



(11)

EP 3 850 119 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
06.03.2024 Bulletin 2024/10

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C22C 21/06 ^(2006.01) **B21B 3/00** ^(2006.01)
C22F 1/04 ^(2006.01) **C22F 1/047** ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **19790635.7**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
C22F 1/04; C22C 21/06; C22F 1/047

(22) Date de dépôt: **09.09.2019**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2019/052061

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2020/053507 (19.03.2020 Gazette 2020/12)

(54) **PRODUIT EN ALLIAGE ALMGMN A TENUE A LA CORROSION AMÉLIORÉE**

ALMGMN-LEGIERUNGSPRODUKT MIT VERBESSERTER KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT

ALMGMN ALLOY PRODUCT WITH IMPROVED CORROSION RESISTANCE

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

- **DAVO GUTIERREZ, Maria Belen**
CANTON, MICHIGAN 48187 (US)
- **WARNER, Timothy**
38700 CORENC (FR)

(30) Priorité: **13.09.2018 FR 1858257**

(74) Mandataire: **Constellium - Propriété Industrielle**
C-TEC Constellium Technology Center
Propriété Industrielle
Parc Economique Centr'Alp
725, rue Aristide Bergès
CS10027
38341 Voreppe (FR)

(43) Date de publication de la demande:
21.07.2021 Bulletin 2021/29

(73) Titulaires:

- **Constellium Isoire**
63500 Isoire (FR)
- **Constellium Rolled Products Ravenswood, LLC**
Ravenswood, WV 26164 (US)

(56) Documents cités:
EP-B1- 0 804 626 WO-A1-2018/104004
CN-A- 104 404 411 JP-A- S5 758 903
JP-A- S6 475 104 US-A1- 2018 112 297

(72) Inventeurs:

- **LEDOUX, Marine**
38000 GRENOBLE (FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description**Domaine technique**

5 **[0001]** L'invention concerne le domaine des produits laminés tels que tôles ou bandes en alliage d'aluminium du type AlMgMn dont la teneur en Mg est d'au moins 4% en poids ayant une résistance mécanique élevée, des propriétés de soudage avantageuse et une bonne résistance à la corrosion pour des applications structurales, comme par exemple, les bateaux, les constructions offshore ou les véhicules industriels.

10 **Etat de la technique**

[0002] Il est bien connu que l'utilisation des alliages AlMg de la série 5000 selon la nomenclature de l'Aluminum Association à l'état écroui (état H selon NF EN 515), soit totalement écroui (état H1), soit partiellement adouci (état H2) ou stabilisé (état H3), permet d'obtenir de bonnes caractéristiques mécaniques et une bonne tenue à la corrosion. A 15 titre d'exemple, les alliages 5083, 5059, 5383 et 5086 sont largement utilisés dans le domaine de la construction mécanique, soudée ou non, pour des applications qui exigent une tenue à la corrosion correcte telle que la construction navale.

[0003] Toutefois, les exigences en termes de corrosion sont de plus en plus importantes et il est nécessaire que les produits soient résistants à la corrosion exfoliante et intergranulaire même après une exposition à long terme, c'est-à-dire une utilisation en service y compris pour des applications dans des climats chauds. Ainsi, on réalise des tests de 20 corrosions après une exposition de 7 jours à 100 °C pour simuler une exposition à long terme à température ambiante. Dans ces conditions, une corrosion intergranulaire due à la dissolution de la couche de passivation de la phase β (Al_3Mg_2) qui ségrège aux joints de grain a tendance à se produire.

[0004] La norme ASTM B928 requiert le test NAMLT (ASTM G67 - Perte de Masse après Exposition à l'Acide Nitrique) 25 pour caractériser la résistance à la corrosion intergranulaire. Cette norme spécifie au paragraphe 10 la résistance à la corrosion intergranulaire après un traitement thermique post-production de 7 jours à 100 °C pour l'état H128. La résistance et la résistance après soudage ne doivent pas être réduites.

[0005] La demande de brevet français FR2731019 concerne une composition particulière d'alliage, enregistrée ultérieurement à l'Aluminum Association sous la désignation 5383, contenant entre autres de 3 à 5 % de magnésium et de 0,5 à 1 % de manganèse, dans laquelle la somme des teneurs (en % en poids) $\text{Mn} + 2\text{Zn}$ est $> 0,75$. Cette composition 30 permet d'obtenir des produits laminés ou filés présentant une résistance à la fatigue significativement meilleure et une vitesse de propagation de fissure significativement plus petite que les produits connus destinés à la même application. Toutefois, la demande de brevet citée ne donne aucune indication sur la résistance à la corrosion du produit.

[0006] La demande de brevet français FR2740144 revendique une composition très étroite, à l'intérieur des fourchettes 35 de composition des alliages 5083 et 5086, contenant entre autres 4,3 à 4,8 % de magnésium et moins de 0,5 % de manganèse, permettant d'obtenir de bonnes caractéristiques lors de grandes déformations. Cette demande ne mentionne pas non plus la tenue à la corrosion.

[0007] La demande de brevet US2011017055 concerne des alliages d'aluminium 5xxx et des produits fabriqués à partir de ceux-ci sont décrits. Les alliages décrits sont constitués essentiellement de: de 2,5% en poids % à 7% en poids 40 Mg; de 0,05% en poids % à 2% en poids Cu; de 0,3% en poids % à 1,5% en poids Mn éventuellement jusqu'à 2,0% en poids Zn; éventuellement jusqu'à 1,0% en poids % total d'additifs, dans lesquels les additifs sont choisis dans le groupe consistant en Zr, Cr, V, Sc, Hf, Ti, B, C, Ca, Sr, Be, Bi, Cd, Ge, In, Mo, Nb, Ni, Sn, Y; et le reste étant de l'aluminium et des impuretés inévitables. Les nouveaux produits en alliage d'aluminium 5xxx peuvent permettre une combinaison améliorée de propriétés grâce, par exemple, à la présence de cuivre. Dans un mode de réalisation, les nouveaux produits 45 en alliage d'aluminium 5xxx sont capables d'obtenir une combinaison améliorée de propriétés par traitement thermique en solution.

