



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108699719 B

(45)授权公告日 2020.05.12

(21)申请号 201780011655.0

(72)发明人 A·博里史 P·施密茨

(22)申请日 2017.01.08

K-D·弗勒契特奈 M·施瓦格莱特

(65)同一申请的已公布的文献号

(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

申请公布号 CN 108699719 A

代理人 李跃龙

(43)申请公布日 2018.10.23

(51)Int.Cl.

C25D 9/10(2006.01)

(30)优先权数据

C25D 9/12(2006.01)

EP16150383.4 2016.01.07 EP

F01N 3/28(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2018.08.16

US 2010167087 A1, 2010.07.01,

(86)PCT国际申请的申请数据

JP 2010209405 A, 2010.09.24,

PCT/EP2017/050291 2017.01.08

审查员 李茂营

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/118751 EN 2017.07.13

权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(73)专利权人 希勒及穆勒有限公司

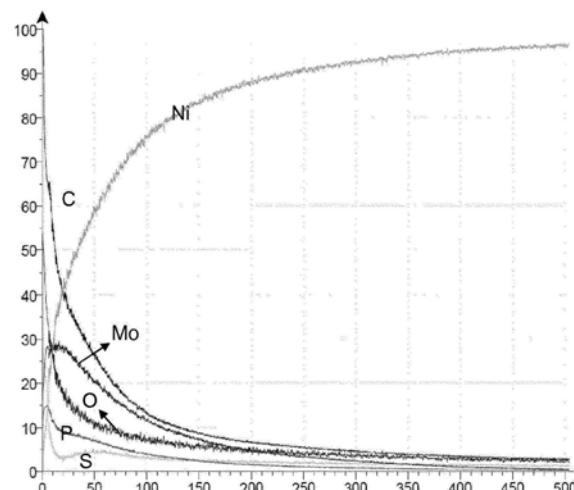
地址 德国杜塞尔多夫

(54)发明名称

用于制造耐腐蚀金属基材的方法和由此提
供的耐腐蚀金属基材

(57)摘要

本发明涉及制造耐腐蚀金属基材的方法和
由此提供的耐腐蚀金属基材。该方法涉及形成镀
覆基材，其包含具有镍层或具有镍和钴层的金属
基材，并随后由水溶液将氧化钼层电沉积到该镀
覆基材上，其随后在还原性气氛中施以退火步骤
以便在还原退火步骤中将氧化钼层中的氧化钼
还原成钼金属并形成含有镍和钼以及任选的钴
的扩散层。



1. 制造耐腐蚀金属基材的方法,通过提供:

i. 在钢或铝基材上的镍或镍基层,或

ii. 在钢或铝基材上的镍或镍基层,随后在镍或镍基层上提供钴层

以形成镀覆基材,随后由水溶液将氧化钼层电沉积到该镀覆基材上,其中该镀覆基材充当阴极,其中该水溶液包含钼盐和碱金属磷酸盐,并且其中水溶液的pH调节到4.0至6.5,其中对具有氧化钼层的镀覆基材施以还原性气氛中的退火步骤以便在还原退火步骤中将氧化钼层中的氧化钼至少部分还原成钼金属,并同时或随后在退火步骤中形成扩散层,所述扩散层含有镍和钼以及任选的钴,其中镍源于镍或镍基层,钴源于任选的钴层,且钼源于氧化钼层。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述钼盐是钼酸铵。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述磷酸盐是磷酸二氢钠。

4. 如权利要求1或2所述的方法,其中在基材上提供的镍或镍基层的厚度为0.5至5μm,和/或其中所述扩散层具有10至200nm的厚度。

5. 如权利要求1或2所述的方法,其中:

-用于将氧化钼层电沉积到镀镍的钢或铝基材上的水溶液温度为40°C至75°C,和/或

-用于将氧化钼层电沉积到镀镍的钢或铝基材上的镀覆时间为5至30秒,和/或

-用于将氧化钼层电沉积到镀镍的钢或铝基材上的电流密度为2至25A/dm²,和/或

-在该退火步骤过程中的最高退火温度为500至1050°C,和/或

-退火时间对分批退火过程为6至10小时,或对连续退火过程为10至120秒。

6. 如权利要求1或2所述的方法,其中用于将氧化钼层电沉积到镀镍的钢或铝基材上的水溶液包含:

-10至50克/升的(NH₄)₆Mo₇O₂₄,和/或

-20至80克/升的NaH₂PO₄。

7. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述水溶液保持在50至70°C的温度下,和/或其中所述水溶液的pH为至少4.5和/或至多6。

8. 如权利要求1或2所述的方法,沉积的氧化钼层的厚度为至多50nm。

9. 如权利要求1或2所述的方法,其中阴极电流密度为至少12.5A/dm²和/或至多22.5A/dm²。

10. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述还原性气氛是含氢气氛。

11. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述基材是钢基材。

12. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述基材是铁素体不锈钢基材。

13. 如权利要求1或2所述的方法,其中包含源于镍或镍基层的镍和源于氧化钼层的钼的扩散层还包含5至15重量%的元素磷。

14. 根据权利要求1或2的方法,其中将氧化钼层中的氧化钼完全还原成钼金属。

15. 根据权利要求11的方法,其中所述基材是碳钢。

16. 根据权利要求11的方法,其中所述基材是低碳钢。

17. 根据权利要求1至16任一项的方法制造的耐腐蚀金属基材,其在钢或铝基材上具有扩散层,所述扩散层含有镍和钼以及任选的钴,其中所述扩散层具有10至200nm的厚度。

18. 如权利要求17所述的耐腐蚀金属基材用于生产排气系统或燃料管路或排气系统的

部件的用途。

用于制造耐腐蚀金属基材的方法和由此提供的耐腐蚀金属基材

[0001] 本发明涉及用于制造耐腐蚀金属基材的方法和由此提供的耐腐蚀金属基材。

[0002] 用于排气管路、消声器和其它排气系统零件的材料主要由铁基合金组成。铝合金有时用作铁基合金上的涂层以提供附加的耐腐蚀性。排气系统材料的选择受许多因素的驱动,包括成本、保修要求和法律规定以及消费者对长使用寿命的需求。几十年来,低碳钢是排气系统的材料选择。在排气系统上的氧化铁涂层在不同程度上保护其免受大气腐蚀。但是,当暴露于路盐和尾气冷凝物时,其受困于低劣的耐腐蚀性。结果,如果暴露于许多公路车辆所经历的环境,由这种材料制成的排气系统的寿命非常短。通过使用热浸镀铝涂层,可以极大地改善碳钢的耐腐蚀性。这常常被称为镀铝钢。

[0003] 一种特别重要的铁基合金的合金化元素是铬。通过添加充足的铬,形成了不锈钢。当加热不锈钢时,铬形成保护性铬氧化物涂层,其延迟了进一步氧化。通常需要最少约10.5%的铬来钝化表面并将材料归类为不锈钢。只要该氧化物层稳定且连续,就可以很好地保护金属基材免受腐蚀。自20世纪90年代中期以来,普通碳钢和低合金钢已经被不锈钢取代,称为排气系统的主要材料。这种转变是由于市场对延长保修的要求,以及排放标准规定的要求。满足日益严格的排放标准的技术可以提高废气温度,这使得满足强度与耐久性要求的任务尤其具有挑战性。排放标准还要求以有利于车辆整个使用寿命的无泄漏组装、安装和运行的方式设计排气系统。

[0004] 从21世纪早期开始,包括许多用于不锈钢的合金化元素的商品经历了广泛和快速的价格波动。排放控制系统,如主动再生柴油微粒过滤器(DPF)和尿素选择性催化还原(SCR)也对材料性质提出了新的要求。主动DPF再生可以在排气系统部件中产生高达800°C的排气温度,否则将在低得多的温度下运行。同样,一些常用的不锈钢,如304型,已经发现在高温环境中暴露于尿素分解产物后会腐蚀。

