(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
21 juin 2012 (21.06.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/080592 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C22C 21/10 (2006.01) *C22C 21/00* (2006.01)
C22F 1/053 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/000637

(22) Date de dépôt international :
6 décembre 2011 (06.12.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
10/04865 14 décembre 2010 (14.12.2010) FR

(71) Déposants *(pour tous les États désignés sauf US)* : **CONSTELLIUM FRANCE** [FR/FR]; 40-44 Rue Washington, F-75008 Paris (FR). **CONSTELLIUM VALAIS SA (AG, LTD)** [CH/CH]; CH-3960 Sierre (CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **GASQUERES, Cédric** [FR/FR]; 20, rue de la Liberté, F-69500 Issoire (FR). **FOURNIER, Jean-Etienne** [CH/CH]; Chemin de Sonville 28, CH-1996 Basse-Nendaz (CH).

(74) Mandataire : **FENOT, Dominique**; Constellium CRV, 725, rue Aristide Bergès, BP 27, F-38341 Voreppe (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : THICK PRODUCTS MADE OF 7XXX ALLOY AND MANUFACTURING PROCESS

(54) Titre : PRODUITS EPAIS EN ALLIAGE 7XXX ET PROCEDE DE FABRICATION

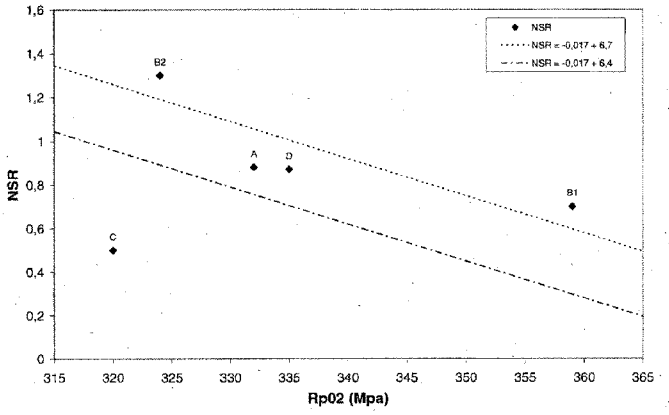

Figure 1

(57) Abstract : The present invention relates to an aluminium alloy for the manufacture of thick blocks comprising (in % by weight); Zn: 5.3 - 5.9%, Mg: 0.8 - 1.8%, Cu < 0.2%, Zr: 0.05 - 0.12%, Ti < 0.15%, Mn < 0.1%, Cr < 0.1%, Si < 0.15%, Fe < 0.20%, impurities having an individual content < 0.05% each and < 0.15% in total, the remainder being aluminium. The alloy may be used in a process comprising the steps of: (a) casting a thick block made of alloy according to the invention, (b) solution heat treating said cast block at a temperature from 500 to 560°C for 10 min to 20 hours, (c) cooling said solution heat treated block to a temperature below 100°C, (d) tempering said solution heat treated and cooled block, by heating at 120 to 170°C for 4 to 48 hours. In this process, said block does not undergo, between the casting and the tempering, a step of significant deformation by working. The alloy and the process according to the invention are of use in particular for the manufacture of a mould for injection-moulding plastics.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2012/080592 A1

WO 2012/080592 A1

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii))*

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

La présente invention concerne un alliage d'aluminium pour la fabrication de blocs épais comprenant (en % en poids); Zn : 5,3 - 5,9 %,-Mg : 0,8 - 1,8 %, Cu : < 0,2 %, Zr : 0,05 -0,12 %, Ti < 0,15 %, Mn < 0,1 %, Cr < 0,1%, Si < 0,15 %, Fe < 0,20 %, impuretés ayant une teneur individuelle < 0,05 % chacune et < 0,15% au total, reste aluminium. L'alliage peut être mis en œuvre dans un procédé comprenant les étapes de : (a) coulée d'un bloc épais en alliage selon l'invention (b) mise en solution dudit bloc coulé à une température de 500 à 560°C pendant 10 mn à 20 heures, (c) refroidissement dudit bloc mis en solution jusqu'à une température inférieure à 100 °C, (d) revenu dudit bloc mis en solution et refroidi, par chauffage à 120 à 170°C pendant 4 à 48 heures. Dans ce procédé, ledit bloc ne subit pas entre la coulée et le revenu d'étape de déformation significative par corroyage. L'alliage et le procédé selon l'invention sont utiles en particulier pour la fabrication de moule pour injection des plastiques.

PRODUITS EPAIS EN ALLIAGE 7XXX ET PROCEDE DE FABRICATION

Domaine de l'invention

La présente invention concerne en général des produits en alliage d'aluminium et, plus particulièrement, de tels produits épais en alliage 7xxx, leurs procédés de fabrication et d'utilisation.

Etat de la technique

Dans le domaine des matières plastiques obtenues par injection, il existe une demande croissante pour des produits de grande dimension. De façon à réaliser les moules permettant de fabriquer ces produits de grande dimension, il est nécessaire d'utiliser des blocs épais, c'est-à-dire dont l'épaisseur est supérieure à 350 mm, et de préférence supérieure à 450 mm ou même supérieure à 550 mm. Par bloc, on entend un produit massif, de forme essentiellement parallélépipédique.

Les blocs épais en aluminium sont également utiles dans le domaine de l'ingénierie mécanique.

Les caractéristiques recherchées pour les blocs épais en aluminium destinés à la fabrication de moules sont des caractéristiques mécaniques statiques, telles que la limite d'élasticité ou la résistance à rupture, élevées ainsi qu'une bonne résistance à l'entaille, ces propriétés étant en général antinomiques. Ainsi la résistance à l'entaille est une propriété d'usage importante pour ces produits et elle peut être caractérisée par exemple par le NSR, qui est le rapport entre la limite d'élasticité et la résistance mécanique en présence d'une entaille (« Sharp-Notch Strength-to-Yield Strength Ratio ») mesuré selon la norme ASTM-E602. Pour les produits épais, ces propriétés doivent en particulier être obtenues à quart et/ou à mi-épaisseur et les produits doivent donc avoir une faible sensibilité à la trempe. On dit qu'un produit est sensible à la trempe si ses caractéristiques mécaniques statiques, telles que sa limite élastique, décroissent lorsque la vitesse de trempe décroît. La vitesse de trempe est la vitesse de refroidissement moyenne du produit au cours de la trempe.

Les blocs épais doivent aussi de préférence avoir de faibles contraintes résiduelles. En effet, les contraintes résiduelles provoquent des déformations lors de l'usinage qui affectent la géométrie du moule. Les contraintes résiduelles peuvent être mesurées par exemple par la méthode décrite dans la demande de brevet WO 2004/053180. Par faibles contraintes résiduelles on entend typiquement une valeur W_{Tbar} inférieure à 4 kJ/m^3, et en général de l'ordre de 2 kJ/m^3

Enfin, les blocs épais doivent être obtenus avec un procédé aussi rapide et économique que possible.

Le brevet EP1587965 (Alcan) décrit un alliage utile pour la fabrication de blocs épais, de composition (en % en poids) 4.6-5.2 % Zn; 2.6-3.0 % Mg; 0.1-0.2 % Cu; 0.05-0.2 % Zr; pas plus de 0.05 % Mn; pas plus de 0.05 % Cr; pas plus de 0.15 % Fe; pas plus de 0.15 % Si; pas plus de 0.10 % Ti et un procédé de fabrication de ces blocs, dans lequel on utilise directement comme bloc le lingot obtenu par coulée continue.

La demande internationale WO 2008/005852 (Alcan) décrit un alliage utile pour les produits très épais comprenant (en % en poids) 6 à 8% de zinc, 1 à 2% de magnésium, des éléments formant des dispersoïdes tels que Zr, Mn, Cr, Ti et/ou Sc.

Des alliages de composition voisine sont également connus pour d'autres applications. Sont par exemple enregistrés auprès de l'Aluminium Association:
- l'alliage 7003 qui a la composition suivante:
5,0 % - 6,5 % Zn; 0,50-1,0 % Mg; 0.05-0,25 % Zr; 0-0,20 % Cu; 0-0,35 % Fe; 0-0,30 % Si; 0-0,30% Mn; 0-0,20% Cr; 0-0,20 % Ti; balance Al avec impuretés inévitables <0,05 %, total <0,15%
- l'alliage 7021 qui a la composition suivante:
5,0 % - 6,0 % Zn; 1,2-1,8 % Mg; 0.08-0,18 % Zr; 0-0,25 % Cu; 0-0,40 % Fe; 0-0,25 % Si; 0-0,10% Mn; 0-0,05% Cr; 0-0,10 % Ti; balance Al avec impuretés inévitables <0,05 %, total <0,15%

Le brevet US 3,852,122 (Ardal) décrit un alliage de composition (en % en poids) 4.5 – 5.8% Zn, 1,0 – 1,8% Mg, 0,10 – 0,30% Zr, 0-0,30% Fe, 0-0,15% Si, 0-0,25% Mn destiné à réaliser des produits longs utilisables pour la fabrication de pare-chocs, des pièces de structure et

également des pièces utilisées pour la fabrication, le stockage et le transport des gaz à l'état condensé.

La demande de brevet FR 2 341 661 (VMRBA) décrit un alliage de composition (en % en poids) 4,0-6,2% Zn, 0,8-3,0% Mg, 0-1,5% Cu, 0,05 – 0,30% Zr, 0 – 0,20% Fe, 0-0,15% Si, 0-0,25% Mn, 0-0,10% Ti destiné à être forgé ou pétri par déformation à chaud et à être utilisé pour la construction de véhicules, de machines, de réservoirs d'appareils et d'outillages.

La demande de brevet JP81144031 (Furukawa) décrit un alliage de composition (en % en poids) 4.0-6.5% Zn, 0.4-1.8% Mg, 0.1-0.5% Cu, 0.1-0.5% Zr, et de façon additionnelle 0.05-0.20% Mn et/ou 0.05-0.20% Cr, pour la production de tubes.

Le problème que cherche à résoudre la présente invention est d'obtenir des blocs d'aluminium épais présentant un compromis de propriétés amélioré entre les caractéristiques mécaniques statiques et la résistance à l'entaille, ayant un faible niveau de contraintes résiduelles, par un procédé rapide et économique.

Objet de l'invention

Un premier objet de l'invention est un alliage d'aluminium pour la fabrication de blocs épais comprenant (en % en poids) ;
Zn : 5,3 – 5,9 %,
Mg : 0,8 – 1,8 %,
Cu : < 0,2 %,
Zr : 0,05 – 0,12 %,
Ti < 0,15 %,
Mn < 0,1 %,
Cr < 0,1%,
Si < 0,15 %,
Fe < 0,20 %,
impuretés ayant une teneur individuelle < 0,05 % chacune et < 0,15% au total, reste aluminium.

Un deuxième objet de l'invention est un procédé comprenant les étapes de :

(a) coulée d'un bloc épais en alliage selon l'invention,

(b) optionnellement, homogénéisation à une température comprise entre 450 et 550 °C pendant une durée de 10 minutes à 30 heures et/ou détente à une température comprise entre 300 et 400 °C pendant une durée de 10 minutes à 30 heures suivi d'un refroidissement jusqu'à une température inférieure à 100 °C;

(c) mise en solution dudit bloc coulé à une température de 500 à 560°C pendant 10 mn à 20 heures,

(d) refroidissement dudit bloc mis en solution jusqu'à une température inférieure à 100 °C,

(e) revenu dudit bloc mis en solution et refroidi, par chauffage à 120 à 170°C pendant 4 à 48 heures,

dans lequel ledit bloc ne subit pas entre la coulée et le revenu d'étape de déformation significative par corroyage.

Encore un autre objet de l'invention est un bloc épais d'aluminium susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention caractérisé en ce que, à ¼ épaisseur dans la direction TL, la limite d'élasticité $R_{P0,2}$ et le rapport appelé NSR entre la résistance mécanique sur éprouvette entaillée et la limite d'élasticité $R_{P0,2}$ mesuré selon la norme ASTM E602-03, paragraphe 9.2 sont tels que:

$NSR > -0,017 * R_{p0,2} + 6,7$ et

$R_{p0,2} > 320$ MPa, de préférence 330 MPa

et/ou

NSR > 0,8, de préférence 1,0.

Encore un autre objet de l'invention est l'utilisation d'un bloc épais selon l'invention pour la fabrication de moule pour injection des plastiques.

Description des figures

Figure 1 : Compromis obtenu entre la limite d'élasticité $R_{P0,2}$ et le paramètre appelé NSR (« Sharp-Notch Strength-to-Yield Strength Ratio »), qui est le rapport entre la résistance mécanique sur éprouvette entaillée et la limite d'élasticité $R_{P0,2}$.

Description de l'invention

Sauf mention contraire, toutes les indications concernant la composition chimique des alliages sont exprimées comme un pourcentage en poids basé sur le poids total de l'alliage. La désignation des alliages se fait en conformité avec les règlements de The Aluminium Association, connus de l'homme du métier. Les définitions des états métallurgiques sont indiquées dans la norme européenne EN 515.

Sauf mention contraire, les caractéristiques mécaniques statiques, en d'autres termes la résistance à la rupture ultime R_m, la limite d'élasticité en traction $R_{p0,2}$ et l'allongement à la rupture A, sont déterminées par un essai de traction selon la norme EN 10002-1 ou NF EN ISO 6892-1, l'emplacement auquel les pièces sont prises et leur sens étant définis par la norme EN 485-1. La résistance mécanique sur éprouvette entaillée est obtenue conformément à la norme ASTM E602-03. Conformément à la norme E602-03, paragraphe 9 .2, on calcule le rapport appelé NSR entre la résistance mécanique sur éprouvette entaillée et la limite d'élasticité $R_{P0,2}$ (« Sharp-Notch Strength-to-Yield Strength Ratio »), ce rapport donne une indication de la résistance à l'entaille de l'échantillon.

Le problème posé est résolu grâce à un alliage comprenant (en % en poids) ;
Zn : 5,3 – 5,9 %,
Mg : 0,8 – 1,8 %,
Cu : < 0,2 %,
Zr : 0,05 – 0,12 %,
Ti < 0,15 %,
Mn < 0,1 %,
Cr < 0,1%,
Si < 0,15 %,
Fe < 0,20 %,
impuretés ayant une teneur individuelle < 0,05 % chacune et < 0,15% au total, reste aluminium.

La combinaison de la teneur en zinc de 5,3 à 5,9% en poids, de la teneur en magnésium de 0,8 à 1,8 % et de la teneur en cuivre inférieure à 0,2% en poids permet d'atteindre un compromis amélioré entre la résistance mécanique et la résistance à l'entaille. La teneur préférée en Zn

est de 5,4 à 5,8 % en poids. La teneur préféré en en magnésium est de 1,0 à 1,4 % en poids ou même de 1,1 à 1,3 % en poids. La teneur préférée en cuivre est inférieure à 0,05 % en poids ou même inférieure à 0,04 % en poids.

La teneur en zirconium est de 0,05 à 0,12 % en poids. De manière préférée, la teneur en zirconium est au plus de 0,10% en poids ou même de 0,08% en poids, de façon notamment à diminuer encore la sensibilité à la trempe des blocs épais en aluminium.

