

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 196 984
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 86420062.1

(51) Int. Cl.4: **C22C 21/00**

(22) Date de dépôt: 26.02.86

(30) Priorité: 27.02.85 FR 8503318

(43) Date de publication de la demande:
08.10.86 Bulletin 86/41(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE GB IT LI NL SE(71) Demandeur: **PECHINEY**
23, rue Balzac
F-75008 Paris(FR)(72) Inventeur: **Dermarkar, Salim**
10 bis, rue des Batignolles
F-75017 Paris(FR)(74) Mandataire: **Séraphin, Léon et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cedex 3(FR)(54) **Alliages amorphes à base d'aluminium contenant essentiellement du nickel et du silicium et procédé pour leur fabrication.**

(57) L'invention concerne des alliages à base d'Al amorphes ou essentiellement amorphes obtenus par solidification rapide (environ 10^4 K/sec) et dont la composition est la suivante (en atomes %):

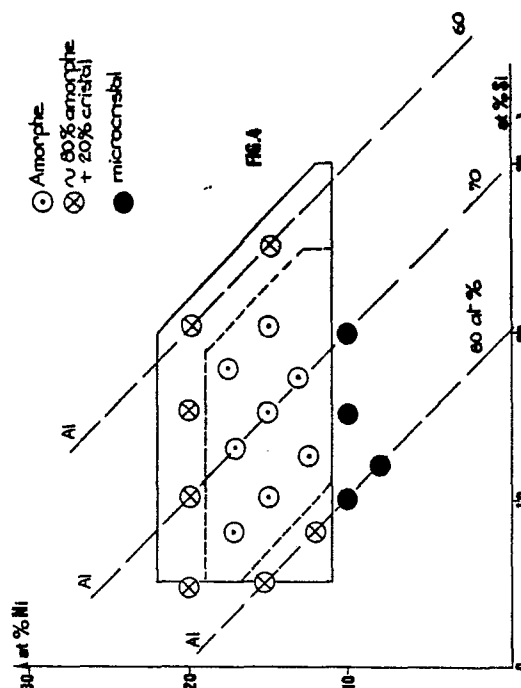
5 à 30 % de Si

11 à 22 % de Ni

avec $Ni + Si \leq 42$ %

le Ni pouvant être substitué partiellement par le Fe (jusqu'à 10%), ou par le V et/ou le B (jusqu'à 5 at. %) ou totalement par le Mn (jusqu'à 22 at. %).

Ces alliages présentent une bonne stabilité à chaud jusque vers 400°C, ainsi que des bonnes propriétés tribologiques (résistance à l'usure).



EP 0 196 984 A1

ALLIAGES AMORPHES A BASE D'Al CONTENANT ESSENTIELLEMENT DU Ni ET/OU DU Fe ET DU Si ET PROCEDE D'OBTENTION

L'invention se rapporte à des alliages base d'Al. contenant essentiellement du Ni et/ou du Fe. du Si comme éléments d'alliages principaux, obtenus à l'état essentiellement amorphe, par solidification relativement rapide. Par essentiellement amorphe, on entend un alliage dans lequel la fraction volumique cristallisée est au plus égale à 25 %.

Bien que les alliages amorphes à base d'Al soient déjà connus de façon globale (voir la demande de brevet français n° 2 529 909), leur obtention pratique et industrielle se heurte à de grandes difficultés, en raison des paramètres de fabrication extrêmement étroits à respecter pour l'obtention de la structure essentiellement amorphe.

Ces paramètres sont principalement l'intervalle de température "de trempe" depuis l'état liquide ainsi que la vitesse minimale de solidification.

Le développement industriel de tels alliages est donc conditionné par la sélection d'alliages présentant un intervalle de trempe suffisamment large (environ 100°C entre la température de l'alliage liquide et le liquidus de celui-ci) et des vitesses de solidification pas trop rapides (de l'ordre de 10⁴ K/sec.).

Seul un petit nombre d'alliages selon l'invention répond à ces objectifs. Ces alliages contiennent (en atome %) :

de 5 à 30 % de Si

de 11 à 22 % de Ni

Fe + Ni + Si ≤ 42 %

le (Ni) pouvant être partiellement substitué par le Fe jusqu'à 10% par le V ou le B (jusqu'à 5 at %) ou totalement par le Mn (jusqu'à 22% at %), le reste étant constitué d'Al et des impuretés d'élaboration habituelles.

Les alliages contiennent de préférence :

de 9 à 25% de Si

de 11 à 19 % de Ni

avec 21 ≤ Fe + Ni + Si ≤ 38 %

le manganèse étant limité à 5 at. %.

Dans ces conditions, il est possible d'obtenir des alliages industriels amorphes de façon reproductible.

Ces alliages présentent un ensemble de propriétés remarquables dans l'état amorphe ou essentiellement amorphe aussi bien que dans l'état microcristallisé obtenu par recuit de l'état amorphe ou essentiellement amorphe. Ces propriétés résultent de l'introduction d'une quantité importante d'éléments d'alliage sans effets rhéoditoyes de ségrégation ou de formation de phases intermétalliques fragiles de dimensions supérieures à 10 μm. La combinaison unique des compositions et des structures ainsi obtenue confère à ces alliages des duretés élevées, une excellente stabilité à chaud pour des recuits de longue durée ainsi que des propriétés tribologiques particulières.

La possibilité d'obtenir des structures essentiellement amorphes pour des vitesses de solidification de l'ordre de 10⁴ K/sec. permet d'utiliser différents procédés d'obtention de ces alliages. C'est ainsi qu'outre les procédés de trempe rapide sur roue ou d'atomisation gazeuse on peut utiliser un dépôt plasma de poudres préallliées sur un substrat métallique (ou bon conducteur de la chaleur tel que le graphite) ou encore le nickelage superficiel chimique ou

électrochimique d'un alliage d'Al contenant du Si (type AS), de préférence entre 10 et 25% de Si. suivi d'une fusion du dépôt de nickel et d'une partie du substrat au moyen d'une source de chaleur concentrée et localisée telle que laser, torche plasma, chauffage HF, torche TIG, etc...

