

(19)



(11)

EP 3 818 187 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.11.2021 Patentblatt 2021/46

(51) Int Cl.:
C22C 21/10 ^(2006.01) **C22F 1/053** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18743409.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2018/067740

(22) Anmeldetag: **02.07.2018**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2020/007437 (09.01.2020 Gazette 2020/02)

(54) **ALUMINIUMLEGIERUNG SOWIE ÜBERALTERTES ALUMINIUMLEGIERUNGSPRODUKT AUS EINER SOLCHEN LEGIERUNG**

ALUMINUM ALLOY AND OVERAGED ALUMINUM ALLOY PRODUCT MADE OF SUCH AN ALLOY
ALLIAGE D'ALUMINIUM ET PRODUIT D'ALLIAGE D'ALUMINIUM SURVIEILLI OBTENU À PARTIR D'UN TEL ALLIAGE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **HILPERT, Matthias**
51709 Marienheide (DE)
- **WITULSKI, Thomas**
58540 Meinerzhagen (DE)
- **BESEL, Michael**
58540 Meinerzhagen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.05.2021 Patentblatt 2021/19

(74) Vertreter: **Haverkamp, Jens**
Gartenstrasse 61
58636 Iserlohn (DE)

(73) Patentinhaber: **Otto Fuchs - Kommanditgesellschaft - 58540 Meinerzhagen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 683 882 WO-A1-2018/025275

(72) Erfinder:
• **BECKER, Joachim**
58540 Meinerzhagen (DE)

EP 3 818 187 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Aluminiumlegierung, insbesondere eine solche aus der 7000er-Gruppe entsprechend der Klassifizierung der Aluminum Association (AA). Die Erfindung betrifft ferner ein aus einer solchen Legierung hergestelltes überaltertes Aluminiumlegierungsprodukt.

[0002] Für die Luft- und Raumfahrtindustrie werden hochfeste Aluminiumlegierungen zum Herstellen vor allem von tragenden Rumpf-, Flügel- und Fahrwerksteilen benötigt, die sowohl bei statischer als auch bei dynamischer Beanspruchung eine hohe Festigkeit aufweisen. Die geforderten Festigkeitseigenschaften können durch Einsatz von Legierungen der 7000er-Gruppe entsprechend der von der Aluminum Association (AA) vorgenommenen Klassifizierung von Aluminiumlegierungen erreicht werden.

[0003] Hoch beanspruchte Teile in der Luft- und Raumfahrt werden beispielsweise aus den Legierungen AA7075, AA7175, AA7475 und besonders bevorzugt aus den Legierungen AA7049 und AA7050 im amerikanischen Raum und aus den Legierungen AA7010, AA7049A und AA7050A im europäischen Raum eingesetzt.

[0004] Aus WO 02/052053 A1 ist eine hochfeste Aluminiumlegierung des vorgenannten Typs mit einem gegenüber früheren Legierungen desselben Typs erhöhten Zinkgehalt, gekoppelt mit einem reduzierten Kupfer- und Magnesiumgehalt bekannt. Der Kupfer- und Magnesiumgehalt bei dieser vorbekannten Legierung beträgt zusammen weniger als 3,5 Gew.-%. Der Kupfergehalt selbst wird mit 1,2 - 2,2 Gew.-%, bevorzugt mit 1,6 - 2,2 Gew.-% angegeben. Zusätzlich zu den Elementen Zink, Magnesium und Kupfer enthält diese vorbekannte Legierung zwingend eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe Zirkon, Scandium und Hafnium mit maximalen Anteilen von 0,4 Gew.-% Zirkon, 0,4 Gew.-% Scandium und 0,3 Gew.-% Hafnium.

[0005] In EP 1 683 882 A1 ist eine abschreckunempfindliche Aluminiumlegierung offenbart, aus der hochbeanspruchte Teile, etwa zur Verwendung in der Luft- und Raumfahrttechnik und somit Bauteile mit hohen statischen und dynamischen Festigkeitseigenschaften bei gleichzeitig guter Bruchzähigkeit und gutem Spannungs-Riss-Korrosionsverhalten hergestellt werden, wobei diese Bauteile auch eine Dicke von mehr als 200 mm aufweisen können. Diese vorbekannte Legierung besteht aus: 7 bis 10,5 Gew.-% Zn, 1,0 bis 2,5 Gew.-% Mg, 0,1 bis 1,15 Gew.-% Cu, 0,06 bis 0,25 Gew.-% Zr, 0,02 bis 0,15 Gew.-% Ti als obligatorische Legierungselemente, wobei die Summe der Legierungselemente Zn + Mg + Cu mindestens 9 Gew.-% beträgt sowie mit einem Rest Al nebst unvermeidbaren Verunreinigungen. Bei dem in diesem Stand der Technik beschriebenen Herstellungsverfahren wird das aus dieser Aluminiumlegierung hergestellte Halbzeug ein- oder mehrstufig überaltert, um die gewünschten Werkstoffeigenschaften zu optimieren. Die an den aus dieser Legierung hergestellten Halbzeugen ermittelte Bruchzähigkeit in neutraler Umgebung nach ASTM E399 ist gegenüber dem vorbekannten Stand der Technik verbessert.

[0006] Zu den relevanten Eigenschaften zählen u.a. die Bruchzähigkeit und weiterhin die Spannungs-Riss-Korrosionsbeständigkeit in einer Umwelt beeinflussten Umgebung (gemäß ASTM E1823: environment assisted cracking; kurz EAC). Die Spannungs-Riss-Korrosion (SRK) wird zu diesem Zweck üblicherweise in einer Salzwasserumgebung mit dem üblichen Versuchsaufbau zum Ermitteln der Spannungs-Riss-Korrosionsbeständigkeit (SRK-Beständigkeit) durchgeführt. Bei dem Versuchsaufbau wird beispielsweise eine vorgekerbte Probe (etwa ASTM G168-00) mit einer Kraft beaufschlagt, die an dem Probenkörper angreift, um bei hinreichender Kraft die Kerb- bzw. Rissöffnung derart zu vergrößern, dass Rissausbildung eintritt. Mit zunehmender Risslänge sinkt der zugehörige Spannungsintensitätsfaktor (K-Faktor), bis die Rissausbreitung schließlich zum Erliegen kommt. Ein Probenkörper ist umso SRK-beständiger, je weniger Risswachstum zu beobachten ist bzw. je höher die für die Rissausbreitung notwendige Last (in Form des Spannungsintensitätsfaktors K) ist, also: je höher der Spannungsintensitätsfaktor ist, dem ein gekerbter Probenkörper, ohne eine Rissfortpflanzung feststellen zu können, ausgesetzt werden kann.

[0007] Die SRK-Beständigkeit von Aluminiumlegierungen kann bei ein und derselben Legierung in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen, in denen der SRK-Versuch durchgeführt wird, sehr unterschiedlich sein. Einfluss auf die SRK-Beständigkeit hat auch der Zustand der Überalterung des Halbzeuges bzw. Probenkörpers. Bei einer Legierung gemäß AA7010 nimmt mit zunehmender Überalterung des Probenkörpers ausgehend von dem T6-Zustand über den Zustand T76 zum Zustand T74 die SRK-Beständigkeit signifikant zu, insbesondere auch in einer Salzwasserumgebung. Auch andere 7xxx-Legierungen zeigen im klassischen SRK-Versuch (d.h. in Salzwasser) grundsätzlich dasselbe Verhalten. Bei geänderten Umgebungsbedingungen (z.B. hohe Luftfeuchtigkeit bei erhöhter Temperatur) zeigt sich, dass insbesondere 7xxx-Legierungen mit hohem Zinkgehalt grundsätzlich auch im überalterten Zustand (d.h. T7x) zum "environment assisted cracking" neigen. Hierbei erfolgt die Rissausbreitung aufgrund von Wasserstoffversprödung vorzugsweise entlang der Korngrenzen (siehe z.B. EASA Safety Information Bulletin No. 2018-04). Für die AA7010 sind unter solchen EAC-Umgebungsbedingungen im T6-Zustand K_{IEAC} -Werte zwischen 6 bis 7 MPa $\sqrt{m}$ erzielbar, im überalterten Zustand T74 steigen die K_{IEAC} -Werte auf bis zu 25 MPa $\sqrt{m}$ bei aufgrund der Überalterung im Vergleich zum T6-Zustand allerdings deutlich reduzierter Festigkeit. Gemäß obiger Ausführung ist der K-Faktor K_{IEAC} hierbei ein Maß für die EAC-Beständigkeit, da für Beanspruchungen $K_I < K_{IEAC}$ keine Rissausbreitung stattfindet.

[0008] Die gegenüber der Legierung AA7010 bezüglich ihrer Festigkeitseigenschaften verbesserte, aus EP 1 683 882 A1 bekannte Legierung (AA7037) zeigt erstaunlicherweise nicht die zu erwartende EAC-Beständigkeit mit zunehmender

Überalterung, wie dieses bei einem Probenkörper aus der Legierung AA7010 zu beobachten ist. Selbst im überalterten T7452-Zustand kann mit der Legierung gemäß AA 7037 in feuchter Umgebung bei erhöhter Temperatur (50°C, 85% relativer Luftfeuchte) eine EAC-Beständigkeit nur von etwa $K_{IEAC} = 6$ bis 7 MPa $\sqrt{m}$ erreicht werden.

[0009] Ausgehend von diesem diskutierten Stand der Technik liegt der Erfindung daher die Aufgabe zu Grunde, eine Aluminiumlegierung vorzuschlagen, aus der ein Aluminiumlegierungsprodukt mit Festigkeitswerten vergleichbar denjenigen, die ein Legierungsprodukt aus der Legierung AA7037 aufweist, hergestellt werden kann, die hierbei jedoch eine verbesserte EAC-Beständigkeit unter rissinitiierungs- und rissausbreitungsbegünstigenden Umwelteinflüssen aufweist.

[0010] Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch eine Aluminiumlegierung mit folgender Zusammensetzung:

0,04 - 0,1 Gew.-% Si,
 0,8 - 1,8 Gew.-% Cu,
 1,5 - 2,3 Gew.-% Mg,
 0,15 - 0,6 Gew.-% Ag,
 7,05 — 9,2 Gew.-% Zn,
 0,08 — 0,14 Gew.-% Zr,
 0,02 - 0,08 Gew.-% Ti
 max. 0,35 Gew.-% Mn,
 max. 0,1 Gew.-% Fe,
 max. 0,06 Gew.-% Cr,
 optional 0,0015 - 0,008 Gew.-% Be,
 Rest Aluminium nebst unvermeidbaren Verunreinigungen.

[0011] Bei den im Rahmen dieser Ausführungen beschriebenen Legierungen können unvermeidbare Verunreinigungen je Element mit max. 0,05 Gew.-% und insgesamt mit max. 0,15 Gew.-% vorhanden sein.

[0012] Überraschend wurde zu aus einer solchen Legierung hergestellten Halbzeugen festgestellt, dass die EAC-Beständigkeit trotz eines relativ hohen Zn-Gehalts auch unter riss-korrosionsbegünstigenden Umwelteinflüssen erheblich verbessert ist gegenüber den mit Proben aus der Legierung AA7037 erzielbaren Werten. Dennoch sind die mechanischen Festigkeitswerte hinreichend hoch. Die Streckgrenze $R_{p0,2}$ beläuft sich auf mehr als 440 MPa und kann Werte von 460 MPa und mehr in einem Schmiedeteil mit einer Dicke von 150 mm erreichen. Die Bruchzähigkeit beträgt mehr als 20 MPa $\sqrt{m}$ und kann Werte von 25 MPa $\sqrt{m}$ und mehr erreichen.

[0013] Die SRK-Beständigkeit bei Durchführen eines EAC-Tests (ASTM E1823; ASTM G168) in einer Umgebung mit einer Luftfeuchtigkeit von 85 % und einer Temperatur von 50° C zeigt überraschend, dass bei einer anliegenden Beanspruchung von $K_I = 20$ MPa $\sqrt{m}$ mit einer Versuchsdauer von 30 Tagen keine Rissausbreitung zu beobachten ist. Daher ist die EAC-Beständigkeit selbst bei diesen Umgebungsbedingungen eines aus der erfindungsgemäßen Legierung hergestellten Legierungsproduktes bei einer Überalterung auf den Zustand T7xxx gegenüber derjenigen vorbekannter Legierungen, wie etwa AA7037 oder bezüglich der AA7010 bei Teilen mit einer größeren Dicke (Dicke ≥ 100 mm, insbesondere auch ≥ 150 mm) deutlich verbessert. Dabei erweist sich diese Legierung bzw. erweisen sich die daraus hergestellten Halbzeuge und Produkte als besonders abschreckunempfindlich. Dieses bedeutet, dass auch in Folge einer größeren Dicke (Querschnittsfläche) bei aus der Legierung hergestellten Teilen in den zentraleren Abschnitten auf Grund ihres langsameren Abkühlens keine, jedenfalls keine nennenswerten Einbußen bezüglich ihrer Festigkeit hinzunehmen sind. Die Folge ist, dass diese Teile auch bei großen Querschnitten hohe Festigkeiten aufweisen. Gerade bei hochfesten Aluminiumlegierungsprodukten, wie diese in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt werden, ist die EAC-Beständigkeit in einer derartigen Umgebung (85 % Luftfeuchtigkeit bei 50° C) von besonderem Interesse. Dieses Ergebnis ist deshalb überraschend, da die EAC-Beständigkeit eines Legierungsproduktes, hergestellt aus einer AA7037-Legierung, in demselben Überalterungszustand dieses nicht vermuten ließ. Schließlich wurde zu dem in demselben Überalterungszustand befindlichen Legierungsprodukt der Legierung AA7037 bei derselben Überalterung nur eine EAC-Beständigkeit von etwa 6 bis 7 MPa $\sqrt{m}$ festgestellt.

[0014] Während also mit Legierungsprodukten, hergestellt aus der Aluminiumlegierung AA7037 in den EAC-Tests Spannungsintensitätsfaktoren K_{IEAC} von etwa 6 bis 7 MPa $\sqrt{m}$ erzielt werden, liegen diese Werte bei Aluminiumlegierungsprodukten aus der erfindungsgemäßen Legierung in demselben Überalterungszustand bei deutlich mehr als 20 MPa $\sqrt{m}$. Die erzielten K_{IEAC} -Werte bei Aluminiumlegierungsprodukten aus der erfindungsgemäßen Legierung liegen im Verhältnis zur Bruchzähigkeit K_{IC} bei Raumtemperatur bei etwa 70 % und mehr. In vielen Fällen dürfte der K_{IEAC} -Wert sogar dem K_{IC} -Wert entsprechen (und somit aus technischen Gründen nicht experimentell bestimmbar sind), da über die durchgeführte Versuchsdauer (mehr als 30 Tage) eine Rissausbreitung bzw. Rissfortpflanzung nicht beobachtet werden konnte. Die besondere EAC-Beständigkeit war vordem Hintergrund des hohen Zn-Gehaltes nicht zu erwarten. Der herrschenden Lehre folgend beeinträchtigen höhere Zn-Gehalte die EAC-Beständigkeit.

[0015] Ein aus der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung hergestelltes Aluminiumlegierungsprodukt wird vorzugsweise in den Zustand T74, T7451, T7452 oder T7454 überaltert. In diesem Zustand weist das Aluminiumlegierungspro-

dukt noch hinreichende mechanische Festigkeitswerte und die gewünschte SRK-Beständigkeit sowohl im klassischen Tauchversuch in Salzwasserlösung als auch in einer wasserstoffbedingten EAC begünstigenden Umgebung auf, wie etwa in einer Umgebung mit 85 % Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 50° C. Bei einer Überalterung, die nicht den Zustand T74 oder T74xx erreicht, können zwar höhere mechanische Festigkeitswerte erzielt werden, jedoch stellt sich dann die SRK-/EAC-Beständigkeit grundsätzlich nicht in dem gewünschten Maße ein. Eine Überalterung über T74/T74xx hinaus führt hingegen zu einer weiteren Abnahme der mechanischen Festigkeitswerte bei in der Regel verbesserten SRK-/EAC-Eigenschaften.

[0016] Gemäß einer Ausgestaltung dieser Aluminiumlegierung beinhaltet diese 0,35 bis 0,6 Gew.-% Ag, insbesondere 0,40 bis 0,50 Gew.-% Ag. Interessanter Weise hat sich gezeigt, dass sich die vorbeschriebenen Eigenschaften vor allem hinsichtlich der EAC-Beständigkeit bei einer Legierung mit diesem Ag-Gehalt einstellt. Bei dieser Ausgestaltung der Legierung beträgt das bevorzugte Zn/Mg-Verhältnis mehr als 3,4 bis einschließlich 4,95. Bevorzugt ist ein Zn-Mg-Verhältnis zwischen 3,5 und 4,25. Der bevorzugte Kupfergehalt dieser Legierungsausgestaltung liegt zwischen 0,8 und 1,35 Gew.-% Cu, insbesondere zwischen 0,9 und 1,2 Gew.-% Cu, verbunden mit einem Mn-Gehalt zwischen 0,18 und 0,3 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 0,25 Gew.-% und einem Zn-Gehalt zwischen 7,1 bis 8,9 Gew.-%. Wenn bei einer solchen Aluminiumlegierung der Cu-Gehalt größer als 1,35 Gew.-% ist und in der Spanne von mehr als 1,35 bis 1,8 Gew.-% liegt, hat das Legierungsprodukt vergleichbare Legierungsprodukteigenschaften, wenn der Mn-Gehalt weniger als 0,1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,05 Gew.-% beträgt.

[0017] Diese besonderen Eigenschaften - hohe Festigkeitswerte und eine besondere EAC-Beständigkeit weist eine Legierung auch mit einem gegenüber der vorstehend beschriebenen Ausgestaltung geringeren Ag-Gehalt auf, und zwar wenn dieser weniger als 0,35 Gew.-% Ag, jedoch mehr als 0,15 Gew.-% beträgt. Der Cu- und Zn-Gehalt entspricht der Ag-reicheren Legierung, wobei das Zn/Mg-Verhältnis zwischen 3,9 und 4,3 liegt. Die vorstehende Beschreibung dieser Ausführungsbeispiele verdeutlicht, dass sich die gewünschten Effekte über die gesamte Spanne der beanspruchten Legierung erstreckt

[0018] Die besonderen Eigenschaften des aus dieser Legierung hergestellten Legierungsproduktes sind an dem sehr engen Spektrum der an der Legierung beteiligten Elemente festzumachen. Denn nur mit dieser Zusammensetzung lässt sich durch eine Überalterung des aus der Legierung hergestellten Legierungsproduktes in den Zustand T74/T74xx die gewünschte EAC-Beständigkeit einstellen.

[0019] Be kann optional an der Legierung beteiligt sein. Das Einbringen von Be in die Schmelze dient zum Reduzieren der Oxidationsanfälligkeit derselben. Be kann zwischen 0,0015 und 0,008, insbesondere in dem Bereich 0,0015 bis 0,0035 für die genannten Zwecke am Aufbau der Legierung beteiligt sein.

[0020] Nachfolgend ist die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen beschrieben. Bezug genommen wird auf die beiliegenden Figuren, die folgende Ergebnisse für Versuchsdurchführungen mit Probekörpern gemäß ASTM G168 bei Umgebungsbedingungen von 50°C und 85% relativer Luftfeuchte zeigen:

Fig. 1: Ein Diagramm zum Darstellen der EAC-Beständigkeit in Form der Plateau-Rissgeschwindigkeiten sowie der K_{IEAC} -Beständigkeit einer herkömmlichen Legierung AA7010 bei unterschiedlichen Alterungs- bzw. Überalterungszuständen,

Fig. 2: ein Diagramm zum Darstellen der Versuchsergebnisse eines EAC-Tests unter Umgebungseinfluss (50°C / 85% relativer Luftfeuchte) zweier Vergleichsproben aus einer Legierung AA7037 und

Fig. 3 - 6: Diagramme entsprechend demjenigen der Figur 2, darstellend die Versuchsergebnisse von jeweils zwei bis vier Probekörpern aus den erfindungsgemäßen Legierungen.

[0021] Aus den Vergleichslegierungen und der Versuchslegierung wurden Probekörper hergestellt, und zwar wie folgt:

- Gießen von Barren aus der Legierung;
- Homogenisierung der gegossenen Barren bei einer Temperatur, die möglichst dicht unter der Anschmelztemperatur der Legierung liegt für eine Aufheiz- und Haltezeit, die ausreichend ist, eine möglichst gleichmäßige und feine Verteilung der Legierungselemente im Gussgefüge zu erreichen, bevorzugt bei 460 - 490 °C;
- Warmumformen der homogenisierten Barren durch Schmieden, Strangpressen und/oder Walzen im Temperaturbereich von 350 - 440 °C;
- Lösungsglühen des warmumgeformten Halbzeuges bei Temperaturen, die hoch genug sind, um die für die Aushärtung notwendigen Legierungselemente gleichmäßig im Gefüge verteilt in Lösung zu bringen, bevorzugt bei 465 - 500 °C;
- Abschrecken der lösungsgeglühten Halbzeuge in Wasser mit einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und 100 °C oder in einem Wasser-Glykol-Gemisch oder in einem Salzgemisch mit Temperaturen zwischen 100 °C und 170 °C;
- ggf. Kaltstauchen (d.h. Endzustand T7x52 alt. T7x54) oder Recken (d.h. Endzustand T7x51) des Produkts mit

Stauch-/Reckgraden vorzugsweise im Bereich 1 bis 5 %; und

- mehrstufiges Warmauslagern des abgeschreckten Halbzeuges zum Überaltern des Halbzeuges zum Zustand T74 bzw. T7452/T7454/T7451.

[0022] Die Legierungszusammensetzungen der Vergleichslegierungen und der Versuchslegierungen in Gew.-% sind wie folgt:

	Si	Cu	Mg	Ag	Zn	Zr	Mn	Fe	Cr	Ti	Al
AA 7010	0,1	1,65	2,3	-	6,3	0,11	0,02	0,08	0,02	0,03	Rest
AA 7037	0,04	0,9	1,65	-	8,5	0,12	0,29	0,07	0,01	0,05	Rest
E1	0,07	1,1	1,9	0,21	7,5	0,11	0,22	0,05	-	0,03	Rest
E2	0,07	1,05	1,9	0,45	7,5	0,11	0,22	0,06	-	0,03	Rest
E3	0,07	1,1	2,2	0,45	7,5	0,11	0,22	0,06	-	0,03	Rest
E4	0,07	1,55	1,75	0,45	7,5	0,11	-	0,08	0,01	0,03	Rest
E5	0,07	1,1	1,7	0,45	8,3	0,11	0,22	0,08	-	0,03	Rest
E6	0,07	1,55	1,75	0,2	7,5	0,12	-	0,05	-	0,03	Rest

[0023] Die im Zustand T7452 befindlichen Proben wurden einem EAC-Test gemäß ASTM E1681 bei Verwendung von DCB-Proben nach ASTM G168 im vorliegenden Fall bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85% und einer Temperatur von 50°C unterzogen. Die Beanspruchungen der mit Anriss versehenen Proben lagen bei Versuchsbeginn je nach ermittelter Bruchzähigkeit jeweils zwischen 20 und 30 MPa√m. Die Untersuchungen bezüglich des EAC-Verhaltens an den DCB-Proben erfolgte in einer S-L-Orientierung. Somit beziehen sich die K_{IEAC} -Werte auf diese Orientierung. Bei der S-L-Orientierung handelt es sich um diejenige Richtung, in der eine Probe am anfälligsten für ein EAC-begründetes Versagen ist. Die Probe ist in der ST-Richtung des Schmiedestückes (in Richtung der geringsten Ausdehnung) belastet. Somit ist mit einer einsetzenden Rissausbildung in L-Richtung (Richtung der größten Ausdehnung) zu rechnen. Daher wurden die EAC-Tests an S-L-orientierten Proben vorgenommen.

[0024] Figur 1 zeigt anhand der Probe aus der Legierung AA7010 den Einfluss der Überalterung auf die Steigerung der K_{IEAC} -Werte sowie den gleichzeitigen Abfall der anfänglichen Rissausbreitungsrate. Während die K_{IEAC} -Werte im Zustand T6 gering sind und den Anforderungen nicht genügen (K_{IEAC} von 5 MPa√m), wird die EAC-Beständigkeit mit zunehmender Überalterung verbessert. Im Zustand T7452 beträgt der K_{IEAC} -Wert 24 MPa√m. Die mechanischen Festigkeitswerte dieser Legierung sind allerdings nur bis zu dem Zustand T76 akzeptabel und weisen eine Bruchzähigkeit K_{IC} von etwa 21 MPa√m und eine Streckgrenze $R_{p0,2}$ von 470 MPa auf. Im Zustand T7452 ist zwar der K_{IEAC} -Wert mit 24 MPa√m relativ hoch, ebenso wie der K_{IC} -Wert mit etwa 32 MPa√m, jedoch ist die Streckgrenze $R_{p0,2}$ mit 420 MPa nicht ausreichend.

[0025] Die gegenüber der Legierung AA7010 hinsichtlich Festigkeit bereits verbesserte Legierung AA7037 zeigt zwar auch im Zustand T7452 mit einer Streckgrenze $R_{p0,2}$ von 450 MPa und mehr und einer Bruchzähigkeit K_{IC} von etwa 30 MPa√m hinreichende mechanische Festigkeitswerte, jedoch keine den Anforderungen genügende EAC-Beständigkeit, siehe Figur 2. Der K_{IEAC} -Wert liegt bei etwa 6 MPa√m.

[0026] Im Unterschied hierzu werden, wie aus dem Diagramm der Figur 3 erkennbar, mit der Probe E1 aus der erfindungsgemäßen Legierung K_{IEAC} -Werte von mehr als 20 MPa√m erzielt, wobei zu dieser Probe festzustellen ist, dass eine Rissausbreitung innerhalb der Versuchsdauer von 30 Tagen in der genannten EAC-Umgebung nicht beobachtet werden konnte. Die nicht eingetretene Rissausbreitung bzw. Rissfortpflanzung in dem EACförderlichen Milieu (85% Luftfeuchtigkeit, 50°C) wird aus der Punkthäufung der unterschiedlichen Proben deutlich, die lediglich das Ergebnis von Streuungen in den Risslängenmessungen sind. Ein typisches Spannungs-Riss-Beständigkeitsverhalten, das zu einer Rissausbreitung und zum Bruch führt, ist im Diagramm der Figur 2 anhand der Probe aus der Legierung AA7037 erkennbar. Die Streckgrenze $R_{p0,2}$ liegt für E1 bei etwa 480 MPa. Die Bruchzähigkeit K_{IC} liegt bei etwa 26 MPa√m (S-L Probenlage).

[0027] Figur 4 zeigt ein Diagramm entsprechend demjenigen der Figur 3 mit den Ergebnissen einer Probe der Legierung E2. Auch bei dieser Probe konnte innerhalb der Versuchsdauer von 30 Tagen keine Rissfortpflanzung beobachtet werden. Die EAC-Beständigkeit spiegelt sich in den erzielten K_{IEAC} -Werten von mehr als 35 MPa√m wider.

[0028] Figur 5 zeigt ein weiteres Diagramm der vorstehend genannten Art mit den erzielten K_{IEAC} -Werten von etwa 20 MPa√m, die mit vier Proben aus der Legierung E4 erzielt worden sind. Auch zu dieser Probe konnte innerhalb der Versuchsdauer von 30 Tagen kein Risswachstum festgestellt werden.

[0029] Aus ebenfalls vier Proben der erfindungsgemäßen Legierung gemäß E5 sind die K_{IEAC} -Werte aus dem Diagramm der Figur 6 zu entnehmen. Diese liegen zwischen ungefähr 22 bis 26 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. Die Punkthäufung auch dieses Diagramms verdeutlicht, dass ein Risswachstum innerhalb der Versuchsdauer nicht beobachtet werden konnte.

[0030] Die vorstehend diskutierten Festigkeitswerte der Probenkörper aus den Vergleichslegierungen sowie derjenigen der erfindungsgemäßen Legierungen E1 - E6 sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst dargestellt:

Legierung	EAC Eigenschaften in T7452	Festigkeitseigenschaften in T7452		K_{IEAC}/K_{IC}
	K_{IEAC} [$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$]	$K_{IC, S-L}$ [$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$]	$R_{p0.2,L}$ [MPa]	
AA7010	24	32	420	$\approx 75\%$
AA7037	6	22	450	$\approx 27\%$
E1	> 20	26	482	$\geq 80\%$
E2	Kein Risswachstum > 20	23	466	$\geq 90\%$
E3	Kein Risswachstum > 20	20	470	$\approx 100\%$
E4	Kein Risswachstum > 20	21	487	$\geq 90\%$
E5	Kein Risswachstum > 20	26	467	$\geq 90\%$
E6	Kein Risswachstum > 20	22	470	$\geq 90\%$

[0031] Die Beschreibung der erfindungsgemäßen Legierungen sowie der daraus hergestellten überalterten Legierungsprodukte macht deutlich, dass die EAC-Beständigkeit dieser Legierungsprodukte unerwartet gut ist.

Patentansprüche

1. Aluminiumlegierung mit

0,04 - 0,1 Gew.-% Si,
 0,8 - 1,8 Gew.-% Cu,
 1,5 - 2,3 Gew.-% Mg,
 0,15 - 0,6 Gew.-% Ag,
 7,05 - 9,2 Gew.-% Zn,
 0,08 - 0,14 Gew.-% Zr,
 0,02 - 0,08 Gew.-% Ti
 max. 0,35 Gew.-% Mn,
 max. 0,1 Gew.-% Fe,
 max. 0,06 Gew.-% Cr,
 optional 0,0015 - 0,008 Gew.-% Be,
 Rest Aluminium nebst unvermeidbaren Verunreinigungen.

2. Aluminiumlegierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung weniger als 0,35 Gew.-% Ag, insbesondere mehr als 0,15 - 0,26 Gew.-% Ag, insbesondere 0,2 - 0,23 Gew.-% Ag, 0,9 - 1,6 Gew.-% Cu, 7,15 - 8,3 Gew.-% Zn, insbesondere 7,3 - 7,8 Gew.-% enthält und ein Zn/Mg-Verhältnis in dem Bereich von 3,6 bis einschließlich 4,4, insbesondere in dem Bereich von 3,9 bis 4,3 aufweist.

3. Aluminiumlegierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese 0,35 - 0,55 Gew.-% Ag, insbesondere 0,40 - 0,50 Gew.-% Ag enthält.

4. Aluminiumlegierung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aluminiumlegierung bezüglich der Elemente Zn und Mg ein Zn/Mg-Verhältnis in dem Bereich von mehr als 3,4 bis einschließlich 4,9 aufweist.

5. Aluminiumlegierung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese 0,8 - 1,35 Gew.-% Cu, insbesondere 0,9 - 1,2 Gew.-% Cu, 0,18 - 0,3 Gew.-% Mn, insbesondere 0,2 - 0,25 Gew.-% Mn und 7,1 - 8,9 Gew.-% Zn umfasst.

6. Aluminiumlegierung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese mehr als 1,35 bis max. 1,8 Gew.-%

Cu und weniger als 0,1 Gew.-% Mn, insbesondere weniger als 0,05 Gew.-% Mn umfasst.

7. Aluminiumlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese 0,0015 - 0,0035 Gew.-% Be enthält.
8. Aluminiumlegierungsprodukt, hergestellt aus einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aluminiumlegierungsprodukt gemäß T74xx überaltert ist.
9. Aluminiumlegierungsprodukt nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aluminiumlegierungsprodukt nach dem Lösungsglühen und vor der Alterung plastisch verformt und somit gemäß T7451 bzw. T7452 oder T7454 überaltert ist.
10. Überaltertes Aluminiumlegierungsprodukt nach einem der Ansprüche 7 bis 9 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Streckgrenze $R_{p0,2}$ mindestens 440 MPa, die Bruchzähigkeit (K_{IC}) mindestens 20 MPa $\sqrt{m}$ und keine Rissausbreitung nach Durchführen eines EAC-Tests gemäß ASTM E1681 bei Verwendung von DCB-Proben nach ASTM G168 unter folgenden Bedingungen:
 - an Luft bei 50°C
 - in einer Luftfeuchtigkeit von 85%
 - bei einer Beanspruchung von bis zu 20 MPa $\sqrt{m}$ und
 - einer Versuchsdauer von 30 Tagen eingetreten ist.

Claims

1. Aluminium alloy with

0.04 - 0.1 % by weight Si,
0.8 - 1.8 % by weight Cu,
1.5 - 2.3 % by weight Mg,
0.15 - 0.6 % by weight Ag,
7.05 - 9.2 % by weight Zn,
0.08 - 0.14 % by weight Zr,
0.02 - 0.08 % by weight Ti,
max. 0.35 % by weight Mn,
max. 0.1 % by weight Fe
max. 0.06 % by weight Cr,
optional 0.0015 - 0.008 % by weight Be,
remainder aluminium together with unavoidable impurities.

2. Aluminium alloy according to claim 1, **characterised in that** the alloy contains less than 0.35 % by weight Ag, in particular more than 0.15 - 0.26 % by weight Ag, in particular 0.2 - 0.23 % by weight Ag, 0.9 - 1.6 % by weight Cu, 7.15 - 8.3 % by weight Zn, in particular 7.3 - 7.8 % by weight, and a Zn/Mg proportion in the range from 3.6 up to and including 4.4, in particular in the range from 3.9 to 4.3.
3. Aluminium alloy according to claim 1, **characterised in that** it contains 0.35 - 0.55 % by weight Ag, in particular 0.40 - 0.50 % by weight Ag.
4. Aluminium alloy according to claim 3, **characterised in that**, in respect of the elements Zn and Mg, the aluminium alloy comprises a Zn/Mg proportion in the range of more than 3.4 up to and including 4.9.
5. Aluminium alloy according to claim 3, **characterised in that** it comprises 0.8 - 1.35 % by weight Cu, in particular 0.9 - 1.2 % by weight Cu, 0.18 - 0.3 % by weight Mn, in particular 0.2 - 0.25 % by weight Mn, and 7.1 - 8.9 % by weight Zn.
6. Aluminium alloy according to claim 3, **characterised in that** it comprises more than 1.35 to max. 1.8 % by weight Cu, and less than 0.1 % by weight Mn, in particular less than 0.05 % by weight Mn.

EP 3 818 187 B1

7. Aluminium alloy according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** it contains 0.0015 - 0.0035 % by weight Be.
8. Aluminium alloy product, manufactured from an alloy according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** the aluminium alloy product is aged in accordance with T74xx.
9. Aluminium alloy product according to claim 8, **characterised in that** the aluminium alloy product undergoes plastic deformation after solution annealing and before the ageing, and is therefore aged in accordance with T7451 and/or T7452 respectively, or T7454.
10. Aged aluminium alloy product according to any one of claims 7 to 9, **characterised in that** the tensile yield strength $R_{p0.2}$ is at least 440 MPa, the fracture toughness (K_{IC}) is at least 20 MPa $\sqrt{m}$, and that no fissure propagation occurs after the performance of an EAC test in accordance with ASTM E1681 with the use of DCB samples in accordance with ASTM G168 under the following conditions:
- in air at 50 °C
 - in an air humidity of 85%
 - under a stress of up to 20 MPa $\sqrt{m}$, and
 - a test duration of 30 days has been undertaken.

Revendications

1. Alliage d'aluminium comportant

0,04 à 0,1 % de poids de Si,
0,8 à 1,8 % de poids de Cu,
1,5 à 2,3 % de poids de Mg,
0,15 à 0,6 % de poids d'Ag,
7,05 à 9,2 % de poids de Zn,
0,08 à 0,14 % de poids de Zr
0,02 à 0,08 % de poids de Ti
max. 0,35 % de poids de Mn,
max. 0,1 % de poids de Fe,
max. 0,06 % de poids de Cr,
en option 0,0015 à 0,008 % de poids de Be,
et le reste en aluminium auxquels s'ajoutent les inévitables impuretés.

2. Alliage d'aluminium selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'alliage contient moins de 0,35 % de poids d'Ag, notamment plus de 0,15 à 0,26 % de poids d'Ag, notamment 0,2 à 0,23 % de poids d'Ag, 0,9 à 1,6 % de poids de Cu, 7,15 à 8,3 % de poids de Zn, notamment 7,3 à 7,8 % de poids et présente une proportion de Zn/Mg située dans une plage de 3,6 à 4,4 inclus, notamment une plage de 3,9 à 4,3.

3. Alliage d'aluminium selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** celui-ci contient 0,35 à 0,55 % de poids d'Ag, notamment 0,40 à 0,50 % de poids d'Ag.

4. Alliage d'aluminium selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** l'alliage d'aluminium présente, en ce qui concerne les éléments Zn et Mg une proportion de Zn/Mg dans une plage de plus de 3,4 jusqu'à 4,9 inclus.

5. Alliage d'aluminium selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** celui-ci comporte 0,8 à 1,35 % de poids de Cu, notamment 0,9 à 1,2 % de poids de Cu, 0,18 à 0,3 % de poids de Mn, notamment 0,2 à 0,25 % de poids de Mn et 7,1 à 8,9 % de poids de Zn.

6. Alliage d'aluminium selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** celui-ci comprend plus de 1,35 à max. 1,8 % de poids de Cu et moins de 0,1 % de poids de Mn, notamment moins de 0,05 % de poids de Mn.

7. Alliage d'aluminium selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** celui-ci contient 0,0015 à 0,0035 % de poids de Be.

EP 3 818 187 B1

8. Produit en alliage d'aluminium, fabriqué à partir d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le produit en alliage d'aluminium est surveilli conformément à T74xx.

9. Produit en alliage d'aluminium selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le produit en alliage d'aluminium fait l'objet d'une déformation plastique après le recuit de mise en solution et avant le vieillissement et qu'il est par conséquent surveilli conformément à T7451 voire T7452 ou T7454.

10. Produit en alliage d'aluminium surveilli, selon l'une des revendications 7 à 9, **caractérisé en ce que** la limite d'élasticité $R_{p0,2}$ d'au moins 440 MPa, la ténacité (K_{IC}) d'au moins 20 MPa $\sqrt{m}$ et aucune propagation des fissures après réalisation d'un test EAC conformément à ASTM E1681, avec utilisation d'échantillons DCB selon ASTM G168 dans les conditions suivantes :

- à l'air à 50 °C
- avec une humidité de l'air de 85 %
- avec un effort allant jusqu'à 20 MPa $\sqrt{m}$ et
- une durée de l'essai de 30 jours, est avérée.

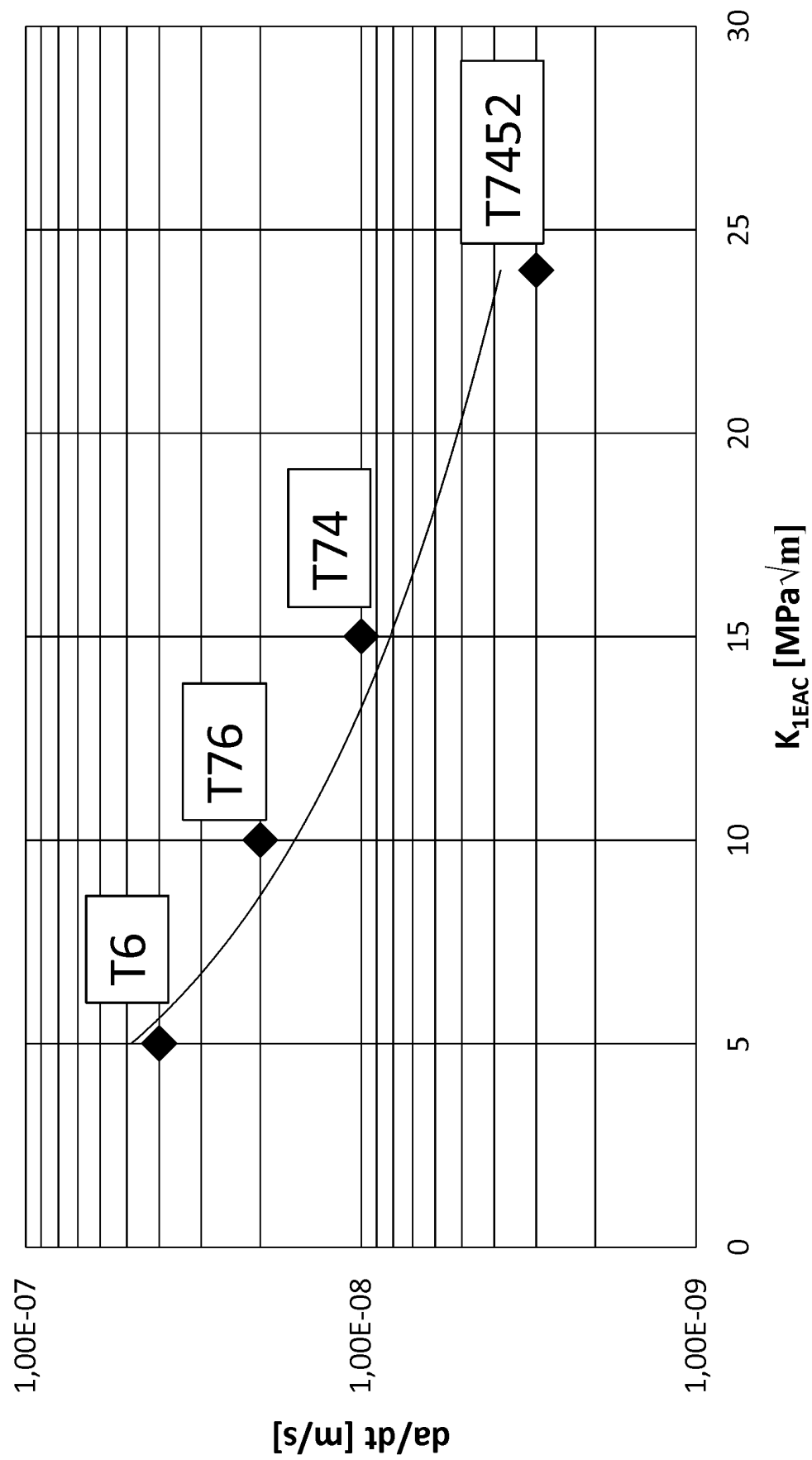
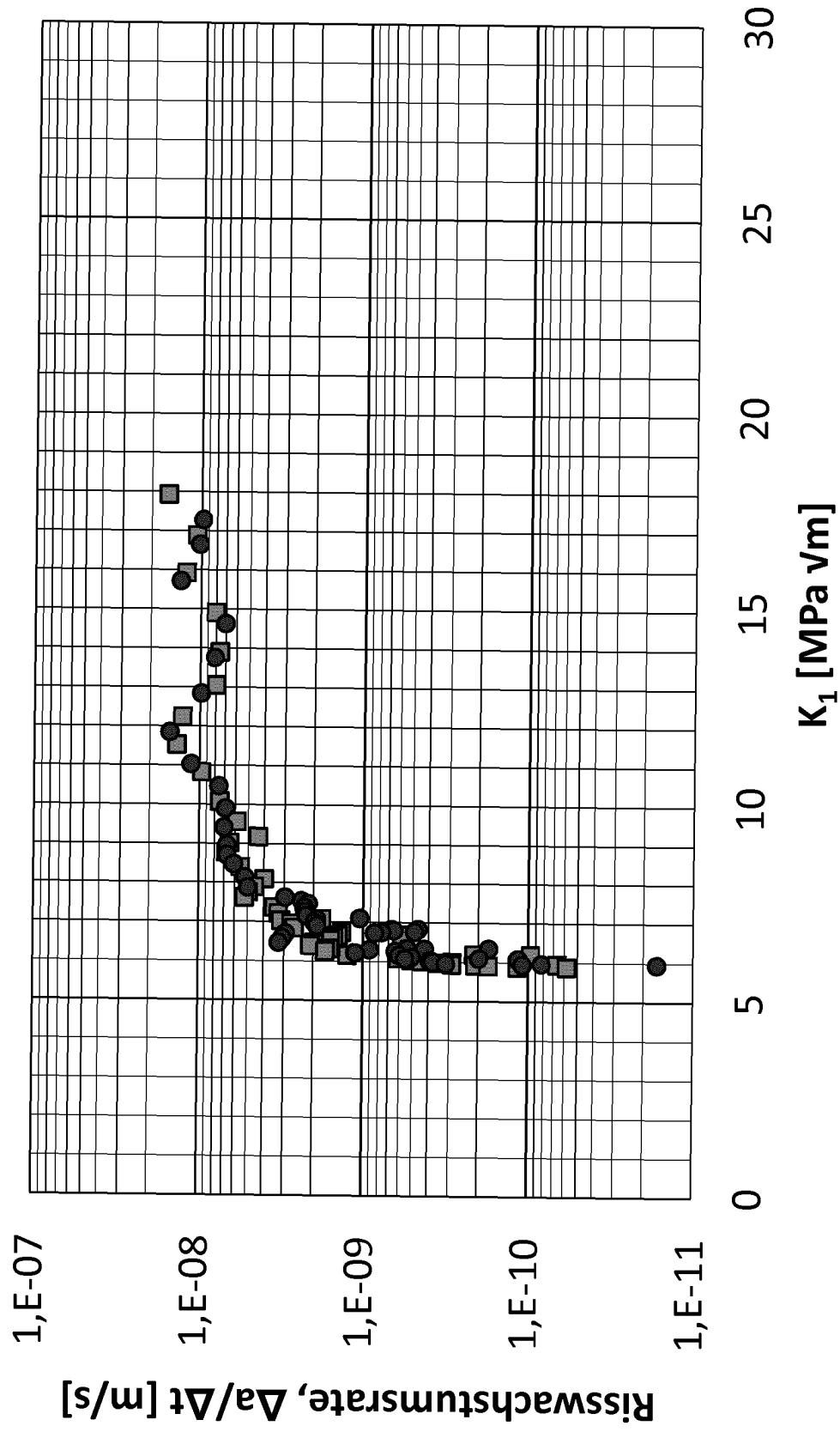
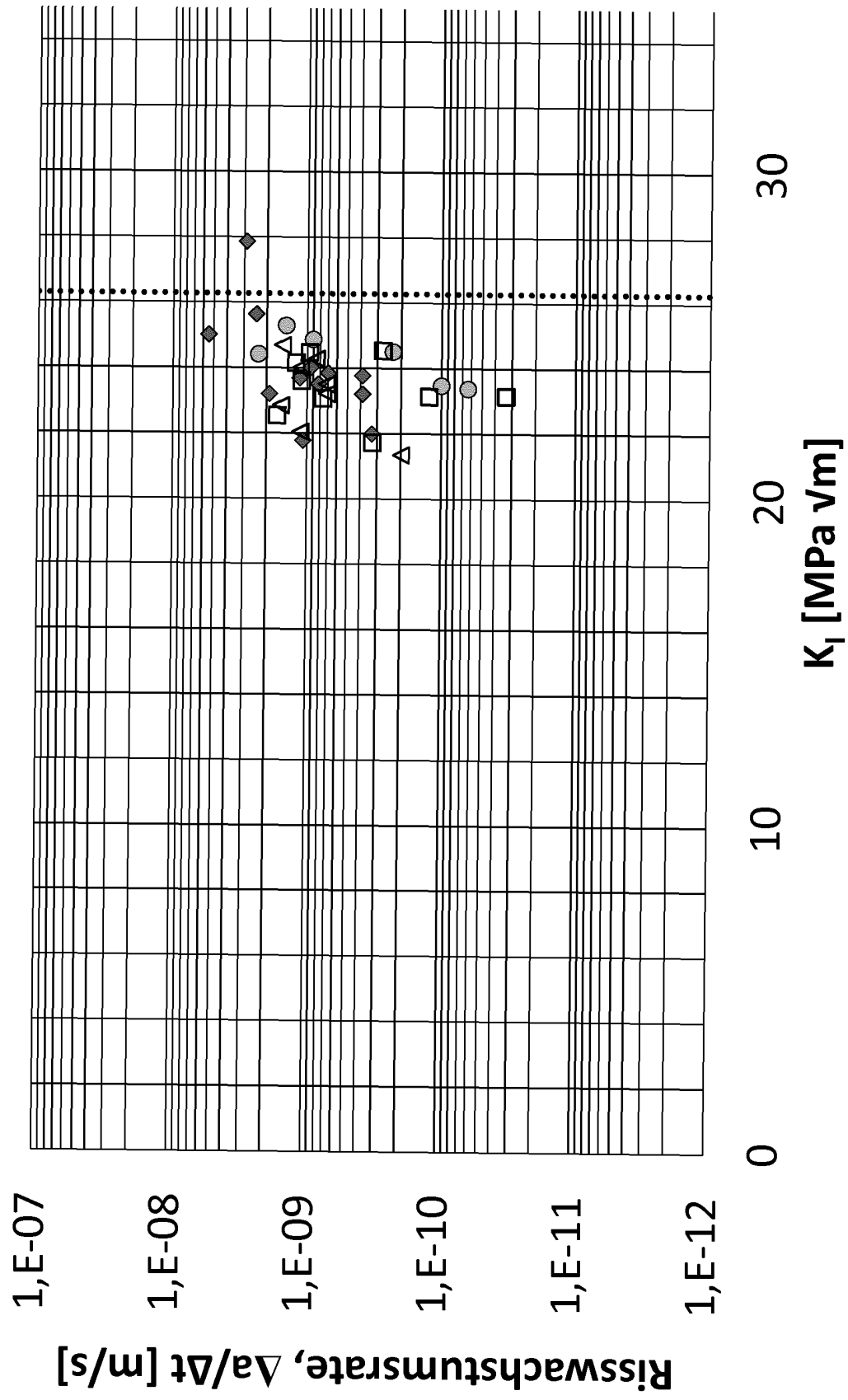
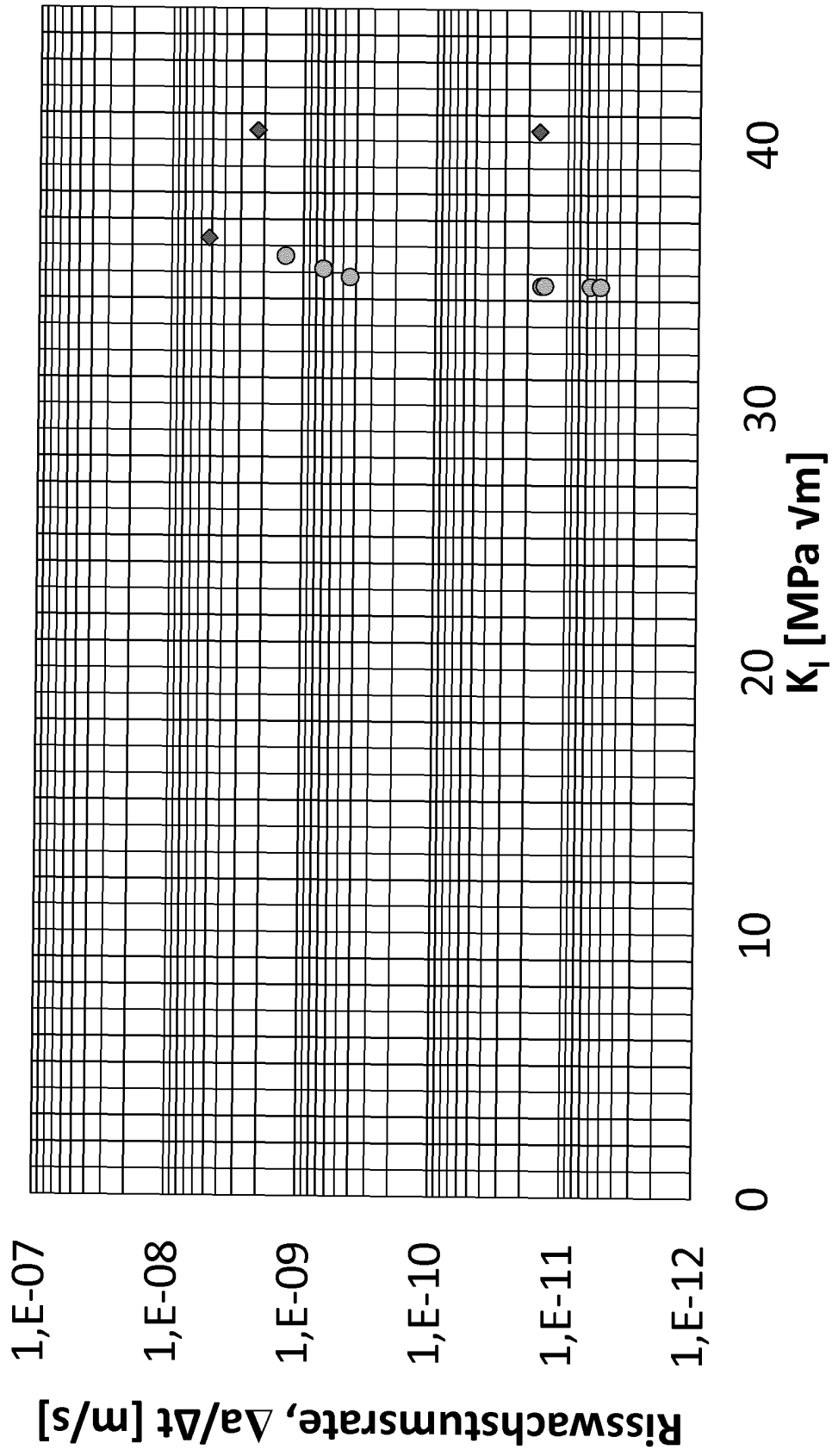
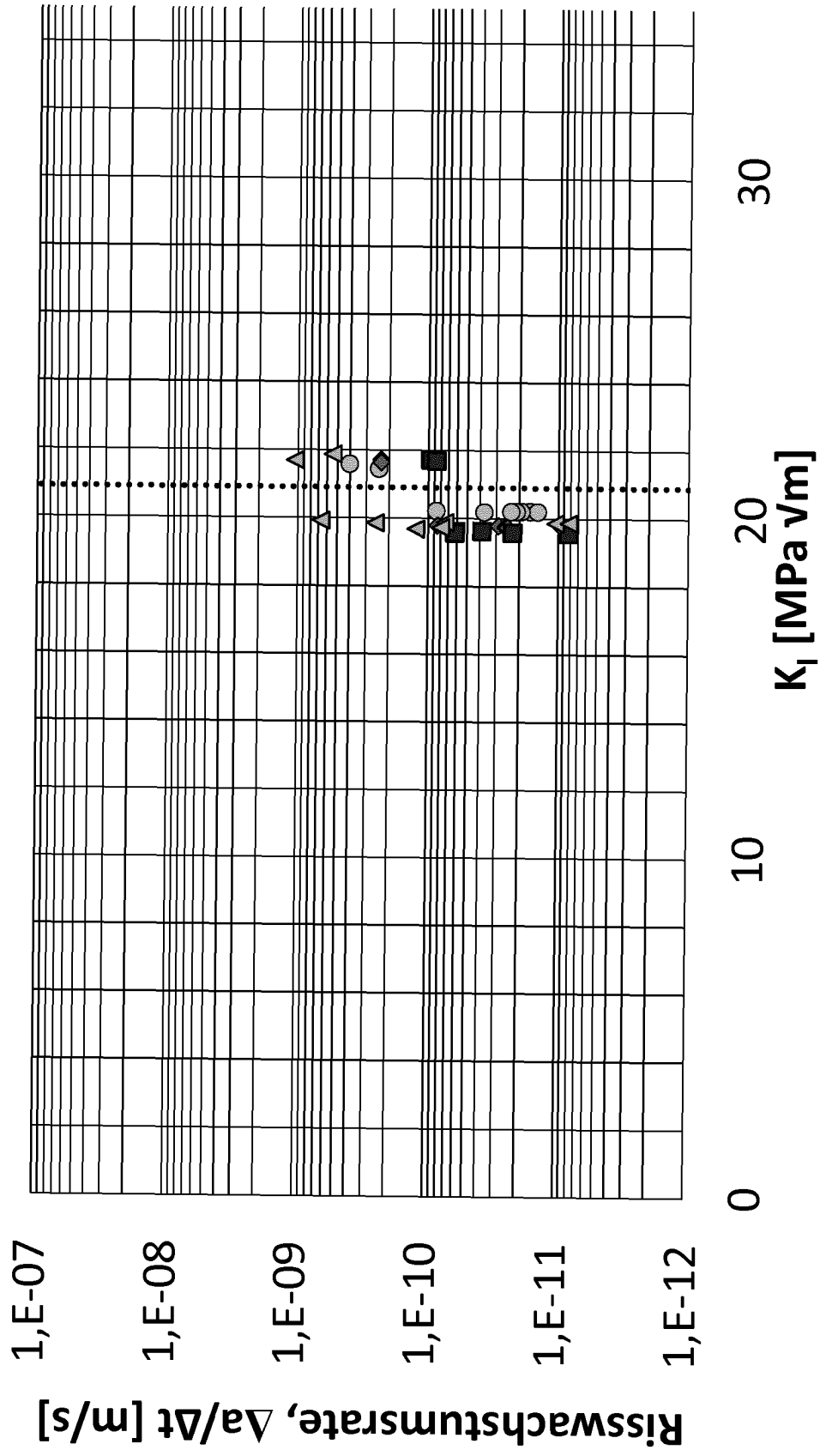


Fig. 1

**Fig. 2**

**Fig. 3**

**Fig. 4**

**Fig. 5**

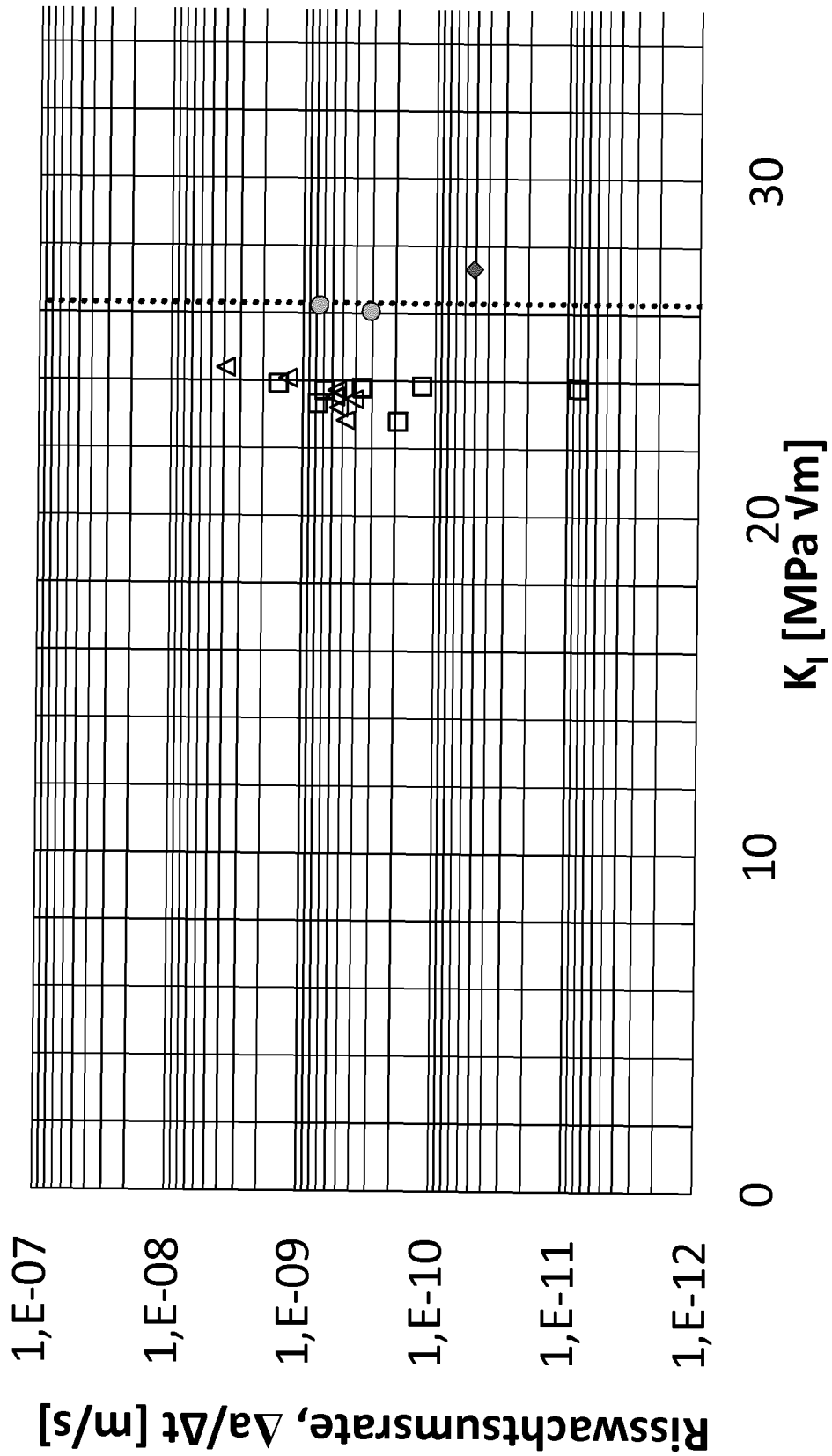


Fig. 6

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 02052053 A1 [0004]
- EP 1683882 A1 [0005] [0008]