УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **125883** (13) **C2**

(51) МПК
C23C 2/02 (2006.01)
C23C 2/06 (2006.01)
C23C 2/28 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01)
C21D 9/56 (2006.01)
C21D 9/573 (2006.01)

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

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **a 2020 02890**

(22) Дата подання заявки: **19.10.2018**

(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **30.06.2022**

(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **PCT/IB2017/001351**

(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **08.11.2017**

(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: **IB**

(41) Публікація відомостей про заявку: **27.07.2020, Бюл.№ 14**

(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: **29.06.2022, Бюл.№ 26**

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору PCT: **PCT/IB2018/058138, 19.10.2018**

(72) Винахідник(и):
Запіко Альварес Давід (FR),
Бертран Флоранс (FR),
Жіру Жоріс (FR)

(73) Володілець (володільці):
АРСЕЛОРМІТТАЛ,
24-26, Boulevard d'Avranches, L-1160 Luxembourg, Luxembourg (LU)

(74) Представник:
Слободянюк Оксана Олександрівна, реєстр. №216

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
EP 2415896 A1, 08.02.2012
EP 3017073 B1, 30.08.2017
EP 3216886 A1, 13.09.2017
EP 1225246 A1, 24.06.2002
JP 2017048412 A, 09.03.2017
JP 2011153367 A, 11.08.2011
JP 5434537 B2, 05.03.2014

UA 125883 C2

(54) ЛИСТОВА СТАЛЬ З ПОКРИТТЯМ, НАНЕСЕНИМ ЗАНУРЕННЯМ У РОЗПЛАВ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу виготовлення листової сталі з покриттям, нанесеним шляхом занурення у розплав, яка має покриття з цинку або покриття на алюмінієвій основі, який включає одержання конкретної листової сталі, рекристалізаційний відпал і нанесення покриття шляхом занурення у розплав; листової сталі з покриттям, нанесеним шляхом занурення у розплав і використання зазначеної листової сталі з покриттям, нанесеним шляхом занурення у розплав.

Винахід стосується способу виготовлення листової сталі з покриттям, нанесеним шляхом занурення у розплав і листової сталі з покриттям, нанесеним шляхом занурення у розплав. Винахід є особливо придатним для використання в автомобільній промисловості.

З урахуванням економії маси транспортних засобів для виготовлення механічного транспортного засобу, як це відомо, використовують високоміцні сталі. Наприклад, при виготовленні конструкційних деталей мають бути покращені механічні властивості таких сталей. Для покращення механічних властивостей сталі, як це відомо, додають легуючі елементи. Таким чином, виробляються і використовуються високоміцні сталі або надвисокоміцні сталі, що володіють високими механічними властивостями, в тому числі сталь TRIP (з пластичністю, наведеною перетворенням), сталі DP (двофазні), сталь HSLA (високоміцна і низьколегована), сталь TRIPLEX (триплексна), сталь DUPLEX (дуплексна).

Зазвичай сталі DP мають феритно-мартенситну мікроструктуру. Це в результаті приводить до одержання мікроструктури, яка складається з м'якої феритної матриці, яка містить острови мартенситу в якості вторинної фази, (мартенсит збільшує границю міцності на розтяг). Сукупна поведінку сталей DP визначається на додаток до хімічного складу сталі, окрім усього іншого, об'ємною частковою концентрацією і морфологією фаз (розміром, аспектним відношенням зерен тощо). Сталі DP характеризуються високою границею міцності на розрив (UTS, що уможливлюється внаслідок наявності мартенситу) у поєднанні з низьким початковим напруженням для границі плинності на розтяг (що одержують внаслідок присутності фази фериту) і високим деформаційним зміцненням на ранній стадії. Ці ознаки роблять сталі DP ідеальними матеріалами для операцій з листового формування, зв'язаним з автомобілебудуванням.

Їх переваги є: низька границя плинності на розтяг, низьке відношення границі плинності на розтяг до границі міцності на розтяг, високі початкові швидкості деформаційного зміцнення, хороше рівномірне відносне подовження, висока чутливість до швидкості деформування і хороший опір втомі.

Зазвичай на ці сталі наносять металічне покриття, що покращує властивості, такі як-от: стійкість до корозії, придатність до фосфатування тощо. Металічні покриття можуть бути осаджувані в ході цинкування шляхом занурення у розплав після відпалу листових сталей. Однак, для цих сталей під час відпалу, проведеного на технологічній лінії безперервного цинкування, легуючі елементи, які мають підвищену спорідненість до кисню (у зіставленні з залізом), такі як-от марганець (Mn), алюміній (Al), кремній (Si) або хром (Cr), окиснюються і призводять до утворення оксидів на поверхні. Ці оксиди, що представляють собою, наприклад, оксид марганцю (MnO) або діоксид кремнію (SiO_2), можуть бути присутніми у формі безперервної плівки на поверхні листової сталі або у формі дискретних глобул або маленьких частинок. Вони запобігають одержанню належного зчеплення нанесеного металічного покриття і можуть в результаті призводити до одержання зон, в яких на кінцевому продукті відсутнє покриття, або виникнення проблем, пов'язаних з відшаруванням покриття.

У патентній заявці EP 2415896 розкривається спосіб виготовлення високоміцної оцинкованої листової сталі, яка включає шар цинкового покриття, яке одержується шляхом гальванізації, яка характеризується масою у розрахунку на одиничну площу поверхні в діапазоні від 20 г/м^2 до 120 г/м^2 і осадженому на листову сталь, яка містить від 0,01% до 0,18% C, від 0,02% до 2,0% Si, від 1,0% до 3,0% Mn, від 0,001% до 1,0% Al, від 0,005% до 0,060 % P і 0,01% або менше S у розрахунку на масу, при цьому решта являє собою Fe і неминучі домішки, який включає відпал і цинкування листової сталі на технологічної лінії безперервного цинкування. У технологічному процесі нагрівання реалізують температурну область з температурою печі в діапазоні від A°C до B°C, яка має атмосферу, що характеризується температурою точки роси, яка становить -5°C або більше, де $600 \leq A \leq 780$ і $800 \leq B \leq 900$. На температуру точки роси для атмосфери в печі відпалу, відмінної від того, що має місце в області в діапазоні від A°C до B°C, конкретних обмежень не накладають, і вона переважно знаходиться в межах діапазону від -50°C до -10°C.

