

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101103133 B

(45) 授权公告日 2011.04.20

(21) 申请号 200580046778.5

(22) 申请日 2005.12.02

(30) 优先权数据

102004059566.6 2004.12.09 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.07.17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/012942 2005.12.02

(87) PCT申请的公布数据

W02006/061151 DE 2006.06.15

(73) 专利权人 蒂森克虏伯钢铁股份公司

地址 德国杜伊斯堡

(72) 发明人 罗尼·洛伊施纳

曼弗雷德·莫伊雷尔 威廉·瓦内克
扎比内·蔡琴格尔 格诺特·诺塔克
米夏埃尔·乌尔曼
诺贝特·沙夫拉特

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张兆东

(51) Int. Cl.

C23C 2/02 (2006.01)

C23C 2/40 (2006.01)

C23C 2/06 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 昭 55-122865 A, 1980.09.20, 全文.

JP 特开平 4-254532 A, 1992.09.09, 全文.

JP 平 2-285057 A, 1990.11.22, 全文.

CN 1530458 A, 2004.09.22, 全文.

JP 特开平 7-34210 A, 1995.02.03, 说明书第摘要、权利要求 1-4、说明书第 0004, 0008, 0013-0016 段、表 1.

JP 特开平 4-254531 A, 1992.09.09, 说明书摘要、说明书第 0004-0008, 0013 段、图 4-5.

JP 特开平 6-88185 A, 1994.03.29, 全文.

US 2003/0047255 A1, 2003.03.13, 全文.

审查员 杨珂

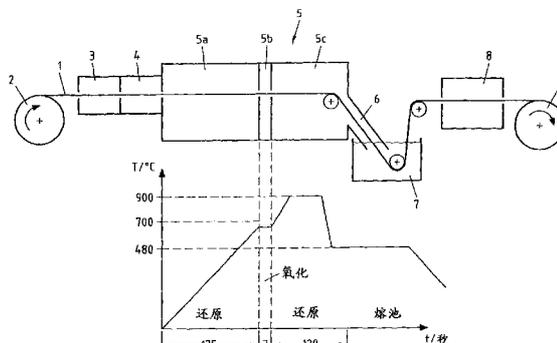
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于对高强度钢的带材进行热浸镀的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于对高强度钢的带材进行热浸镀的方法,所述钢含有不同的合金成分,对其用锌和 / 或铝进行热浸镀。为此,带材在连续式加热炉内首先在还原环境内被加热到约 650°C 的温度,在此温度下,合金成分仅少量地扩散到表面上。其中,通过使带材在一个组合于连续式加热炉内具有氧化环境的反应室内经温度达 750°C 的非常短暂的热处理,将基本上由纯铁组成的表面转变为氧化铁层。此氧化铁层阻止合金成分在接着的还原环境内高温退火处理时扩散到带材表面上。在还原环境中,氧化铁层转变为纯铁层,在熔池内锌和 / 或铝最佳附着地被镀敷在此纯铁层上。



CN 101103133 B

1. 用于对高强度钢的带材进行热浸镀的方法，所述钢含有不同的合金成分，该方法在一个包括总共至少 85% 锌和 / 或铝的熔池内连续地进行，具有下列工艺步骤：

a) 将带材在 H_2 含量为 2% 至 8% 的还原环境内加热到 650°C 至 750°C 的温度，在此温度下，合金成分尚未或仅少量地扩散到表面上；

b) 通过在一个组合于连续式加热炉内、具有 O_2 含量为 0.01% 至 1% 的氧化环境的反应室内，在温度为 650°C 至 750°C 的情况下，对带材进行持续 1 至 10 秒的热处理，将由纯铁组成的表面转变为氧化铁层；

c) 接着，使带材在 H_2 含量为 2% 至 8% 的还原环境内通过进一步加热到最大 900°C 退火，并接着冷却到熔池温度，此时氧化铁层至少在其表面还原为纯铁。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征为，所生成的氧化铁层完全还原为纯铁。

