

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **82101225.9**

(51) Int. Cl.³: **C 22 C 33/00**

(22) Date de dépôt: **18.02.82**

(30) Priorité: **27.02.81 FR 8103978**

(43) Date de publication de la demande:
15.09.82 Bulletin 82/37

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE GB IT LI NL

(71) Demandeur: **PONT-A-MOUSSON S.A.**
91, Avenue de la Libération
F-54017 Nancy(FR)

(72) Inventeur: **Ackermann, Luc**
48 rue du Docteur Zivré
F-54340 Pompey(FR)

(74) Mandataire: **Puit, Thierry et al,**
c/o Centre de Recherches de Pont-à-Mousson B.P. 28
F-54700 Pont-à-Mousson(FR)

(54) **Procédé d'élaboration d'alliages métalliques amorphes à base de fer, de phosphore, de carbone et de chrome, et alliage obtenu.**

(57) La présente invention est relative à un procédé d'élaboration d'alliages métalliques amorphes à base de fer, de phosphore, de carbone et de chrome, du type suivant lequel on refroidit très rapidement un alliage métallique en phase liquide de manière à obtenir une structure vitreuse, caractérisé en ce qu'on prépare la phase liquide à partir de fonte, de phosphore et de chrome.

Ce procédé permet d'obtenir un alliage amorphe d'un faible coût comparable à celui des produits cristallins et présentant cependant des propriétés améliorées.

L'invention est également relative à l'alliage amorphe obtenu ayant la composition suivante en pourcentage atomique : Cr : 1,5 à 8; C : 8 à 16; P : 4 à 12; Si : jusqu'à 3,5; le reste étant du fer et le rapport P/C étant inférieur à 1.

1.

Procédé d'élaboration d'alliages métalliques amorphes à base de fer,
de phosphore, de carbone et de chrome, et alliage obtenu.

La présente invention est relative à un procédé d'élaboration d'alliages métalliques amorphes, ou vitreux, à base de fer, de phosphore, de carbone et de chrome, ainsi qu'à une composition d'alliage en résultant.

5 On connaît, depuis les travaux dirigés dès 1958 par Pol Duwez à l'Institut de Technologie de Californie, les alliages métalliques amorphes, qui sont obtenus par refroidissement très rapide d'une phase liquide, permettant ainsi d'en conserver la structure désordonnée, ou
10 non-cristalline. En effet, on amène ainsi directement le matériau à une température inférieure à un certain seuil, appelé température de vitrification, lui-même situé à une température très inférieure à celle de solidification à laquelle la cristallisation commence.

15 Une technique de fabrication des alliages métalliques amorphes, appelée hypertrempe, consiste à envoyer un jet de métal en fusion sur la surface d'un disque ou d'un cylindre en rotation, dont la température est maintenue inférieure ou égale à la température ambiante. Le
20 liquide s'étale alors sur le disque en une pellicule épaisse de quelques microns seulement. Comme la pellicule est extrêmement mince et en contact étroit avec un puits de chaleur de volume beaucoup plus grand et que les métaux ont une conductivité thermique importante, le métal se
25 refroidit et se solidifie très rapidement, à une vitesse de l'ordre de 10^6 °C/seconde.

Dans un cas particulier de réalisation, le jet de métal en fusion frappe la surface interne d'un cylindre creux à rotation rapide (POND et MADDIN, Trans of Met.
30 Soc., AIME, Vol. 245, p. 2475, 1969).

Les pellicules ou rubans ainsi préparés possèdent des propriétés remarquables, tant sur le plan mécanique que sur le plan magnétique. Ainsi, les alliages ont une résistance en traction très importante et leur ductilité
35 est caractérisée par une excellente résistance à la pliure, permettant d'atteindre des courbures autour d'un rayon

de l'ordre de l'épaisseur du ruban; ils présentent également des propriétés de magnétisme doux, c'est-à-dire qu'ils sont magnétisés et démagnétisés avec un champ très faible.

Les premières compositions d'alliages amorphes
5 étaient binaires, à base d'or et de silicium; de nombreuses compositions métalliques ont été essayées depuis, mais celles susceptibles de conduire à un alliage amorphe par
hypertrempe sont généralement constituées d'un métal ou
d'un alliage de métaux de transition (fer, cobalt, nickel)
10 ou d'un métal noble (or, palladium, platine) et d'un métalloïde de faible rayon atomique (bore, silicium, phosphore, carbone).

