

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 257 167
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 86420225.4

(51) Int. Cl.⁴: C22C 21/10, F17C 1/14

(22) Date de dépôt: 09.09.86

(30) Priorité: 24.07.86 FR 8610930

(43) Date de publication de la demande:
02.03.88 Bulletin 88/09(64) Etats contractants désignés:
AT BE DE GB IT LU NL(71) Demandeur: SOCIETE METALLURGIQUE DE
GERZAT
23 bis, rue Balzac
F-75008 Paris(FR)(72) Inventeur: Meyer, Philippe
9 avenue Dugueyt-Jouvin
F-38500 Voiron(FR)(74) Mandataire: Vanlaer, Marcel et al
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 3(FR)

(54) Alliage à base d'A1 pour corps creux sous pression.

(57) L'invention concerne un alliage d'Al pour corps creux sous pression contenant du Zn, du Cu et du Mg comme éléments d'alliage principaux et destiné, en particulier, à la fabrication de bouteilles métalliques pour gaz sous pression.

La composition de cet alliage est la suivante (en poids %):

$$6,25 \leq \text{Zn} \leq 8$$

$$1,2 \leq \text{Mg} \leq 2,2$$

$$1,7 \leq \text{Cu} \leq 2,8$$

$$0,15 \leq \text{Cr} \leq 0,28$$

$$\text{Fe} \leq 0,20$$

$$\text{Fe} + \text{Si} \leq 0,40$$

$$\text{Mn} \leq 0,20$$

$$\text{Zr} \leq 0,05$$

$$\text{Ti} \leq 0,05$$

$$\text{Autres chacun} \leq 0,05$$

$$\text{Autres total} \leq 0,15$$

$$\text{reste Al}$$

Cet alliage, à l'état T73, remplit les exigences techniques très sévères de résistance et de ductilité, imposées pour ce genre d'application.

EP 0 257 167 A1

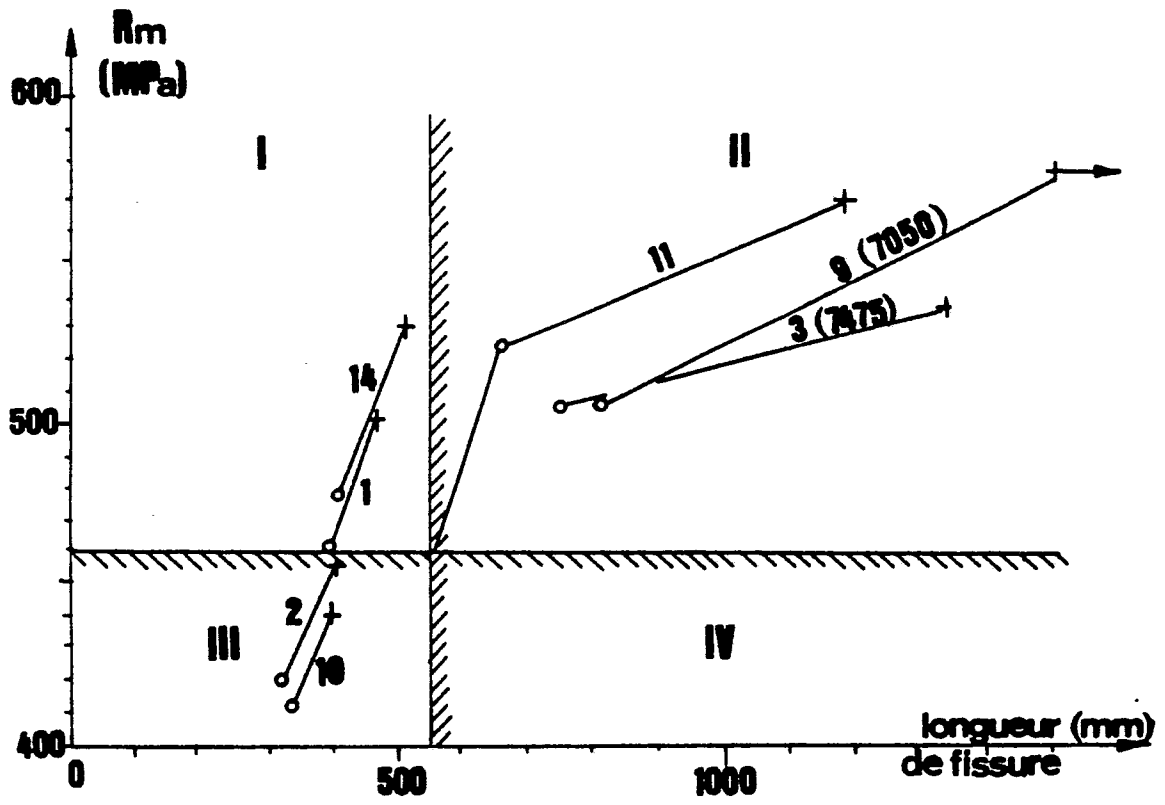


FIG.2

ALLIAGE A BASE D'AL POUR CORPS CREUX SOUS PRESSION

L'invention se rapporte à un alliage d'Al pour corps creux sous pression contenant du Zn, Cu, Mg comme éléments d'alliage principaux (série 7000 selon les désignations de l'Aluminium Association) et destiné, en particulier, à la fabrication des bouteilles métalliques pour gaz sous pression.

- Jusqu'ici aucun des alliages d'Al connus, à haute résistance, n'a pu satisfaire de manière sure et reproductible les exigences techniques sévères correspondant à cette dernière application et qui sont les suivantes :

-Caractéristiques mécaniques : $R_p 0,2 \geq 370 \text{ MPa}$

(sens long) $R_m \geq 460 \text{ MPa}$

$A \% \geq 12 \%$

- Tenue à la corrosion sous tension, sous 75 % de $R_{0,2}$ garanti, soit 280 MPa, durée supérieure à 30 jours en immersion - émergence alternée 10 min/50 min dans une solution aqueuse à 3,5 % NaCl à température ambiante sur éprouvette en C dans les conditions de la norme ASTM G-38-73 (réapprouvée en 1984)

-Déchirure ductile du corps creux de forme cylindrique à la suite d'une épreuve d'éclatement hydraulique à l'eau ; la déchirure doit être :

- longitudinale dans sa plus grande partie (parallèle aux génératrices)

-ne pas être ramifiée

-ne pas s'étendre de plus de 90° de part et d'autre de la partie principale de la déchirure

-ne pas s'étendre dans une partie du corps dont l'épaisseur dépasse 1,5 fois l'épaisseur maximale mesurée au milieu du corps.

- On a tenté de résoudre ce problème par utilisation d'un alliage type 7475 (selon la nomenclature de l'Aluminium Association) mais cet alliage s'est révélé non fiable lors d'essais industriels étendus (voir FR-A-2 510 231), et ce, malgré son niveau de ténacité très élevée, sa bonne résistance mécanique et sa remarquable tenue à la corrosion sous tension à l'état T73.

Ce problème difficile est résolu selon l'invention par l'utilisation d'un alliage de composition suivante (en

- poids %) :

$6,25 \leq \text{Zn} \leq 8,0$

$1,2 \leq \text{Mg} \leq 2,2$

$1,7 \leq \text{Cu} \leq 2,8$

$0,15 \leq \text{Cr} \leq 0,28$

- $\text{Fe} \leq 0,20$

$\text{Fe} + \text{Si} \leq 0,40$

$\text{Mn} \leq 0,20$

$\text{Zr} \leq 0,05$

$\text{Ti} \leq 0,05$

- Autres chacun $\leq 0,05$

Autres total $\leq 0,15$

reste Al

Les teneurs sont tenues, de préférence, dans le domaine suivant, individuellement ou en combinaison

$\text{Zn} \geq 6,75$ $\text{Mg} \leq 1,95$

- $\text{Fe} \leq 0,12$ $\text{Fe} + \text{Si} \leq 0,25$ $\text{Mn} \leq 0,10$

Les alliages selon l'invention sont coulables par les procédés classiques tel que la coulée semi-continue et les caractéristiques exigées sur les bouteilles sont respectées.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples suivants, illustrés par les fig. 1 et 2.

La fig. 1 représente le compromis limite élastique - ténacité (K_{IC} sens travers court) d'alliages d'Al à haute résistance connus et résistant à la corrosion sous tension.

La fig. 2 représente les résultats des caractéristiques charge de rupture (R_m) - longueur de fissure lors des essais d'éclatement sur bouteilles pour divers alliages.

- Exemple n° 1 (hors l'invention - fig. 1)

Des alliages 7475 dont les compositions chimiques sont reportées au tableau I ont été élaborés et transformés en bouteilles de 6 litres suivant la gamme de fabrication rapportée ci-après :

Coulée de billettes $\varnothing 164,5 \text{ mm}$ en semi-continu

Sciage des lopins

- Réchauffage des lopins
- Filage inverse d'étuis
- Etirages à chaud et à froid
- Usinage du fond
- 5 Mise à longueur
- Ogivage à chaud
- Perçage du goulot et usinage
- Décapage
- Mise en solution
- 10 Trempe à l'eau froide
- Revenu type T73

Les résultats d'essais de traction sens long (moyenne de 6 éprouvettes x 2 bouteilles), de corrosion sous tension (1 bouteille) et d'éclatement hydraulique (3 bouteilles) sont reportés au tableau II.

- On peut constater le comportement instable de cet alliage en particulier en ce qui concerne l'aspect de la déchirure.
- 15 Cette composition ne convient donc pas à une production industrielle fiable, malgré son bon compromis ténacité -résistance mécanique.

20 Exemple 2

On a coulé en billettes, 7 alliages dont les compositions sont reportées au tableau III ; celles ci ont été transformées en bouteilles de 6 litres (hauteur totale : 565 mm ; \varnothing extérieur : 152 mm ; \varnothing intérieur : 127 mm) selon la gamme de fabrication analogue à celle de l'exemple 1, sauf en ce qui concerne le revenu.

- 25 Deux des alliages (repérés 1 et 14) sont conformes à l'invention, les autres sont hors l'invention.

Trois revenus ont été pratiqués :

R₁ -6 h 105° C + 5 h 30 177° C (survenu peu poussé)

R₂ -6 h 105° C + 9 h 177 ° C (fortement survenu)

R₃ -6 h 105° C + 24h 177° C (très fortement survenu, dans un cas)

- 30 Les résultats d'essais de caractéristiques mécaniques (sens long) et des essais d'éclatement sont reportés au tableau IV. On peut constater que seules les compositions selon l'invention permettent de satisfaire toutes les exigences techniques.

Les coulées repères 1 et 14 ont également une bonne tenue à la corrosion sous tension (non rupture en 30 jours dans les conditions indiquées).

- 35 Les longueurs moyennes des fissures développées sur les 3 bouteilles d'essais par cas sont reportées au tableau V.

La figure 2 fait apparaître que seuls les alliages selon l'invention permettent de respecter l'ensemble des critères imposés.

- 40 La zone I correspond à un comportement acceptable à l'éclatement avec des caractéristiques mécaniques suffisantes.

La zone II correspond à des caractéristiques mécaniques suffisantes mais à un mauvais comportement à l'éclatement.

La zone III correspond à des caractéristiques mécaniques insuffisantes et à un bon comportement à l'éclatement.

- 45 et la zone IV correspond à des caractéristiques mécaniques insuffisantes et à un mauvais comportement à l'éclatement.

50

55

Tableau I composition du 7475 (% en poids)

5

10		:	Fe	:	Si	:	Cu	:	Mg	:	Zn	:	Cr	:	Remarques)
	A	:	0,10	:	0,06	:	1,45	:	2,20	:	5,60	:	0,20	:)
	B	:	0,11	:	0,06	:	1,43	:	2,16	:	5,40	:	0,22	:	répétitions)
15	C	:	0,11	:	0,05	:	1,44	:	2,20	:	5,40	:	0,21	:)
	D	:	0,10	:	0,06	:	1,44	:	2,20	:	5,56	:	0,20	:)
	E	:	0,05	:	0,03	:	1,32	:	2,36	:	5,70	:	0,21	:	base plus pure)

20

25

Tableau II - Résultats d'essais du 7475 T73

30

	Repère	:	Ro,2	:	Rm	:	A%	:	Aspect	:	pression	:	CST *)
		:		:		:		:	Eclatement	:	d'éclatement	:	280 MPa)
		:		:		:		:		:	(Mpa)	:)
35	A	:	392	:	462	:	14,1	:	bon	:	87	:)
		:		:		:		:	bon	:	86	:	NR à 30j)
		:		:		:		:	bon	:	87	:)
40	B	:	386	:	460	:	14,3	:	mauvais	:	87,2	:)
		:		:		:		:	mauvais	:	87,2	:	NR à 30j)
		:		:		:		:	mauvais	:	86	:)
	C	:	395	:	464	:	15,0	:	mauvais	:	87,6	:)
		:		:		:		:	bon	:	88	:	NR à 30j)
		:		:		:		:	mauvais	:	88	:)
45	D	:	396	:	464	:	14,1	:	bon	:	88	:)
		:		:		:		:	mauvais	:	88	:	NR à 30j)
		:		:		:		:	bon	:	88	:)
	E	:	411	:	480	:	15,2	:	bon	:	89,2	:)
		:		:		:		:	bon	:	90	:	NR à 30j)
50		:		:		:		:	mauvais	:	89	:)
		:		:		:		:		:		:)