[0005] 本发明的一个目的是提供一种新型耐腐蚀基材。

[0006] 本发明的另一目的是提供一种用于高温应用的新型耐腐蚀基材。

[0007] 本发明的另一目的是提供一种基于低成本铁基基材的用于高温应用的新型耐腐蚀基材。

[0008] 本发明的另一目的是提供一种制造适于高温应用的耐腐蚀基材的低成本方法。

[0009] 通过制造耐腐蚀金属基材的方法实现所述目的的一个或多个,所述方法通过:i. 在钢或铝基材上电镀镍或镍基层,或i i. 在钢或铝基材上电镀镍或镍基层,随后在镍或镍基层上提供钴层以形成镀覆基材,随后由水溶液将氧化钼层电沉积到该镀覆基材上,其中该镀覆基材充当阴极,其中该水溶液包含钼盐和碱金属磷酸盐,并且其中水溶液的pH调节到4.0至6.5,其中对具有氧化钼层的镀覆基材施以还原性气氛中的退火步骤以便在还原退火步骤中将氧化钼层中的氧化钼至少部分还原成钼金属,并同时或随后在退火步骤中形成扩散层,所述扩散层含有镍和钼以及任选的钴,其中镍源于镍或镍基层,钴源于任选的钴层,且钼源于氧化钼层。

[0010] 该扩散层含有镍、钼和任选的钴。在扩散层中可以存在其它组分如磷酸盐。

[0011] 该金属基材，其可以以钢材如(低)碳钢或不锈钢的卷绕带材形式提供，或以铝或具有适于最终产品应用的化学组成的铝合金的卷绕带材形式提供，具有镍层或镍基层，并任选在镍或镍基层顶部具有钴层以形成镀覆基材。镍层例如可以在瓦特镀镍浴中沉积到该基材上。镍基层是主要由镍组成但不仅由镍组成的层。镍合金层因此被认为是镍基层。术语“镍层”在下文中意在包括“镍基层”，除非另行说明。由于在镍层中存在孔隙，由镍层提供的腐蚀防护对某些应用可能是不足的。该钴层用于改善该镀镍基材的耐腐蚀性。该镀覆基材随后在电镀装置中(其中该镀覆基材充当阴极)被引导通过所述水溶液，并具有氧化钼层。氧化钼层中的氧化钼随后在还原退火步骤中被还原成钼金属，并且由于还原退火步骤过程中的高温，钼扩散到镍和/或钴层中，由此形成了包含镍、钼和任选的钴的扩散层。因此该还原退火步骤也是扩散退火步骤。这是优选的情况。但是，如果需要的话，在氧化钼还原已经完成之后，该退火步骤可以延长以便进一步促进扩散。该还原性气氛优选是含氢气氛，如基本纯的氢气或HNX。

[0012] 发明人发现，包含镍和钼以及任选的钴的扩散层是无孔的，并提供了对基材的优异的防护。镍或镍合金层中的孔隙(如果存在的话)因采用了本发明的方法而封闭。

[0013] 应当指出，在还原退火步骤之后，原则上所有氧化钼均被还原为钼金属。但是，在将退火的带材暴露于环境气氛后，最外表面可能会再氧化。在150nm厚的扩散层上，可能存在20至30nm厚的扩散层。

[0014] 在一个实施方案中，该钼盐是钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$)。使用铵作为阳离子的优点在于其在热处理过程中分解。其它钼盐将导致在表面上的沉积物。例如，钼酸钠会导致表面上存在钠，这会导致不期望的碱腐蚀反应。

[0015] 在一个实施方案中，该磷酸盐是磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)。其作用既充当电解液中的导电盐，又充当缓冲剂盐。缓冲确保了电解液保持正确的pH值。磷酸二氢钾(KH_2PO_4)在技术上也可以使用，单独或与 NaH_2PO_4 混合，但是 KH_2PO_4 目前更昂贵，因此在经济上吸引力不大。