3. 按照权利要求 2 所述的方法，其特征为，当在具有氧化环境的区段上处理带材时，测量形成的氧化层厚度，并根据此厚度和取决于带材通过速度的处理时间来调整 O_2 含量，以使氧化层紧接着完全被还原。

4. 按照权利要求 3 所述的方法，其特征为，生成最大厚度为 300nm 的氧化层。

5. 按照权利要求 1 至 4 之一所述的方法，其特征为，带材在氧化前的加热到温度为 650°C 至 750°C 的处理持续最多 250 秒。

6. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征为，带材在氧化后的进一步热处理及接着的冷却持续 50 秒以上。

7. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征为，所述高强度钢含有至少一种选择的下列合金成分： $Mn > 0.5\%$ 、 $Al > 0.2\%$ 、 $Si > 0.1\%$ 、 $Cr > 0.3\%$ 。

8. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征为，带材的热处理在一连续式加热炉内的还原环境中进行，该连续式加热炉带有一个集成在内的、具有氧化环境的反应室，其中，反应室的容积比连续式加热炉的其余容积小许多倍。

9. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征为，在热镀锌之后对带材进行热处理。

10. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征为，所述钢含有 Mn、Al、Si 和 / 或 Cr。

用于对高强度钢的带材进行热浸镀的方法

技术领域

[0001] 在汽车车身构造中，为了防腐蚀而采用经表面调质的热轧或冷轧钢板。对这种板材提出了多种多样的要求。它们一方面应能良好变形，而另一方面应有高的强度。通过向铁添加规定的合金成分，如 Mn、Si、Al 和 Cr 达到高强度。为了优化这种钢的特性，通常，在熔池内在用锌和 / 或铝镀层之前要对钢板进行退火，退火处理直接就在镀层处理之前。仅含小份额所述合金成分的钢带材的热浸镀没有疑难问题，而在热浸镀有较高合金份额的钢板时存在困难。在钢板的表面发生镀层的粘附性不足，甚至形成未镀层部位。

背景技术

[0002] 在现有技术中作了很多尝试，试图克服这些困难。然而至今尚未提出对所述问题的最佳解决办法。

[0003] 在一种已知的用锌热浸镀钢带材的方法中，要镀层的带材通过直接加热的预热器 (DFP = Direct Fired Furnace, 直火式加热炉)。在使用燃气燃烧器时，可以通过改变燃气 - 空气混合比造成在带材周围环境内更高的氧化潜势。更高的氧势导致带材表面的铁被氧化。在接着的炉段内如此生成的氧化铁层被还原。有目的地调整带材表面的氧化层厚度非常困难。在高带材速度时它比低带材速度时的薄。因此在还原环境内不能唯一性地造成带材表面的确定的特性。这又可能导致镀层在带材表面的粘附问题。

[0004] 在具有 RTF 预热器 (RTF = Radiant Tube Furnace, 辐射管加热炉) 的现代热浸镀生产线内，与上述已知的设备不同，不使用燃气加热的燃烧器。因此不能通过改变燃气 - 空气混合比进行铁的预氧化。确切地说，在这些设备中，在保护气体环境内进行带材完整的退火处理。然而在具有高合金成分的钢的带材的这种退火处理时，这些合金成分可能扩散到带材表面并在这里形成不可还原的氧化物。这些氧化物妨碍了在熔池内用锌和 / 或铝令人满意地镀层。

[0005] 由专利文献已知一些对钢带材用不同镀层材料进行热浸镀的不同方法。

[0006] 由 DE68912243T2 已知用铝连续热浸镀钢带材的方法，其中，带材在连续式加热炉内预热。在第一区去除表面污垢。为此，加热炉环境有很高的温度。因为带材以高速通过本区，所以它仅仅被加热至约环境温度的一半。在接着的处于保护气体环境的第二区，带材被加热到镀层材料铝的温度。