Високоміцна оцинкована і відпалена листова сталь, одержана з використанням наведеного вище способу, володіє текстурою або мікроструктурою, в якій утворюється оксид, щонайменше, одного або кількох представників, які обираються з Fe, Si, Mn, Al, P, B, Nb, Ti, Cr, Mo, Cu і Ni, на поверхневій ділянці листової сталі, яка розташовується безпосередньо під шаром покриття, яке одержується шляхом гальванізації, і яка розташовується в межах 100 мкм від поверхні основи листової сталі, у кількості в діапазоні від 0,010 г/м^2 до 0,50 г/м^2 у розрахунку на одиничну площу поверхні, і формуються виділення кристалічного оксиду Si, кристалічного оксиду Mn або кристалічного складного оксиду Si-Mn в зернах металу основи, які присутні в області в межах 10 мкм в напрямку вниз від шару покриття, одержуваного шляхом гальванізації, і які знаходяться в межах 1 мкм від міжзеренних кордонів.

Однак, з використанням представленого вище способу існує ризик формування на поверхні листової сталі істотного шару зовнішнього оксиду, такого як-от FeO. В цьому випадку важко відновити всю кількість зовнішнього оксиду, що призводить до одержання поганої змочуваності і поганої адгезії покриття з цинку на поверхні сталі.

У патентній заявці JP 2008156734 розкривається спосіб виготовлення високоміцної оцинкованої шляхом занурення у розплав листової сталі, який включає:

- проведення гарячої прокатки сталі, декапірування і холодної прокатки і проведення для одержаної в результаті листової сталі гальванізованої обробки шляхом занурення у розплав для виготовлення листової сталі, оцинкованої шляхом занурення у розплав, в якому
- під час гарячої прокатки температуру нагрівання сляба задають на рівні в діапазоні 1150-1300°С, температуру кінцевої прокатки задають на рівні в діапазоні 850- 950°С, і температуру змотування в рулон задають на рівні в діапазоні 400-600°С;
- при декапіруванні температуру ванни задають на рівні в діапазоні від 10°С або більше до менш, ніж 100°С, а концентрацію хлористоводневої кислоти задають на рівні в діапазоні 1-20%; і
- при гальванізації шляхом занурення у розплав концентрацію водню в атмосфері печі для термічної обробки від технологічного процесу збільшення температури до 600°С або більше до технологічного процесу охолодження до 450°С через температуру відпалу задають на рівні в діапазоні від 2 до 20%, а температуру точки роси для атмосфери задають на рівні в діапазоні від -60 до -10°С, і холоднокатану листову сталь витримують при температурі відпалу в діапазоні від 760 до 860°С протягом від 10 до 500 с, а після цього охолоджують із середньою швидкістю охолодження в діапазоні 1-30°С/с.

У цій публікації також розкривається високоміцна оцинкована шляхом занурення у розплав листова сталь, яка містить: при вираженні у % (мас.), від 0,03 до 0,12% C, від 0,01 до 1,0% Si, від 1,5 до 2,5% Mn, від 0,001 до 0,05% P, від 0,0001 до 0,005% S, від 0,005 до 0,15% Al, від 0,001 до 0,01% N, від 0,01 до 0,5% Cr, від 0,005 до 0,05% Ti, від 0,005 до 0,05% Nb, від 0,005 до 0,5% V, від 0,0003 до 0,0030% B, при цьому решта являє собою Fe і неминучі домішки, і яка має структуру, що включає феритну фазу, яка характеризується середнім розміром кристалічного зерна, який не перевищує 10 мкм, і мартенситну фазу, яка характеризується об'ємною часткової концентрацією в діапазоні 30-90%, причому відношення твердості поверхневого шару по товщині листа і твердості центральної області по товщині листа знаходиться в діапазоні 0,6-1, максимальна глибина тріщин і поглиблень, які поширюються від поверхні розділу між шаром покриття одержуваного шляхом гальванізації, і листовою сталлю до внутрішнього простору листової сталі, знаходиться в діапазоні 0-20 мкм, і, крім того, частка площі поверхні плоскої ділянки, вільної від тріщинок і поглиблень, знаходиться в діапазоні 60-100%.

Згідно згадки, у внутрішньому просторі листової сталі утворюються оксиди на основі Si і на основі Mn на міжзеренних границях кристалічних зерен і в самих зернах.

Однак, з використанням вищезгаданого способу, який характеризується такою композицією сталі, можуть бути одержані недостатня змочуваність і недостатня адгезія покриття з цинку внаслідок близькості оксидів до поверхні листової сталі. Таким чином, існує ризик формування дискретної оксидної плівки на листовій сталі внаслідок присутності таких оксидів.

У патентній заявці JP 2000212648 розкривається одноступеневий спосіб виробництва високоміцної оцинкованої шляхом занурення у розплав листової сталі, яка характеризується чудовими оброблюваністю і адгезійною здатністю покриття, одержуваного шляхом гальванізації, при цьому спосіб включає стадії:

- проведення для сталевого сляба, який містить 0,10% (мас.) або менше P, гарячої прокатки з подальшим декапіруванням або в іншому випадку проведення для сталевого сляба холодної прокатки;
- нагрівання в атмосфері, де температура нагрівання T знаходиться в діапазоні від 750°С або більше до 1000°С або менше і задовольняє наведеній далі формулі (2), температура точки роси t для газу атмосфери задовольняє наведеній далі формулі (3), і концентрація водню в газі атмосфери знаходиться в діапазоні 1-100% (об.); а після цього проведення цинкування шляхом занурення у розплав:

$$0,85 \leq \{[P(\%\ (мас.)) + (2/3)]*1150\}/\{T(°C)\} \leq 1,15 \quad (2);$$

$$0,35 \leq \{[P(\%\ (мас.)) + (2/3)]*(-30)\}/\{t(°C)\} \leq 1,8 \quad (3).$$

Всі приклади з публікації JP 2000212648, в якій здійснюють одноступеневий спосіб термічної обробки, (приклади 18-26) включають відновну термічну обробку, коли температура нагрівання T знаходиться з діапазоні 810-850°С і температурі точки роси, відповідної дуже низькій вологості (≤ -35°С або дуже високої вологості (≥ 35°С), що уможливлює одержання адгезії покриття.

Єдиний порівняльний приклад, одноступеневого способу з публікації JP 2000212648 (порівняльний приклад 10) реалізують з використанням листової сталі, яка містить дуже маленькі кількості Si і Cr. В цьому випадку одноступеневий спосіб термічної обробки включає відновну термічну обробку, при якій температура нагрівання становить Т 820°С при температурі точки роси 0°С. Однак, оксиди на основі Р не відновлювалися, що призводило до одержання поганої адгезії покриття.

В патентній заявці JP 2011153367 розкривається спосіб виробництва оцинкованої і відпаленої сталі, який включає відпал, цинкування шляхом занурення у розплав і легуючу обробку листової сталі, яка містить, у % (мас.), С: від 0,03 до 0,20%, Mn: від 0,03 до 3,0%, Si: від 0,1 до 2,5%, S: 0,01% або менше, P: 0,1% або менше, розчин. Al: 1,0% або менше, N: 0,01% або менше і Bi: від 0,0001 до 0,05%, при нагріванні аж до температури рекристалізації при відпалі, відпал проводять до температури рекристалізації при температурі точки роси в діапазоні від -25 до 0°С в печі відпалу під час нагрівання в діапазоні від, щонайменше, 650°С до температури рекристалізації.

Однак, присутність вісмуту в сталі може погіршити механічні властивості сталі. Крім цього, існує ризик зменшення змочуваності і адгезії покриття для високоміцних сталей і надвисокоміцних сталей.

На додаток до цього, як це продемонстровано на Фіг. 1 з патентної заявки JP 2011153367, спосіб починається з продування печі з використанням газу зі складом N_2 – 10% (об.) H_2, який характеризується температурою точки роси -60°С. Газ на початку нагрівання змінюють на попередньо визначений газ, який характеризується високою температурою точки роси. Дійсно, у разі досягнення температури листа 650°С піч ще раз продувають з використанням газу, який характеризується високою температурою точки роси у вигляді попередньо визначеної температури точки роси, наприклад, -10°С. Після цього у разі досягнення температури листа 860°С, де ця температура є рівною або більшою у зіставленні з температурою рекристалізації, газ ще раз перемикають на первинний газ, який характеризується низькою температурою точки роси, тобто, -60°С, перед досягненням температури 460°С листом, який занурюють в ванну для покриття одержуваного шляхом гальванізації.

Таким чином, спосіб потребує трьох продувань:

- одного на початку способу з використанням газу, який характеризується температурою точки роси -60°С,
- одного під час відпалу при досягненні температури листової сталі 650°С з використанням газу, який характеризується температурою точки роси -10°С, і
- ще одного під час відпалу при досягненні температури листової сталі 850°С з використанням газу, який характеризується низькою температурою точки роси -60°С.

Цей спосіб є дуже важким в управлінні у промисловому масштабі, особливо, на технологічній лінії безперервного відпалу.

Таким чином, на додаток до способу рекристалізаційного відпалу, хімічному складу і мікроструктурі сталі важливі характеристики, які необхідно зважувати для покращення змочуваності і адгезії покриття для сталей DP, також представляють собою і природа оксидів і перерозподіл оксидів утворюваних під час рекристалізаційного відпалу.

Отже, існує потреба в знаходженні способу покращення змочування і адгезії покриття для високоміцних сталей і надвисокоміцних сталей, зокрема, сталей DP, які містять певну кількість легуючих елементів.

Тому мета винаходу полягає в пропозиції листової сталі з покриттям нанесеним шляхом занурення у розплав, яка характеризується хімічним складом, який включає легуючі елементи, які значно покращують змочування і адгезію покриття. Ще одна мета полягає в пропозиції простого у втіленні способу виготовлення згаданого листового металу з покриттям нанесеним шляхом занурення у розплав.

Досягнення цієї мети домагаються шляхом пропозиції способу, відповідного пункту 1 формули винаходу. Спосіб також може включати будь-які характеристики з пунктів 2–13 формули винаходу.

Досягнення ще однієї мети домагаються шляхом пропозиції листової сталі з покриттям нанесеним шляхом занурення у розплав, який відповідає пункту 14 формули винаходу. Листова сталь з покриттям нанесеним шляхом занурення у розплав також може включати будь-яку характеристику з пунктів 15–17 формули винаходу.

На закінчення, досягнення мети домагаються в результаті пропозиції використання листової сталі з покриттям нанесеним шляхом занурення у розплав, відповідного пункту 18 формули винаходу.

Інші характеристики і переваги винаходу стануть очевидними виходячи з подальшого докладного опису винаходу.

Для ілюстрації винаходу будуть описуватися різні варіанти здійснення і експерименти з необмежувальних прикладів, зокрема, при зверненні до наступних фігур:

На Фіг. 1 ілюструється один спосіб попереднього рівня техніки, розкритий в патентній заявці JP 2011153367.

