



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1997/03/12
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1997/09/25
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2004/12/14
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1998/09/17
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1997/000439
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1997/035040
(30) Priorité/Priority: 1996/03/20 (96/03703) FR

(51) Cl.Int.⁶/Int.Cl.⁶ C22C 21/04, C22C 1/00

(72) Inventeurs/Inventors:

LOUE, WILLEM, FR;
GARAT, MICHEL, FR

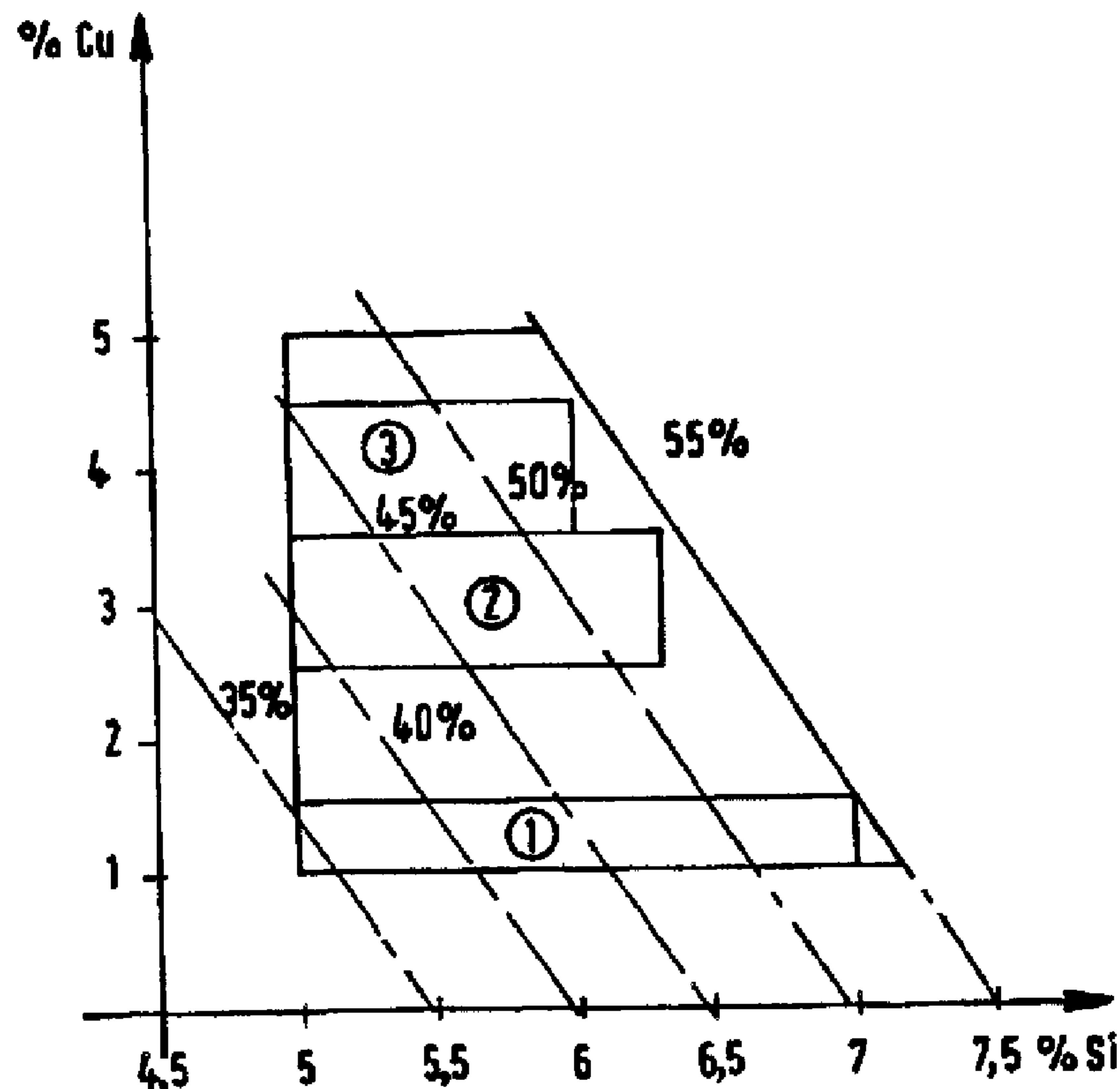
(73) Propriétaire/Owner:

ALUMINIUM PECHINEY, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : ALLIAGE THIXOTROPE ALUMINIUM-SILICIUM-CUIVRE POUR MISE EN FORME A L'ETAT SEMI-SOLIDE

(54) Title: THIXOTROPIC ALUMINIUM-SILICON-COPPER ALLOY SUITABLE FOR SEMI-SOLID SHAPING



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne un alliage d'aluminium pour thixoformage de composition (en poids): Si: 5 % - 7,2 %, Cu: 1 % - 5 %, Mg < 1 %, Zn < 3 %, Fe < 1,5 %, autres éléments < 1 % chacun et < 3 % au total, avec %Si < 7,5 - %Cu/3, présentant, lorsqu'il est réchauffé à l'état semi-solide jusqu'à un taux de fraction liquide compris entre 35 et 55 %, une absence de cristaux polyédriques de silicium non refondus. Les pièces fabriquées par thixoformage à l'aide de cet alliage présentent une haute résistance mécanique et un bon allongement.

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

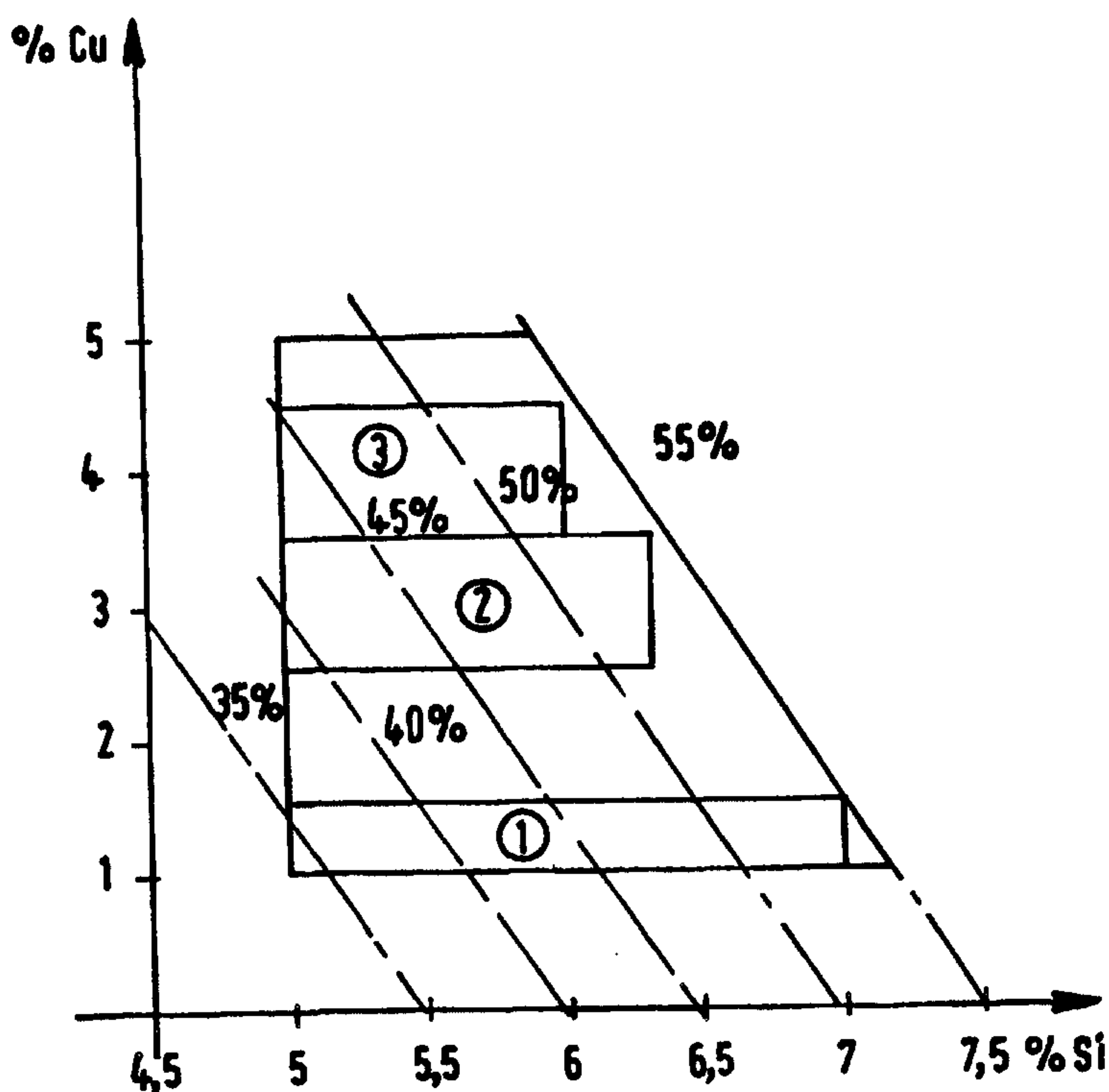
(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C22C 1/00, 21/02, 21/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/35040 (43) Date de publication internationale: 25 septembre 1997 (25.09.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00439 (22) Date de dépôt international: 12 mars 1997 (12.03.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/03703 20 mars 1996 (20.03.96) FR (71) Déposant: ALUMINIUM PECHINEY [FR/FR]; Immeuble Balzac, 10, place des Vosges, La Défense 5, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs: LOUE, Willem; La Garangère, F-38840 Chirens (FR). GARAT, Michel; La Delphinère, F-38210 Saint-Quentin-sur-Isère (FR). (74) Mandataire: MOUGEOT, Jean-Claude; Pechiney, 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon Cédex 03 (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>

