

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 100 287
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 83420113.9

(51) Int. Cl.³: C 22 C 21/00

(22) Date de dépôt: 04.07.83

(30) Priorité: 06.07.82 FR 8212404

(71) Demandeur: **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)**, 13 Quai Anatole France, F-75700 Paris (FR)

(43) Date de publication de la demande: 08.02.84
Bulletin 84/6

(72) Inventeur: **Le Caer, Gérard**, 28, rue Français, F-54000 Nancy (FR)
Inventeur: **Dubois, Jean-Marie**, 8, rue du Dr. Zivré, F-54340 Pompey (FR)

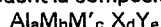
(84) Etats contractants désignés: **AT BE CH DE GB IT LI NL SE**

(74) Mandataire: **Seraphin, Léon, PECHINEY UGINE KUHLMANN** 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon Cedex 3 (FR)

(54) **Alliages amorphes ou microcristallins à base d'aluminium.**

(57) L'invention se rapporte à des alliages à base d'aluminium essentiellement amorphes au microcristallins.

Ces alliages possèdent la composition chimique suivante:



dans laquelle:

$$50 \leq a \leq 95 \text{ at } \%$$

M représentant un ou plusieurs métaux du groupe Mn, Ni, Cu, Zr, Ti, V, Cr, Fe, Co avec

$$0 \leq b \leq 40 \text{ at } \%$$

M' représentant le Mo et/ou le W avec

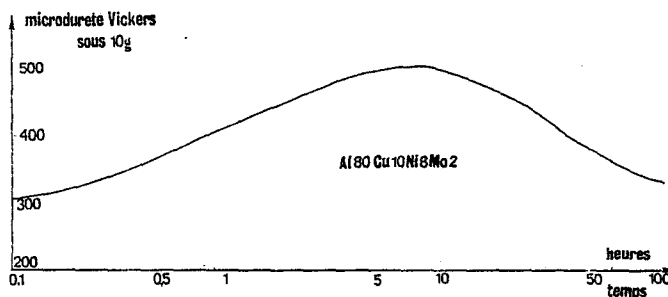
$$0 \leq c \leq 15 \text{ at } \%$$

X représentant un ou plusieurs éléments du groupe Ca, Li, Mg, Ge, Si, Zn avec

$$0 \leq d \leq 20 \text{ at } \%$$

Y représentant les impuretés d'élaboration inévitables telles que O, N, C, H, He, Ga, etc... dont la teneur ne dépasse pas 3 at %.

Les alliages suivant l'invention peuvent être obtenus suivant des techniques connues sous forme de fils, bandes, rubans, feuilles ou poudres à l'état amorphe ou microcristallins dont la grosseur de grain est inférieure à 1 000 nm, de préférence 100 nm. Ils peuvent être utilisés soit directement, soit comme éléments de renforcement d'autres matériaux, ou encore comme revêtements superficiels résistant à la corrosion ou à l'usure.



EP 0 100 287 A1

ALLIAGES AMORPHES OU MICROCRISTALLINS A BASE
D'ALUMINIUM

L'invention se rapporte aux alliages à base d'Al essentiellement amorphes ou microcristallins.

Il existe de nombreux alliages à l'état amorphe, obtenus par refroidissement rapide à une vitesse en général supérieure à 10^5 °C/sec à partir d'un état désordonné (liquide ou vapeur). On connaît, en particulier, les alliages de type T_iX_j , dans lesquels T représente un ou plusieurs métaux de transition (en particulier le fer) et X un ou plusieurs métalloïdes (ou non) tels que B, P, Si, C, Al avec $i \geq 50$ at %. Dans ces alliages, l'Al intervient comme élément mineur dont la teneur en général de l'ordre de 10 at %, ne dépasse pas 35 at %.

Pour les alliages à base d'Al (contenant plus de 50 % at Al), la littérature technique rapporte des tentatives d'obtention d'alliages amorphes qui ont été effectuées sur des alliages binaires contenant du Bi, du Cd, du Cu, du Ge, de l'In, du Mg, du Ni, du Pd, du Si, du Cr, de l'Ag ou du Zn, mais seuls quatre d'entre eux Al-Ge, Al-Pd, Al-Ni, Al-Cr se sont révélés très localement amorphes (régions visibles en microscopie électronique) et ce, pour de très grandes vitesses de refroidissement de l'ordre de 10^9 à 10^{10} K/sec, très difficiles à atteindre industriellement - voir T.R. ANANTHARAMAN et al. - "Rapidly Quenched Metals III" - volume 1- Editor B. Cantor, The Metals Society, Londres (1978) p. 126 et P.FURRER et WARLIMONT, Mat. Science and Eng., 28 (1977) p. 127.

Pour les alliages ternaires, des alliages amorphes ont été élaborés par A. INOUE et al (Journal of Mat. Science, 16, 1981, p. 1895) mais sont relatifs aux systèmes (Fe, Co, Ni) -Al-B pouvant contenir jusqu'à 60 at.% Al et en général de 15 à 45-50 at. % B.

L'invention concerne donc des alliages à base d'Al exempt de bore, que l'on peut obtenir à l'état essentiellement amorphe ou microcristallin, par refroidissement à des vitesses de l'ordre de 10^5 à 10^6 K/sec, qu'il est possible d'obtenir industriellement, à partir d'un état liquide ou gazeux.

- 2 -

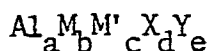
Par alliage essentiellement amorphe, on entend un état dans lequel les atomes ne présentent aucun ordre à grande distance, caractérisé par des spectres de diffraction des rayons X larges et diffus, en l'absence de raies caractéristiques de l'état cristallisé; les examens en microscopie électronique correspondants montrent que plus de 80 % en volume de l'alliage est amorphe.

Par état microcristallin, on entend un alliage dans lequel 20 % du volume ou plus est à l'état cristallisé et dont la dimension moyenne des cristallites est inférieure à 1 000 nm, de préférence inférieure à 100 nm (1 000 Å). Cette dimension moyenne est évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie des plans denses de l'alliage, ou par microscopie électronique (en champ noir). Dans cet état, les raies de diffraction aux petits angles ($\theta < 22^\circ$) ont disparu.

15

Les alliages microcristallins sont obtenus généralement soit directement à partir de l'état liquide, soit par traitement thermique de cristallisation au-dessus de la température de cristallisation commençante T_c de l'alliage amorphe (celle-ci a été déterminée ci-après par analyse enthalpique différentielle avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min.}$).

Les alliages selon l'invention possèdent la composition chimique suivante définie par la formule :



25 dans laquelle :

$$50 \leq a \leq 95 \quad \text{at. \%}$$

M représentant un ou plusieurs métaux du groupe Mn, Ni, Cu, Zr, Ti, V, Cr, Fe, Co avec

$$0 \leq b \leq 40 \quad \text{at. \%}$$

30 M' représentant le Mo et/ou le W avec

$$0 \leq c \leq 15 \quad \text{at. \%}$$

X représentant un ou plusieurs éléments du groupe Ca, Li, Mg, Ge, Si, Zn avec

$$0 \leq d \leq 20 \quad \text{at. \%}$$

35 Y représentant les impuretés d'élaboration inévitables telles que O, N, C, H, He, Ga, etc.. dont la teneur globale ne dépasse pas 3 atomes %, en particulier pour les éléments les plus légers, mais qui sont tenues de

- 3 -

préférence en-dessous de 1 at. %.

La teneur en éléments d'addition est limitée supérieurement en raison de considérations métallurgiques (température de fusion, viscosité, tension superficielle, oxydabilité, etc...), mais aussi économiques (prix, disponibilité). Le Mo et le W sont limités à 15 % car ils augmentent notablement la densité et le point de fusion de l'alliage.

Il a été constaté qu'il est plus facile d'obtenir un alliage essentiellement amorphe ou microcristallin si la teneur en Al est limitée supérieurement à 85 at %.

Des alliages essentiellement amorphes ou microcristallins ont été obtenus avec des alliages contenant entre 6 et 25 % at de Cu avec une valeur de $15 \leq b \leq 40$ at %, les impuretés étant maintenues inférieures à 1 at %.