На Фіг. 2 ілюструється один приклад способу, відповідного цьому винаходу.

Далі будуть визначені наступні терміни:

- термін «% (об.)» позначає рівень об'ємного процентного вмісту,
- термін «% (мас.)» позначає рівень масового процентного вмісту.

Винахід відноситься до способу виготовлення листової сталі з нанесеним покриттям шляхом занурення у розплав, яка має покриття з цинку або покриття на алюмінієвій основі, який включає:

A. одержання листової сталі, яка характеризується наступним хімічним складом, при вираженні у масових відсотках:

$0,05 \leq C \leq 0,20\%$,
$1,5 \leq Mn \leq 3,0\%$,
$0,10 \leq Si \leq 0,45\%$,
$0,10 \leq Cr \leq 0,60\%$,
$Al \leq 0,20\%$,
$V < 0,005\%$
і виключно необов'язково один або кілька елементів, таких як-от
$P < 0,04\%$,
$Nb \leq 0,05\%$,
$B \leq 0,003\%$,
$Mo \leq 0,20\%$,
$Ni \leq 0,1\%$,
$Ti \leq 0,06\%$,
$S \leq 0,01\%$,
$Cu \leq 0,1\%$,
$Co \leq 0,1\%$,
$N \leq 0,01\%$,
при цьому решта композиції утворюється залізом і неминучими домішками, які представляють собою результат розробки,

B. рекристалізаційний відпал зазначеної листової сталі у печі великої місткості з нагріванням радіаційними трубами, яка містить секцію нагрівання, секцію томління, секцію охолодження, необов'язково секцію вирівнювального витримування, до складу якого входять такі підстадії:

i. нагрівання зазначеної листової сталі від температури навколишнього середовища до температури T1 в діапазоні 700-900°C в секції нагрівання, яка має атмосферу A1 і містить від 0,1 до 15% (об.) H_2 і інертний газ, температура точки роси якої DP1 знаходиться в діапазоні між -18°C і + 8°C,

ii. витримування листової сталі від T1 до температури T2 в діапазоні 700-900°C в секції витримування, що має атмосферу A2, ідентичну A1 і характеризується температурою точки роси DP2, рівною DP1,

iii. охолодження листової сталі від T2 до T3 в діапазоні 400-700°C в секції охолодження, яка має атмосферу A3, що містить 1-30% (об.) H_2 і інертний газ, температура точки роси якої DP3 є меншою або рівною -30°C,

iv. необов'язкове вирівнювальне витримування листової сталі від температури T3 до температури T4 в діапазоні 400-700°C в секції вирівнювального витримування, яка має атмосферу A4, що містить 1-30% (об.) H_2 і інертний газ, температура точки роси якої DP4 є меншою або рівною 30°C, і

C. нанесення покриття шляхом занурення у розплав відпаленої листової сталі у ванну на основі цинку або на основі алюмінію.

Як це можна собі уявити без бажання пов'язувати себе будь-якою теорією, спосіб, відповідний цьому винаходу, уможливлює значне покращення змочуваності і адгезії покриття листової сталі, яка характеризується конкретним хімічним складом. Дійсно, на противагу способам попереднього рівня техніки, таким як-от відповідний спосіб, розкритий в публікації JP 2011153367 (Фіг. 1), і відповідно до ілюстрації на Фіг. 2, як це встановили автори, рекристалізаційний відпал, відповідний цьому винаходу і проводиться в печі великої місткості з

нагріванням радіаційними трубами (ПОРТ), де секції нагрівання і томління мають одну і ту саму атмосферу, яка характеризується значеннями DP, що становить від -18°C до + 8°C, при цьому така атмосфера містить від 0,1 до 15% (об.) H_2, уможливлює виробництво листової сталі з нанесеним шляхом занурення у розплав покриттям, яка демонструє конкретний перерозподіл оксидів, що уможливлює високі змочуваність і адгезію покриття. Зокрема, під час рекристалізаційного відпалу на поверхні листової сталі і в її внутрішньому просторі утворюються оксиди, в тому числі MnO, FeO і Mn_2SiO_4, що уможливлює високі змочуваність і адгезію покриття. Переважно ці зовнішні оксиди присутні на поверхні листової сталі в округлій формі.

У разі не проведення рекристалізаційного відпалу наведеної вище конкретної листової сталі відповідно цьому винаходу, зокрема, у разі відсутності в секціях нагрівання і томління ідентичної атмосфери і у разі температури точки роси, яка становить менше, ніж -18°C, буде існувати ризик утворення оксидів, таких як-от MnO, FeO і Mn_2SiO_4, при цьому такі оксиди є головним чином або винятково зовнішніми. Крім цього, існує ризик формування цими оксидами товстого безперервного шару на поверхні листової сталі, що значно зменшує змочуваність і адгезію покриття листових сталей.

Крім цього, у разі відсутності в секціях нагрівання і томління ідентичної атмосфери і у разі температури точки роси, яка перевищує 8°C, буде існувати ризик утворення зовнішніх оксидів, таких як-от MnO і FeO, і внутрішнього оксиду, такого як-от Mn_2SiO_4. Зокрема, існує ризик утворення MnO і в основному FeO у формі безперервного шару на поверхні листової сталі, що зменшує змочуваність і адгезію покриття листової сталі.

Стосовно хімічного складу сталі, то кількість вуглецю знаходиться в діапазоні 0,05-0,20% (мас.). У разі рівня вмісту вуглецю, який становить менш, ніж 0,05%, буде існувати ризик наявності недостатньої границі міцності на розрив. Крім того, у разі утримання мікроструктурою сталі залишкового аустеніту не може бути одержана її стабільність, яка є необхідною для досягнення достатнього відносного подовження. В одному переважному варіанті здійснення рівень вмісту вуглецю знаходиться в діапазоні 0,05-0,15%.