[0007] 由 DE69507977T2 已知含铬的钢合金带材的两阶段热浸镀方法，在这里，带材在第一阶段退火，以便在带材表面获得铁的富集。接着，带材在非氧化环境中加热到镀层金属的温度。

[0008] 由 JP02285057A 已知钢带材镀锌的一种多阶段方法。为此，经事先清洁后的带材在非氧化环境中在约 820℃ 的温度下进行处理。然后，带材在其表面在还原环境中被还原之前，在约 400℃ 至 700℃ 的情况下在弱氧化的环境内进行处理。接着，按普通的方式为冷却到约 420℃ 至 500℃ 的带材镀锌。

发明内容

[0009] 本发明的目的是，开发一种对高强度钢的带材用锌和 / 铝进行热浸镀（即熔融浸镀）的方法，借助此方法在 RTF 设备中生产有最佳调质表面的钢带材。

[0010] 为实现此目的的解决方案具有下列工艺步骤：

[0011] a) 将带材在 H_2 含量至少为 2% 至 8% 的还原环境内加热到 650°C 至 750°C 的温度，在此温度下，合金成分尚未或仅少量地扩散到表面上；

[0012] b) 通过在一个组合于连续式加热炉内、具有 O_2 含量为 0.01% 至 1% 的氧化环境的反应室内，在温度为 650°C 至 750°C 的情况下，对带材进行持续 1 至 10 秒的热处理，将基本上由纯铁组成的表面转变为氧化铁层；

[0013] c) 接着，使带材在 H_2 含量为 2% 至 8% 的还原环境内通过进一步加热到最大 900°C 退火，并接着冷却到熔池温度，此时氧化铁层至少在其表面还原为纯铁。

[0014] 按本发明的方法，在第一个工艺步骤中防止了：加热时大量合金成分扩散到带材表面。理想的是，能完全阻止合金成分向带材表面扩散，当然这在实际上几乎是不可能的。决定性的是，合金成分向表面的扩散受到如此程度的扼制，即，在下一个步骤中能生成有效的氧化铁层，它阻止：在高的退火温度时合金成分继续向表面扩散。这样，在还原环境中退火处理时可以形成纯铁层，它非常好地适用于全面和牢固地粘附锌和 / 或铝的镀层。

[0015] 最佳的结果是，使在氧化环境中造成的氧化铁层完全还原为纯铁，因为这样一来镀层还优化了其变形特性及强度特性。

[0016] 按本发明的一项设计，当在具有氧化环境的区段上处理带材时，测量形成的氧化层厚度，并根据此厚度和取决于带材通过速度的处理时间来调整 O_2 含量，以使氧化层紧接着能完全被还原。通过这种方式，可以使带材的通过速度改变，例如由于故障或干扰，而不至造成热浸镀带材的表面质量的缺陷。

[0017] 为了在实施本方法时获得良好的结果，生成最大厚度为 300nm 的氧化层。此外，若带材在氧化前的加热到温度为 650°C 至 750°C 的处理持续最多 250 秒，也能获得好的结果。带材在氧化后的热处理及接着的冷却应持续 50 秒以上。

[0018] 作为合金成分，所述高强度钢应含有至少一种选择的下列成分： $Mn > 0.5\%$ 、 $Al > 0.2\%$ 、 $Si > 0.1\%$ 、 $Cr > 0.3\%$ 。还可以添加其他成分，例如 Mo、Ni、V、Ti、Nb 和 P。

[0019] 本发明的一个重要特征是，带材无论在加热还是早些时候退火时在还原环境中的热处理与在氧化环境中的热处理相比持续时间要长许多倍。这导致氧化环境的容积与其余的还原环境容积相比小很多。其优点是，可以对处理过程的变化，尤其通过速度和氧化层生成的改变迅速作出反应。在此意义上，带材的热处理在一连续式加热炉内的还原环境中进行，该连续式加热炉带有一个集成在内的、具有氧化环境的反应室，其中，反应室的容积比连续式加热炉的其余容积小许多倍。

