



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **126083** (13) **C2**
(51) МПК

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 14/16 (2006.01)
C23C 14/02 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
C23C 28/02 (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01)
C23C 14/16 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: a 2020 02499</p> <p>(22) Дата подання заявки: 19.10.2018</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 11.08.2022</p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: PCT/IB2017/001288</p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 24.10.2017</p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: IB</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 10.07.2020, Бюл.№ 13</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 10.08.2022, Бюл.№ 32</p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/IB2018/058155, 19.10.2018</p>	<p>(72) Винахідник(и): Чакраборті Анірбан (US), Берто Паскаль (FR), Гассемі-Армакі Хасан (US), Алелі Крістіан (FR), Мачадо Аморім Тіаго (FR)</p> <p>(73) Володілець (володільці): АРСЕЛОРМІТТАЛ, 24-26, Boulevard d'Avranches, L-1160 Luxembourg, Luxembourg (LU)</p> <p>(74) Представник: Слободянюк Оксана Олександрівна, реєстр. №216</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 2014370330N A1, 18.12.2014 EP 3088557 A1, 02.11.2016 JP 2004124187 A, 22.04.2004</p>
---	---

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ЛИСТОВОЇ СТАЛІ З ПОКРИТТЯМ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу виготовлення листової сталі з нанесеним покриттям.

UA 126083 C2

Винахід належить до способу виготовлення листової сталі з покриттям. Винахід, зокрема, є добре придатним для використання у виготовленні механічних транспортних засобів.

Покриття на цинковій основі в загальному випадку використовуються тому, що вони уможливають захист від корозії завдяки наявності бар'єрного захисту і катодного захисту. Бар'єрний ефект одержують шляхом нанесення металевого покриття на поверхню сталі. Таким чином, металеве покриття запобігає виникненню контакту між сталлю і корозійно-активною атмосферою. Бар'єрний ефект не залежить від природи покриття і підкладки. Навпаки, жертвний катодний захист має в своїй основі той факт, що цинк є більш активним металом у порівнянні зі сталлю. Тобто у разі виникнення кородування переважно буде витрачатися цинк в зіставленні зі сталлю. Катодний захист є суттєвим в областях, де сталь безпосередньо піддається дії корозійно-активної атмосфери, подібних до обрізаних крайок, де навколишній цинк буде витрачатися раніше сталі.

Однак, у разі проведення стадій нагрівання для таких листових сталей з нанесеним покриттям з цинку, наприклад, під час загартування під гарячим пресом або зварювання, в сталі спостерігатимуть тріщини, які ініційовані від поверхні розділу сталь/покриття. Дійсно, час від часу має місце погіршення механічних властивостей металу внаслідок присутності тріщин у листовій сталі з нанесеним покриттям після проведення вищезгаданої операції. Ці тріщини виникають за таких умов: висока температура; наявність контакту з рідким металом, який характеризується низькою температурою плавлення, (таким як-от цинк) на додаток до присутності зовнішнього напруження; гетерогенного дифундування розплавленого металу у зерно підкладки і міжзеренної границі. Позначення такого явища відомо з використанням терміну «рідко-металічне окрихчування» (РМО), яке також називається з використанням терміну «рідко-металічне розтріскування» (РМР).

Отже, задача винаходу полягає в пропозиції листової сталі з нанесеним покриттям, якій не властиві проблеми, пов'язані з окрихчуванням РМО. Він спрямований на забезпечення наявності, зокрема, простого у втіленні способу одержання деталі, якій не властиві проблеми, пов'язані з окрихчуванням РМО, після формування і/або зварювання.

Досягнення цієї задачі досягають шляхом пропозиції листової сталі, яка відповідає пункту 1 формули винаходу. Листова сталь також може включати будь-які характеристики з пунктів від 2 до 12 формули винаходу.

Досягнення ще однієї задачі досягаються шляхом пропозиції способу, відповідного пункту 13 формули винаходу. Спосіб також може включати будь-які характеристики з пунктів від 14 до 17 формули винаходу.

Досягнення ще однієї задачі досягають шляхом пропозиції зварного з'єднання, одержаного контактним точковим зварюванням і відповідного пункту 18 формули винаходу. Зварне з'єднання, одержане контактним точковим зварюванням, також може включати характеристики з пунктів від 19 до 22 формули винаходу.

На закінчення, досягнення ще однієї задачі досягають шляхом пропозиції використання листової сталі або збірної конструкції, яка відповідає пункту 23 формули винаходу.

Інші характеристики задачі і переваги винаходу стануть очевидними після ознайомлення з подальшим докладним описом винаходу.

Терміни «сталь» або «листовая сталь» мають на увазі листову сталь, рулон, пластину, які характеризуються композицією, яка уможливує досягнення деталлю границі міцності на розрив, яка доходить аж до 2500 МПа, а більш переважно аж до 2000 МПа. Наприклад, границя міцності на розтяг є більшою або рівною 500 МПа, переважно більшою або рівною 980 МПа, у вигідному випадку більшою або рівною 1180 МПа і навіть більшою або рівною 1470 МПа.

Винахід відноситься до листової сталі з нанесеним покриттям, яка містить від 10 до 40% нікелю, при цьому решта являє собою цинк, причому така листовая сталь володіє мікроструктурою, яка включає від 1 до 50% залишкового аустеніту, від 1 до 60% мартенситу і необов'язково щонайменше один елемент, який обирається з: бейніту, фериту, цементиту і перліту, і характеризується таким хімічним складом при вираженні через масу:

0,10 < C < 0,50 %,

1,0 < Mn < 5,0 %,

0,7 < Si < 3,0 %,

0,05 < Al < 1,0 %,

0,75 < (Si + Al) < 3,0 %

і виключно необов'язковим чином один або кілька елементів, таких як-от

Nb ≤ 0,5 %,

B ≤ 0,005 %,

60 Cr ≤ 1,0 %,

$Mo \leq 0,50 \%$,

$Ni \leq 1,0 \%$,

$Ti \leq 0,5 \%$,

при цьому решту композиції складає залізо і неминучі домішки, які одержуються при розробці. В даному випадку мартенсит може бути відпущеним або невідпущеним.

Як це представляється без бажання пов'язувати себе будь-якої теорією, конкретна листовая сталь з нанесеним покриттям, яка містить цинк і нікель і відповідна цьому винаходу, запобігає проникненню рідкого цинку у сталь під час будь-яких стадій нагрівання, які являють собою, наприклад, зварювання. Отже, з використанням способу, відповідного цьому винаходу, можливим є одержання цинк-нікелевих інтерметалічних сполук під час зазначеної стадії нагрівання. Ці інтерметалічні з'єднання характеризуються високою температурою плавлення і залишаються твердими під час вищезгаданої стадії нагрівання і, отже, запобігають окрихчуванню РМО.

Переважаюче покриття містить від 10 до 30%, більш переважно від 10 до 20%, а у вигідному випадку від 11 до 15%, (мас.) нікелю.

У одному переважному варіанті здійснення покриття складається з цинку і нікелю.

У вигідному випадку покриття знаходиться у безпосередньому контакті з листовою сталлю.

Переважаюче покриття має товщину в діапазоні між 5 і 15 мкм, а більш переважно між 5 і 10 мкм.

В одному переважному варіанті здійснення листовая сталь володіє мікроструктурою, яка включає від 5 до 25% залишкового аустеніту.

Переважаюче листовая сталь володіє мікроструктурою, яка включає від 1 до 60%, а більш переважно, від 10 до 60%, відпущеного мартенситу.

У вигідному випадку листовая сталь володіє мікроструктурою, яка включає від 10 до 40% бейніту, при цьому такий бейніт включає від 10 до 20% нижнього бейніту, від 0 до 15% верхнього бейніту і від 0 до 5% безкарбідного бейніту.

Переважаюче листовая сталь володіє мікроструктурою, яка включає від 1 до 25% фериту.

Переважаюче листовая сталь володіє мікроструктурою, яка включає від 1 до 15% невідпущеного мартенситу.

У відповідності до цього винаходу спосіб виготовлення листової сталі з нанесеним покриттям включає наступні стадії:

А. одержання відпаленої листової сталі, яка характеризується хімічним складом, відповідним цьому винаходу, при цьому таку листову сталь піддають відпалу при температурі в діапазоні між 600 і 1200°C, і

В. нанесення на листову сталь, одержану на стадії А), покриття, яке містить від 1 до 40% нікелю, при цьому решта являє собою цинк.

Переважаюче на стадії А) листову сталь піддають відпалу шляхом безперервного відпалу. Наприклад, безперервний відпал включає нагрівання, томління і стадію охолодження. Він, крім того, може включати стадію попереднього нагрівання.

У вигідному випадку термічну обробку проводять в атмосфері, яка містить від 1 до 30% H_2 , при температурі точки роси в діапазоні між -10 і 60°C. Наприклад, атмосфера містить від 1 до 10% H_2 при температурі точки роси в діапазоні між -10°C і 60°C.

Переважаюче покриття на стадії В) осаджують з використанням методу вакуумного осадження або електролітичного осадження. У вигідному випадку покриття осаджують з використанням способу електролітичного осадження.

Після виготовлення листової сталі з метою виробництва деяких деталей транспортного засобу, як це відомо, проводять складання з використанням зварювання двох листових металів. Таким чином, під час зварювання щонайменше двох листових металів одержують зварне з'єднання, одержане з використанням контактного точкового зварювання, при цьому згадане місце являє собою з'єднувальний елемент між щонайменше двома листовими металами.

Для виробництва зварного з'єднання, одержаного з використанням контактного точкового зварювання, яке відповідне винаходу, зварювання проводять з використанням ефективної інтенсивності в діапазоні між 3 кА і 15 кА, а зусилля, яке прикладене до електродів, знаходиться в діапазоні між 150 і 850 даН, при цьому діаметр активної лицьової поверхні згаданого електрода знаходиться в діапазоні між 4 і 10 мм.

В такий спосіб, одержують зварне з'єднання з використанням контактного точкового зварювання щонайменше двох листових металів, яке включає щонайменше одну листову сталь з нанесеним покриттям, відповідну цьому винаходу, при цьому зварне з'єднання має менше 2 тріщин розміром, який перевищує 100 мкм, причому найбільша тріщина має довжину, яка не перевищує 250 мкм.

Переважно другий листовий метал являє собою листову сталь або листовий алюміній. Більш переважно другий листовий метал являє собою листову сталь, відповідну цьому винаходу.

У ще одному варіанті здійснення зварне з'єднання, одержане з використанням контактного точкового зварювання, включає третій листовий метал, який являє собою листову сталь або листовий алюміній. Наприклад, третій листовий метал являє собою листову сталь, відповідну цьому винаходу.

Листова сталь або стик, з'єднаний шляхом контактної точкового зварювання, який відповідає цьому винаходу, можуть бути використані при виготовленні деталей механічного транспортного засобу.

Далі винахід буде роз'яснений в експериментах, проведених лише для надання інформації. Вони не є обмежувальними.

Приклад

Для всіх прикладів використані листові сталі характеризуються наступною композицією при вираженні в масових відсотках:

- Листова сталь 1: C = 0,37 % (мас.), Mn = 1,9 % (мас.), Si = 1,9 % (мас.), Cr = 0,35 % (мас.), Al = 0,05 % (мас.) і Mo = 0,1 % і

- Листова сталь 2: C = 0,18 % (мас.), Mn = 2,7 % (мас.), Al = 0,05 % (мас.) і Si = 1,8 % (мас.).

Експерименти від 1 до 4 одержували шляхом проведення відпалу шляхом безперервного відпалу в атмосфері, яка містить 5% H₂ і 95% N₂, при температурі точки роси -60°C. Листові сталь 1 і сталь 2, відповідно, нагрівали при температурі 900°C і 820°C. Після цього на листи з експериментів 1 і 2 наносили покриття, яке містить 13% нікелю, при цьому решта являє собою цинк. Покриття осаджували з використанням способу електроосадження.

З метою зіставлення в експериментах 3 і 4 на листові сталі 1 і 2, піддані термообробці у вищезгаданому стані, електрично осаджували чистий цинк.

Оцінювали стійкість до окрихчування РМО для вищезазначених експериментів з використанням способу контактної точкового зварювання опором. З цією метою для кожного експерименту дві листові сталі з нанесеним покриттям зварювали одна з одною з використанням контактної точкового зварювання опором. Тип електрода був продукт ISO Type В діаметром 16 мм; зусилля для електрода становило 5 кН, а витрата води становила 1,5 г/хв. Детальні положення стосовні зварювального циклу демонструються в таблиці 1.

Таблиця 1

Технологічний режим зварювання

Час зварювання	Імпульси	Імпульс (цикл)	Час охолодження (цикл)	Час витримування (цикл)
Цикл	2	12	2	10

Після цього оцінювали кількість тріщин, більших, ніж 100 мкм, з використанням оптичного мікроскопа, а також методу СЕМ (сканувальної електронної мікроскопії) відповідно до наведеного в таблиці 2:

Таблиця 2

Детальні положення стосовні окрихчування РМО після контактної точкового зварювання (стан з укладанням в стопку 2 шарів)

Експерименти	Покриття	Листова сталь	Товщина (мкм)	Кількість тріщин (> 100 мкм) у розрахунку на один шов контактної точкового зварювання	Максимальна довжина тріщини (мкм)
Експеримент 1*	Zn – Ni	1	7	0	0
Експеримент 2*	Zn – Ni	2	7	0	0
Експеримент 3	Zn	1	7	3	760
Експеримент 4	Zn	2	7	2	250

*: відповідно до цього винаходу.

Експерименти 1 і 2, відповідні цьому винаходу, демонструють чудову стійкість до окрихчування РМО у зіставленні з експериментами 3 і 4.

5 Характеристики стійкості до окрихчування РМО також оцінювали з використанням стану з укладанням в стопку 3 шарів. Для кожного експерименту три листових сталі з нанесеним покриттям зварювали одна з одною з використанням контактного точкового зварювання опором. Після цього оцінювали кількість тріщин, більших, ніж 100 мкм, з використанням оптичного мікроскопа відповідно наведеним в таблиці 3.

Таблиця 3

Детальні положення стосовні окрихчування РМО після контактного точкового зварювання (стан з укладанням в стопку 3 шарів)

Експерименти	Листова сталь	Кількість тріщин у розрахунку на один шов контактного точкового зварювання (> 100 мкм)	Максимальна довжина тріщини (мкм)
Експеримент 1*	1	1	150
Експеримент 2*	2	0	200
Експеримент 3	1	7	850
Експеримент 4	2	3	350

*: відповідно до цього винаходу.

10 Експерименти 1 і 2, відповідні цьому винаходу, демонструють чудову стійкість до окрихчування РМО у порівнянні з експериментами 3 і 4.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

15 1. Листова сталь з покриттям, яке містить від 10 до 40 мас. % нікелю, при цьому решта являє собою цинк, причому така листовая сталь має мікроструктуру, що містить від 1 до 50 % залишкового аустеніту, від 1 до 60 % мартенситу і необов'язково щонайменше одну мікроструктуру, вибрану з бейніту, фериту, цементиту і перліту, при цьому листовая сталь характеризується таким хімічним складом, мас. %:

20 $0,10 < C < 0,50$,
 $1,0 < Mn < 5,0$,
 $0,7 < Si < 3,0$,
 $0,05 < Al < 1,0$,
 $0,75 < (Si + Al) < 3,0$,

25 і включає необов'язково один або декілька елементів, мас. %:

$Nb \leq 0,5$,
 $V \leq 0,005$,
 $Cr \leq 1,0$,
 $Mo \leq 0,50$,

30 $Ni \leq 1,0$,
 $Ti \leq 0,5$,

і решта - залізо і неминучі домішки.

2. Листова сталь за п. 1, яка **відрізняється** тим, що покриття містить від 10 до 30 мас. % нікелю.

35 3. Листова сталь за п. 2, яка **відрізняється** тим, що покриття містить від 10 до 20 мас. % нікелю.

4. Листова сталь за п. 3, яка **відрізняється** тим, що покриття складається з цинку і нікелю.

5. Листова сталь за будь-яким з пп. 1-4, яка **відрізняється** тим, що покриття знаходиться в безпосередньому контакті з листовою сталлю.

40 6. Листова сталь за будь-яким з пп. 1-5, яка **відрізняється** тим, що покриття має товщину в діапазоні між 5 і 15 мкм.

7. Листова сталь за п. 6, яка **відрізняється** тим, що покриття має товщину в діапазоні між 5 і 10 мкм.

8. Листова сталь за будь-яким з пп. 1-7, яка **відрізняється** тим, що мікроструктура листової сталі містить від 5 до 25 % залишкового аустеніту.
9. Листова сталь за будь-яким з пп. 1-8, яка **відрізняється** тим, що мікроструктура листової сталі містить від 1 до 60 % відпущеного мартенситу.
- 5 10. Листова сталь за будь-яким з пп. 1-9, яка **відрізняється** тим, що мікроструктура листової сталі містить від 10 до 40 % бейніту.
11. Листова сталь за будь-яким з пп. 1-10, яка **відрізняється** тим, що мікроструктура листової сталі містить від 1 до 25 % фериту.
- 10 12. Листова сталь за будь-яким з пп. 1-11, яка **відрізняється** тим, що мікроструктура листової сталі містить від 1 до 15 % відпущеного мартенситу.
13. Спосіб виготовлення листової сталі з покриттям, до складу якого входять такі стадії:
А) одержання відпаленої листової сталі, яка характеризується хімічним складом за будь-яким з пп. 1-7, при цьому зазначену листову сталь піддають відпалу при температурі в діапазоні між 600 і 1200 °С, і
- 15 В) нанесення на листову сталь, одержану на стадії А), покриття, яке містить від 1 до 40 мас. % нікелю, при цьому решта являє собою цинк.
14. Спосіб за п. 13, який **відрізняється** тим, що на стадії А) листову сталь піддають відпалу у вигляді безперервного відпалу.
15. Спосіб за п. 13 або 14, який **відрізняється** тим, що на стадії А) відпал проводять в атмосфері, яка містить від 1 до 30 % Н₂, при температурі точки роси в діапазоні між -10 і -60 °С.
- 20 16. Спосіб за будь-яким з пп. 13-15, який **відрізняється** тим, що покриття на стадії В) осаджують за допомогою вакуумного осадження або електролітичного осадження.
17. Спосіб за п. 16, який **відрізняється** тим, що покриття осаджують шляхом електролітичного осадження.
- 25 18. Зварне з'єднання, одержане контактним точковим зварюванням щонайменше двох металевих листів, що містять щонайменше листову сталь за будь-яким з пп. 1-12 або щонайменше листову сталь, одержану за способом виготовлення листової сталі з покриттям за будь-яким з пп. 13-17, при цьому зварне з'єднання містить менше ніж 2 тріщини розміром, який перевищує 100 мкм, при цьому найбільша тріщина має довжину, яка не перевищує 250 мкм.
- 30 19. Зварне з'єднання з п. 18, яке **відрізняється** тим, що другий металевий лист являє собою листову сталь або листовий алюміній.
20. Зварне з'єднання з п. 19, яке **відрізняється** тим, що другий металевий лист являє собою листову сталь за будь-яким з пп. 1-12 або листову сталь, одержану способом за будь-яким з пп. 13-17.
- 35 21. Зварне з'єднання за будь-яким з пп. 18-20, яке **відрізняється** тим, що містить третій металевий лист, який являє собою листову сталь або листовий алюміній.
22. Зварне з'єднання з п. 21, яке **відрізняється** тим, що не має тріщин розміром, що перевищує 100 мкм.
- 40 23. Застосування листової сталі з покриттям за будь-яким з пп. 1-12 або зварного з'єднання, одержаного контактним точковим зварюванням, за будь-яким з пп. 18-22, для виготовлення деталі механічного транспортного засобу.