[0016] 在本发明的进一步实施方案中，在该基材上提供的镍层(或镍基层)厚度为0.5至5 μm 。该厚度范围提供了足以使还原退火后的扩散层有效的厚度。优选的是扩散层具有10至200nm的厚度，该扩散层包含源于镍或镍基层的镍，以及任选的源于任选的钴层的钴，和源于还原的氧化钼层的钼。优选的最小厚度为20nm，优选的最大厚度为150nm。该扩散层的厚度优选为50至100nm。

[0017] 在一个实施方案中

[0018] -用于将氧化钼层电沉积到镀镍基材上的水溶液温度为40°C至75°C，和/或

[0019] -用于将氧化钼层电沉积到镀镍基材上的镀覆时间为5至30秒，和/或

[0020] -用于将氧化钼层电沉积到镀镍基材上的电流密度为2至25A/dm²，和/或

[0021] -在该退火步骤过程中的最高退火温度为500至1050°C，和/或

[0022] -该退火时间对分批退火过程为6至10小时，或对连续退火过程为10至120秒。

[0023] 这些特征是独立的，并可以单独或组合应用。

[0024] 优选地，该水溶液的温度为至少51°C和/或至多69°C。该镀覆时间优选为至多20秒，而优先用于电沉积氧化钼层的电流密度为至少6和/或至多22A/dm²。更优选该水溶液的温度为至少55°C和/或至多65°C。

[0025] 在一个实施方案中

- [0026] -将钴层电沉积到镀镍的基材上的镀覆时间为5至40秒,和/或
- [0027] -用于将钴层电沉积到镀镍的基材上的电流密度为2至25A/dm²,和/或
- [0028] -用于钴层的镀覆浴是氯化物基钴镀覆浴,参见例如“Nickel, Cobalt, and their Alloys”, ASM Specialty Handbook, 编辑J.R.Davis., ASM International, 2000的第354页,表10(参见图4)。
- [0029] 关于退火步骤过程中的最高退火温度,可以根据基材进行区分。发现对于低碳钢基材,最高退火温度为700°C、优选650°C和更优选600°C以防止对钢基材性质影响过大。对于不锈钢基材,最高退火温度为900°C、优选850°C和更优选800°C以防止对钢基材性质影响过大。对低碳(LC)钢基材以及对不锈钢基材,退火温度的下限在很大程度上受退火设备的布局和工艺经济性的控制。温度越低,形成具有所需厚度的Ni-Mo-扩散层所花费的时间越长。
- [0030] 对于铝或铝合金基材,可允许的温度较低。对于此类基材,最高退火温度取决于合金,并且为至多500和优选至多450°C以防止对基材性质影响过大。合适的温度可以容易地通过简单的试错来确定。当温度较低时,所需扩散时间增加。
- [0031] 分批退火过程中的退火时间为6至10小时、优选至多8.5小时和更优选至多7.5小时。对于连续退火过程,退火时间为至多120秒、优选至多95秒、更优选至多75秒和甚至更优选至多40秒。合适的最小连续退火时间为5秒、优选至少10秒。在退火时间与退火温度之间存在一定程度的可互换性。应当指出,当在分批退火炉中提到8.5小时的退火时间时,这旨在意味着(卷绕)材料的冷点在8.5小时内达到设定温度,随后开始冷却。加热和冷却的总循环因此可能远比8.5小时显著更长,并可能是该值的两倍以上。
- [0032] 在一个实施方案中,用于将氧化钼层电沉积到镀覆基材上的水溶液包含:
- [0033] -10至50克/升的(NH₄)₆Mo₇O₂₄,和/或
- [0034] -20至80克/升的NaH₂PO₄。
- [0035] 该组合物能够有效和可重现地沉积氧化钼层。要注意的是,30克/升的(NH₄)₆Mo₇O₂₄对应于0.024摩尔/升,50克/升的NaH₂PO₄对应于0.42摩尔/升。
- [0036] 在一个优选实施方案中,沉积的氧化钼层的厚度为至多100nm、优选至多75nm、更优选50nm和甚至更优选40nm。该最小厚度优选为至少10nm。
- [0037] 在一个实施方案中,该水溶液的pH为至少4.5和/或至多6。优选该pH为至少5.25和/或至多5.75。
- [0038] 在一个优选实施方案中,其中用于沉积氧化钼层的阴极电流密度为至少12.5A/dm²和优选至少15A/dm²。
- [0039] 优选地,该钢基材是碳钢,优选低碳钢、超低碳钢或HSLA钢。这些非合金(LC和ELC)或微合金(HSLA)钢是相对廉价的基材,并提供了良好的强度和成形性。该钢材通过公知的方法如浇铸、热轧和冷轧制得。低碳钢通常包含0.05至0.15重量%的C,超低碳钢通常包含0.02至0.05重量%的C。根据EN 10020-2000(其规定了存在多少特定元素仍可被视为非合金钢),除了碳之外,可以存在其它元素。高强度低合金(HSLA)钢(亦称微合金钢)设计为提供与碳钢相比更好的机械性质和/或对大气腐蚀更大的耐受性。该HSLA钢具有低碳含量(0.05-0.15%C)以产生足够的成形性和可焊性,并且它们具有至多2.0%的锰含量。少量的铬、镍、钼、铜、氮、钒、铌、钛和锆以各种组合使用以实现所需性质。优选该钢基材已经冷轧