Des compositions préférentielles comprennent individuellement, ou en combinaison, de 0,5 à 5 at % Mo, 0,5 à 9 at % Si, 5 à 25 at % V et 7 à 25 at % Ni.

Les figures et exemples illustrent l'invention.

La figure 1 montre le diagramme des rayons X d'un alliage $Al_{80}Cu_{10}Ni_8$ Mo_2 , obtenu à l'aide de radiation monochromatique du Co ($\lambda = 0,17889 \text{ nm}$). La figure 1a représente le diagramme de l'alliage amorphe, la figure 1b étant une partie agrandie du diagramme de la figure 1a.

La figure 1c représente le diagramme de diffraction de l'alliage cristallisé correspondant.

La figure 2 représente l'évolution de la dureté de cet alliage amorphe conforme à l'invention en fonction du temps, lors d'un maintien à 150°C .

35 EXEMPLE 1 :

Divers alliages ont été coulés sous hélium à 30 kPa (0,3 bar) à partir

d'un bain liquide, maintenu dans un creuset en quartz, sur l'extérieur d'un tambour en acier doux de 25 cm de diamètre, tournant à 3 000 t/min ($V \approx 40$ m/sec) de manière à obtenir un ruban de 2 mm x 20 μ m environ de section transversale.

5

Les résultats de micro-dureté et/ou d'examen aux rayons X obtenus sur ceux-ci sont reportés au tableau I ci-après.

EXEMPLE 2 :

- 10 L'alliage $Al_{80}Cu_{10}Ni_8Mo_2$ obtenu ci-dessus et qui présente une température de cristallisation $T_c = 156^\circ C$ et une masse volumique de $3,7 \text{ g/cm}^3$, un rapport de la résistance électrique à l'état amorphe par rapport à la résistance à l'état cristallisé à $300^\circ K$ de 7, a été soumis à un maintien à $150^\circ C$; la figure 2 donne l'évolution de la micro-dureté
- 15 Vickers sous 10 g, lors de cet essai : celle-ci atteint 500 HV env. au bout de 10 h.

EXEMPLE 3 :

- L'alliage $Al_{72}Cu_{15}V_{10}Mo_1Si_2$ préparé comme dans l'exemple 1 présente une
- 20 température de cristallisation de $360^\circ C$ et une masse volumique de $3,6 \text{ g/cm}^3$. Sa micro-dureté atteint 750 HV après maintien de 1/2 h à $400^\circ C$ et 840 HV après maintien de 1/2 h à $450^\circ C$.

Les duretés très élevées sont favorables à l'obtention de poudres d'une

25 très grande homogénéité chimique, par broyage.

- Les alliages suivant l'invention peuvent être obtenus suivant des techniques connues sous forme de fils, bandes, rubans, feuilles ou poudres à l'état amorphe et/ou à l'état micro-cristallisé. Ils peuvent être uti-
30. lisés soit directement, soit comme éléments de renforcement d'autres matériaux ou encore ils peuvent également être utilisés pour l'obtention de revêtements superficiels améliorant par exemple la résistance à la corrosion ou à l'usure.