C'est ainsi que le brevet FR 2 211 536 décrit une composition de type MYZ, dans laquelle M est un métal choisi
15 si parmi le fer, le nickel, le chrome, le cobalt ou le vanadium ou un mélange de ces éléments, Y est un métalloïde choisi parmi le phosphore, le carbone ou le bore et Z est un élément choisi dans le groupe constitué par l'aluminium, le silicium, l'étain, l'antimoine, le germanium, l'indium
20 ou le béryllium. Cependant, les différentes compositions à base de fer sont constituées à partir d'éléments de haute pureté. De même, l'alliage fer-phosphore-carbone élaboré suivant la technique décrite dans Journal of non-crist. Solid. n° 5, 1970, p. 1, par Pol DUWEZ, est obtenu par la
25 fusion d'une poudre de fer à 99,99 % de pureté, de phosphore rouge pur, de carbone de qualité graphite d'électrode en poudre, ce mélange subissant un frittage pour former des lingots.

Les procédés de préparation de ces alliages métalliques amorphes sont donc coûteux puisqu'ils nécessitent
30 l'utilisation des métaux élémentaires constituant l'alliage à l'état pur.

La Demanderesse a constaté que, de manière surprenante, un alliage métallique amorphe pouvait être préparé
35 à partir de matériaux extrêmement courants.

L'invention a donc pour objet un procédé d'élaboration d'alliages métalliques amorphes à base de fer,

de phosphore, de carbone et de chrome, du type suivant lequel on refroidit très rapidement un alliage métallique en phase liquide de manière à obtenir une structure vitreuse, caractérisé en ce qu'on prépare la phase liquide
5 à partir de fonte, de phosphore et de chrome.

Suivant un premier mode de réalisation du procédé de la présente invention la phase liquide est obtenue par addition de phosphore, à raison de 3,8 à 11,5% en poids et de chrome, à raison de 0 à 12 % en poids, à de la fonte
10 de fer à l'état liquide, les pourcentages ci-dessus étant comptés par rapport à la fonte.

Sauf indication contraire, les pourcentages donnés dans la suite du présent mémoire pour les proportions des différents éléments sont en poids.

15 Selon une première variante, on peut réaliser une addition simultanée du phosphore et du chrome.

Selon une seconde variante préférée, on ajoute tout d'abord le phosphore à la fonte liquide, on décrasse le mélange de fonte obtenu et on ajoute ensuite le chrome.

20 Selon une troisième variante, on ajoute tout d'abord le chrome à la fonte liquide, puis on ajoute ensuite le phosphore.

Selon un deuxième mode de réalisation du procédé de la présente invention, on prépare la phase liquide par
25 refusion simultanée de fonte à l'état solide et de 0 à 12 % en poids de chrome à l'état solide, par rapport à la fonte, puis on ajoute de 3,8 à 11,5 % en poids de phosphore à l'état solide, par rapport à la fonte.

Le phosphore est de préférence introduit sous forme
30 d'un alliage tel que le ferrophosphore, et le chrome également sous forme d'un alliage tel que le ferrochrome.

Il est alors possible de préparer un alliage métallique amorphe à partir de produits industriels très classiques, tels que la fonte, sans être contraint d'avoir
35 recours à des éléments purs ou à au moins 99 % de pureté, ni d'utiliser des techniques d'élaboration comme celle d'élaboration sous vide qui évite la formation d'oxydes, la dissolution de gaz ou la perte d'éléments volatils.

L'invention vise également un alliage amorphe du type contenant du fer, du phosphore, du carbone et du chrome, caractérisé en ce qu'il présente la composition suivante en pourcentage atomique : Cr : 1,5 à 8; C : 8 à 16; P : 4 à 12; Si : jusqu'à 3,5 ; le reste étant du fer et le rapport P/C étant inférieur à 1.

L'alliage ainsi obtenu se caractérise tant par son rapport $P/C < 1$, que par la présence de Si.

Selon le premier mode de réalisation, le procédé de l'invention consiste à ajouter à une fonte brute maintenue à l'état liquide, du ferrophosphore et du ferrochrome. On entend par fonte brute une fonte qui n'a subi aucun traitement particulier tel que désulfuration ou déphosphoration mais qui est décrassée, mais on peut également utiliser une fonte ayant subi, outre un décrassage, une désulfuration ou déphosphoration préalable. Cette fonte peut être, par exemple, une fonte recueillie de façon classique lors de la coulée du haut fourneau. La fonte est utilisée liquide directement venue du haut fourneau ou d'un mélangeur de stockage, ou peut également être obtenue par refusion de lingots. On ajoute le ferrophosphore et le ferrochrome sous forme de granules du commerce. La fonte est maintenue liquide par tout moyen approprié tel qu'induction, insufflation d'oxygène, etc., à une température comprise entre 1250 et 1450°C lors des additions, la température est ensuite ramenée à une valeur comprise entre 1250 et 1350°C pour éviter des pertes excessives en phosphore. Les rendements de ces additions varient entre 80 et 97 %, soit 90 à 97 % pour le ferrochrome et 80 à 97 % pour le ferrophosphore.

Les additions sont effectuées dans les proportions suivantes :

- de 3,8 à 11,5% en poids en phosphore par rapport à la fonte, par exemple sous forme de 15 à 44 % en poids de ferrophosphore ayant une teneur d'environ 26 % en phosphore;

- de 0 à 12 % en poids de chrome par rapport à la

5.

fonte, par exemple sous forme de 0 à 17 % en poids de ferrochrome ayant une teneur d'environ 70 % en chrome; - le reste étant de la fonte.

Lorsque l'on met en oeuvre le second mode de réalisation, on part d'un lingot de fonte ayant la même nature que la fonte définie ci-dessus, ce lingot étant refondu en présence de ferrochrome sous forme de granules du commerce, afin d'obtenir une phase liquide de mélange à laquelle on ajoute le ferrophosphore.

L'alliage ainsi obtenu est, soit directement hypertrempé, soit refroidi puis hypertrempé à partir de lingots refondus à une température comprise entre 1100 et 1300°C, suivant toute méthode connue, telle que refroidissement sur ou dans un rouleau, ou encore entre deux rouleaux lorsque l'on veut obtenir un ruban.

Comme indiqué précédemment, la caractéristique essentielle du procédé est que les constituants du mélange de départ ne présentent pas une grande pureté.

On a utilisé différents types de fonte dont la teneur en carbone est comprise entre 2 et 4,5 %, une teneur supérieure conduisant à des dépôts de graphite libre sur le ruban amorphe obtenu et une teneur inférieure défavorisant les conditions économiques du procédé, car il est alors nécessaire d'ajouter du ferrophosphore dans des proportions plus importantes. La teneur en soufre est de préférence inférieure à 0,45 %, valeur qui excède déjà les taux habituellement rencontrés pour de la fonte courante n'ayant subi aucun traitement de désulfuration.

La quantité de silicium va de l'état de traces jusqu'à 5 %, limite au-delà de laquelle l'obtention d'un produit hypertrempé est très difficile, les rubans obtenus devenant de plus en plus cassants. La quantité de manganèse va de l'état de pureté jusqu'à 4 %. Enfin, l'utilisation d'une fonte très phosphoreuse telle qu'obtenue à partir d'un minerai phosphoreux comme celui extrait des mines de Lorraine convient très bien, ce type de fonte ayant une teneur en phosphore allant jusqu'à 1,65 %. On

6.

peut également utiliser une fonte au chrome ayant une teneur en chrome atteignant 14 %.

A titre d'illustration, on donnera ci-après des compositions élémentaires pour quatre fontes ayant été
5 utilisées.

7.

Echan- tillon	C	P	S	Si	Mn	Cr	Sn	Al	Ni	Cu	Mo	V	Ti	As	Pb
1	3,90	0,07	0,012	0,25	0,12	0,012	0,001	0,011	0,022	0,013					
2	4,01	0,02	0,010	1,30	0,06	0,122	0,011	0,011	0,020	0,015					
3	3,63	0,018	0,009	2,19	0,06	0,122	0,011	0,011	0,022	0,013	0,006	0,002			
4	3,98	0,067	0,007	1,77	0,22	0,015	0,014	0,003	0,013	0,035	0,006	0,014	0,051	0,003	0,012

8.

