

①2

DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION
A UN BREVET D'INVENTION

A2

②2 Date de dépôt : 24.08.89.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 01.03.91 Bulletin 91/09.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés : certification d'addition au brevet
8802885 déposé le 260288

⑦1 Demandeur(s) : PECHINEY
ELECTROMETALLURGIE — FR et NORSE. HYDRO
A.S. — NO.

⑦2 Inventeur(s) : Regazzoni Gilles, Nussbaum Gilles et
Gjestland Haavard T.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Maurice Daniel PECHINEY.

⑤4 Alliages de magnésium à haute résistance mécanique et procédé d'obtention par solidification rapide.

⑤7 L'invention concerne des alliages de magnésium à
haute résistance mécanique et un procédé de production
de ces alliages par solidification rapide et consolidation par
filage dépassant généralement 400 MPa, voire 500 MPa,
un allongement à la rupture généralement d'au moins 5 %,
une composition chimique pondérale comprise dans les li-
mites suivantes:

Aluminium 2-11%

Zinc 0-12%

Manganèse 0-1%

Calcium 0,5-7%

Terres-Rares 0,1-4%

avec des impuretés principales et le reste étant du magné-
sium, leur structure étant constituée de grains de dimen-
sion moyenne inférieure à 3 µm et de composés intermétalli-
ques de taille inférieure à 2 µm précités aux joints de grains.

FR 2 651 245 - A2



**ALLIAGES DE MAGNESIUM A HAUTE RESISTANCE MECANIQUE ET
PROCEDE D'OBTENTION PAR SOLIDIFICATION RAPIDE**

La présente invention est rattachée aux revendications 1 et 2 de la demande principale française 88-02885 et concerne des alliages de magnésium à haute résistance mécanique et leur procédé de fabrication.

5 Ces alliages ont une charge à la rupture au moins égale à 290 MPa, mais plus particulièrement d'au moins 400 MPa et un allongement à la rupture généralement d'au moins 5% et ont, en combinaison, les caractéristiques suivantes:

10 - une composition pondérale située dans les limites suivantes:

	Aluminium	2-11 %, de préférence 3 à 9%
	Zinc	0-12 %, de préférence 0 à 3%
	Manganèse	0-1 %, de préférence 0,1 à 0,2%
15	Calcium	0,5-7%, de préférence 1 à 7%
	Terres Rares (TR)	0,1-4%, de préférence 0,5 à 2,5%

avec les teneurs suivantes en impuretés principales:

20	Silicium	≤ 0,6 %
	Cuivre	≤ 0,2 %
	Fer	≤ 0,1 %
	Nickel	≤ 0,01 %

25 le reste étant du magnésium.

- une dimension moyenne de grains inférieurs à 3 μm

- ils sont constitués d'une matrice homogène renforcée par des particules de composés intermétalliques précipitées aux joints de grains

30 $Mg_{17}Al_{12}$ éventuellement Al_2Ca , selon la concentration en Ca, $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$, si Zn est présent dans l'alliage, Mg-TR et/ou Al-TR, selon la teneur et/ou la nature de la terre-rare, ces particules étant d'une taille moyenne inférieure à 2 μm et de préférence inférieure à 0,5

µm, cette structure demeurant inchangée après maintien de 24h à 300°C. Quand Mn est présent, c'est un élément au moins quaternaire et sa teneur pondérale minimum est de préférence de 0,1 %.

- 5 De tels alliages ont également une tenue à la corrosion améliorée; en effet contrairement aux alliages décrits dans la demande principale française 88-02885 et son premier certificat d'addition 89-01913, qui présentent des corrosions localisées (par exemple piqûres, corrosion selon les stries d'usinage...) pouvant provoquer à la longue des zones de
- 10 faiblesse, ils présentent une corrosion au moins aussi faible mais aussi plus homogène. Les alliages selon l'invention contiennent donc, dans les proportions requises, à la fois du calcium et des terres rares, notamment Y (compris ici comme une TR), Nd, Ce, La, Pr ou misch métal (MM). Ces additions permettent d'améliorer les caractéristiques mécaniques des
- 15 alliages à base de magnésium obtenus après trempe rapide et consolidation par filage, y compris pour des températures de filage pouvant, tout en conservant un niveau de caractéristiques intéressant, atteindre voire dépasser 350°C. Une telle propriété permet en particulier d'augmenter les rapports et les vitesses de filage, l'alliage supportant l'échauffement en
- 20 résultant sans perdre ses caractéristiques, et ainsi permet d'améliorer les productivités.