TABLEAU I

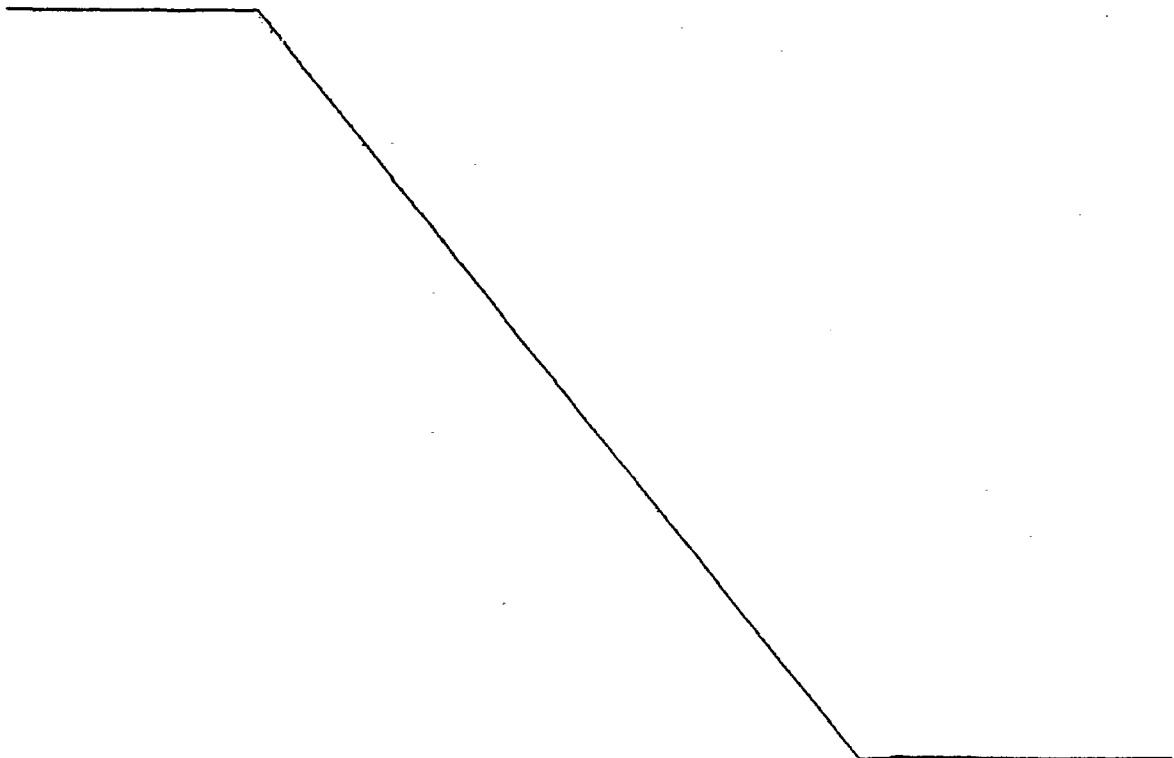
COMPOSITION	TEMPERATURE DE COULEE (°C)	MICRO-DURETÉ VICKERS SOUS 10 g	ETAT *
$Al_{72}Cu_{15}V_{10}Mo_1Si_2$	1140	500	A
$Al_{80}Cu_9Ni_7Mo_1Si_3$	850	400	A
$Al_{75}Cu_{12}Ni_{10}Mo_1Si_2$	850	260	A
$Al_{75}Cu_{11}Ni_9Mo_2Si_3$	850	220-410	A
$Al_{70}Cu_{13}Ni_{11}Mo_3Si_3$	850	490	A
$Al_{65}Cu_{16}Ni_{12}Mo_3Si_4$	850	410	A
$Al_{80}Cu_{10}Ni_8Mo_2$	850	310-360	A
$Al_{60}Cu_{21}V_{14}Mo_2Si_3$	1300	-	A
$Al_{77}Cu_{12}V_8Mo_1Si_2$	-	-	A
$Al_{85}Cu_8V_5Mo_1Si_1$	-	-	A
$Al_{80}Cu_{10}V_7Mo_1Si_2$	-	-	A
$Al_{65}Cu_{18}V_{12}Mo_2Si_3$	-	-	m
$Al_{72}Cu_{10}V_{14,5}Mo_1Si_{2,5}$	-	-	m
$Al_{69}Cu_{17}Fe_{10}Mo_1Si_3$	-	-	m
$Al_{72}Cu_{16,5}Fe_8Mo_1Si_{2,5}$	-	-	m
$Al_{75}Cu_{14}Fe_7Mo_1Si_3$	-	-	m
$Al_{78}Cu_{12}Fe_6Mo_1Si_3$	-	-	m
$Al_{77}Cu_{12}Zr_8Mo_1Si_2$	1250	400	A - m
$Al_{77}Cu_{12}Ti_8Mo_1Si_2$	1100	420	A - m
$Al_{81}Cu_{12}Ni_7$	850	-	A - m
$Al_{80}Cu_{10}Ni_8Mo_{0,5}Si_{1,5}$	850	280	A - m
$Al_{80}Mn_{18}Mo_2$	960	550	m
$Al_{83}Cu_{12}Si_5$	850	-	m
$Al_{83}Cu_8Ni_4Si_5$	850	-	m