(54) Title: THIXOTROPIC ALUMINIUM-SILICON-COPPER ALLOY SUITABLE FOR SEMI-SOLID SHAPING**(54) Titre:** ALLIAGE THIXOTROPE ALUMINIUM-SILICIUM-CUIVRE POUR MISE EN FORME A L'ETAT SEMI-SOLIDE**(57) Abstract**

An aluminium alloy suitable for thixotropic shaping, comprising 5-7.2 wt % of Si, 1-5 wt % of Cu, < 1 wt % of Mg, < 3 wt % of Zn, < 1.5 wt % of Fe, and < 1 wt % each and < 3 wt % in all of other elements, with the proviso that % Si < 7.5 - % Cu/3, and including no non-remelted polyhedral silicon crystals when it is reheated in a semi-solid state to give a liquid fraction level of 35-55 %, is disclosed. The resulting parts produced by thixotropic shaping by means of said alloy have high mechanical strength and good elongation properties.

(57) Abrégé

L'invention concerne un alliage d'aluminium pour thixoformage de composition (en poids): Si: 5 % - 7,2 %, Cu: 1 % - 5 %, Mg < 1 %, Zn < 3 %, Fe < 1,5 %, autres éléments < 1 % chacun et < 3 % au total, avec %Si < 7,5 - %Cu/3, présentant, lorsqu'il est réchauffé à l'état semi-solide jusqu'à un taux de fraction liquide compris entre 35 et 55 %, une absence de cristaux polyédriques de silicium non refondus. Les pièces fabriquées par thixoformage à l'aide de cet alliage présentent une haute résistance mécanique et un bon allongement.



ALLIAGE THIXOTROPE ALUMINIUM-SILICIUM-CUIVRE
POUR MISE EN FORME A L'ETAT SEMI-SOLIDE

5 **Domaine de l'invention**

L'invention concerne le domaine des alliages aluminium-silicium-cuivre, pouvant contenir éventuellement d'autres éléments d'addition tels que le magnésium, coulés sous forme de billettes présentant une structure de solidification globulaire lui
10 conférant des propriétés thixotropes et destinés à être mis en forme, par forgeage ou injection sous pression, après réchauffage à l'état semi-solide. Une telle mise en forme est connue sous le nom de thixoformage

Etat de la technique

15

Le thixoformage s'est développé à partir de la découverte faite au début des années 1970 par l'équipe du Pr FLEMINGS au MIT qu'un métal, élaboré dans certaines conditions particulières, présente, lorsqu'il est réchauffé à l'état semi-solide, une viscosité apparente qui dépend fortement de la vitesse de cisaillement, de sorte qu'il
20 se comporte comme un solide au cours des manutentions et comme un liquide visqueux lorsqu'on l'injecte dans un moule. Cette propriété conduit, par rapport aux procédés traditionnels de mise en forme, à une meilleure qualité métallurgique des pièces produites, des cadences de production plus élevées, une usure moindre des outils et des moules et une économie d'énergie.

