

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y en el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

NUMERO

475243

10 A1

22

FECHA DE PRESENTACION

20 NOV. 1978

5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
PV 77 35.872	21 de Noviembre de 1.977	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CLL, CLLC	

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO TERMICO DE PRODUCTOS DELGADOS.

71 SOLICITANTE (S)

CEGEDUR SOCIETE DE TRANSFORMATION DE L'ALUMINIUM PECHINEY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

86, Avenue Marceau, 75.008 PARIS (Francia)

72 INVENTOR (ES)

Bruno DUBOST, Ing., Jean BOUVAIST, Ing.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO

La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento térmico de aleaciones de aluminio de alta resistencia de la serie 7.000 del tipo Al-Zn-Mg-Cu que contienen entre 0,05 % y 5 % (en peso) de Cu. Se aplica a los productos delgados, es decir a las chapas, bandas, tubos, de espesor a lo sumo igual a 15 mm y para los productos largos tales como barras, perfilados, etc.... ó de cualquier forma, cuyo espesor equivalente sea a lo sumo igual a 15 mm (se denomina espesor equivalente el doble de la relación volumen/suma de las superficies laterales).

Los tratamientos clásicos de endurecimiento de dichas aleaciones comprenden las siguientes etapas, en el siguiente orden:

- 1.- Solubilización,
- 2.- temple,
- 3.- revenido

con eventualmente, una deformación plástica en frío de 1 a 5 % entre las etapas 2 y 3 destinada a distensionar los productos en estado bruto de temple.

Esta deformación plástica generalmente se obtiene por tracción controlada para productos planos (estado TXX51).

El tratamiento de revenido que conduce a las características mecánicas de tracción más elevadas, consiste generalmente en una subida a una temperatura inferior a 140°C, un mantenimiento isoterma y un enfriamiento. Este estado, denominado -T6 (-T651) conduce a una malísima resistencia a la corrosión bajo tensión en el sentido transversal y a la corrosión exfoliante.

Para evitar estos inconvenientes, se practica en general un tratamiento que consiste en un primer nivel isoterma a una temperatura inferior a 140°C seguido de un segundo nivel isoterma a una temperatura superior a 150°C y de un enfriamiento, estando precedido cada nivel de una subida lenta de temperatura. Se destina a conferir a los productos una excelente resistencia a la corrosión bajo tensión en sentido transversal pe-

ro ésta se asocia a una disminución muy sustancial de sus características mecánicas con respecto al estado -T6 (ó -T651).

Este estado se denomina, por el experto, estado -T73 (ó -T7351).

5 Finalmente existe un tratamiento de revenido destinado a conferir a los productos laminados características mecánicas de tracción y una resistencia a la corrosión bajo tensión intermedia entre las de los estados -T6 (ó -T651) y -T73 (ó T7351) con una excelente resistencia a la corrosión estratificante. Este tratamiento de revenido es similar al  
10 tratamiento de revenido -T73 (ó -T7351) pero los tiempos de tratamiento allí son generalmente más cortos. Este estado es denominado -T76 (ó -T7651) por el experto y se aplica a las chapas delgadas ó medias.

La resistencia a la corrosión bajo tensión es evaluada generalmente sobre probetas cortadas en el sentido transversal mediante ensayos de inmersión-emersión alternada (10 minutos-50 minutos) en el reactivo a razón de 3,5 % NaCl según la norma ASTM G44-75 (Standard Recommended  
15 Practice for Alternate Immersion Stress Corrosion Testing in 3,5 % Sodium Chloride Solution).

La resistencia a la corrosión estratificante es evaluada por el ensayo Exco según la norma ASTM G34-72 (Standard Method of test for -  
20 Exfoliation corrosión Susceptibility in 7XXX Series Copper Containing - Aluminium Alloys).

Sin embargo es posible conseguir simultáneamente estas dos propiedades contradictorias, características mecánicas y resistencias a la  
25 corrosión bajo tensión elevada, cuando el revenido 3 comprende las siguientes etapas:

- 3a) un revenido previo en la zona de 100 a 150°C durante un espacio de tiempo que vá de 5 minutos a 24 horas,
- 3b) un revenido intermedio a mayor temperatura,
- 30 3c) un revenido final de 2 horas a 48 horas comprendido entre 100 y 160°C.

En la patente francesa nº 2.249.176, se describe un tratamiento de este tipo; comprende un revenido intermedio isotermo de corta duración realizado practicamente por inmersión de productos de muy pequeñas dimensiones (sección de  $1 \text{ cm}^2$ ), en un baño metálico, tal como metal de Wood. Ahora bién, se sabe que la inmersión de las aleaciones de aluminio, en un dicho medio, puede conducir a una fragilización intergranular severa de las aleaciones. Además, la forma de calentamiento utilizada a penas se considera en razón de sus dificultades de utilización debidas en particular a su gran densidad, sobre todo en el caso de los productos de grandes dimensiones, por ejemplo chapas delgadas ó medias.

Finalmente, el tratamiento descrito no puede aplicarse industrialmente a productos para los que, en la mayoría de los casos, la evaluación térmica de las piezas no puede considerarse como isoterma, lo que ocurre con los productos incluso delgados en hornos de revenido industriales.

La entidad solicitante ha encontrado, de forma sorprendente, que el mantenimiento isoterma durante el revenido intermedio no es en modo alguno necesario y que podían obtenerse productos que presentan a la vez buenas características mecánicas y de resistencia a la corrosión bajo tensión ó estratificante, por un tratamiento de revenido intermedio que no comprende, por ejemplo, más que un ascenso de temperatura inmediatamente seguido de un enfriamiento.

De un modo más general, el tratamiento de revenido intermedio según la invención comprende una subida de temperatura a una velocidad superior a  $1^\circ\text{C}/\text{minuto}$  en la zona de temperatura que vá de  $150$  a  $190^\circ\text{C}$ , seguida de una evolución de temperatura del producto ( $\theta$ ) en función del tiempo  $t$  cualquiera  $\theta(t)$ , que comprende al menos una parte de temperatura superior a  $190^\circ\text{C}$  durante un espacio de tiempo total  $T$ , tal que la función:

$$R(T) = \frac{10^{10}}{1,5} \int_0^T e^{-\frac{13.400}{\theta(t)}} dt$$

5 esté comprendida en los límites definidos a continuación.

En esta fórmula,

- e es la base de los logaritmos neperianos,
- T es la duración de tiempo total (en segundos) de esta etapa contada a partir del momento en que la temperatura del producto franquea para -
- 10 la primera vez en el sentido ascendente la temperatura de 190°C,
- $\theta(t)$  es la temperatura en °K superior a 463°K (es decir 190°C) del punto más frío del producto,
- t , el tiempo en segundos,
- siendo la temperatura  $\theta(t)$  siempre inferior a 523°K (250°C) y, preferen-
- 15 temente inferior a 502°K (235°C).

Las etapas 3a, 3b, y 3c pueden ó bién separarse por retornos a una temperatura inferior ó igual a la de la etapa anterior, en particular a la temperatura ambiente, ó bién efectuarse en contínuo.

20 Se ha comprobado que las condiciones de revenido intermedio - que llevan a las propiedades óptimas dependen, de hecho, de la existencia ó no de un tratamiento de distensión efectuado después del temple; consis- te en una deformación plástica por tracción de 1,5 a 3 %, preferentemente 2 %. En ausencia de dicho tratamiento, el parámetro R(T) debe estar com- prendido entre:

25  $0,50 \leq R(T) \leq 1,50$

preferentemente entre 0,75 y 1,25; por el contrario, con un tratamiento - de distensionamiento por deformación plástica después del temple, R(T) - debe estar comprendido entre 0,5 y 1,25, y preferentemente entre 0,5 y 1.

30 Además, cuando el revenido intermedio comprende una parte iso- terma a una temperatura  $\theta$ , su duración es inferior al tiempo  $t_0$  (en minu-

tos) tal que:

$$34 \log t_0 = 225 - \theta, \text{ siendo } \theta \text{ en } ^\circ\text{C.}$$

$\log$  = logaritmo decimal.

5 En efecto, se ha comprobado que tiempos de revenidos superiores podrían traer consigo, en los productos delgados para los que la velocidad de subida de temperatura es mayor, una disminución de las características mecánicas de tracción tanto más importantes cuanto la temperatura de revenido intermedia es más elevada, sobre todo si los productos han sufrido una deformación plástica después del temple.

10

Además, a una temperatura dada, los tiempos de tratamiento según la invención son inferiores a los tiempos mínimos indicados en la patente francesa nº 2.249.176 mencionada anteriormente.

15

Los productos tratados según la invención poseen las siguientes propiedades:

20

1) las características mecánicas de tracción, en particular en el sentido transversal, son equivalentes a las obtenidas después del tratamiento clásico de endurecimiento máximo denominado "T6" (óT651); sus características mecánicas de resistencia (carga de ruptura y límite elástico al 0,2 % de alargamiento remanente) son superiores ó iguales al 95 % de las obtenidas por "T6" efectuadas en la misma aleación, por ejemplo 24 horas a 120°C para la aleación 7.475.

25

2) La resistencia a la corrosión bajo tensión es superior a la obtenida después del tratamiento "T76" (óT7651) ó al menos igual a la obtenida por el tratamiento "T73" (ó T7351). Además, para los productos delgados, la resistencia a la corrosión estratificante en el ensayo EXCO (según norma ASTM G 34-72) es al menos igual a la del estado T76 . . . (ó T7651).

25

Una de las ventajas esenciales de la presente invención es que, cuando se conoce, por un medio cualquiera (por ejemplo con ayuda de termopares ó por experiencia sobre productos de forma dada, calentados en

condiciones reproducibles) la cinética térmica de los productos durante el tratamiento de revenido intermedio, es posible pilotar y detener el tratamiento para obtener así las propiedades óptimas. El cálculo de la función R(T) puede hacerse por cualquier medio conocido, eventualmente un tiempo -

5 real.

Otra ventaja de la presente invención es conseguir productos que tienen propiedades de uso más reproducibles, en razón de que el mismo valor de R, conduce a estructuras y propiedades idénticas, lo que permite anular el efecto de ligeras diferencias entre los ciclos térmicos de un -

10 tratamiento al otro ó de un horno al otro.

Para la etapa de revenido intermedia, los medios de calentamiento utilizados son de cualquier tipo conocido pero, preferentemente, por inmersión en un fluido (líquido ó gaseoso) tales como baños de sales ó de -

aceite, hornos de paso, etc.

15 Además, la entidad solicitante ha observado que era ventajoso combinar el tratamiento descrito más arriba con un tratamiento de homogeneización y/o de solubilización efectuado a una temperatura  $\theta$  comprendida entre la temperatura  $\theta_p$  de fusión comenzante de los eutécticos metastables y la temperatura  $\theta_s$  de fusión comenzante de la aleación en las condiciones de equilibrio termodinámico (solidus). Dicho tratamiento se descri-

20 be en la patente francesa n° 2.278.785. Se comprueba además de un aumento notable de las características mecánicas y de la resistencia a la corrosión bajo tensión, una mejora de la tenacidad tal como se mide por el parámetro Kc determinado según las recomendaciones ASTM "Proposed recommended

25 practise for R. Curve Determination" p. 811-825 of Part 10 of 1.975; annual Book of ASTM Standard.

Además, se ha observado que como consecuencia del revenido intermedio los productos tratados poseen ya características mecánicas de tracción de una resistencia a la corrosión bajo tensión satisfactorias y comparables a las del estado T73 y una tenacidad medida por el parámetro Kc, ne

30

tamente superior a la obtenida con un revenido final.

Por tanto puede ser interesante, en algunos casos, no efectuar revenido final.

5 La invención tal como descrita anteriormente se ilustra por los ejemplos siguientes que muestran la gran flexibilidad de adaptación de este método a los productos de diversos espesores y a las diferentes formas de calentamiento utilizadas para el tratamiento térmico de las aleaciones Al-Mg-Zn-Cu de la serie 7.000. Los ejemplos no son en modo alguno limitativos del campo reivindicado por la presente invención:

10 EJEMPLO 1

Una banda de chapa en aleación 7.475 de dos milímetros de espesor en el estado inicial T351 ha sido tratada del siguiente modo: revenido previo en un horno fijo, enfriamiento por aire, revenido intermedio en un horno de paso de 30 m de longitud prerregulado a una cierta temperatura de salida 9F, con una velocidad de desfile V, salida de aire, y re-  
15 venido final en un horno fijo, en las condiciones señaladas en el cuadro I. Además, el ensayo C ha sido realizado por calentamiento durante el revenido intermedio en baño de sales (nitritos-nitratos) prerregulado a la temperatura 9F de 230°C, salida al aire.