0100287

- 6 -

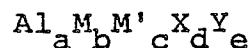
COMPOSITION	TEMPERATURE DE COULEE (°C)	MICRO-DURETÉ VICKERS SOUS 10 g	ETAT *
$\text{Al}_{77}\text{Cu}_{11}\text{Ni}_6\text{Si}_6$	850	250	m
$\text{Al}_{78}\text{Cu}_{12}\text{Mo}_2\text{Si}_8$	850	320	m
$\text{Al}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Mn}_8\text{Mo}_2$	930	-	m
$\text{Al}_{85}\text{Cu}_7\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{Si}_2$	850	490	m
$\text{Al}_{77}\text{Cu}_{12}\text{Cr}_8\text{Mo}_1\text{Si}_2$	850	540	m
$\text{Al}_{77}\text{Cu}_{12}\text{Mn}_8\text{Mo}_1\text{Si}_2$	850	390	m
$\text{Al}_{83}\text{Cu}_{17}$	800	-	m
$\text{Al}_{75}\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{10}\text{Mo}_2$	930	-	m
$\text{Al}_{97}\text{Ni}_3$	850	-	M

* A : amorphe - m : microcristallin - M = macrocristallin



REVENDICATIONS

1. - Alliages essentiellement amorphes ou microcristallisés à base d'Al, caractérisés en ce qu'ils sont représentés par la formule :



dans laquelle :

5 $a + b + c + d + e = 100$

$$50 \leq a \leq 95 \text{ at } \%$$

$$0 \leq b \leq 40 \text{ at } \%$$

$$0 \leq c \leq 15 \text{ at } \%$$

$$0 \leq d \leq 20 \text{ at } \%$$

10 $0 \leq e \leq 3 \text{ at } \%$

avec M représentant un ou plusieurs métaux du groupe Mn, Ni, Cu, Zr, Cr, Ti, V, Fe, Co,

M' représentant le Mo et/ou le W,

X représentant un ou plusieurs éléments du groupe Ca, Li, Mg, Ge, Si, Zn,

15 Y représentant les impuretés d'élaboration inévitables.

2. - Alliages essentiellement amorphes ou microcristallisés selon la revendication 1, caractérisés en ce que

20 $50 \leq a \leq 85 \text{ at } \%$

3. - Alliages essentiellement amorphes ou microcristallisés selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que :