至其最终厚度,通常为0.15至1.5毫米,并且冷轧钢基材在根据本发明沉积镍和任选的钴层之前可以进行或不进行再结晶或回复退火。该钢基材优选以卷绕带材形式提供。

[0040] 在本发明的一个实施方案中,该钢基材是铁素体不锈钢,如SAE400-系列,其通常被认为具有比奥氏体不锈钢等级更好的工程性能,但是由于较低的铬和镍含量而具有降低的耐腐蚀性。它们通常也更便宜。铁素体不锈钢具有体心立方晶体结构,并含有10.5%至27%的铬以及极少的镍(如果有的话)。通过非限制性实例,钢SAE 430 (1.4016)被证明是可用于本发明的方法的基材。优选的是不锈钢基材已经冷轧至其最终厚度,通常为0.15至1.5毫米,并且冷轧钢基材在根据本发明沉积镍和任选的钴层之前可以进行或不进行再结晶或回复退火。该不锈钢基材优选以卷绕带材形式提供。

[0041] 用于本发明的方法的基材还可以是铝或铝合金基材。

[0042] 在一个实施方案中,包含源于镍或镍基层的镍和源于氧化钼层的钼的扩散层还包含磷,优选5至15重量%的磷,更优选6至13重量%。合适的最大量为10重量%。合适的最小量为7重量%。尽管磷的氧化态并不完全清楚,但是据信磷源于电解液中的磷酸盐。其甚至仍以磷酸盐形式存在于该层汇总。据信其存在有助于该层的腐蚀防护。

[0043] 根据第二方面,本发明还体现在根据本发明制得的具有包含镍、钼和任选的钴的扩散层的耐腐蚀金属基材,其中该扩散层(即Ni-Mo-或Ni-Mo-Co-扩散层)具有10至200nm的厚度。优选的最小厚度为20nm,优选的最大厚度为150nm。优选地,该Ni-Mo-扩散层的厚度为50至100nm。该厚度例如可以通过GDOES来确定。该层的厚度通过定位Mo曲线的半值(忽略表面效应)来确定。图2中的厚度(在退火之前)导致了60nm的NiMo层厚度,在图3中导致了80nm的Mo合金层。要注意的是,图3显示了在图3中Mo信号的尾部因Mo扩散到镍层中比在图2中更显著。

