

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 489 194 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

22.12.2004 Bulletin 2004/52

(51) Int Cl.7: C22C 9/04, C22F 1/08

(21) Numéro de dépôt: 04356098.6

(22) Date de dépôt: 16.06.2004

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Etats d'extension désignés:
AL HR LT LV MK

(72) Inventeurs:
• Borhan Tavakoli, Abbas
27140 Gisors (FR)
• Welter, Jean-Marie
27140 Gisors (FR)

(30) Priorité: 17.06.2003 FR 0307267

(74) Mandataire: Pigasse, Daniel et al
Pechiney,
217, cours Lafayette
69451 Lyon Cedex 06 (FR)

(71) Demandeur: TREFIMETAUX
92400 Courbevoie (FR)

(54) Procédé de fabrication de demi-produits en alliages CuZnPbSn destinés au matriçage à chaud

(57) Dans le procédé de fabrication d'un demi-produit en un alliage CuZnPbSn, ledit alliage présente la composition pondérale suivante :

- cuivre : de 59.5 à 61.5 %,
- plomb : de 1.8 à 2.2 %,
- étain : de 1.3 à 1.7 %,
- somme des autres éléments sauf Zn < 0.3%.
- zinc : reste.

Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend une étape de filage, ladite étape de filage ne comprenant pas ou n'étant pas suivie d'une étape de traitement thermique.

Avantages : procédé d'élaboration simple et économique, très bonne résistance à la dézincification, très bonne usinabilité et forgeabilité, pas d'effet néfaste sur le taux de relargage du plomb dans l'eau potable.

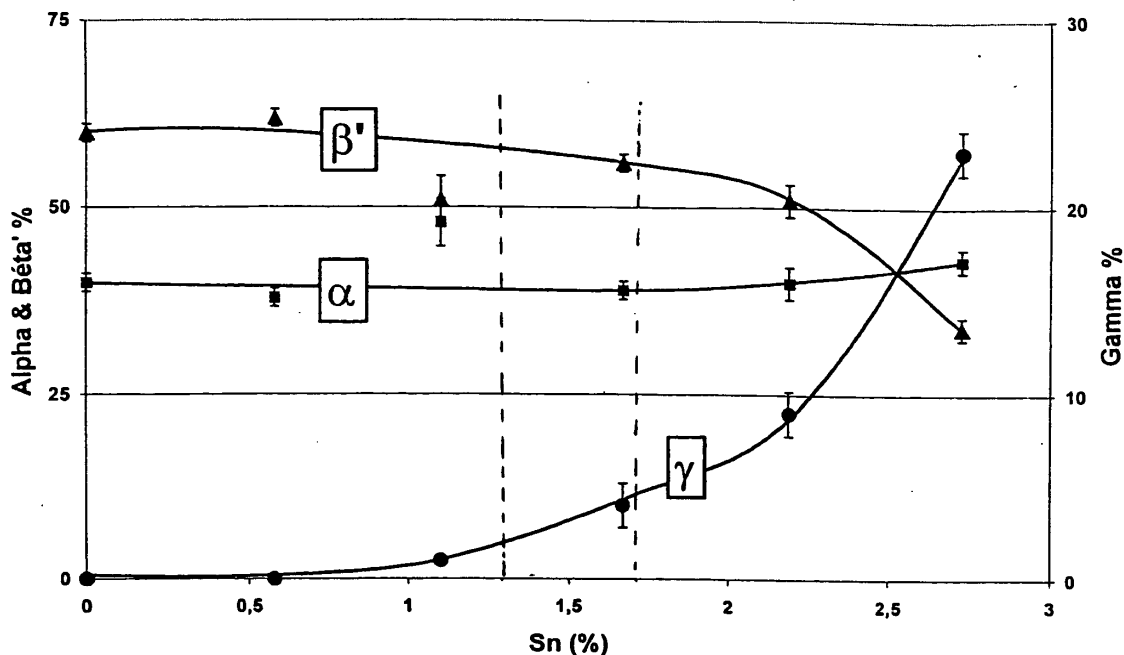


Figure 1

EP 1 489 194 A1

Description

DOMAINE DE L'INVENTION

5 **[0001]** La présente invention concerne le domaine des alliages base cuivre de matriçage à chaud, destinés à la fabrication des pièces utilisées essentiellement dans les canalisations de distribution d'eau potable (robinets, valves, raccords).

ETAT DE LA TECHNIQUE

10 **[0002]** A l'heure actuelle, les alliages les plus utilisés dans ce domaine, sont selon la nomenclature européenne :

15 a) Alliage de matriçage traditionnel : CW617N,
b) Alliages résistants à la dézincification, dont le plus couramment utilisé est le laiton à l'arsenic : CW602N,
c) Une famille d'alliages de laiton à l'étain brevetée pour leur très bonne plasticité à chaud (brevet Européen n° EP 1 029 935 A1 publié le 23.08.2000).

20 **[0003]** Par ailleurs, il est déjà connu que l'addition de l'étain dans les laitons peut améliorer leur résistance à la corrosion comme mentionné dans l'ouvrage Metals Handbook, 9th Ed., Volume 3, Corrosion (1987), et peut présenter un caractère γ -gène de l'étain dans les laitons traditionnels duplex α - β' , comme mentionné dans l'ouvrage de H. O. HOFMANN, « Metallurgy of copper », McGraw-Hill Book Company, Inc. (1924).

PROBLEMES POSES

25 **[0004]** Parmi ces alliages, l'alliage traditionnel de matriçage CW617N présente les inconvénients suivants :

a) résistance à la dézincification extrêmement faible,
b) usinabilité moyenne.

30 **[0005]** Quant aux alliages de laiton à l'arsenic résistant à la dézincification, ils présentent les inconvénients ci-dessous :

a) mauvaise usinabilité (fragmentation des copeaux),
b) gamme de fabrication lourde : nécessitant la réalisation d'un traitement thermique avant la livraison des barres et d'un autre après matriçage (robinets, valves, raccords),
35 c) taux de relargage du plomb dans l'eau élevé.

40 **[0006]** Enfin, pour ce qui concerne les alliages de laiton à l'étain brevetés pour leur très bonne plasticité à chaud, ils présentent les inconvénients suivants :

a) contrainte d'écoulement très élevée pour la plage de température préconisée pour matriçage, par rapport à CW617N (un ordre de grandeur de différence),
b) susceptibilité importante au niveau de la température de matriçage; autrement dit, pour assurer la bonne malléabilité à chaud, la température de matriçage doit être très stable ($\pm 20^\circ\text{C}$) ce qui nécessite le remplacement des modes de chauffage traditionnels, par des matrices chauffantes incorporées dans les presses.
45 Suite aux points a) et b) précités, l'utilisation des laitons à l'étain, objet du brevet susmentionné, nécessite la modification structurelle des presses de matriçage existantes.

OBJET DE L'INVENTION

50 **[0007]** Les alliages selon l'invention, sont destinés à destinés à la fabrication des pièces utilisées essentiellement dans les canalisations de distribution d'eau potable (robinets, valves, raccords), et visent à satisfaire simultanément les conditions suivantes :

55 1) Procédé d'élaboration simple et économique,
2) Très bonne résistance à la dézincification,
3) Très bonne usinabilité (fragmentation des copeaux),
4) Très bonne forgeabilité (faible résistance à la déformation et bonne malléabilité à chaud),

5) Pas d'effet néfaste sur le taux de relargage du plomb dans l'eau potable.

Cette dernière condition est motivée par les nouvelles réglementations concernant la qualité de l'eau potable.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

5 **[0008]** Les alliages CuZnPbSn selon l'invention ont la composition suivante, tous les pourcentages étant des pourcentages pondéraux :

- 10 - cuivre : de 59.5 à 61.5 %,
- plomb : de 1.8 à 2.2 %,
- étain : de 1.3 à 1.7 %,
- somme des autres éléments sauf Zn < 0.3%.
- zinc : reste.

15 Un objet de l'invention est formé par le procédé de fabrication d'un demi-produit selon l'invention, procédé qui comprend typiquement une étape de filage, ladite étape de filage n'étant pas suivie d'une étape de traitement thermique. A cet égard, le procédé selon l'invention est donc particulièrement économique.

20 **[0009]** La demanderesse a observé que les alliages de laiton à l'étain selon l'invention, présentaient par rapport aux alliages de l'art antérieur utilisés pour les mêmes applications, la combinaison optimale des caractéristiques requises. En effet, ces alliages selon l'invention se caractérisent par la présence simultanée des propriétés ci-dessous:

- Excellente résistance à la dézincification
- Très bonne usinabilité (fragmentation de copeaux)
- Excellente forgeabilité à chaud
- 25 • Pas d'effet néfaste sur le taux de relargage du plomb dans l'eau potable
- Gamme de fabrication simple et économique (pas de nécessité de procéder à un traitement thermique ni chez le fabricant de laiton, ni chez les matriciers après le matriçage des pièces)
- Recyclage simple.

30 **[0010]** Les propriétés des alliages selon l'invention seraient dues notamment au choix de la composition et surtout à la fourchette bien ciblée de la teneur en étain.

Dans le cadre de ses travaux, la demanderesse a émis l'hypothèse suivante pour expliquer l'effet bénéfique de l'étain. Le mécanisme en jeu serait le suivant : fortement " γ -gène", l'étain une fois ajouté au laiton provoquerait la formation de la nouvelle phase " γ " au sein de la microstructure duplex α - β' . Cette formation se ferait au détriment de la phase β' comme illustré sur la figure 1. A cause de la solubilité élevée de l'étain dans la phase " γ ", la formation de celle-ci s'accompagnerait d'un phénomène, à cinétique très rapide, de pompage de l'étain de la matrice (phases α et β'), comme illustré sur la figure 2.

La présence de l'étain au sein de la phase " γ " conduirait ainsi à :

- 40 - une baisse du potentiel de corrosion de " γ " ce qui se traduirait par une susceptibilité à la corrosion accrue de cette phase. En présence d'un milieu corrosif, la phase " γ " s'attaquerait donc préférentiellement (démarrage de la corrosion) en protégeant le reste de la matrice. Autrement dit, la phase " γ " jouerait le rôle d'anode sacrificiel et protégerait le reste de l'alliage,
- 45 - une cinétique lente de corrosion (progression du front de dézincification). Ainsi, à cause de cette baisse de cinétique (et malgré la susceptibilité très élevée à la corrosion de la phase " γ ") l'intensité globale de dézincification des alliages contenant de l'étain selon l'invention, se trouverait significativement baissée. Cependant, pour obtenir les propriétés recherchées selon l'invention, la phase " γ " doit d'une part être présente en faible quantité relative comme illustré sur la figure 1, et doit d'autre part présenter une morphologie fine et discontinue, comme cela apparaît sur la figure 2. En effet, la figure 2 montre que la phase " γ " est présente au joint de grain entre les phases α et β' sur une faible épaisseur et qu'elle est discontinue puisqu'elle est absente dans les deux autres jonctions de phases α et β' (à droite et à gauche) présentes sur la figure 2.

55 **[0011]** Par ailleurs, dans le cadre de ses recherches, la demanderesse a pu démontrer le rôle néfaste de l'arsenic dans les laitons au plomb en ce qui concerne le relargage du plomb. En effet, s'il est connu que l'arsenic présent dans les laitons au plomb, se met au niveau des joints de grains, par contre la demanderesse a trouvé, comme illustré schématiquement sur la figure 4, que l'arsenic avait tendance à migrer à la surface et que, dans un milieu aqueux, l'arsenic étant plus noble que le plomb ($E_{As} = 0.248V$, $E_{Pb} = - 0.126V$), cela conduisait à la formation des piles électrochimiques entre l'arsenic et les particules de plomb, de sorte qu'ainsi, la dissolution du plomb dans l'eau potable

(taux du relargage) se trouverait accélérée.

DESCRIPTION DES FIGURES

5 **[0012]** La figure 1 est un diagramme qui donne l'évolution des pourcentages en poids des phases α , β' et γ en fonction de la concentration pondérale en étain, les alliages CuZnPbSn selon l'invention étant ceux pour lesquels Sn est compris entre 1,3 et 1,7% en poids.
Ce diagramme a été obtenu à partir des 6 alliages suivants à teneur croissante en Sn :

10

Sn % poids	Pb % poids	Fe % poids	Zn % poids	Cu % poids
0	2,16	0,19	38,6	Reste
0,59	2,06	0,20	39,9	Reste
1,13	2,12	0,19	39,1	Reste
1,71	2,19	0,17	38,5	Reste
2,19	2,08	0,20	38,1	Reste
2,73	2,02	0,18	37,5	Reste

15

20

[0013] La figure 2 est un diagramme donnant la concentration pondérale en étain des phases α , β' et γ , d'alliages CuZnPbSn selon l'invention, concentration obtenue sur coupe micrographique d'un demi-produit obtenu selon l'alliage No 2 par analyse ponctuelle avec un microscope à balayage. En ordonnée figure la teneur pondérale en Sn, et en abscisse figure la distance en μm entre les différents points d'analyse, distance prise selon une ligne droite depuis un point origine pris dans une phase α , ligne qui coupe successivement de gauche à droite, des phases $\alpha / \beta' / \alpha / \gamma / \beta' / \alpha$. Ce diagramme met en évidence un phénomène de pompage de l'étain des phases α , β' par la phase γ .

25 **[0014]** La figure 3 est une photographie destinée à mettre en évidence la malléabilité à chaud des alliages selon l'invention (alliages 2 et 4) par des tests d'écrasement de 55% (pions supérieurs) et 80% (pions inférieurs), réalisés à 700, 750 et 825°C.

30 **[0015]** La figure 4 est un schéma représentant une coupe d'une pièce matricée selon l'invention au contact de l'eau, explication du mécanisme d'action accélératrice de l'arsenic sur le taux de relargage du plomb dans l'eau potable

[0016] La figure 5 est un schéma qui reprend les éléments de la photographie de la figure 3.

DESCRIPTION DETAILLE DE L'INVENTION

35 **[0017]** Selon l'invention, la teneur en étain de l'alliage CuZnPbSn peut être comprise entre 1.4 et 1.6%. La teneur en plomb peut être comprise entre 1.9 et 2.1 %.

[0018] En ce qui concerne les éléments secondaires ou à l'état de traces, la teneur en fer peut être inférieure ou égale à 0,2%.

40 De même, la teneur en arsenic peut être comprise entre 5 et 500ppm.

La teneur en aluminium peut être comprise entre 5 et 500ppm.

La teneur en antimoine peut être comprise entre 5 et 100ppm.

La teneur en silicium peut être comprise entre 5 et 500ppm.

45 **[0019]** Un autre objet de l'invention comprend les demi-produits obtenus à partir de l'alliage CuZnPbSn selon l'invention, dans lesquels la microstructure de l'alliage est composée de trois phases intermétalliques : α , β' et γ . Par analyse d'image de la microstructure, il a été observé que le pourcentage surfacique de la phase γ de ces demi-produits peut être compris entre 5 et 9%, et que le pourcentage surfacique de la phase β' peut être compris entre 25 et 40%.

50 **[0020]** Comme illustré sur le tableau 3 de l'exemple 1, ledit alliage CuZnPbSn peut présenter une composition choisie de manière à ce que, selon la norme ISO 6509, ledit demi-produit obtenu à partir de cet alliage présente une profondeur moyenne de dézincification inférieure à 200 μm , et même typiquement inférieure à 150 μm , de sorte que ledit alliage CuZnPbSn, qui n'est pas à l'arsenic, est très supérieur à l'alliage CW617N et se rapproche même des performances de l'alliage à l'arsenic CW602N.

55 **[0021]** Comme illustré sur le tableau 5 de l'exemple 2, ledit alliage CuZnPbSn peut présenter une composition choisie de manière à ce que le demi-produit obtenu à partir de cet alliage présente, pour une opération de perçage effectuée dans les conditions habituelles d'usinage selon la norme NF E66-520-7 de l'édition 2000, une taille moyenne de copeaux typiquement deux fois plus petite que celle obtenue avec l'alliage CW602N qui est un laiton à l'arsenic.

[0022] Comme illustré sur le tableau 7 de l'exemple 4 et sur les figures 3 et 5, ledit alliage CuZnPbSn peut présenter

une composition choisie de manière à ce que le test de compression à chaud selon la norme ASTM E209-00 de l'édition 2000, et réalisé dans la plage de 600°C à 750°C, ne provoque aucune fissuration dudit demi-produit obtenu à partir de cet alliage.

Ainsi, les demi-produits selon l'invention présentent une grande latitude de déformation à chaud, tant en ce qui concerne la plage de température que le taux d'écrasement, sans qu'apparaissent des fissures ou des criques dans le métal. Ces demi-produits présentent une grande aptitude à se déformer sans fissurations ou criques, ce qui est extrêmement avantageux dans la pratique.

[0023] Comme illustré sur le tableau 6 de l'exemple 3, ledit alliage CuZnPbSn dudit demi-produit peut présenter une composition choisie de manière à ce que le taux de relargage du plomb dans l'eau potable soit inférieur au seuil réglementaire selon la Directive européenne 98/83/EC relative à la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine. Il importe de noter également le taux très bas du relargage de Zn comparé à celui des alliages No 5 et 6.

[0024] Comme illustré sur le tableau 8 de l'exemple 4, ledit alliage CuZnPbSn peut présenter une composition choisie de manière à ce que ledit demi-produit présente une malléabilité à chaud élevée, et de manière à ce que sa résistance à l'écrasement soit inférieure à celle obtenue avec l'alliage CW602N, et de préférence deux fois moindre que celle dudit alliage CW602N.

Il va de soi que la puissance installée sur les machines ou dispositifs de fabrication des produits finis, en particulier lorsque une telle fabrication comprend une déformation du demi-produit par écrasement, sera moindre dans le cas des demi-produits selon l'invention que dans le cas des demi-produits de l'état de la technique formés à partir des alliages No 5 et 6.

[0025] Un autre objet de l'invention est formé par le produit fini obtenu à partir du demi-produit selon l'invention, le demi-produit étant typiquement choisi parmi : un robinet, une valve, un raccord.

[0026] Un autre objet de l'invention est formé par le procédé de fabrication du produit fini selon l'invention, procédé dans lequel on forme ledit produit fini typiquement par déformation ou usinage dudit demi-produit, ledit procédé ne comprenant pas d'étape de traitement thermique, ce qui est très avantageux et économique dans la pratique par rapport aux procédés comparables de l'état de la technique.

[0027] Un autre objet de l'invention est formé par l'utilisation d'un alliage CuZnPbSn selon l'invention, ou d'un demi-produit selon l'invention ou obtenu selon l'invention, pour la fabrication de produits finis ou composants utilisés pour la distribution d'eau sanitaire tels que robinets, valves et raccords.

EXEMPLES DE REALISATION

[0028] Le tableau 1 donne les compositions chimiques des alliages testés selon l'invention (% pondéral).

	Cu	Pb	Sn	Fe	Zn
Alliage 1	63,2	1,83	1,55	0,18	reste
Alliage 2	61,2	2,04	1,57	0,17	Reste
Alliage 3	60,2	2,01	1,42	0,19	Reste
Alliage 4	59,1	1,82	1,51	0,18	Reste
Alliage 5 Alliage traditionnel de matricage CW617N	59,5	1,95	0,22	0,21	Reste
Alliage 6* Alliage résistant à la dézincification CW602N	61,2	2,20	0,06	0,01	Reste

* alliage 6 qui contient 0,12 % d'arsenic

Tableau 1 : Composition chimique (poids %) des alliages testés selon l'invention.

[0029] Les alliages du **tableau 1** ont été réalisés selon une gamme conventionnelle comportant les étapes reprises

dans le **tableau 2**.

- Coulée $T = 1060 \pm 20^\circ\text{C}$, \varnothing billette = 110 mm
- Filage inverse : $T = 700 \pm 20^\circ\text{C}$, Temps de préchauffage = 2 h, \varnothing barres = 26 mm
- Rapport de filage = 94%

Tableau 2: Conditions opératoires de fabrication des laitons testés

Exemple 1

[0030] Dans cet exemple, on a étudié l'influence de la composition de l'alliage sur la dézincification. Les essais de dézincification ont été réalisés dans le sens longitudinal (sens du filage) selon la norme ISO 6509. Les profondeurs moyennes de dézincification ont été mesurées à l'aide d'un système d'analyse d'images (moyenne de vingt mesures)

[0031] Le **tableau 3** réunit les résultats des mesures :

	Profondeur de dézincification (μm)	
	Moyenne	Ecart type
Alliage 1	750	27
Alliage 2	149	15
Alliage 3	135	13
Alliage 4	146	17
Alliage 5	1320	31
Alliage 6	80	10

Tableau 3 : Résultats de mesures de profondeur de dézincification.

[0032] Les résultats de ce tableau mettent en évidence les points suivants :

- 1) l'alliage de référence (alliage 6), c'est à dire le CW602N, montre la meilleure résistance à la dézincification. Cette résistance est, en effet, la conséquence d'une part, de la microstructure monophasée de cet alliage (100% alpha) et d'autre part, de la présence de l'arsenic dans l'alliage. Il est à noter cependant que l'alliage CW602N nécessite la réalisation de deux traitements thermiques (à $\sim 500^\circ\text{C}$) l'un au cours de sa fabrication (chez le fabricant de l'alliage), et l'autre, après l'opération de matriçage.
- 2) l'alliage traditionnel de matriçage (alliage 5), c'est à dire le CW617N, montre la plus faible résistance à la dézincification.
- 3) l'addition de l'étain selon l'invention (alliages 2, 3 et 4) donne des résultats proches de ceux obtenus pour l'alliage indézincifiable CW602N. Autrement dit, l'addition de l'étain selon l'invention améliore significativement la résistan-

EP 1 489 194 A1

ce à la dézincification des laitons de matriçage (comparaison des alliages n° 2, 3 et 4 avec l'alliage n° 5).

4) l'alliage n° 1 ayant une teneur trop élevée en cuivre (en dehors de la fourchette selon l'invention, c'est à dire, 59,5 à 61,5% pds) présente une profondeur de dézincification presque cinq fois supérieure à celles obtenues pour les alliages n°2, 3 et 4

5

Exemple 2

[0033] Dans cet exemple, on a étudié l'aptitude à l'usinage des alliages selon l'invention en comparaison avec d'une part le CW617N et d'autre part le CW602N.

10 **[0034]** Les essais d'usinabilité ont été réalisés sur un banc instrumenté et automatique de perçage. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

• Vitesse de coupe (Vc) = 280 m/min

• Avance par tour (f) = 0,56 mm/tour

15 • Foret :

◆ Monobloc en carbure

◆ Diamètre 10 mm

◆ Profondeur de perçage (pp) = 25 mm

20

• Lubrification : à l'aide du LACTUCUT 2, lubrifiant commercialisé par TOTAL®.

[0035] Les paramètres mesurés étaient la force axiale de perçage et la taille moyenne des copeaux évaluée par un paramètre appelé le "copeau moyen" (C.M.). Le C.M. a été calculé de la façon suivante :

25 Les copeaux issus du perçage sont ajoutés sur une série de 7 tamis superposés repérés de 1 à 7. Le **tableau 4** donne l'ouverture des mailles carrées (en mm) de chaque tamis ainsi qu'un indice arbitraire qui s'y réfère (indice de tamis).

Tableau 4 :

30

Caractéristiques des tamis utilisés		
N° tamis	Ouverture des mailles (mm)	Indice de tamis
1	2.5	7
2	2	6
3	1.6	5
4	1.25	4
5	0.9	3
6	0.56	2
7	0 (Fond - Sans ouverture)	1

35

40

[0036] Les tamis sont montés sur un support vibratoire que l'on fait vibrer pendant cinq minutes pour chaque opération de tamisage.

45

[0037] Le contenu de chaque tamis est ensuite pesé. Le paramètre de "copeau moyen" (CM) est ensuite calculé à l'aide de l'équation suivante **[Eq.2]**:

50

$$C.M.(sans\ unité) = \frac{\sum_{i=1}^7 (I_i * m_i)}{\sum_{i=1}^7 (m_i)} \quad \text{[Eq.2]}$$

55

où : I_i = indice du tamis n° "i".

m_i = poids des copeaux du tamis n° "i".

EP 1 489 194 A1

[0038] La fragmentation des copeaux issus du perçage d'un alliage est d'autant meilleure que le C.M. est petit.

[0039] Le **tableau 5** réunit les résultats obtenus. Chaque paramètre est calculé à l'aide de la moyenne des résultats de cinq mesures différentes

5

Tableau 5 :

Résultats des essais d'usinabilité (perçage)		
	Force de perçage (N)	C.M.
Alliage 1	2739±25	4,2±0,2
Alliage 2	2940 ± 36	3,80 ± 0,2
Alliage 3	3082 ± 41	3,75 ± 0,1
Alliage 4	3193 ± 48	3,70 ± 0,2
Alliage 5	3232 ± 42	4,5 ± 0,2
Alliage 6	2642 ± 30	7,3 ± 0,2

10

15

[0040] Les résultats du **tableau 5** montrent que par rapport à l'alliage CW617N (n° 5), les alliages selon invention (n°2, 3 et 4) présentent à la fois un niveau de force plus faible et une bien meilleure fragmentation des copeaux.

20

[0041] Quant à la comparaison avec l'alliage à l'arsenic, c'est à dire le CW602N (n°6), on note que les alliages selon l'invention présentent des niveaux de force plus élevés. Cependant, cette différence est largement contrebalancée par l'excellente fragmentation des copeaux des laitons à l'étain.

25

Exemple 3

[0042] Dans cet exemple, on a étudié le relargage du plomb, du cuivre et du zinc dans l'eau potable. Les essais de relargage ont été réalisés sur une période de trois semaines en utilisant la solution de lessivage du "Old-BSI 7766" [DD 201 - 1991 du British Standard Institution].

30

[0043] Les essais ont été réalisés sur des "godets" usinés dans les barres de 26 mm de diamètre. La surface utile de chaque godet est de 1,90 dm² et contient 0.4 l de la solution de lessivage précitée.

[0044] Afin de s'affranchir du phénomène de contamination superficielle des godets par le plomb (formation d'une fine pellicule de cet élément au niveau des surfaces usinées), l'ensemble des godets a subi un traitement de surface (traitement ECOWAVE® de la Société KME).

35

[0045] Des prélèvements d'eau ont été faits au cours de la 3^{ème} semaine d'essais à raison d'un prélèvement toutes les 24 heures (de stagnation).

[0046] Pour chaque élément, c'est la moyenne des 7 résultats obtenus au cours de la 3^{ème} semaine de test, qui a été considérée pour comparaison.

[0047] Le **tableau 6** présente les résultats obtenus pour le plomb, le cuivre et le zinc.

40

	Taux moyen de relargage (µg/dm ²)		
	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
Alliage 1	0,73	5,17	100,75
Alliage 4	1,15	5,31	93,8
Alliage 5	1,07	5,35	221,66
Alliage 6	2,03	7,98	160,05

45

50

Tableau 6 : Résultats des essais de relargage

55

[0048] On note bien que l'alliage selon l'invention (n°4) donne moins de relargage (Pb, Cu et Zn) que l'alliage CW602N (alliage 6) et beaucoup moins de relargage de Zn que le CW617N (alliage 5).

Exemple 4

[0049] Dans cet exemple, on a étudié la forgeabilité à chaud (aptitude au matriçage à chaud) des alliages selon l'invention.

5 Afin d'évaluer la forgeabilité, des essais d'écrasement à chaud ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

- Géométrie des échantillons : cylindres de 15mm de diamètre et de 15mm de hauteur,
- Lubrification à l'aide d'un bâton de graphite,
- 10 • Température : 600, 700, 750 et 825°C,
- Taux d'écrasement* (ϵ) : 55 et 80% ,

* $\epsilon = [(H_0-h)/H_0] 100\%$

15 où H_0 et h sont respectivement les hauteurs de l'échantillon avant et après le test d'écrasement

- Vitesse de déformation généralisée : $\dot{\epsilon} = 34 \text{ s}^{-1}$

[0050] La forgeabilité a été évaluée à l'aide de deux paramètres :

20 1) la résistance à la déformation.
Celle-ci a été directement mesurée par la machine de traction. Elle reflète la puissance nécessaire au matriçage des échantillons.

25 2) la malléabilité à chaud.
Elle est évaluée à l'oeil à l'aide de l'aspect extérieur des pions comprimés (fissuration, peaux d'orange, ...).

[0051] Le tableau 7 réunit les résultats des examens visuels des échantillons écrasés à chaud. La figure 3 montre la photo d'une partie des pions écrasés, la figure 5 étant une représentation schématique des échantillons écrasés de la figure 3.

30

Tableau 7 :

Résultats des tests d'écrasement à chaud (+ :Pas de fissures, - : Fissuré)							
	Taux			N° Alliage			
T (°C)	D'écrasement %	1	2	3	4	5	6
	55	+	+	+	+	+	-
600	80	-	+	+	+	-	-
700	55	+	+	+	+	+	-
	80	-	+	+	+	+	+
750	55	+	+	+	+	+	+
	80	-	+	+	+	-	-
825	55	+	+	+	+	-	+
	80	-	-	-	-	-	-

35

40

45

[0052] On note que contrairement aux alliages CW617N et CW602N, les alliages selon l'invention (n° 2, 3 et 4) se matriçent très bien entre 600 et 750°C et ceci pour les deux taux d'écrasement testés.

50

[0053] Quant à la résistance à la déformation (effort d'écrasement à chaud), le tableau 8 résume les résultats obtenus (exprimés en Kg) pour un taux d'écrasement de 55%.

55

Tableau 8 :

Résultats d'efforts d'écrasement (kg)						
	N° alliage					
T (°C)	1	2	3	4	5	6
700	1725	1000	735	700	720	1650
750	1025	650	540	500	550	995
825	460	530	420	400	390	425

[0054] Le tableau 8 montre que les alliages selon l'invention présentent des niveaux d'effort d'écrasement inférieurs à ceux de l'alliage No 6 (CW602N), et voisins de ceux de l'alliage No 5 (CW617N).