Le ferrophosphore utilisé comme élément d'addition a de préférence la meilleure teneur en phosphore possible, compatible avec des exigences commerciales, une teneur minimale de 15 % étant souhaitable. Le ferrophosphore ne contient de préférence pas plus de 2,5 % de titane qui est une impureté classique car, au-delà de cette valeur, la formation d'oxyde de titane perturbe la trempe. Des exemples de compositions de ferrophosphore figurent au tableau suivant.

Echantillon	P	Si	Mn	Ti	Cr	V	Fe
1	26,60	0,12	0,54	0,45	0,20	0,25	le reste
2	26,80	1,40	0,46	0,18	0,18	0,30	"

Le ferrochrome, qui est l'autre élément d'addition préféré dans le procédé de la présente invention, est un produit commercial ayant de préférence une teneur minimale en chrome de 50 %, par exemple de 70 % environ et pouvant contenir des impuretés à l'état de traces telles que manganèse et magnésium, ces impuretés n'ayant pas de conséquences néfastes puisqu'elles sont déjà présentes dans la fonte de départ.

Par hypertrempe du mélange précédemment défini, on obtient un alliage amorphe dont la composition a été donnée ci-dessus et qui comporte d'autres éléments à l'état d'impuretés, en particulier du manganèse.

EXEMPLE 1

En opérant suivant le premier mode de réalisation du procédé de la présente invention, on a mélangé 70 % en poids de fonte liquide correspondant à l'échantillon 1 défini ci-dessus, avec 23 % de ferrophosphore solide correspondant à l'échantillon 1 défini ci-dessus, puis on a décrassé le mélange et enfin ajouté 7 % de ferrochrome solide à 70 % de chrome, les divers pourcentages étant donnés par rapport au poids du mélange. Après

9.

hypertrempe, l'alliage amorphe résultant présente la composition suivante (en % atomique) :

Fe	Cr	C	P	Si	Mn
76,2	4,4	11	7,8	0,4	0,2

EXEMPLE 2

5 En opérant toujours suivant le premier mode de réalisation du procédé de l'invention, 65 % en poids de fonte liquide de composition correspondant à celle de l'échantillon 2 défini ci-dessus ont été mélangés à 26,4% de ferrophosphore solide correspondant à l'échantillon 10 2 défini ci-dessus, le mélange a été décrassé, on a ajouté 8,6 % de ferrochrome solide à 70 % de chrome, les pourcentages étant donnés en poids par rapport au mélange. L'alliage obtenu présente la composition suivante (en % atomique) :

Fe	Cr	C	P	Si	Mn
69,5	5,3	11,9	9,8	2,5	1

EXEMPLE 3

En opérant suivant le second mode de réalisation du procédé de la présente invention, on refond 65 % de fonte solide de composition correspondant à celle de 20 l'échantillon 2 défini ci-dessus, avec 8,6 % de ferrochrome solide à 70 % de chrome, puis on ajoute au mélange liquide 26,4 % de ferrophosphore solide correspondant à l'échantillon 2 défini ci-dessus, les pourcentages étant donnés en poids par rapport au mélange. L'alliage 25 obtenu présente la composition donnée à l'exemple 2.

Sous sa forme cristalline habituelle, un alliage ayant une composition telle que définie ci-dessus est très dur et cassant et ses propriétés mécaniques sont évidemment mauvaises. La résistance en traction à la 30 rupture est inférieure à 200 MPa. Par contre, le prix de revient de ce matériau est très bas puisque sa réalisation nécessite uniquement une fonte qui peut être non traitée à laquelle on ajoute du ferrophosphore et du ferrochrome en quantités modestes.

Lorsqu'il est rendu amorphe, ce même alliage permet d'obtenir par exemple des rubans métalliques de longueur théoriquement illimitée, d'épaisseur inférieure à 60 microns et de largeur comprise entre 0,2 et plusieurs millimètres, tout en restant d'un faible coût, puisqu'il est obtenu à partir des mêmes matières premières.

A titre de comparaison, un alliage amorphe (A) de composition suivante (en % atomique)

Fe	Cr	C	P	Si	Mn
76,2	4,4	11	7,8	0,4	0,2

correspondant au premier exemple de réalisation a été soumis à divers essais. Sa température de recristallisation est de l'ordre de 470°C; il subit, avant recristallisation, une perte de ductilité après un traitement de 6 heures à 220°C.

Une comparaison des caractéristiques mécaniques de cet alliage de composition (A) sous sa forme amorphe et sous sa forme cristalline figure au tableau ci-après :

Alliages (% at.)	Dureté Vickers HV	Résistance en traction à la rupture (MPa)	Module d'Young E (GPa)	Ténacité MPa \sqrt{m}
A cristallisé	1200	200 (échantillon normalisé de 50 mm)	150	-
A amorphe	930	1900 (échantillon sous forme d'un ruban de 100 mm de long)	140	32

REVENDICATIONS

1. Procédé d'élaboration d'alliages métalliques amorphes à base de fer, de phosphore, de carbone et de chrome, du type suivant lequel on refroidit très rapidement un alliage métallique en phase liquide de manière à
5 obtenir une structure vitreuse, caractérisé en ce qu'on prépare la phase liquide à partir de fonte, de phosphore et de chrome.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase liquide est obtenue par addition de
10 phosphore, à raison de 3,8 à 11,5 % en poids, et de chrome, à raison de 0 à 12 % en poids, à de la fonte de fer à l'état liquide, les pourcentages ci-dessus étant comptés par rapport à la fonte.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé
15 en ce qu'on effectue d'abord l'addition du phosphore, on décrasse le mélange obtenu et on ajoute ensuite le chrome.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on effectue d'abord l'addition de chrome, puis on ajoute ensuite le phosphore.
- 20 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on prépare la phase liquide par refusion simultanée de fonte à l'état solide et de 0 à 12 % en poids de chrome à l'état solide, par rapport à la fonte, puis on ajoute de 3,8 à 11,5 % en poids de phosphore à l'état
25 solide, par rapport à la fonte.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la fonte utilisée est une fonte décrassée directement obtenue lors de la coulée du haut fourneau et n'ayant subi aucun traitement préa-
30 lable ou une fonte ayant éventuellement subi un traitement préalable notamment de désulfuration et/ou de déphosphoration.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la fonte utilisée pré-
35 sente une teneur pondérale en carbone de 2 à 4,5 %, en soufre inférieure à 0,45 %, en silicium inférieure à 5 %,

en manganèse inférieure à 4 % et pouvant éventuellement être alliée à du chrome jusqu'à une teneur de 14 %.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le phosphore est ajouté
5 sous forme de ferrophosphore.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le ferrophosphore présente une teneur minimale en phosphore de 15 %.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le chrome est ajouté sous
10 forme de ferrochrome.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le ferrochrome présente de préférence une teneur minimale en chrome de 50 % environ.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'addition du ferro-
15 phosphore et du ferrochrome est effectuée dans la fonte maintenue à une température de 1250 à 1450°C.

13. Alliage amorphe du type contenant du fer, du
20 phosphore, du carbone et du chrome, caractérisé en ce qu'il présente la composition suivante en pourcentage atomique :

Cr : 1,5 à 8; C : 8 à 16; P : 4 à 12; Si : jus-
qu'à 3,5; le reste étant du fer et le rapport P/C étant
25 inférieur à 1.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0059864

Numéro de la demande

EP 82 10 1225

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS							
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)				
X	METAL SCIENCE AND HEAT TREATMENT, mai 1981 R.L. SNEZHNOI et al. "Formation of amorphous phase in cast iron" traduction de la revue russe Metallovedenie i Termicheskaya Obratbotka Metallov, volume 22, no. 11-12, novembre-décembre 1980 pages 900-901 * page 900, alinéas 2 et 4 *	1	C 22 C 33/00				
A	FR - A - 2 257 700 (RESEARCH INSTITUTE FOR IRON, STEEL AND OTHER METALS OF THE TOHOKU UNIVERSITY ET NIPPON STEEL CORPORATION) * revendications 1,8 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)				
A,D	FR - A - 2 211 536 (ALLIED CHEMICAL CORP.) * revendication 1 *	1	C 22 C 1/00 33/00				
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications							
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 03-06-1982	Examineur LIPPENS				
<table border="0"><tr><td>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</td><td>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</td></tr><tr><td>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</td><td></td></tr></table>				CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant						
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire							