

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningssskrift nr. 117382

Int. Cl. B 22 d 21/04 Kl. 31b²-21/04

Patentsøknad nr. 168.555 Inngitt 12.VI 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 4.VIII 1969

Prioritet begjært fra: 13.VI-66 USA,
nr. 556.877

The Dow Chemical Company, (a Corporation of Delaware),
929 East Main Street, Midland, Mich., USA.

Oppfinnere: Charles Frank Schrieber, 219 Narcissus Street,
Lake Jackson, Brazoria, Texas og
John Joseph Newport III, 18 Bayou Road, Lake
Jackson, Brazoria, Texas, USA.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte for fremstilling av støpestykker av
aluminiumlegeringer.

Foreliggende oppfinnelse vedrører fremstilling av aluminiumlegeringer og vedrører i særdeleshet en forbedret fremgangsmåte for fremstilling av støpestykker av aluminiumlegeringer som oppviser en høy elektrokjemisk virkningsgrad og et oksydasjonspotensial i et område særlig egnet til bruk som offeranoder med jernkonstruksjoner som anvendes i saltvann.

Aluminium som er levert med mindre mengder kvikksølv, f.eks. fra 0,001 til 0,2 vektprosent og i alminnelighet fra 0,005 til 0,08 vektprosent såvel som opptil 35 vektprosent sink og/eller fra mindre enn 1 vektprosent opptil 20 vektprosent av én eller flere visse andre legeringskomponenter som f.eks. magnesium, kalsium, mangan, kobber, sølv, kadmium, tinn, gull, antimon, beryllium, silisium, barium, strontium, gallium, vismut, indium og bly har på en uventet måte vist seg å være virkningsfullt som

galvanisk offeranode ved katodisk beskyttelse av installasjoner og gjenstander på jernbasis som arbeider i eller i kontakt med sjøvann og andre saltholdige vann eller brakkvann.

Når de støpes eller på annen måte anvendes for fremstilling av anoder og brukes som galvaniske offeranoder som angitt ovenfor, oppviser disse kvikksølv-inneholdende legeringer et arbeidsoksydasjonspotensial fra 0,9 til 1,2 volt (som målt i lukket krets ved enten 2,7 eller 11,1 ampère/m² i en syntetisk sjøvannselektrolytt med en standard mettet KCl/kalomel-celle som sammenligning). I tillegg til dette oppviser anoder som er fremstilt fra de fleste av disse komposisjonene et tilfredsstillende, relativt jevnt korrosjonsmønster under hele anodens levetid og en høy virkningsgrad (virkelig avgitt elektrisk effekt i ampère-timer pr. kg forbrukt metall sammenlignet med den teoretiske effekt) i området fra 70 % til 98 % eller høyere.

Anoder som er fremstilt av disse kvikksølvinnholdende aluminiumlegeringer fremstilles i alminnelighet ved legering og støpning under bruk av vanlige fremgangsmåter for behandling av aluminium-metall. I støperi-teknikken er det i alminnelighet velkjent at når aluminiumlegeringer støpes under anvendelse av smeltetemperaturer innenfor området 660°C og 732°C oppnåes gode resultater med hensyn til flytbarhet av smelten og støpbarhet. Fagfolk på aluminium-støpningens område anvender ikke i alminnelighet høyere støpetemperaturer da det er alminnelig kjent at man ikke vinner noe ved å støpe ved høyere temperaturer.

Med anoder av aluminiumlegeringer som inneholder kvikksølv og som er støpt ved slike vanlige fremgangsmåter og som lagres før bruk, er det vanlig at det oppstår uønsket overflateoksydasjon, i alminnelighet i form av store oksydiske utfellinger ("blooms"). Denne overflateoksydasjon og forurensning gjør anoden mindre tiltrekkende for potensielle kunder såvel som at den i virkeligheten nedsetter virkningsgraden for produktet ved bruk. Tidligere er store anstrengelser blitt gjort for å unngå eller for å nedsette dette problemet, først og fremst ved å tilsette tilsetningsstoffer til legeringssystemet.

Det har nå på en uventet måte vist seg i henhold til foreliggende oppfinnelse at denne uønskede overflateoksydasjon kan nedsettes i vesentlig grad og til og med elimineres på slike kvikksølv-inneholdende legeringsanoder under lagring.

Ved utførelsen av den foreliggende oppfinnelse smeltes en kvikksølv-inneholdende aluminiumlegering som oppviser et

elektrokjemisk potensial fra 0,9 til 1,2 volt og en høy virkningsgrad når den anvendes som offeranode i forbindelse med en jernholdig konstruksjon i saltvann, og smeltingen finner sted ved en temperatur fra 760°C til 982°C , fortrinnsvis ved en temperatur fra 816°C til 982°C og støpningen finner sted ved denne smeltetemperaturen. Støpte anoder som er fremstilt ved denne behandling oppviser en merkbart nedsatt overflateoksydasjon under lagring sammenlignet med de anoder som støpes ved vanlige temperaturer for smelting og støpning av aluminium. Ved utførelsen av den foreliggende oppfinnelse er dessuten smeltetemperaturen og støpetemperaturen forutbestemt av kvikksølvinnholdet i legeringen. Høyere smeltetemperaturer innenfor det angitte område anvendes for legeringer med høyere kvikksølvinnhold. F.eks. for de anoder som i alminnelighet anvendes som offeranoder og som har et kvikksølvinnhold på fra 0,02 til 0,08 vektprosent viste det seg at med de legeringer som hadde en kvikksølv-konstruksjon fra 0,02 til 0,025 % kunne praktisk talt ingen overflateoksydasjon iakttas under lagring når disse legeringene ble smeltet og støpt ved en temperatur fra 760°C til 816°C . De legeringer som hadde et kvikksølvinnhold som nærmet seg 0,08 % viste en viss nedsettelse av motstandsdyktigheten mot oksydasjon når de ble støpt ved temperaturer innenfor dette temperaturområde sammenlignet med de legeringer som ble støpt ved bruk av vanlige temperaturer for aluminiumstøping (dvs. opp til 732°C), men de viste i alt vesentlig ingen overflateoksydasjon under lagring når de var smeltet og støpt ved 982°C . Temperaturer høyere enn 982°C kan anvendes, men derved oppnåes i alt vesentlig ingen ytterligere fordel med hensyn til nedsettelse av overflateoksydasjonen. For temperaturer som er høyere enn 982°C foretrekkes det at det opprettholdes en inert atmosfære over smelten for å motvirke dannelse av et oksydskum på smeltens overflate under smeltingen og støpingen.

Støpeformene kan eventuelt forvarmes til en temperatur fra flere hundre grader Celsius opptil 538°C eller høyere før støping av smelten med høy temperatur i denne støpeformen. I støperier har det vist seg at den første støpingen oppheter støpeformen tilstrekkelig slik at støpeformen fremdeles holder en forhøyet temperatur på flere hundre grader Celsius eller mere når senere støpinger finner sted i denne støpeformen.

Den støpte anoden fjernes fra støpeformen etter at den har størknet slik som ved vanlige fremgangsmåter for støping og behandling. Etter at støpestykket er fjernet fra støpeformen kan

støpestykket lagres, tilpasses til bruk som anode eller anvendes på annen måte. Da støpeformer av jern i alminnelighet brukes for støping av aluminium er det ønskelig at disse formene kan overtrekkes med en tynn film av et kokille-smøremiddel (en tynn grafittsuspensjon i vann) eller kan belegges eller overtrekkes med acetylen-sot fra en acetylenflamme før aluminiumsmelten støpes i formen. Skjønt dette belegget er meget tynt, motvirker det at forurensninger av jern fra veggen av støpeformen absorberes i støpestykket når dette størkner.

Fremstillingen av selve legeringen finner sted på vanlig måte. Da kvikksølv har lav oppløselighet i aluminium og på grunn av sin fysiske tilstand, er det vanskeligere å legere kvikksølv med andre høytsmeltende metaller. Kvikksølv kan på en hensiktsmessig måte forhåndslegeres med andre av de øvrige legeringsbestanddeler, f.eks. sink, og forhåndslegeringen senkes ned i det smeltede aluminium ved en temperatur som er litt høyere enn smeltepunktet for aluminium. Forhåndslegeringen dispergeres deretter i smelten og smelten opphetes og støpes i henhold til foreliggende oppfinnelse.

Smeltingen av legeringen kan finne sted i induksjonsovn, gasshetede smelteovner og lignende innretninger for opphetning. I alminnelighet anvendes en eller annen form for omrøring eller agitering for å sikre at legeringsbestanddelene i alt vesentlig blandes homogent i hele smelten. Ved induksjonsovner er det ikke nødvendig med noen ytre agitering, mens med gassfyrte smelteovner omrøres i alminnelighet for å blande legeringsbestanddelene i smelten.

De følgende eksempler tjener til å klargjøre foreliggende oppfinnelse.

Eksempel I

Smelter av aluminiumlegeringer med sink og kvikksølv som legeringskomponenter ble fremstilt i en induksjonsovn. Ved dette forsøket ble det fremstilt en rekke legeringer hvor kvikksølvet først ble forhåndslegert med sink i forut bestemte mengder, og forhåndslegeringen tilsattes deretter til smeltet aluminium. Vekten av den totale smelten varierte fra 4,5 til 7,2 kg. Aluminiummetallet som ble anvendt som basismetall var et i handelen tilgjengelig aluminium med en renhet på 99,85 %, de viktigste forurensninger var jern og silisium. Smeltene ble opphetet enten til 760°C eller til 982°C og deretter ble hver smelte støpt i en støpeform som holdt en temperatur på 288°C. De støpte ingots ble

etter støtkning og avkjøling fjernet fra støpeformen og anbragt i en omgivelse hvor det hersket en relativ fuktighet på 100 % ved romtemperatur (dvs. 27°C) i 2 timer. Etter denne tid ble ingottene undersøkt for å fastslå graden av overflateoksydasjon. Før ingottene ble anbragt i forsøksrommet med høy fuktighet, ble det tatt prøver av dem og en kjemisk elementanalyse ble foretatt for å fastslå sammensetningen av legeringen. Resultatene av disse undersøkelser er vist i tabell I.

TABELL I

Forsøk nr.	Sammensetning % Hg % Zn		Temperatur av smelte. °C	Overflate- oksydasjon
1	0,049	0,4	760	ja
2	0,052	0,4	760	ja
3	0,055	0,4	760	ja
4	0,052	0,5	982	nei
5	0,059	0,6	982	nei
6	0,060	0,7	982	nei

Eksempel II

Ved å bruke et aluminium med en renhet på 99,9 % som basismetall og ved å følge fremgangsmåten som angitt i eksempel I ble en rekke kvikksølv-sink-aluminiumlegeringer smeltet og støpt ved en forutbestemt smeltetemperatur. Ved dette forsøket ble mengden av overflateoksydasjon bestemt kvantitativt. Resultatene av dette forsøket er vist i tabell II. For sammenligningsformål er det også i tabell II tatt med noen sammenligningsprøver hvor smeltetemperaturen var lavere enn den som anvendes i henhold til foreliggende oppfinnelse.

TABELL II

Forsøk nr.	Sammensetning % Hg % Zn		Temperatur av smelte. °C	% Overflate- oksydasjon
Sammen- ligning	0,046	0,57	750	16
" - "	0,045	0,62	750	19
1	0,040	0,53	920	1
2	0,046	0,60	920	1
3	0,039	0,54	980	0

Eksempel III

Det ble smeltet og støpt ved bruk av vanlig støperiutstyr en serie på 249 anoder av de størrelser som vanligvis benyttes ved praktiske anvendelser med vekter varierende fra 4,5 til 34,3 kg. I disse anodene var aluminium-basis-metallet av en renhet