25 $6 \leq \text{Cu} \leq 25 \text{ at } \%$

$$15 \leq b \leq 40 \text{ at } \%$$

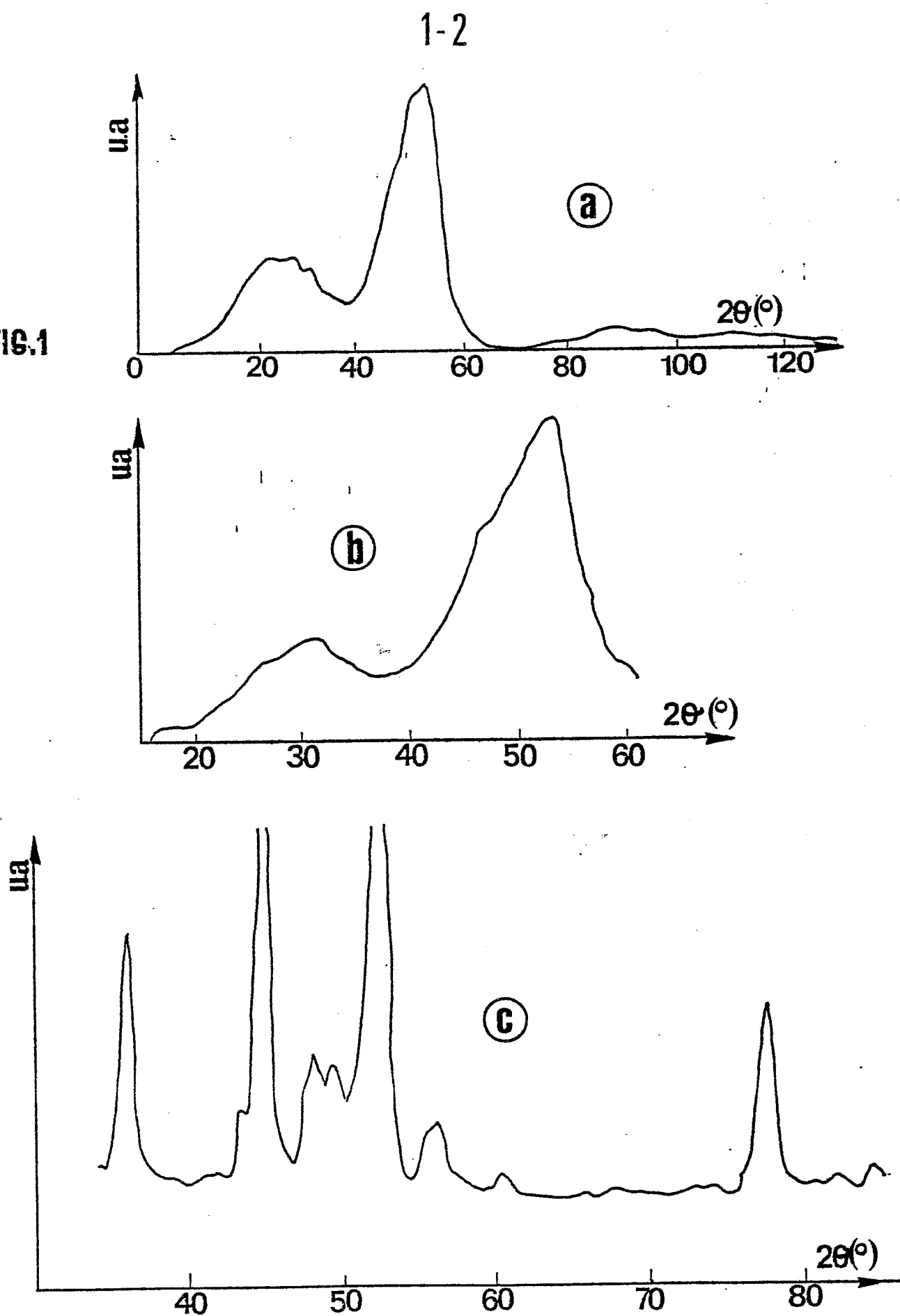
et $e \leq 1 \text{ at } \%$

4. - Alliages essentiellement amorphes ou microcristallisés selon la revendication 3, caractérisés en ce que la teneur en Mo est comprise entre 0,5 et 5 at %;

5. - Alliages essentiellement amorphes ou microcristallisés selon la revendication 3 ou 4, caractérisés en ce que la teneur en Si est comprise entre 0,5 et 9 at %.

6. - Alliages essentiellement amorphes à l'état brut de coulée selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisés en ce que la teneur en V est comprise entre 5 et 25 at %.
- 5 7. - Alliages essentiellement amorphes à l'état brut de coulée selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisés en ce que la teneur en Ni est comprise entre 7 et 25 at %.
- 10 8. - Alliages microcristallisés selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que la grosseur de grain est inférieure à 1 000 nm et, de préférence, 100 nm.

