

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

N° 81 05664

Se référant : au brevet d'invention n° 80 08932 du 21 avril 1980.

(54)

Alliage de magnésium résistant à l'oxydation contenant du béryllium.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 22 C 23/04; B 22 D 17/00; C 22 C 23/02.

(22)

Date de dépôt..... 20 mars 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *EUA, 20 octobre 1980, n° 195.236.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 23-4-1982.

(71)

Déposant : NL INDUSTRIES, INC., résidant aux EUA.

(72)

Invention de : George S. Foerster.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Harlé et Léchopiez,
21, rue de La Rochefoucauld, 75009 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

La présente invention concerne des perfectionnements apportés à l'objet de la demande de brevet FR 80.08.932. De façon générale l'invention concerne des alliages de magnésium qui contiennent du béryllium et résistent suffisamment à l'oxydation à l'état fondu pour qu'il ne soit pas nécessaire d'utiliser des couvertures de fondant pour empêcher une oxydation excessive ou une combustion du bain lorsqu'ils sont exposés à des atmosphères oxygénées. Le béryllium a pour effet de diminuer la tendance à l'oxydation des alliages de magnésium fondus lorsqu'ils sont exposés à des atmosphères oxygénées, telles que l'air.

Il est avantageux, au moins à plusieurs égards, de pouvoir se passer d'une couverture protectrice de fondant pour les alliages de magnésium fondus. Tout d'abord, l'élimination des couvertures de fondant entraîne une diminution notable du prix de revient. En outre, l'absence de couvertures de fondant signifie que des particules de fondant ne peuvent pas se mélanger au magnésium fondu et ensuite être emprisonnées dans la pièce coulée, sous forme d'inclusions de fondant. L'absence de couvertures de fondant aboutit aussi à un accroissement du rendement de magnésium, vu l'absence d'inclusions et par suite de perte de magnésium fondu dans la couverture.

Il est connu d'ajouter du béryllium aux alliages à base de magnésium dans différents buts. Les brevets US 2.380.200, 2.380.201, 2.383.281, 2.461.229 et 3.947.268, ainsi qu'un article de F.L. Burkett intitulé "Beryllium in Magnesium Die Casting Alloys", paru dans AFS Transactions, volume 62, pages 2 à 4 (1954), décrivent l'addition de béryllium à des alliages à base de magnésium. Parmi les documents cités ci-dessus, les brevets US 2.380.200 et 2.380.201, et l'article de Burkett, indiquent que le béryllium diminue la tendance qu'ont les alliages de magnésium fondus à s'oxyder. Ces efforts antérieurs visant à diminuer l'oxydation ne comportent pas une addition de béryllium aux taux prévus selon la présente invention et ne semblent pas

comporter la nécessité d'une restriction de la teneur en manganèse pour permettre une solubilité accrue du béryllium dans l'alliage de magnésium. En outre, l'article de Burkett suggère même qu'il faut éviter de plus grands taux de béryllium.

5 Les alliages de magnésium selon l'invention comprennent au maximum environ 12% d'aluminium, au maximum environ 30% de zinc, au maximum environ 1,5% de silicium, au maximum environ 0,18% de manganèse, et de 0,0025 à 0,0125% environ de béryllium, le reste étant essentiellement formé de magnésium. Tous les pourcentages sont indiqués en poids. Il est
10 préférable de restreindre la teneur en manganèse à un maximum d'environ 0,05% lorsque la teneur en béryllium est de 0,011 à 0,0125% environ, pour accroître la solubilité du béryllium dans le magnésium fondu dans une mesure suffisante pour per-
15 mettre à la quantité susdite de béryllium de se dissoudre dans le magnésium. Par exemple, environ 0,15% de manganèse permet la dissolution d'environ 0,007% de béryllium dans le magnésium fondu.

Il est préférable de maintenir le manganèse entre
20 0,04 et 0,15% environ et le béryllium entre 0,005 et 0,0125% environ dans les alliages de magnésium selon l'invention pour accroître la résistance de l'alliage à la corrosion. Il est préférable en outre de restreindre le manganèse entre 0,08 et 0,15% environ et le béryllium entre 0,006 et 0,01% environ
25 pour augmenter encore la résistance à la corrosion des alliages de magnésium.