på 99,85 % til 99,9 %. Kvikksølv og sink ble forhåndslegert for tilsetning til det smeltede aluminium og legert med smeltet aluminium som angitt i eksempel 1. Analyser av de støpte anodene ga et kvikksølvinnhold fra 0,048-0,05 % og et sinkinnhold fra 0,5-0,75 %. Disse ingots ble smeltet og støpt ved kontrollerte temperaturer i området fra 704°C til 982°C. Etter støpning ble disse ingots lagret i 7 dager ved de innendørs betingelsene som hersker i støperiet. Etter denne tid ble disse ingots undersøkt med hensyn til overflateoksydasjon. Resultatene av dette forsøket viste at de ingots som var smeltet og støpt under de vanlige betingelser for støpning av aluminium, dvs. 704°C til 732°C var oksydert i alvorlig utstrekning, dvs. et stort antall "blooms" med stor utstrekning. Ingoter som var smeltet og støpt ved temperaturer fra 732°C til 760°C var fremdeles sterkt oksydert, men noe mindre enn de som var smeltet og støpt ved vanlige støperimetoder. En tydelig nedsettelse av overflateoksydasjonen kunne påvises i alle ingots som var smeltet og støpt ved en temperatur innenfor området 760°C til 816°C og ingots som var smeltet og støpt ved temperaturer høyere enn 816°C oppviste praktisk talt ingen oksydasjon. Noen av de ingots som var blitt støpt ved 982°C ble underkastet prøver ved 100 % relativ fuktighet i 48 timer. Etter denne tid kunne ingen overflateoksydasjon iakttas på disse anodene.

Eksempel IV

Det ble støpt en rekke anoder slik som i eksempel 3, disse anodene hadde kvikksølvinnhold på fra 0,02 til 0,025 vektprosent og sinkinnhold på fra 0,2 til 0,37 vektprosent. Disse smeltene ble opphetet over et temperaturområde fra 760°C til 816°C og støpt til ingots eller støpeblokker ved denne temperaturen. Etter lagring i 1 år ved vanlig temperatur utendørs (Texas Gulf-kyst, dvs. ~ 100 % relativ fuktighet), kunne man praktisk talt ikke iaktta noen overflateoksydasjon på disse støpestykkene.

Eksempel V

Det ble fremstilt en rekke støpestykker på 112,5 kg av en aluminium-kvikksølv-sinklegering hvor det var brukt aluminium med en renhet på 99,90 %. En forhåndslegering av kvikksølv og sink ble tilsatt til smelten og hver smelte ble opphetet til en temperatur innenfor temperaturområdet fra 760°C til 871°C. Kvikksølvinnholdet og sinkinnholdet i støpestykkene som bestemt ved kjemisk analyse av prøver som ble tatt av 100 av disse støpestykkene var 0,045 % kvikksølv og 0,45 % sink, disse verdiene varierte meget lite fra støpeestykke til støpeestykke. Alle de 100 støpe-

117382

stykkene ble lagret i 2 uker i friluft ved Texas Gulf-kysten (dvs. en fuktighet på omtrent 100 %). Undersøkelse av disse støpestykkene etter denne tid viste at ingen av dem oppviste noen synlig overflateoksydasjon.

Ved en fremgangsmåte i likhet med den som er beskrevet i de foregående eksempler, kan en kvikksølvvinneholdende aluminiumlegering som eventuelt også er legeret med andre legeringsbestanddeler som angitt ovenfor, smeltes og støpes ved en temperatur innenfor temperaturområdet fra 760°C til 982°C, slik at det tilveiebringes støpte gjenstander som er egnet til bruk som galvaniske anoder i forbindelse med konstruksjoner på jernbasis i saltholdig vann, hvor disse anodene oppviser i alt vesentlig ingen overflateoksydasjon ved lagring.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av støpestykker av aluminiumlegering, k a r a k t e r i s e r t ved at en kvikksølvvinneholdende aluminiumlegering som har et oksydasjonspotensial fra 0,9 til 1,2 volt smeltes ved en temperatur fra 760°C til 982°C, og den resulterende smeltede legering holdes på en temperatur som er innenfor dette temperaturområdet mens legeringen helles i en støpeform.
2. Fremgangsmåte i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at aluminiumlegeringen holdes ved en temperatur fra 816°C til 982°C under smelting og støping.
3. Fremgangsmåte i henhold til krav 1 - 2, k a r a k t e r i s e r t ved at når den smeltede legering helles i støpeformen er støpeformen opphetet til en temperatur fra 260°C til 538°C.

Anførte publikasjoner: -