[0020] 按本发明的方法特别好地适用于热镀锌。但熔池也可以包括锌 - 铝或者含有硅添加物的铝。无论锌或铝是否单独或共同，它们在熔体中的总份额至少为 85%。对此，已知的特征镀层例如是：

[0021] Z : 99% Zn

[0022] ZA : 95% Zn+5% Al

[0023] AZ : 55% Al+43.4% Zn+1.6% Si

[0024] AS : 89-92% Al+8-11Si

[0025] 在镀锌层(Z)的情况下,它可以通过热处理(扩散退火)变换为能变形的锌-铁层(电镀层)。

附图说明

[0026] 下面借助略图详细说明本发明,略图示意表示一种包括连续式加热炉的镀锌设备,图中绘有连续式加热炉在通过时间上的温度曲线。

具体实施方式

[0027] 含有 Mn、Al、Si 和 Cr 或这些合金成分中的几种、但也可能含有另一些合金成分的高强度钢尤其是 TRIP 钢的热轧或冷轧带材 1 从带卷 2 拉出,并通过酸洗槽 3 和 / 或另一个用于表面净化的设备 4 导引。经净化的带材 1 然后进入连续式加热炉 5 内。带材 1 从连续式加热炉 5 引出,经过一个与环境隔离的闸口 6 进入带有锌的热浸池 7。从那里它经由冷却段 8 或一热处理装置来到形式上为一个带卷的卷绕站 9。与略图所示不同,带材 1 实际上并非沿直线而是蛇曲状地通过连续式加热炉 5,以便在连续式加热炉 5 可实际使用的长度下能达到足够长的处理时间。

[0028] 连续式加热炉 5 分成三个区 5a、5b、5c。中区 5b 构成反应室并相对于第一和末区 5a、5c 在环境上彼此隔离。它的长度仅为连续式加热炉 5 总长度的约 1/100。出自便于图示的原因,附图在此方面不是按照尺寸比例的。相应于分区不同的长度,带材 1 经过各区 5a、5b、5c 的处理时间也是不同的。

[0029] 在第一区 5a 中存在还原环境。这种环境的典型组成部分包括 2%至 8% H_2 和其余 N_2 。在连续式加热炉 5 的此区 5a 中将带材加热到 650°C 至 750°C。在此温度下,所述合金成分仅少量地扩散到带材 1 的表面。

[0030] 在中区 5b 内,基本上仅保持第一区 5a 的温度。但它的环境含氧。 O_2 的含量在 0.01%至 1%之间。含量可以调整。它取决于处理时间有多长。若处理时间短则 O_2 的含量高,而在处理时间较长时 O_2 的含量就低。通过该处理在带材表面生成氧化铁层。氧化铁层的厚度可以通过光学装置进行测量。根据测得的厚度和通过速度来调整环境的 O_2 含量。因为中区 5b 与整个炉长相比很短,所以腔室容积相应地也小。因此,用于改变环境组分的反应时间也短。

[0031] 在接着的末区 5c 内实施进一步加热至约 900°C,此时带材 1 退火。该热处理在 H_2 含量为 2%至 8%以及其余为 N_2 的还原环境中进行。在该退火处理期间,氧化铁层阻止合金成分扩散到带材表面。因为退火处理在还原环境中进行,所以氧化铁层变换成纯铁层。在此,带材 1 在其朝热浸池 7 方向的长距离内进一步冷却,从而使它在离开连续式加热炉 5 时大体有热浸池 7 的约为 480°C 之温度。因为带材 1 离开连续式加热炉 5 之后在其表面由纯铁组成,所以为热浸池 7 的锌提供了用于牢固粘附地连接的最佳基础。