Dans l'alliage final, le calcium peut se trouver sous la forme de dispersoïdes d'Al₂Ca précipités aux joints de grains et/ou en solution

25 solide. Les particules du composé intermétallique Al₂Ca apparaissent quand la concentration en Ca est suffisante; elles sont d'une taille inférieure à 1 µm et de préférence inférieure à 0,5 µm. La présence de Mn n'est pas nécessaire. Il en est de même pour les TR, les dispersoïdes apparaissant à partir de certaines concentrations propres à chacune des TR.

30

D'autres particules intermétalliques, par exemple à base d'Al et Mn, de très petite taille (de l'ordre de 40 à 50 nanomètres) peuvent également être dispersées dans les grains de magnésium.

- 35 Les alliages sont, selon l'invention obtenus par les procédés et les différents modes de mise en oeuvre décrits dans la demande principale qui font partie intégrante de la description. On note, en résumé, que

l'alliage à l'état liquide, est soumis à une solidification rapide, à une vitesse au moins égale à 10^4 K sec^{-1} , généralement inférieure à 10^6 K sec^{-1} , de façon à obtenir un produit solidifié, dont au moins une des dimensions est inférieure à $150 \text{ }\mu\text{m}$, ledit produit étant ensuite consolidé
5 directement par précompactage et compactage ou par compactage direct, le compactage ayant lieu à une température comprise entre 200 et 350°C . Il est préférable que le produit solidifié ne subisse aucune autre opération de conditionnement telle que le broyage avant d'être consolidé par précompactage et/ou compactage, cette opération pouvant être de nature à
10 altérer les caractéristiques mécaniques de l'alliage consolidé obtenu.

Le refroidissement rapide pour solidification peut être obtenu:

- soit par coulée sous forme de ruban sur un appareil dit "d'hypertrempe
15 sur rouleau", constitué habituellement d'un tambour refroidi énergiquement sur lequel on coule le métal.

- soit par fusion d'une électrode ou par jet de métal liquide; le métal liquide est alors mécaniquement divisé ou atomisé et projeté sur une
20 surface énergiquement refroidie et maintenue dégagée,

- soit par atomisation de l'alliage liquide dans un jet de gaz inerte.

Les deux premiers modes d'application permettent d'obtenir un solide sous
25 forme de rubans, écailles ou plaquettes, tandis que le dernier donne de la poudre. Ces procédés sont décrits en détail dans la demande principale et ne font pas partie de l'invention en tant que tels.

Le produit solidifié rapidement peut être dégazé sous vide à une température inférieure ou égale à 350°C avant consolidation.

30

La consolidation, également décrite dans la demande principale, est effectuée, selon l'invention, directement sur les produits solidifiés, en particulier directement sur les écailles ou plaquettes. Pour préserver la structure fine et originale obtenue par solidification rapide, il faut
35 absolument éviter les longues expositions à des températures élevées. On a choisi d'opérer un filage à tiède qui permet de minimiser la durée de passage à température élevée.

La température de filage est comprise entre 200 et 350°C; le rapport de filage est généralement compris entre 10 et 40, de préférence entre 10 et 20, et simultanément la vitesse d'avance du pilon est de préférence située entre 0,5 et 3 mm/sec, mais elle peut être supérieure.

5

Comme cela est décrit dans la demande principale le produit solide avant consolidation peut être introduit directement dans le conteneur de la presse, ou après un précompactage à une température d'au plus 350°C avec introduction dans une gaine de Mg ou ses alliages, ou d'Al ou ses
10 alliages, elle-même introduite dans ledit conteneur.

En variante, on peut mettre en oeuvre d'autres procédés de compactage ne produisant pas une élévation de température du produit au-delà de 350°C: parmi ces procédés optionnels, on peut citer le filage hydrostatique, le
15 forgeage, le laminage et le formage superplastique.

Ainsi le procédé selon l'invention permet d'obtenir de façon inattendue un alliage de magnésium consolidé qui a, comme déjà décrit, une structure fine (grains inférieures à 3 μm) renforcée par des composés
20 intermétalliques, et des caractéristiques mécaniques élevées restant inchangées, de même que la structure dudit alliage, après maintien prolongé à une température atteignant, voire dépassant, 350°C.

La résistance à la corrosion est par ailleurs améliorée en uniformité et
25 en perte de poids (qui est diminuée).

