



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 384 862
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 90420088.8

(51) Int. Cl.⁵: C22B 15/00, C22C 9/02,
H01B 1/02

(22) Date de dépôt: 20.02.90

(30) Priorité: 22.02.89 FR 8902850

(71) Demandeur: TREFIMETAUX
11 bis, rue de l'Hôtel de Ville
F-92400 Courbevoie(FR)

(43) Date de publication de la demande:
29.08.90 Bulletin 90/35

(72) Inventeur: Borhan Tavakoli, Abbas
55, Rue de Paris
F-27140 Gisors(FR)
Inventeur: Welter, Jean-Marie
9, Rue Claude Monet, Le Boisgeloup
F-27140 Gisors(FR)

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE ES GB IT LI NL SE

(74) Mandataire: Séraphin, Léon et al
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cedex 3(FR)

(54) Alliages CuSn désoxydés partiellement au Mg - ou au Ca - destinés aux conducteurs électriques et/ou thermiques.

(57) L'invention concerne des alliages CuSn désoxydés partiellement au Mg-ou au Ca- à usage de conducteurs électriques et/ou thermiques.

Composition pondérale de ces alliages :

- teneur en Sn comprise entre 200 et 1200 ppm
- teneur résiduelle en Mg (ou Ca) inférieure à 10ppm, le Mg ou le Ca étant sous forme d'oxyde
- teneur en oxygène inférieure à 100 ppm
- teneur en impuretés métalliques inférieure à 40ppm
- le cuivre constitue le reste.

L'invention concerne aussi un procédé comportant une désoxydation partielle au Mg ou au Ca, qui permet d'obtenir ces alliages.

EP 0 384 862 A1

ALLIAGES CuSn DESOXYDES PARTIELLEMENT AU Mg -ou au Ca- DESTINES AUX CONDUCTEURS ELECTRIQUES ET/OU THERMIQUES

La présente invention concerne le domaine des alliages CuSn destinés à la fabrication de conducteurs électriques et/ou thermiques. Ces conducteurs électriques et/ou thermiques sont utilisés soit comme barres méplats à angles vifs ou arrondis, pour tableaux et canalisations électriques, soit comme conducteurs électriques dans les machines tournantes (collecteurs ou bobinage), soit comme conducteurs thermiques dans les échangeurs thermiques.

5 Les alliages destinés à ces applications doivent satisfaire un certain nombre d'exigences :

- la conductivité électrique et thermique doit être la plus élevée possible,
- une grande solidité mécanique est nécessaire pour que l'alliage puisse supporter les forces centrifuges et magnétiques exercées sur les collecteurs et bobinages de machines tournantes
- 10 - une ductilité suffisante nécessaire pour la mise en forme des produits finis (pliage par exemple)
- une très bonne tenue à chaud, autrement dit une température de demi-adoucissement élevée, car ces alliages peuvent être soumis à des conditions de température sévères
- une bonne résistance à la corrosion sous tension car ces alliages travaillent dans des conditions susceptibles de provoquer ce type de corrosion
- 15 - un prix de revient avantageux avec un procédé d'élaboration simple.

Dans cette demande, toutes les compositions d'alliages sont en pourcentage pondéral.

A l'heure actuelle, les alliages les plus utilisés sont, selon la nomenclature ISO (nomenclature ASTM entre parenthèses) :

- . CuETP (C11000) pour tableaux et canalisations électriques à angles vifs ou arrondis.
- 20 . CuETP (C11000), CuAg 0,035% (C11300) et CuAg 0,08% (C11600) pour les conducteurs électriques (les collecteurs et bobinages des machines tournantes par exemple) ou thermiques.

Parmi ces alliages, le CuETP (C11000) présente une faible résistance mécanique et nécessite donc pour le durcir, une ou plusieurs passes d'étirage ou laminage (opérations qui sont coûteuses et lentes) avec, parfois des recuits intermédiaires à cause de sa capacité limitée de prise d'écrissage. D'autre part, 25 sa température de demi-adoucissement (en relation avec la tenue à chaud) est basse.

Quant aux alliages CuAg (0,035 à 0,08% en Ag), ils présentent une ductilité moyenne, sont relativement onéreux et ont une tenue à chaud moyenne.

L'invention a donc pour objet de procurer un alliage de cuivre qui répond aux exigences énumérées précédemment, ainsi que son procédé de fabrication.

30 Selon l'invention, l'objectif précité est atteint par un alliage CuSn obtenu par désoxydation partielle et contrôlée du cuivre avec du magnésium ou du calcium.

L'alliage de cuivre selon l'invention a la composition suivante (les teneurs expriment des pourcentages pondéraux) :

- étain : de 200 à 1200 ppm et de préférence de 500 à 900 ppm
- 35 - la teneur résiduelle en Mg ou Ca est inférieure à 10 ppm, le Mg ou le Ca étant sous forme d'oxyde (MgO ou CaO).
- la teneur en oxygène est inférieure à 100 ppm et de préférence inférieure à 50 ppm.
- la teneur en impuretés métalliques est inférieure à 40 ppm
- cuivre : reste.

40 L'inventeur a trouvé que les alliages CuSn selon l'invention présentaient, par rapport aux alliages de l'art antérieur utilisés pour les mêmes applications, une conductivité électrique voisine à très légèrement inférieure, des propriétés mécaniques améliorées pour une ductilité comparable, une résistance à la corrosion sous tension nettement supérieure, une tenue à chaud supérieure.

Les essais réalisés par l'inventeur ont montré que le choix de l'agent de désoxydation était important.

45 Ainsi, par rapport au phosphore qui est un agent de désoxydation généralement utilisé jusqu'à présent, le magnésium ou le calcium présentent un pouvoir désoxydant supérieur.

En outre, l'incidence d'un excès éventuel d'agent de désoxydation est favorable à l'emploi de magnésium ou de calcium:

50 - d'une part un éventuel excès de Mg ou de Ca en solution solide n'aura pas d'effet néfaste sur la conductivité électrique de l'alliage, contrairement à un excès de P, comme le montrent les valeurs de $\Delta\rho/P$ qui suivent :

$$(\Delta\rho/P) \text{ Mg} = 2.08 \mu\Omega \text{ cm}/\%$$

$$(\Delta\rho/P) \text{ Ca} = 1.03 \mu\Omega \text{ cm}/\%$$

$$(\Delta\rho/P) \text{ P} = 14.3 \mu\Omega \text{ cm}/\%$$

$\Delta\rho/P$ exprime l'augmentation de résistivité de l'alliage par pour-cent pondéral d'agent de désoxydation
 - d'autre part un éventuel excès de Mg ou Ca résiduel peut contribuer à la consolidation du Cu.

Les essais réalisés par l'inventeur ont montré que la quantité de Mg ou de Ca doit être choisie de façon à assurer volontairement une désoxydation partielle et contrôlée, ce qui est particulièrement avantageux.

- 5 En effet, cela évite d'avoir recours à un bain complètement exempt d'oxygène (libre ou combiné), ce qui entraîne certains inconvénients; en effet, il faudrait dans ce cas :
- soit utiliser le cuivre de qualité OFHC coûteux, car son procédé d'élaboration est compliqué :
 - soit ajouter une quantité beaucoup plus importante de l'élément désoxydant pour assurer non seulement le piégeage de l'oxygène libre, mais aussi la réduction des oxydes d'impuretés métalliques présentes dans
- 10 le bain. Une telle réduction remettra les impuretés en solution, et fera chuter par conséquent la conductivité électrique de l'alliage.

Le procédé selon l'invention permet de réaliser une désoxydation partielle et contrôlée.

Il comporte les étapes suivantes :

- a) fusion de cathodes ou de déchets Cu à teneur en impuretés contrôlée
- 15 b) désoxydation partielle du bain au Mg ou au Ca
- c) contrôle de l'oxygène libre du bain par une sonde électrochimique et, le cas échéant, ajout de Mg (ou Ca)
- d) période d'attente
- e) addition d'étain
- 20 f) période d'homogénéisation
- g) dégazage du bain à l'argon ou tout autre gaz inerte ou réducteur
- h) contrôle de la composition du bain à l'aide d'un spectromètre optique à étincelle (les analyses sont réalisées sur des prélèvements effectués dans le métal liquide) et ajustement éventuel de la composition
- i) coulée sous atmosphère inerte ou réductrice
- j) mise en forme du métal.

Selon l'invention la mise en forme du métal comporte une étape de filage à chaud, une étape d'étramage, éventuellement suivie d'une étape de tréfilage, jusqu'aux dimensions finales. On peut aussi mettre en forme le métal par laminage à chaud suivi d'un laminage à froid jusqu'à l'épaisseur finale.

- 30 Le procédé selon l'invention est entièrement sous contrôle grâce à des techniques d'analyse chimique adaptées : les ajouts de Mg ou Ca se font d'après les informations fournies par ces analyses, de sorte qu'il est possible de réaliser une désoxydation partielle et contrôlée du bain de Cu jusqu'au niveau souhaité qui peut correspondre à une teneur en oxygène libre inférieure à 10 ppm.

Le procédé permet donc d'obtenir de manière fiable et reproductible des alliages CuSn performants, même en partant de déchets de Cu qui peuvent contenir des teneurs en impuretés variables.

- 35 Le procédé selon l'invention est particulièrement économique, d'une part en raison de la faible teneur en éléments d'alliage (Sn) et en raison de faibles quantités de Mg ou Ca consommées par le procédé selon l'invention, mais d'autre part surtout en raison des propriétés mécaniques de l'alliage selon l'invention qui permettent de diminuer le nombre de passes d'étramage, de tréfilage, de laminage sans recuits intermédiaires coûteux et pénalisants pour la productivité.

40 Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1

- 45 Le tableau ci-dessous donne la composition d'un alliage "A" selon l'invention (en ppm en poids) :

	Sn	Mg	O	Impuretés métalliques	Cu
Alliage A	900	<10	<100	< 40	le reste

- 55 Cet alliage a été réalisé de la façon suivante:

Dans un four à induction d'une capacité de 1500 kg, on fait fondre à 1190 °C, 1200 kg de cathodes de cuivre. Le métal liquide protégé par une couverte de charbon de bois séché a été ensuite désoxydé partiellement avec 40ppm de Mg ajouté sous forme de fils fourrés introduit au fond du four pour améliorer le rendement. Après 15 minutes d'attente, la teneur en oxygène libre du bain a été contrôlée par sonde

électrochimique pour s'assurer qu'elle était inférieure à 10ppm. Ensuite l'addition d'étain a eu lieu, suivie d'un temps d'homogénéisation de 10 minutes. Le bain a été ensuite dégazé à l'argon (débit 12 l/min) pendant 15 minutes. Avant la coulée, la composition du bain a été contrôlée et le cas échéant corrigée par l'analyse des différents éléments; ces analyses sont réalisées à l'aide d'un spectromètre optique à étincelles et sur des prélevements effectués dans le bain liquide. Ensuite, la coulée de billettes de Ø = 200mm et L = 4m a été effectuée à 1190 °C sous atmosphère réductrice (CO). Les billettes obtenues ont été ensuite filées sous eau à 800 °C (méplats de 41,5x7mm) avant d'être étirées pour obtenir différents taux de réduction.

Les propriétés obtenues sont réunies dans le tableau I, où nous avons ajouté les résultats d'essais de caractérisation de deux autres alliages comparables (C11000 et C11600) que nous avons transformés et caractérisés dans les mêmes conditions que l'alliage objet de l'invention (A).

Du Tableau I, il ressort que l'alliage objet de cette invention présente :

- . une solidité mécanique supérieure à celle de CuETP et CuAg 0,08%, pour un allongement (ductilité) comparable
- . une meilleure prise d'écrouissage, donc la possibilité d'appliquer un taux de réduction plus important (à l'étirage) sans nécessité d'un recuit intermédiaire,
- . une meilleure limite élastique à l'état brut de filage surtout par rapport au CuAg 0,08%.

Exemple II

Le tableau ci-dessous donne la composition d'un alliage B selon l'invention (en ppm en poids) :

	Sn	Mg	O	Impuretés métalliques	Cu
Alliage B	600	<10	<100	<40	le reste

Cet alliage a été élaboré suivant le même procédé (que dans l'exemple I). La désoxydation partielle a été effectuée avec 30 ppm de Mg.

Les propriétés obtenues après 25% de réduction par étirage (H14) sont, rassemblées dans le tableau II. Nous y avons également réuni les propriétés de quatre alliages comparables : CuSn600 ppm (sans désoxydation), CuETP (C11000) CuAg 0,035% (C11300) et CuAg 0,08% (C11600); ces alliages ont été transformés et caractérisés dans les mêmes conditions que l'alliage objet de l'invention (B).

Du Tableau II il ressort que par rapport à CuETP, CuAg (0,035 et 0,08%) et CuSn 600 ppm (sans désoxydation), l'alliage objet de cette invention présente :

- . une meilleure résistance mécanique pour un allongement comparable.
- . une meilleure prise d'écrouissage donc un taux de réduction à la rupture plus élevé (50% au lieu de 40%)
- . une température de demi-adoucissement plus élevée (meilleure tenue à chaud).
- . une meilleure résistance à la corrosion sous tension
- . un effet bénéfique du magnésium aussi bien sur le plan de désoxydation partielle du bain que sur le plan de durcissement du cuivre (le calcium présente les mêmes effets).

Exemple III

Exemple qui met en évidence les effets d'une désoxydation poussée par le Mg de l'alliage CuSn 600ppm sur les caractéristiques thermomécaniques en particulier sur la conductivité électrique, qui chute considérablement.

Le tableau ci-dessous donne la composition d'un alliage C :

	Sn	Mg	O	Impuretés métalliques	Cu
Alliage C	600	10	<50	< 40	le reste

5

Cet alliage a été élaboré suivant le même procédé que dans l'exemple d'application I. La désoxydation a été effectuée avec 110 ppm de Mg.

10 Les caractéristiques obtenues sur le brut de presse de cet alliage sont reprises dans le tableau ci-dessous:

15

	Rm (MPa)	A% $Io = 5,65 \sqrt{So}$	HV 2	σ (% IACS)
Alliage C	335	51	66	91

20

Il faut noter en outre une augmentation de la viscosité du bain.

TABLEAU I

25

	BRUT DE FILAGE			
	Résistance mécanique Rm (MPa)	Limite élastique à 0,2 % RO,2(MPa)	Allongement $Io = 5,65 \sqrt{So} A \%$	Conductivité électrique σ (% IACS)
A	248	102	47	94
Cu ETP (C11000)	221	97	48	100
CuAg 0,08% (C 11600)	235	45	51	100
ETIRE 12 %				
	Résistance mécanique Rm (MPa)	Limite élastique à 0,2 % RO,2(MPa)	Allongement $Io = 5,65 \sqrt{So} A \%$	Conductivité électrique σ (% IACS)
	290	263	26	94
A	256	240	27	100
Cu ETP (C11000)	270	260	25	100
CuAg 0,08% (C11600)				

45

50

55

TABLEAU II

ETAT H 14 (Taux de réduction à l'étrage = 25%)			
	Résistance mécanique Rm (MPa)	Limite élastique à 0,2 % RO,2 (MPa)	Allongement lo = 5,65 $\sqrt{S_0}$ A %
B	326	317	15
CuSn 600 ppm (sans desoxydation)	315	310	13
Cu - ETP (C 11000)	299	294	14
CuAg 0,035 % (C11300)	300	295	12
CuAg 0,08 % (C11600)	310	307	11
	Conductivité électrique σ (%) IACS)	Résistance à la corrosion sous tension (%) (*)	Taux maximum de réduction à l'étrage avant la rupture (%)
B	98	+++	50
CuSn 600 ppm (sans desoxydation)	99	+++	50
Cu - ETP (C11000)	101	++	40
CuAg 0,035 % (C 11300)	101	+	40
CuAg 0,08 % (C 11600)	101	+	40

(*) + = assez bonne + + = bonne + + + - très bonne.

Revendications

- 5 1. Alliage CuSn caractérisé en ce que :
- la teneur en Sn est comprise entre 200 et 1200 ppm
 - la teneur résiduelle en Mg ou Ca est inférieure à 10ppm, le Mg ou le Cu étant sous forme d'oxyde
 - la teneur en oxygène est inférieure à 100 ppm
- 10 - la teneur en impuretés métalliques est inférieure à 40 ppm
- le cuivre constitue le reste
- ces teneurs expriment des pourcentages en poids.
2. Alliage CuSn selon la revendication 1 dans lequel la teneur en Sn est comprise entre 500 et 900 ppm.
- 15 3. Alliage CuSn selon la revendication 1 dans lequel la teneur en oxygène est inférieure à 50 ppm.
4. Procédé de fabrication d'un alliage CuSn selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé par les étapes suivantes:
- a) fusion de cathodes (ou de déchets à teneur contrôlée d'impuretés) sous une couverte de charbon de bois ou tout autre environnement réducteur
- 20 b) désoxydation partielle du bain au Mg (ou au Ca)
- c) contrôle de l'oxygène libre du bain et ajustement éventuel de la quantité de Mg (ou en Ca) ajouté
 - d) une période d'attente
 - e) addition d'étain
 - f) une période d'homogénéisation
- 25 g) un dégazage du bain à l'argon ou tout autre gaz inert ou réducteur
- h) contrôle de la composition du bain et le cas échéant son ajustement
 - i) coulée sous atmosphère inert ou réductrice
 - j) mise en forme du métal.
- 30 5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel la teneur en Mg (ou en Ca) ajouté au bain est contrôlée et le cas échéant ajustée, pour que la teneur en oxygène libre du métal liquide soit inférieure à 10ppm.
6. Procédé selon la revendication 4 dans lequel le contrôle de l'oxygène libre du bain est réalisé avec une sonde électrochimique et dans lequel le contrôle de la composition du bain est réalisé par analyse, à l'aide d'un spectromètre optique à étincelles, de prélèvements dans le métal liquide.
- 35 7. Procédé selon la revendication 4 dans lequel ladite mise en forme du métal comporte une phase de filage à chaud, un étirage suivi éventuellement d'un tréfilage, jusqu'aux dimensions finales.
8. Procédé selon la revendication 4 dans lequel ladite mise en forme du métal comporte une phase de laminage à chaud, suivie d'une phase de laminage à froid jusqu'à l'épaisseur finale.
- 36 9. Procédé selon la revendication 4 dans lequel la désoxydation partielle du bain au Mg ou au Cu est réalisée en introduisant le Mg ou le Ca au fond du four sous forme de fils fourrés.
- 40 10. Application des alliages selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 à la fabrication de conducteurs électriques et/ou thermiques.

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 90 42 0088

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.5)
A	US-A-4 650 650 (PATEL) * Revendications 1,2,7 * ---	1,10	C 22 B 15/00 C 22 C 9/02 H 01 B 1/02
A	GB-A-2 012 813 (SUMITOMO ELECTRIC IND.) * Revendications 1,2 * ---	1,10	
A	DE-C- 698 236 (VEREINIGTE DEUTSCHE METALLWERKE) * En entier * -----	1	
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)			
C 22 B 15/00 C 22 C 9/02 H 01 B 1/02			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	04-05-1990	LIPPENS M.H.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	