

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 464 719 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
06.10.2004 Bulletin 2004/41

(51) Int Cl.7: **C22F 1/053, C22C 21/10**

(21) Numéro de dépôt: **04013948.7**

(22) Date de dépôt: **01.03.1995**

(84) Etats contractants désignés:
BE DE FR GB SE

(30) Priorité: **02.03.1994 FR 9402612**

(62) Numéro(s) de document de la (des) demande(s)
initiale(s) en application de l'article 76 CBE:
95420049.9 / 0 670 377

(71) Demandeur: **Pechiney Rhenalu**
75116 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **Sainfort, Pierre**
63000 Clermont-Ferrand (FR)

• **Gomiero, Philippe**
63500 Issoire (FR)

(74) Mandataire: **Mougeot, Jean-Claude et al**
PECHINEY,
217, cours Lafayette
69451 Lyon Cedex 06 (FR)

Remarques:

Cette demande a été déposée le 15 - 06 - 2004
comme demande divisionnaire de la demande
mentionnée sous le code INID 62.

(54) **Alliage 7000 à haute résistance mécanique et procédé d'obtention**

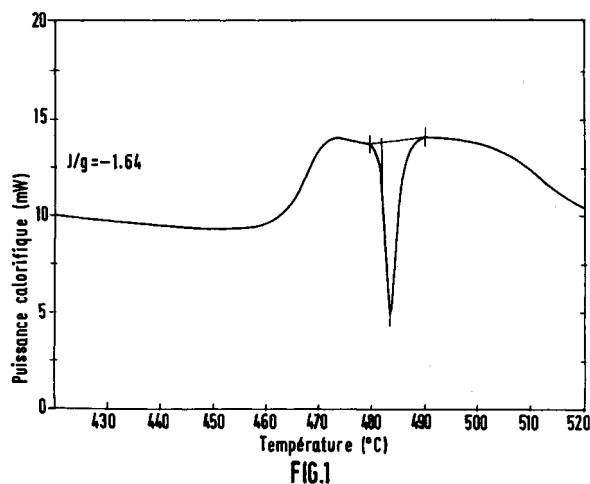
(57) L'invention concerne les alliages 7000 à haute résistance mécanique obtenus par métallurgie conventionnelle et un procédé d'obtention de ceux-ci.

Les alliages selon l'invention contiennent (en poids %) de 8,3 à 13,5% Zn, de 2 à 3,8 Mg, de 1 à 2,7 Cu, de 0 à 0,5 Mn, de 0 à 0,4 Cr et de 0 à 0,2 Zr, autres jusqu'à 0,05 chacun et 0,15 au total, reste Al, obtenu par métallurgie conventionnelle et sont caractérisés en ce qu'à l'état traité l'énergie spécifique associée au signal AED de fusion est inférieure à 3J/g (et de préférence 2J/g) en valeur absolue.

Leur limite élastique dépasse 750 MPa et même

780 MPa.

Le procédé d'obtention consiste soit en la coulée d'une pièce moulée, sa mise en solution, trempe et revenu(s) soit en la coulée d'une ébauche, son homogénéisation, sa transformation à chaud et éventuellement à froid, une mise en solution, une trempe, une déformation à froid contrôlée éventuelle et revenu final et caractérisé en ce que l'homogénéisation est pratiquée à une température aussi élevée que possible mais en évitant la fusion commençante de l'alliage et pour une durée telle que l'énergie spécifique associée au signal AED de fusion est inférieure à 3J/g (et de préférence 2J/g) en valeur absolue.



EP 1 464 719 A1

Description

[0001] L'invention concerne des alliages de la série 7000 à haute résistance mécanique obtenus par métallurgie conventionnelle et un procédé d'obtention de ceux-ci.

[0002] Les alliages à haute résistance mécanique de cette famille, en particulier ceux fortement chargés en éléments d'alliage sont généralement élaborés soit par métallurgie des poudres, soit par pulvérisation-dépôt- voir par exemple la demande FR-A-2640644 de la Demanderesse. Cependant ces procédés sont complexes, nécessitent des installations spéciales et conduisent de ce fait à des produits chers.

[0003] On connaît aussi par le brevet EP-A 0241193 (exemple 1) des alliages à haute résistance appartenant à la famille des 7000 possédant de relativement hautes caractéristiques mécaniques de traction mais qui ont été solidifiés sous pression sous forme de billettes (diamètre 75 mm x 100 mm) immédiatement filées à chaud sans homogénéisation préalable.

Il est à noter que ces conditions sont tout à fait inhabituelles, nécessitent probablement une presse à filer verticale et que cette pratique est sans doute défavorable à la tenue du conteneur, qui sert de moule de coulée. De plus cette méthode est complexe et les alliages ainsi obtenus atteignent une limite élastique au plus égale à 768,1 MPa.

[0004] La demanderesse a donc cherché à obtenir des alliages à base d'Al à haute résistance mécanique présentant cependant des ductilités suffisantes et relativement bon marché, par métallurgie conventionnelle.

[0005] Par métallurgie conventionnelle on entend un procédé dans lequel l'obtention d'un produit massif résulte d'une vitesse moyenne de solidification entre liquidus et solidus <600°C/min et pour lequel le produit solidifié est refroidi jusqu'au voisinage de la température ambiante (<100°C) avant de subir les opérations de mise en forme et/ou de traitements thermiques ultérieurs sur d'autres outils.

[0006] Il peut s'agir du procédé de moulage en gravité ou sous pression, de produits corroyés issus de lingots ou de billettes obtenues par coulée semi-continue, de la coulée continue de bandes entre cylindres, etc...

[0007] On connaît aussi, par le brevet US 5 221 377, des alliages de la famille 7000 à hautes caractéristiques, obtenus par métallurgie conventionnelle. Cependant, pour obtenir ces caractéristiques mécaniques élevées, il est nécessaire de les soumettre à un traitement thermique complexe de revenu à 3 paliers.

[0008] Les produits selon l'invention contiennent (% en poids) de 7 à 13,5 Zn, de 1 à 3,8 Mg, de 0,6 à 2,7 Cu, de 0 à 0,5 Mn, de 0 à 0,4 Cr, de 0 à 0,2 Zr, autres jusqu'à 0,05 chacun et 0,15 au total, reste Al, et sont caractérisés par le fait que, à l'état trempé et revenu type T6 ou T651 ou T652 (suivant la nomenclature de l'AA), ils présentent sur un thermogramme d'analyse enthalpique différentielle (AED) établi dans des conditions déterminées (voir exemples) une énergie spécifique, associée au pic de fusion, inférieure à 3J/g, et de préférence inférieure à 2J/g, en valeur absolue.

[0009] L'alliage a de préférence la composition suivante :

Zn de 9 à 13,5; Mg de 2 à 3,8, les autres éléments étant identiques et encore plus préférentiellement :
de 7 à 11 Zn; 1 à 2,5 Mg; 1 à 2,7 Cu.

[0010] Lorsque l'alliage est corroyé, les valeurs d'énergie spécifiques sont inférieures à 2J/g, et de préférence 1J/g, en valeur absolue.

[0011] Les alliages suivant l'invention, corroyés par laminage à chaud en tôles épaisses présentent des caractéristiques mécaniques de traction (sens long à l'état traité)

$R_m > 630 \text{ Mpa}$
 $R_{0,2} > 600 \text{ MPa}$
 $A \% \geq 7 \%$

Les alliages corroyés par filage, forgeage ou matriçage présentent des caractéristiques mécaniques de traction (sens long) suivantes:

$R_m > 770 \text{ MPa}$
 $R_{p0,2} > 750 \text{ MPa}$
 $A > 2\%$

et de préférence

$R_m > 800 \text{ MPa}$
 $R_{p0,2} > 780 \text{ MPa}$
 $A > 2\%$

[0012] Comme l'exige le problème posé, les alliages sont obtenus par des procédés conventionnels; cependant pour obtenir une ductilité suffisante (>3%) les opérations d'homogénéisation et de mise en solution doivent être effectuées

EP 1 464 719 A1

très près de la température de fusion de l'eutectique le plus fusible, sans faire apparaître de phase liquide, et pour une durée telle que la majorité des phases solubles puissent être mises en solution. Ceci se traduit sur les thermogrammes enthalpiques par des énergies spécifiques, associées au pic de fusion, faibles ou très faibles, comme indiqué ci-dessus.

[0013] Les homogénéisations de mises en solution sont effectuées dans un domaine de température situé à moins de 10°C de la température de fusion de l'eutectique de l'alliage traité et de préférence, à moins de 5°C de cette température.

[0014] Pour éviter une fusion commençante de l'alliage, il est préférable que les homogénéisations et/ou mises en solution soient effectuées dans ces domaines de températures, en 2 paliers isothermes à température croissante.

[0015] Les alliages corroyés peuvent être mis en forme par n'importe quel procédé par exemple le laminage, mais aussi le forgeage, le filage ou le matriçage ou une combinaison de ces divers moyens.

[0016] Dans le cas du filage, il a été remarqué que de bonnes propriétés mécaniques pouvaient être obtenues même avec des rapports de filage (section transversale de la billette/section transversale du produit filé) assez faibles pouvant être compris entre 3 et 10.

[0017] L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples suivants, illustrés par la figure 1.

[0018] La figure 1 représente le thermogramme obtenu sur un alliage traité selon le mode A + C du Tableau 1 obtenu sur un appareil d'analyse enthalpique différentielle PERKIN-ELMER DSC7 avec une vitesse de chauffage de 20°C/min sur un échantillon de 50 mg environ.

Exemple 1

[0019] Un alliage d'Al de composition pondérale suivante:

Si	Fe	Cu	Mg	Zn	Ti	Zr	Mn	Cr
0,04	0,055	0,92	2,84	10,7	0,03	0,10	0,2	0,13

a été coulé par coulée verticale, semi continue classique, sous forme de billettes diamètre 162 mm, refroidies à la température ambiante puis homogénéisées à 470°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) 48 h [A] ou 470°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) 48 h + 475°C (+1, - 2°C) 48 h [B], filées à 400°C après écrouissage en barres ou méplats mis en solution à 474°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) 4 h [C] ou 476°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) 4 h [D] trempées à l'eau froide ($\blacksquare 20^\circ\text{C}$), tractionnées 2% et revenues à 105°C pendant 32 h

[0020] Un alliage de même composition a été traité suivant l'art antérieur soit homogénéisation de 24 h à 470°C et une mise en solution à 470°C - 2 h, les autres conditions étant inchangées, à titre de comparaison.

[0021] La température de fusion de l'eutectique de l'alliage déterminée préalablement était de 478°C.

[0022] Les résultats des caractéristiques mécaniques dans le sens long (moyennes de 3 éprouvettes) ainsi que la valeur de l'énergie spécifique de fusion sont reportés au Tableau 1.

TABLEAU 1

Produit filé (mm)	Homogé. billettes *	Rapport filage	Mise en solution*	sens long			ES**
				Rp0,2 (MPa)	Rm MPa	A %	
Dia. 60	A	4	C	775	790	2,7	1,64
42x27,5	A	111,6	C	794	819	3,6	
Dia. 601	B	4	D	787	802	3,4	0,05
42x27,5	B	11,6	D	809	831	3,3	
42x27,5	24h470°	11,6	2h470°	730	746	3,0	5

* voir texte

** énergie spécifique (valeur absolue)

Exemple 2

[0023] Deux alliages A₁ et A₂ de composition pondérale suivante :

	Si	Fe	Cu	Mg	Zn	Ti	Zr	Mn	Cr
A ₁	0,05	0,08	1,7	2,2	8,3	0,03	< 0,01	< 0,05	0,2

(suite)

	Si	Fe	Cu	Mg	Zn	Ti	Zr	Mn	Cr
A ₂	0,06	0,14	1,5	2,7	7,7	0,03	< 0,01	< 0,05	0,18

ont été coulés sous forme de plaques par coulée verticale semi continue conventionnelle, homogénéisées 48 h à 470°C, refroidies à température ambiante, laminées à chaud en tôles fortes d'épaisseur 20 mm (pour A₁) et 40 mm (pour A₂).

Ces tôles ont été mises en solution à 474° C, tractionnées à 2 % et soumises à un traitement de revenu soit état T651 de 24 h à 120°C.

[0024] Des alliages de même composition ont été traités suivant l'art antérieur, soit une homogénéisation de 24 h à 470° C et une mise en solution de 2 h à 470° C, les autres conditions étant inchangées.

La température de fusion de l'eutectique des alliages déterminée préalablement, était de 478° C.

Les résultats des caractéristiques mécaniques (sens long) ainsi que la valeur de l'énergie spécifique de fusion sont reportés au tableau 2.

TABLEAU 2

Alliage	Homogénéisation	Epaisseur mm	Mise en solution	R _{0,2} MPa	R _m MPa	A %	ES J/g
A ₁	48 h - 470°C	20	474°C	615	652	12,2	0,2
A ₂	1 id	40	474° C	615	664	12,1	0,6
A ₁	24 h - 470° C	20	470°C	590	622	12,7	3,2
A ₂	1 id	40	470°C	585	618	12,9	4,0

[0025] Les alliages selon l'invention trouvent, en particulier, des applications comme :

- corps de propulseur à poudres
- pièces de missiles et d'armement
- raidisseurs de structure
- rails de sièges d'avions
- panneaux de voilures d'avions

Revendications

1. Alliage à haute résistance mécanique de la série 7000 contenant en poids %

de 8,3 à 13,5 Zn, de 2 à 3,8 Mg, de 1 à 2,7 Cu

de 0 à 0,5 Mn de 0 à 0,4 Cr, de 0 à 0,2 Zr

autres dont Ti jusqu'à 0,05 chacun et 0,15 au total, reste Al et les impuretés habituelles Fe et Si, obtenu par coulée, solidification entre liquidus et solidus à une vitesse moyenne < 600 °C/mn, refroidissement jusqu'à la température ambiante, homogénéisation et corroyage dans le cas de produits corroyés, mise en solution, trempe et revenu, ladite homogénéisation et/ou ladite mise en solution étant effectuée(s) à moins de 5°C au-dessous de la température de fusion commençante de l'alliage en au moins deux paliers isothermes à température croissante,

ledit produit présentant à l'état revenu type T6 ou T651 ou T652 une énergie associée à l'état AED de fusion (mesuré sur un appareil AED Perkin Elmer DSC7, avec une vitesse de chauffage de 20°C/min sur un échantillon d'environ 50 mg) inférieure à 1 J/g en valeur absolue.

2. Alliage selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient entre 9 et 13,5% de Zn.

3. Produit en alliage selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'il** présente au sens long une valeur de A > 3%.

4. Tôle en alliage selon une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en que ses caractéristiques mécaniques de traction dans le sens long à l'état traité thermiquement sont les suivantes :

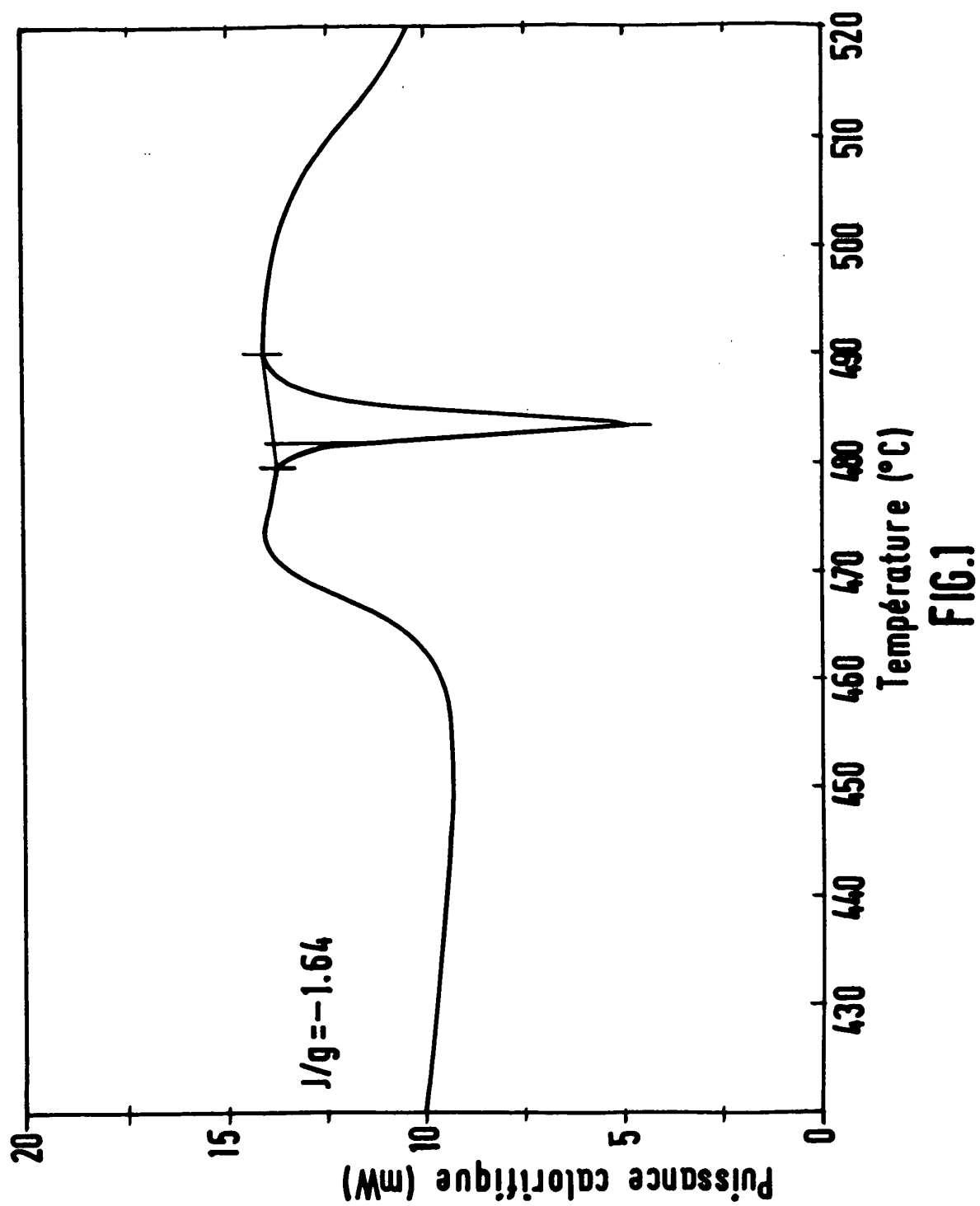
R_m > 630 MPa

EP 1 464 719 A1

$R_{p0.2} > 600 \text{ MPa}$

$A > 7\%$.

5. Procédé de filage pour l'obtention d'un produit selon une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le rapport de filage (section transversale de la billette / section transversale du produit filé) est compris entre 3 et 10.
6. Utilisation d'un produit corroyé selon une quelconque des revendications 1 à 4 comme corps de propulseur à poudres, pièce de missiles, raidisseur de structure, rail de siège d'avions ou panneau de voilure d'avions.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 04 01 3948

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.7)
X	EP 0 081 441 A (SOCIÉTÉ MÉTALLURGIQUE DE GERZAT) 15 juin 1983 (1983-06-15) *Revendications 1-8*	1-6	C22F1/053 C22C21/10
A	EP 0 377 779 A (ALUMINUM COMPANY OF AMERICA) 18 juillet 1990 (1990-07-18) *Revendications 1-3,9,10,12*	1-6	
A	EP 0 257 167 A (SOCIÉTÉ MÉTALLURGIQUE DE GERZAT) 2 mars 1988 (1988-03-02) * le document en entier *	1	
A	EP 0 020 282 A (SOCIÉTÉ MÉTALLURGIQUE DE GERZAT) 10 décembre 1980 (1980-12-10) *Revendications 1-3*	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C22F C22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		23 juillet 2004	Gregg, N
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			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 04 01 3948

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

23-07-2004

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0081441 A	15-06-1983	FR 2517702 A1	10-06-1983
		AT 16292 T	15-11-1985
		CA 1206354 A1	24-06-1986
		DE 3267187 D1	05-12-1985
		DK 534982 A ,B,	04-06-1983
		EP 0081441 A1	15-06-1983
		IE 54132 B1	21-06-1989
		JP 1360089 C	30-01-1987
		JP 58113358 A	06-07-1983
		JP 61027458 B	25-06-1986
		NO 824043 A ,B,	06-06-1983
		ZA 8208873 A	28-09-1983
EP 0377779 A	18-07-1990	DE 68928676 D1	25-06-1998
		DE 68928676 T2	03-12-1998
		EP 0377779 A1	18-07-1990
		JP 2190434 A	26-07-1990
		US 5221377 A	22-06-1993
EP 0257167 A	02-03-1988	FR 2601967 A1	29-01-1988
		AT 60809 T	15-02-1991
		AU 587069 B2	03-08-1989
		AU 6329186 A	28-01-1988
		BR 8703823 A	29-03-1988
		CA 1307140 C	08-09-1992
		CH 671237 A5	15-08-1989
		DE 3677512 D1	14-03-1991
		DK 457686 A	25-01-1988
		EP 0257167 A1	02-03-1988
		ES 2001145 A6	16-04-1988
		IE 59322 B1	09-02-1994
		JP 1869121 C	06-09-1994
		JP 5075815 B	21-10-1993
		JP 63033539 A	13-02-1988
		US 4747890 A	31-05-1988
EP 0020282 A	10-12-1980	FR 2457908 A1	26-12-1980
		BE 883565 A1	01-12-1980
		CA 1118190 A1	16-02-1982
		CH 644402 A5	31-07-1984
		DE 3061495 D1	03-02-1983
		EP 0020282 A1	10-12-1980
		ES 8102198 A1	01-04-1981
		IT 1130700 B	18-06-1986
		NO 801611 A ,B,	02-12-1980
		US 4345951 A	24-08-1982

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 04 01 3948

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits brevets sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

23-07-2004

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0020282 A		ZA 8003235 A	27-05-1981

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82