

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03806587.8

[51] Int. Cl.

C22C 21/06 (2006.01)

C22C 21/08 (2006.01)

C22F 1/047 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100540703C

[22] 申请日 2003.3.19 [21] 申请号 03806587.8

[30] 优先权

[32] 2002.3.22 [33] FR [31] 02/03593

[86] 国际申请 PCT/FR2003/000870 2003.3.19

[87] 国际公布 WO2003/080884 法 2003.10.2

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.21

[73] 专利权人 皮奇尼何纳吕公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 R·迪夫 C·埃农 J·吉耶默内

H·里贝斯 G·皮耶

[56] 参考文献

JP2706310B2 1997.10.9

CN1272810A 2000.11.8

US5908518A 1999.6.1

CN1325341A 2001.12.5

审查员 孙 红

[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

代理人 蔡胜有

权利要求书 4 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

用于焊接结构的 Al-Mg 合金产品

[57] 摘要

本发明涉及一种 Al-Zn-Mg-Cu 合金焊接产品，其特征在于：它含有 (wt.%)：Mg 4.85-5.35，Mn 0.20-0.50，Zn 0.20-0.45，Si <0.20，Fe <0.30，Cu <0.25，Cr <0.15，Ti <0.15，Zr <0.15，余者是铝及其不可避免的杂质。优选地，本发明的产品断裂时的延伸率 A(LT) 至少为 24%， $R_{m(LT)} \times A_{(LT)}$ 参量至少 8500。该产品在受约束的条件下具有良好的晶间腐蚀抗力，并且，可以用于罐车部件、汽车车身以及工业车辆的焊接结构。

1. Al-Mg 合金的轧制薄板产品,其特征在于它以重量百分比计含有:

Mg 4.85-5.35% Mn 0.20-0.50% Zn 0.20-0.40%
Si < 0.20% Fe 0.10- <0.30% Cu < 0.25% Cr < 0.15%
Ti < 0.15% Zr < 0.10%

余者是铝及其不可避免的杂质。

2. 根据权利要求1的产品,其特征在於 Mg 4.90-5.30%。

3. 根据权利要求1的产品,其特征在於 Mn 0.20-0.40%。

4. 根据权利要求3的产品,其特征在於 Mn 0.25-0.35%。

5. 根据权利要求 1-4 之任何一项的产品,其特征在於 Zn 0.25-0.40%。

6. 根据权利要求 1-4 之任何一项的产品,其特征在於 Cu < 0.20%。

7. 根据权利要求6的产品,其特征在於 Cu < 0.15%。

8. 根据权利要求6的产品,其特征在於 Cu < 0.10%。

9. 根据权利要求 1-4 之任何一项的产品,其特征在於其含有至少 0.05% 的硅。

10. 根据权利要求 1-4 之任何一项的产品,其特征在於其含有至少 4.95% 的镁。

11. 根据权利要求 1-4 之任何一项的产品,其特征在於其含有至少 5.0% 的镁。

12. 根据权利要求 1-4 之任何一项的产品,其特征在於:它在断裂时的延伸率 A 至少为 24%。

13. 根据权利要求 12 的产品,其特征在於:它在断裂时的延伸率 A 至少为 27%。

14. 根据权利要求 1-4 之任何一项的产品,其特征在於:它的拉伸屈服强度 $R_{p0.2(LT)}$ 至少 145MPa, 它的极限拉伸强度 $R_{m(LT)}$ 至少 290MPa, 它在断裂时的延伸率 $A_{(LT)}$ 至少 24%。

15. 根据权利要求14的产品,其特征在于:它的拉伸屈服强度 $R_{p0.2(LT)}$ 至少 150MPa。

16. 根据权利要求15的产品,其特征在于:它的拉伸屈服强度 $R_{p0.2(LT)}$ 至少 170MPa。

17. 根据权利要求15或16的产品,其特征在于:它在断裂时的延伸率 $A_{(LT)}$ 至少 27%。

18. 根据权利要求17的产品,其特征在于:它的极限拉伸强度 $R_m(LT)$ 至少 300MPa。

19. 根据权利要求1-4之任何一项的产品,其特征在于: $R_m(LT) \times A_{(LT)}$ 之积大于 8200, 其中, $R_m(LT)$ 的单位是 MPa, $A_{(LT)}$ 是百分数。

20. 根据权利要求19的产品,其特征在于: $R_m(LT) \times A_{(LT)}$ 之积大于 8500。

21. 根据权利要求19的产品,其特征在于: $R_m(LT) \times A_{(LT)}$ 之积大于 9000。

22. 根据权利要求1-4之任何一项的产品,其特征在于:经过7天 100℃下的时效处理之后,晶间腐蚀实验后的质量损失低于 20mg/cm²。

23. 根据权利要求1-4之任何一项的产品,其特征在于:经过20天 100℃下的时效处理之后,晶间腐蚀实验后的质量损失低于 50mg/cm²。

24. 根据权利要求23的产品,其特征在于:经过20天 100℃下的时效处理之后,晶间腐蚀实验后的质量损失低于 30mg/cm²。

25. 根据权利要求1-4之任何一项的产品,其特征在于:经过20天 120℃下的时效处理之后,晶间腐蚀实验后的质量损失低于 95mg/cm²。

26. 根据权利要求25的产品,其特征在于:经过20天 120℃下的时效处理之后,晶间腐蚀实验后的质量损失低于 80mg/cm²。

27. 根据权利要求25的产品,其特征在于:经过20天 120℃下的时效处理之后,晶间腐蚀实验后的质量损失低于 60mg/cm²。

28. 根据权利要求1-4之任何一项的产品,其特征在于:其厚度为 3-12mm。

29. 根据权利要求28的产品,其特征在于:其厚度为 4.5-10mm。

30. 根据权利要求 1-4 之任何一项的产品, 其特征在于: 其通过对借助半连铸获得的铸锭进行热轧制备而成。

31. 根据权利要求 30 的产品, 其特征在于: 热轧机输出温度为 260-330℃。

32. 根据权利要求 31 的产品, 其特征在于: 热轧机输出温度为 290-330℃。

33. 根据权利要求 28-32 之任何一项的产品在焊接构件中的应用。

34. 根据权利要求 28-32 之任何一项的产品在公路或铁路罐车中的应用。

35. 根据权利要求 28-32 之任何一项的产品在工业车辆构件中的应用。

36. 根据权利要求 28-32 之任何一项的产品在机动车车身构件中的应用。

37. 至少部分采用具有如下组成的薄板制备的公路或铁路罐车, 所述组成以重量百分比计为:

Mg 4.95-5.35% Mn 0.20-0.50% Zn 0.25-0.45%

Si 0.05-0.20% Fe 0.10-0.30% Cu < 0.25% Cr < 0.15%

Ti < 0.15% Zr < 0.10%

余者是铝及其不可避免的杂质,

所述薄板的 $R_{m(LT)} \times A_{(LT)}$ 之积至少 8500, 其中 $R_{m(LT)}$ 的单位是 MPa, $A_{(LT)}$ 是百分数。

38. 根据权利要求 37 的公路或铁路罐车, 其特征在于所述薄板的 $R_{m(LT)} \times A_{(LT)}$ 之积至少 9000。

39. 根据权利要求 37 的罐车, 其特征在于: 所述薄板的耐腐蚀性的特征是经过 20 天 100℃ 下的时效处理之后, 晶间腐蚀实验期间的质量损失低于 50mg/cm²。

40. 根据权利要求 39 的罐车, 其特征在于: 所述薄板的耐腐蚀性的特征是经过 20 天 100℃ 下的时效处理之后, 晶间腐蚀实验期间的质量

损失低于 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

41. 根据权利要求 37 - 40 之任何一项的罐车，其特征在于：所述薄板的耐应力腐蚀性的特征是经过 20 天 100°C 下的时效处理之后，SC 指数小于 50%。

42. 至少部分采用根据权利要求 1 - 32 之任何一项的产品制备的焊接构件。

43. 根据权利要求 42 的焊接构件，其特征在于：通过采用 MIG 焊接方法，5183 合金充填焊丝，将具有 45° 角的 V 型坡口沿纵截面方向对顶焊接一起获得的焊缝，其 R_m 至少 275MPa ，该值是对沿纵向穿过焊缝取样的试样的测量结果，而且，要求在对焊缝进行对称校正之后，所述焊缝正好位于试样长度中心处。

用于焊接结构的 Al-Mg 合金产品

发明领域

本发明涉及机械抗力高的 Al-Mg 合金，特别是打算用于焊接构件例如机动车车身、工业用车辆以及固定或者移动的箱体的合金。

相关现有技术

为了在提高焊接构件机械抗力的同时降低其重量，令人感兴趣的是，目前使用的 5083、5086、5182、5186 或 5383 合金尤其能够在低冷加工状态例如 O 状态和 H111 状态，在不损害任何使用性能，例如可焊接性、耐腐蚀性或者可成型性的情况下，具有更高的机械特性。这些合金的命名服从铝业协会 (Aluminum Association) 规则，冶金状态的命名根据欧洲标准 EN 515 定义。

为了设计一个结构，决定用户的选择的参量主要是静态机械特性：极限拉伸强度 R_m ，拉伸屈服强度 $R_{p0.2}$ ，以及断裂时的延伸率 A 。根据应用目标的具体要求所涉及的其他参量是：焊缝的机械性能，薄板以及焊缝的耐腐蚀性，薄板以及焊缝的疲劳强度，裂纹扩展速率，断裂韧性，可弯曲性，可焊接性，在确定的薄板加工和使用条件下形成残余应力的倾向，以及以可能最低的生产成本生产质量合格的薄板的可能性。

现有技术提供了几种提高 Al-Mg 合金机械特性的方法。

欧洲专利申请 EP769 564 A1 (Pechiney Rhenalu) 公开了一种合金，其具有如下组成 (wt.%)：

Mg 4.2-4.8 Mn < 0.5 Zn < 0.4 Fe < 0.45
Si < 0.30, 其中, Mn+Zn < 0.7, Fe > 0.45Mn

该合金还可以含有其他元素，从而能够制备出在低冷加工状态 $R_m > 275\text{MPa}$ ， $A > 17.5\%$ 以及 $R_m \times A$ 的积大于 6500 的薄板，对组成进行更好的控制能够使所述 $R_m \times A$ 值提高至大于 7000，并且甚至大于 7500。

在参照 5186 合金情况下, 这种合金用于罐车的焊接构件中。对于这种场合而言, 采用 $R_m \times A$ 之积作为一个参量, 来估计例如当发生意外时, 在深度塑性变形情况下的结构特性。本领域的专业人员知道, 对于已知的 Al-Mg 合金而言, 提高 R_m 与 A 这两个参量中的任何一个, 都会损害另一个。所述专利申请指出: 如果薄板具有非常特殊的显微组织, 则可以在所述两个参量之间实现更好的平衡。5186 合金薄板的特征不仅在于其具有高的 $R_m \times A$ 之积, 而且还在于 A 值较大, 这有利于所述薄板的弯曲, 也有助于薄板在机械结构中的应用。

专利申请 JP 62 207850 (Sky) 提出了另一种方法, 该申请公开的合金具有如下组成 (wt.%) :

Mg 2-6 Mn 0.05-1.0 Cr 0.03-0.3
Zr 0.03-0.3 V 0.03-0.3

还可能含有: Cu 0.05-2.0 和/或 Zn 0.1-2.0。

该合金通过连铸制备而成, 并且, 其中, 金属间粒子的尺寸小于或等于 $5 \mu\text{m}$ 。由于所述合金能够借助非常特殊的热机械处理方法, 制备不存在 Luders 线的 1mm 厚薄板, 因此, 它能够制造机动车车身用薄板。

专利 EP 0892858 B1 (Hoogovens Aluminum Walzprodukte GmbH) 提出另一种方法, 其公开的合金具有如下组成:

Mg 5-6 Mn 0.6-1.2 Zn 0.4-1.5 Zr 0.05-0.25

该合金还可以含有其他元素, 从而能够制备出非常硬的合金, 特别是锌含量达 0.8% 的极硬合金。所述产品断裂时的延伸率在处于 H321 状态时不超过 10%, 处于 O 状态时不超过 20%。

专利 EP823 489 B1 (Pechiney Rhenalu) 公开的产品具有如下组成:

$3.0 < \text{Mg} < 6.5$ $0.2 < \text{Mn} < 1.0$ $\text{Fe} < 0.8$
 $0.05 < \text{Si} < 0.6$ $\text{Zn} < 1.3$

该合金还可以有其他元素, 并且, 其特征不在于具有非常特殊的显微组织结构。所述产品不是设计用于油罐构件, 而是用于与海水接触或者在海洋环境中的使用的焊接构件。

问题陈述

本发明试图解决的问题是提高专门用于制造焊接构件，例如公路或者铁路有害物质运输罐车的 Al-Mg 合金产品的机械特性，而同时又能够将该材料的其他性能保持在与现有材料至少相当的水平。

发明目的

本发明涉及一种 Al-Mg 合金加工的产品，其特征在于其含有 (wt.%)

Mg 4.85-5.35 Mn 0.20-0.50 Zn 0.20-0.45

Si < 0.20 Fe < 0.30 Cu < 0.25 Cr < 0.15

Ti < 0.15 Zr < 0.15

余者是铝及其不可避免的杂质。

本发明也涉及一种至少部分采用具有如下组成 (wt.%) 的薄板制备的公路或铁路罐车：

Mg 4.90-5.35 Mn 0.20-0.50 Zn 0.25-0.45

Si 0.05-0.20 Fe 0.10-0.30 Cu < 0.25 Cr < 0.15

Ti < 0.15 Zr < 0.10

余者是铝及其不可避免的杂质。

所述薄板的 $R_{m(LT)} \times A_{(LT)}$ 之积至少为 8500，优选至少 9000。

发明详述

合金的标记遵循铝业协会的规则。除非另有说明，所给定的化学组成均为 wt.%。冶金状态规范根据欧洲标准 EN515 确定。除非另有说明，静态机械特性，即：极限拉伸强度 R_m ，拉伸屈服强度 $R_{p0.2}$ ，以及断裂时的延伸率 A 均根据标准 EN10002-1 通过对成比例的试样进行拉伸试验决定（而且，特征在于初始长度介于参照值 $L_0 - 5.65\sqrt{S_0}$ 之间，其中， S_0 代表初始横截面积），所述试样沿 LT (long transverse) 方向取样。

申请人惊讶地发现：为了解决所涉及到的问题，必须选择极窄的

Al-Mg-Mn-Zn 组成范围，这一点与 5186 合金明显不同。特别是，必须提高镁含量，添加少量的锌，以及减少微量添加元素，Fe，Si 和 Mn 的含量，但同时应保持它们的含量高于最低含量。

的确，众所周知，镁提高某些铝合金的机械特性 ($R_{0.2}$ 和 R_m)：申请人观察到，镁含量至少 4.85%，优选大于 4.90%，并且更优选大于 4.95% 或者甚至大于 5.00% 时，能够获得所要求的机械特性。但是，镁含量高于 5.35%，则其耐腐蚀性开始下降。因此，优选镁含量的最大值为 5.30%。

添加充分量（最低 0.20%，优选至少 0.25%，更优选至少 0.30%）的锌证明对薄板的机械特性以及焊缝的屈服强度具有有益影响。此外，锌改善耐腐蚀性。在本发明的范围之内，优选锌含量不超过 0.45%。优选其含量为 0.25 - 0.40%。

申请人观察到，必须保持 0.20% 的最低锰含量，以控制粒状组织，但是，必须保持其含量低于 0.50%，并且优选低于 0.40%，以便防止在最终状态中粗大金属间化合物相的形成并且促进再结晶。优选范围是 0.25-0.35%。存在充分量的锰也有助于获得机械特性。

在 5xxx 合金中，已知铜降低一般耐腐蚀性。申请人发现：优选保持铜含量低于 0.25%。优选其含量低于 0.20%，低于 0.15%，或者甚至低于 0.10%。

铁和硅是铝中的常见杂质。在本发明的范围内，铁含量必须不能超过 0.30%，硅含量不超过 0.20%。但是，申请人惊讶地发现存在一定量的铁和硅有助于达到本发明的目的：例如，至少 0.05% 的硅含量有利于细化再结晶后的粒状组织。对于铁，则优选其含量至少 0.10%。

根据本发明的产品可以含有少量的铬、钛和锆。每种这些元素的含量必须不超过 0.15%，更优选不超过 0.10%，因为这些元素含量过高会限制再结晶并且导致 A 值的下降。

根据本发明的产品始终采用如下方法制备：半连续铸造，之后是对应于所要求产品形状的处理步骤：对挤压或者拉拔产品（棒材、管材、型材、线材）进行挤压；对轧制产品（薄板、带材、厚板）进行轧制。

对于轧制产品,对由半连铸获得的轧制铸锭进行热轧,然后,可能的话,进行冷轧。对带材进行平整处理并加工成薄板。在该加工方法中,必须调整热轧机的输出温度和卷曲温度,而且,必须小心调整冷加工速率。因为它们对产品的机械特性有影响。最终厚度优选 3-12mm。在本发明的一个优选实施方案中,通过热轧直接获得具有最终厚度的薄板。在这种情况下,有利地是,选择热轧机输出温度为 260-330℃,优选 290-330℃。低于 260℃,则获得的显微组织不能很好地适合目标应用场合,而高于 330℃,则观察到晶粒发生粗化,这会损害所要求的机械特性。本发明的这一特定实施方案,即通过热轧直接制备具有最终厚度的薄板,也有利于制备非常宽,例如,大于 3000mm,优选大于 3300mm,更优选大于 3500mm 的薄板。

在一个优选实施方案中,根据本发明的产品的特征在于断裂时的延伸率 A 至少为 24%,优选至少 27%。该特征有利于产品的使用。例如,它赋予了轧制薄板优异的可弯曲性和可成型性。

在另一个优选实施方案中,试图对三个参量 $R_{p0.2(LT)}$, $R_{m(LT)}$ 和 $A_{(LT)}$ 进行优化。“LT”指数意味着这些机械特性是在沿薄板的纵截面方向(与轧制方向垂直)取样的拉伸试样上测得的。通过按适当方式在指定范围内调整化学组成,能够获得拉伸屈服强度 $R_{p0.2(LT)}$ 至少 145MPa,优选至少 150MPa,更优选至少 170MPa,极限拉伸强度 $R_{m(LT)}$ 至少 290MPa,优选至少 300MPa,断裂时的延伸率 $A_{(LT)}$ 至少 24%,优选至少 27%的产品。

例如,能够优先选择 Mn 为 0.20-0.40, Zn > 0.25, 优选 >0.30, 铁含量至少 0.10%, 硅含量至少 0.10%。

在又一个优选实施方案中,主要是试图对 $R_{m(LT)} \times A_{(LT)}$ 之积进行优化。通过按适当方式在指定范围内调整化学组成,能够获得 $R_{m(LT)} \times A_{(LT)}$ 之积大于 8200,优选大于 8500,更优选大于 9000,而同时又保持足够的 $R_{p0.2(LT)}$ 的产品,其中, $R_{m(LT)}$ 单位是 MPa, $A_{(LT)}$ 为百分数,它们均是在沿 LT 方向取样的试样上测得的。特别是薄板形式的该产品尤其适合于制造罐,特别是输送有害物质的公路和铁路运输罐。

虽然镁含量明显较高,但是,根据本发明的产品表现出至少同已知

相当的 Al-Mg 合金一样好的耐腐蚀性。在本发明的范围内,该耐腐蚀性优选采用经过晶间腐蚀实验 (Official Journal of the European Communities, 19/11/1984, No. L300-35 ~ 43) 或者经过根据标准 ASTM G30, G39, G44 和 G49 实施的应力腐蚀实验之后因晶间腐蚀产生的质量损失和展现缺陷的最大金属深度来表征。应力腐蚀实验可以参照标准 ASTM G129 进行, 本申请人预先已经在前述标准与标准 ASTM G129 之间建立很好的相关性 (参见 R. Dif 等的文章, 1998 年 6th 国际铝合金会议论文集, 第 1615-1620 页, Toyohashi, Japan, 以及 R. Dif 等的文章, 1997 年的 Eurocorr Conference 论文集, 第 259-264 页, Trondheim, Norway)。

认为所选择的晶间腐蚀实验能够代表在海洋气氛中自然暴露的环境 (R. Dif 等的文章, 1999 年的 Eurocorr Conference 论文集, Aachen, Germany)。

不仅对初始状态下的腐蚀特性进行评价, 而且还对经过条件各不相同的人工时效处理之后的腐蚀特性进行评价。依照惯例, 已在 100℃ 下对 5xxx 系合金进行了 7 天处理, 以便再现环境温度下约 20 年发生的自然时效 (E. H. Dix 等, 4th NACE 年会论文集, San Francisco, USA, 1958)。

在非常特殊的使用环境中, 结构可能会承受较高的温度 (高于 60℃)。本领域的专业人员了解, 在这种情况下, 某些 5xxx 系合金当超过某一暴露时间时, 可能会产生某种腐蚀敏感性。为了研究这种所谓的敏化现象, 实施比 100℃ 下 7 天更强烈的处理是可取的。

一般采用等同时间的概念来限制待进行的处理次数和时间长度。更具体地, 在温度 T1 进行时间为 t1 的处理与在温度 T2 进行时间为 t2 的处理相当, 其关系可由方程 (参见 R. Dif 等的文章, 1998 年 6th 国际铝合金会议论文集, 第 1489-1494 页, Toyohashi, Japan) 给出:

$$t_1 \cdot \exp[-Q/RT_1] = t_2 \cdot \exp[-Q/RT_2]$$

其中, 温度单位是开尔文 (K)。Q 代表镁扩散的热激活能 (单位: J/mol)。R 是气体常数。由文献知 Q/R 之比为 10000-13500K。

在本发明的一个特定实施方案中, 根据本发明的产品在晶间腐蚀测

试中所表现出的耐晶间腐蚀性至少可以表示为：100℃下 7 天时效之后的质量损失低于 20 mg/cm²，最大腐蚀深度小于 130 μm，优选小于 70 μm。

优选地，在经过 100℃下 20 天的时效之后，所述产品的质量损失低于 50 mg/cm²，优选低于 30 mg/cm²，最大腐蚀深度小于 250 μm，优选小于 100 μm。在本发明范围内的最优选产品在经过 120℃下 20 天的时效之后，其质量损失低于 95 mg/cm²，优选低于 80 mg/cm²，更优选低于 60mg/cm²，且最大腐蚀深度小于 450 μm，优选小于 400 μm。应该了解，这一特性属于上述即经过 100℃下 20 天或者 120℃下 20 天的时效之后的特性中至少之一种。这些产品同时也具有优异的机械特性（例如 $R_m \times A$ 之积至少 8500 或者 9000），因此尤其非常适合制造焊接构件，例如公路或铁路的罐车。说明如下。

关于在应力作用下耐腐蚀性的研究，本申请人优选采用例如在标准 ASTM G129 中介绍的低应变速率实验方法。在实验条件得到很好控制的前提下，与包括确定应力腐蚀中非断裂临界应力的传统方法相比，前述实验更快、更灵敏。

低应变速率实验的原理包括比较惰性介质（实验室气氛）和腐蚀性介质中的拉伸性能。在腐蚀性介质中静态机械性能的降低对应的是对应力腐蚀的敏感性。最敏感的拉伸实验特性是断裂时的延伸率 A 和最大应力（颈缩） R_m 。本申请人观察到断裂时的延伸率是比最大应力灵敏的多的参量。必须确保静态机械性能的降低的确对应的是应力腐蚀，应力腐蚀被定义为机械应力和环境的协同、同时作用。因此，本申请人也在无应力作用的情况下将试样预暴露在腐蚀性介质（暴露时间与在该介质中实施拉伸实验的时间相同）中，然后，又在惰性介质（实验室气氛）中进行了拉伸实验。如果获得的拉伸特性与在惰性介质中所获结果并无不同，那么，应力腐蚀的敏感性则可以使用“SC 敏感性”指数确定，该指数定义如下：

$$I = (A\%_{\text{惰性介质}} - A\%_{\text{腐蚀介质}}) / A\%_{\text{惰性介质}} \times 100$$

低应变速率实验的关键方面涉及拉伸试样的选择、变形率和腐蚀溶液。本申请人使用的试样（沿纵截面方向取样）具有裙状（scalloped）花边形状，其曲率半径为 100mm，这样能够对形变进行定位和实验更严酷。

关于应力速度，速度过快不会导致应力腐蚀现象发生，而速度太低则会掩盖应力腐蚀。本申请人采用的变形速率为 $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ （与 $4.5 \times 10^{-2} \text{ mm/min}$ 的横向运动速度相对应），该变形速率能够最大程度地展现应力腐蚀效应（参见 R. Dif 等的文章，1998 年 6th 国际铝合金会议论文集，第 1615-1620 页，Toyohashi, Japan）。

关于待使用的腐蚀环境，当腐蚀介质过强时掩盖应力腐蚀会涉及同样的问题，但是，环境不够恶劣不能够证实发生腐蚀现象。在本发明的范围内，已成功使用了 3%NaCl+0.3%H₂O₂ 溶液。

根据本发明的产品可以优先用于焊接构件，例如公路或铁路罐车的构件，或者工业车辆的构件。它们尤其可以作为增强部件用于机动车辆车身的构件。该产品表现出良好的可成型性。

在一种优选用途中，根据本发明的产品的使用形式是处于低冷加工冶金状态如 O 状态或 H111 状态的轧制薄板，薄板厚度为 3-12mm，优选 4.5-10mm，用于制造公路或铁路罐车。所述薄板的特征在于 $R_m(LT) \times A(LT)$ 之积大于 8200，优选大于 8500，更有选大于 9000，并且具有良好的耐腐蚀性。对于这一用途，采用一种优选方式，经过在 100℃ 下 20 天的时效之后，在晶间抗力实验中的质量损失低于 30 mg/cm^2 ，而且，经过在 100℃ 下 20 天的时效之后，SC 低应变速率实验指数小于 50%。

根据本发明的产品可以借助能够用于 Al-Mg 合金的任何焊接方法，例如 MIG 或 TIG 焊、摩擦焊、激光焊、电子束焊进行焊接。更特别地，本申请人观察到：采用 MIG 法焊接根据本发明的产品，所获焊缝具有断裂极限至少与已知合金如 5186 一样高的特征。所述焊接实验采用平滑气流半自动 MIG 焊接方法，在处于 H111 状态、存在 V 型坡口的对顶焊接薄板上沿横纵截面的长方向进行，实验中，采用 5183 合金充填焊丝。

对沿纵向（与焊缝垂直）取样的具有一个对称的平焊缝和一个非平焊缝的拉伸试样，或者沿 LT 方向取样的拉伸试样进行力学实验。发现沿纵向取样的试样的 R_m 值至少 275MPa，这强调说明该材料非常适合用于焊接构件。

采用实施例，将会更清楚地了解本发明，但是，所述实施例本身不具有限制性。

实施例

实施例 1

借助半连续铸造制备出各种合金的轧制铰材。它们的组成如表 1 所示。由在铸造通道取样的液态金属获得光谱分析用金属块，并且采用火花光谱仪进行元素的化学分析。

加热轧制铰材，之后进行热轧。例如，对应于实施例 H1 的铰材采用三个步骤加热：490℃下 10 小时，510℃下 10 小时，490℃下 3 小时 45 分钟，然后进行热轧，其中进入温度为 490℃，卷曲温度为 310℃。对应于实施例 H2、I1、I2、I3 和 I4 的铰材，采用两个步骤（510℃下 21 小时 + 490℃下 2 小时）加热，轧制的进入温度分别为 477℃、480℃、479℃、474℃和 478℃，而卷曲温度分别为 290℃、300℃、270℃、310℃和 300℃。卷曲之后，将所有薄板平整并且出厂。

表 1

合金	Mg	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Zr	Ti	Cr
A	4.28	0.06	0.31	0.11	0.26	0.04	<0.01	0.02	0.08
B	4.45	0.12	0.43	0.14	0.28	0.06	<0.01	0.02	0.09
C	4.68	0.02	0.26	0.09	0.25	0.06	<0.01	0.03	0.01
D	4.54	0.03	0.27	0.10	0.23	0.04	<0.01	0.01	0.01
E	4.42	0.07	0.28	0.13	0.25	0.07	<0.01	0.02	0.03
F	4.31	0.04	0.32	0.13	0.27	0.05	<0.01	0.02	0.07
G	5.05	0.38	0.29	0.12	0.22	<0.01	<0.01	0.02	0.01
H1, H2	5.19	0.38	0.31	0.08	0.15	0.01	<0.01	0.02	0.01
I1 至 I4	5.30	0.26	0.33	0.10	0.16	0.05	<0.02	0.02	0.02

合金 A, B, C, D, E 和 F 是根据目前现有技术的合金。合金 G, H 和 I 则是根据本发明的合金。

表 2 示出了由上述这些合金制备的薄板的性能。薄板采用与其合金相同的参考字母标号。

表 2
薄板性能

薄板	状态	厚度 (mm)	R_m (LT) [MPa]	$R_{p0.2}$ (LT) [MPa]	A (LT) [%]	R_m (LT) $\times A$ (LT)
A	H111	6.5	278	170	23	6394
B	H111	5.1	300	177	23	6900
C	0	5.4	290	149	26.5	7685
D	H111	6.2	274	138	28	7672
E	0	4.9	287	147	27	7749
F	H111	5.3	294	170	23.5	6909
G	H111	4.7	300	180	27.7	8310
H1	H111	5.0	308	154	28.5	8778
H2	H111	5.0	309	176	29	8961
I1	H111	6.1	301	148	28.1	8458
I2	H111	8.1	321	182	26.8	9602
I3	H111	6.1	300	149	29.6	8880
I4	H111	5.1	310	164	28.3	8773

实施例 2

采用平滑气流半自动 MIG 焊接方法, 将对应于实施例 H1 的处于 H111 状态、存在 V 型坡口 (45° 角) 的两个 5.0mm 厚薄板沿横截面的长方向对顶焊接一起。所使用的是 1.2mm 厚的 5183 合金 (Mg 4.81%, Mn 0.651%, Ti 0.120%, Si 0.035%, Fe 0.130%, Zn 0.001%, Cu 0.001%,

Cr0.075%) 充填焊丝 (Soudure Autogene Francaise 提供)。

试样沿纵向穿过焊缝取样, 以使焊缝正好处于中心部位。对于对称平焊缝, 发现 R_m 值为 285MPa, 而非平焊缝则为 311MPa。

对与 H2 薄板对应的两个薄板进行了同样的实验。对于对称平焊缝, 发现 R_m 值为 290MPa。对于非平焊缝, 发现 R_m 值为 318MPa。作为对照, 对于在厚度相当的现有薄板上的平焊缝, 获得的 R_m 值为 283MPa (参见 L. Cottignies 等, “AA 5186: a new alloy for welded constructions”, Journal of Light Metal Welding and construction, 1999)。