25 Dans ce but, la solidification du métal au thixoformage doit conduire à une structure globulaire, et non dendritique, qui peut être obtenue soit par agitation mécanique du mélange solide-liquide comme dans le brevet US 3948650 du MIT, soit par brassage électromagnétique comme dans les brevets US 4434837 et US 4457355 d'ITT-ALUMAX ou les brevets EP 0351327 et EP 0439981 d'ALUMINIUM PECHINEY.
30 Les billettes ainsi coulées sont découpées en lopins correspondant à la quantité de métal nécessaire à la fabrication de la pièce à former, ces lopins étant réchauffés à l'état semi-solide, généralement par chauffage à induction, et transférés à l'équipement de mise en forme (presse à forger ou machine d'injection sous pression).

Ce procédé s'est développé de manière industrielle essentiellement pour les alliages d'aluminium destinés à la fabrication de pièces pour l'industrie automobile. De fait, la quasi-totalité des livraisons a porté sur des alliages du type Al-Si7Mg à 7% de silicium et moins de 1% de magnésium, par exemple les alliages Al-Si7Mg_{0,3} et Al-Si7Mg_{0,6} (A356 et 357 selon la nomenclature de l'Aluminum Association pour les alliages de moulage). Ces alliages présentent une bonne aptitude au thixoformage. En effet, quand on les réchauffe de manière à obtenir un taux de fraction liquide de l'ordre de 50%, correspondant à un optimum des propriétés rhéologiques du métal, la phase eutectique est complètement refondue alors que la fusion de la phase primaire de silicium n'est pas entamée.

Les caractéristiques mécaniques des pièces réalisées à l'aide de ces alliages sont bonnes et on a la possibilité d'adapter la résistance et/ou la ductilité par l'utilisation de différents traitements thermiques. Cependant, la résistance à la rupture maximale, pour un alliage de ce type à 0,6% de magnésium, reste limitée à environ 350 MPa à l'état T6.

Le brevet FR 2266749 de la demanderesse, publié en 1975, décrit un procédé de formage, par exemple par coulée sous pression, d'alliages d'aluminium à l'état semi-solide, avec un taux de fraction liquide supérieur à 35%. Les exemples mentionnent les alliages AS9U3 à 9% de silicium et 3% de cuivre, et AU4SG à 4% de cuivre, 0,75% de silicium et 0,5% de magnésium.

Problème posé

Pour améliorer la résistance mécanique des alliages destinés au thixoformage, soit pour augmenter la résistance des pièces fabriquées, soit pour en faciliter l'usinage, on a essayé d'utiliser des alliages contenant de 1 à 5% de cuivre. Avec par exemple un alliage à 3% de cuivre, on ne rencontre aucun problème particulier à la coulée des billettes, et la résistance mécanique au niveau de la billette est effectivement améliorée de plus de 25%. Si on ajuste la température de réchauffage à l'état semi-solide, en l'abaissant de quelques degrés C, pour rester à un taux de fraction liquide voisin de 50%, le thixoformage de cet alliage s'opère aussi facilement. Par contre, on constate une baisse importante, de l'ordre de la moitié, de l'allongement sur la pièce traitée T6 par rapport à celui mesuré sur la billette au même état métallurgique, alors que, pour

l'alliage sans cuivre, l'allongement de la billette traitée et celui de la pièce traitée sont pratiquement identiques.

La demanderesse a essayé d'élucider la raison de ce comportement surprenant. Une analyse microstructurale des lopins en alliage au cuivre réchauffés à l'état semi-solide, puis trempés à l'eau, a révélé la présence d'amas fragilisants de cristaux de silicium de forme polyédrique. Ces mêmes amas ont également été mis en évidence sur la surface de rupture des éprouvettes de traction tirées de pièces thixoformées à partir de ces lopins. Une hypothèse permettant d'expliquer cette microstructure est que la phase eutectique n'a pas été complètement refondue, comme dans le cas des Al-Si7Mg sans cuivre, et que le silicium de l'eutectique a coalescé pour former des amas de cristaux grossiers.

