步骤B)中,所述第一涂层的厚度等于或大于1.0μm。

9.根据权利要求8所述的方法,其中在步骤B)中,所述第一涂层的厚度等于或大于1.6μm。

10.根据权利要求9所述的方法,其中在步骤B)中,所述第一涂层的厚度为1.8μm至7.0μm。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其中在步骤C)中,所述第二层包含大于50%的锌。

12.根据权利要求11所述的方法,其中在步骤C)中,所述第二层包含大于75%的锌。

13.根据权利要求12所述的方法,其中在步骤C)中,所述第二层包含大于90%的锌。

14.根据权利要求1至13所述的方法,其中在步骤C)中,所述第二层不包含镍。

15.根据权利要求1或14所述的方法,其中在步骤C)中,所述第二层由锌组成。

16.一种能够由根据权利要求1至15中任一项所述的方法获得的钢板,所述钢板涂覆有包含镍并且具有等于或大于0.5μm的厚度的第一涂层,这样的第一涂层被基于锌的层直接地覆盖。

17.根据权利要求16所述的钢板,其中所述钢的显微组织包含:1%至50%的残余奥氏体,1%至60%的马氏体,以及任选地选自贝氏体、铁素体、渗碳体和珠光体中的至少一种成分。

18.根据权利要求17所述的钢板,其中所述显微组织包含5%至25%的残余奥氏体。

19.根据权利要求17或18所述的钢板,其中所述显微组织包含1%至60%的回火马氏体。

20.根据权利要求17至19中任一项所述的钢板,其中所述显微组织包含10%至40%的贝氏体。

21.根据权利要求17至21中任一项所述的钢板,其中所述显微组织包含1%至25%的铁素体。

22.根据权利要求17至21中任一项所述的钢板,其中所述显微组织包含1%至15%的未回火马氏体。

23.一种至少两个金属板的点焊接头,所述至少两个金属板至少包括根据权利要求16至28中任一项所述的钢板、或者能够由根据权利要求1至15中任一项所述的方法获得的钢板,所述接头包含少于3个尺寸大于100μm的裂纹,并且其中最长的裂纹的长度小于300μm。

24.根据权利要求23所述的点焊接头,其中所述第二金属板为钢板或铝板。

25.根据权利要求24所述的点焊接头,其中所述第二金属板为根据权利要求16至22中任一项所述的钢板、或者能够由根据权利要求1至15所述的方法获得的钢板。

26.根据权利要求23至权利要求25中任一项所述的点焊接头,包括第三金属板,所述第三金属板为钢板或铝板。

27.根据权利要求16至22所述的经涂覆的钢板或根据权利要求23至26中任一项所述的点焊点用于制造机动车辆用零部件的用途。

用于制造经涂覆的钢板的方法、两个点焊金属板及其用途

[0001] 本发明涉及用于制造经涂覆的钢板的方法。本发明特别适用于机动车辆的制造。

[0002] 基于锌的涂层因为其因屏障保护和阴极保护而能够实现抗腐蚀保护而被广泛使用。屏障作用通过在钢表面上施加金属涂层而获得。因此，金属涂层防止钢与腐蚀性气氛之间的接触。屏障作用与涂层和基材的性质无关。相反，牺牲阴极保护基于这样的事实：锌是不如钢优质的金属。因此，如果发生腐蚀，则锌相对于钢被优先消耗。阴极保护在钢直接暴露于腐蚀性气氛的区域(例如切割边缘，其中周围的锌先于钢被消耗)中是必需的。

[0003] 然而，当对这样的经锌涂覆的钢板进行加热步骤，例如热压制硬化或焊接时，在钢中观察到从钢/涂层界面扩展的裂纹。事实上，有时，由于以上操作之后在经涂覆的钢板中存在裂纹，因此存在金属机械特性的降低。这些裂纹随着以下条件出现：高温；除了存在拉伸应力之外，还与具有低熔点的液态金属(例如，锌)接触；熔融金属对基材晶粒和晶界的不均匀扩散。这种现象的名称被称为液态金属脆化(LME，liquid metal embrittlement)，并且也被称为液态金属辅助开裂(LMAC，liquid metal assisted cracking)。