EXEMPLE

Plusieurs alliages ont été réalisés dans des conditions de solidification rapide, identiques à celles utilisées dans les exemples de la demande
30 principale: coulée sur roue, vitesse périphérique de la roue 10 à 40 m/s, vitesse de refroidissement comprise entre 10^5 et 10^6 K s^{-1} . Les rubans obtenus ont été ensuite directement introduits dans le conteneur d'une presse à filer pour obtenir un alliage consolidé sur lequel ont été faits les essais de caractérisation: examen microscopique, mesure des
35 caractéristiques mécaniques, tenue à la corrosion (mesurée par trempage dans une solution à 5% de Na Cl pendant 3 jours).

Dans le tableau 1, on donne les conditions opératoires du filage, et les caractéristiques des alliages obtenus:

Hv = dureté Vickers exprimée en kg/mm²

TYS = limite élastique mesurée à 0,2% d'allongement, exprimé en MPa

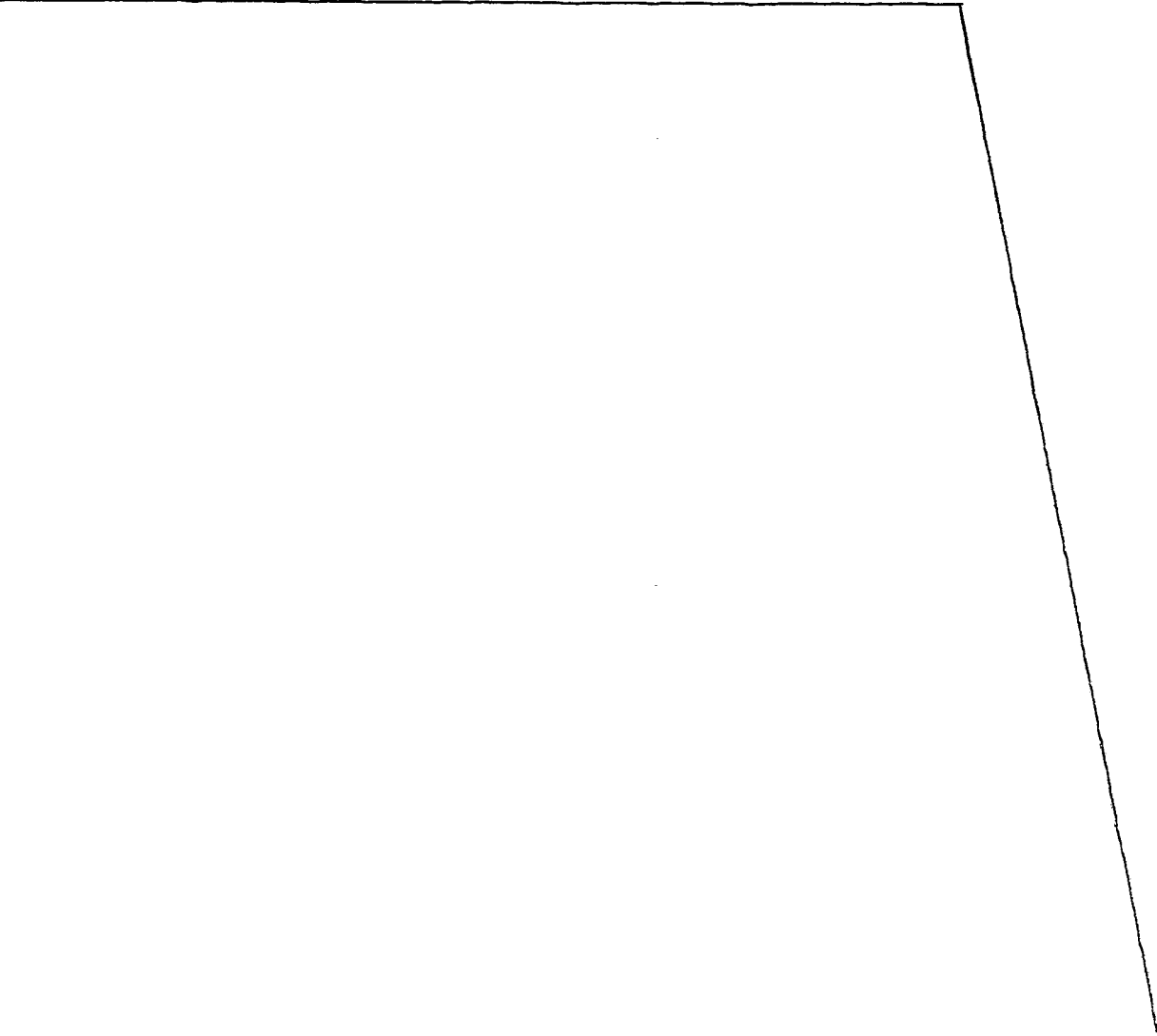
5 UTS = charge de rupture exprimé en MPa

e = allongement à la rupture exprimé en %

corrosion = perte de poids exprimée en mg/cm²/jour (m.c.d.)