Pour éviter ces amas de cristaux de silicium préjudiciables à l'allongement des pièces, les inventeurs ont essayé d'augmenter la température de réchauffage pour obtenir une refusion complète de la phase eutectique. Mais ceci a conduit à un taux de fraction liquide de l'ordre de 60%, entraînant un effondrement du lopin réchauffé au cours des manutentions, qui ne permettent plus le thixoformage dans des conditions industrielles acceptables.

But de l'invention

20

L'invention a pour but de trouver un domaine de composition d'alliages aluminium-silicium à plus de 5% de silicium et contenant de 1 à 5% de cuivre permettant de sortir du dilemme exposé ci-dessus, c'est à dire de permettre à la fois un thixoformage sans problème et d'obtenir des pièces présentant une haute résistance mécanique et un bon allongement.

25

Objet de l'invention

L'invention a pour objet l'utilisation d'un alliage d'aluminium de composition (% en poids): Si: 5% - 7,2% Cu: 1% - 5% Mg < 1% Zn < 3% Fe < 1,5%
autres éléments < 1% chacun et 3% au total, reste aluminium, tel que: %Si < 7,5 - %Cu/3, pour le formage à l'état semi-solide, à un taux de fraction liquide compris

30

3 bis

entre 35% et 55%, et avec, à cet état, une structure exempte de cristaux polyédriques de silicium non refondus.

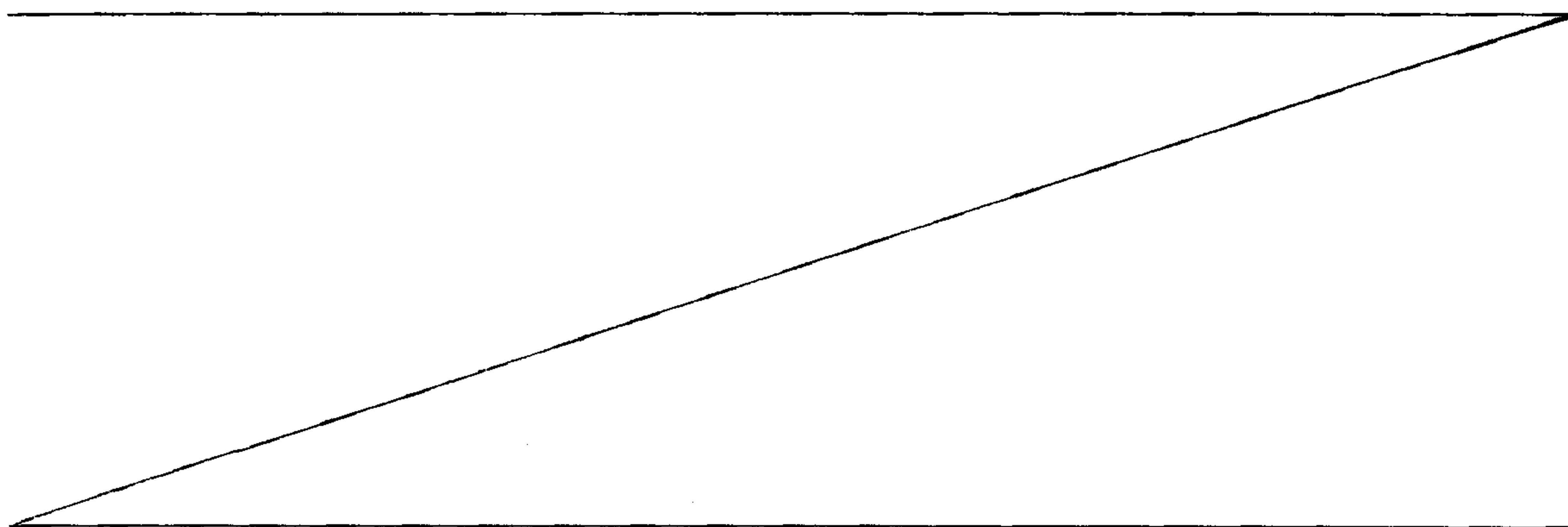
Elle a également pour objet un procédé de thixoformage de pièces présentant une haute résistance mécanique et un bon allongement à partir de cet alliage.