20 Los resultados de características mecánicas (sentido transversal-longitudinal) y de los ensayos de corrosión son señalados en el cuadro I.

Se comprueba que los límites elásticos y las cargas a la ruptura para los tratamientos térmicos según la invención son efectivamente  
25 superiores al 95 % de los del estado T6.

EJEMPLO 2

Chapas de 8 mm de espesor de aleación 7.475 han sido tratadas, en el estado T351, por revenido triple, en diferentes medios (baños de sales ó aceite) a diversas temperaturas 9F para el revenido intermedio,  
30 en las condiciones señaladas en el cuadro II; igualmente se ha efectuado

el tratamiento T651 por comparación.

Los resultados de las características mecánicas (sentido transversal-longitudinal) y de los ensayos de corrosión estratificante son señalados en el cuadro II.

5 Se comprueba que valores de R(T) demasiado elevados (ensayo A) ó demasiado pequeños (ensayo B) conducen a un mal compromiso entre características mecánicas y resistencia a la corrosión. Por el contrario, el ensayo C según la invención conduce a un compromiso satisfactorio.

EJEMPLO 3

10 Chapas de 8 mm de espesor en aleación 7.475 en el estado T351 han sido tratadas del siguiente modo:

ENSAYO A - Homogeneización clásica a 460°C,  
- Solubilización en solución clásica (temperatura máxima 488°C)  
- Revenido según la invención en las mismas condiciones que en  
15 el ejemplo 2.

ENSAYOS B y C

- Homogeneización clásica a 460°C  
- Solubilización en solución especial a 515°C en las condiciones  
descritas en la patente francesa 2.278.785,  
20 - Revenido clásico T7.651 (ensayo B) ó revenido según la invención (ensayo C).

Los revenidos han sido detenidos a la salida del horno de baño de sal.

ENSAYO D

25 - Homogeneización especial a 515°C  
- Solubilización especial a 510°C,  
- Revenido según la invención.

Los resultados han sido señalados en el cuadro III.

30 Se comprueba que las características mecánicas (límite elástico, carga de ruptura, tenacidad Kc) son mejoradas cuando se utilizan los tratamientos de solubilización y de homogeneización según la patente fran-

cesa 2.278.785 en combinación con el tratamiento de revenido según la invención.

EJEMPLO 4

5 Chapas de espesor 5 mm de aleación 7049 en estado -T-351 han sido tratadas de la siguiente manera:

ENSAYO A - (estado -T651) : revenido 48 h a 120°C,

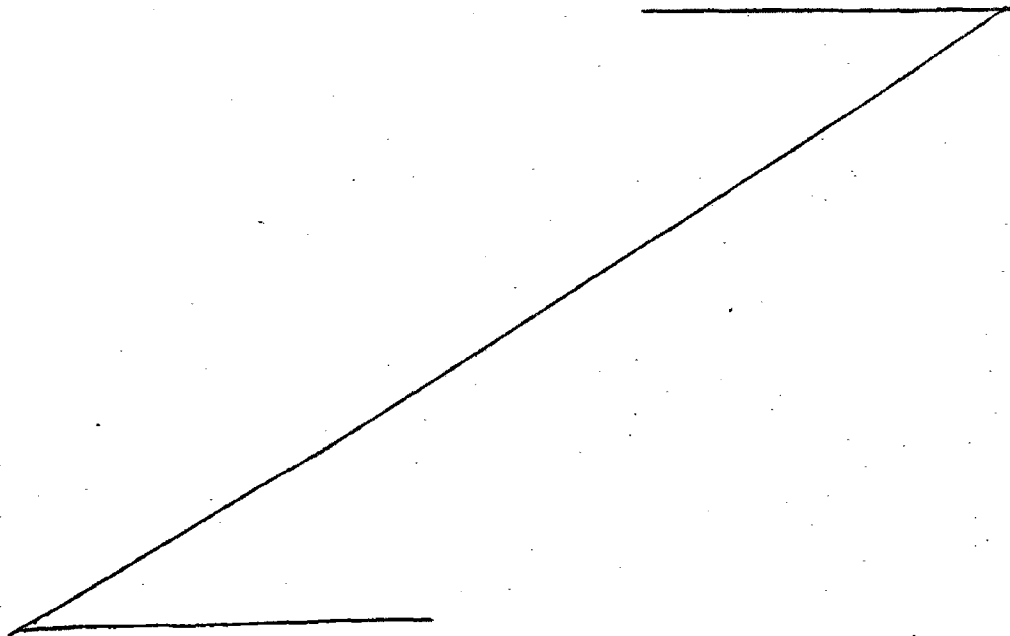
ENSAYO B - (estado -T7351) : revenido 24 h a 120°C + 16 h a 160°C,

ENSAYO C - (según la invención:

- 10 . revenido previo 4 h a 120°C,
- . revenido intermedio: en horno de pasada prerregulada a una temperatura de salida 215°C - duración de pasada 2 minutos 15 segundos (velocidad de desfile 15 m/mn -- enfriamiento -- por aire B: 0,81)
- . revenido complementario : 24 h a 120°C.

15 El cuadro IV muestra la mejora con respecto al estado actual -T7351, de las características mecánicas de tracción medidas en sentido transversal-longitudinal y de la resistencia a la corrosión estratificante de las chapas (ensayo EXC0) de los productos tratados según la invención.

20



CUADRO I

Referencias ensayadas	REVENIDO (a)										RESISTENCIA A LA CORROSION ESTRATIFICANTE (ENSAYO EXCO)	
	Revenido previo			Revenido Intermedio			Revenido final					
	$\theta_1$ (°C)	$t_1$ (h)	V m/mn	$\theta_F$ (°C)	t (mn,sec)	R(t) (c)	$\theta_3$ (°C)	$t_3$ (horas)	Rp 0,2 MPa	Rm MPa		A %
A	120	2	12	215	2'30"	1,02	120	48	482	561	13,5	Buena
B	120	2	10	210	3'	0,91	140	16	473	543	11,2	Buena
C	"	"	(d)	230	(e)55"	1,25	140	16	467	538	16,5	Buena
D(f)	120	24	-	-	-	-	-	-	470	550	12,0	Mala

- (a) revenido de t (horas) a  $\theta$  (°C)
- (b) sentido transversal longitudinal
- (c) valores de R(t) según la descripción
- (d) tratamiento en baños de sales
- (e) duración total de inmersión
- (f) estado T 651

C U A D R O    I I

Referencias ensayadas	REVENIDO (a)								CARACTERICAS MECANICAS			RESISTENCIA A LA CORROSION ESTRATIFICANTE (ENSAYO EXCO)
	Revenido previo		Revenido Intermedio				Revenido final					
	$\theta_1$ (°C)	$t_1$ (h)	Mil (c)	$\theta F$ (°C)	t (mn,sec)	R(T) (d)	$\theta_3$ (°C)	$t_3$ (horas)	Rp 0,2 MPa	Rm MPa	A %	
A	120	2	S	235	3'	2,56	120	24	430	496	12,7	Buena
B	120	2	H	220	6'	0,48	"	"	472	552	16,1	Mala
C	120	2	S	212	2'30"	1,10	120	48	478	547	12,3	Buena
D(e)	120	24	-	-	-	-	-	-	464	554	17	Mala

(a) revenido de t(h) a  $\theta$  (°C)

(b) sentido transversal longitudinal

(c) S : Sel - H : aceite

(d) valor de R(T) según la descripción)

(e) estado T 651

CUADRO III

EN- SA- YOS	TRATA- MIENTO ANTES DEL TEMPLE	REVENIDO									CARACTERISTICAS MECANICAS				RESIS- TENCIA A LA CORRO- SION ESTRA- TIFICA TE (en- sayo EXCO)
		Revenido previo		Revenido in- termedio				Reveni- do fi- nal			Rp 0,2 MPa	R <sub>m</sub> MPa	A %	Kc MPa	
		O <sub>1</sub> (°C)	t <sub>1</sub> (h)	Subida (mm,s)	O (°C)	Mante- nimien- to(mm,s)	En- fria- miento	R(T) c	O <sub>3</sub> (°C)	t <sub>3</sub> (h)					
A	Clásico	120	2	2'45"	212	0	aire	1,10	120	24	457	534	12,4	147	Buena
B	Especial	120	4	-	-	-	-	-	160	15	437	508	13,5	171	Buena
C	Especial	120	2	2'30"	215	0	aire	1,14	120	48	489	559	12,7	156	Buena
D	Especial	120	4	2'	218	-	aire	1,23	120	24	483	552	13,2	174	Buena

CUADRO IV

ENSAYO	CARACTERISTICAS MECANICAS SENTIDO T-L			RESISTENCIA A LA CO- RROSION ESTRATIFICANTE (EXCO)
	R <sub>m</sub> (MPa)	Rp 0,2 (MPa)	A %	
A	557	602	14,0	media (porosidades con tendencia estratifican- te)
B	485	540	12,5	buena (porosidades)
C	542	593	12,3	buena (porosidades)

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de tratamiento térmico de productos delgados, de espesor equivalente inferior a 15 mm y de aleación de aluminio de la serie 7.000, del tipo Al-Zn-Mg-Cu, que contienen 0,4 % a 5 % (en peso) de cobre, que consiste en una solubilización, un temple y un revenido, comprendiendo este último tres etapas: 1) un revenido previo en la zona de 100 a 150°C durante un tiempo que vá de 5 minutos a 24 horas, 2) un revenido intermedio, 3) un revenido final de 2 a 48 horas entre 100 y 160°C, caracterizado porque el revenido intermedio comprende una subida de temperatura a una velocidad superior a 1°C/minuto en la zona de temperatura que vá de 150 a 190°C, seguida de una evolución de temperatura del producto ( $\theta$ ) en función del tiempo t cualquiera  $\theta(t)$ , que comprende al menos una parte a temperatura superior a 190°C, durante un tiempo total T, tal que la función:

$$R(T) = \frac{10}{1,5} \int_0^T e^{\frac{-13.400}{\theta(t)}} dt$$

esté comprendida entre 0,5 y 1,5 en la que: T es el tiempo total (en segundo) de esta etapa, contado a partir del momento en que la temperatura del producto franquea, para la primera vez, en el sentido ascendente, la temperatura de 190°C;  $\theta(t)$  es la temperatura en °K, del punto más frío del producto superior a 463°K (190°C) e inferior a 523°K (250°C) y, preferentemente a 508°K (235°C); y t el tiempo en segundos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando el revenido intermedio comprende una parte isoterma a temperatura  $\theta$ , el tiempo de ésta es inferior al tiempo  $T_0$  (en minutos) definido por la fórmula:

$$34 \log T_0 = 225 - \theta \quad \text{con } \theta \text{ en } ^\circ\text{C}$$

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, -

*pe*

caracterizado porque cuando se aplica al producto, después del temple, un tratamiento de distensionamiento por estirado, los valores de R están comprendidos entre 0,5 y 1,25.

5 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque  $0,75 \leq R(T) \leq 1,25$ .

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque  $0,5 \leq R(T) \leq 1$ .

10 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el revenido intermedio es inmediatamente precedido y/o seguido de un paso del producto a una temperatura inferior ó igual a la de la etapa inmediatamente anterior, en particular a la temperatura ambiente.

15 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque al menos dos de las tres etapas del revenido son efectuadas en continuo.

20 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el revenido está precedido de un temple efectuado a partir de una temperatura de solubilización comprendida entre  $\theta_p$ , temperatura de fusión de los eutécticos metastables y  $\theta_s$ , temperatura de fusión congruente de la aleación en las condiciones de equilibrio (solidus).

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el tratamiento antes del revenido comprende una homogeneización efectuada a una temperatura comprendida entre  $\theta_p$  y  $\theta_s$ .

25 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el tratamiento térmico de revenido está limitado a las dos primeras etapas.

11.- Procedimiento de tratamiento térmico de productos delgados; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una -  
sola cara.

Madrid, 10 NOV. 1970

CEGEDUR SOCIETE DE TRANSFORMATION

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBAL  
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

