

Винахід відноситься до сталевій підкладки, яка має стійкість до водневого окрихчування, і до способу її виготовлення, зокрема до сталевій підкладки з покриттям, яка має відповідну стійкість до водневого окрихчування.

Високоміцні сталі, такі як-от двофазні сталі (DP), покращені високоміцні сталі (AHSS), надвисокоміцні сталі (UHSS) або мартенситні сталі (MS), характеризуються високою границею міцності на розтяг. Через ці властивості використання таких сталей у виробництві автомобілів збільшилося у відповідь на вимоги, що пред'являються в автомобільній промисловості стосовно зниження ваги автомобілів без зменшення безпеки пасажирів, особливо для конструктивних компонентів, таких як-от стійка, і зміцнювальних компонентів, таких як-от бампер і підсилювач бічної двері необхідні для подальшого підвищення їхньої міцності.

Крім того, всі вищезгадані сталі, які призначені для використання в автомобілях, також мають бути стійкими до виникнення спричиненого воднем сповільненого руйнування які широко відомі, як сталі, стійкі до водневого окрихчування. Під водневим окрихчуванням зазвичай розуміють окрихчування, спричинене воднем, яке утворюється під час такої обробки, як гальванічне покриття, електролітичне очищення або під час застосування кінцевого продукту в корозійному середовищі або в атмосфері з високим вмістом вологи. Цей водень дифундує в дефектні зони, такі як-от дислокації, отвори і границі зерен в сталевому листі, роблячи крихкими дефектні зони і спричиняючи погіршення пластичності і жорсткості сталевих листів, тим самим викликаючи руйнування цього під дією статичного або динамічного напруження.

Таким чином, завдання цього винаходу полягає у вирішенні цих проблем шляхом створення способу і сталевій підкладки з покриттям, придатної для використання в автомобільній промисловості і, яка має ступінь водневого окрихчування менше 30 %, переважно менше 25 %, а більш переважно менше 22 %.

У переважному здійсненні сталеві підкладка може мати:

- границю міцності на розтяг не менше 900 МПа, а переважно вище 980 МПа,
- границю плинності не менше 700 МПа, а переважно вище 800 МПа.

Інше завдання цього винаходу також полягає в тому, щоб надати спосіб виготовлення цих підкладок, який є сумісним зі звичайними промисловими застосуваннями, але одночасно стійкий до змін виробничих параметрів.

Термін "сталеві підкладка з покриттям" для цілей цього винаходу включає гарячекатану сталеву смугу, холоднокатаний сталевий лист, плоский сталевий продукт, зварену за викрійкою заготовку, заготовку підкладки, яка містить один або кілька елементів з групи C, Al, Si і Mn як легуючих елементів, і яка має на підкладці шар Ni-MoS₂.

Цей винахід усуває проблему водневого окрихчування шляхом покриття сталі шаром Ni-MoS₂, який містить щонайменше 0,3 % частинок MoS₂ по масі, при товщині шару не менше 0,1 мкм.

Шар Ni-MoS₂ за цим винаходом здатний витримувати процес зварювання так, що цей шар Ni-MoS₂ за цим винаходом можна використовувати у виробництві автомобілів.

Цей спосіб спеціально пояснюється в описі для оцінки винаходу. Спосіб, згідно винаходу, може бути здійснений процесом, який складається з послідовних зазначених в описі стадій:

З метою демонстрації цього винаходу мартенситна сталь обрана в якості переважного здійснення сталі, з якої буде виготовлений холоднокатаний сталевий лист, щоб продемонструвати переважні ефекти цього винаходу. Використання мартенситної сталі не має розглядатися як обмеження цього винаходу, а спосіб цього винаходу може бути реалізований на будь-якій сталі, яка має один або кілька елементів C, Mn, Al і Si в якості легуючих елементів.

Сталеві підкладка з покриттям згідно винаходу може бути виготовлена будь-яким з наступних способів. Переважний спосіб полягає в одержанні виливки-напівфабрикату зі сталі з хімічним складом згідно винаходу. Розливання може проводитися як у зливки, так і безперервно у вигляді тонких слябів або тонких смуг, тобто товщиною близько 220 мм для слябів до декількох десятків міліметрів для тонких смуг.

Наприклад, сляб, що має хімічний склад сталі, виготовляють методом безперервного лиття, при цьому сляб необов'язково піддається прямому м'якому обтисненню в процесі безперервного розливання, щоб уникнути осьової ліквіації і забезпечити відношення локального вуглецю до номінального вуглецю нижче 1,10. Сляб, одержаний в процесі безперервного розливання, може бути використаний безпосередньо при високій температурі після безперервного розливання або може бути спочатку охолоджений до кімнатної температури, а потім нагрітий для гарячої прокатки.

Температура сляба, який піддається гарячій прокатці, становить щонайменше 1000 °C і не більше 1280 °C. Переважно мати температуру сляба більше 1150 °C, оскільки нижче цієї температури прокатний стан піддається надмірному навантаженню і, крім того, температура сталі може знизитися до температури перетворення фериту при чистовій прокатці, в результаті чого сталь буде прокочуватися в стані в структурі якого є перетворений ферит. Тому температура сляба переважно є досить високою, щоб гаряча прокатка могла бути завершена в діапазоні температур від Ac3 до Ac3+100 °C кінцева температура прокатки залишалася вище Ac3. Слід уникати повторного нагрівання при температурах вище 1280 °C, оскільки він є дорогим у промисловому відношенні.

Кінцевий діапазон температур прокатки від Ac3 до Ac3+100 °C є переважним для одержання структури придатної для рекристалізації і прокатки. Необхідно, щоб останній прохід прокатки виконувався при температурі вище 850 °C, оскільки нижче цієї температури сталевий лист демонструє значне зниження прокочуваності. Одержаний таким чином лист охолоджують потім зі швидкістю охолодження вище 30 °C/c до температури змотування нижче 650 °C. Переважно швидкість охолодження не перевищує 200 °C/c.

Потім гарячекатаний сталевий лист змотують в рулон при температурі змотування нижче 650 °C, щоб уникнути овалізації, і переважно нижче 625 °C, щоб уникнути утворення окалини. Переважний діапазон такої температури змотування становить 400-625 °C. Змотаний в рулон сталевий гарячекатаний лист охолоджують до кімнатної температури перед тим, як піддати його додатковому відпалу в зоні гарячих станів.

Гарячекатаний сталевий лист може бути підданий необов'язковій стадії видалення окалини для видалення окалини, яка утворилася під час гарячої прокатки, перед необов'язковим відпалом в зоні гарячих станів. Потім

гарячекатаний лист може бути підданий додатковому відпалу в зоні гарячих станів при температурі 400-750 °C протягом щонайменше 12 год. і не більше 96 год., при цьому температура залишається нижче 750 °C, щоб уникнути часткового перетворення мікроструктури гарячої прокатки і, отже, втрати однорідності мікроструктури. Після цього необов'язкова стадія видалення окалини з цього сталевго гарячекатаного листа може бути виконана, наприклад, шляхом шавлення такого листа. Цей сталевий гарячекатаний лист піддають холодній прокатці для одержання холоднокатаного сталевго листа зі зменшенням товщини на 35-90 %. Потім одержують холоднокатаний сталевий лист.

Після цього холоднокатаний сталевий лист направляють в цикл безперервного відпалу для термічної обробки, яка надає сталі цього винаходу необхідні властивості і мікроструктуру.

При відпалі холоднокатаного сталевго листа холоднокатаний сталевий лист нагрівають зі швидкістю нагрівання, яка перевищує 2 °C/c, а переважно перевищує 3 °C/c, до температури витримування від A_{c1} до $A_{c3}+100$ °C, де A_{c1} і A_{c3} для композитного сталевго листа розраховують за результатами експериментального дилатометричного дослідження.

Холоднокатаний сталевий лист витримують при температурі витримування протягом 10-500 с, щоб забезпечити повну рекристалізацію сильно зміцненої вихідної структури. Потім холоднокатаний сталевий лист охолоджують зі швидкістю охолодження більше 5 °C/c до температури менше 550 °C, а переважно менше 500 °C і, необов'язково, холоднокатаний сталевий лист витримують протягом 10-1000 с при температурі від 150 °C до 500 °C для надання необхідної мікроструктури сталі цього винаходу, потім охолоджують холоднокатаний сталевий лист для одержання підкладки з холоднокатаної сталі.

Потім підкладку з холоднокатаної сталі занурюють у кислий шавлевий розчин на 5-100 с при температурі 30-100 °C для активації поверхні для гальванічного покриття.

Потім шар $Ni-MoS_2$ наносять електроосадженням на поверхню холоднокатаної сталевго підкладки. Шар $Ni-MoS_2$ складається з нікелевої матриці, в яку заглиблені частинки MoS_2 . Частинки MoS_2 повинні становити понад 0,3 % мас. від загального шару покриття, щоб надати покритій сталевй підкладці відповідну стійкість до водневого окрихчування, а переважно не менше 0,4 %, а більш переважно не менше 0,5 %. У переважному здійсненні присутність MoS_2 може бути обмежена 3 % з економічних причин.

Шар $Ni-MoS_2$ електролітично наносять з розчину, що містить $NiSO_4$ і MoS_2 , в якому концентрація $NiSO_4$ становить 100-500 г/л, а концентрація MoS_2 становить 1-15 г/л, для одержання стійкої до водневого окрихчування підкладки з холоднокатаної сталі. Концентрацію MoS_2 підтримують на рівні 1-15 г/л, оскільки присутність MoS_2 вище 15 г/л в процесі електроосадження знижує ефективність осадження Ni через посилення реакції виділення водню під час електролізу. Діапазон концентрацій $NiSO_4$ є оптимізованим для одержання достатнього осадження Ni і впровадження частинок MoS_2 в нікелеву осаджену матрицю під час нанесення гальванічного покриття. Переважна концентрація MoS_2 становить 2-14 г/л, а більш переважно 3-12 г/л. Переважна концентрація $NiSO_4$ становить 100-400 г/л, а більш переважно 150-400 г/л.

Густину струму 15-45 А/дм² застосовують протягом 30-300 с під час нанесення гальванічного покриття для впровадження частинок MoS_2 з вмістом не менше 0,3 % мас. в нікелевій матриці шару $Ni-MoS_2$ і для досягнення товщини щонайменше 0,1 мкм для шару $Ni-MoS_2$. Переважно, мати товщину шару більше 0,2 мкм, а більш переважно більше 0,3 мкм. Якщо густина струму менше 15 А/дм², частинки MoS_2 з вмістом не менше 0,3 % не впроваджуватимуться в Ni -Матрицю, внаслідок чого не формується кінцевий шар, що містить $Ni-MoS_2$. Температуру нанесення гальванічного покриття на холоднокатану сталеву підкладку зазвичай підтримують у межах 30-90 °C, тоді як рН електроліту підтримують у межах 2-6. Переважний діапазон густини струму при електроосадженні становить 15-40 А/дм², а більш переважно 15-38 А/дм². Переважний час нанесення гальванічного покриття становить 50-250 с, а більш переважно 60-200 с.

Після цього холоднокатану сталеву підкладку промивають будь-яким відповідним розчинником, таким як, наприклад, етанол, і сушать, використовуючи, наприклад, гаряче повітря, щоб одержати сталеву підкладку з покриттям.

На сталеву підкладку з покриттям потім може бути нанесене покриття будь-яким з відомих промислових процесів, таких як-от електроосадження, JVD (струминне нанесення покриття осадженням пари), PVD (осадження з парової фази) тощо.

Потім може бути проведений подальший необов'язковий відпал при температурі 150-300 °C протягом від 30 хв до 120 год.

У переважному здійсненні хімічний склад сталевго підкладки, яка використовується у способі винаходу, є таким:

Вуглець присутній у кількості 0,05-0,5 %. Вуглець є елементом, необхідним для підвищення міцності сталі цього винаходу шляхом утворення фаз низькотемпературного перетворення, таких як-от мартенсит, бейніт. Крім того, вуглець також відіграє ключову роль у стабілізації аустеніту, отже він є елементом необхідним для збереження залишкового аустеніту. Таким чином, вуглець відіграє дві ключові ролі: одна полягає у підвищенні міцності, а інша у збереженні аустеніту для надання пластичності. Але вміст вуглецю менше 0,05 % не зможе стабілізувати аустеніт в достатній кількості, необхідній для сталі цього винаходу. З іншого боку, при вмісті вуглецю більше 0,5 % сталь погано піддається точковому зварюванню, що обмежує застосування для автомобільних деталей.

Вміст марганцю в сталі цього винаходу становить 0,2-5 %. Цей елемент є гаммагенним. Метою додавання марганцю є одержання структури, що містить аустеніт. Марганець є елементом, який стабілізує аустеніт при кімнатній температурі для одержання залишкового аустеніту. Кількість марганцю щонайменше 0,2 % мас. є обов'язковою для забезпечення міцності і зміцнюваності сталі цього винаходу, а також для стабілізації аустеніту. Таким чином, в представленому винаході переважним є більш високий відсоток марганцю не менше 2 %. Але коли вміст марганцю перевищує 5 %, це призводить до несприятливих ефектів, таких як уповільнення перетворення аустеніту під час охолодження після відпалу, що уповільнює утворення інших мікроструктурних

складових. Крім того, вміст марганцю вище 5 % також погіршує зварюваність цієї сталі, а цільові показники пластичності можуть бути не досягнуті.

Вміст кремнію в сталі цього винаходу становить 0,1-2,5 %. Кремній є компонентом, який може затримувати виділення карбідів при перестарюванні, тому завдяки присутності кремнію аустеніт стабілізується при кімнатній температурі. Крім того, через погану розчинність кремнію в карбіді він ефективно інгібує або уповільнює утворення карбідів, що, також сприяє утворенню карбідів низької щільності в бейнітній структурі, які надають сталі цього винаходу її основні механічні властивості, такі як-от границя міцності на розтяг. Однак непропорційний вміст кремнію не дає зазначеного ефекту і призводить до таких проблем, як відпускання окрихчування. Тому концентрацію контролюють не більше 2,5 %.

Вміст алюмінію становить 0,01-2 %. В цьому винаході алюміній видаляє кисень, присутній у розплавленій сталі, для запобігання утворенню газової фази кисню під час процесу затвердіння. Алюміній також фіксує в сталі азот з утворенням нітриду алюмінію, зменшуючи розмір зерна. Вищий вміст алюмінію, вище 2 %, збільшує точку Ас3 до високої температури, тим самим знижуючи продуктивність. Вміст алюмінію 0,8-1 % може використовуватися при додаванні високої кількості марганцю, щоб урівноважити вплив марганцю на точки перетворення і процес утворення аустеніту залежно від температури.

Сірка не є важливим елементом, але може міститися як домішка до сталі, і з точки зору цього винаходу вміст сірки переважно має бути настільки низьким, наскільки це можливо, але з точки зору виробничих витрат не перевищує 0,09 %. Крім того, якщо в сталі є більш високий вміст сірки, вона взаємодіє з утворенням сульфідів, особливо з марганцем, і знижує свій позитивний ефект у цьому винаході.

Вміст фосфору в сталі цього винаходу становить 0,002-0,09 %. Фосфор знижує здатність до точкового зварювання і пластичність в гарячому стані, зокрема, через його схильність до ліквації на границях зерен або спільної ліквації з марганцем. За цих причин його вміст обмежений 0,09 %, а переважно нижче 0,06 %.

Вміст азоту обмежений 0,09 %, щоб уникнути старіння матеріалу і мінімізувати виділення нітридів алюмінію під час твердіння, які погіршують механічні властивості сталі.

Вміст хрому в рулонній композитній сталі цього винаходу становить 0-1 %. Хром є важливим елементом, який забезпечує міцність і зміцнення сталі, але при застосуванні вище 1 % погіршує чистоту поверхні сталі. Крім того, вміст хрому менше 1 % укрупнює структуру дисперсії карбиду в бейнітних структурах, отже підтримує низьку щільність карбиду в бейніті.

Нікель може бути доданий як необов'язковий елемент у кількості 0-1 % для збільшення міцності сталі і покращення її ударної в'язкості. Для одержання таких ефектів потрібно мінімум 0,01 %. Однак при вмісті вище 1 % нікель викликає погіршення пластичності.

Мідь може бути додана як необов'язковий елемент у кількості 0-1 % для збільшення міцності сталі і покращення її корозійної стійкості. Для одержання таких ефектів потрібно мінімум 0,01 %. Однак, коли її вміст перевищує 1 %, він може погіршити зовнішній вигляд поверхні.

Молібден є необов'язковим елементом, що становить 0-0,5 % в сталі цього винаходу; молібден відіграє ефективну роль в покращенні зміцнюваності сталі. Проте додавання молібдену надмірно збільшує вартість додавання легуючих елементів, тому з економічних причин його вміст обмежений 0,4 %.

Ніобій присутній в сталі цього винаходу у кількості 0-0,1 % і підходить для утворення карбонітридів для надання міцності сталі цього винаходу шляхом дисперсійного зміцнення. Ніобій також впливатиме на розмір мікроструктурних компонентів за рахунок його виділення у вигляді карбонітридів і уповільнення рекристалізації в процесі нагрівання. Таким чином, більш дрібнодисперсна мікроструктура, яка утворюється наприкінці витримання при температурі і, як наслідок, після відпалу, що призведе до зміцнення виробу. Однак вміст ніобію вище 0,1 % є економічно недоцільним, оскільки спостерігається ефект насичення його впливу, тобто додаткова кількість ніобію не призводить до підвищення міцності виробу.

Титан додають до сталі цього винаходу у кількості 0-0,1 %, як і ніобій, він входить до складу карбонітридів, тому відіграє роль у зміцненні. Але він також утворює нітриди титану, які виникають при затвердінні виливки. Кількість титану обмежена 0,1 %, щоб уникнути утворення грубих нітридів титану, шкідливих для формування. Якщо вміст титану нижче 0,001 % він не впливає на сталь цього винаходу.

Вміст кальцію в сталі цього винаходу становить 0,001-0,005 %. Кальцій додають у сталь цього винаходу як необов'язковий елемент, особливо під час обробки включень. Кальцій сприяє рафінуванню сталі, фіксуючи шкідливий вміст сірки в кулястій формі, тим самим уповільнюючи шкідливий вплив сірки.

Ванадій є ефективним для підвищення міцності сталі через утворення карбідів або карбонітридів, і з економічної точки зору його верхня границя становить 0,1 %. Інші елементи, такі як церій, бор, магній або цирконій, можна додавати окремо або разом в таких пропорціях: церій $\leq 0,1$ %, бор $\leq 0,003$ %, магній $\leq 0,010$ % і цирконій $\leq 0,010$ %. До зазначених максимальних значень вмісту ці елементи дозволяють подрібнювати зерно при затвердінні. Решта складу сталі складається із заліза і неминучих домішок, які утворюються в результаті обробки.

Мікроструктура сталевих підкладок з покриттям може включати будь-яку одну або кілька фаз залишкового аустеніту, мартенситу, мартенситу відпускання, бейніту відпускання, фериту і бейніту. Ці мікрокомпоненти можуть становити не менше 90 % мікроструктури сталевих підкладок з покриттям цього винаходу. На додаток до вищезгаданої мікроструктури мікроструктурні компоненти, такі як-от перліт і цементит, також можуть бути присутніми в сталевій підкладці з покриттям, але в загальній кількості не більше 10 %.

Приклади

Наступні тести, приклади, ілюстративні приклади і таблиці, які представлені в описі, не носять обмежувального характеру, і повинні розглядатися лише з ілюстративною метою і відображатимуть переваги цього винаходу.

Сталі з різними складами представлені в таблиці 1, в якій показані два приклади складу сталі, Сталь А і Сталь В, а в таблиці 2 представлені параметри, що використовуються для нанесення покриття NiMoS₂. Після

цього в таблиці 3 представлені мікроструктури сталевих листів, одержані під час випробувань, а в таблиці 4 представлені результати оцінок водневого окрихчування і механічних властивостей.

Таблиця 1

Зразки	C	Mn	Si	Al	Cr	Nb	S	P	N	B	Ti
A	0,25	0,50	0,20	0,050	0,50	0,025	0,004	0,008	0,005	15 ч/млн	0,025
B	0,30	0,50	0,20	0,043	0,50	0,025	0,001	0,006	0,005	15 ч/млн	0,025

В таблиці 2 представлені параметри покриття, нанесеного на сталі таблиці 1, які повинні бути нанесені на сталі, щоб надати сталі стійкості до водневого окрихчування. Склади сталі I1-I6 служать для виготовлення сталі стійкою до водневого окрихчування відповідно до винаходу. В цій таблиці також вказані сталі порівняння, які позначені в таблиці як R1-R4. Перед нанесенням покриття, сталі як згідно цього винаходу, так і сталі порівняння піддають гарячій прокатці з кінцевою температурою гарячої прокатки 890 °C, а потім змотують в рулон при 620 °C, після чого піддають холодній прокатці з обтисканням 60 %. Холоднокатану сталь відпалюють при температурі 880 °C, а потім охолоджують до кімнатної температури для одержання відпаленого холоднокатаного сталевих листів, на який наносять покриття NiMoS₂ відповідно до умов, зазначених у таблиці 2, для одержання сталі, стійкої до водневого окрихчування.

Таблиця 2

Зразки сталі	Випробування	NiSO ₄ (г/л)	MoS ₂ (г/л)	Густина струму (А/дм ²)	pH	Температура, °C	Час, с
A	I1	300	5	20	3	50	180
A	I2	300	5	25	4	55	180
A	I3	300	8	30	5	45	180
B	I4	300	5	20	3	50	180
B	I5	300	5	25	4	55	180
B	I6	300	8	30	5	45	180
A	R1	300	5	10	4	60	180
A	R2	300	8	10	6	50	180
B	R3	300	5	10	4	60	180
B	R4	300	8	10	6	50	180

I = відповідні винаходу; R = порівняння; підкреслені значення: не відповідають винаходу.

В таблиці 3 наведені приклади результатів випробувань, проведених для чіткого пояснення винахідницької ознаки способу цього винаходу, в якому ключові параметри шарів NiMoS₂ визначені шляхом вимірювання за допомогою СЕМ поперечного перерізу, а концентрацію MoS₂ вимірюють методом GDOES (Оптична емісійна мікроскопія тліного розряду). У всіх випробуваннях мікроструктура була повністю мартенситна.

Таблиця 3

Випробування	Товщина електроосажденного шару (мкм)	MoS ₂ (% мас.) в Ni-MoS ₂
I1	0,3	0,5
I2	0,4	0,5
I3	0,7	1,0
I4	0,7	1,0
I5	0,7	1,0
I6	0,7	1,0
R1	0,4	0
R2	0,7	0
R3	0,7	0
R4	0,7	0

I = відповідні винаходу; R = порівняння; підкреслені значення: не відповідають винаходу.

В таблиці 4 наведені приклади результатів випробувань, проведених для демонстрації механічних властивостей і стійкості до водневого окрихчування, виміряних у вигляді ступеня водневого окрихчування для сталей винаходу і сталі порівняння відповідно до методу, опублікованого в журнальній публікації під назвою "Graphene coating as a protective against hydrogen embrittlement" (Графенове покриття як захисний бар'єр проти водневого окрихчування) у міжнародному журналі з водневої енергетики 39 (2014) стор. 11810-11817.

Результати наведені далі:

Таблиця 4

Випробування	Ступінь водневого окрихчування (%)	TS (МПа)	YS (МПа)
I1	0	1621	1355
I2	0	1650	1358

Таблиця 4

Випробування	Ступінь водневого окрихчування (%)	TS (МПа)	YS (МПа)
I3	0	1660	1360
I4	19	1795	1560
I5	20	1808	1555
I6	19	1787	1546
R1	85	1370	1350
R2	85	1350	1350
R3	43	1790	1545
R4	85	1570	1350

I = відповідні винаходу; R = порівняння; підкреслені значення: не відповідають винаходу.