

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 130950



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. cl. C 22 f 1/04

(52) Kl. 40d-1/04

(21) Patentsøknad nr. 860/71

(22) Inngitt 5.3.1971

(23) Løpedag 5.3.1971

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 6.9.1972

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 2.12.1974

(30) Prioritet begjært fra: -

(71)(73) OLIN CORPORATION, (a Corporation of Virginia),
275 Winchester Avenue, New Haven,
Conn. 06504, USA.

(72) Francis P. Ford, 27, Nuns Orchard Histon,
Cambridgeshire, England.

(74) Bryn & Aarflot A/S

(54) Fremgangsmåte til å forbedre spennings-
korrosjonsmotstanden hos aluminium-
magnesium-legeringer.

Den foreliggende oppfinnelse angår en forbedret fremgangsmåte til å øke spenningskorrosjonsmotstanden hos aluminium-magnesium-legeringer som inneholder 5,0-10,0 % magnesium. Den forbedrede spenningskorrosjonsmotstand er en følge av forbedret fordeling av en magnesiumrik fase mellom korngrensene og korngrunnmassen, dvs. som følge av et forskjellig volumforhold herav.

Fordelene som oppnås ved å innlegere magnesium i aluminium-legeringer ble meget tidlig erkjent under utviklingen av aluminium-teknologien. Aluminium-magnesium-serien av legeringer er følgelig en av de eldste som er anvendt i praksis.

Det er imidlertid kjent at magnesium i aluminiumlegeringer, hvis det er tilstede i en mengde over ca. 3 %, gjør legeringen følsom

130950

for spenningskorrosjon. Tilbakeholdelse av magnesium i fast oppløsning oppnås lett ved opphetning av legeringen ved en temperatur over solvus-temperaturen og avkjøling med en tilstrekkelig hastighet til å hindre utfelling av en magnesiumrik annen fase. Legeringen kan deretter koldbearbeides til den ferdige form eller tykkelse. Som følge av naturlig eldning ved den omgivende temperatur har imidlertid magnesium som forblir i fast oppløsning i en mengde over ca. 5,0 %, ved den hurtige avkjøling en tendens til å utfelles fortrinnsvis i korngrensene som en aluminium-magnesium-intermetallisk forbindelse, og dette gjør legeringen følsom for spenningskorrosjon. Videre har de mekaniske egenskaper hos den koldbearbeidede legering en tendens til forringelse under bruk som følge av termisk endring eller avfastning, hvilket også finner sted ved eller nær romtemperatur.

For å hindre forringelse av de mekaniske egenskaper er det nødvendig å stabilisere legeringen etter det avsluttende koldbearbeidingstrinn ved en temperatur noe over den som den vil bli utsatt for under bruk. Legeringens mekaniske egenskaper vil da ikke undergå noen påfølgende endring ved en temperatur tydelig under stabiliseringstemperaturen.

Fra norsk patent nr. 125.054 er det kjent å øke motstandsevnen mot spenningskorrosjon hos aluminium-magnesium-legeringer som inneholder 3,0-10,0 % magnesium, eventuelt 0,05-0,3 % krom og eventuelt 0,001-0,350 % bor, resten hovedsakelig aluminium, ved at legeringen, som er i koldbearbeidet eller varmbearbeidet form, opphetes til en temperatur på 315-425°C med en hastighet som ikke overstiger 28°C pr. time, holdes ved denne temperatur i en tid fra 5 minutter til 24 timer og deretter avkjøles med en hastighet som ikke overstiger 277°C pr. time, til en temperatur på 175°C eller lavere.

Fra norsk patent nr. 122.618 er det kjent å øke spenningskorrosjonsmotstanden hos aluminium-magnesium-legeringer som inneholder 3,0-10,0 % magnesium, og som er underkastet en koldreduksjon i området fra 5,0 til 95,0 %, ved at legeringen opphetes til en temperatur innen området 107-190°C med en hastighet på minst 38°C pr. time fra 38°C, hvorefter legeringen holdes i det nevnte temperaturområdet i 1-24 timer og deretter avkjøles.

Ved legeringer av den type det her er tale om, er det ennvidere kjent at en viss forbedring av spenningskorrosjonsmotstanden kan oppnås når legeringen kjøles langsomt etter den avsluttende opp-

heting før koldbearbeidelsen, idet dette begunstiger heterogen kjernedannelse av den i likevekt værende magnesiumrike fase i korngrunnmassen såvel som i korngrensene. I motsetning hertil finner ved eldning av legeringen utskillelsen utelukkende eller overveiende sted i korngrensene. Stabiliseringsbehandlingen forårsaker imidlertid i slike legeringer som inneholder mer enn 5 % magnesium, ytterligere heterogen kjernedannelse av den i likevekt værende magnesiumrike β -fase, eller en meta-stabil β -modifikasjon, i korngrensene, og hvis legeringen blir sterkt koldbearbeidet, ved punkter med tredimensjonal disregister i deformeringsbånd.

Utfelling av den ovennevnte magnesiumrike fase, særlig i korngrenseområdene, forårsaker tilbøyelighet til spenningskorrosjon som øker med økende magnesiuminnhold. Som følge herav er magnesiuminnholdet i aluminium-magnesium-legeringer som skal oppvise særlig god spenningskorrosjonsmotstand, i alminnelighet begrenset til ca. 5,5 % magnesium, hvorved de gunstige styrkeegenskaper som oppnås med et høyere magnesiuminnhold enn 5,5 %, utelukkes.

Det er følgelig et hovedformål for oppfinnelsen å tilveiebringe en ny og forbedret fremgangsmåte hvorved spenningskorrosjonstilbøyeligheten hos aluminium-magnesium-legeringer reduseres i vesentlig grad.

Det er et ytterligere formål for oppfinnelsen å tilveiebringe en hensiktsmessig og hurtig fremgangsmåte ved rimelige omkostninger.

Andre formål og fordeler ved foreliggende oppfinnelse vil fremgå av den følgende beskrivelse.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen angår således behandling av aluminium-magnesium-legeringer inneholdende 5,0-10,0 % magnesium med sikte på å oppnå en forbedret spenningskorrosjonsmotstand uten at dette i betydelig grad går utover legeringens styrkeegenskaper. Den legering som skal behandles, kan eksempelvis foreligge i varmvalset tilstand med en tykkelse på ca. 0,5-1,5 cm. Legeringen opphetes som i og for seg kjent til en temperatur omkring 400°C med en opphetingshastighet ikke over 28°C pr. time og kjøles deretter med en kjølehastighet av størrelsesorden 28°C pr. time, og fremgangsmåten er karakterisert ved de følgende trinn i den angitte rekkefølge:

130950

- A. Legeringen opphetes til temperaturområdet $343-426^{\circ}\text{C}$ i 1-16 timer, hvorunder opphetingshastigheten ikke er større enn 28°C pr. time fra 177°C ,
- B. legeringen kjøles, hvorunder kjølehastigheten ikke er større enn 28°C pr. time til 177°C , eventuelt fulgt av en koldreduksjon på 5,0-95,0 %,
- C. legeringen opphetes til temperaturområdet $107-190^{\circ}\text{C}$ i 15 minutter til 24 timer,
- D. legeringen kjøles til omgivelsenes temperatur,
- E. legeringen koldreduseres med en reduksjon på 5,0-95,0 %
- F. legeringen opphetes til temperaturområdet $107-190^{\circ}\text{C}$ i 15 minutter til 24 timer,
- G. legeringen avkjøles.

Trinn C er et for-stabiliseringstrinn, og dette har vist seg å gi et vesentlig bidrag til oppnåelsen av den ønskede effekt.

Normalt er opphetingshastigheten og nedkjølingshastigheten ved for-stabiliseringen i trinn C og stabiliseringsbehandlingen i trinn F $8-28^{\circ}\text{C}$ pr. time i praksis. Oppfinnelsen er imidlertid ikke begrenset i denne henseende, og høyere eller lavere opphetingshastigheter kan anvendes. Det skal videre bemerkes at utgangslegeringen fortrinnsvis anvendes i koldredusert form.

I stabiliseringstrinnet F vil man oftest arbeide mellom 135°C og 150°C .

Som angitt under trinn B kan en koldreduksjon på 5-95 % anvendes før for-stabiliseringstrinnet C. Denne koldreduksjon er imidlertid ikke nødvendig.

Det vises nå til tegningen. Hver av de tre kurver representerer materiale med samme mengde koldreduksjon etter høytemperaturbehandlingen. Kurvene viser forskjeller i spenningskorrosjonsmotstand som fås ved anvendelse av forskjellige kombinasjoner av koldvalsetrinn og varmebehandling ved relativt lav temperatur. Det som eksempel valgte punkt 1 på kurven angår et materiale som er koldvalset (ca. 55 %) umiddelbart etter kjøling fra den høye temperatur, behandlet ved 132°C i 4 timer og deretter koldvalset (55 %) og igjen behandlet ved 132°C i 4 timer. Denne kombinasjon av behandlingstrinn resulterte i et materiale med spenningskorrosjonsmotstand tilsvarende en levetid på ca. 19 timer (vedrørende målemetoden se eksempel IV). To reduksjoner på 55 % i tykkelse er ekvivalent med én reduksjon på 80 % i tykkelse.

Punkt 2 på tegningen angår apenningskorrosjonsmotstanden i et materiale som var redusert ialt 80 %. I dette tilfelle ble imidlertid materialet gitt en 80 %'s koldreduksjon straks etter høytemperaturbehandlingen og ble så behandlet ved 132°C i ialt 8 timer, dvs. to behandlinger a 4 timer, med en mellomliggende koldreduksjon på 0 %. Den resulterende spenningskorrosjonsmotstand (levetiden) var ca. 14 timer. Punkt 2 på tegningen angår et materiale som var behandlet i henhold til norsk patent nr. 125.054. De tre skalaer på tegningens høyre side angår de tre kurvene (en skala for hver kurve). Det vil ses av tegningen at fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse gir bedre resultater enn ifølge norsk patent nr. 125.054.

Videre vil det fremgå av tegningen at forbedringen med hensyn til spenningskorrosjonsmotstand, i det tilfelle hvor det anvendes et metall som er i koldredusert form før trinn C, øker med graden av avsluttende koldvalsing (trinn E) for en bestemt utglødning. Det vil også ses at en optimal økning av spenningskorrosjonsmotstanden oppnås i overensstemmelse med den foretrukne utførelsesform, hvor koldvalsingen sløyfes før for-stabiliseringsbehandlingen. I det viste tilfelle ble for-stabiliseringen og stabiliseringsbehandling begge utført ved en temperatur på ca. 132°C i 4 timer, og med opphetings- og avkjølingshastigheter på ca. 18°C pr. time for å simulere industriell praksis hvor det anvendes spoleutglødningsovner.

Naturligvis kan andre elementer være tilstede i aluminium-magnesium-legeringene som legeringstilsetninger eller forurensninger. Vanlige legeringstilsetninger kan omfatte, men er ikke begrenset til de følgende: bor i en mengde fra 0,001 til 0,350 %, krom i en mengde fra 0,05 til 0,3 %, indium i en mengde av fra 0,002 til 0,80 %, gallium i en mengde fra 0,01 til 0,50 %, kadmium i en mengde fra 0,03 til 0,50 %, torium i en mengde fra 0,005 til 0,350 %, mischmetall i en mengde fra 0,005 til 0,30 %, tellur i en mengde fra 0,005 til 0,30 %, litium i en mengde fra 0,01 til 0,80 %, germanium i en mengde fra 0,01 til 0,55 %, kobolt i en mengde fra 0,10 til 0,80 %, kobber i en mengde fra 0,10 til 0,60 %. Forurensningene kan omfatte, men er ikke begrenset til, følgende: jern opptil 0,50 %, silisium opptil 0,50 %, kobber opptil 0,25 %, mangan opptil 0,35 %, sink opptil 0,2 %, titan opptil 0,15 %, beryllium opptil 0,02 % og andre i en totalmengde av opptil 0,2 %.

Foreliggende oppfinnelse er av vesentlig kommersiell betydning i forbindelse med magnesiumrike legeringer. Som det fremgår av tegningen gir vanlig fremstilling av slike smidde legeringer utilfredsstillende spenningskorrosjonsmotstandsevne, mens det ved hjelp av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen oppnås en tilfredsstillende spenningskorrosjonsmotstand med en tilfredsstillende sikkerhetsmargin.

Oppfinnelsen vil lettere forstås ved hjelp av de følgende eksempler.

Eksempel I

En legering med den følgende sammensetning ble fremstilt fra en charge av handelsrent aluminium, for-legeringer av jern-aluminium, krom-aluminium, beryllium-aluminium, titan-aluminium og de andre legeringstilsetninger i elementær form. Legeringen ble støpt til barrer på 115 x 40 x 305 cm.

TABELL I

Legering:

<u>Mg</u>	<u>Cr</u>	<u>Fe</u>	<u>Si</u>	<u>Cu</u>	<u>Mn</u>	<u>Zn</u>	<u>Ti</u>	<u>Be</u>	<u>B</u>
7,47	0,19	0,26	0,10	0,06	0,01	0,01	0,002	0,005	0,007

Eksempel II

Etter støpingen ble den ovennevnte legering homogenisert ved 480 til 510°C i 16 timer, og påny opphetet til 370-400°C for varmvalsing til tykkelser på 5 mm, 7,6 mm og 15 mm. Etter varmvalsingen ble legeringen koldvalset 50 %, dvs. til 2,5 mm, 3,8 mm og 7,6 mm mellomliggende tykkelser før behandlingen i overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse (hvoretter den ferdige tykkelse i alle tilfeller var 1,5 mm), slik at man fikk legeringer med 40 %, 60 % og 80 % koldreduksjon etter behandlingen.