AVANTAGES DE L'INVENTION

[0055] Comme déjà indiqué, l'invention permet de résoudre simultanément de nombreux problèmes dans la mesure où elle permet de satisfaire simultanément aux cinq conditions posées précédemment, à savoir :

- a) procédé d'élaboration simple et économique,
- b) très bonne résistance à la dézincification,
- c) très bonne usinabilité (fragmentation des copeaux),
- d) très bonne forgeabilité (faible résistance à la déformation et bonne malléabilité à chaud),
- e) pas d'effet néfaste sur le taux de relargage du plomb dans l'eau potable.

[0056] Ainsi, la comparaison des alliages selon l'invention (alliages No 2 à 4) avec les alliages de l'état de la technique (alliage No5 = CW617N, et No6 = CW602N) ont clairement montré la supériorité globale des premiers par rapport aux seconds.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un demi-produit en un alliage CuZnPbSn, dans lequel ledit alliage présente la composition pondérale suivante :

- cuivre : de 59.5 à 61.5 %,
- plomb : de 1.8 à 2.2 %,
- étain : de 1.3 à 1.7 %,
- somme des autres éléments sauf Zn < 0.3%.
- zinc : reste,

procédé **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape de filage, ladite étape de filage ne comprenant pas ou n'étant pas suivie d'une étape de traitement thermique.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la teneur en étain est comprise entre 1.4 et 1.6%.

3. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel la teneur en plomb est comprise entre 1.9 et 2.1 %.

4. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la teneur en fer est inférieure ou égale à 0,2%.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel la teneur en arsenic est comprise entre 5 et 500ppm.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la teneur en aluminium est comprise entre 5 et 500ppm.

EP 1 489 194 A1

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel la teneur en antimoine est comprise entre 5 et 100ppm.
- 5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel la teneur en silicium est comprise entre 5 et 500ppm.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel ledit demi-produit présente une microstructure d'alliage composée de trois phases intermétalliques : α , β' et γ .
- 10 10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel le pourcentage surfacique de la phase γ est compris entre 5 et 9%.
11. Procédé selon une quelconque des revendications 9 à 10 dans lequel le pourcentage surfacique de la phase β' est compris entre 25 et 40%.
- 15 12. Procédé selon une quelconque des revendications 9 à 11 dans lequel ledit alliage CuZnPbSn présente une composition choisie de manière à ce que, selon la norme ISO 6509, ledit demi-produit présente une profondeur moyenne de dézincification inférieure à 200 μ m.
- 20 13. Procédé selon une quelconque des revendications 9 à 12 dans lequel ledit alliage CuZnPbSn présente une composition choisie de manière à ce que le demi-produit présente, pour une opération de perçage effectuée dans les conditions habituelles d'usinage selon la norme NF E66-520-7 de l'édition 2000, une taille moyenne de copeaux typiquement deux fois plus petite que celle obtenue avec l'alliage CW602N qui est un laiton à l'arsenic.
- 25 14. Procédé selon une quelconque des revendications 9 à 13 dans lequel ledit alliage CuZnPbSn présente une composition choisie de manière à ce que le test de compression à chaud selon la norme ASTM E209-00 de l'édition 2000, et réalisé dans la plage de 600°C à 750°C, ne provoque aucune fissuration dudit demi-produit.
- 30 15. Procédé selon une quelconque des revendications 9 à 14 dans lequel ledit alliage CuZnPbSn présente une composition choisie de manière à ce que le taux de relargage du plomb dans l'eau potable soit inférieur au seuil réglementaire selon la Directive européenne 98/83/EC relative à la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine.
- 35 16. Procédé selon une quelconque des revendications 9 à 15 dans lequel ledit alliage CuZnPbSn présente une composition choisie de manière à ce que ledit demi-produit présente une malléabilité à chaud élevée, et de manière à ce que sa résistance à l'écrasement soit inférieure à celle obtenue avec l'alliage CW602N, et de préférence deux fois moindre que celle dudit alliage CW602N.
- 40 17. Produit fini obtenu à partir du demi-produit obtenu par le procédé selon une quelconque des revendications 1 à 16, ledit produit fini étant typiquement choisi parmi : un robinet, une valve, un raccord.
- 45 18. Procédé de fabrication du produit fini selon la revendication 17 dans lequel on forme ledit produit fini typiquement par déformation ou usinage dudit demi-produit, ledit procédé ne comprenant pas d'étape de traitement thermique.
- 50 19. Utilisation d'un demi-produit en alliage CuZnPbSn obtenu par le procédé selon une quelconque des revendications 1 à 16 pour la fabrication de produits finis ou composants utilisés pour la distribution d'eau sanitaire tels que robinets, valves et raccords.
- 55

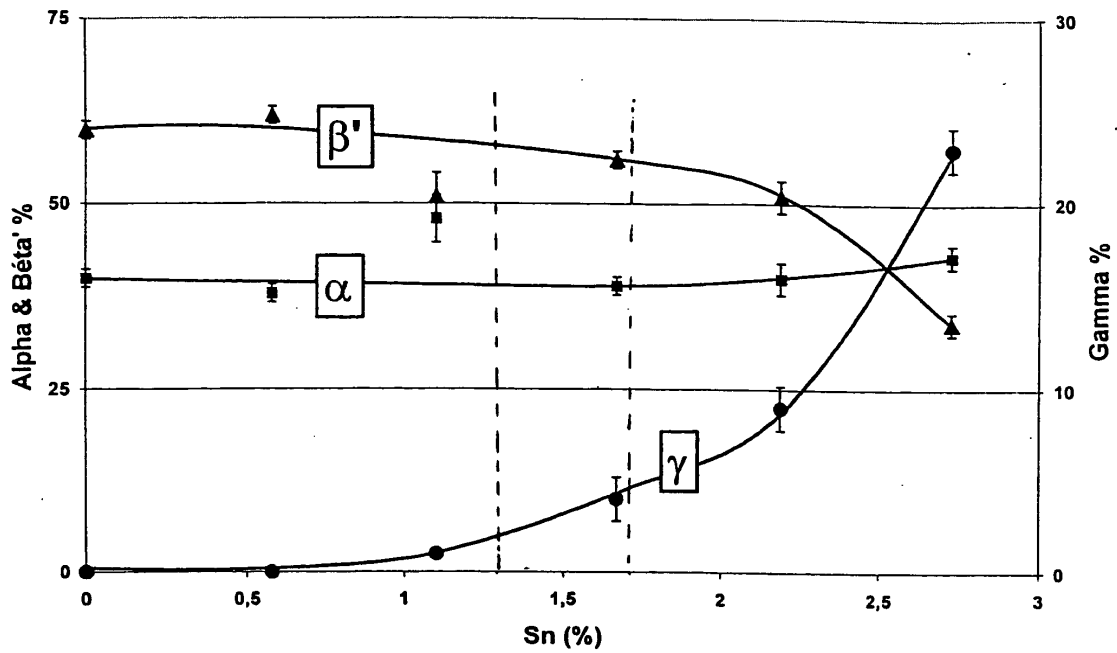


Figure 1

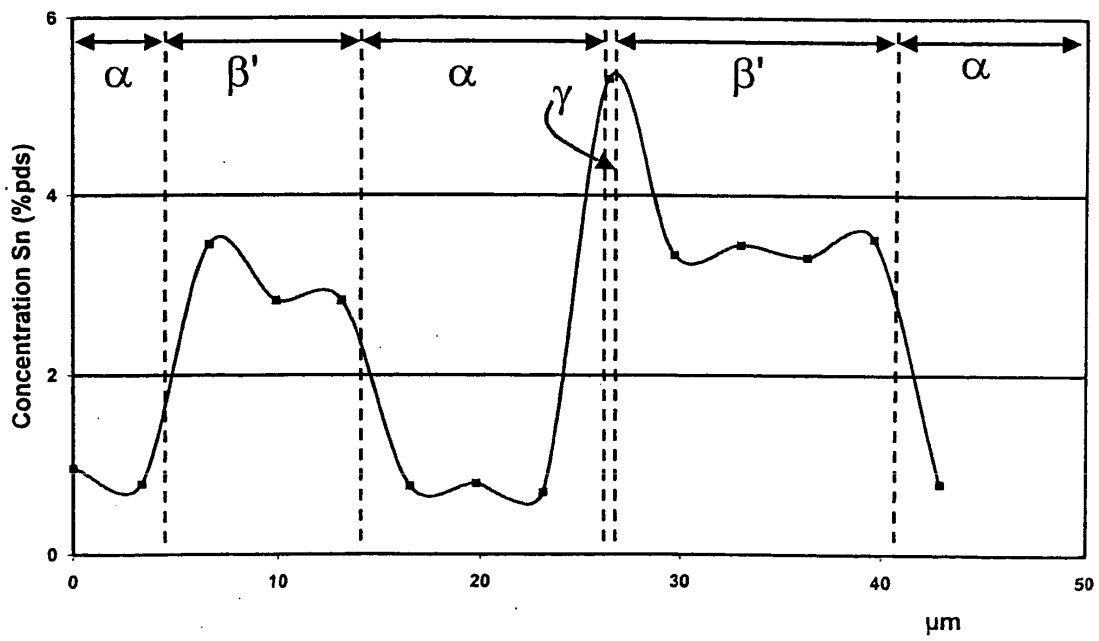


Figure 2

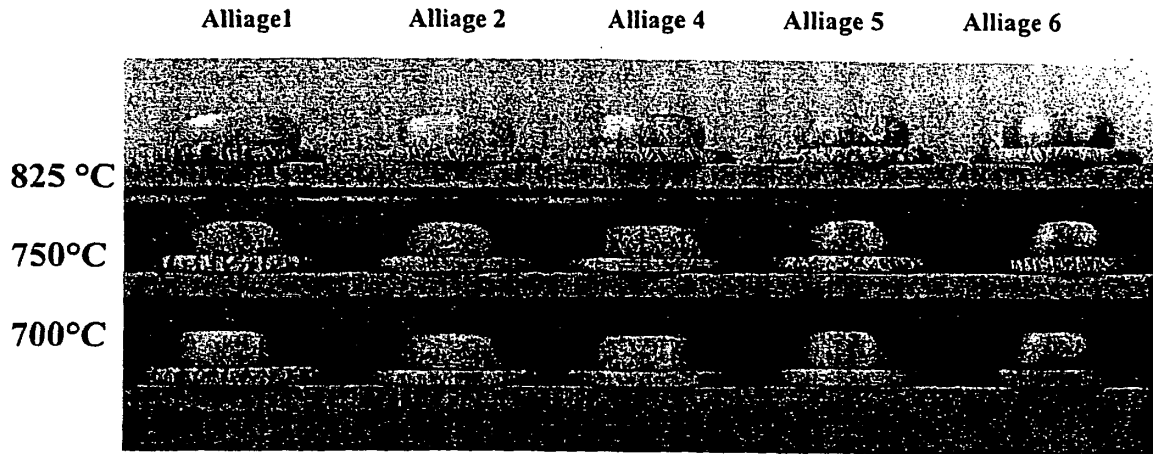


Figure 3

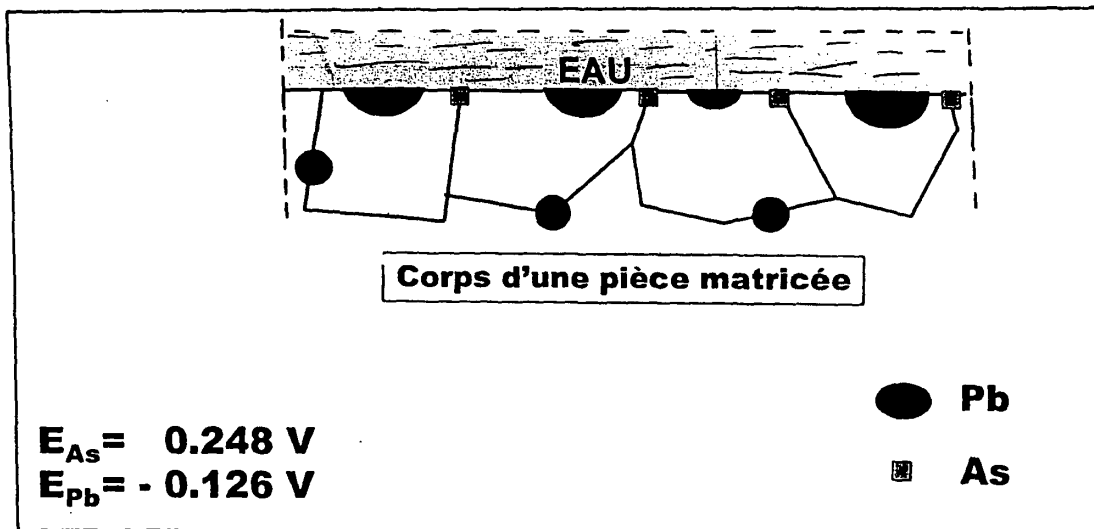


Figure 4

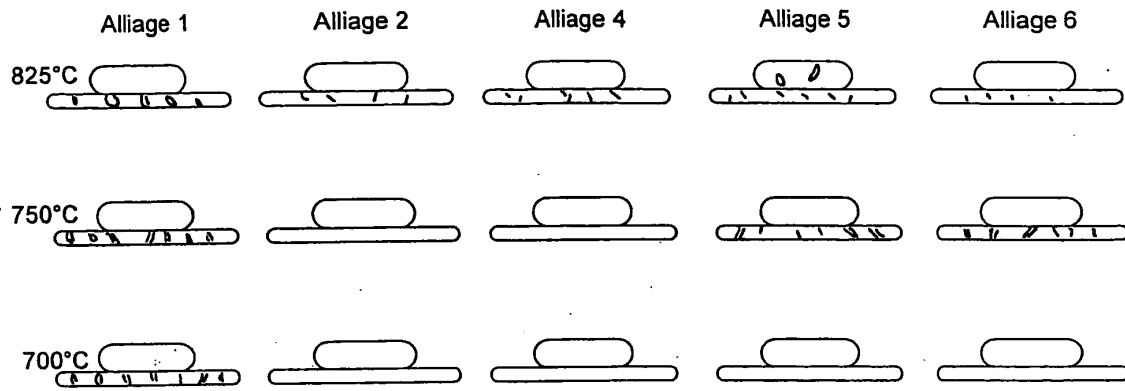


Figure 5



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 04 35 6098

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 0 947 592 A (TOTO LTD) 6 octobre 1999 (1999-10-06) * alinéas [0018], [0019], [0024] - [0030], [0033] - [0038], [0040], [0045] - [0048], [0069], [0120] - [0128], [0135] * * figures 2A,2B,2C,3-5,25B,30,31 *	1-19	C22C9/04 C22F1/08
X	EP 1 029 935 A (TOTO LTD) 23 août 2000 (2000-08-23) * alinéas [0012] - [0014], [0025], [0067] - [0070], [0129] - [0139]; figures 1,2 *	1-19	
A	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NISHIJIMA, NAOMICHI ET AL: "Improving machinability of naval brass" XP002259854 extrait de STN Database accession no. 82:128441 CA * abrégé * -& JP 49 023970 B (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 19 juin 1974 (1974-06-19)	1-19	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C22C C22F
A	EP 1 008 664 A (KITZ CORP) 14 juin 2000 (2000-06-14) * figures 4-8 *	1-19	
A	US 2002/015657 A1 (DONG SHU-XIN) 7 février 2002 (2002-02-07) * tableaux 1,2 *	1-19	
----- -/--			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
Munich		23 septembre 2004	Catana, C
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 (P04/C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 04 35 6098

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)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 12, 3 janvier 2001 (2001-01-03) -& JP 2000 257814 A (TOTO LTD), 22 septembre 2000 (2000-09-22) * abrégé *		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 11, 3 janvier 2001 (2001-01-03) -& JP 2000 212662 A (TOTO LTD), 2 août 2000 (2000-08-02) * abrégé *		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 14, 5 mars 2001 (2001-03-05) -& JP 2000 309835 A (TOTO LTD), 7 novembre 2000 (2000-11-07) * abrégé *		