[0044] 根据第三方面,本发明体现在由本发明的金属基材制得的排气系统或排气系统部件。在本发明的另一实施方案中,本发明的金属基材用在燃料管路中,例如用于内燃机。

[0045] 将借助以下非限制性实施例进一步解释本发明。

[0046] 制备水溶液,其由30克/升的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (0.024摩尔/升) 和50克/升的 NaH_2PO_4 (0.42摩尔/升) 组成,pH为5.5并保持在60°C下。采用20A/dm²的电流密度和15与10秒的镀覆时间将氧化钼层沉积在2微米的哑光镀镍低碳钢上。该材料随后在分批退火炉中在还原性氢气氛中退火7.3小时。所得Ni-Mo-扩散层在涂布基材表面处具有约150nm的厚度。这些材料随后在根据ISO 9227:2012的盐喷雾测试(NSS)中在5% NaCl和35°C下进行测试,10秒镀覆时间层的腐蚀防护最高为21小时(Ni层,两侧各2μm)。Ni-Mo-扩散层中孔隙的数量也大大减少。在样品上目视测定孔隙,对所述样品如ASTM A380中的铁锈蚀检验(ferroxyl test)中所述施以水溶液。样品的评级为定性评级,但是很好地指示了其在腐蚀条件(如在排气应用中)的性能。

[0047] 使用上述条件的实验导致沉积的Mo的量对镀覆时间的以下线性依赖性(在HCl (1:1) 中溶解基材层后采用原子吸收光谱法在退火后测得)。

[0048]	镀覆时间	A/dm ²	mg (Mo) /m ²
	5	20	94
	10	20	128
	15	20	174

20	20	220
----	----	-----

[0049] 图1显示了实施本发明的方法的非限制性实例。对热轧起始产品进行酸洗以便从带材上除去氧化物并清洁表面。在酸洗后,将带材冷轧。在镀覆步骤后,电沉积不同的层。在退火步骤中,发生扩散退火。当冷轧卷购自冷轧卷供应商时,显然也可以在其它地方进行冷轧。

[0050] 图2显示了在镍层上沉积氧化钼后该表面的GDOES测量结果。X轴以nm为单位给出了厚度,Y轴以重量%为单位给出了浓度。注意,碳和硫的值实际上是所呈现的10倍那么低。镍层顶部的氧化钼层清晰可见。该镍层为2μm(即2000nm),而氧化钼层为约60nm。

[0051] 图3显示了在图2的层退火之后的表面的GDOES测量结果。注意,碳和硫的值实际上是所呈现的10倍那么低。镍层顶部的明显可辨别的氧化钼层已经消失,并显示了包含镍和钼的扩散层。在表面层中仍然存在一定程度的氧,但是这据信与再氧化相关,如果该表面,并且在磷酸盐的存在下且并未将氧化钼还原成金属钼。