[0004] US2012100391公开了用于制造具有良好的镀层品质、镀层附着力和可点焊性的热浸镀锌钢板的方法，该方法包括：

[0005] -用涂覆量(C_{Ni})为0.1g/m^{2}至1.0g/m^{2}的Ni涂覆基础钢板；

[0006] -在还原性气氛中加热经Ni涂覆的钢板；

[0007] -将经加热的钢板冷却至钢板被进给至镀锌浴的温度(X_S)；以及

[0008] -将经冷却的钢板进给并浸入有效Al浓度(C_{Al})为0.11重量％至0.14重量％且温度(T_p)为440℃至460℃的镀锌浴中，其中钢板被进给至镀锌浴的温度(X_S)满足以下关系：$C_{Ni}\cdot(X_S-T_P)/2C_{Al}=5-100$。

[0009] 其还公开了其中合金相为占镀锌层的截面面积的1％至20％的Fe-Zn合金相的热浸镀锌钢板。

[0010] 然而，在以上方法中，镀锌是在包含0.11重量％至0.14重量％的Al浴的浴中进行的，因此抑制层非常弱并且形成了Fe-Zn金属间相。在工业规模上，该方法难以应用，因为可点焊性取决于控制包括以下的参数：Ni涂覆的量、镀锌浴的Al浓度以及镀锌浴的温度与钢板被进给至镀锌浴的温度之间的差。此外，基于电极寿命(即，测量当熔核直径达到$4\sqrt{t}$(t：钢板厚度)时的连续焊点的数量)来评估进行的可点焊性。没有提到点焊之后经涂覆的钢板中裂纹存在的减少。

[0011] 因此，本发明的目的是提供不存在LME问题的涂覆有金属涂层的钢板。其目的是进行可实现的尤其是易于实施的方法，以获得在成形和/或焊接之后不存在LME问题的零部件。

[0012] 该目的通过提供根据权利要求1所述的方法来实现。该方法还可以包括根据权利要求2至15所述的任何特征。

[0013] 另一个目的通过提供根据权利要求17所述的钢板来实现。该钢板还可以包括根据权利要求16至22所述的任何特征。

[0014] 又一个目的通过提供根据权利要求24所述的点焊接头来实现。该点焊接头还可以

包括根据权利要求23至26所述的特征。

[0015] 最后，再一个目的通过提供根据权利要求27所述的钢板或组合件的用途来实现。

[0016] 本发明的其他特征和优点将由以下对本发明的详细描述而变得明显。

[0017] 表述“钢”或“钢板”意指具有允许零部件实现高达2500MPa并且更优选地高达2000MPa的拉伸强度的组成的钢板、卷材、板材。例如，所述拉伸强度高于或等于500MPa，优选地高于或等于980MPa，有利地高于或等于1180MPa并且甚至高于或等于1470MPa。

[0018] 本发明涉及用于制造经涂覆的钢板的方法，其包括以下依次的步骤：

[0019] A.提供具有按重量计的以下化学组成的退火钢板：

[0020] 0.10%<C<0.40%，

[0021] 1.5%<Mn<3.0%，

[0022] 0.7%<Si%<2.0%，

[0023] 0.05%<Al<1.0%，

[0024] 0.75%<(Si+Al)<3.0%，

[0025] 以及在完全任选的基础上，诸如以下的一种或更多种元素：

[0026] Nb≤0.5%，

[0027] B≤0.005%，

[0028] Cr≤1.0%，

[0029] Mo≤0.50%，

[0030] Ni≤1.0%，

[0031] Ti≤0.5%，

[0032] 所述组成的剩余部分由铁和由加工产生的不可避免的杂质构成，使这样的钢板在600℃至1200℃的温度下进行退火，

[0033] B.用包含镍的第一涂层涂覆在步骤A)中获得的钢板，这样的第一涂层不包含铁，具有等于或大于0.5μm的厚度，以及

[0034] C.用基于锌的第二涂层涂覆在步骤B)中获得的钢板。

[0035] 不受任何理论的束缚，看起来存在于具有以上特定化学组成的钢与上面的锌涂层之间的界面处的Ni防止在任何加热步骤例如焊接期间液态锌渗入至钢中。因此，通过应用根据本发明的方法，可以获得对LME的阻挡层。