La teneur en titane est inférieure à 0,15 % en poids. De façon avantageuse, une quantité de titane comprise entre 0,01 et 0,05% en poids et préférentiellement comprise entre 0,02 et 0,04% en poids est ajoutée de façon à affiner la taille de grain lors de la coulée.

La teneur en Cr et la teneur en Mn sont inférieures à 0,1%. De manière préférée, la teneur en Cr est inférieure à 0,05% en poids ou même inférieure à 0,03% en poids, et/ou la teneur en Mn est inférieure à 0,05% en poids ou même inférieure à 0,03% en poids, ce qui permet en particulier de diminuer encore la sensibilité à la trempe des blocs épais en aluminium.

Si et Fe sont des impuretés inévitables dont on cherche à minimiser la teneur de façon en particulier à améliorer la résistance mécanique sur éprouvette entaillée. La teneur en Fe est inférieure à 0,20 % en poids et de manière préférée inférieure à 0,15 % en poids. La teneur en Si est inférieure à 0,15 % en poids et de manière préférée inférieure à 0,10 % en poids.

Un procédé approprié pour fabriquer des blocs épais en alliage selon l'invention comprend les étapes de

(a) coulée d'un bloc épais en alliage selon l'invention,

(b) mise en solution dudit bloc coulé à une température de 500 à 560°C pendant 10 mn à 20 heures,

(c) refroidissement dudit bloc mis en solution jusqu'à une température inférieure à 100 °C,

(d) revenu dudit bloc mis en solution et refroidi, par chauffage à 120 à 170°C pendant 4 à 48 heures.

La coulée du bloc épais est de préférence réalisée par coulée semi-continue avec refroidissement direct (« Direct Chill casting »). Le bloc épais a une épaisseur supérieure à

350 mm, et de préférence supérieure à 450 mm ou même supérieure à 550 mm. Le bloc est de forme essentiellement parallélépipédique, il a en général une plus grande dimension (longueur), une seconde plus grande dimension (largeur) et une plus petite dimension (épaisseur).

Le bloc peut optionnellement être ensuite homogénéisé, typiquement par un traitement thermique à une température comprise entre 450 et 550 °C pendant une durée de 10 minutes à 30 heures et/ou subir un traitement de détente à une température comprise entre 300 et 400 °C pendant une durée de 10 minutes à 30 heures suivi d'un refroidissement jusqu'à une température inférieure à 100 °C.

Le bloc est ensuite mis en solution c'est-à-dire traité thermiquement de façon à ce que la température du bloc atteigne 500 à 560°C pendant une durée comprise entre 10 mn et 5 heures, voire 20 heures. Ce traitement thermique peut être réalisé à température constante ou en plusieurs paliers.
Après mise en solution, le bloc est refroidi jusqu'à une température inférieure à 100 °C, de préférence jusqu'à température ambiante. Le refroidissement peut être effectué à l'air calme, à l'air ventilé, par aspersion d'un brouillard, par aspersion ou par immersion dans l'eau. Avantageusement la vitesse de refroidissement est au moins de 200 °C/h.
Dans un premier mode de réalisation avantageux de l'invention, la vitesse de refroidissement est inférieure à 200 °C/h. Dans ce mode de réalisation, les contraintes résiduelles sont faibles mais les propriétés mécaniques n'atteignent pas leurs valeurs maximales en raison d'une certaine sensibilité à la trempe de l'alliage. Une telle vitesse de refroidissement peut être obtenue à l'air calme ou avec un ventilateur.

Dans un second mode de réalisation avantageux de l'invention, la vitesse de refroidissement est au moins égale à 800 °C/h. Une telle vitesse de refroidissement peut être obtenue par aspersion ou immersion à l'eau. Une vitesse de refroidissement trop élevée pouvant générer des contraintes résiduelles trop importantes dans les blocs, on utilise de préférence de l'eau à une température d'au moins 50 °C et de préférence d'au moins 70 °C pour le refroidissement. Dans ce second mode de réalisation on détensionne le bloc ainsi trempé, de préférence par compression à froid avec un taux de déformation permanente compris entre 1 % et 5 % et de préférence compris entre 2 et 4% . Le détensionnement permet de diminuer les contraintes résiduelles dans le métal et d'éviter les déformations lors de l'usinage.

Dans un troisième mode de réalisation avantageux de l'invention, la vitesse de refroidissement est comprise entre 200 °C/h et 400 °C/h. En effet, de manière surprenante, lorsque la vitesse de refroidissement est comprise entre 200 °C/h et 400 °C/h, on peut obtenir simultanément des caractéristiques mécaniques satisfaisantes et une faible énergie résiduelle permettant d'éviter de réaliser une étape de détensionnement par compression. Une telle vitesse de refroidissement peut être obtenue à l'aide d'une aspersion par un brouillard.

Enfin, on réalise le revenu du bloc ainsi mis en solution et refroidi. Le revenu est réalisé de manière à ce que le bloc atteigne une température de 120 et 170 °C et de manière préférée entre 130 et 160 °C pendant une durée de 4 à 48 heures et de manière préférée entre 8 et 24 heures. Avantageusement, on réalise un revenu pour atteindre l'état T6 ou T652, correspondant au pic des propriétés mécaniques statiques (Rm et Rp0,2).

Entre chaque opération, il est possible d'effectuer des opérations simples de sciage du bloc et/ou d'usinage des surfaces.

Par contre, ledit bloc ne subit pas entre la coulée et le revenu d'étape de déformation significative par corroyage. Par "corroyage", on entend typiquement des opérations de laminage ou forgeage à chaud. Par "déformation significative", on entend qu'aucune des dimensions du bloc coulé - lequel est un bloc épais de forme essentiellement parallélépipédique (longueur L, largeur TL, épaisseur TC) - ne subit de modification significative, c'est-à-dire typiquement d'au moins environ 10%, par corroyage entre la coulée et le revenu. En d'autres termes, aucune des dimensions du bloc coulé ne subit par corroyage une variation relative typiquement supérieure à 10% en valeur absolue, ce qui signifie que ledit corroyage n'entraîne aucune déformation permanente dans chaque direction L, TL, TC supérieure à une valeur voisine de Ln(1,1)= 0,095 et correspond à une déformation plastique généralisée ($\bar{\varepsilon} = \sqrt{\frac{2}{3}\left(\varepsilon_L^2 + \varepsilon_{TL}^2 + \varepsilon_{TC}^2\right)}$) typiquement inférieure à 0,135.

Les blocs épais obtenus par le procédé selon l'invention présentent un compromis de propriétés avantageux, en particulier entre la limite élastique et la résistance à l'effet d'entaille qui sont deux propriétés antagonistes (plus l'une est importante, plus l'autre est faible). Plus précisément, la demanderesse a constaté que, pour un bloc épais en un alliage ayant la

composition selon l'invention et ayant été obtenu en suivant les étapes revendiquées du procédé jusqu'au revenu (coulée, homogénéisation et détensionnement optionnels, mise en solution et trempe sans qu'il y ait corroyage significatif entre la coulée et l'étape finale de revenu), quel que soit le traitement de revenu (mono- ou multi-paliers) réalisé ensuite pour atteindre une limite élastique Rp0,2 donnée, le NSR (« Sharp-Notch Strength-to-Yield Strength Ratio »), paramètre utilisé pour caractériser la résistance à l'effet d'entaille du bloc ainsi obtenu, atteint une valeur qui ne dépend pas du traitement de revenu effectué pour obtenir le Rp02 visé. On peut par conséquent établir pour de tels blocs épais une relation entre le Rp02 et le NSR mesurés par exemple au ¼ de l'épaisseur, et cette relation apparaît sensiblement linéaire.

Ainsi, la demanderesse a pu établir que, quand le procédé selon le premier mode de réalisation est utilisé, la résistance à l'entaille, telle qu'évaluée à ¼ épaisseur dans la direction TL par le NSR (rapport mesuré selon la norme ASTM E602-03, paragraphe 9.2) est supérieure à:

$$-0{,}017 * R_{p0,2} + 6{,}4.$$

Typiquement, le NSR est d'au moins 0,7 , de préférence 0,8 et la limite d'élasticité est d'au moins 320 MPa, de préférence 330 MPa.

Quand le procédé selon le second mode de réalisation est utilisé, la résistance à l'entaille, telle qu'évaluée à ¼ épaisseur dans la direction TL par le NSR (mesuré en suivant la norme ASTM E602-03, paragraphe 9.2) est supérieure à:

$$-0{,}017 * R_{p0,2} + 6{,}7.$$

Typiquement, le NSR est d'au moins 0,8 , de préférence 1,0 et la limite d'élasticité est d'au moins 320 MPa et de préférence 330 MPa.

L'obtention simultanée d'une résistance mécanique élevée et d'une résistance à l'entaille élevée est un résultat surprenant.

Les blocs épais selon l'invention sont utilisés de façon avantageuse pour la fabrication de moules pour injection des plastiques

EXEMPLE

Les exemples de l'invention sont référencés A et B. Les exemples C et D sont présentés à titre de comparaison. Les compositions chimiques des différents alliages testés dans cet exemple sont fournies dans le tableau 1.

Tableau 1: Composition chimique (% en poids)

Référence	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Zr	Cr	Ti
A	0,05	0,08	0,02	0,01	1,2	5,7	0,08	< 0,01	0,04
B	0,05	0,08	0,03	< 0,01	1,2	5,6	0,08	< 0,01	0,04
C	0,05	0,13	0,2	0,01	2,8	4,9	0,09	< 0,01	0,03
D	0,08	0,04	0,6	<0,01	2,2	6,3	0,10	< 0,01	0,03

Les alliages A, B, C et D ont été coulés sous forme de blocs d'épaisseur 625 mm.

Les blocs en alliages A et C ont été transformés de la façon suivante : les blocs ont d'abord été homogénéisés 10h 480°C. Les blocs ont ensuite été mis en solution 4h à 540 °C et refroidis à l'air à environ 40 °C/h (de 540 °C à 410 °C en 2 heures puis de 410 °C à 90 °C en 9 heures). Les blocs ont ensuite subi un traitement de revenu d'abord à 105 °C pendant environ 12 heures puis à 160 °C pendant environ 16 h.

Les blocs en alliages B et D ont été transformés de la façon suivante : les blocs ont d'abord subi une détente de 2 heures à 350 °C. Après mise en solution pendant 4 h à 540°C (bloc B) ou 10 h à 475°C (bloc D), les blocs ont été refroidis avec de l'eau à 80 °C par immersion. Les blocs ont ensuite subi un détensionnement par compression de 3%. Les blocs en alliage B ont ensuite subi un revenu de 130 °C pendant 24 h (bloc B1) ou de 150°C pendant 16 h (bloc B2). Le bloc en alliage D a quant à lui subi un traitement de revenu d'abord à 90°C pendant 8 à 12 h puis à 160°C pendant 14 à 16 h.

Les caractéristiques mécaniques obtenues, mesurées à ¼ épaisseur dans la direction TL sont présentées dans le tableau 2

Tableau 2: Caractéristiques mécaniques obtenues à ¼ épaisseur dans la direction TL

Référence	Revenu	Rm (MPa)	Rp0.2 (MPa)	A50 (%)	NSR
A	105 °C 10-15h + 160 °C 16-17h	355	332	1,8	0,88
B1	T°1 (130°C /24h)	407	359	3	0,7
B2	T°2 (150 °C /16h)	376	324	8	1,3
C	105 °C 10-15h + 160 °C 16-17h	335	320	0,4	0,50
D	90 °C 8-12h + 160 °C 14-16h	401	335	2	0,87

La Figure 1 présente le compromis obtenu entre la limite d'élasticité $R_{P0,2}$ et le rapport appelé "Sharp-Notch Strength-to-Yield Strength Ratio", connu sous l'abréviation "NSR" et utilisé communément pour caractériser la sensibilité à l'effet d'entaille d'un matériau. Comme sa dénomination anglaise complète l'indique, ce paramètre est le rapport entre la résistance mécanique mesurée sur éprouvette entaillée et la limite élastique mesurée sur éprouvette non entaillée. La justification de l'emploi de ce paramètre et le protocole expérimental permettant de le mesurer sont décrits dans la norme ASTM E602-03, en particulier au paragraphe 9.2.

Dans des conditions de transformations identiques, l'alliage A, selon l'invention, permet par rapport à l'alliage C une amélioration simultanée de la limite d'élasticité et du rapport NSR, donc de la résistance à l'entaille. Le rapport NSR obtenu est supérieur à
$-0,017 * R_{p0,2} + 6,4$.

Le procédé de transformation préféré de l'alliage selon l'invention permet d'améliorer encore le rapport NSR. Ainsi le bloc en alliage B selon l'invention atteint un rapport NSR supérieur à
$-0,017 * R_{p0,2} + 6,7$.

Ce rapport n'est pas atteint par l'alliage D dans des conditions de transformation semblables.

REVENDICATIONS

1. Alliage d'aluminium pour la fabrication de blocs épais comprenant (en % en poids) ;

   Zn : 5,3 – 5,9 %,

   Mg : 0,8 – 1,8 %,

   Cu : < 0,2 %,

   Zr : 0,05 – 0,12 %,

   Ti: < 0,15 %,

   Mn: < 0,1 %,

   Cr: < 0,1%,

   Si: < 0,15 %,

   Fe: < 0,20 %,

   impuretés ayant une teneur individuelle < 0,05 % chacune et < 0,15% au total, reste aluminium.

2. Alliage selon la revendication 1 comprenant (en % en poids)

   Zn : 5,4 – 5,8 % et/ou

   Mg : 1,0 -1,4% % et/ou

   Cu : < 0,05 %.

3. Alliage selon la revendication 1 ou la revendication 2 dans lequel la teneur maximale en Zr est 0,10% en poids et de préférence 0,08% en poids.

4. Alliage selon une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel

   Ti : 0,01 – 0,05% et/ou

   Mn: < 0,05 % et/ou

   Cr: < 0,05% et/ou

   Si: < 0,10 % et/ou

   Fe: < 0,15 %.

5. Procédé de fabrication d'un bloc épais d'aluminium comprenant les étapes de :

   (a) coulée d'un bloc épais en alliage selon une quelconque des revendications 1 à 4,

   (b) optionnellement, homogénéisation à une température comprise entre 450 et 550 °C pendant une durée de 10 minutes à 30 heures et/ou détente à une température comprise entre 300 et 400 °C pendant une durée de 10 minutes à 30 heures suivi d'un refroidissement jusqu'à une température inférieure à 100 °C;

(c) mise en solution dudit bloc coulé à une température de 500 à 560°C pendant 10 mn à 20 heures,

(d) refroidissement dudit bloc mis en solution jusqu'à une température inférieure à 100 °C,

(e) revenu dudit bloc mis en solution et refroidi, par chauffage à 120 à 170°C pendant 4 à 48 heures,

dans lequel ledit bloc ne subit pas entre la coulée et le revenu d'étape de déformation significative par corroyage.

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel le refroidissement de l'étape (c) est réalisé avec une vitesse de refroidissement au moins égale à 800 °C/h et dans lequel on détensionne le bloc ainsi mis en solution et refroidi par une compression contrôlée avec une déformation permanente comprise entre 1% et 5% et de préférence comprise entre 2 et 4%

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel la dite immersion dans l'eau est réalisée par immersion dans de l'eau au moins 50°C et de préférence au moins 70 °C.

8. Bloc épais d'aluminium susceptible d'être obtenu par le procédé selon une quelconque des revendications 6 à 7 caractérisé en ce que, à ¼ épaisseur dans la direction TL, la limite d'élasticité $R_{P0,2}$ exprimée en MPa et le rapport appelé NSR entre la résistance mécanique sur éprouvette entaillée et la limite d'élasticité $R_{P0,2}$ mesuré selon la norme ASTM E602-03, paragraphe 9.2 sont tels que:
   - $NSR > -0,017 * R_{p0,2} + 6,7$ et
   - $R_{p0,2} > 320$ MPa, de préférence 330 MPa.

9. Bloc épais d'aluminium selon la revendication 8 caractérisé en ce que NSR > 0,8 , de préférence 1,0.

10. Utilisation d'un bloc épais selon une quelconque des revendications 8 à 9 pour la fabrication de moule pour injection des plastiques.

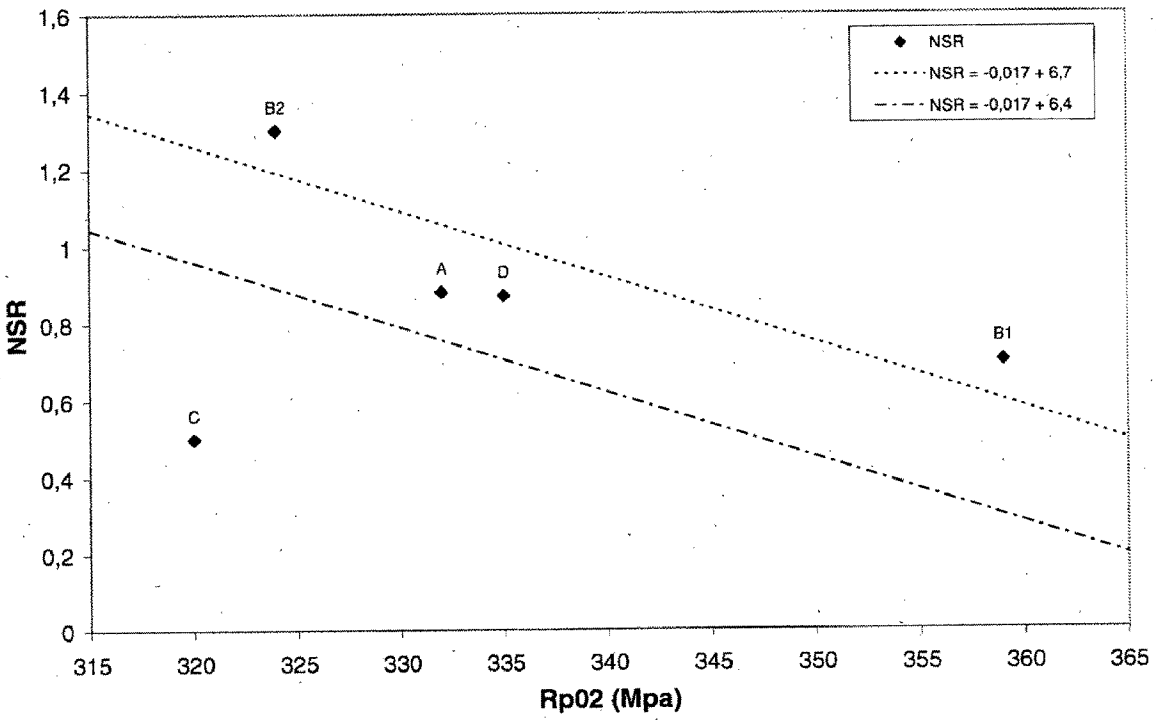
NSR
NSR = -0,017 + 6,7
NSR = -0,017 + 6,4
B2
A
D
B1
C
NSR
Rp02 (Mpa)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365

Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/000637

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C22C21/10 C22F1/053 C22C21/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22C C22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	"INTERNATIONAL ALLOY DESIGNATIONS AND CHEMICAL COMPOSITION LIMITSFOR WROUGHT ALUMINUM AND WROUGHT ALUMINUM ALLOYS", INTERNATIONAL ALLOY DESIGNATIONS AND CHEMICAL COMPOSITION LIMITSFOR WROUGHT ALUMINUM AND WROUGHT ALUMINUM ALLOYS, XX, XX, 1 April 2004 (2004-04-01), pages 1-35, XP003023672,	1-4
Y	page 10; examples 7003,7021	5-10

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 March 2012	28/03/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Patton, Guy

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CORDIER, HILDEGARD ET AL: "Effect of structure formation and heat treatment on the strength and stress corrosion cracking susceptibility of alloy AlZn5.5Mg1.5", ALUMINIUM (ISERNHAGEN, GERMANY) , 55(12), 777-82 CODEN: ALUMAB; ISSN: 0002-6689, 1979, XP002660575, the whole document	1-4
X	FR 2 341 661 A1 (VMW RANSHOFEN BERNDORF AG [AT]) 16 September 1977 (1977-09-16) the whole document	1-4
X	WO 2008/005852 A2 (ALCAN ROLLED PRODUCTS RAVENSWO [US]; CHO ALEX [US]; SMITH KENNETH PAUL) 10 January 2008 (2008-01-10)	1-4
Y	the whole document	5-10
A	WO 2008/003506 A2 (ALERIS ALUMINIUM KOBLENZ GMBH [DE]; KHOSLA SUNIL [NL]; NORMAN ANDREW [) 10 January 2008 (2008-01-10) the whole document	1-10
A	US 2001/037844 A1 (BEKKI YOICHIRO [JP] ET AL) 8 November 2001 (2001-11-08) the whole document	1-10
A	WO 2010/049445 A1 (ALERIS ALUMINUM DUFFEL BVBA [BE]; DE SMET PETER [BE]; SMEYERS AXEL ALE) 6 May 2010 (2010-05-06) the whole document	1-10

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2011/000637

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2341661 A1	16-09-1977	DE 2705862 A1	25-08-1977
		FR 2341661 A1	16-09-1977
		NO 770516 A	19-08-1977
WO 2008005852 A2	10-01-2008	CA 2657331 A1	10-01-2008
		CN 101479397 A	08-07-2009
		EP 2049696 A2	22-04-2009
		JP 2009542912 A	03-12-2009
		KR 20090026337 A	12-03-2009
		RU 2009102968 A	10-08-2010
		US 2008056932 A1	06-03-2008
		WO 2008005852 A2	10-01-2008
WO 2008003506 A2	10-01-2008	FR 2907796 A1	02-05-2008
		US 2008173378 A1	24-07-2008
		WO 2008003506 A2	10-01-2008
US 2001037844 A1	08-11-2001	JP 2001207232 A	31-07-2001
		US 2001037844 A1	08-11-2001
WO 2010049445 A1	06-05-2010	DE 112009002557 A5	13-10-2011
		WO 2010049445 A1	06-05-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2011/000637

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C22C21/10 C22F1/053 C22C21/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C22C C22F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	"INTERNATIONAL ALLOY DESIGNATIONS AND CHEMICAL COMPOSITION LIMITSFOR WROUGHT ALUMINUM AND WROUGHT ALUMINUM ALLOYS", INTERNATIONAL ALLOY DESIGNATIONS AND CHEMICAL COMPOSITION LIMITSFOR WROUGHT ALUMINUM AND WROUGHT ALUMINUM ALLOYS, XX, XX, 1 avril 2004 (2004-04-01), pages 1-35, XP003023672,	1-4
Y	page 10; exemples 7003,7021	5-10

	-/--	

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 mars 2012	28/03/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Patton, Guy

2

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CORDIER, HILDEGARD ET AL: "Effect of structure formation and heat treatment on the strength and stress corrosion cracking susceptibility of alloy AlZn5.5Mg1.5", ALUMINIUM (ISERNHAGEN, GERMANY) , 55(12), 777-82 CODEN: ALUMAB; ISSN: 0002-6689, 1979, XP002660575, le document en entier	1-4
X	FR 2 341 661 A1 (VMW RANSHOFEN BERNDORF AG [AT]) 16 septembre 1977 (1977-09-16) le document en entier	1-4
X	WO 2008/005852 A2 (ALCAN ROLLED PRODUCTS RAVENSWO [US]; CHO ALEX [US]; SMITH KENNETH PAUL) 10 janvier 2008 (2008-01-10)	1-4
Y	le document en entier	5-10
A	WO 2008/003506 A2 (ALERIS ALUMINIUM KOBLENZ GMBH [DE]; KHOSLA SUNIL [NL]; NORMAN ANDREW []) 10 janvier 2008 (2008-01-10) le document en entier	1-10
A	US 2001/037844 A1 (BEKKI YOICHIRO [JP] ET AL) 8 novembre 2001 (2001-11-08) le document en entier	1-10
A	WO 2010/049445 A1 (ALERIS ALUMINUM DUFFEL BVBA [BE]; DE SMET PETER [BE]; SMEYERS AXEL ALE) 6 mai 2010 (2010-05-06) le document en entier	1-10

2

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2011/000637

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2341661 A1	16-09-1977	DE 2705862 A1	25-08-1977
		FR 2341661 A1	16-09-1977
		NO 770516 A	19-08-1977
WO 2008005852 A2	10-01-2008	CA 2657331 A1	10-01-2008
		CN 101479397 A	08-07-2009
		EP 2049696 A2	22-04-2009
		JP 2009542912 A	03-12-2009
		KR 20090026337 A	12-03-2009
		RU 2009102968 A	10-08-2010
		US 2008056932 A1	06-03-2008
		WO 2008005852 A2	10-01-2008
WO 2008003506 A2	10-01-2008	FR 2907796 A1	02-05-2008
		US 2008173378 A1	24-07-2008
		WO 2008003506 A2	10-01-2008
US 2001037844 A1	08-11-2001	JP 2001207232 A	31-07-2001
		US 2001037844 A1	08-11-2001
WO 2010049445 A1	06-05-2010	DE 112009002557 A5	13-10-2011
		WO 2010049445 A1	06-05-2010