aspect de la corrosion

10



	N° et essai	Selon l'invention			Selon l'art antérieur					
		20	21	22	4	23	7	9	11	12
5	Composition alliage % poids (1)				AZ91	AZ91				AZ91+ Ca 2%
	Al	5	7	5	9	9	9	5	5	9
	Zn	0	1,5	0	1	1	0	0	0	0,6
	Mn	0	0	0	0,2	0	0	0	0,5	0,2
	Ca	6,5	4,5	6,5	0	0	1	3,7	3,5	2
	TR	2(Nd)	1(Nd)	2(MM)(2)	0	0	0	0	0	0
10	T° filage °C	300	300	300	200	300	200	250	300	250
	Rapport filage	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	Vitesse pilon mm/sec	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
15	Hv kg/mm2	132	134	138	129	105	139	124	100	125
	TYS (0,2) MPa	564	535	565	457	330	500	538	483	427
	UTS MPa	593	574	598	517	380	555	567	492	452
20	e %	2	4,7	1,6	11,1	20	6,9	5,2	8,0	5,4
	Corrosion: mg/cm2/jour	0,56	0,25	0,2	0,4	0,4	0,35	0,5	0,65	0,075
25	Type de cor- rosion	Uni- forme	uni- forme	uni- forme	fili- form	fili- form	piqu- res pro- fon- des	uni- form	uni- form	uniforme

1) le solde étant du Mg

2) MM: Misch Metal

Dans ce tableau figurent les essais 20-21-22 qui illustrent la présente invention, tandis que les essais 4-23-7-9-11-12 illustrent l'art antérieur et sont tirés en partie de la demande antérieure de certificat d'addition FR 89-01913.

5

Les essais 4 et 23 concernent des alliages traités par solidification rapide et consolidation de composition identique à celle de l'AZ91 ; les essais 7-9-11-12 concernent des alliages contenant du Ca obtenus également par solidification rapide et consolidation. On remarque que tous ces
10 alliages présentent des résultats de corrosion et/ou des caractéristiques mécaniques inférieurs à ceux des alliages selon l'invention. Les échantillons 23, 4 et 7 subissent une corrosion hétérogène avec des pertes de poids relativement élevées; les échantillons 4 et 7 présentent en outre des caractéristiques mécaniques très inférieures à celles des alliages
15 selon l'invention. L'échantillon 11 présente une corrosion uniforme mais une perte de poids élevée, comparable à celle de l'alliage 20, et des caractéristiques mécaniques très inférieures à celles de ce dernier et également à celles des alliages 21 ou 22. Enfin, l'échantillon 12 possède une excellente résistance à la corrosion, par contre ses caractéristiques
20 mécaniques sont largement inférieures à celles des alliages selon l'invention.

On voit, selon l'invention, que l'addition de terres rares permet un niveau plus élevé de caractéristiques mécaniques, améliore l'uniformité de
25 la corrosion (essai 20-21-22) et diminue la perte de poids (essais 21-22). Il est à noter que les caractéristiques mécaniques sont obtenues après filage de consolidation à 300°C, et que l'écart avec l'art antérieur augmenterait si dans les essais dudit art antérieur le filage avait été fait à une température aussi élevée.

30

Ainsi l'invention permet d'obtenir des alliages ayant une résistance à la corrosion améliorée (corrosion uniforme, perte de poids généralement diminuée) tout en ayant des caractéristiques mécaniques augmentées pour une température de filage élevée. Ce dernier avantage est important
35 puisque de telles températures permettent de filer des profilés de grandes

dimensions et/ou d'augmenter les vitesses de filage tout en conservant de bonnes caractéristiques mécaniques.

Il est à noter également que cette température élevée de filage permet d'améliorer la tenue à la fatigue des alliages de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Alliage à base de magnésium, ayant une charge de rupture au moins égale à 290 MPa, un allongement à la rupture généralement d'au moins 5%, caractérisé par la combinaison des éléments suivants: il a une composition pondérale située dans les limites suivantes:

5

- Aluminium	2-11 %
- Zinc	0-12 %
- Manganèse	0-1 %
- Calcium	0,5-7 %
10 - Terres Rares (TR)	0,1-4 %

avec les teneurs suivantes en impuretés principales:

- Silicium	≤ 0,6 %
15 - Cuivre	≤ 0,2 %
- Fer	≤ 0,1 %
- Nickel	≤ 0,01 %

le reste étant du magnésium,

20 il a une dimension moyenne de grains inférieure à 3 μm et il est constitué par une matrice homogène renforcée par des particules de composés intermétalliques $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ éventuellement Al_2Ca selon la concentration en Ca, $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$, si Zn est présent dans l'alliage, Mg-TR et/ou Al-TR, selon la teneur et/ou la nature de la terre-rare, ces particules étant
25 d'une taille moyenne inférieure à 1 μm , et de préférence inférieure à 0,5 μm , précipitées aux joints de grains, cette structure demeurant inchangée après maintien de 24 h à 300°C.

2. Alliage selon la revendication 1 caractérisé en ce que sa composition
30 pondérale est située dans les limites suivantes:

- Aluminium	3-9 %
- Zinc	0-3 %
- Manganèse	0,1-0,2%
- Calcium	1 à 7 %

10

- TR 0,5 à 2,5%

avec les teneurs suivantes en impuretés principales :

	- Silicium	0,1-0,6 %
5	- Cuivre	≤ 0,2 %
	- Fer	≤ 0,1 %
	- Nickel	≤ 0,01 %

le reste étant du magnésium.

10

3. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les terres-rares sont constituées par Y, Nd, Ce, La, Pr ou le Misch Metal.

15

4. Procédé de production d'un alliage, selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit alliage, à l'état liquide, est soumis à un refroidissement rapide à une vitesse au moins égale à 10^4 K sec⁻¹, de façon à obtenir un produit solidifié dont au moins une des dimensions est inférieure à 150 μm, puis directement compacté à une température comprise entre 200 et 350°C.

20

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le refroidissement rapide est obtenu par coulée, sur une surface mobile fortement refroidie, sous forme d'un ruban continu d'une épaisseur inférieure à 150 μm.

25

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le refroidissement rapide est obtenu par pulvérisation de l'alliage liquide sur une surface fortement refroidie maintenue dégagée.

30

7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le refroidissement rapide est obtenu par atomisation de l'alliage liquide au moyen d'un jet de gaz inerte.

35

8. Procédé selon l'une des revendications 4, 5, 6, 7, caractérisé en ce

que le produit solidifié rapidement est compacté par un moyen choisi parmi le filage à la presse, le filage hydrostatique, le laminage, le forgeage et la déformation superplastique.

5 9. Procédé selon revendication 8 caractérisé en ce que le produit solidifié rapidement est compacté par filage à la presse à une température comprise entre 200 et 350°C, avec un rapport de filage compris entre 10 et 40 et de préférence compris entre 10 et 20, et avec une vitesse d'avance du pilon de la presse comprise entre 0,5 et 3 mm par seconde.

10

10. Procédé selon revendication 9, caractérisé en ce que le produit refroidi rapidement est introduit directement dans le conteneur de la presse à filer.

15 11. Procédé selon revendication 9, caractérisé en ce que le produit refroidi rapidement est préalablement introduit dans une gaine métallique constituée d'aluminium, de magnésium ou d'un alliage à base de l'un ou l'autre de ces deux métaux.

20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le produit solidifié rapidement est d'abord pré-compacté sous forme d'une billette à une température au plus égale à 350°C.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le produit refroidi rapidement est dégazé sous vide à une température inférieure ou égale à 350°C avant consolidation

**INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FR 8911357
FA 430999

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 219 628 (ALLIED CORP.) * Revendications 1-11 * ---	1-13
A	GB-A- 596 102 (BRADBURY) * Revendications 1,4 * ---	1
A	SU-A- 395 474 (STROGANOV et al.) * En entier * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C 22 C
Date d'achèvement de la recherche 04-05-1990		Examineur LIPPENS M.H.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul

Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie

A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général

O : divulgation non-écrite

P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention

E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.

D : cité dans la demande

L : cité pour d'autres raisons

.....

& : membre de la même famille, document correspondant