Марганець є елементом який зумовлює твердо-розчинне зміцнення, який дає свій внесок в одержання високої границі міцності на розтяг. Такий ефект буде одержаний у разі рівня вмісту Mn, який становить, щонайменше, 1,5% (мас.). Однак, вище 3,0% додавання Mn може дати свій внесок у формування структури, яка містить надмірно яскраво виражені зони ліквації, які можуть шкідливо впливати на механічні властивості зварювальних швів. Переважно для досягнення цих ефектів рівень вмісту марганцю знаходиться в діапазоні між 1,5 і 2,9%. Це уможливлює одержання задовільної механічної міцності без ускладнень у зв'язку з промисловим виготовленням сталі і без збільшення змінюваності у зварювальних швах.

Кремній має бути присутнім у кількості в межах між 0,1 і 0,45%, переважно між 0,1 і 0,30%, а більш переважно між 0,1 і 0,25%, (мас.) Si для досягнення необхідної комбінації механічних властивостей і зварюваності: кремній зменшує формування виділень карбідів під час відпалу після холодної прокатки сталі внаслідок своєї низької розчинності у цементиті і внаслідок збільшення цим елементом активності вуглецю в аустеніті. Як це представляється, у разі кількості Si, яка перебільшує 0,45%, на поверхні листової сталі будуть утворюватися і інші оксиди, що зменшує змочуваність і адгезію покриття.

Алюміній має бути присутнім у кількості, меншій або рівній 0,20%, яка переважно не перевищує 0,18 (мас.). Стосовно стабілізування залишкового аустеніту, то алюміній впливає відносно подібно до відповідного впливу кремнію. Однак, рівень вмісту алюмінію, що перебільшує 0,20% (мас.), буде призводити до збільшення температури Ac3, тобто, температури повного перетворення на аустеніт в сталі під час стадії відпалу, і тому буде робити промисловий технологічний процес більш коштовним.

Хром уможливлює уповільнення формування проевтектоїдного фериту під час стадії охолодження після витримування при максимальній температурі під час циклу відпалу, що уможливлює досягнення підвищеного рівня міцності. Отже, рівень вмісту хрому знаходиться в діапазоні між 0,10 і 0,60%, переважно між 0,10 і 0,50%, (мас.) з причин собівартості і для запобігання надлишковому зміцненню.

Ванадій також відіграє важливу роль в контексті цього винаходу. У відповідності цьому винаходу кількість V становить менше, ніж 0,005%, а переважно $0,0001 \leq V \leq 0,005\%$. Переважно V формує виділення, що забезпечує досягнення зміцнювання і твердіння.

Сталі необов'язково можуть містити елементи, такі як-от P, Nb, B, Mo, Ni, Ti, S, Cu, Co, N, що забезпечує досягнення дисперсійного зміцнення.

P і S розглядаються як залишкові елементи, які є результатом виплавляння сталі. P може бути присутнім у кількості < 0,04% (мас.). S може бути присутнім в кількості, меншій або рівній 0,01% (мас.).

Титан і ніобій також являють собою елементи, які необов'язково можуть бути використані для досягнення зміцнення і твердіння в результаті формування виділень. Однак, у разі кількості Nb, яка перебільшує 0,05%, і/або рівня вмісту Ti, що перебільшує 0,06%, буде існувати ризик можливого стимулювання надмірного формування виділень зменшення в'язкості, чого необхідно уникати.

Сталі також необов'язково можуть містити бор у кількості, яка не перевищує 0,003%. В результаті ліквації на міжзеренних границях B зменшує граничну енергію зерна і, таким чином, є вигідним для підвищення стійкості до рідинно-металічного окрихчування.

Молібден у кількості, меншій або рівній 0,2%, є ефективним для збільшення зміцнюваності і стабілізування залишкового аустеніту внаслідок уповільнення цим елементом розпаду аустеніту.

Сталь необов'язково може містити нікель у кількості, що не перевищує 0,1%, для того, щоб покращити в'язкість.

Мідь може бути присутня при рівні вмісту, меншому або рівному 0,1%, для зміцнення сталі в результаті формування виділень металічної міді.

Переважно хімічний склад сталі не містить вісмут (Bi). Дійсно, як це можна собі уявити без бажання пов'язувати себе будь-якою теорією, у разі утримання в листовій сталі Bi зменшиться змочуваність і тому адгезія покриття.

Переважно на стадіях B.i) і B.ii) A1 містить 1-10% (об.) H_2, а більш переважно A1 містить від 2 до 8% (об.) H_2, при цьому атмосфера A2 є ідентичною A1.

У вигідному випадку на стадіях B.i) і B.ii) DP1 знаходиться між -15°C і + 5°C, а більш переважно DP1 знаходиться між -10 і + 5°C, при цьому значення DP2 є рівним DP1.

В одному переважному варіанті здійснення на стадії B.i) листову сталь нагрівають від температури навколишнього середовища до T1 зі швидкістю нагрівання, що перебільшує 1°C/c, наприклад, яка знаходиться в діапазоні 2-5°C/c.

Переважно на стадії B.i) нагрівання проводять протягом періоду часу t1 в діапазоні 1-500 c, а в вигідному випадку 1-300 c.

У вигідному випадку на стадії B.ii) томління проводять протягом періоду часу t2 в діапазоні між 1-500 c, а в вигідному випадку 1-300 c.

Переважно на стадії B.ii) значення T2 є рівним T1. В цьому випадку на стадіях B.i) і B.ii) T1 і T2 знаходяться в діапазоні 750-850°C. Значення T2 є рівним T1. У ще одному варіанті здійснення можливим є значення T2, менше або більше T1, в залежності від хімічного складу і мікроструктури листової сталі. В цих випадках на стадіях B.i) і B.ii) T1 і T2 знаходяться в діапазоні 750-850°C незалежно один від одного.

Переважно на стадії B.iii) A3 містить 1-20% (мас.) H_2, а більш переважно 1-10% (мас.) H_2.

Переважно на стадії B.iii) значення DP3 не перевищує -35°C.

В одному переважному варіанті здійснення на стадії B.iii) охолодження проводять протягом періоду часу t3 в діапазоні 1-50 c.

У вигідному випадку на стадії B.iii) швидкість охолодження перевищує 10°C/c, а переважно знаходиться в діапазоні 15-40°C/c.

У вигідному випадку на стадії B.iv) A4 містить 1-20%, а більш переважно 1-10%, (мас.) H_2.

Переважно на стадії B.iv) значення DP4 не перевищує -35°C.

В одному переважному варіанті здійснення на стадії B.iv) вирівнювальне витримування проводять протягом періоду часу t4 в діапазоні 1-100 c, наприклад, 20-60 c.

У вигідному випадку на стадіях B.iii) і B.iv) атмосфера A3 є ідентичною A4, при цьому значення DP4 є рівним DP3.

Переважно на стадії B.iv) значення T4 є рівним T3. В цьому випадку на стадіях B.iii) і B.iv) T3 і T4 знаходяться в діапазонах 400-550°C або 550-700°C, при цьому значення T4 є рівним T3. У ще одному варіанті здійснення можливим є значення T4, менше або більше, ніж T3, в залежності від хімічного складу і мікроструктури листової сталі. В цьому випадку на стадіях B.iii) і B.iv) T3 і T4 знаходяться в діапазонах 400-550°C або 550-700°C незалежно одна від одної.

Переважно на стадіях від B.i) до B.iv) інертний газ вибирають з: N_2, Ar, He і Xe.

Переважно на стадії C) покриття на цинковій основі містить від 0,01 до 8,0% (мас.) Al, необов'язково від 0,2 до 8,0% (мас.) Mg, менш, ніж 5,0% Fe, при цьому решта являє собою Zn. Більш переважно покриття на цинковій основі містить від 0,01 до 0,40% (мас.), при цьому решта

є Zn. В цьому випадку температура ванни знаходиться в діапазоні 400-550°C, а переважно 410-460°C.

У ще одному переважному варіанті здійснення покриття на алюмінієвій основі містить менше, ніж 15% Si, менш, ніж 5,0% Fe, необов'язково від 0,1 до 8,0% (мас.) Mg і необов'язково від 0,1 до 30,0% Zn, при цьому решта є Al. В цьому випадку температура цієї ванни знаходиться в діапазоні 550-700°C, переважно 600-680°C.

Винахід також відноситься до листової сталі з покриттям нанесеним шляхом занурення у розплав, яка має покриття з цинку або покриття на алюмінієвій основі, одержуваної з використанням способу, відповідного цьому винаходу, і яка містить зовнішні оксиди, які містять FeO, Mn_2SiO_4 і MnO, на поверхні сталі під покриттям на цинковій або алюмінієвій основі і внутрішні оксиди, які включають FeO, Mn_2SiO_4 і MnO, в листовій сталі. Переважно зовнішні оксиди, які містять FeO, Mn_2SiO_4 і MnO, присутні на поверхні сталі в округлій формі.

Переважно мікроструктура сталі містить бейніт, мартенсит, ферит і необов'язково аустеніт. В одному переважному варіанті здійснення мікроструктура сталі містить 1-45% мартенситу, 1-60% бейніту, при цьому залишок являє собою аустеніт. У ще одному переважному варіанті здійснення мікроструктура сталі містить 1-25% свіжого мартенситу, 1-10% фериту, від 35 до 95% мартенситу і нижнього бейніту і менш, ніж 10% аустеніту.

В одному переважному варіанті здійснення поверхню листової сталі зневуглецьовують. Переважно глибина зневуглецювання сягає 100 мкм, переважно аж до 80 мкм, від поверхні листової сталі. В цьому випадку, як це можна собі уявити без бажання пов'язувати себе будь-якою теорією, листова сталь характеризується кращою стійкістю до окрихчування РМО внаслідок зменшення кількості вуглецю вглиб листової сталі. Дійсно, як це можна собі уявити, вуглець є елементом, високочутливим до рідинно-металічного окрихчування РМО. На додаток до цього, мають місце краща гнучкість і краща поведінка під час аварії.

На закінчення, цей винахід відноситься до використання листової сталі з покриттям нанесеним шляхом занурення у розплав для виготовлення деталі механічного транспортного засобу.

Винахід тепер буде пояснюватися в експериментах, здійснених лише для інформації. Вони не є обмежувальними.

Приклади

В цьому прикладі використовували сталі DP, яка характеризуються наступною композицією, при вираженні через рівні масового процентного вмісту:

C	Mn	Si	Cr	Al	Mo	Ti	P	S	Cu	Ni	Nb	V	B	N
0,072	2,52	0,255	0,30	0,15	0,1	0,017	0,013	0,001	0,015	0,021	0,025	0,004	0,002	0,006

У всіх експериментах, для відповідних сталей DP, проводили відпал від температури навколишнього середовища в печі великої місткості ПОРТ відповідно до умов в таблиці 1.

Після цього у всіх експериментах проводили нанесення покриття шляхом занурення у розплав в цинковій ванні, яка містить 0,117% алюмінію.

На закінчення, в експериментах проводили аналіз на основі результатів візуального огляду, даних сканувального електронного мікроскопа і Оже-спектроскопії. Стосовно змочуваності, то 0 позначає безперервне осадження покриття, а 1 позначає не безперервне осадження покриття. Стосовно зовнішнього вигляду покриття, то 0 позначає відсутність будь-якого поверхневого дефекту на покритті, а 1 позначає наявність на покритті спостережуваних поверхневих дефектів, таких як-от оголені ділянки. Результати демонструються в наведеній нижче таблиці 1

.