对与 I2 和 I4 薄板对应的两个薄板进行了同样的实验。对于该实验, 试样沿 LT 方向穿过焊缝取样。获得如下结果:

薄板	应力方向	焊接方向	平焊缝 或者 非平焊缝	$R_{p0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]
I4	LT	L	平焊缝	153	291	13.0
I2	LT	L	平焊缝	156	293	16.8
I4	LT	L	非平焊缝	155	312	18.4
I2	LT	L	非平焊缝	163	323	21.3

实施例 3

在如实施例 1 所述制备的薄板上, 进行了 LDH (Limit Dome Height) 实验。LDH 是一种外周固定的 (peripheral blocked) 坯料拉拔实验 (R. Thompson, “The LDH test to evaluate sheet metal formability Final report of the LDH committee of the North American Deep Drawing Research Group”, SAE Conference, Detroit, 1993, SAE Paper No. 93-0815)。490mm × 490mm 的坯料受到等轴双向膨胀应力的作用。冲头 (直径 250mm) 与薄板之间的润滑由塑性薄膜和油脂提供。LDH 值是断裂时冲头的位移, 即: 极限拉拔深度。

对于 H1 薄板, 获得的 LDH 值为 101mm, 而对于 H2 薄板, 其 LDH 值为 94.1mm。作为对照, 对于厚度相当的现有现术合金, 获得的 LDH 值为

94.3mm (参见 L. Cottignies 等, “AA 5186: a new aluminium alloy for welded constructions”, Journal of Light Metal Welding and construction, 1999)。

实施例 4

根据在“发明详述”部分介绍的方法和参量,对现有技术合金薄板和对应于实施例 H1 的薄板进行了慢应变速率实验。表 3 示出了由此两种合金获得的延伸率以及不同的时效条件。

表 3

慢应变速率实验结果

合金	时效	A% 空气	A% NaCl+H ₂ O ₂	A% 预暴露	I% SC 指数
现有技术	无	22.8	22.8	未测试	0%
	7 天 100℃	24.2	24.0	未测试	1%
	20 天 100℃	25.0	10.5	24.4	58%
	20 天 120℃	24.6	5.4	24.4	78%
本发明 (如 H1)	无	28.9	29.8	未测试	0%
	7 天 100℃	30.4	30.5	未测试	0%
	20 天 100℃	30.7	21.3	30.8	31%
	20 天 120℃	30.3	7.7	30.6	75%

可观察到: 尽管根据本发明的合金中镁含量较高,但是,经时效处

理，特别是程度适中的时效之后，该合金具有改善的耐应力腐蚀性。

对对应于本发明的 H1, H2, I2 和 I4 薄板以及根据现有技术的 5186 合金薄板（根据 the Official Journal of the European Communities 的建议，具体出处为 19/11/84, No. L300, 35-43）进行了晶间腐蚀实验。实验中使用的是 B 溶液（30 g/l NaCl + 5 g/l HCl），试样规格为 30mm × 30mm × 5mm。由上述实验所获结果如表 4 所示，其中，现有技术结果作为参照。

表 4

薄板	质量损失 [mg/cm ²]					最大侵蚀深度 [μm]				
	未时效	100℃下 7天	100℃下 20天	120℃下 20天	120℃下 40天	未时效	100℃下 7天	100℃下 20天	120℃下 20天	120℃下 40天
5186	20	47	77	101.5	122.5	100	220	400	550	650
H1	3.5	19	17.5	66	94	40	50	90	280	420
H2	3.5	6	12	54	75.5	30	130	110	350	450
I4	9.5	18.5	35.5	93.5		60	120	250	450	
I2	7.5	9.5	11	31		50	50	50	150	

根据本发明的合金具有与现有合金相当或者更优的耐晶间腐蚀性。

实施例 5

通过半连续铸造制备出组成如下的轧制锭材：

Mg 5.0%，Zn 0.30%，Mn 0.35%，Si 0.01%，Fe 0.15%，Cu 0.03%，Zr 0.02%，Cr 0.03%，Ni < 0.01%，Ti 0.02%。经过 505℃ 下 19 小时的均匀化处理之后，将铸锭热轧至 7mm 厚。在轻度平整之后，对薄板进行退火，工艺如下：温度升至 378℃ 并且保持 8 小时，之后，在 378℃ 和 390℃ 之间保持 30 分钟。

由此获得的薄板具有如下平均机械特性（LT 方向）：

$$R_m = 297\text{MPa}, \quad R_{p0.2} = 139\text{MPa}, \quad A = 28.9\%$$