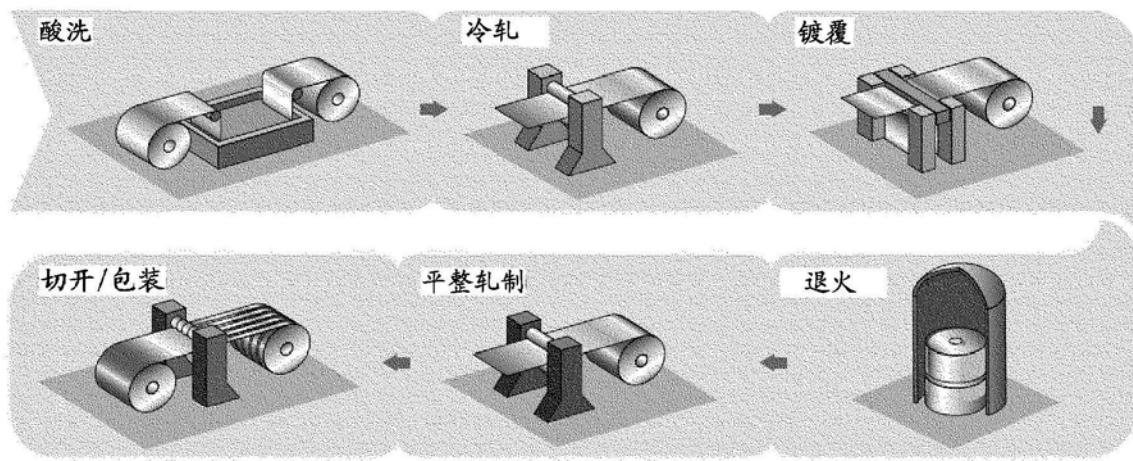


图1

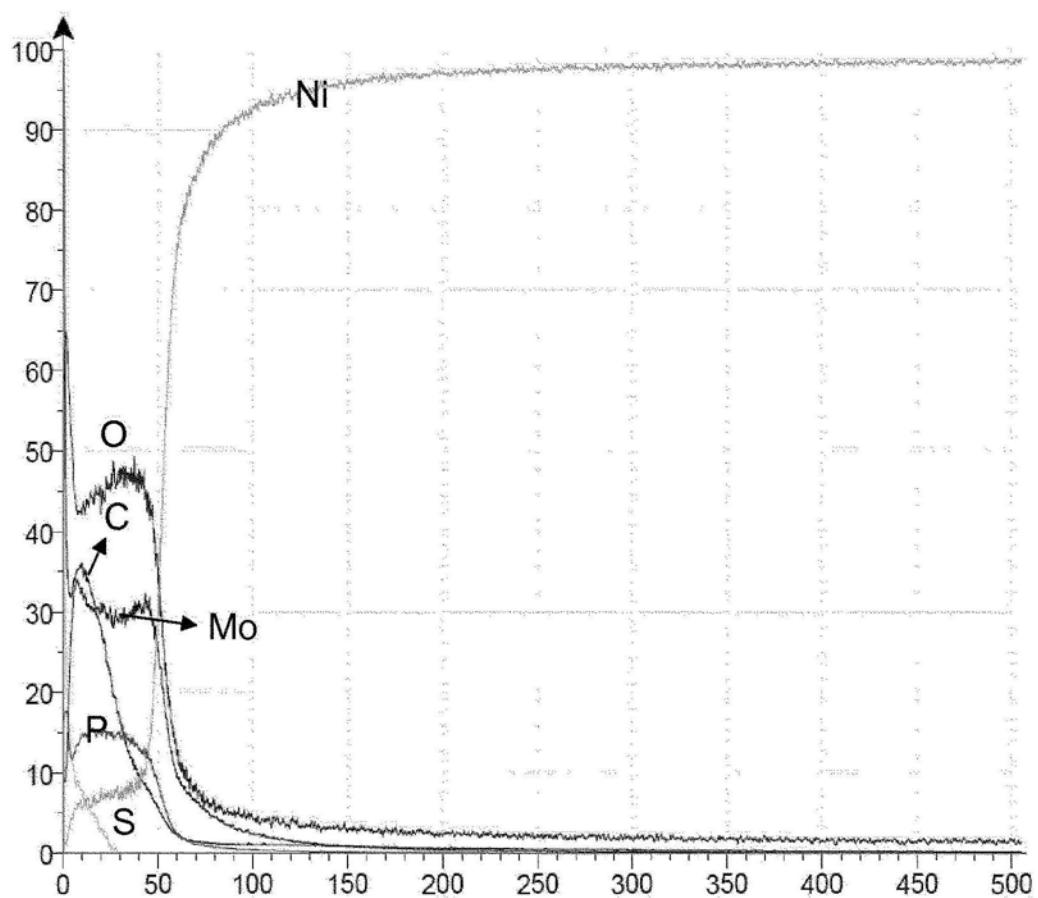


图2

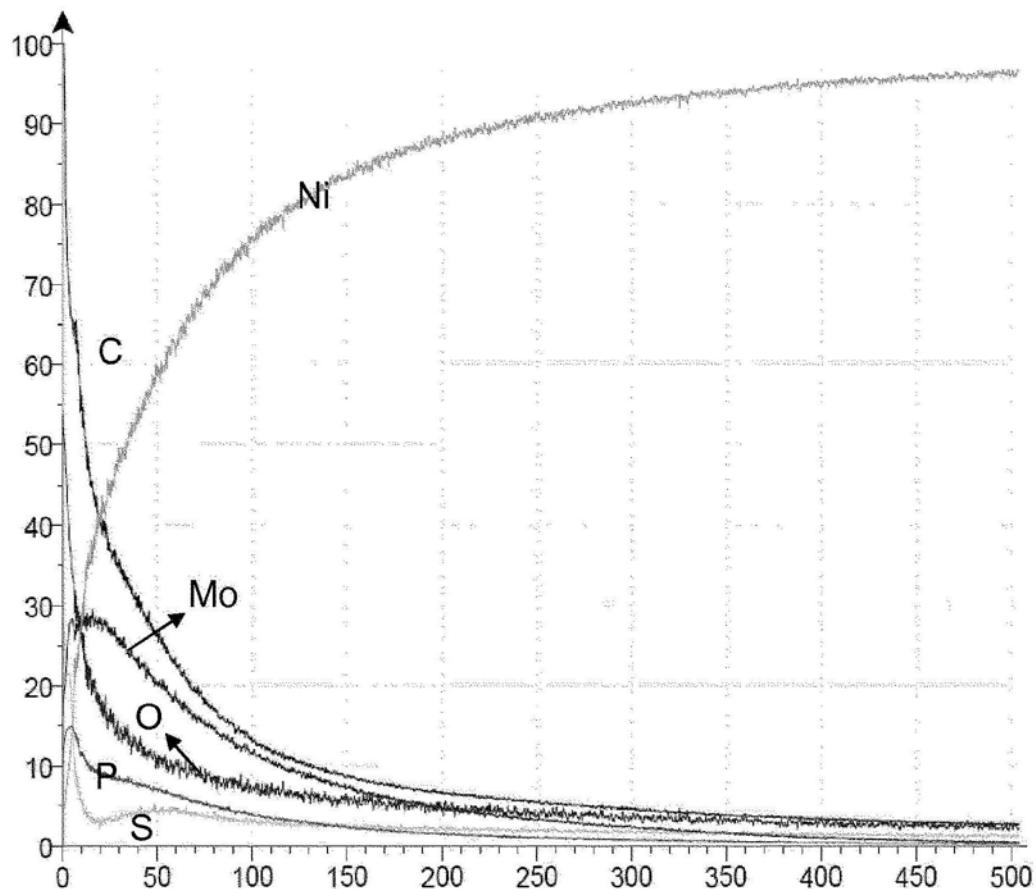


图3

表10 钴电镀的电解质和操作条件

电解质	浓度	pH	温度		电流密度, A/dm ²
			°C	°F	
(1) 硫酸钴 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 硼酸 (H_3BO_3)	332 g/L 30 g/L	1-4 1-4	20-50 20-50	68-122 68-122	0.5-5 0.5-5
(2) 氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 硼酸 (H_3BO_3)	300 g/L 30 g/L	1-4 1-4	20-50 20-50	68-122 68-122	0.5-5 0.5-5
(3) 硫酸钴铵 $(\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 硼酸 (H_3BO_3)	200 g/L 25 g/L	5.2 5.2	25 25	77 77	1-3 1-3
(4) 氨基磺酸钴 ($\text{Co}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 甲酰胺 (HCONH_2)	450 g/L 30 mL	...	20-50 20-50	68-122 68-122	1-5 1-5
(5) 氟硼酸钴 硼酸 (H_3BO_3)	116-154 g/L 15 g/L	3.5 3.5	50 50	122 122	5.6 5.6

源: Cobalt Development Institute

图4