Un procédé de consolidation consiste en un broyage des rubans obtenus par coulée sur roue, en un tamisage au-dessous de 100 μm, une compression à chaud entre 350 et 400°C et en un filage à chaud vers 400-450°C. Il est ainsi possible d'obtenir des produits massifs.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples décrits ci-après et des figures suivantes :

. Les figures 1 à 3 donnent respectivement les diagrammes de diffraction aux rayons X, d'un alliage amorphe, essentiellement amorphe (environ 20 % à l'état cristallisé) et microcristallin.

. La figure 4 représente les limites de composition des alliages Al Ni Si, selon l'invention.

. La figure 5 représente l'évolution des microduretés Vickers de deux alliages initialement amorphes : Al₇₀Ni₁₅Si₁₂Mn₃ et Al₇₀Ni₁₅Si₁₅ après des maintiens d'une heure à diverses températures.

. La figure 6 est un diffractogramme de l'alliage Al₇₀Ni₁₅Si₁₅ déposé par plasma atmosphérique et obtenu avec la radiation Cu K α.

. La figure 7 représente les pertes de poids (ΔP) observées sur un revêtement Al₇₀Ni₁₅Si₁₅ comparativement à un alliage A-S17U4G, reconnu comme résistant à l'usure, en fonction du nombre de cycles (N) sur abrasimètre TABER.

EXEMPLE 1

Le Tableau I rassemble des exemples de compositions d'alliages amorphes définies dans le cadre de la présente invention et obtenues sous forme de rubans de 20 μm d'épaisseur par trempe sur une roue de Cu, la vitesse linéaire d'éjection du ruban étant de 60ms⁻¹. La cristallisation de ces alliages a été étudiée par analyse enthalpique différentielle, par rayons X, par microscopie électronique en transmission et par mesures de microduretés. La température du 1er pic de cristallisation est reportée au Tableau I pour chaque composition. Ainsi, pour l'alliage Al₇₀Ni₁₅Si₁₅ cette température est de 190°C alors qu'elle est de 295°C pour l'alliage Al₇₀Ni₁₅Si₁₂Mn₃. Pour les alliages ternaires (Al,Ni,Si), cette température augmente :

a) à teneur en Al constante, pour des teneurs croissantes en Ni

b) pour des teneurs croissantes d'éléments d'alliage - (Ni + Si).

La figure 5 montre l'évolution de la microdureté Vickers sous 10 g des rubans mesurée à 20°C après des recuits isothermes d'une heure à différentes températures. De façon générale, la cristallisation s'accompagne d'une

importante augmentation de la dureté. On notera les niveaux élevés de microdureté obtenus (300HV à 560HV). Après recuit d'une heure à 200°C, l'alliage $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Si}_{15}$ présente une cristallisation abondante d'une nouvelle phase intermétallique métastable de structure hexagonale ($a = 0,664\text{nm}$, $c = 0,377\text{nm}$) avec un début de cristallisation de l'Al. Après une heure à 300°C l'alliage est constitué de micrograins d'Al, de Si et de phase Al_2Ni orthorhombique d'équilibre.

Les examens en microscopie optique et électronique en transmission montrent qu'après maintien d'une heure à 400°C, la taille moyenne des grains est comprise entre 0,05 μm et 0,5 μm . Cette structure microcristalline très fine ne peut être obtenue pour de telles compositions que par recuit d'un alliage amorphe et confère à l'alliage à la fois des résistances mécaniques et des ductilités élevées.

Le tableau II donne les distances interréticulaires et les angles θ de diffraction X (radiation $\text{K}\alpha$ du Cu) relatifs à la phase hexagonale rencontrée après trempe vers 200°C dans un échantillon initialement amorphe de l'alliage $\text{Al}_{70}\text{Si}_{15}\text{Ni}_{15}$ ($a = 0,6611\text{ nm}$, $c = 0,3780\text{ nm}$).

EXEMPLE II

Nous avons élaboré 20 kg de rubans $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Si}_{15}$ par trempe sur roue. Ces rubans ont été finement broyés et la poudre ainsi obtenue a été comprimée à chaud. Le lopin de compression à chaud a été filé à 450°C avec un rapport de filage de 16:1. La barre filée a été caractérisée par traction à 20°C, à 350°C, à 450°C et à 500°C. Tous les essais de traction à chaud ont été réalisés après maintien de 10 heures à 350°C. Les résultats obtenus sont

réunis dans le tableau III. Jusqu'à 350°C le matériau est très fragile et l'on observe des ruptures prématurées sur des défauts structuraux. Cependant, le niveau de charge de rupture à 350°C reste très élevé. A 450°C et 500°C le comportement est totalement différent avec des allongements élevés indicatifs d'un comportement très ductile.

EXEMPLE III

L'alliage $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Si}_{15}$ a été élaboré par trempe sur roue et broyé. La poudre obtenue a été projetée au moyen d'un plasma atmosphérique sur un substrat en alliage A-S5U3, ce qui conduit à une vitesse de solidification voisine de 10^4 K/sec . Le dépôt obtenu est à 75 % amorphe d'après un étalonnage semi-quantitatif aux rayons X (voir figure 6). La microdureté du dépôt est de 500 Vickers. Le comportement de ce dépôt à l'abrasion comparativement à celle d'un alliage A-S17U4G non revêtu, connu pour sa résistance à l'abrasion, a été étudié sur abrasimètre TABER dans les conditions suivantes :

-meule type C5 17

-charge appliquée : 1250 g,

avec mesure des pertes de poids au bout de 300, 500, 1000, 2000 et 4000 cycles.

Les résultats obtenus sont reportés au Tableau IV et représentés graphiquement sur la figure 7.

On constate que l'alliage essentiellement amorphe selon l'invention présente donc un très bon comportement au frottement et à l'abrasion.

TABLEAU I

ALLIAGES TERNAIRES	CRISTALLINITE (%)	TEMPERATURE DU 1er PIC DE CRISTALLISATION (en ° C)
(Al ₇₅ Ni _{12,5} Si _{12,5}	0	159
(Al ₇₅ Ni ₁₅ Si ₁₀	0	199
(Al ₇₅ Ni ₁₇ Si ₈	0	219
(Al ₇₀ Ni ₁₃ Si ₁₇	0	157
(Al ₇₀ Ni ₁₅ Si ₁₅	0	190
(Al ₇₀ Ni ₁₇ Si ₁₃	0	226
(Al ₆₅ Ni ₁₅ Si ₂₀	0	217
(Al ₆₅ Ni _{17,5} Si _{17,5}	0	260
Al ₇₀ Mn ₁₃ Si ₁₇	<25	-
ALLIAGES QUATERNAIRES		
Al ₇₀ Ni ₁₀ Fe ₃ Si ₁₇	0	159
Al ₇₀ Ni ₃ Fe ₁₀ Si ₁₇	0	248
Al ₇₀ Ni ₁₅ Si ₁₂ Mn ₃	0	295
Al ₇₀ Ni ₁₅ Si ₁₂ B ₃	0	216
Al ₇₀ Ni ₁₅ Si ₁₂ Fe ₃	<25	-
Al ₇₀ Ni ₁₅ Si ₁₂ V ₃	<25	-
Al ₈₀ Ni _{8,5} Si _{8,5} V ₃	<25	-
Al ₈₀ Ni _{8,5} Si _{8,5} Fe ₃	<25	-

TABLEAU II

Expérimental		Théorique		
d (nm)	θ°	d (nm)	θ°	h-k-l
0,57488	7,70	0,57253	7,73	100
0,57055	13,48	0,57055	13,48	110
0,57595	14,11	0,57575	14,13	101
0,57859	18,05	0,57883	18,03	111
0,57807	19,74	0,57821	19,73	201
0,57592	20,90	0,57540	20,85	210
0,57040	23,86	0,57084	23,80	300
0,57745	24,26	0,57780	24,21	211
0,57488	27,85	0,57407	18,00	112
0,57838	29,10	0,57879	29,02	310
0,57098	30,68	0,57143	30,57	221
0,57597	31,85	0,57640	31,74	311
0,57219	32,80	0,57235	32,76	212
0,57404	35,07	0,57429	35,00	302
0,57455	38,20	0,57441	38,25	222

50

55

60

65

5

TABLEAU IIIALLIAGE Al₇₀Ni₁₅Si₁₅ FILÉ A 450°CESSAIS TRACTION
(sens long)

T essai (°C)	Rp0,2 (MPa)	Rm (MPa)	A (%)
20	—	227	~0
	—	320	~0
	—	240	~0
350*	—	286	~0
	—	246	~0
450*	23	30	35
500*	10	13	40

* Eprouvettes recuites 10h à 350°C puis portées à la T° d'essai en 1h environ.

55

60

65

TABLEAU IV

Alliage	Nbre de cycles (N)	Perte de poids (P) (en g)
Al ₇₀ Si ₁₅ Ni ₁₅ (selon l'inv.)	300	$4,6 \cdot 10^{-3}$
	500	$8,7 \cdot 10^{-3}$
	1000	$1,3 \cdot 10^{-2}$
	2000	$1,9 \cdot 10^{-2}$
	4000	$3,1 \cdot 10^{-2}$
A-S17U4G non revêtu (témoin)	300	$7,4 \cdot 10^{-3}$
	500	$9,7 \cdot 10^{-3}$
	1000	$1,1 \cdot 10^{-2}$
	2000	$1,5 \cdot 10^{-2}$
	4000	$2 \cdot 10^{-2}$

Revendications

1 -Alliages à base d'Al obtenus à l'état essentiellement amorphe, par solidification rapide (de l'ordre de 10^4 K/sec) à partir d'un intervalle de température de coulée situé à 100°C environ, au-dessus du liquidus de l'alliage considéré, caractérisés en ce qu'ils contiennent (en atome %):

de 5 à 30% Si

de 11 à 22% Ni

avec Fe + Ni + Si $\leq$ 42%

le Ni pouvant être substitué partiellement par le Fe jusqu'à 10%, par le V ou le B jusqu'à 5 at.% chacun ou totalement par le Mn jusqu'à 22 at.%, le reste étant constitué par de l'Al ou les impuretés d'élaboration habituelles.

2 -Alliages amorphes selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent (en at.%) :

de 9 à 25% Si

de 11 à 19% Ni

avec $21 \leq$ Ni + Fe + Si $\leq$ 38%

le manganèse étant limité à 5%.

3 -Alliages selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisés en ce qu'ils contiennent, à l'état cristallisé, au voisinage du premier pic de cristallisation, une phase hexagonale métastable dont les paramètres cristallins sont voi-

sins de $a = 0.661$ nm et $c = 0.378$ nm.

35 4 -Alliages selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisés en ce qu'à l'état recuit, la grosseur de grain est comprise entre 0.05 et 0.5 μ m.

40 5 -Procédé d'obtention d'un alliage amorphe ou essentiellement amorphe selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que :

. on revêt de nickel une pièce en Al Si contenant de préférence entre 10 et 25 at.% de Si.

45 . on fait subir au dépôt ainsi qu'au substrat adjacent une fusion locale au moyen d'une source de chaleur concentrée.

50 . on laisse refroidir naturellement la pièce ainsi revêtue

55 6 -Procédé d'obtention d'un alliage amorphe ou essentiellement amorphe selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise une projection sous plasma de poudre préalliée, sur un substrat métallique (ou bon conducteur de la chaleur).

