

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 90420166.2

51 Int. Cl.⁵: **C22C 21/10, C22F 1/053,**
C22C 1/04, C22C 32/00

22 Date de dépôt: 03.04.90

30 Priorité: 05.04.89 FR 8904700

43 Date de publication de la demande:
10.10.90 Bulletin 90/41

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Demandeur: **PECHINEY RECHERCHE**
(Groupement d'Intérêt Economique régi par
l'Ordonnance du 23 Septembre 1967)
10, place des Vosges
F-92400 Courbevoie(FR)

72 Inventeur: **Faure, Jean-François**
21, rue Général Rambaud
F-38500 Voiron(FR)

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

54 **Alliage à base d'A1 à haut module et à résistance mécanique élevée et procédé d'obtention.**

57 L'invention concerne des alliages à base d'Al de la série 7000 possédant un module élevé ($E \geq 74$ GPa), une résistance mécanique élevée ($R_{0,2} \geq 530$ MPa dans le sens long), une bonne ténacité (KIC, sens long > 20 MPa $\sqrt{m}$), et une bonne résistance à la corrosion sous (tension $O \geq 250$ MPa dans le sens travers court, durée de vie ≥ 30 jours - norme ASTM G 38-73).

L'alliage suivant l'invention répond à la composition pondérale suivante:

de 5,5 à 8,45% de Zr

de 2 à 3,5% Mg

de 0,5 à 2,5% Cu

jusqu'à 0,5% Fe

jusqu'à 0,5% Si

autres éléments $\leq 0,05$ % chacun

et jusqu'à 0,15% au total

avec

$0,1 \leq Zr \leq 0,5\%$

$0,3 \leq Cr \leq 0,6\%$

$0,3 \leq Mn \leq 1,1\%$

Il est de préférence élaboré par le procédé suivant:

a) on forme par pulvérisation-dépôt un corps massif ayant la composition revendiquée ci-dessus,

b) on transforme ce corps en un produit ouvré, entre 300 et 450 ° C et puis éventuellement à froid

c) on traite thermiquement le produit ouvré par une mise en solution, trempe et revenu en un état T6

ou T7.

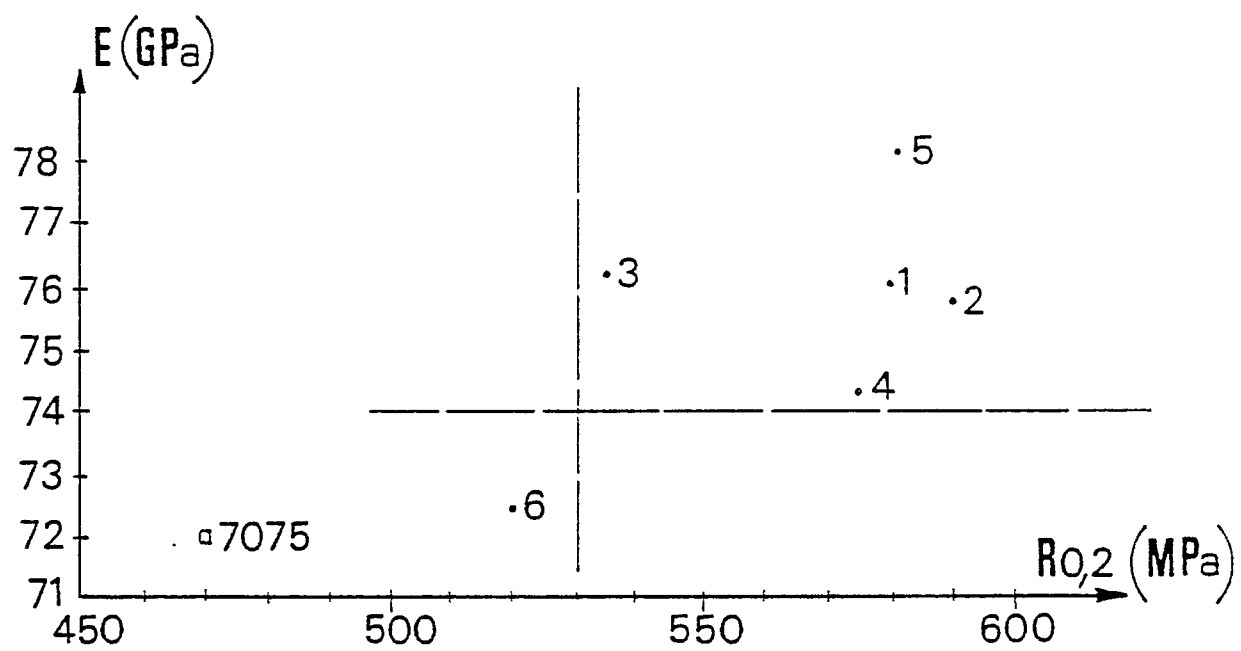


FIG.1

ALLIAGES A BASE D'Al A HAUT MODULE ET A RESISTANCE MECANIQUE ELEVEE, ET PROCEDE D'OBTENTION

L'invention concerne des alliages à base d'Al de la série 7000, suivant la nomenclature d'Aluminium Association (AA), possédant un module d'Young élevé et des caractéristiques mécaniques de résistance et de ténacité élevées ainsi que leur procédé d'obtention.

Les alliages d'Aluminium de la série 7000 parmi les plus résistants possèdent généralement un module d'Young E de l'ordre de 70 GPa mais ne dépassant pas 72-73 GPa.

Cependant en vue d'alléger les structures, en particulier dans les domaines aéronautiques et spatiaux, la nécessité d'alliages légers à module d'Young plus élevé ($E \geq 74$ GPa) et résistance élevée ($R_{0,2} \geq 530$ MPa dans le sens long) se fait sentir, ces caractéristiques devant être atteintes sans préjudice notable sur d'autres propriétés d'emploi telles que la ténacité (KIC, sens long ≥ 20 MPa $\sqrt{m}$) ou la résistance à la corrosion sous tension (seuil de non rupture à 30 jours ≥ 250 MPa dans le sens travers court et dans le milieu d'essai considéré).

Certes on connaît des alliages à base d'Al contenant du Li dont le module élastique et les caractéristiques mécaniques sont élevées. Cependant ceux-ci posent des problèmes d'élaboration complexes, étant donné la réactivité du Li et ceci impose donc des installations d'élaboration et de coulée spéciales et coûteuses. Les alliages selon l'invention peuvent être élaborés à l'aide des installations classiques, connues dans la métallurgie des alliages d'Al courants. De plus les caractéristiques mécaniques de résistance des Al-Li sont généralement inférieures à celles des alliages 7000.

Des alliages de type 7000 beaucoup plus chargés en éléments d'alliages et obtenus par métallurgie des poudres possèdent de hautes caractéristiques mécaniques, une bonne résistance à la corrosion sous tension mais un module inférieur à 74 GPa.

L'invention concerne donc les alliages de composition pondérale suivante (en %)

Zn: 5,5 - 8,45
 Mg: 2,0 - 3,5
 Cu: 0,5 - 2,5
 Zr: 0,1 - 0,5
 Cr: 0,3 - 0,8
 Mn: 0,3 - 1,1
 Fe: jusqu'à 0,5
 Si: jusqu'à 0,5
 autres éléments chacun $\leq 0,05$
 total $\leq 9,15$
 Reste Al

Une composition préférentielle est la suivante:

Zn: 7,0 - 8,4
 Mg: 2,0 - 2,9
 Cu: 0,8 - 2,0
 Zr: 0,1 - 0,4
 Cr: 0,3 - 0,6
 Mn: 0,3 - 0,9

le reste étant identique aux compositions ci-dessus.

Un procédé d'obtention consiste :

1- à former par pulvérisation-dépôt un corps massif ayant une composition rentrant dans les limites indiquées ci-dessus.

2- à transformer à chaud ce corps en un produit ouvré entre 300 et 450 °C, et puis éventuellement à froid.

3- à le traiter thermiquement par mise en solution, trempe et revenu, en un état T6 ou, de préférence, T7 suivant la nomenclature de l'AA.

Par pulvérisation-dépôt, on entend un procédé dans lequel le métal est fondu, atomisé par un jet de gaz à haute pression sous forme de fines gouttelettes liquides qui sont ensuite dirigées et agglomérées sur un substrat de manière à former un dépôt massif et cohérent, contenant une faible porosité fermée. Ce dépôt peut se présenter sous la forme de billettes, tubes ou plaques dont la géométrie est contrôlée.

Une technique de ce type est désignée sous le nom de "Spray Deposition" par les anglo-saxons et est également dénommée "procédé OSPREY". Ce dernier procédé est principalement décrit dans les demandes de brevets (ou brevets) suivants : GB-B-1379261; GB-B-1472939; GB-B-1548616; GB-B-1599392; GB-

A-2172827; EP-A-225080; EP-A-225732; WO-A-87-03012.

L'étape de transformation à chaud peut être précédée d'un traitement d'homogénéisation du corps massif, en un ou plusieurs paliers, compris entre les températures de 450 et 520 °C, généralement comprise entre 2 et 50 heures.

5 Le produit ainsi obtenu répond aux caractéristiques visées mentionnées plus haut.

On attribue ces propriétés à une fine dispersion de phases type (Al, Mn, Cr) et Al_3Zr - due à la combinaison de la composition de l'alliage et à son procédé d'obtention; cette structure permet d'atteindre, entre autres une bonne ductilité, ténacité et une limite élastique élevée.

10 La mise en solution est en général effectuée entre 450 et 520 °C et le traitement type T6 entre 90 et 150 °C, pendant une durée suffisante pour obtenir sensiblement le pic de dureté (de 2 à 25 heures).

Le traitement T7 consiste en un traitement type T6 complété par un revenu à plus haute température par exemple entre 150 et 170 °C, pendant 0,5 à 20 heures.

L'invention est également applicable aux matériaux composites durcis par particules céramiques dispersées du type oxydes, carbures, nitrures, siliciures, borures, etc- introduits dans l'alliage selon l'invention, qui en 15 constitue la matrice, lors de l'opération 1, par exemple par injection de la poudre dans le flux liquide.

Ces particules ont une taille comprise entre 1 et 50 μm et représentent (par rapport au métal) une fraction volumique comprise entre 3 et 12%.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des essais suivants: les alliages n° 1 à 4 sont conformes à l'invention, les alliages 5 et 6 sont hors l'invention et l'alliage 7 est un alliage classique (7075) de l'art 20 antérieur pour comparaison; celui-ci a été coulé en semi-continu et transformé à chaud et traité thermiquement comme les autres alliages; la figure 1 représente les caractéristiques mécaniques E et $R_{0,2}$ des alliages essayés, la figure 2 les caractéristiques de ténacité en fonction de $R_{0,2}$ et la figure 3 les caractéristiques de corrosion sous tension en fonction de $R_{0,2}$.

25

EXEMPLE

Différents alliages repérés 1 à 6 dont les compositions pondérales (en %) sont reportées au Tableau 1 ont été fondus et élaborés par pulvérisation-dépôt (procédé OSPREY) sous forme de billettes

- 30 - température de coulée: 750 °C
 - distance atomiseur-dépôt: 600 mm, maintenue sensiblement constante pendant l'essai
 - collecteur en acier inoxydable animé d'un mouvement de rotation
 - oscillation de l'atomiseur par rapport à l'axe de rotation du collecteur
 - débit gaz/débit métal de 2 à 3 m³/kg.

35 Après écrouissage à $\varnothing$ 140 mm, les billettes sont homogénéisées pendant 8 heures à la température de 460 °C.

Les ébauches sont ensuite filées à chaud à 400 °C dans une presse dont le conteneur à un diamètre de 143 mm sous forme de méplats de section 50 x 22 mm, soit un rapport de filage de 14,6.

Les méplats ainsi obtenus subissent un traitement thermique de type T7 dans les conditions suivantes:

- 40 - mise en solution 2 heures à une température comprise entre 460 et 485 °C
 - trempe à l'eau froide
 - revenu bipalier: 24 heures à 120 °C + 1 à 20 heures entre 155 et 170 °C

Les propriétés mécaniques obtenues sont reportées au Tableau 2.

45 Les alliages 1 à 4 sont dans le domaine revendiqué et présentent un module ≥ 74 GPa et une limite élastique sens long ≥ 530 MPa tout en ayant une bonne ductilité sens long ($\geq 8\%$) et travers long ($\geq 6\%$), une ténacité sens L-T d'au moins 20 MPa $\sqrt{m}$ et une bonne tenue en corrosion sous tension (mesurée suivant norme ASTM G 38 73).

L'alliage 5 est hors de l'invention du fait de sa teneur en Cr et Mn trop élevée, et bien qu'ayant un haut module et limite élastique, il est très peu ductile et est inutilisable pour la fabrication de pièces.

50 L'alliage 6 est également hors de l'invention du fait de sa teneur en Cr et Mn trop basse, ne présente pas les avantages des alliages selon l'invention, a un faible module et limite élastique et ne se distingue donc pas des alliages classiques comme le 7075.

On a reporté à titre de comparaison la composition et les propriétés d'un alliage classique 7075 coulé classiquement puis transformé et traité thermiquement suivant la même gamme que les alliages 1 à 6.

55 On constate que le module et la limite élastique de cet alliage sont nettement plus faibles que pour les alliages de l'invention.

TABLEAU 1

COMPOSITION DES ALLIAGES TESTES									
Alliage	Zn	Mg	Cu	Cr	Mn	Zr	Fe	Si	Reste
1	7,8	2,3	1,4	0,35	0,85	0,16	<0,1	<0,1	Al
2	8,0	2,4	1,35	0,45	0,50	0,17	<0,1	<0,1	Al
3	6,5	2,2	1,5	0,50	0,60	0,20	<0,1	<0,1	Al
4	7,0	2,3	1,4	0,35	0,40	0,18	<0,1	<0,1	Al
5	7,5	2,2	1,35	0,9	1,2	0,25	<0,1	<0,1	Al
6	6,0	2,2	1,5	0,15	0,18	0,12	<0,1	<0,1	Al
7075 classique	5,5	2,3	1,6	0,23	-	-	<0,05	<0,04	Al

TABLEAU 2

PROPRIETES DES ALLIAGES TESTES (état T7)									
Alliage	Traction sens long			Traction sens travers long			Module (GPa)	Ténacité* sens L-T (MPa $\sqrt{m}$)	Corrosion** sous tension (non rupture à 30 j) (MPa)
	R0,2 (MPa)	Rm (MPa)	A%	R0,2 (MPa)	Rm (MPa)	A%			
1	580	620	9,0	550	590	7,0	76	22,5	310
2	590	630	8,5	560	595	6,5	75,5	21,8	310
3	535	600	12,0	520	570	9,2	76,4	30,8	310
4	575	610	10,0	550	580	8,5	74,5	35,2	280
5	582	612	3,0	540	555	1,5	78,2	12,0	240
6	520	550	13,1	500	525	8,2	72,5	35,9	310
7075 classique	470	536	14,5	428	501	14,2	72,0	45,0	310

*Effort dans le sens long, propagation de la fissure dans le sens travers

**Essais dans le sens travers court selon ASTM G38 73.

Les alliages selon l'invention sont principalement destinés à la fabrication de profilés ou de pièces de structures forgées ou matricées.

Revendications

1. Alliage à base d'Aluminium, contenant de 5,5 à 8,45% (en poids) de Zn, de 2 à 3,5% de Mg, de 0,5 à 2,5% Cu, jusqu'à 0,5% Fe, jusqu'à 0,5% Si, autres éléments: < 0,05% chacun et jusqu'à 0,15% au total, caractérisé en ce qu'il contient aussi

de 0,1 à 0,5% de Zr,

de 0,3 à 0,6% de Cr,

et de 0,3 à 1,1% Mn.

2. Alliage à base d'Aluminium contenant de 7,0 à 8,4% (en poids) de Zn, de 2 à 2,9% de Mg, de 0,8 à 2,0% de Cu, jusqu'à 0,5% Fe, jusqu'à 0,5% Si, autres éléments: $\leq$ 0,05% chacun et jusqu'à 0,15% au total caractérisé en ce qu'il contient, aussi de 0,1 à 0,4% Zr

de 0,3 à 0,6% Cr

et de 0,3 à 0,9% Mn

3. Alliage selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il contient une dispersion homogène de particules céramiques dont la taille est comprise entre 1 et 50 μ m et de fraction volumique
5 (relative au métal) comprise entre 3 et 12%.

4. Procédé d'obtention d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'

a) on forme par pulvérisation-dépôt un corps massif ayant la composition revendiquée ci-dessus,

b) on transforme ce corps en un produit ouvré, entre 300 et 450 °C et puis éventuellement à froid

c) on traite thermiquement le produit ouvré par une mise en solution, trempe et revenu en un état T6
10 ou T7.

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que, entre les étapes a et b, le corps est homogénéisé entre 450 et 520 °C pendant une durée comprise entre 2 et 50 heures.

6. Procédé selon l'une des revendications 4 à 5 caractérisé en ce que la mise en solution a lieu entre 440 et 520 °C.

7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6 caractérisé en ce que le revenu est effectué entre 90 et 150 °C pendant 2 à 25 heures.
15

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que ce revenu est complété par un 2ème revenu à plus haute température entre 150 et 170 °C pendant une durée comprise entre 0,5 et 20 heures.

9. Produit corroyé de composition conforme à l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'il
20 possède les propriétés mécaniques suivantes:

E (module d'Young) $\geq$ 74 GPa

R_{0,2} (limite élastique, sens long) $\geq$ 530 MPa

KIC (sens long) $\geq$ 20 MPa $\sqrt$ m

Résistance à la corrosion sous tension (30 jours) dans le sens sens travers court $\sigma \geq$ 250 MPa

25

30

35

40

45

50

55

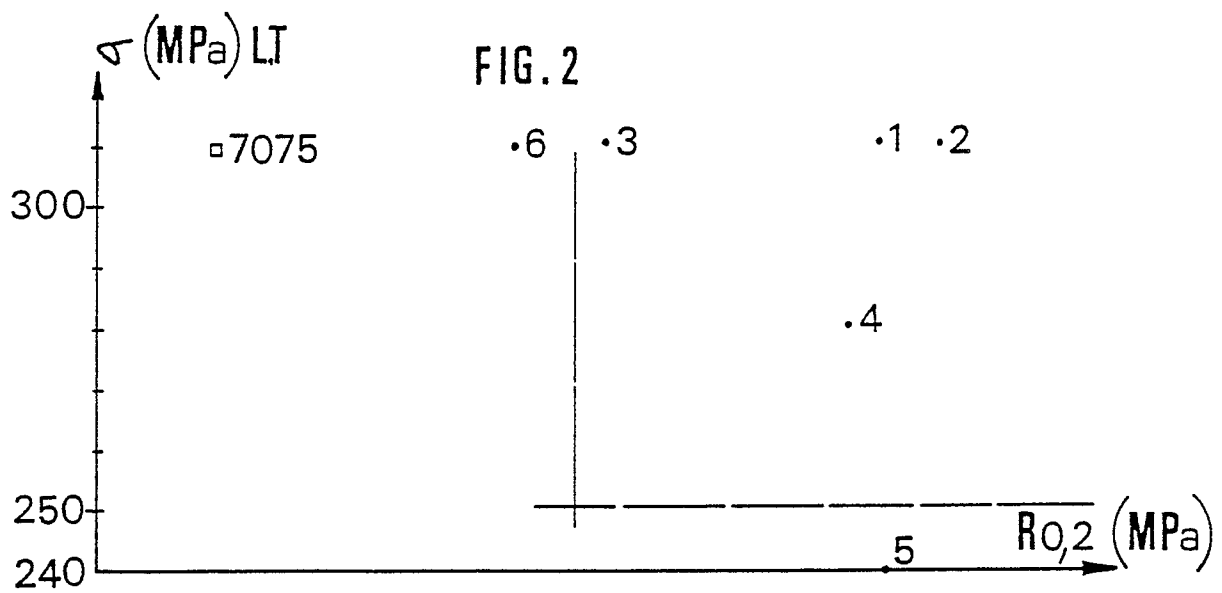
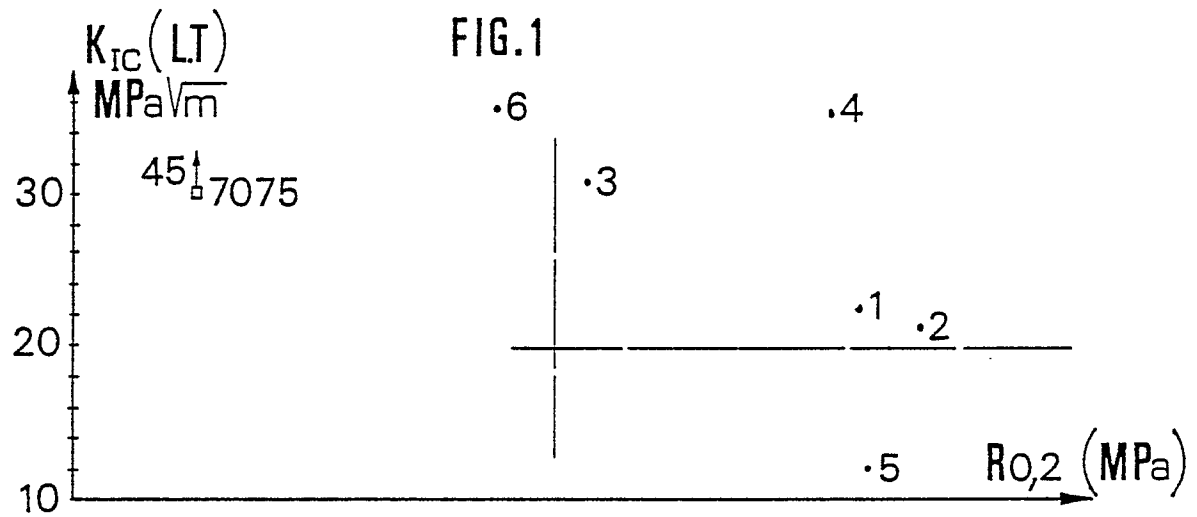
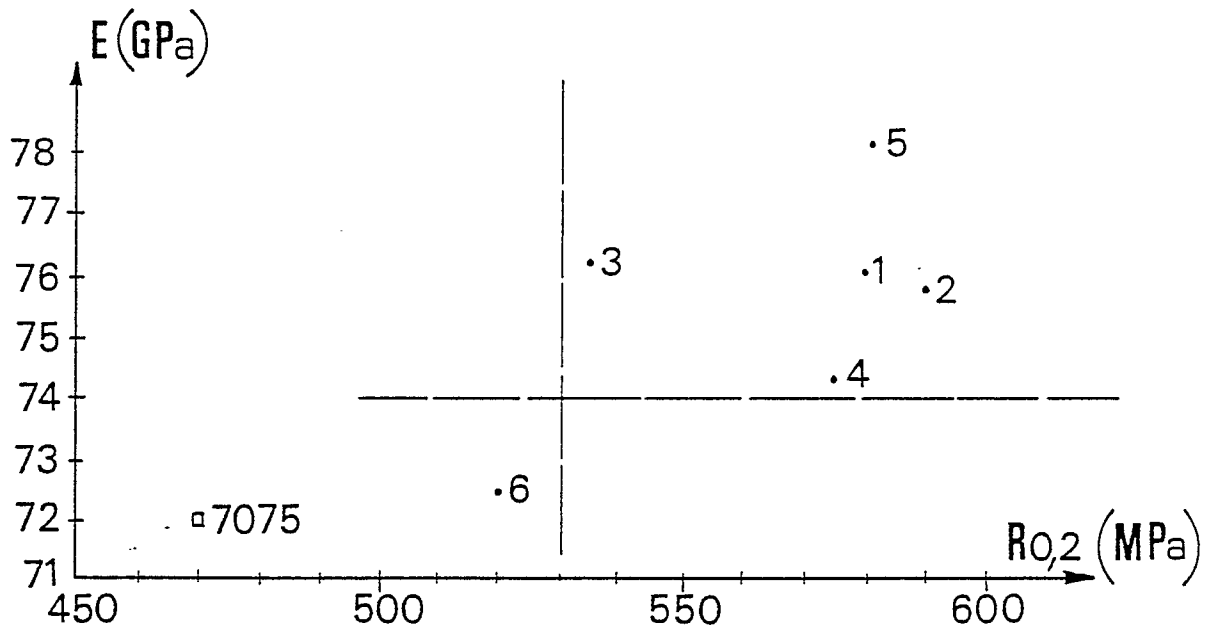


FIG. 3



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 42 0166

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)
X	EP-A-0 105 595 (ALCAN INTERNATIONAL LTD) * Revendications 1,3,5 *	1,2	C 22 C 21/10 C 22 F 1/053
Y	---	4-9	C 22 C 1/04 C 22 C 23/00
X	US-A-3 791 876 (P.W. KROGER) * Revendication 1 *	1,2	
Y	---	3	
X	FR-A-1 322 510 (ALUMINIUM CO. OF AMERICA) * Revendications 1-4,7 *	1,2	
A	---	4-8	
Y	EP-A-0 081 441 (SOCIETE METALLURGIQUE DE GERZAT) * Revendications 1,4-8; exemple 1 *	4-9	
Y	EP-A-0 198 606 (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) * Revendications 1-4 *	3	
A	US-A-3 563 814 (J.P. LYLE et al.) * Revendications 1,3 *	1-3	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) C 22 C C 22 F
A	POWDER METALLURGY, vol. 28, no. 2, 1985, pages 72-78, Londres, GB; A.R.E. SINGER et al.: "Metal matrix composites produced by spray codeposition" * Page 73, paragraphe: "Compaction of "as-deposited" strips"; tableaux 1,2 * --- -/-	3,4	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 06-06-1990	Examinateur GREGG N.R.
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			



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	W. HUFNAGEL: "Aluminium-Taschenbuch", édition 14, 1983, pages 1011-1018, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, DE * Pages 1017-1018 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 06-06-1990	Examineur GREGG N.R.
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	