A	DAVIS J R ED - AMERICAN SOCIETY FOR METALS: "Metals Handbook, CONVENTIONAL HOT EXTRUSION" 1988, FORMING AND FORGING, METALS PARK, ASM, US, PAGE(S) 315 , XP00222211		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
A	J.R. DAVIS & ASS.: "Copper and Copper Alloys" 2001, ASM INTERNATIONALL , USA , XP002297590 ISBN: 0-87170-726-8 * page 221 *		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
Munich		23 septembre 2004	Catana, C
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 B2 (P04C02)

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

EP 04 35 6098

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.

23-09-2004

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0947592	A	06-10-1999	AT 235573 T	15-04-2003
			AU 4136097 A	26-03-1998
			CA 2265812 A1	12-03-1998
			DE 69720261 D1	30-04-2003
			DE 69720261 T2	27-11-2003
			EP 0947592 A1	06-10-1999
			JP 3303301 B2	22-07-2002
			CN 1230230 A ,B	29-09-1999
			EP 1270758 A2	02-01-2003
			ID 19391 A	09-07-1998
			ID 21785 A	22-07-1999
			WO 9810106 A1	12-03-1998
			JP 3322258 B2	09-09-2002
			JP 2000199021 A	18-07-2000
			JP 3303878 B2	22-07-2002
			JP 2000355746 A	26-12-2000
			JP 2002235131 A	23-08-2002
			TW 505705 B	11-10-2002
			JP 10183275 A	14-07-1998

EP 1029935	A	23-08-2000	AU 1052099 A	31-05-1999
			EP 1029935 A1	23-08-2000
			NO 20002416 A	09-05-2000
			US 6458222 B1	01-10-2002
			CN 1277638 T	20-12-2000
			WO 9924628 A1	20-05-1999

JP 49023970	B	19-06-1974	AUCUN	

EP 1008664	A	14-06-2000	JP 10317078 A	02-12-1998
			EP 1008664 A1	14-06-2000
			US 2002011288 A1	31-01-2002
			WO 9845490 A1	15-10-1998
			TW 509727 B	11-11-2002

US 2002015657	A1	07-02-2002	JP 2002012927 A	15-01-2002
			US 2003095887 A1	22-05-2003

JP 2000257814	A	22-09-2000	AUCUN	

JP 2000212662	A	02-08-2000	AUCUN	

JP 2000309835	A	07-11-2000	AUCUN	

EPO FORM P0460

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