[0008] La demande de brevet CN104404411 concerne un procédé de production de tôles d'alliage d'aluminium qui comprend les étapes suivantes: dans un premier temps, effectuer un traitement thermique d'homogénéisation sur un lingot d'alliage d'aluminium, dans lequel la fraction massique du magnésium à l'aluminium lingot d'alliage est de 4,0% 50 -4,9%, d'effectuer une déformation primaire par laminage à chaud pour obtenir une plaque d'alliage d'aluminium intermédiaire; enfin, d'effectuer un laminage à chaud secondaire sur la plaque d'alliage d'aluminium intermédiaire pour obtenir une plaque d'alliage d'aluminium. Le procédé de production de tôles d'alliage d'aluminium est particulièrement approprié pour la production de de plaques en alliage d'aluminium marine, et vise en particulier à l'état H116 d'un alliage d'aluminium 5083 La plaque d'alliage d'aluminium produit par le procédé de production de tôles d'alliage d'aluminium 55 a haute résistance à la corrosion et propriétés mécaniques.

[0009] La demande de brevet CN104152759 concerne des alliages Al-Mg à haute résistance et résistants à la corrosion d'alliage et une technologie de préparation de ceux-ci. Les composants de l'alliage sont les suivantes en pourcentage en masse: 5,0 à 6,5% de Mg, 1,2 à 2,5% de Zn, 0 à 0,4% de Cu, 0,4 à 1,2% de Mn, 0 à 0,1% de Cr, 0 à 0,15 % de Ti,

de 0,05 à 0,25% de Zr, 0 à 0,4% de Fe, 0 à 0,4% de Si et le reste d'Al et les impuretés inévitables. Le procédé de fabrication inclut les étapes de coulée, homogénéisation, laminage à chaud, recuit de recristallisation, laminage à froid, traitement de stabilisation, ainsi que pré-étirage.

[0010] La demande de brevet CN106244872 concerne un procédé de préparation pour un panneau d'épaisseur moyenne en alliage d'aluminium Al-Mg ayant une résistance élevée à la corrosion pour applications marines. Le procédé de préparation comprend les étapes d'homogénéisation traitement thermique de recuit, laminage à chaud, laminage à froid et de traitement thermique de stabilisation de traitement thermique.

[0011] La demande de brevet WO2018104004 concerne un procédé de fabrication d'un produit en alliage d'aluminium laminé résistant à l'usure comprenant les étapes consistant à: fournir une plaque en alliage d'aluminium ayant Mg de 4,20% à 5,5%, Mn de 0,50% à 1,1% jusqu'à 0,40%, Si jusqu'à 0,30%, Cu jusqu'à 0,20%, Cr jusqu'à 0,25%, Zr jusqu'à 0,25%, Zn jusqu'à 0,30%, Ti jusqu'à 0,25%, laminier à chaud jusqu'à une épaisseur intermédiaire de 15 mm à 40 mm puis laminier à chaud jusqu'à une épaisseur finale de 3 mm à 15 mm et dans lequel la température de sortie du laminoir à chaud est comprise entre 130 et 285 ° C puis refroidir jusqu'à la température ambiante. Cette demande ne mentionne pas non plus la tenue à la corrosion.

[0012] Le problème auquel essaye de répondre la présente invention est donc de proposer des produits laminés en alliage AlMgMn ayant après exposition à long terme une tenue à la corrosion améliorée en gardant de bonnes caractéristiques mécaniques avant et après soudage, ayant une bonne tenue à la fatigue et pouvant être élaborés au moindre coût.

Objet de l'invention

[0013] La demanderesse a trouvé que certains alliages AlMgMn peuvent être rendus plus résistants à l'effet sensibilisant d'une exposition à long terme lorsqu'ils sont obtenus par un procédé spécifique de fabrication.

[0014] La demanderesse a notamment trouvé que dans un domaine spécifique de teneur en Mg, Mn et Zn ces alliages présentent une microstructure particulière et bien définie, qui résulte d'un ensemble de paramètres du procédé de fabrication.

[0015] L'invention est divulguée dans les revendications annexées.

Description des Figures

[0016]

Les figures 1A et 1B décrivent l'analyse des désorientations dans les zones granulaires pour la mesure KAM.

La Figure 2 illustre la relation entre mesure KAM et résultat de corrosion dans le test NAMLT après exposition de 7 jours à 100 °C.

Description de l'invention

[0017] 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. L'expression 1,4 Cu signifie que la teneur en cuivre exprimée en % en poids est multipliée par 1,4. La désignation des alliages se fait en conformité avec les règlements de The Aluminium Association, connus de l'homme du métier.

[0018] Les définitions des états métallurgiques sont indiquées dans la norme européenne EN 515.

[0019] Les caractéristiques mécaniques statiques en traction, en d'autres termes la résistance à la rupture R_m, la limite d'élasticité conventionnelle à 0,2% d'allongement R_{p0,2}, et l'allongement à la rupture A%, sont déterminés par un essai de traction selon la norme NF EN ISO 6892-1 / ASTM E8 - E8M-13, le prélèvement et le sens de l'essai étant définis par la norme EN 485-1.

[0020] Sauf mention contraire, les définitions de la norme EN 12258 (2012) s'appliquent. Les essais de corrosion sont effectués selon les normes ASTM B928/B928M et ASTM G66/G67.

[0021] La demanderesse a trouvé de manière surprenante qu'une composition spécifique d'alliages Al-Mg combinée avec un procédé de laminage spécifique permet l'obtention des propriétés visées de corrosion.

[0022] Le procédé selon l'invention comprend les étapes de préparation d'un alliage selon l'invention coulée, optionnellement homogénéisation, laminage à chaud en deux étapes, optionnellement laminage à froid, et optionnellement traitement thermique final.

[0023] Les limites de composition retenues s'expliquent de la façon suivante:

L'addition de magnésium permet d'assurer une bonne résistance mécanique. Au-dessous de 4,0 % en poids, la résistance mécanique est insuffisante. De plus au-dessous de 4,0 % en poids l'alliage ne connaît en général pas de problème de corrosion et la présente invention ne présente que peu d'intérêt. Au-dessus de 5,2 % en poids, le problème de la

sensibilisation thermique à la corrosion devient tellement fort que même la mise en oeuvre de la présente invention ne permet plus d'obtenir des produits utilisables en milieu corrosif. Dans un premier mode de réalisation, la teneur en magnésium est comprise entre 4,0 et 4,6 % en poids et de préférence entre 4,1 et 4,5 %, les produits obtenus étant particulièrement résistants à la corrosion. Dans un second mode de réalisation la teneur en magnésium est comprise

entre 4,7 et 5,2 % en poids et de préférence entre 4,7 et 5,0% en poids, les produits obtenus ayant notamment une résistance mécanique élevée après soudage.

[0024] Le manganèse améliore la résistance à la traction et diminue la tendance du métal à recristalliser. Au-dessous de 0,40 % en poids de manganèse, la présente invention est sans intérêt industriel car la résistance à la traction est trop faible. Au-delà de 1 %, l'allongement à rupture, la ténacité et la résistance à la fatigue deviennent trop faibles pour les applications visées. Dans le premier mode de réalisation ayant une teneur en magnésium est comprise entre 4,0 et 4,6 % en poids, la teneur en manganèse est avantageusement comprise entre 0,45 et 0,60 % en poids. Dans le second mode de réalisation ayant une teneur en magnésium est comprise entre 4,7 et 5,2 % en poids, la teneur en manganèse est avantageusement comprise entre 0,70 et 0,90 % en poids.

[0025] Le zinc, en présence du manganèse, améliore la résistance à la rupture, mais au-delà de 0,40% en poids la demanderesse a observé des difficultés concernant la mise en forme des produits et/ou la résistance à la corrosion après soudage. La présence d'au moins 0,15 % en poids permet simultanément d'améliorer les propriétés de corrosion et la résistance mécanique. Avantageusement la teneur en Zn est comprise entre 0,15 et 0,35 % en poids et de préférence entre 0,18 et 0,30 % en poids.

[0026] Le titane, le chrome, le cuivre et le zirconium ont également un effet favorable à la limite élastique, et au moins un élément est choisi parmi Ti, Cr, Cu et Zr, avec une teneur s'il est choisi de 0,01 - 0,15 pour Ti, 0,05 - 0,25 pour Cr, 0,02 - 0,25 pour Cu, 0,05 - 0,25 pour Zr, en pourcentage en poids. Dans un mode de réalisation avantageux les éléments ajoutés sont le titane, le chrome et le cuivre, la teneur en zirconium étant inférieure à 0,05 % en poids et de préférence inférieures à 0,03 % en poids. Avantageusement, la teneur en cuivre est au moins 0,05% en poids et de préférence au moins 0,06 % en poids. Dans un mode de réalisation de l'invention la teneur en cuivre est au plus 0,15 % en poids et de préférence 0,10% en poids. Avantageusement la teneur en chrome est inférieure à 0,1 % en poids et de préférence inférieure à 0,09 % en poids

[0027] La teneur en fer n'a pas beaucoup d'influence dans le cadre de la présente invention; elle devrait être inférieure à 0,40 % en poids et de préférence inférieure à 0,35 % en poids pour éviter la formation de phases primaires lors de la coulée.

[0028] La teneur en silicium est inférieure à 0,40 % en poids. Dans un mode de réalisation de l'invention, une teneur minimale de 0,05 % en poids pour assurer la formation de phases au silicium telles que Mg₂Si est préférée. Avantageusement, la teneur maximale en silicium est 0,15 % en poids.

[0029] La demanderesse n'a pas pu constater une influence notable des autres éléments ou impuretés limitées à 0,05% en poids par élément, leur somme ne dépassant pas 0,15 % en poids.

[0030] Après préparation de l'alliage, on coule une plaque de laminage par coulée semi-continue verticale. La plaque est ensuite optionnellement homogénéisée.

[0031] Lorsque qu'une homogénéisation est effectuée, la température choisie est comprise entre 535 °C et 550 °C pour une durée d'au moins 12 heures. Cependant les présents inventeurs ont constaté que de façon surprenante d'excellents résultats sont obtenus en l'absence d'homogénéisation. Dans un mode de réalisation on ne réalise pas l'étape d'homogénéisation mais on effectue un réchauffage simple avant laminage à chaud à une température comprise entre 490 et 535 °C, préférentiellement entre 495 et 525 °C et de manière préférée entre 500 et 520 °C.

[0032] Après homogénéisation et/ou réchauffage on lamine à chaud ladite plaque en deux étapes successives pour obtenir une tôle avec une première étape de laminage à chaud sur laminoir réversible jusqu'à une épaisseur comprise entre 12 et 35 mm et une seconde étape de laminage à chaud sur laminoir tandem jusqu'à une épaisseur comprise entre 3 et 12 mm. Dans la seconde étape de laminage à chaud la température finale doit être au moins 240 °C et inférieure à 300 °C. Un laminoir tandem est un laminoir dans lequel plusieurs cages supportant des cylindres de laminoir, typiquement 3, 4 ou 5 agissent successivement (« en tandem »). Typiquement les tôles obtenues sont bobinées à la sortie du laminoir tandem. La température d'entrée lors de la première étape de laminage est avantageusement comprise entre 470 °C et 525 °C, de préférence entre 480 °C et 515 °C et de manière préférée entre 490 °C et 505°C. La première étape sur laminoir réversible peut être effectuée sur un voire deux laminoirs réversibles placés successivement. La température d'entrée pour la seconde étape de laminage à chaud est de préférence comprise entre 350 °C et 450 °C. La température finale de la seconde étape de laminage à chaud doit être inférieure à 300 °C. Les présents inventeurs ont en effet constaté que si cette température est trop élevée, les propriétés de résistance à la corrosion sont insuffisantes. Avantageusement la température finale lors de la seconde étape de laminage à chaud est comprise entre 240 °C et 280 °C. Lors de la seconde étape de laminage à chaud il est par ailleurs avantageux que la réduction d'épaisseur Re effectuée à une température comprise entre 240 °C et 380 °C soit suffisante. Ce critère peut être déterminé directement si l'on dispose des épaisseurs e1 et e2 pour lesquelles la tôle était, respectivement, à une température de 380 °C et de 240 °C lors du laminage, on a alors $Re = (e1 - e2)/e1$. Si la température d'entrée était inférieure à 380 °C et/ou la

température de sortie était supérieure à 240 °C, Re est la réduction d'épaisseur entre la température d'entrée et/ou la température de sortie effectives, respectivement. De manière préférée, dans la seconde étape de laminage à chaud la température finale est au moins 250 °C ou plus préférentiellement 260 °C. Lorsque les épaisseurs e1 et e2 ne sont pas disponibles, elles peuvent être estimées à partir des températures d'entrée et de sortie et épaisseurs d'entrée et de sortie, respectivement T_entrée, T_sortie, Ep_entrée et Ep_sortie lors de la seconde étape de laminage à chaud par extrapolation linéaire

Les présents inventeurs ont constaté que les propriétés sont avantageuses lorsqu'une réduction d'épaisseur Re d'au moins 30% est effectuée à une température comprise entre 240 °C et 380 °C.

[0033] Dans le premier mode de réalisation ayant une teneur en magnésium comprise entre 4,0 et 4,6 %, les présents inventeurs ont constaté qu'une réduction d'épaisseur Re d'au moins 65% effectuée à une température comprise entre 240 °C et 380 °C lors de la seconde étape de laminage à chaud est particulièrement avantageuse, cette réduction d'épaisseur avantageuse permettant notamment d'améliorer la structure granulaire et la résistance à la corrosion après exposition à long terme.

[0034] Après laminage à chaud, on peut optionnellement laminier à froid la tôle obtenue jusqu'à une épaisseur comprise entre 1 et 7 mm et de préférence entre 2 et 4 mm(MPa).

[0035] Un traitement thermique final de la tôle laminée à chaud et optionnellement laminée à froid à une température inférieure à 300 °C peut enfin optionnellement être réalisé. Typiquement le traitement thermique final est réalisé à une température comprise entre 180 et 280 °C, de préférence entre 190 et 220 °C, pour une durée typiquement comprise entre 1h et 10h. Ce type de traitement peut dans certains cas améliorer les propriétés de résistance à la corrosion. Cependant grâce au procédé selon l'invention le traitement thermique final n'est pas indispensable et dans un mode de réalisation avantageux on ne réalise pas l'étape de traitement thermique final et la tôle est utilisée à l'état brut de fabrication, c'est-à-dire selon les cas brut de laminage à chaud ou de laminage à froid.

[0036] Les tôles en alliage d'aluminium susceptibles d'être obtenues par le procédé selon l'invention sont avantageuses car après exposition de 7 jours à 100 °C elles présentent une perte en poids inférieure à 15 mg/cm² lors d'un test de corrosion selon la norme ASTM G67.

[0037] On a caractérisé la structure granulaire des échantillons par microscopie électronique à balayage (EBSD) en utilisant l'analyse de désorientation dans les zones granulaires par la méthode KAM (Kernel Average Misorientation) décrite par exemple dans l'article « A review of strain analysis using electron backscatter diffraction ». Stuart I. Wright and al. Microsc. Microanal. 17, 316-329, 2011.

[0038] La cartographie de désorientation locale de chaque échantillon est obtenue par la méthode de kernel. Pour un pixel déterminé on calcule la moyenne de désorientations entre ce pixel et tous ses premiers voisins (pixels hexagonaux) appartenant au même grain, comme illustré sur la Figure 1. Dans le cadre de cette mesure, un grain est défini par une désorientation de 5° et une taille minimale de 20µm, pour un pas de mesure 0,15µm. La valeur de désorientation moyenne locale est assignée au point central. La Figure 1A illustre le cas dans lequel tous les premiers voisins, les pixels 1 à 6, du pixel central A font partie du même grain. La moyenne des désorientations Δg_K pour le pixel A est alors obtenue par la moyenne des désorientations Δg_{Ai} par rapport aux pixels 1 à 6. La Figure 1 B illustre le cas dans lequel certains des premiers voisins, les pixels 5 et 6, du pixel central A appartiennent à un grain différent de celui du pixel central. La moyenne des désorientations pour le pixel A est alors obtenue par la moyenne des désorientations par rapport aux pixels 1 à 4.

[0039] Dans le cadre de la présente invention, on définit comme degré de désorientation moyen KAM ou mesure KAM la valeur moyenne des désorientations pour chaque pixel de la cartographie. Les conditions d'acquisition et traitement de données EBSD sont données ci-après le microscope électronique était un microscope Zeiss ULTRAS utilisé avec les paramètres suivants : HT=20kV, tilt=70°, WD=12mm, surface de la cartographie : 250µm (L)x 200µm (ST), pas = 0,15µm. Pour le traitement des données on utilise le logiciel= EDAX OIM v7.3.0. paramétré avec les conditions suivantes : Nettoyage et cloisonnement: Angle de tolérance de grain = 5°, taille de grain mini = 20, mini, CI: 0,1; conditions d'analyse KAM à plusieurs lignes: 1er voisin le plus proche; désorientation maximale = 5° ("Cleaning and partitioning: Grain tolerance angle=5°, mini grain size=20, mini, CI: 0,1; multiple rows KAM analysis conditions: 1st nearest neighbor; maximum misorientation=5°").

[0040] Dans le premier mode de réalisation ayant une teneur en magnésium est comprise entre 4,0 et 4,6 %, les présents inventeurs ont constaté que avantageusement le degré de désorientation moyen KAM est au moins 0,75.

[0041] L'utilisation d'une tôle selon l'invention dans la construction navale ou pour la construction de véhicules industriels est avantageuse.

Exemple

[0042] Dans cet exemple, plusieurs plaques de laminage dont la composition est donnée dans le Tableau 1 ont été coulées.

EP 3 850 119 B1

Tableau 1 : composition des plaques en % en poids

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
A	0,10	0,27	0,05	0,51	4,3	0,08	0,24	0,01
B	0,11	0,26	0,06	0,56	4,4	0,07	0,22	0,02
C	0,10	0,29	0,04	0,54	4,4	0,09	0,22	0,02
D	0,03	0,14	< 0,01	0,79	4,8	0,08	0,01	0,03
E	0,05	0,16	0,06	0,83	4,7	0,02	0,19	0,02

[0043] Les plaques ont réchauffées 520 °C puis ont été laminées à chaud en deux étapes successives pour obtenir une tôle.

[0044] Dans une première étape, le laminage à chaud a été effectué sur un laminoir réversible jusqu'à une épaisseur comprise entre 26 et 29 mm pour les alliages A à C et 15 à 17 mm pour les alliages D et E avec une température d'entrée sur le réversible comprise entre 490 °C et 510 °C. Dans une seconde étape, le laminage à chaud a été effectué sur un laminoir tandem jusqu'à une épaisseur comprise entre 4 et 7 mm, épaisseur à laquelle les tôles ont été bobinées, les conditions de laminage dans le laminoir tandem sont données dans le tableau 2. Pour les exemples C #3 et C#4 un traitement thermique à 340 °C a été effectué après laminage à chaud pour simuler l'effet d'une température de sortie du tandem de 340 °C. Pour l'exemple C#4 un traitement de 2h à 210 °C a été effectué après laminage à froid.

Tableau 2 Conditions de laminage.

	Laminage TANDEM					Recuit	Laminage à froid
	T_entrée	Ep_entrée	T_sortie	Ep_sortie	Re % Réduction entre 240 et 380 °C*		Epaisseur finale
	(°C)	(mm)	(°C)	(mm)			(mm)
A#1	416 °C	26 mm	269 °C	6,3 mm	70%		
C#1	383 °C	29 mm	270 °C	4,1 mm	86%		3,7 mm
C#2	383 °C	29 mm	270 °C	4,1 mm	86%		3,4 mm
B#1	470 °C	28 mm	340 °C	7,0 mm	44%		6,3 mm
C#3	383 °C	29 mm	270 °C	4,1 mm		340 °C	3,7 mm
C#4	383 °C	29 mm	270 °C	4,1 mm		340 °C	3,7 mm
D#1	356 °C	15 mm	264 °C	5,9 mm	61 %		
E#1	415 °C	17 mm	265 °C	9,5 mm	38%		
* calculé par extrapolation linéaire							

[0045] Les propriétés mécaniques obtenues sont données dans le tableau 3

Tableau 3, propriétés mécaniques obtenues

	Epaisseur	Propriétés mécaniques du produit		
		Rp _{0,2} (MPa)	Rm (MPa)	A%
A#1	6,3 mm	232	333	15
C#1	3,7 mm	291	356	10
C#2	3,4 mm	328	375	6
B#1	6,3 mm	254	317	16
C#3	3,7 mm	248	321	14
D#1	5,9 mm	357	234	22

EP 3 850 119 B1

(suite)

	Epaisseur	Propriétés mécaniques du produit		
		Rp _{0,2} (MPa)	Rm (MPa)	A%
E#1	9,5 mm	348	242	16

[0046] Les échantillons ont été soumis à un test de corrosion selon la norme ASTM G67 « Standard Test Method for Determining the Susceptibility to Intergranular Corrosion of 5XXX Series Aluminum Alloys by Mass Loss After Exposure to Nitric Acid (NAMLT Test) ». Les résultats sont donnés dans l'état brut de fabrication ou après exposition de 7 jours à 100 °C.

[0047] On a par ailleurs caractérisé la structure granulaire des échantillons par microscopie électronique à balayage (EBSD) comme décrit précédemment pour obtenir la valeur KAM.

[0048] Les résultats sont donnés dans le Tableau 4

Tableau 4 : Résultats des essais de corrosion et caractérisation des désorientations de grains par la méthode KAM.

	Epaisseur	Résultats		
		NAMLT - Brut de fabrication (mg/cm ²)	NAMLT après exposition de 7 jours à 100 °C (mg/cm ²)	KAM
A#1	6,3 mm	3,0	5,0	0,97
C#1	3,7 mm	5,2	14,6	0,78
C#2	3,4 mm	4,0	13,4	1,14
B#1	6,3 mm	5,0	21,0	0,69
C#3	3,7 mm	4,5	31,9	0,58
C#4	3,7 mm	20,7	24,5	0,57
D#1	5,9 mm		27,9	0,51
E#1	9,5 mm	2,2	5,0	0,68

[0049] Les produits obtenus avec le procédé selon l'invention (A#1, C#1, C#2 et E#1) présentent un résultat après tels NAMLT H128 inférieur à 15 mg/cm². Les produits selon l'invention dont la teneur en magnésium est inférieure ou égale à 4,6 % en poids ont un degré de désorientation moyen KAM d'au moins 0,75, comme l'illustre la Figure 2.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une tôle en alliage d'aluminium dans lequel

a) on prépare un alliage d'aluminium de composition, en % en poids

Mg : 4,0 - 5,2,
Mn : 0,40 - 1,0,
Zn : 0,15 - 0,40,
au moins un élément choisi parmi Ti, Cr, Cu et Zr, avec une teneur s'il est choisi de 0,01 - 0,15 pour Ti, 0,05 - 0,25 pour Cr, 0,02 - 0,25 pour Cu, 0,05 - 0,25 pour Zr,
Fe : < 0,40,
Si : < 0,40,
autres éléments ou impuretés < 0,05 chacun et < 0,15 total, reste aluminium,

b) on coule une plaque de laminage par coulée semi-continue verticale,

c) optionnellement on homogénéise ladite plaque de laminage,

d) on lamine à chaud ladite plaque optionnellement homogénéisée, en deux étapes successives pour obtenir une tôle

d1) une étape de laminage à chaud sur laminoir réversible jusqu'à une épaisseur comprise entre 12 et 35 mm,
d2) une étape de laminage à chaud sur laminoir tandem jusqu'à une épaisseur comprise entre 3 et 12 mm,
dans laquelle la température finale est au moins 240 °C et est inférieure à 300 °C,

e) optionnellement on lamine à froid ladite tôle, jusqu'à une épaisseur comprise entre 1 et 7 mm,
f) optionnellement on réalise un traitement thermique final de la dite tôle optionnellement laminée à froid à une température inférieure à 300 °C.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la teneur en Zn est comprise entre 0,15 et 0,35 % en poids et de préférence entre 0,18 et 0,30 % en poids.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2 dans lequel on ne réalise pas l'étape c d'homogénéisation mais on effectue un réchauffage simple avant laminage à chaud à une température comprise entre 490 et 535 °C.

4. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel on ne réalise pas l'étape f de traitement thermique final et dans lequel la tôle est utilisée à l'état brut de fabrication.

5. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel la température finale lors de l'étape d2 est comprise entre 240 °C et 280 °C.

6. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel une réduction d'épaisseur d'au moins 30 % est effectuée à une température comprise entre 240 °C et 380 °C lors de l'étape d2.

7. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel la teneur en Mg est comprise entre 4,0 et 4,6 % en poids et dans lequel une réduction d'épaisseur d'au moins 65% est effectuée à une température comprise entre 240 °C et 380 °C lors de l'étape d2.

8. Tôle en alliage d'aluminium d'épaisseur comprise entre 1 et 12 mm de composition, en % en poids,

Mg : 4,0 - 5,2,

Mn : 0,40 - 1,0,

Zn : 0,15 - 0,40,

au moins un élément choisi parmi Ti, Cr, Cu et Zr, avec une teneur s'il est choisi de 0,01 - 0,15 pour Ti, 0,05 - 0,25 pour Cr, 0,02 - 0,25 pour Cu, 0,05 - 0,25 pour Zr,

Fe : < 0,40,

Si : < 0,40,

autres éléments ou impuretés < 0,05 chacun et < 0,15 total, reste aluminium, susceptible d'être obtenue par le procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7 présentant après exposition de 7 jours à 100 °C une perte en poids inférieure à 15 mg/cm² lors d'un test de corrosion selon la norme ASTM G67.

9. Tôle selon la revendication 8 dans laquelle la teneur en Mg est comprise entre 4,0 et 4,6 % en poids, susceptible d'être obtenue par le procédé selon la revendication 7.

10. Tôle en alliage d'aluminium selon la revendication 9 **caractérisée en ce que** le degré de désorientation moyen KAM est au moins 0,75.

11. Utilisation d'une tôle selon l'une des revendications 8 à 10 dans la construction navale ou pour la construction de véhicules industriels.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Blechs aus Aluminiumlegierung, wobei

a) eine Aluminiumlegierung hergestellt wird mit folgender Zusammensetzung, in Gew.-%

Mg: 4,0 - 5,2,

Mn: 0,40 - 1,0,

EP 3 850 119 B1

Zn: 0,15 - 0,40,

mindestens ein Element, ausgewählt aus Ti, Cr, Cu und Zr, mit, wenn es ausgewählt wird, einem Gehalt von 0,01 - 0,15 bei Ti, 0,05 - 0,25 bei Cr, 0,02 - 0,25 bei Cu, 0,05 - 0,25 bei Zr,

Fe: < 0,40,

Si: < 0,40,

sonstige Elemente oder Verunreinigungen jeweils < 0,05 und insgesamt < 0,15, der Rest Aluminium,

b) ein Walzbarren durch semikontinuierlichen vertikalen Strangguss gegossen wird,

c) der Walzbarren gegebenenfalls homogenisiert wird,

d) der gegebenenfalls homogenisierte Barren in zwei aufeinanderfolgenden Schritten warmgewalzt wird, um ein Blech zu erhalten,

d1) einem Schritt des Warmwalzens auf Reversierwalzwerk bis auf eine Dicke im Bereich zwischen 12 und 35 mm,

d2) einem Schritt des Warmwalzens auf Tandemwalzwerk bis auf eine Dicke im Bereich zwischen 3 und 12 mm, wobei die Endtemperatur mindestens 240 °C und weniger als 300 °C beträgt,

e) das Blech gegebenenfalls bis auf eine Dicke im Bereich zwischen 1 und 7 mm kaltgewalzt wird,

f) gegebenenfalls eine End-Wärmebehandlung des gegebenenfalls kaltgewalzten Blechs bei einer Temperatur von weniger als 300 °C durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Zn-Gehalt im Bereich zwischen 0,15 und 0,35 Gew.-% und bevorzugt zwischen 0,18 und 0,30 Gew.-% liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei Schritt c des Homogenisierens nicht durchgeführt wird, sondern ein einfaches Erhitzen vor Warmwalzen auf eine Temperatur im Bereich zwischen 490 und 535 °C vorgenommen wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Schritt f der End-Wärmebehandlung nicht durchgeführt wird und wobei das Blech im rohen Herstellungszustand verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Endtemperatur bei Schritt d2 im Bereich zwischen 240 °C und 280 °C liegt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei bei Schritt d2 eine Dickenverringerung von mindestens 30 % bei einer Temperatur im Bereich zwischen 240 °C und 380 °C vorgenommen wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Mg-Gehalt im Bereich zwischen 4,0 und 4,6 Gew.-% liegt und wobei bei Schritt d2 eine Dickenverringerung von mindestens 65 % bei einer Temperatur im Bereich zwischen 240 °C und 380 °C vorgenommen wird.

8. Blech aus Aluminiumlegierung mit einer Dicke im Bereich zwischen 1 und 12 mm, mit folgender Zusammensetzung, in Gew.-%

Mg: 4,0 - 5,2,

Mn: 0,40 - 1,0,

Zn: 0,15 - 0,40,

mindestens ein Element, ausgewählt aus Ti, Cr, Cu und Zr, mit, wenn es ausgewählt ist, einem Gehalt von 0,01 - 0,15 bei Ti, 0,05 - 0,25 bei Cr, 0,02 - 0,25 bei Cu, 0,05 - 0,25 bei Zr,

Fe: < 0,40,

Si: < 0,40,

sonstige Elemente oder Verunreinigungen jeweils < 0,05 und insgesamt < 0,15, der Rest Aluminium,

das über das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 erhalten werden kann und bei einem Korrosionstest nach Norm ASTM G67 nach 7-tägiger Exposition bei 100 °C einen Gewichtsverlust von weniger als 15 mg/cm² aufweist.

9. Blech nach Anspruch 8, wobei der Mg-Gehalt im Bereich zwischen 4,0 und 4,6 Gew.-% liegt und das über das Verfahren nach Anspruch 7 erhalten werden kann.

10. Blech aus Aluminiumlegierung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Grad der mittleren Missorientierung, KAM, mindestens 0,75 beträgt.
11. Verwendung eines Blechs nach einem der Ansprüche 8 bis 10 im Schiffsbau oder für den Bau von Nutzfahrzeugen.

Claims

1. Method for manufacturing an aluminum alloy sheet, wherein

a) an aluminum alloy is prepared, with the composition, as % by weight

Mg: 4.0-5.2,

Mn: 0.40-1.0,

Zn: 0.15-0.40,

at least one element selected from Ti, Cr, Cu and Zr, with a content, if it is selected, of 0.01-0.15 for Ti, 0.05-0.25 for Cr, 0.02-0.25 for Cu, 0.05-0.25 for Zr,

Fe: < 0.40,

Si: < 0.40,

other elements or impurities < 0.05 each and < 0.15 in total, the remainder aluminum,

b) a slab is cast by vertical semicontinuous casting,

c) optionally, said slab is homogenized,

d) said optionally homogenized slab is hot rolled, in two successive steps, in order to obtain a sheet

d1) a hot-rolling step on a reversible mill to a thickness of between 12 and 35 mm,

d2) a hot-rolling step on a tandem mill to a thickness of between 3 and 12 mm, wherein the final temperature is at least 240°C and is less than 300°C,

e) optionally, said sheet is cold rolled, to a thickness of between 1 and 7 mm,

f) optionally, a final heat treatment of said optionally cold-rolled sheet is carried out at a temperature below 300°C.

2. Method according to claim 1, wherein the Zn content is between 0.15 and 0.35% by weight and preferably between 0.18 and 0.30% by weight.

3. Method according to claim 1 or claim 2, wherein the homogenization step c is not performed but a simple reheating is carried out before hot rolling at a temperature of between 490° and 535°C.

4. Method according to any one of claims 1 to 3, wherein the final heat treatment step f is not performed and wherein the sheet is used in the as-manufactured temper.

5. Method according to any one of claims 1 to 4, wherein the final temperature during step d2 is between 240°C and 280°C.

6. Method according to any one of claims 1 to 5, wherein a reduction in thickness of at least 30% is performed at a temperature of between 240°C and 380°C during step d2.

7. Method according to any one of claims 1 to 6, wherein the Mg content is between 4.0 and 4.6% by weight and wherein a reduction in thickness of at least 65% is performed at a temperature of between 240°C and 380°C during step d2.

8. Aluminum alloy sheet with a thickness of between 1 and 12 mm with a composition, as % by weight,

Mg: 4.0-5.2,

Mn: 0.40-1.0,

Zn: 0.15-0.40,

at least one element selected from Ti, Cr, Cu and Zr, with a content, if it is selected, of 0.01-0.15 for Ti, 0.05-0.25 for Cr, 0.02-0.25 for Cu, 0.05-0.25 for Zr,

EP 3 850 119 B1

Fe: < 0.40,
Si: < 0.40,
other elements or impurities < 0.05 each and
< 0.15 in total, the remainder aluminum,

able to be obtained by the method according to any one of claims 1 to 7 having, after exposure of 7 days at 100°C, a weight loss of less than 15 mg/cm² during a corrosion test in accordance with ASTM G67.

9. Sheet according to claim 8, wherein the Mg content is between 4.0 and 4.6% by weight, able to be obtained by the method according to claim 7.

10. Aluminum alloy sheet according to claim 9, **characterized in that** the degree of KAM mean misorientation is at least 0.75.

11. Use of a sheet according to one of claims 8 to 10 in naval construction or for constructing industrial vehicles.

Figure 1

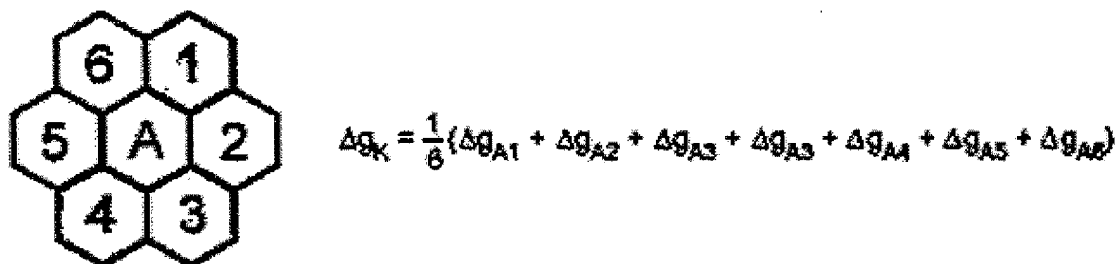


FIG 1A

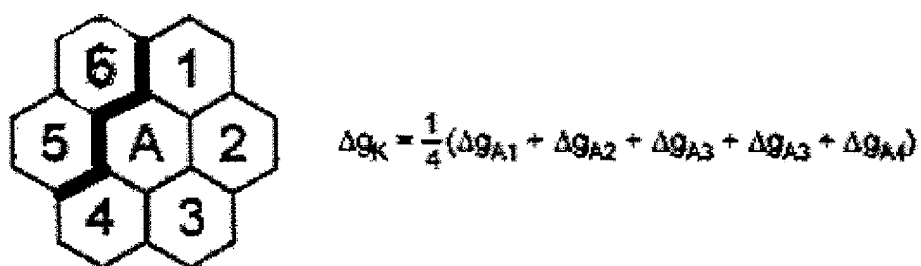
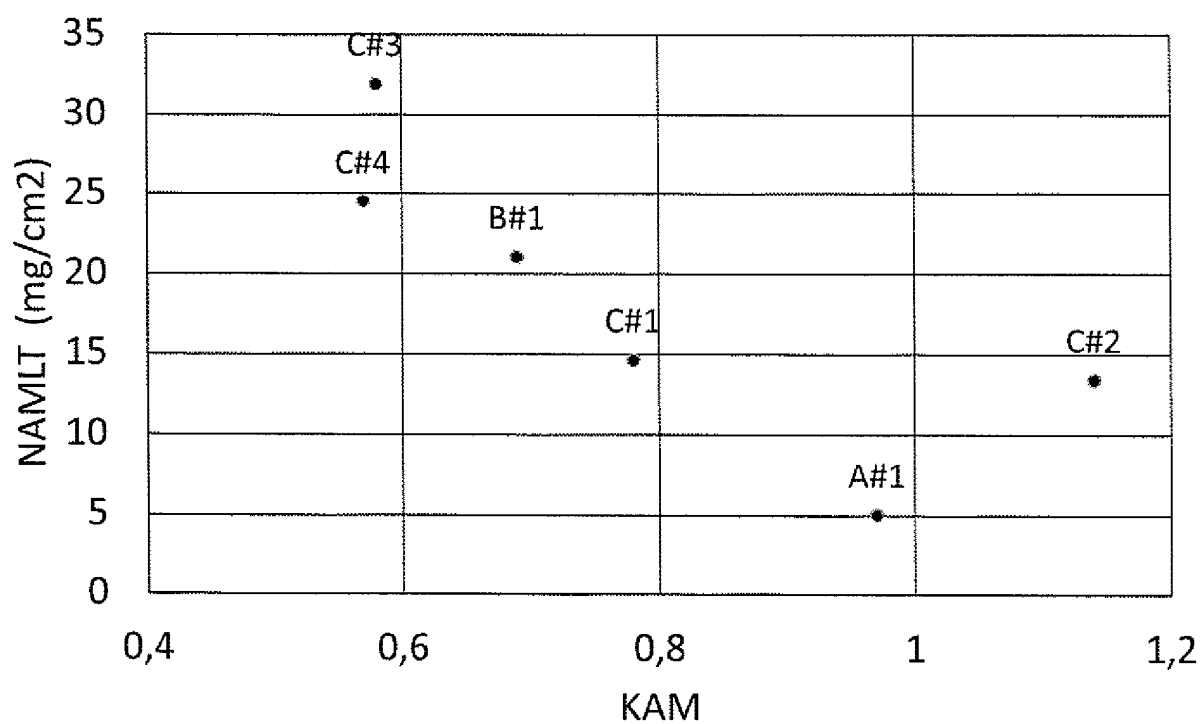


FIG 1B

Figure 2



RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2731019 [0005]
- FR 2740144 [0006]
- US 2011017055 A [0007]
- CN 104404411 [0008]
- CN 104152759 [0009]
- CN 106244872 [0010]
- WO 2018104004 A [0011]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **STUART I. WRIGHT.** A review of strain analysis using electron backscatter diffraction. *Microsc. Microanal.*, 2011, vol. 17, 316-329 [0037]