[0036] 优选地，在步骤A)中，使钢板在连续退火中进行退火。例如，连续退火包括加热、均热和冷却步骤。其还可以包括预热步骤。

[0037] 有利地，热处理在露点为-10℃至-60℃的包含1%至30%的H_2的气氛中进行。例如，气氛包含1%至10%的H_2，露点为-10℃至-60℃。

[0038] 在步骤B)中，通过本领域技术人员已知的任何沉积方法来沉积包含镍的第一涂层。其可以通过真空沉积或电镀方法来沉积。优选地，其通过电镀方法来沉积。

[0039] 优选地，在步骤B)中，第一涂层包含大于80重量%，更优选地大于90重量%的镍。优选地，在步骤B)中，第一涂层不包含磷、氢氧化镍或硫化合物例如硫酸盐。

[0040] 在一个优选实施方案中，第一涂层由镍组成。在该实施方案中，镍的量为>99重量%，并且优选地为100%。

[0041] 优选地，在步骤A)中，第一涂层的厚度等于或大于1.0μm，并且有利地等于或大于

1.6μm。更优选地，第一涂层的厚度为1.8μm至7.0μm。

[0042] 有利地，在步骤C)中，第二层包含大于50％，更优选地大于75％的锌，并且有利地大于90％的锌。优选地，第二层不包含镍。第二层可以通过本领域技术人员已知的任何沉积方法来沉积。其可以通过热浸涂、通过真空沉积或通过电镀锌来实现。

[0043] 例如，基于锌的涂层包含0.01％至8.0％的Al，任选地0.2％至8.0％的Mg，剩余部分为Zn。

[0044] 优选地，基于锌的涂层通过热浸镀锌来沉积。在该实施方案中，熔浴还可以包含不可避免的杂质以及来自进给锭料或来自钢板通过熔浴的残留元素。例如，任选的杂质选自Sr、Sb、Pb、Ti、Ca、Mn、Sn、La、Ce、Cr、Zr或Bi，每种另外的元素的按重量计的含量低于0.3重量％。来自进给锭料或来自钢板通过熔浴的残留元素可以为含量高至5.0重量％，优选地3.0重量％的铁。

[0045] 在一个优选实施方案中，第二层由锌组成。当通过热浸镀锌来沉积涂层时，浴中的铝的百分比为0.15％至0.40％。

[0046] 利用根据本发明的方法，获得了这样的钢板：其涂覆有包含镍并且具有等于或大于0.5μm的厚度的第一涂层，这样的涂层被基于锌的层直接地覆盖。认为第一涂层充当对LME的阻挡层，并且防止液态金属渗入至钢内部。

[0047] 优选地，钢板具有包含1％至50％的残余奥氏体，1％至60％的马氏体以及任选地选自贝氏体、铁素体、渗碳体和珠光体中的至少一种成分的显微组织。在这种情况下，马氏体可以是回火的或未回火的。

[0048] 在一个优选实施方案中，钢板具有包含5％至25％的残余奥氏体的显微组织。

[0049] 优选地，钢板具有包含1％至60％并且更优选地10％至60％的回火马氏体的显微组织。

[0050] 有利地，钢板具有包含10％至40％的贝氏体的显微组织，这样的贝氏体包含10％至20％的下贝氏体、0％至15％的上贝氏体以及0％至5％的无碳化物贝氏体。

[0051] 优选地，钢板具有包含1％至25％的铁素体的显微组织。

[0052] 优选地，钢板具有包含1％至15％的未回火马氏体的显微组织。

[0053] 在制造钢板之后，为了生产车辆的某些零部件，已知的是通过对两个金属板进行焊接来组装。因此，在对至少两个金属板进行焊接期间形成点焊接头，所述点是所述至少两个金属板之间的连接物。

[0054] 为了生产根据本发明的点焊接头，在有效强度(effective intensity)为3kA至15kA并且施加在电极上的力为150daN至850daN(其中所述电极活性面(active face)直径为4mm至10mm)的情况下进行焊接。

[0055] 因此，获得了包括根据本发明的经涂覆的钢板的至少两个金属板的点焊接头，这样的所述接头包含少于3个尺寸大于100μm的裂纹，并且其中最长的裂纹的长度小于300μm。优选地，第二金属板为钢板或铝板。更优选地，第二金属板为根据本发明的钢板。

[0056] 在另一个实施方案中，点焊接头包括第三金属板，所述第三金属板为钢板或铝板。例如，第三金属板为根据本发明的钢板。

[0057] 根据本发明的钢板或点焊接头可以用于制造机动车辆用零部件。

[0058] 现在将在仅用于提供信息而进行的试验中说明本发明。它们是非限制性的。

实施例

[0059] 对于所有样品，所使用的钢板具有按重量百分比计的以下组成：C＝0.37重量％、Mn＝1.9重量％、Si＝1.9重量％、Cr＝0.35重量％、Al＝0.05重量％和Mo＝0.1重量％。

[0060] 通过在露点为-60℃的包含5％的H_2和95％的N_2的气氛中在连续退火中进行退火来制备试验1至4。将钢板在900℃的温度下加热。然后，通过电镀锌方法以沉积的不同的镍涂层厚度涂覆试验1至4。最后，通过电镀锌方法沉积锌涂层。

[0061] 在使钢板在相似的气氛下连续退火之后，通过电镀锌方法通过沉积锌涂层来制备试验5。

[0062] 通过电阻点焊法评估以上试验样品的对LME的耐受性。为此，对于每个试验，通过电阻点焊将两个经涂覆的钢板焊接在一起。电极类型为直径为16mm的ISO B型；电极的力为5kN，以及水的流量为1.5g/分钟。焊接周期详情记录于表1中。

[0063] 表1.焊接工艺

[0064]

焊接时间	脉冲	脉冲(周波)	冷却时间(周波)	维持时间(周波)
周期	2	12	2	10

[0065] 然后使用光学显微镜以及SEM(扫描电子显微镜)评估大于100μm的裂纹的数量，如表2中所示。

[0066] 表2.点焊之后的LME裂纹详情(二层堆叠条件)

[0067]

试验	第一涂层	厚度(μm)	第二涂层	厚度(μm)	每个焊点的裂纹（>100 μm）的数量	最大裂纹长度
试验 1*	Ni	1.5	Zn （EG）	7	1	250
试验 2*	Ni	2.0	Zn （EG）	7	0	150
试验 3*	Ni	3.5	Zn （EG）	7	0	0
试验 4*	Ni	6.4	Zn （EG）	7	0	0
试验 5	-	-	Zn （EG）	7	3	760

[0068] *:根据本发明。

[0069] 与试验5相比，根据本发明的试验显示出对LME的优异的耐受性。实际上，与试验5相比，根据本发明的试验的裂纹的数量非常低，甚至不存在。

[0070] 对于每个试验，还通过电阻点焊将三个经涂覆的钢板焊接在一起。然后使用光学显微镜以及SEM(扫描电子显微镜)评估大于100μm的裂纹的数量，如表3中所示。

[0071] 表3.点焊之后的LME裂纹详情(三层堆叠条件)

[0072]

试验	每个焊点的裂纹(>100μm)的数量	最大裂纹长度(μm)
试验1*	2	250
试验2*	2	300
试验3*	0	250
试验4*	0	150
试验5	7	850

[0073] *:根据本发明。

[0074] 与试验5相比，根据本发明的试验显示出对LME的优异的耐受性。