60 7 -Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que celui-ci est broyé à une granulométrie inférieure à 100 μ m, compacté à chaud entre 350° et 400°C et filé à chaud vers 400-450°C.

65 8 -Utilisation des alliages suivant l'une des revendications 1 à 5 ou obtenus par le procédé selon l'une des revendications 5,6 ou 7 dans le domaine de la résistance au frottement et à l'abrasion.

9. Utilisation des alliages suivant l'une des revendications 1 à 5 ou obtenus par le procédé selon l'une des revendica-

tions 5, 6 ou 7, comme alliages résistant à chaud jusqu'à 400°C environ.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

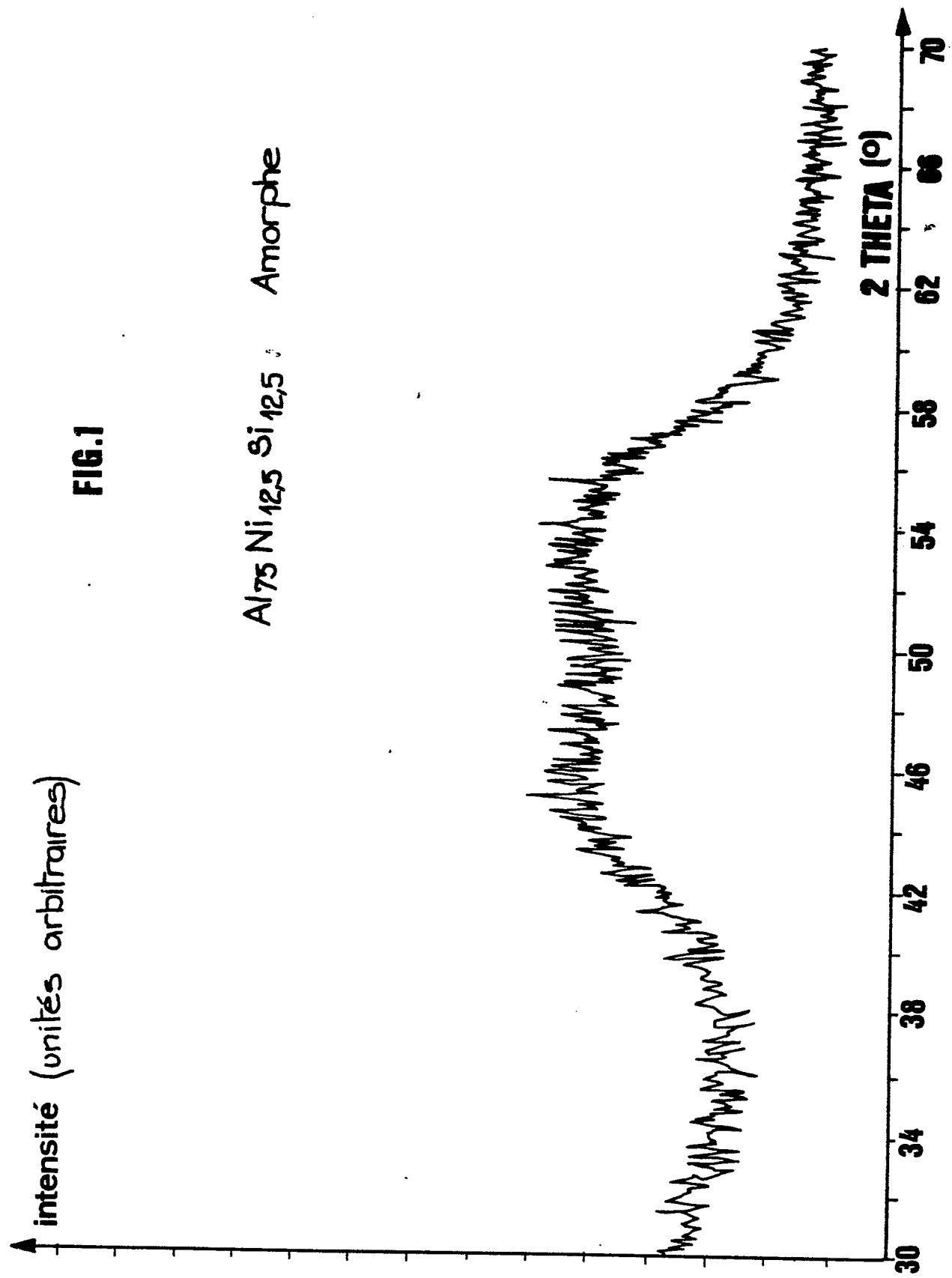
50

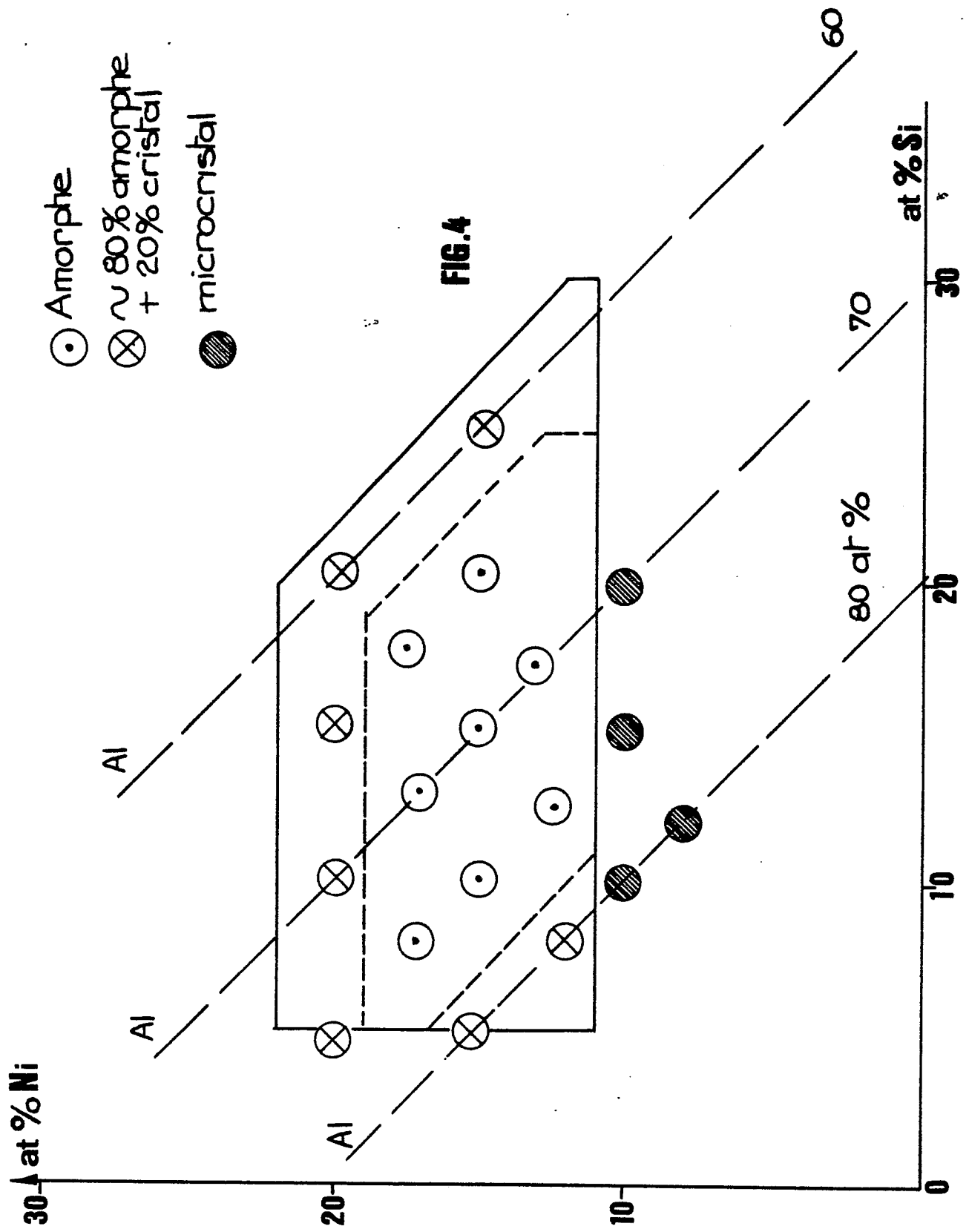
55

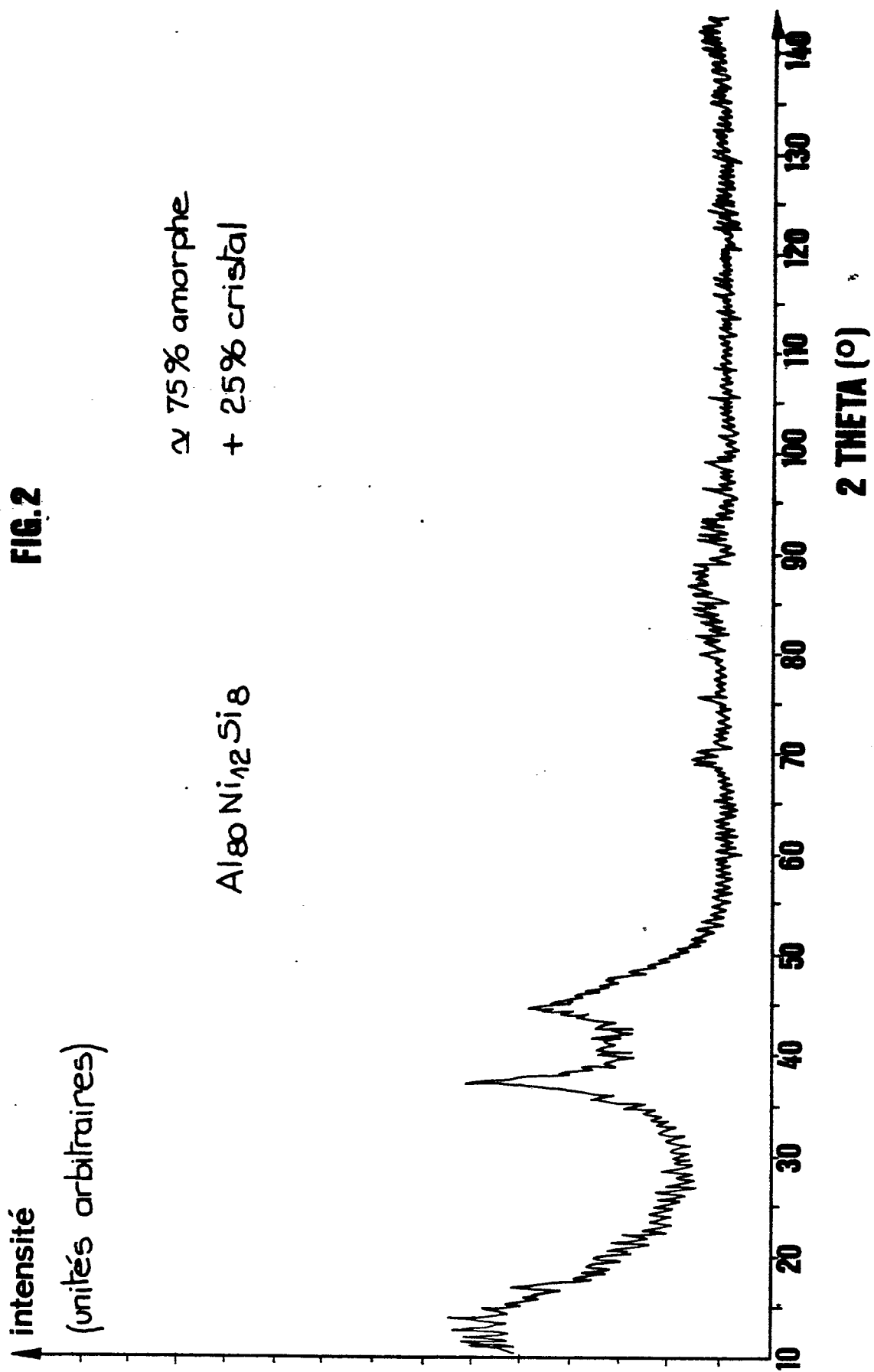
60

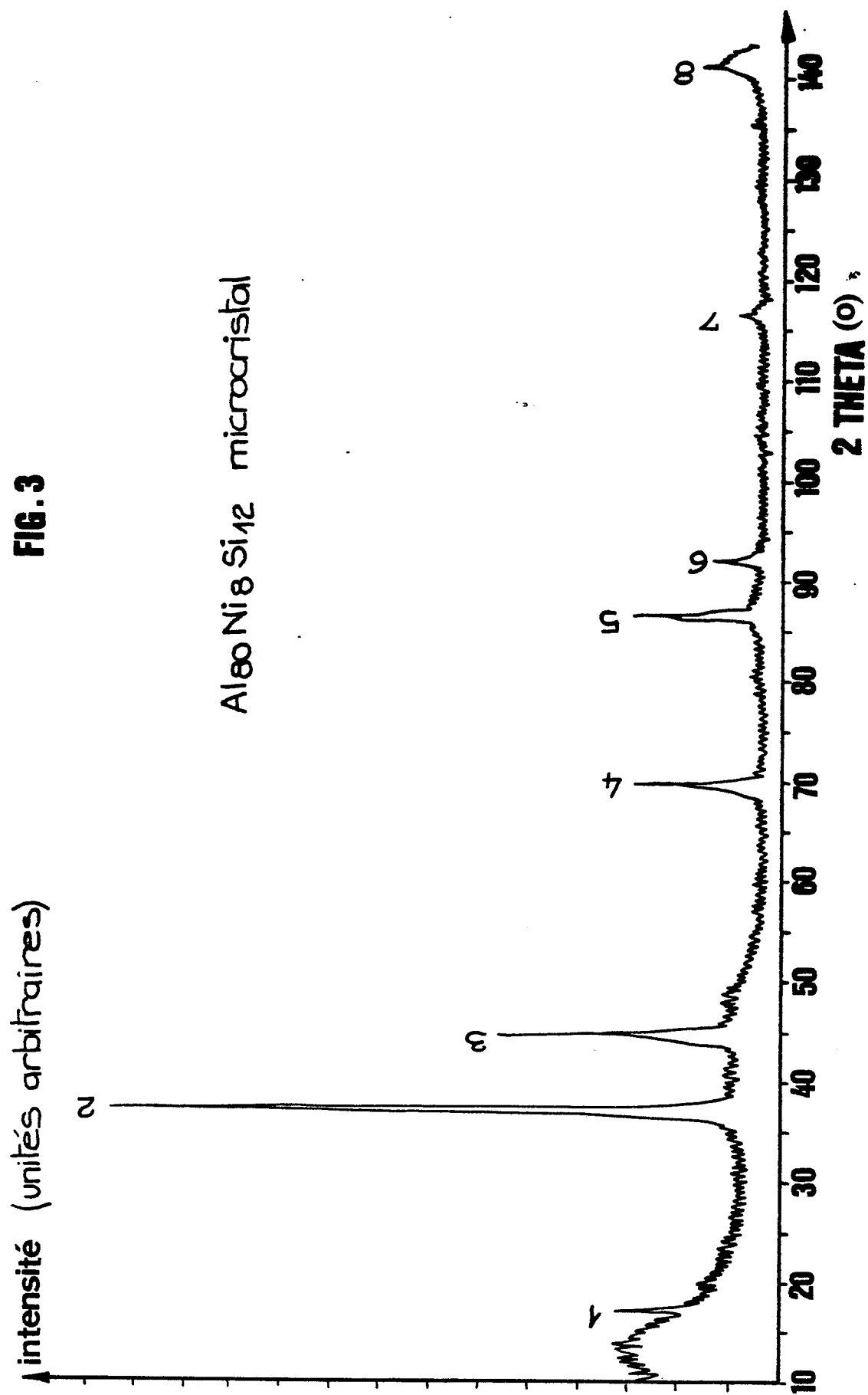
65

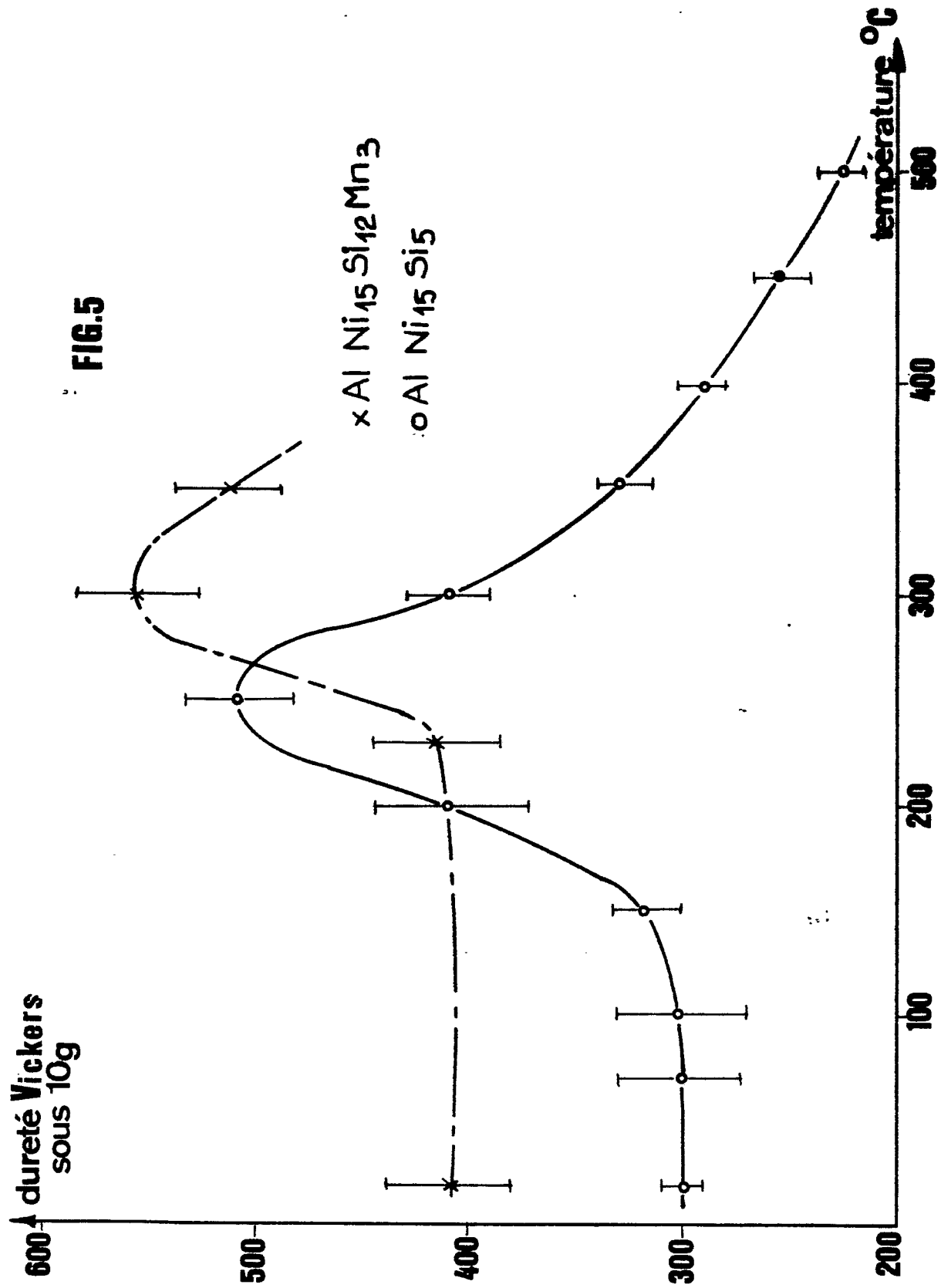
8

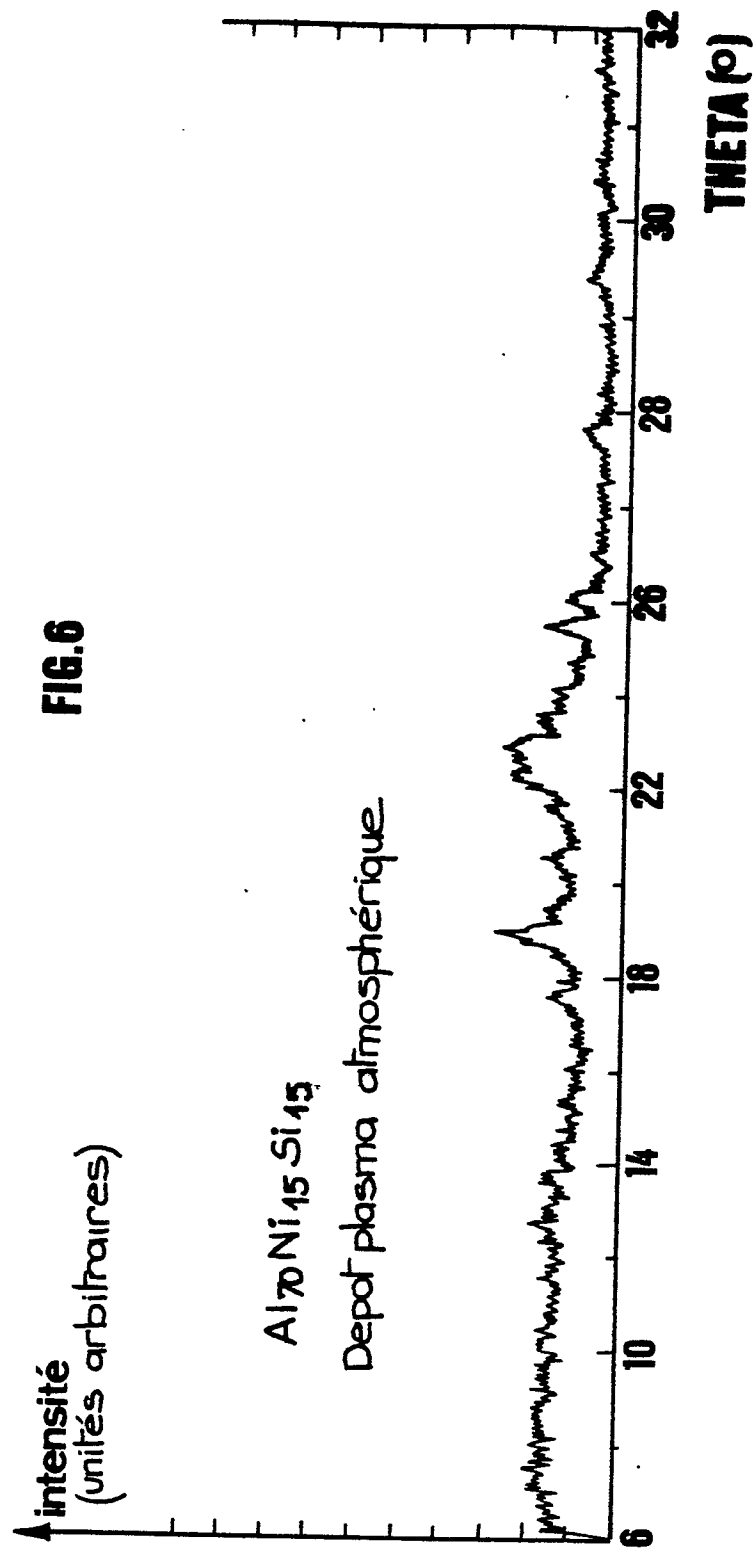


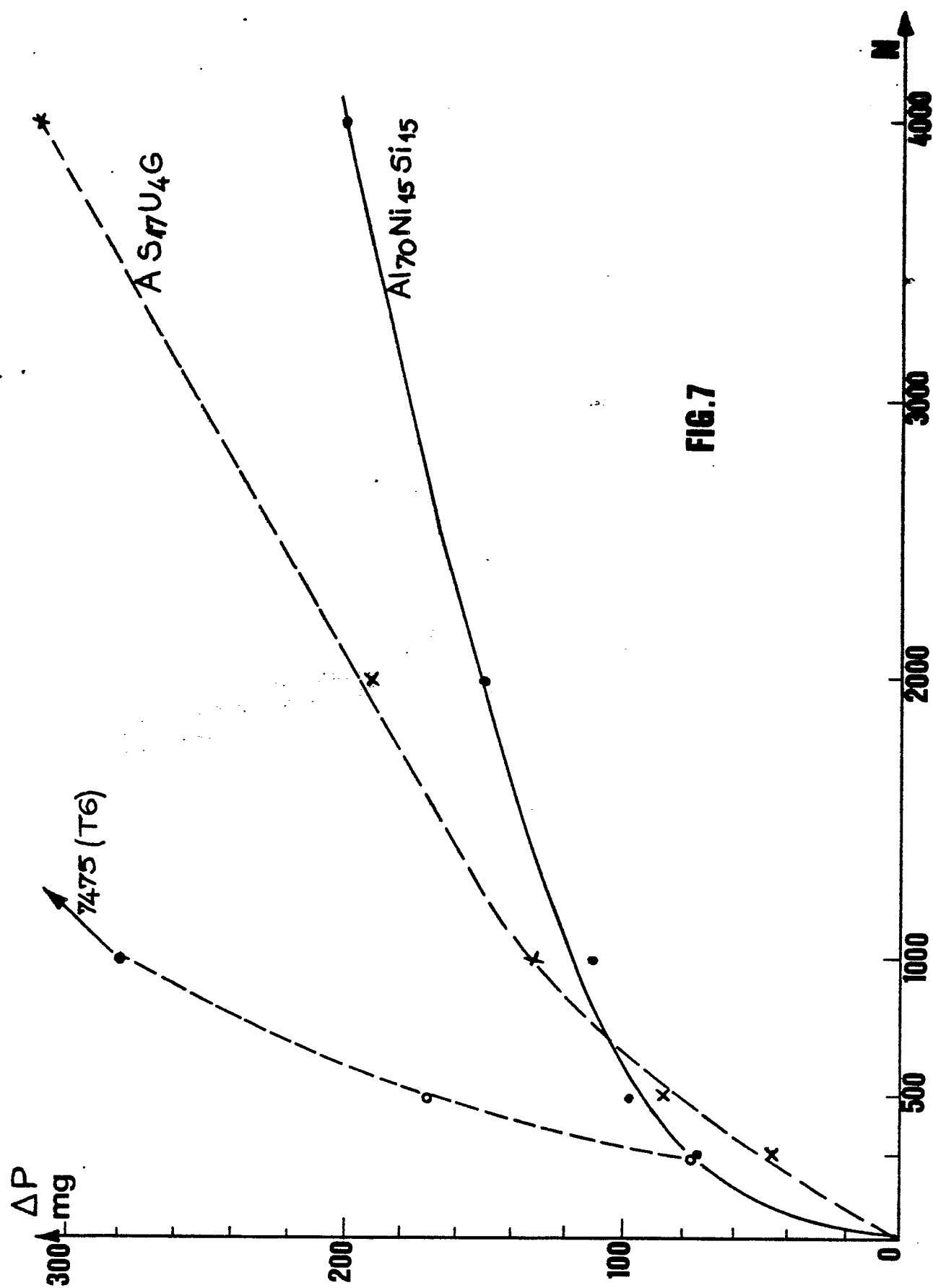














DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS															
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)												
A	EP-A-0 100 287 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) * Revendications 1,2,5,7 * & FR - A - 2 529 909 (Cat. A,D)	1	C 22 C 21/00												
A	--- US-A-4 347 076 (RAY et al.) * Revendications 1,2,4,12 *	1													
A	--- FR-A-1 599 990 (T.I. GROUP SERVICES LTD.) * Résumé, points 1,2a,2b *	1													

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)												
			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 04-06-1986	Examineur LIPPENS M.H.												
<table border="0"><tr><td>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</td><td>T : théorie ou principe à la base de l'invention</td></tr><tr><td>X : particulièrement pertinent à lui seul</td><td>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date</td></tr><tr><td>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</td><td>D : cité dans la demande</td></tr><tr><td>A : arrière-plan technologique</td><td>L : cité pour d'autres raisons</td></tr><tr><td>O : divulgation non-écrite</td><td></td></tr><tr><td>P : document intercalaire</td><td>& : membre de la même famille, document correspondant</td></tr></table>				CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention	X : particulièrement pertinent à lui seul	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	D : cité dans la demande	A : arrière-plan technologique	L : cité pour d'autres raisons	O : divulgation non-écrite		P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention														
X : particulièrement pertinent à lui seul	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date														
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	D : cité dans la demande														
A : arrière-plan technologique	L : cité pour d'autres raisons														
O : divulgation non-écrite															
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant														