



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 162918

(51) Int. Cl.⁴ C 23 C 2/12, 2/06.
C 23 F 17/00

(21) Patentsøknad nr. 810108
(22) Inngivelsesdag 14.01.81
(24) Løpedag 14.01.81
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver BIEC INTERNATIONAL INC.,
Park Plaza,
3400 Bath Pike,
Bethlehem, PA 18017,
US.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 15.07.82
(44) Utlegningsdag 27.11.89
(72) Oppfinner THEODORE E. TOROK, Springtown, PA,
PAIK W. SHIN, Coopersburg, PA,
ANGELO R. BORZILLO, Norristown, PA,
US.

(74) Fullmektig Siv.ing. Lars Brevig,
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært Ingen.

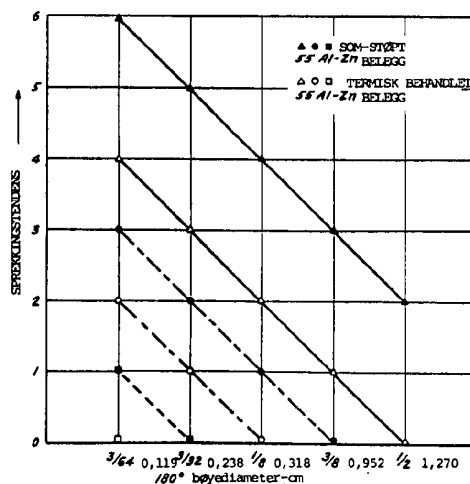
(54) Oppfinnelsens benevnelse TERMISK BEHANDLET METALLISK BELAGT FERROPRODUKT OG
FREMGANGSMÅTE FOR FORBEDRING AV DUKTILITETEN TIL
BELEGGET HOS ET SLIKT PRODUKT BELAGT MED EN ALUMINIUM-
SINKLEGERING.

(57) Sammendrag

Ferroprodukt belagt med en aluminium-sink-legering, hvor belegget er meget duktilt, samt fremgangsmåte hvorved en slik forbedret belegg-duktilitet kan oppnås. Fremgangsmåten er kjennetegnet ved at man termisk oppvarmer produktet belagt med aluminium-sink-legering ved oppvarming til en temperatur mellom ca. 93 og 427°C og en oppholdstid i et bestemt tidsrom for å bevirke metallurgiske strukturforandringer, bl.a. bunnfelling av en annen fase som er inkoherent med grunnmassen, fulgt av langsom avkjøling til minst 205°C. Det resulterende produkt er kjennetegnet ved et aluminium-sink-legeringsbelegg med en hårdhet på høyst ca. 115 VHN og fortrinnsvis høyst ca. 110 VHN.

(56) Anførte publikasjoner

USA (US) patent nr. 3782909, 4036600.



Foreliggende oppfinnelse vedrører metallisk belagte ferro-produkter, spesielt plate og bånd, hvor det metalliske belegget tilveiebringer en barriere og en beskyttelse av offer-typen for det underliggende ferro-basismateriale. Oppfinnelsen angår fortrinnsvis kontinuerlig stål-
5 bånd belagt med aluminium-sinklegering som er utsatt for en termisk behandling og derved forbedrer beleggets duktilitet. Videre angår oppfinnelsen en fremgangsmåte for forbedring av duktiliteten til belegget hos et ferro-basisprodukt belagt med en aluminium-sinklegering.

Siden oppdagelsen av bruken av metalliske belegg
10 på ferroprodukter som et middel for å hindre korrosjon av de underliggende basismateriale, har forskere kontinuerlig søkt å perfektionere forbedringer hos belagte produkter for å forlenge deres levetid eller for å utvide deres anvendelsesmuligheter. Slike forsøk på forbedringer har fulgt mange
15 veier. Et av de mest betydningsfulle metalliske belegg er sink, eksemplifisert ved den utbredte bruk av galvanisert stål.

Galvanisert stål fremstilles i en rekke forskjellige tilstander, nemlig ulegert, delvis legert eller
20 fullstendig legert med stål-basismateriale, med en rekke forskjellige overflatebehandlinger. Alle slike variasjoner og/eller overflatebehandlinger var resultatet av forskeres undersøkelse for tilveiebringelse av forbedringer hos det belagte produkt.

I US patent nr. 2 110 893 beskrives en kontinuerlig galvanisering som fremdeles anvendes. Metoden i patentet omfatter å føre et stålbånd gjennom en høytemperatur, oksyderende ovn for dannelse av en tynn film av oksydebelegg på stålbåndet. Båndet føres deretter gjennom en annen ovn
30 inneholdende en reduserende atmosfære som bevirker en reduksjon av oksydebelegget på overflaten av stålbåndet og dannelse av et fast adherende, urennetsfritt jernlag på stålbåndet. Båndet forblir i den reduserende atmosfæren inntil det er nedsenket i et smeltet sinkbad holdt ved en temperatur
35 på ca. 456°C. Båndet blir deretter luftkjølt, hvilket resulterer i en overflate med en omfattende forekomst av sinkroser. Belegget er kjennetegnet ved et tynt jern-sink-intermetallisk lag mellom stål-basismaterialet og et relativt tynt overliggende lag av fri sink. Det således belagte produkt er

formbart, men presenterer en overflate som ikke er egnet for maling pga. tilstedeværelsen av sinkroser.

For å danne en overflate som ikke inneholder sinkroser og som lett kan males, ble det utviklet en prosess som 5 omfatter gløding etter forsinking. Prosessene som er beskrevet i US patentene nr. 3 322 558 og 3 056 694 er representative for en slik prosess. Ved en slik gløding etter forsinking blir det sinkbelagte bånd oppvarmet, like etter nedsenkingen av stålbandet i sinkbeleggingsbadet, til over 10 smeltetemperaturen for sink, dvs. ca. 421°C , for å akselerere reaksjonen for sink med basis-stålmateriale. Dette resulterer i vekst av det intermetalliske lag fra stål-basismaterialet til overflaten av belegget. Et karakteristisk kjennetegn ved et bånd som er blitt glødet etter forsinking 15 er således et fullstendig legert belegg og fravær av sinkroser.

Et interessant område som har samlet forskernes oppmerksomhet var behovet for å forbedre formbarheten av det belagte produkt. US patentene nr. 3 297 499, 3 111 435 og 20 3 028 269 er rettet mot forbedring av duktiliteten av stål-basismaterialet i et kontinuerlig galvanisert stål. Ved behandlingen i US patent nr. 3 297 499 utsettes det galvaniserte bånd for en gløding i prosesslinjen ved temperaturer mellom 315 og 427°C fulgt av avkjøling og oppvikling i varm 25 tilstand. Denne behandling har til hensikt å minske hardheten til stål-basismaterialet og øke dets duktilitet uten å forårsake skade på metallbelegget. De to sistnevnte US patenter bevirker det samme resultat med en boks-glødebehandling ved temperaturer mellom ca. 232 og 455°C . Det samme sluttresultat, 30 dvs. forbedret duktilitet av stål-basismaterialet, i dette tilfelle for et aluminiumbelagt stål-basismateriale, beskrives i US patent nr. 2 965 963. I dette patent oppvarmes et aluminium-clading behandlet stål ved temperaturer i området 371 - 577°C . Karakteristiske trekk ved prosessene i hver av 35 de ovenfor angitte patenter rettet mot post-gløding av det belagte produkt, er å bevirke forandringer hos basisstålet uten noen merkbar metallurgisk effekt på selve belegget eller på noen forbedringer derav.

Forskningen etter forbedrede metalliske belagte produkter har ikke blitt begrenset til undersøkelser av eksisterende produkter. Dette viste seg ved innføring av en ny familie belagte produkter, nemlig stål belagt med aluminium-sinklegering som f.eks. beskrevet i US patentene nr. 3 343 930, 3 393 089, 3 782 909 og 4 053 663. Oppfinnelsene som er beskrevet i disse patenter, rettet mot stål belagt med aluminium-sinklegering, representerer et dramatisk avvik fra tidligere materialer og metoder ettersom aluminium-sinklegeringsbelegget er kjennetegnet ved et intermetallisk lag og et overliggende lag som har en tofase-struktur istedenfor en enkeltfase-struktur. Spesielt viste undersøkelse av det overliggende belegg en grunnmasse av kjerne-aluminiumrike dendritter og sinkrike interdendrittiske bestanddeler.

Undersøkelser har vist at slike belegg av aluminium-sinklegeringer herdes ved elding så meget som 35VHN med et samtidig tap av duktilitet. Denne herding ved elding er klassisk i den forstand at den innebærer utfelling av en annen fase som er koherent med grunnmassen, hvilket bevirker en økning i hårdhet og en minskning i duktiliteten hos belegget. Foreliggende oppfinnelse fremkom som et resultat av ønske om å forbedre duktiliteten til belegget og derved utvide anvendelsen av ferroprodukter belagt med aluminium-sink-legering.

Foreliggende oppfinnelse er rettet mot et ferroprodukt som er belagt med aluminium-sinklegering og har forbedret beleggduktilitet, samt fremgangsmåten hvorved en slik forbedret beleggduktilitet kan oppnås. Mer spesielt angår oppfinnelsen et ubearbeidet ("as-cast") ferrobånd belagt med aluminium-sinklegering, hvor det overliggende belegg har en grunnmasse av aluminiumrike dendritter og sinkrike interdendrittiske bestanddeler, hvilke belagte bånd har blitt utsatt for en termisk behandling ved temperaturer mellom 93 og 427°C i et tidsrom for å bevirke metallurgiske strukturforandringer, bl.a. utfelling av en annen fase som er inkoherent med grunnmassen.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt et termisk behandlet metallisk belagt ferrobasis-produkt som

som har et duktilt belegg, innbefattende et intermetallisk lag tilstøtende ferrobasismaterialet og et intermetallisk lag tilstøtende ferrobasismaterialet og et aluminium-sink-tofasebeleggoverlag omfattende 25-70% aluminium, balansen vesentlig sink med en liten mengde silisium i en mengde på minst 0,5 vekt-% basert på aluminiumet, idet strukturen til nevnte beleggoverlag i det vesentlige omfatter en matrise av aluminiumrikt dendrittisk kjernemateriale og sinkrikt interdendrittisk materiale, kjennetegnet ved at beleggoverlaget inneholder utfellinger av inkoherente, overeldede annenfase-partikler og har en hardhet som ikke er større enn 115 VHN (Vicker's-hardhet).

Den medfølgende figur angir data fra en rekke forsøk som viser tendensen til sprekking ved reverserte bøyeforsøk på ubearbeidet stålbånd belagt med aluminium-sink-legering, i motsetning til identiske forsøk med stålbånd belagt med aluminium-sink-legering og fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse.

Foreliggende oppfinnelse vedrører et ferroprodukt belagt med en aluminium-sink-legering, som fremstilt ved kontinuerlig dyppe-metallisering av et stålbånd, hvor belegget derpå er termisk behandlet for å forbedre dets duktilitet. Belegg av aluminium-sink-legering skal omfatte de belegg som er beskrevet i US patentene nr. 3.343.930, 3.393.089, 3.782.909 og 4.053.663, som omtalt ovenfor. Disse belegg av aluminium-sink-legering omfatter 25 til 70 vekt-% aluminium, silicium i en mengde på minst 0,5 vekt-% av aluminiuminnholdet, idet resten vesentlig utgjøres av sink. Blant de mange beleggkombinasjoner som er tilgjengelig innen disse områder, består en optimal sammensetning av 55% aluminium, balanse sink med ca. 1,6% silicium, i det følgende betegnet som 55 Al-Zn.

Undersøkelse av et 55 Al-Zn belegg viser en struktur som har et overlag karakterisert som en dendrittisk kjernestruktur med en aluminiumrik grunnmasse og en sinkrik interdendrittisk bestanddel, og et underliggende intermetallisk lag. Et slikt belegg gir mange av fordelene til vesentlig enkeltfase-belegg slik som sink (galvanisert) og aluminium (aluminisert) med de ulemper som er forbundet med slike enkeltfase-belegg. En ulempe som har vært observert, er imidlertid at det ubearbeidede belegg av aluminium-sink-legering herdes ved elding, typisk fra 105 til 140 VHB for 55 Al-Zn, i løpet av et tidsrom fra 2 til 6 uker. Denne økning i hardhet resulterer i tap av beleggduktilitet. Som en følge av dette representerer sterke formingsanvendelser en fare.

Den tilsynelatende skyld i dette er et til nå uidentifisert

bunnfall hvis størrelse er i området 2-8Å. Herdingen ved elding skyldes utfellingen av en annen fase som er inkoherent med grunnmassen. Foreliggende oppfinnelse er basert på oppdagelsen av en metode som tillater at bunnfellingsreaksjonen kan forløpe til fullendelse, hvilket resulterer i utviklingen av en inkoherent, overeldet mikrostruktur. Dette termisk behandlede belegg av aluminium-sink-legering som er karakterisert ved en slik mikrostruktur, har forbedret duktilitet og derved forbedret formbarhet.

Videre er det ifølge oppfinnelsen tilveiebragt en fremgangsmåte for forbedring av duktiliteten til belegget hos et ferrobasisprodukt belagt med en aluminium-sinklegering, innbefattende et intermetallisk lag tilstøtende til ferrobasisproduktet, idet beleggoverlaget av aluminium-sinklegering omfatter 25-70 vekt-% aluminium, balansen vesentlig sink med et lite tillegg av silisium i en mengde på minst 0,5 vekt-%, basert på aluminiuminnholdet i beleggoverlagstrukturen omfattende vesentlig en matrise av aluminiumrikt, dendrittisk kjernemateriale og sinkrikt interdendrittisk materiale, og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved at man termisk behandler nevnte belagte ferrobasisprodukt ved oppvarming til en temperatur mellom 93 og 427°C, og holder denne temperatur i en minimum tidsperiode beregnet ved følgende ligning:

$$\log t = \frac{7102,4}{T} - 11,04$$

hvor t = tid i sekunder, og T = oppvarmingstemperatur i K; og avkjøler til romtemperatur ved en hastighet som er slik at inkoherente, overeldede annenfase-partikler utfelles i nevnte beleggoverlag.

Omtrentlige minimumtider ifølge ligningen ovenfor er 7 dager ved 149°C, 2 timer ved 205°C og 1 sekund ved 371°C og høyere.

For en termisk behandling ifølge oppfinnelsen ved temperaturer på opptil 205°C kan det belagte og termisk behandlede produkt avkjøles til omgivelsestemperatur i rolig luft. For en termisk behandling ifølge foreliggende oppfinnelse mellom 205 og 427°C må imidlertid avkjølingshastigheten være langsommere enn avkjøling i rolig luft, ned til minst

162918

6

205°C for å sikre maksimum duktilitet. Ved langsom avkjøling menes en hastighet som ikke er større enn ca. 0,56°C/minutt, - dette hindrer gjenoppløsning av den oppløste komponent, hvilket kan forårsake en ny herding ved elding. I de tilfeller hvor

5 maksimalduktilitet ikke er nødvendig, kan et delvis termisk behandlet produkt oppnås med prosessparametre utenfor de ovenfor nevnte grenser.

For å demonstrere foreliggende oppfinnelses effektivitet ved fremstilling av et ferroprodukt belagt med en

10 aluminium-sink-legering og hvilket produkt har et meget duktilt belegg, ble det utført en rekke reverserte bøyeforsøk på tre forskjellige dimensjoner av stålplater belagt med aluminium-sink-legering. Forsøksmetoden inkluderte bøyning av aluminium-sinkbelagte stålplater, i den ubearbeidede tilstand og den

15 overeldede tilstand, 180° rundt dorer med forskjellig diameter og deretter åpning og utflating av flatene til deres opprinnelige flateform. Observasjoner fra en undersøkelse av innsidebøyingen hos hver prøveplate er grafisk illustrert på figuren. Aktuelle visuelle observasjoner med testparametre

20 og belegghårdhet er angitt i tabell I.

25

30

35

Reverserte børeforsøk på 55 Al-Zn

Platemål (cm)	Dordiameter (cm)	Al-Zn belegg (ubearbeidet) Hårdhet (2) (VHN)	Al-Zn belegg termisk benandlet (1) Hårdhet (VHN)	Sprekings- tendens	Sprekings- tendens
0,155	0,119	143	106	6	4
	0,239			5	3
	0,318			4	2
	0,952			3	1
	1,270			2	0
0,079	0,119	133	115	3	2
	0,239			2	1
	0,318			1	0
	0,952			0	0
	1,270			0	0
0,048	0,119	129	105	1	0
	0,239			0	0
	0,318			0	0
	0,952			0	0
	1,270			0	0

(1) termisk behandling utført ved 205°C i tre timer

(2) gjennomsnittlig hårdhet for tre midt-verdi forsøk utfra totalt fem forsøk

(3) Skala for sprekingstendens: 6 - alvorlig spreking med flakdannelse av overliggende belegg
5 - ekstra store sprekker 2 - fine sprekker
4 - store sprekker 1 - mikrosprekker
3 - middels sprekker 0 - ingen synlig spreking

162918

8

Det termisk behandlede og korrosjonsbestandige produkt ifølge oppfinnelsen, som demonstrert i de ovenfor angitte data, er et metallisk belagt ferroprodukt med et metallisk belegg bestående av et intermetallisk lag tilstøt-
5 ende til ferro-basismaterialet og et meget duktilt overlag av en legering av aluminium og sink. Ved den termiske behandling ifølge oppfinnelsen får det overliggende belegg en midlere hårdhet som typisk er ca. 30 - 35 VHN poeng under det konvensjonelt fremstilte, ubearbeidet belegg av aluminium-
10 sink-legering. Den meget duktile natur hos det overliggende belegg fremgår fra hårdhetsverdier som ikke er større enn ca. 115 VHN, og fortrinnsvis mindre enn 110 VHN.

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Termisk behandlet metallisk belagt ferrobasis-
produkt som har et duktilt belegg, innbefattende et inter-
5 metallisk lag tilstøtende ferrobasis materialet og et
aluminium-sink-tofasebeleggoverlag omfattende 25-70%
aluminium, balansen vesentlig sink med en liten mengde
silisium i en mengde på minst 0,5 vekt-% basert på aluminiumet,
idet strukturen til nevnte beleggoverlag i det vesentlige
10 omfatter en matrise av aluminiumrikt dendrittisk kjerne-
materiale og sinkrikt interdendrittisk materiale,
k a r a k t e r i s e r t v e d at beleggoverlaget inne-
holder utfellinger av inkoherente, overeldede annenfase-
partikler og har en hardhet som ikke er større enn 115 VHN
15 (Vicker's-hardhet).

2. Produkt ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d en overlagshardhet som ikke er større enn 110 VHN
(Vicker's-hardhet).

3. Fremgangsmåte for forbedring av duktiliteten til
belegget hos et ferrobasisprodukt belagt med en aluminium-
sinklegering, innbefattende et intermetallisk lag til-
støtende til ferrobasisproduktet, idet beleggoverlaget av
25 aluminium-sink-legering omfatter 25-70 vekt-% aluminium,
balansen vesentlig sink med et lite tillegg av silisium i
en mengde på minst 0,5 vekt-%, basert på aluminiuminnholdet
i beleggoverlagsstrukturen omfattende vesentlig en matrise
av aluminiumrikt, dendrittisk kjernemateriale og sinkrikt
30 interdendrittisk materiale, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man termisk behandler nevnte belagte ferrobasis-
produkt ved oppvarming til en temperatur mellom 93 og
427°C og holder denne temperatur i en minimum tidsperiode
beregnet ved følgende ligning:

$$\log t = \frac{7102,4}{T} - 11,04$$

hvor t = tid i sekunder, og T = oppvarmingstemperatur i K;

og avkjøler til romtemperatur ved en hastighet som er slik at inkoherente, overeldede annenfase-partikler utfelles i nevnte beleggoverlag.

5 4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e -
r i s e r t v e d at det belagte ferro-
basisproduktet oppvarmes til over 205°C, og at avkjøling
fra nevnte temperatur foretas ved en hastighet som ikke
er hurtigere enn 0,56°C/min. ned til 205°C.

10 5. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e -
r i s e r t v e d at det belagte ferrobasisproduktet
oppvarmes til under 205°C og underkastes avkjøling ved en
hastighet som er lik den som oppnås i stille luft ned til
15 omgivelsestemperatur.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e -
r i s e r t v e d at det belagte ferrobasisprodukt opp-
varmes til over 205°C og avkjøles fra den oppnådde temperatur
20 ved en hastighet som ikke er hurtigere enn 0,56°C/min. ned
til 205°C, hvorefter avkjøling foretas til omgivelses-
temperatur ved en hastighet som er slik at de inkoherente,
overeldede annenfase-partiklene utfelles i nevnte overlag.

25

30

35

162918