Les principes de l'invention peuvent facilement s'adapter à la fabrication de pièces d'alliage de magnésium moulées sous pression. Les alliages de magnésium pour coulée
30 sous pression peuvent contenir de 1 à 12% d'aluminium, de préférence 2 à 12% d'aluminium, au maximum 30% de zinc, au maximum 1,5% de silicium, et 0,2 à 1,0% de manganèse, le reste étant essentiellement formé de magnésium.

La teneur en zinc des alliages de magnésium a généralement été limitée à un maximum de 1,5% en zinc. Le
35 zinc, dans les alliages en magnésium, à des teneurs allant

jusqu'à 1,5%, améliore les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion des alliages tout en maintenant de très bonnes propriétés de moulage par coulée sous pression. Les alliages ayant une teneur en zinc supérieure à 1,5% montrent une augmentation marquée du cassage à chaud ou du craquage pendant la coulée. En fait, le moulage d'alliages en magnésium présente des problèmes lorsque la teneur en zinc est supérieure à 1,5% et inférieure à 12%. Ceci est dû à l'élargissement de la gamme de température de solidification. Ces problèmes ont été limités en ajustant les teneurs en aluminium et en zinc, présents dans l'alliage de magnésium. Au contraire, lorsque la teneur en zinc dans un alliage en magnésium est comprise entre 12 et 30% environ, les alliages présentent des propriétés de moulages supérieures à celles des alliages contenant 1,5% à 12% de zinc.

Les alliages de magnésium ayant des teneurs en zinc supérieures à 1,5% présentent des avantages et des inconvénients. Les avantages de ces alliages sont notamment les points de fusion plus bas et une fluidité plus grande. Ces avantages se combinent, selon la teneur en zinc, pour permettre le moulage à une température de 32 à 122°C inférieure à celle généralement utilisée pour le moulage d'alliages de magnésium à faible teneur en zinc, tout en maintenant une bonne fluidité. Le bas point de fusion augmente en plus la résistance à l'oxydation des alliages de magnésium pendant le moulage.

Cependant, les alliages à teneur élevée en zinc peuvent présenter des problèmes quant à la moulabilité, la densité, la ductilité et des coûts plus élevés.

Plus la teneur en zinc est élevée dans les alliages en magnésium, plus grands sont la densité, le coût et la fragilité.

Les problèmes des alliages à teneur élevée en zinc sont compensés par les bénéfices recueillis lors de leur utilisation pour certaines applications. En conséquence, la recommandation d'une teneur élevée en zinc appropriée pour

une utilisation donnée doit être faite avec soin .

La teneur en manganèse des alliages selon l'invention est importante du fait de son influence sur la solubilité et sur la facilité d'alliage du béryllium au magnésium fondu. A preuve que cette influence n'avait pas été reconnue antérieurement, l'alliage AZ91B, qui est un alliage de coulée sous pression largement employé, dont la composition nominale comprend 9% d'aluminium, 0,7% de zinc, 0,2% de manganèse, 0,5% au maximum de silicium, 0,3% au maximum de cuivre, 0,03% au maximum de nickel, le reste étant essentiellement formé de magnésium, contient moins de 0,001% de béryllium. On a découvert que le béryllium est soluble dans les alliages de magnésium AZ91B dans une mesure supérieure à ce que l'on croyait antérieurement. En tout cas, un taux de béryllium de l'ordre de 0,001% est considéré comme insuffisant pour assurer une bonne protection du magnésium fondu. On a déterminé, au contraire, qu'il faut dissoudre environ 0,0025 à 0,015% de béryllium dans le magnésium fondu ou ses alliages pour inhiber la combustion, la quantité de béryllium étant accrue à mesure que la teneur en oxygène de l'atmosphère augmente. En conséquence, la teneur en manganèse ne doit pas dépasser environ 0,18% et de préférence elle ne doit pas dépasser environ 0,15%. Lorsqu'il s'agit d'atmosphères d'azote et de temps d'exposition courts, des additions d'environ 0,0025 à 0,005% de béryllium suffisent à assurer la protection du magnésium fondu. Par contre, lorsque les temps d'exposition sont plus longs, ou lorsqu'il se produit une infiltration notable d'air dans l'atmosphère d'azote, les teneurs en béryllium de l'ordre de 0,005 à 0,01% sont recommandées. D'autre part, si l'on désire inhiber la combustion du magnésium fondu ou des alliages de magnésium fondus séjournant dans l'air, une teneur en béryllium d'environ 0,011 à 0,0125% est préférable. De telles teneurs en béryllium obligent à limiter le manganèse à environ 0,05% au maximum.

Le taux de béryllium utilisé dépend de la quantité d'oxygène que contient l'atmosphère au-dessus du bain. Par

exemple, si le magnésium fondu est exposé à l'air sans couverture, la teneur en oxygène de l'atmosphère se maintiendra à environ 20% et, par conséquent, il faudra des taux élevés de béryllium, de l'ordre de 0,01 à 0,015%, pour éviter une oxydation ou une combustion excessives. Si le magnésium fondu est exposé pendant des temps prolongés, il peut être souhaitable d'ajouter périodiquement du béryllium pour compenser l'oxydation de celui-ci, par exemple 0,02%, afin que la proportion excédant la limite de solubilité se dissolve graduellement pour compenser les pertes par oxydation et maintenir ^{ainsi} le béryllium au niveau de saturation ou au voisinage de ce niveau, dans le magnésium fondu.

Pour diminuer la proportion de béryllium nécessaire à une bonne protection du bain, il est souhaitable de maintenir le taux d'oxygène aussi bas que possible. Il est utile, de ce point de vue, de poser un couvercle ou une hotte par dessus le magnésium fondu. La réaction du métal fondu sur l'oxygène, dans l'air enfermé, diminue la teneur en oxygène de l'atmosphère. Si le système est très étanche et si la teneur en oxygène qui en résulte devient très faible, des taux de béryllium de 0,0025% seulement assurent une protection suffisante. Si le système n'est pas étanche, ou si on l'ouvre périodiquement pendant des temps courts pour des opérations telles que le prélèvement à la poche, il est parfois souhaitable d'introduire suffisamment d'azote ou d'autres gaz inertes pour maintenir faibles les teneurs en oxygène. Dans ces conditions, on peut utiliser un taux intermédiaire de béryllium, par exemple 0,005 à 0,01%. On peut aussi utiliser d'autres gaz protecteurs, tels que SF_2 , SO_2 et divers gaz inertes, bien que l'azote soit préférable parce qu'il est relativement accessible.

Les impuretés telles que le fer tendent à former avec le béryllium des composés intermétalliques et, en conséquence, il faut les maintenir à un minimum. Etant donné que le manganèse, en présence de teneurs en aluminium de l'ordre de 1 à 12%, forme avec le fer une phase relative-

ment insoluble qui se dépose alors au fond du bain, on peut inclure dans les alliages de coulée sous pression, en vue de la purification, de petites quantités de manganèse, par exemple 0,1%. Toutefois, le taux de manganèse ne doit pas être
5 assez élevé pour précipiter du béryllium. En pratique, il faut abaisser la teneur en manganèse de 0,18% à 0,05% à mesure que le taux de béryllium augmente de 0,0025% à 0,015% dans les alliages de magnésium contenant environ 9% d'aluminium.

Les résultats expérimentaux ci-après illustrent
10 certains des principes sur lesquels repose l'invention.

On a maintenu sous une hotte, pendant 8 heures, un alliage de magnésium d'essai contenant environ 9% d'aluminium, environ 0,7% de zinc et environ 0,0025% de béryllium, sans qu'il se produise de combustion ni d'oxydation excessi-
15 ves.

On a fondu une charge de 59 kg d'un alliage contenant 7,1% d'aluminium, 0,71% de zinc, 0,05% de manganèse, le reste étant formé de magnésium, on l'a couverte d'un fondant et on l'a maintenue sous une hotte à 677°C. Une fois que
20 l'on avait enlevé le fondant par écumage, la combustion de l'alliage fondu se produisait au bout d'une minute. On l'a alors éteinte en établissant une couverture de fondant. On a fermé la hotte et on a fait arriver de l'azote sur la surface du bain fondu couvert de fondant, à un débit de
25 0,85 m³/h pendant environ 5 minutes. On a fermé la hotte, on a enlevé la couverture de fondant et on a continué à faire arriver l'azote à raison de 0,85 m³/h. Au bout de 30 minutes, il commençait à se former des loupes (zones localisées de forte oxydation) qui augmentaient de grandeur. Au
30 bout de 51 minutes, les loupes commençaient à brûler lentement et émettaient une lumière vive. On a alors ouvert périodiquement la trappe de la hotte pendant peu de temps pour pouvoir faire des prélèvements à la poche et couler des é-
prouvettes en barre. La combustion devenait plus vigoureuse
35 au bout de 5 minutes de coulée et très intense au bout de 15 minutes.

On a conduit des essais supplémentaires en ajoutant diverses quantités de béryllium à l'alliage d'essai de magnésium fondu décrit au paragraphe précédent. En général, les essais ont indiqué que des additions de béryllium diminuent la tendance à la combustion de l'alliage fondu .

5 Lorsque l'on a incorporé environ 0,008% de béryllium, on a maintenu l'alliage de façon satisfaisante sous un débit d'azote de 0,85 m³/h, puis on en a coulé des éprouvettes en barre. On a maintenu également cet alliage dans l'air, sans combustion, pendant environ 15 minutes. A mesure que l'on augmentait la teneur en béryllium au cours des différents essais, on a observé que la résistance à l'oxydation de l'alliage de magnésium fondu augmentait et qu'il fallait de moindres débits d'azote pour un fonctionnement satisfaisant. Lorsqu'on

10 a incorporé à l'alliage fondu environ 0,011 à 0,013% de béryllium, la surface de l'alliage a pris une apparence argentée, on a maintenu celui-ci exposé à l'air dans des conditions satisfaisantes, puis on l'a coulé sous pression. Lorsqu'on a crevé délibérément la pellicule argentée superficielle protectrice, il s'est formé instantanément une nouvelle pellicule, ce qui indique que la fonction de protection du béryllium se produisait encore. Cependant, après environ 1

20 heure d'exposition à l'air, il commençait à se former des loupes d'oxyde qui se développaient lentement.

25 Lorsque l'on a incorporé 0,0025% de béryllium à l'alliage de magnésium d'essai, le bain était maintenu de façon satisfaisante sous un courant d'azote de 0,85 m³/h, la trappe étant fermée et on en a coulé alors des éprouvettes en barre. Au bout de 15 minutes, l'alliage de magnésium fondu

30 a formé beaucoup de loupes et a commencé à brûler. Lorsqu'on a incorporé 0,007 à 0,01% de béryllium, la coulée s'effectuait avec succès, sans formation de loupes, avec 1,7 m³/h d'azote. On a alors maintenu ouverte la trappe de la hotte pendant 15 minutes, sans qu'il se forme de loupes. On a alors arrêté le courant d'azote et on a maintenu l'alliage

35 fondu pendant 15 minutes de plus, sans formation de loupes.

Une fois que l'on avait saturé l'alliage d'environ 120 à 130 ppm de béryllium entre 649 et 704°C, on l'a maintenu dans l'air, la trappe ouverte, pendant plus de 30 minutes, sans qu'il se forme de loupes, puis on l'a coulé avec succès sans atmosphère d'azote. Toutefois, un séjour prolongé conduisait finalement à la formation de loupes.

Pour déterminer la compatibilité du manganèse et du béryllium dans les alliages de magnésium, on a ajouté au bain deux lingots d'alliage AZ91B contenant environ 0,2% de manganèse. Cette addition a ramené la teneur en béryllium à environ 0,008% et portait la teneur en manganèse à 0,12%. On a ensuite coulé sous pression l'alliage fondu avec un débit d'azote de 1,7 m³/h et on a ouvert la trappe de la hotte seulement quand c'était nécessaire. On a coulé dans l'air une portion du bain dans une grande lingotière. On n'a noté aucune altération de couleur de la surface du métal tandis qu'il se solidifiait.

On a ajouté à l'alliage fondu un autre lingot d'alliage AZ91B, ce qui avait pour effet de ramener la teneur en béryllium à environ 0,007% et de porter le taux de manganèse à environ 0,15%. On a coulé à nouveau des éprouvettes en barre sous un courant d'azote de 1,7 m³/h. A la fin de l'opération, il s'est formé plusieurs loupes.

Les variations du taux de manganèse et de béryllium n'avaient aucun effet apparent sur la coulabilité de l'alliage de magnésium d'essai. Il semble qu'un accroissement de la teneur en béryllium provoque une certaine amélioration de la fluidité et de l'apparence de la surface, à cause d'une moindre oxydation de la matière fondue.

On a soumis aux essais de traction cinq éprouvettes en barre pour déterminer l'effet du béryllium et du manganèse. Les résultats indiqués au tableau I montrent qu'une moindre teneur en manganèse et une plus forte teneur en béryllium ont pour effet d'augmenter aussi bien la ductilité que la résistance à la traction de l'alliage de magnésium d'essai.

On a aussi plongé pendant 3 jours dans l'eau salée (3% de NaCl) des éprouvettes en barre sablées de chaque alliage, pour en déterminer la résistance à la corrosion. On a sablé les barres pour enlever la surface coulée. Les résultats du tableau II indiquent que des additions de béryllium diminuent la vitesse de corrosion de l'alliage de magnésium d'essai par l'eau salée, la ramenant à la même valeur réduite que celle qu'on obtient par des additions de manganèse. De petites quantités de manganèse, par exemple 0,12%, diminuent la quantité de béryllium nécessaire à une bonne résistance à la corrosion. L'amélioration assurée par le béryllium peut être attribuée à une diminution de la teneur en fer.

TABLEAU I

	% Be	% Mn	Allongement %	Limite élastique en traction *	Charge de rupture en traction *
15	_____	_____	_____	_____	_____
	0	0,05	6	1512	2552
	0,0025	0,05	7	1610	2735
	0,0086	0,05	6	1596	2587
	0,0113	0,04	7	1476	2686
20	0,0125	0,04	5	1547	2658
	0,0081	0,12	6	1596	2742
	0,0071	0,15	8	1540	2847
	0,0006 **	0,2	4	1526	2433

25 * kg/cm^2

** (AZ91B)

TABLEAU II

	% Be	% Mn	% Fe	Vitesse de corrosion *
5	--	0,05	>0,15	3,30
	0,0025	0,05	0,15	2,41
	0,0086	0,05	0,008	0,43
	0,0113	0,04	0,005	0,08
	0,0125	0,04	0,005	0,08
10	0,0081	0,12	0,006	0,08
	0,0071	0,15	0,007	0,08
	0,0006**	0,2	0,003	0,08

* cm/an

15 ** (AZ91B)

REVENDEICATIONS

1. Alliage de magnésium ayant une bonne résistance à l'oxydation à l'état fondu, une bonne résistance à la corrosion, une bonne ductilité et une bonne résistance à la traction, ledit alliage contenant de l'aluminium, du zinc, du silicium, du manganèse, et du béryllium, caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement de 2 à 12% d'aluminium, au maximum 30% de zinc, au maximum 1,5% de silicium, de 0,04 à 0,15% de manganèse, de 0,005 à 0,0125% de béryllium, le reste étant essentiellement constitué de magnésium.

2. Alliage de magnésium selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient de 0,005 à 0,01% de béryllium.

3. Alliage selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient 0,08 à 0,15% de manganèse et de 0,006 à 0,01% de béryllium.

4. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient environ 9% d'aluminium, environ 0,7% de zinc, environ 0,12% de manganèse et environ 0,008% de béryllium.

5. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient au maximum 0,05% de manganèse et de 0,011 à 0,0125% de béryllium.

6. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend au maximum 1,5% de zinc, au maximum 0,05% de manganèse et de 0,011 à 0,0125% de béryllium.

7. Pièces moulées sous pression, caractérisées en ce qu'elles sont pratiquement exemptes d'inclusions de fondant, ayant une bonne résistance à la corrosion, une bonne ductilité et une bonne résistance à la traction, caractérisées en ce qu'elles sont formées d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

8. Procédé de fabrication de pièces en alliage de magnésium moulées sous pression, caractérisé en ce que l'on fond un alliage selon la revendication 1, le bain étant exposé à une atmosphère oxygénée, et que l'on coule sous pression l'alliage fondu pour obtenir une pièce moulée prati-

quement exempte d'inclusions de fondant.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le bain est exposé à une atmosphère contenant une plus forte proportion d'azote que l'air.

5 10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on utilise un alliage selon la revendication 2.

10 11. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'alliage contient environ 0,01 à 0,015% de béryllium et au maximum 0,05% de manganèse et en ce que le bain est exposé à l'air.