Eksempel III

Dette eksempel viser de resultater som man fikk i overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse og som er vist på tegningen.

Etter varmvalsingen til de mellomliggende tykkelser ble legeringene koldvalset til 1,5 mm under anvendelse av forskjellige grader av reduksjon før for-stabiliseringen og stabiliseringsbehandlingene. Det vil imidlertid ses at alle legeringene i 40 %, 60 % og 80 % koldreduksjon etter behandlingen.

60 % og 80 % koldredusert tilstand oppviste den største motstands-
evne mot spenningskorrosjon når legeringene ble koldvalset direkte
fra de mellomliggende tykkelser til den ferdige tykkelse på 1,5 mm
før stabiliseringsbehandlingen, dvs. når den ytterligere koldvalsing
før for-stabiliseringsbehandlingen ikke ble anvendt, i overensstem-
melse med den foretrukne utførelsesform av oppfinnelsen. Det vil
imidlertid ses at man fikk en vesentlig forbedring også med forut-
gående koldvalsing ved forskjellige reduksjoner i motsetning til den
vanlige koldvalsing og stabiliseringsbehandling, skjønt forbedringen
ikke var så stor som ved den ovennevnte foretrukne utførelsesform.

Eksempel IV

Spenningskorrosjonsforsøk med legeringene ifølge eksempel I
etter behandlingene i henhold til eksemplene II og III ble utført
på den følgende akselererte måte:

Prøvestykker på 1,5 mm x 50 mm x 6 ble utsatt for spenning
eller trykk ved 80 % av deres flytegrense i en 6 % oppløsning av
 $\text{NaCl} + 0,005 \text{ M NaHCO}_3$. En anodisk strøm av 65 mA/cm^2 ble anlagt
via en platinanettkatode. En svikttid på 13 timer ved de aksele-
rerte forsøk svarer til en svikttid for for-formede U-bøyde stykker
i sjøvann på over 3 år, en grense som normalt angir en spennings-
korrosjons-motstandsdyktig tilstand.

P A T E N T K R A V

Frengangsmåte til behandling av aluminiummagnesium-
legeringer inneholdende 5,0-10,0 % magnesium, særlig for å øke
spenningskorrosjonsmotstanden, hvor legeringen eksempelvis fore-
ligger i varmvalset tilstand med en tykkelse på ca. 0,5-1,5 cm,
og hvor legeringen opphetes til en temperatur omkring 400°C med
en opphetingshastighet ikke over 28°C pr. time og deretter kjøles
med en kjølehastighet av størrelsesorden 28°C pr. time,
k a r a k t e r i s e r t ved at fremgangsmåten omfatter følgende
arbeidstrinn:

- A. Legeringen opphetes til temperaturområdet $343-426^\circ\text{C}$ i
1-16 timer, hvorunder opphetingshastigheten ikke er større
enn 28°C pr. time fra 177°C ,

130950

- B. legeringen kjøles, hvorunder kjølehastigheten ikke er større enn 28°C pr. time til 177°C , eventuelt fulgt av en koldreduksjon på 5,0-95,0 %,
- C. legeringen opphetes til temperaturområdet $107-190^{\circ}\text{C}$ i 15 minutter til 24 timer,
- D. legeringen kjøles til omgivelsenes temperatur,
- E. legeringen koldreduseres med en reduksjon på 5,0-95,0 %,
- F. legeringen opphetes til temperaturområdet $107-190^{\circ}\text{C}$ i 15 minutter til 24 timer,
- G. legeringen avkjøles.

(56) Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 122618 (40d-1/04), 123506 (40b-21/00),
125054 (40d-1/04)

130950

Virkningen av dobbelt stabiliseringsbehandling av typen kaldvalsing + 4 timers varmebehandling ved 132°C + kaldvalsing + 4 timers behandling ved 132°C på spenningskorrosjonsmotstanden til legering Al-7% Mg-0,2% Cr-0,008% B. Oppvarmings- og kjølehastighet ved varmebehandlingene: 18,3°C/time.

- (▲) reduksjon i alt 80%
- (■) reduksjon i alt 60%
- (●) reduksjon i alt 40%