	Секція нагрівання (А1)				Секція томління (А2)				Секція охолодження (А3)				Вирівнювальне витримування (А4)				Змочуваність	Зовнішній вигляд покриття	Наявність оксидів FeO, Mn_2Si0_4, MnO	
Експерименти	DP 1 (°C)	T1 (°C)	%H_2	tl (с)	DP 2 (°C)	T2 (°C)	%H_2	t2 (с)	DP 3 (°C)	T3 (°C)	%H_2	t3 (с)	DP 4 (°C)	T4 (°C)	%H_2	t4 (с)			На поверхні сталі	У сталі
1	+ 18	780	5	209	+ 18	780	5	72	-40	460	5	10	-40	460	5	35	1	1	ні	ні
2	+ 15	780	5	209	+ 15	780	5	72	-40	460	5	10	-40	460	5	35	1	1	ні	ні
3	+ 10	780	5	209	+ 10	780	5	72	-40	460	5	10	-40	460	5	35	1	1	ні	ні
4 *	+ 5	780	5	209	+ 5	780	5	72	-40	460	5	10	-40	460	5	35	0	0	так	так
5 *	0	780	5	209	0	780	5	72	-40	460	5	10	-40	460	5	35	0	0	так	так
6*	- 10	780	5	209	- 10	780	5	72	-40	460	5	10	-40	460	5	35	0	0	так	так
7 *	- 15	780	5	209	- 15	780	5	72	-40	460	5	10	-40	460	5	35	0	0	так	так
8	-20	780	5	209	-20	780	5	72	-40	460	5	10	-40	460	5	35	1	1	так	ні
9	-30	780	5	209	-30	780	5	72	-40	460	5	10	-40	460	5	35	1	1	так	ні
10	-40	780	5	209	-40	780	5	72	-40	460	5	10	-40	460	5	35	1	1	так	ні

* Приклади, відповідні цьому винаходу.

В експериментах 4-7, відповідних цьому винаходу, демонструються висока змочуваність і тому висока адгезія покриття, а поверхневий зовнішній вигляд покриття був в значній мірі хорошим. Для цих експериментів оксиди FeO, Mn_2SiO_4 і MnO були присутні на поверхні листової сталі і в листової сталі в округлій формі.

Стосовно експериментів 8-10, то оксиди MnO, FeO і Mn_2SiO_4 формували товстий безперервний шар на поверхні листової сталі, що значно зменшувало змочуваність і адгезію покриття листових сталей.

Стосовно експериментів 1-3, то зовнішні оксиди MnO і FeO присутні у формі безперервного шару на поверхні сталі, що зменшувало змочуваність і адгезію покриття листової сталі. Mn_2SiO_4 був присутній в якості внутрішнього оксиду.

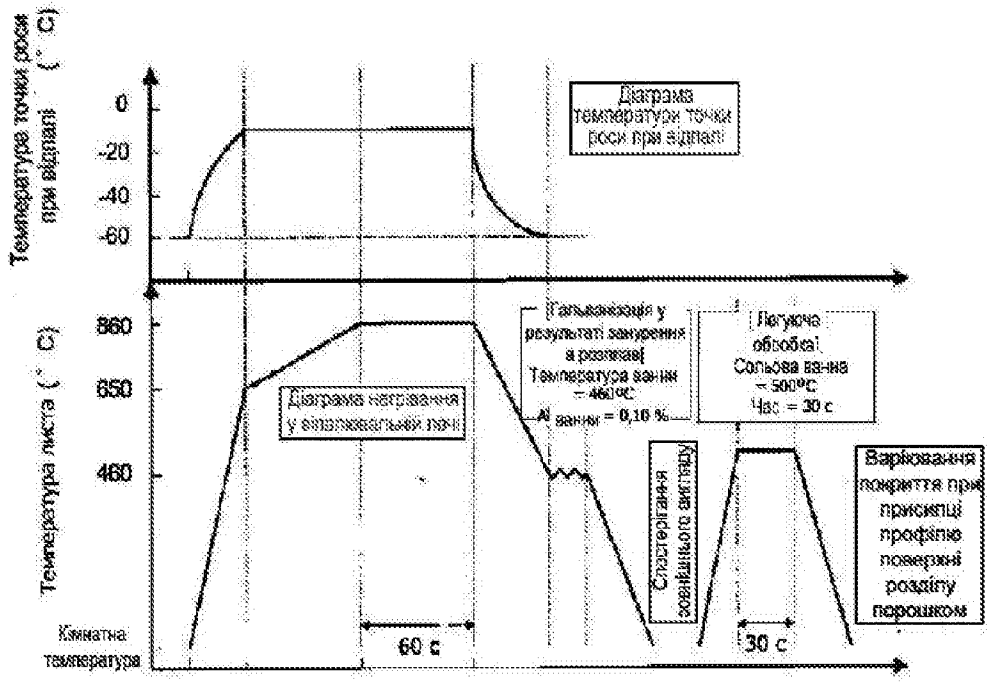
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб виготовлення листової сталі з покриттям, нанесеним зануренням у розплав, яка має покриття з цинку або покриття на алюмінієвій основі, який включає:

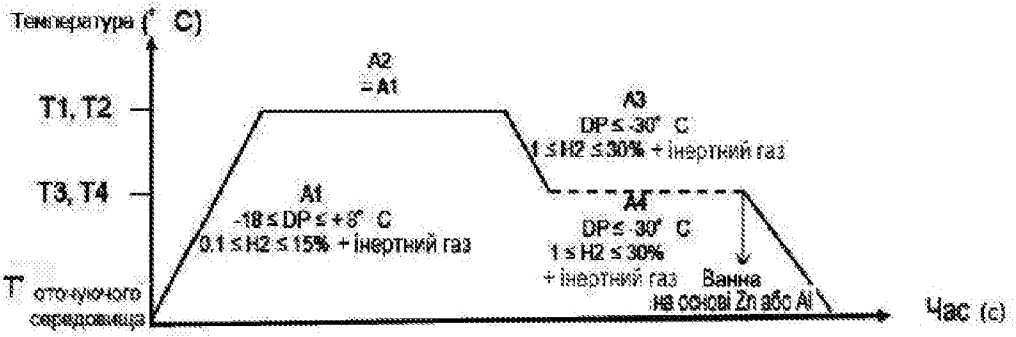
А) одержання листової сталі, яка характеризується наступним хімічним складом, при вираженні у масових відсотках:

$0,05 \le C \le 0,20$,
$1,5 \le Mn \le 3,0$,
$0,10 \le Si \le 0,45$,
$0,10 \le Cr \le 0,60$,
$Al \le 0,20$,
$V < 0,005$,
і необов'язково один або декілька елементів, як-от
$P < 0,04$,
$Nb \le 0,05$,
$B \le 0,003$,
$Mo \le 0,20$,
$Ni \le 0,1$,
$Ti \le 0,06$,
$S \le 0,01$,
$Cu \le 0,1$,

Co≤0,1,
N≤0,01,
решта - залізо і неминучі домішки,
B) рекристалізаційний відпал зазначеної листової сталі в печі великої місткості з нагріванням радіаційними трубами, яка містить секцію нагрівання, секцію витримування, секцію охолодження, необов'язкову секцію вирівнювального витримування, до складу якого входять такі підстадії:
i) нагрівання зазначеної листової сталі від температури навколишнього середовища до температури T1 в діапазоні 700-900 °C в секції нагрівання, яка має атмосферу A1, що містить від 0,1 до 15 об. % H_2 і інертний газ, температура точки роси якої DP1 знаходиться в діапазоні від -18 до +8 °C,
ii) витримування листової сталі від T1 до температури T2 в діапазоні 700-900 °C в секції витримування, що має атмосферу A2, ідентичну A1, і характеризується температурою точки роси DP2, рівною DP1,
iii) охолодження листової сталі від T2 до T3 в діапазоні 400-700 °C в секції охолодження, яка має атмосферу A3, що містить 1-30 об. % H_2 і інертний газ, температура точки роси якої DP3 є меншою або рівною -30 °C,
iv) необов'язкове вирівнювальне витримування листової сталі від температури T3 до температури T4 в діапазоні 400-700 °C в секції вирівнювального витримування, яка має атмосферу A4, що містить 1-30 об. % H_2 і інертний газ, температура точки роси якої DP4 є меншою або рівною -30 °C, і
C) нанесення покриття на відпалену листову сталь шляхом її занурення в ванну з розплавом на основі цинку або на основі алюмінію.
2. Спосіб за п. 1, в якому на стадії A) листова сталь містить менше ніж 0,30 мас. % Si.
3. Спосіб за п. 1 або 2, в якому на стадії A) листова сталь містить більше ніж 0,0001 мас. % V.
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, в якому на стадіях B.i) і B.ii) A1 містить 1-10 об. % H_2, при цьому атмосфера A2 є ідентичною A1.
5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, в якому на стадіях B.i) і B.ii) DP1 знаходиться між -15 і +5 °C, при цьому значення DP2 є рівним DP1.
6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, в якому на стадії B.ii) значення T2 є рівним T1.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, в якому на стадіях B.i) і B.ii) T1 і T2 знаходяться в діапазоні між 750 і 850 °C.
8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, в якому на стадіях B.iii) і опціонально B.iv) атмосфера A3 є ідентичною A4, при цьому значення DP4 є рівним DP3.
9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, в якому на опціональній стадії B.iv) значення T4 є рівним T3.
10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, в якому на стадіях від B.i) до B.iii) і опціонально B.iv) інертний газ вибирають з : N_2, Ar, He і Xe.
11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, в якому на стадії C) покриття на цинковій основі містить від 0,01 до 8,0 мас. % Al, необов'язково від 0,2 до 8,0 мас. % Mg, менше ніж 5,0 мас. % Fe, при цьому залишок являє собою Zn.
12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-11, в якому покриття на алюмінієвій основі містить менше ніж 15 мас. % Si, менше ніж 5,0 мас. % Fe, необов'язково від 0,1 до 8,0 мас. % Mg і необов'язково від 0,1 до 30,0 мас. % Zn, при цьому залишок являє собою Al.
13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-12, в якому хімічний склад сталі не містить вісмут (Bi).
14. Листова сталь з нанесеним зануренням у розплав покриттям, яка має покриття з цинку або покриття на алюмінієвій основі, одержана способом за будь-яким з пп. 1-13 і містить зовнішні оксиди, які містять FeO, Mn_2SiO_4 і MnO, на поверхні сталі під покриттям на цинковій або алюмінієвій основі і внутрішні оксиди, які містять FeO, Mn_2SiO_4 і MnO.
15. Листова сталь за п. 14, в якій зовнішні оксиди присутні у формі округлостей на поверхні листової сталі.
16. Листова сталь за п. 14 або 15, в якій мікроструктура сталі містить бейніт, мартенсит, ферит і необов'язково аустеніт.
17. Листова сталь за будь-яким з пп. 14-16, в якій поверхня листової сталі є зневуглецьованою.
18. Застосування листової сталі з нанесеним зануренням у розплав покриттям за будь-яким з пп. 14-17 або листової сталі з нанесеним зануренням у розплав покриттям, одержаної способом за будь-яким з пп. 1-13, для виготовлення деталі механічного транспортного засобу.



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка О. Рябко

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601