* CST = corrosion sous tension

55

NR = non rupture

Tableau III - Compositions: chimiques (% en poids)

Repère	:													
*	:	Cu	:	Mg	:	Zn	:	Fe	:	Si	:	Cr	:	Ti
1 (a)	:	1,70	:	1,75	:	7,00	:	0,04	:	0,04	:	0,20	:	< 0,02
14 (a)	:	2,40	:	1,85	:	7,00	:	0,04	:	0,03	:	0,20	:	0,02
2 (b)	:	1,20	:	1,35	:	6,00	:	0,03	:	0,04	:	0,20	:	0,02
3 (7475) (b)	:	1,30	:	2,50	:	6,00	:	0,04	:	0,03	:	0,21	:	0,02
9 (7050) (b) (au Cr)	:	2,25	:	2,35	:	6,10	:	0,05	:	0,03	:	0,19	:	0,02
10 (b)	:	2,20	:	1,10	:	8,00	:	0,03	:	0,03	:	0,20	:	< 0,02
11 (b)	:	2,20	:	2,40	:	8,00	:	0,05	:	0,04	:	0,10	:	0,02

* (a) selon l'invention

(b) hors l'invention

Tableau IVCARACTERISATION DES BOUTEILLES

Repères	6h 105° + 5h30 177°	6h 105° + 9h 177°	6h 105° + 24h 177°
	Rm : RO,2 : A% : E*	Rm : RO,2 : A% : E*	Rm : RO,2 : A% : E*
	(MPa) : (MPa) : : :	(MPa) : (MPa) : : *	(MPa) : (MPa) : : :
1(a)	504 : 466 : 14,8 : B	460 : 395 : 16,7 : B	- : : : :
14(a)	530 : 480 : 14,3 : B	479 : 403 : 15,4 : B	- : : : :
2(b)	458 : 415 : 15,6 : B	420 : 353 : 16,0 : B	- : : : :
3(b)	538 : 500 : 13,6 : M	508 : 458 : 14,5 : M	- : : : :
9(b)	581 : 544 : 13,6 : M	532 : 478 : 14,7 : M	- : : : :
10(b)	442 : 406 : 15,5 : B	411 : 342 : 16,1 : B	- : : : :
11(b)	570 : 525 : 13,5 : M	525 : 462 : 14,7 : M	462 : 400 : 15**)

* Eclatements (3 bouteilles) : B Bon ; M mauvais.

** dans ce cas : deux bonnes déchirures et une mauvaise

a) selon l'invention

b) hors l'invention

Tableau V

5

Longueurs moyennes de fissures

(en mm)

10		:	Coulées	:	Revenu R1	:	Revenu R2	:	Revenu R3)
		:	repère	:		:		:)
		:		:		:		:)
15	Selon	:	1	:	470	:	400	:	-)
	l'invention	:		:		:		:)
		:	14	:	510	:	421	:	-)
		:		:		:		:)
20		:		:		:		:)
		:	2	:	418	:	335	:	-)
		:		:		:		:)
25		:	3	:	1330	:	876	:	-)
		:		:		:		:)
	Hors	:		:		:		:)
	l'invention	:	9	:	≥ 1500	:	778	:	-)
		:		:		:		:)
30		:	10	:	390	:	342	:	-)
		:		:		:		:)
35		:	11	:	1182	:	667	:	562)
		:		:		:		:)

40 **Revendications**

1. Alliage d'Al pour corps creux sous pression, coulable par coulée semi-continue, caractérisé en ce qu'il contient (en poids %) :

6,25 ≤ Zn ≤ 8,0

1,2 ≤ Mg ≤ 2,2

45

1,7 ≤ Cu ≤ 2,8

0,15 ≤ Cr ≤ 0,28

Fe ≤ 0,20

Si + Fe ≤ 0,40

Mn ≤ 0,20

50

Zr ≤ 0,05

Ti ≤ 0,05

Autres chacun ≤ 0,05

Autres total ≤ 0,15

reste Al

55

2. Alliage d'Al selon la revendication 1, caractérisé en ce que Mg ≤ 1,95

3. Alliage d'Al selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que

Zn ≥ 6,75

4. Alliage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que
 $\text{Fe} \leq 0,12 \%$ et $\text{Fe} + \text{Si} \leq 0,25 \%$

5. Alliage selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que
 $\text{Mn} \leq 0,10 \%$

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

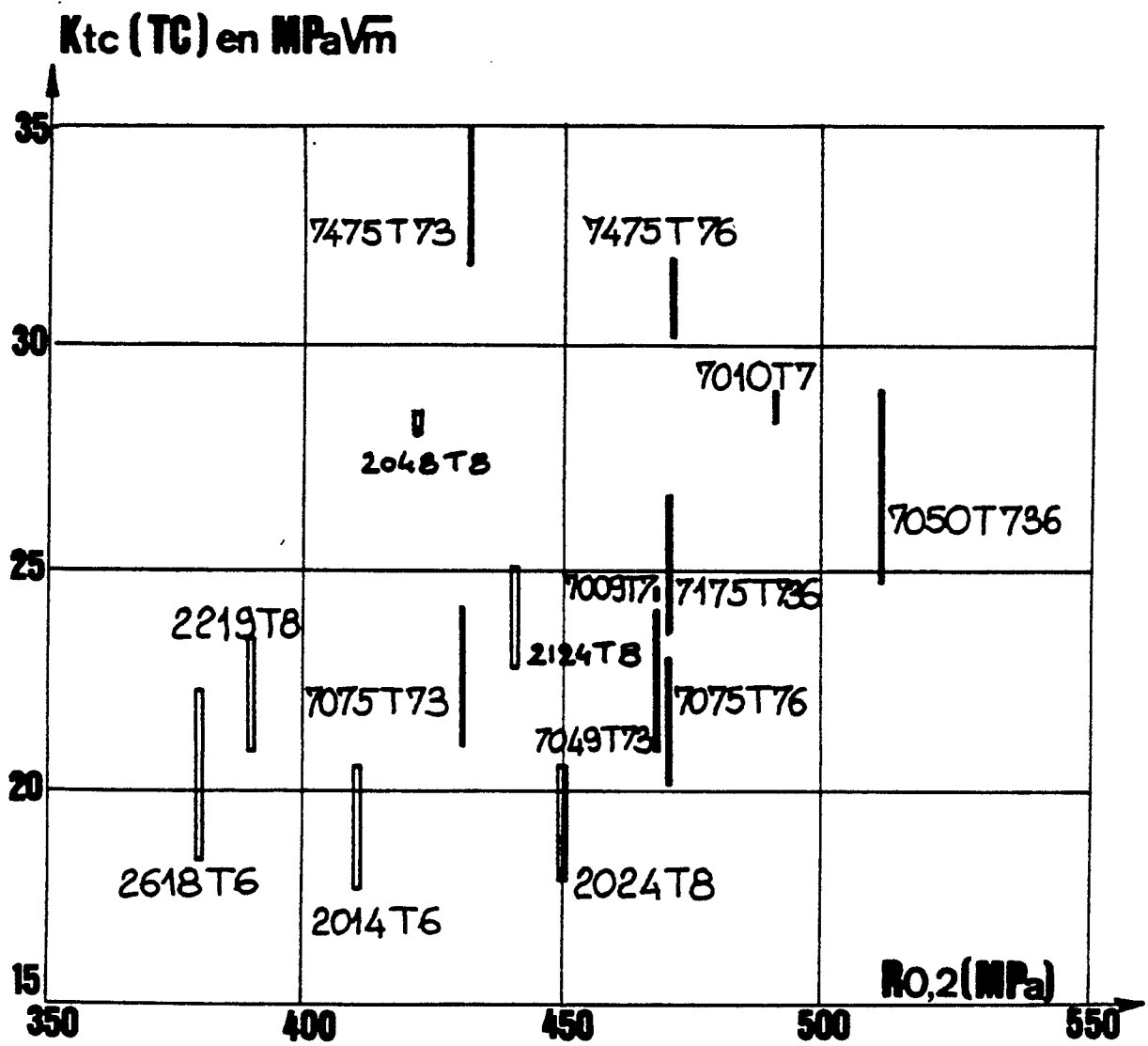


FIG.1

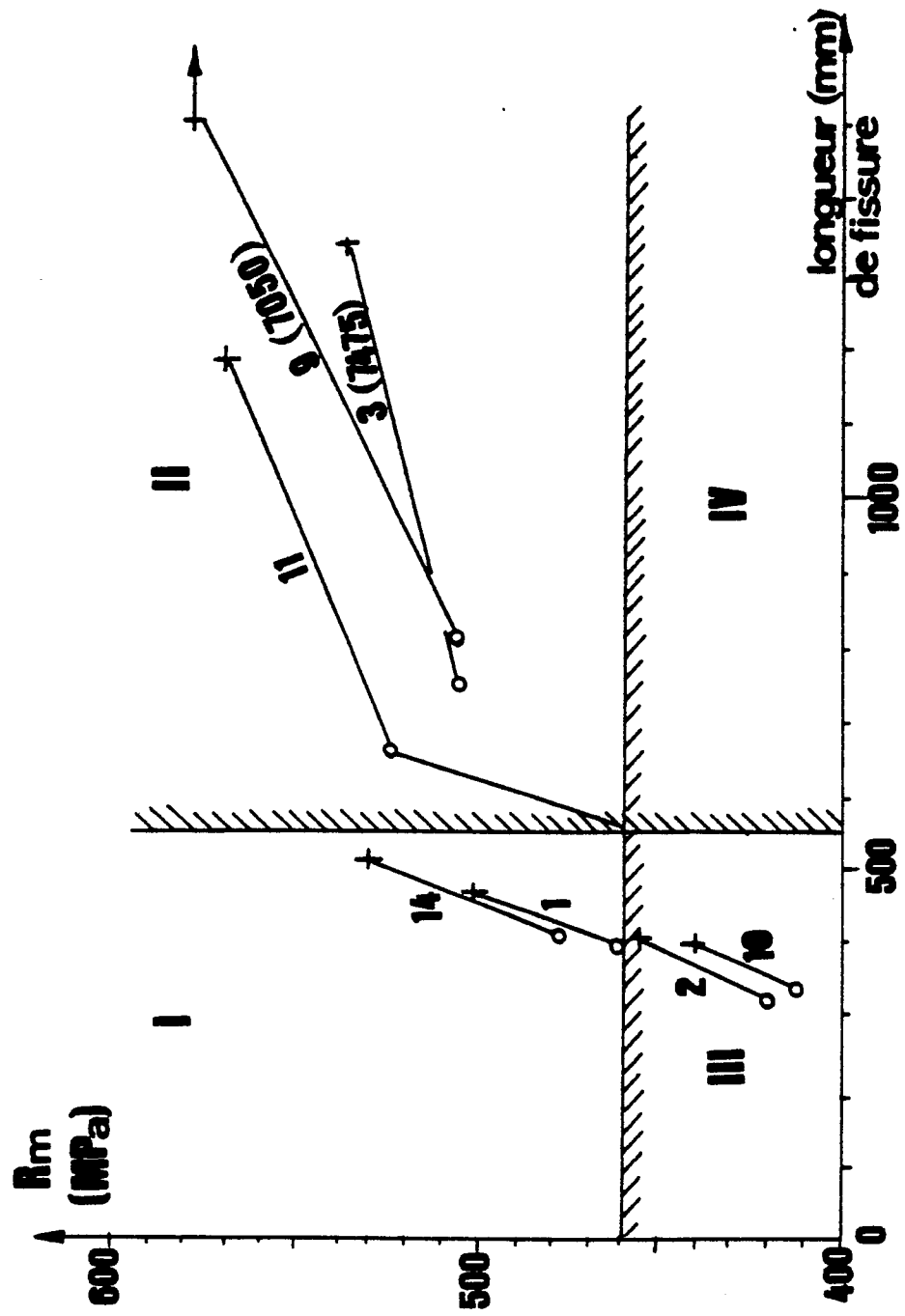


FIG.2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 86 42 0225

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	CH-A- 229 887 (COMPAGNIE DE PRODUITS CHIMIQUES ET ELECTROMETALLURGIQUES ALAIS, FROGES ET CAMARGUE) * Revendication 1, sous-revendication; exemple 2; page 2, lignes 10-15 * & FR-A-860 724 ---	1	C 22 C 21/10 F 17 C 1/14
X	FR-A- 867 770 (VANGREVENYNGE ET SOCIETE BIDAULT, ELION & CIE) * Résumé points 1,5 * ---	1	
X	FR-A- 855 809 (SUMITOMO KINZOKU KOGYO K.K.) * Résumé, point 1 * ---	1	
A	US-A-3 791 876 (KROGER) * Revendication 1 * ---	1	
X	EP-A-0 081 441 (SOCIETE METALLURGIQUE DE GERZAT) * Revendications 1-3 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 22 C 21 F 17 C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11-11-1987	Examineur LIPPENS M.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	