Plus particulièrement, la présente invention vise aussi un procédé de fabrication de pièces en alliage d'aluminium par formage à l'état semi-solide, avec un taux de fraction liquide compris entre 35 et 55%, et une structure exempte
10 de cristaux polyédriques de silicium non refondus, d'un alliage de composition (en poids):

Si: 5%-7,2% Cu: 1%-5% Mg < 1% Zn < 3% Fe < 1.5%
autres éléments: < 1% chacun et < 3% au total, reste aluminium, avec la condition: % Si < 7,5-% Cu/3.

Dans ce domaine, on peut définir 3 compositions particulières telles que:

- 1) Si: 5% - 7% Cu: 1% - 1,5%
- 2) Si: 5% - 6,3% Cu: 2,5 - 3,5%



3) Si: 5% - 6% Cu: 3,5% - 4,5%

Description de la figure

- 5 La figure unique représente, dans un diagramme ayant pour abscisse la teneur en silicium et pour ordonnée la teneur en cuivre, les droites d'égale fraction eutectique et le domaine de composition selon l'invention.

Description de l'invention

10

Les alliages selon l'invention restent dans les domaines de composition habituels des alliages de moulage AlSiCu. On ne descend pas en dessous de 5% de silicium car l'alliage devient difficile à couler. L'addition de cuivre n'a un effet significatif sur la résistance mécanique et l'usinabilité qu'à partir d'une teneur d'environ 1% et, au delà
15 de 5%, on a un effet très défavorable sur l'allongement. Le magnésium, à une teneur inférieure à 1%, accroît la réponse au traitement thermique grâce à la formation de particules durcissantes Mg_2Si , mais, au-delà de 1%, on a également un effet défavorable sur l'allongement.

Des teneurs relativement élevées peuvent être observées pour le zinc et le fer dans le
20 cas où l'on part de métal secondaire issu de recyclage. Ces teneurs sont évidemment beaucoup plus réduites si l'on part de métal primaire.

On peut aussi ajouter, comme on le fait habituellement dans les alliages AlSi de fonderie, un agent de modification du silicium de l'eutectique, tel que le sodium, le strontium ou l'antimoine, qui évite la formation de grains trop grossiers de silicium.

25 Le sodium et le strontium peuvent être présents seuls ou ensemble, l'antimoine étant toujours seul. Pour le strontium par exemple, la teneur est comprise entre 0,005 et 0,05%. De même, une addition de titane jusqu'à 0,2% et/ou de bore jusqu'à 0,1%, permet un affinage du grain et une meilleure résistance à chaud.

Afin de maintenir, pour les alliages au cuivre, les mêmes propriétés rhéologiques au
30 cours du thixoformage que pour les alliages de composition identique mais sans cuivre, tout en obtenant également une refusion complète du silicium eutectique dans le lopin réchauffé à l'état semi-solide, gage d'un bon allongement de la pièce finie, les inventeurs ont eu l'idée de modifier la teneur en silicium en fonction de la teneur en

cuiivre. Ils ont ainsi constaté qu'on pouvait obtenir un comportement au thixoformage identique à celui d'un alliage Al-Si7 pour un alliage Al-SiCu si les teneurs en Si et Cu de cet alliage satisfont à la relation:

$$(1) \quad \%Si = 7 - \%Cu/3.$$

- 5 La droite représentant cette relation sur la figure est donc la droite des compositions correspondant à 50% de fraction eutectique. Ainsi, un alliage Al-Si6Cu3Mg0,6 ou un alliage Al-Si6,5Cu1,5Mg0,6 ont un comportement au thixoformage identique à celui d'un alliage Al-Si7Mg0,6, c'est à dire qu'on peut obtenir au réchauffage un taux de fraction liquide voisin de 50% avec une fusion complète de l'eutectique, et donc une
- 10 absence de cristaux polyédriques de silicium.

On a vérifié, pour les 2 compositions mentionnées, que la perte métal était de $8 \pm 2\%$, identique à celle de l'alliage Al-Si7Mg0,6. On a mesuré la viscosité apparente de lopins réchauffés à une température située entre 2 et 5°C au dessus du palier eutectique, à l'aide d'un test de pénétration consistant à mesurer la résistance à la

15 déformation F du lopin réchauffé, comprimé par un outil à vitesse constante au terme d'une course de longueur déterminée. On établit le rapport de cette force F à une force-seuil F_s constante, pour une valeur conventionnelle de perte métal par exsudation de 8%, la perte métal étant un indicateur du taux de fraction liquide pour un matériau donné.

- 20 Pour les deux compositions mentionnées, on trouve un rapport F/F_s de l'ordre de 0,45, semblable à celui mesuré sur un lopin d'alliage Al-Si7Mg0,6.

Comme le taux de fraction liquide est contrôlable à environ $\pm 5\%$ près, compte tenu des intervalles habituels de teneur en silicium admis par les normes et spécifications pour les alliages considérés, on peut estimer que, sur la figure, la composition de

25 l'alliage doit être telle que les teneurs en Si et Cu satisfassent à la relation:

$$(2) \quad 6,5 - \%Cu/3 < \%Si < 7,5 - \%Cu/3$$

qui correspond au fait que le taux de fraction liquide obtenu avec fusion complète de l'eutectique est compris entre 45 et 55%, ou que la fraction eutectique de l'alliage est comprise entre 45 et 55%.

- 30 De plus, on a constaté qu'on pouvait, pour ces alliages au cuivre, obtenir un bon comportement au thixoformage en réchauffant les lopins jusqu'à un taux de fraction liquide nettement plus bas que 50%. Ainsi, pour un alliage à 5% de Si et 3% de Cu, on peut descendre jusqu'à 40% de fraction liquide et, pour un alliage à 5% de Si et

1,5% de Cu, jusqu'à environ 35%. Par contre, en essayant un alliage à 4% de silicium et 3% de cuivre, on a constaté d'abord qu'à cause du grand intervalle de solidification (625 - 560°C), la coulée de billettes thixotropes se fait avec difficulté, entraînant des défauts de coulée tels que des arrachements et des percées. Par ailleurs, le comportement au thixoformage est mauvais: dès que le remplissage de la cavité du moule commence, la perte thermique par échange avec la paroi du moule conduit à une resolidification partielle et une augmentation de la viscosité apparente qui entraîne des défauts dans la pièce injectée, tels que des replis, retassures ou non-venues.

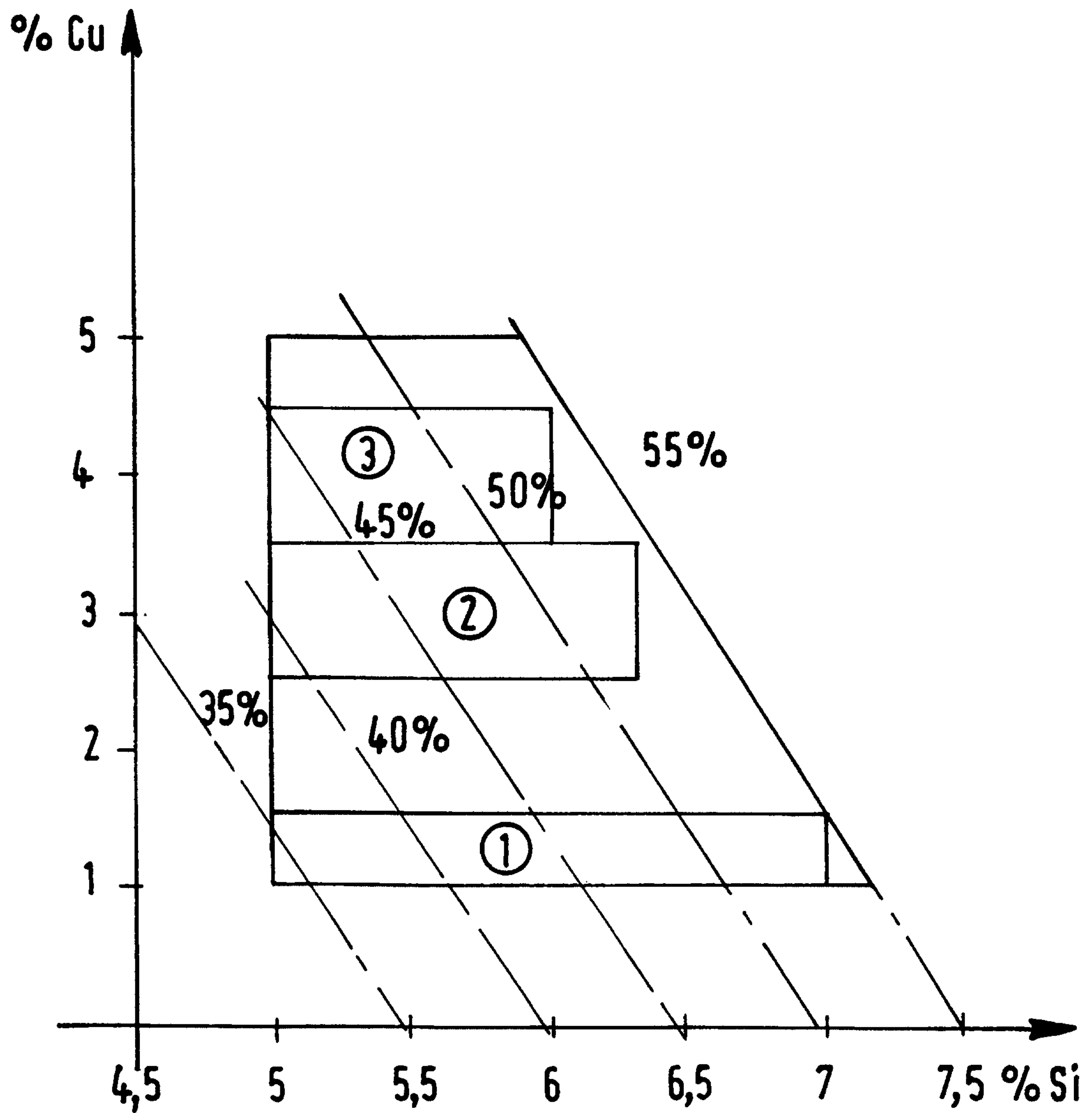
Ainsi, en se reportant à la figure représentant les teneurs en silicium et cuivre, sur laquelle on a fait figurer les droites d'égale fraction eutectique, on constate que le domaine correspondant aux compositions selon l'invention comprend non seulement la bande comprise entre les droites représentant les fractions eutectiques de 55% et 45%, c'est à dire la frange entourant la droite représentant 50%, mais aussi la zone comprise entre 45% et 35% qui, compte-tenu de la limite inférieure de Cu à 1%, correspond pratiquement au triangle adjacent.

REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'un alliage d'aluminium de composition (en poids):
 Si: 5% - 7,2% Cu: 1% - 5% Mg < 1% Zn < 3% Fe < 1,5%
 5 autres éléments: < 1% chacun et < 3% au total, reste aluminium, avec la
 condition: %Si < 7,5 - %Cu/3,
 pour le formage à l'état semi-solide, à un taux de fraction liquide compris entre
 35 et 55%, et avec, à cet état, une structure exempte de cristaux polyédriques de
 silicium non refondus.
 10
2. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 tel que Si est compris entre 5 et
 7% et Cu entre 1% et 1,5%.
3. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 tel que Si est compris entre 5 et
 15 6,3% et Cu entre 2,5 et 3,5%.
4. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 tel que Si est compris entre 5 et
 6% et Cu entre 3,5 et 4,5%.
- 20 5. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 4 contenant entre 0,005
 et 0,05% de strontium.
6. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 5 contenant du titane
 jusqu'à 0,2% et/ou du bore jusqu'à 0,1%.
- 25
7. Procédé de fabrication de pièces en alliage d'aluminium par formage à l'état semi-
 solide, avec un taux de fraction liquide compris entre 35 et 55%, et une structure
 exempte de cristaux polyédriques de silicium non refondus, d'un alliage de
 composition (en poids):
 30 Si: 5% - 7,2% Cu: 1% - 5% Mg < 1% Zn < 3% Fe < 1,5%
 autres éléments: < 1% chacun et < 3% au total, reste aluminium, avec la
 condition: %Si < 7,5 - %Cu/3.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que Si est compris entre 5 et 7% et Cu entre 1% et 1,5%.
9. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que Si est compris entre 5 et 6,3% et Cu entre 2,5 et 3,5%.
10. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que Si est compris entre 5 et 6% et Cu entre 3,5 et 4,5%.
- 10 11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que l'alliage contient entre 0,005 et 0,05% de strontium.
12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que l'alliage contient du titane jusqu'à 0,2% et/ou du bore jusqu'à 0,1%.

1/1

FIGURE UNIQUE