FIG. 1



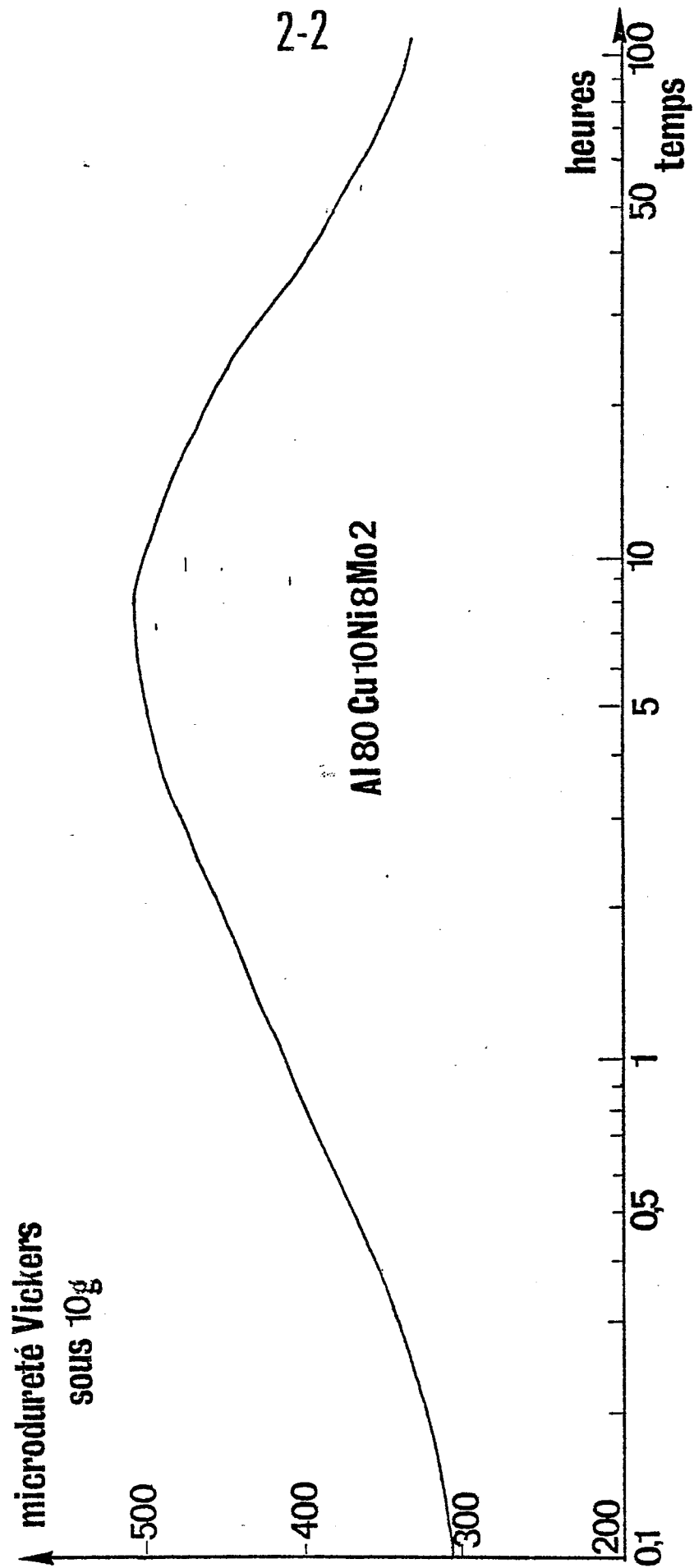


FIG. 2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0100287

Numéro de la demande

EP 83 42 0113

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	FR-A-1 599 990 (T.I. GROUP SERVICES LTD.) * Résumé, points 1,2; page 2, lignes 6-15 *	1,2	C 22 C 21/00
X	--- MACHINE DESIGN, vol. 50, no. 17, 20 juillet 1978, page 6 "New aircraft alloy of aluminum" * En entier *	1	
X	--- MATERIALS ENGINEERING, octobre 1981, pages 42-47 R.D. McINTYRE: "Freeze-dried aluminum comes of age" * En entier *	1	
X	--- FIZIKA, vol. 2, suppl. 2, 1970, pages 2.1-2.4 BABIC et al.: "Production of large rapidly quenched alloy samples" * En entier *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
X	--- SCRIPTA METALLURGICA, vol. 6, 1972, pages 241-246, Pergamon Press, Inc., USA H.A. DAVIES et al.: "An amorphous phase in a splat-quenched Al-17.3at%Cu alloy" * En entier *	1,2	C 22 C
---		-/-	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28-10-1983	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 : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		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	



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0100287

Numéro de la demande

EP 83 42 0113

Page 2

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
X	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 11, 1976, pages 2146-2151, Chapman and Hall ltd., GB. D.B. WILLIAMS et al.: "On the presence of amorphous regions in splat-quenched Al-Cu alloys", pages 2146-2148 H.A. DAVIES et al.: "On the presence of amor- phous regions in splat-quenched Al-Cu alloys", pages 2149-2151 * En entier *	1, 2	
E	--- US-A-4 347 076 (RAY et al.) * Revendications 1-4 * -----	1, 2, 4- 7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28-10-1983	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 : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		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	