

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 86420166.0

(51) Int. Cl.: **C 22 C 21/00**
C 22 C 21/04, C 22 F 1/043

(22) Date de dépôt: 25.06.86

(30) Priorité: 28.06.85 FR 8510375

(43) Date de publication de la demande:
14.01.87 Bulletin 87/3

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

(71) Demandeur: **CEGEDUR SOCIETE DE**
TRANSFORMATION DE L'ALUMINIUM PECHINEY
23, Rue Belfort
F-75008 Paris(FR)

(72) Inventeur: **Dubout, Bruno**
3, rue Cassimir Brunsch
F-38120 St. Egrève(FR)

(74) Mandataire: **Séraphin, Léon et al,**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cedex 3(FR)

(54) Alliages d'Al à hautes teneurs en Li et Si et un procédé de fabrication.

(57) L'invention concerne des alliages à base d'Al à fortes teneurs en Li et Si, contenant (en poids %):

de 3,6 à 8 % Li

de 5 à 14 % Si

de 0 à 1 % de chacun des éléments suivants : Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zr, V, Ti, Nb, Mo, O₂, Sc et

de 0 à 2 % de Cu, Mg et/ou Zn la quantité totale de ces éléments secondaires optionnels étant inférieure à 5%
reste Al et impuretés (chacune ≤ 0,05 %, total ≤ 0,15%).

Les teneurs en Li et Si sont liées par la formule

% Li : 0,4 % Si + k

avec -1 ≤ k ≤ 5

Les produits sont obtenus par les procédés de solidification rapide et contiennent de 15 à 60% en volume de phase T (Al, Si, Li), en particules de 0,01 à 10 μm.

La température de transformation à chaud doit rester inférieure à 400°C.

Les produits obtenus présentent une résistance mécanique moyenne à élevée et un très haut module spécifique (E/ρ).

ALLIAGES D'Al A HAUTES TENEURS EN Li ET Si
ET UN PROCEDE DE FABRICATION

Le domaine de l'invention concerne des alliages à base d'Al concernant de fortes teneurs en Li et Si et présentant une résistance mécanique moyenne à élevée, une très faible densité et un haut module d'Young ; un procédé d'obtention utilise la solidification rapide (atomisation, 5 hypertrempe sur substrat métallique, etc...) une densification et une mise en forme à chaud.

Selon l'art antérieur connu, on sait que les alliages à teneur en Li supérieur environ à 3% (en poids) présentent des difficultés de fabrication dues en particulier à : 10

- la fragilité lors de la coulée semi-continue en lingots
- la mauvaise aptitude à la mise en forme à chaud par suite d'une faible ductilité
- la grande fragilité intergranulaire à l'état trempé et revenu due 15 à la précipitation d'une fraction volumique très élevée ($\geq 30\%$) de phase métastable $\delta' \text{Al}_3\text{Li}$ cohérente avec la matrice et très facilement cisailable par les dislocations
- la grande sensibilité à la corrosion spontanée à la température ambiante due à la présence de la phase d'équilibre $\delta \text{Al Li}$ aux joints de 20 grains et dans la matrice.

Pour résoudre ces problèmes, les métallurgistes ont proposé des additions de quelques % d'éléments durcissants tels que Cu, Mg, Zn et d'autres éléments mineurs contrôlant la recristallisation ou la taille des grains 25 de l'alliage, tels que Mn, Cr, Ti, etc...

Ces alliages contiennent également des teneurs en Fe et Si très faibles (moins de 0,1% en poids).

Cependant, de tels alliages, même s'ils atteignent pratiquement les niveaux de résistance mécanique des alliages aéronautiques conventionnels (2024, 2214, 7075) présentent une diminution de densité (d) et 30 une augmentation du module élastique (E) limités à 12% environ chacun, soit une augmentation du module spécifique (E/d) inférieure à 25%.

Il a été montré que l'addition conjointe de Li et de Si dans des 35 alliages d'Al obtenus par solidification classique, conduisait à un

mauvais compromis résistance mécanique-ductilité-densité (F.W. GAYLE, Aluminium Lithium alloys Proceeding of the 1st International Al-Li Conference Ed. by T.H. SANDERS, Jr and E.A. STARKE, Jr The Metallurgical Society of AIME, 1981 p.119-139).

5

La demanderesse a trouvé qu'il est possible d'obtenir des gains de module spécifique très supérieurs à 25% sur des alliages Al-Li-Si contenant de fortes quantités de Si et de Li, tout en conservant des caractéristiques mécaniques acceptables, une résistance à la corrosion spontanée satisfaisante, et une bonne aptitude à la mise en forme.

10

Cet objectif est atteint par le choix d'une composition spécifique, l'utilisation de la solidification rapide et des techniques de la métallurgie des poudres, et enfin d'une mise en forme à température contrôlée.

15

Les alliages selon l'invention contiennent (% en poids) ::

de 3,6 à 8 % de Li

de 5 à 14 % de Si

20

de 0 à 1 % de chacun des éléments suivants

Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zr, V, Ti, Nb, Mo, O₂, Sc,

et de 0 à 2 % de Cu, Mg et/ou Zn

la quantité totale de ces éléments secondaires optionnels étant inférieure à 5%,

25

reste Al et impuretés (chacune $\leq 0,05\%$, total $\leq 0,15\%$).

La teneur en Li est de préférence liée à la teneur en Si par la formule suivante : $\% \text{ Li} = 0,4\% \text{ Si} + k$

avec $-1 \leq k \leq 5$

30

et de préférence $0 \leq k \leq 4$.

La teneur en Li est de préférence tenue entre 4 et 7%

La teneur totale en éléments secondaires (autres que Li et Si) est maintenue de préférence en-dessous de 2%.

35

Cependant, les propriétés des produits obtenus ne sont satisfaisantes que si les alliages sont élaborés par solidification rapide à des vitesses de refroidissement depuis l'état liquide supérieures à 1000°C/sec. par tout moyen connu (solidification sur roue, atomisation, etc...)

Cette opération a de préférence lieu sous atmosphère inerte, par exemple argon ou hélium. Les alliages ainsi obtenus sont alors consolidés par les techniques connues de la métallurgie des poudres, par exemple selon la gamme : broyage éventuel, compactage à froid, dégazage sous vide

5 éventuel, compression à chaud et corroyage par filage, forgeage, matriçage ou tout autre technique, avec un taux de corroyage (section transversale initiale/section transversale finale) en général supérieur à 8.

Cependant, lors de ces diverses opérations de mise en forme à chaud,
10 la température du produit doit rester inférieure à 400°C, et de préférence 350°C, pour obtenir des caractéristiques mécaniques acceptables. Les produits sont généralement utilisés, comme indiqué, à l'état brut de transformation à chaud, ou après une légère déformation complémentaire à plus basse température, ce qui permet d'améliorer à la fois la
15 planéité, la rectitude ou les tolérances dimensionnelles et les caractéristiques mécaniques de résistance.

A l'état d'utilisation, les produits ainsi obtenus possèdent une grande fraction volumique, comprise entre 15 et 60%, de préférence entre 20 et
20 50%, de particules essentiellement constituées d'une phase de structure cubique, de paramètre voisin de 0,59 à 0,60 nm, identifiée comme phase $T - Al_2 Li_3 Si_2$ ou $Al Li Si$, selon les auteurs.

Cette phase, répartie de façon homogène, a une taille comprise entre 0,01 à 10 μm , plus généralement entre 0,01 et 5 μm : on pense que cette
25 phase contribue au durcissement à froid et aux températures moyennes de l'alliage, sa précipitation fine et homogène étant accentuée par un revenu entre la température ambiante et 350°C, de préférence entre 150 et 250°C. La microstructure peut comporter éventuellement une très fine précipitation globulaire de phase $\delta' (Al_3 Li)$ dont le diamètre est infé-
30 rieur à 50 nm et aussi une faible précipitation de Si libre ou de phase $\delta Al Li$.

La quantité de phase δ' présente est inférieure à 10% (en volume). Enfin les produits ainsi obtenus sont caractérisés par un grain extrêmement fin dont la taille est inférieure à 20 μm , et généralement inférieure à
35 10 μm .

Si k est inférieur à la limite inférieure, on provoque l'apparition

de particule de Si, au détriment de la phase T, ce qui diminue les caractéristiques mécaniques et propriétés élastiques spécifiques.

Si k dépasse la limite supérieure, on favorise la précipitation de la phase δ Al Li qui est spontanément corrodable et aussi de la phase δ' Al_3Li fragilisante.

La demanderesse a d'autre part, constaté qu'à composition égale, la dureté des produits est d'autant plus élevée que la taille des particules de phase T (Al, Li, Si) est faible ; en particulier la solidification très rapide des rubans minces (20 à 30 μm d'épaisseur) sur substrat métallique ("melt spinning") conduit côté substrat à des tailles de particules de phase T de 0,01 à 0,5 μm .

La microdureté est alors supérieure à 40% environ à celle obtenue sur la face externe des rubans plus épais ou sur poudres obtenues par atomisation, pour lesquels la taille de particules de phase T est de l'ordre de 0,5 à 5 μm .

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples suivants :

20 Exemple 1

Des alliages dont la composition est reportée au Tableau I ont été obtenus sous forme de poudre, par pulvérisation centrifuge sous hélium, celle-ci étant tamisée à 200 μm maximum.

Ces poudres ont été élaborées à partir de lingotins coulés, élaborés avec une base pure ayant une teneur en Fe < 0,05%.

La gamme suivante a été appliquée :

mise en conteneur en Al-Mg $\varnothing$ 42 x 100 mm

dégazage 24h sous 1 à 10^{-1} Pa

préchauffage 1h 20 à 250°C

30 filage direct à 250°C en barres cylindriques $\varnothing$ 9 mm (rapport de filage $\lambda = 22$)

La température de sortie étant de 330°C environ

Les barres obtenues ont été refroidies à l'air, et caractérisées par mesure de densité, du module d'Young, par essais de traction (sens

35 long) et examens micrographiques.

Le Tableau I rassemble les compositions chimiques visées et déterminées par absorption atomique et les résultats obtenus (moyenne de 5 essais).

La teneur en oxygène est de l'ordre de 0,5%.

La phase T présente était grossière (taille moyenne 2 μm , taille maximale 5 μm); mais dispersée de façon homogène à l'exception de quelques grosses particules de phase T (100 à 200 μm) dont la présence explique

5 les faibles allongements observés (amorces de rupture prématurée).

Malgré ceci, on note le niveau intéressant des caractéristiques mécaniques obtenues en particulier sur l'alliage Al-6Li-10Si et l'écart plastique important, ainsi que les variations importantes de la densité et du module d'Young.

10

Les examens micrographiques à l'état brut de filage révèlent :

- l'absence quasi-complète de phase δ' Al_3Li et phase δ Al Li
- une taille de grains de l'alliage de 2 à 5 μm .

15 Exemple 2

Des alliages Al, Li, Si incluant les compositions données à l'exemple 1, ont été coulés en rubans de 10 mm x 40 μm environ, de section transversale, sur une roue en cuivre $\varnothing$ 480 mm tournant à 1000 t/min, depuis 730 à 830°C ; ils ont été caractérisés par microdureté Vickers sous 10 g

20 examen micrographique en microscopie optique, électronique et diffraction au rayon X à l'état brut de coulée, et après traitement thermique de revenu de 1 à 10 h entre 200 et 350°C, pour évaluer la stabilité à chaud et l'évolution structurale.

Les compositions et les résultats sont reportés au tableau II.

25

L'intégralité du ruban de composition A et le côté roue des rubans B, C, D sur 20 à 30 μm , présentaient une structure de phase T fine (taille < 0,4 μm) à l'état brut de coulée, et même après revenu.

La partie externe des rubans B, C, D et la totalité de l'épaisseur des 30 rubans (E, F) possédaient une structure grossière de l'ordre de 1 μm en moyenne (taille maximale de 4 μm) à l'état brut de coulée et après revenu.

La fraction volumique des précipités, évaluée par analyse quantitative d'images ne varie pas significativement au cours des revenus.

35 On constate que la dureté augmente avec les teneurs en Li et Si, et la fraction volumique de phase T, du moins tant que celle-ci reste

sous forme de particules fines.

Les structures fines (côté roue) confèrent aux alliages selon l'invention, un très haut niveau de dureté après revenu à 200°C, et celui-ci reste élevé même après revenu à 350°C, contrairement aux alliages hors
5 l'invention.

Exemple 3 :

Une partie des lingotins utilisés pour l'élaboration des poudres de l'exemple 1 et qui avaient été coulés en coquilles cylindriques de dimensions $\varnothing$ 55mm x 175mm avec une vitesse de refroidissement lente (5°C/sec.
10 environ) typique de la coulée conventionnelle, ont été écroûtés à $\varnothing$ 48mm puis réchauffés à 400°C pendant 1h, puis filés à 400°C en barres cylindriques de $\varnothing$ 9mm et refroidies à l'air.

Les caractéristiques mécaniques de traction, mesurées dans le sens long
15 sur 3 éprouvettes par alliage sont données dans le Tableau III. On a constaté une fragilité rédhibitoire de ces produits qui présentent une rupture prématurée lors de la mise en charge, et une ductilité pratiquement nulle.

20 La microstructure de ces produits présente en particulier des particules très grossières de phase T (Al, Li, Si) de tailles très hétérogènes, assez grossières, de plusieurs μ m à plusieurs centaines de μ m, et nettement supérieures à 10 μ m en moyenne, associées à une faible quantité de phase δ Al Li.

25

Cet exemple montre la nécessité d'utiliser une méthode impliquant une solidification rapide pour les alliages selon l'invention.

Les produits obtenus selon l'invention possèdent les avantages suivants :

- 30 - une densité diminuée de 15 à 20% et un module d'Young augmenté de 15 à 35% par rapport à celle (ou celui) des alliages d'Al conventionnels élaborés par coulée classique en lingots tels que les 2024, le 6061, le 7075 selon les désignations de l'Aluminium Association. Le module spécifique se trouve augmenté de 30 à 60% environ ;
- 35 - une résistance mécanique à froid comparable à celle des alliages d'Al corroyés de moyenne résistance, tels que le 2024-T4, 6061-T6, 7020-76, par exemple pour les produits contenant des particules de

phase T grossière (0,5 à 10 μm), et équivalente à celles des alliages à haute résistance (7075-T6, 2214-T6, 7010-T736 et 7150-T736 ou T6) pour les produits contenant une phase T fine (0,01 à 0,5 μm);

- une résistance mécanique à tiède ou à chaud supérieure à celle de
5 tous les alliages d'Al connus élaborés par coulée semi-continue (par ex. les alliages 2214 ou 2219, selon la nomenclature de l'Aluminium Association), en particulier dans le domaine compris entre 100 et 350°C ;
- une bonne résistance à la corrosion intergranulaire ou localisée
10 malgré les teneurs élevées en Li, en l'absence de phase δ Al Li ;
- une ductilité à chaud ou à froid suffisante permettant leur mise en forme ou leur utilisation comme pièces mécaniques ou éléments de structure ;
- des propriétés mécaniques intéressantes obtenues même en l'absence
15 de revenu.

TABEAU I

ALLIAGE (% en poids)	limite élastique 0,2% (MPa)	résistance à la trac- tion (MPa)	allonge- ment (%)	module d'Young (GPa)	masse volu- mique (g.cm ⁻³)	module spé- cifique (GPa cm ³ g ⁻¹)	(E/ρ) (1)
Al-5Li-7,5 Si(a) 4,4 Li-7,5 Si(b)	298	366	0,8 - 2	87,4	2,373	36,3	+ 41%
Al-6Li-10 Si(a) 4,9 Li-9,4 Si(b)	330	377	0,5 - 1	89,2	2,341	38,1	+ 48%
Al-7Li-12,5 Si(a) 5,7 Li-11,7 Si(b)	341	370	0,1 - 0,3	91,3	2,291	39,8	+ 55%

(1) gain calculé par rapport à un alliage conventionnel à haute résistance

(2024, 7075) : ρ = 2,8 g/cm³ ; E = 72 GPa : E/ρ = 25,7 GPa cm³ g⁻¹

(a) composition visée.

(b) composition obtenue

TABLEAU II Microduretés ($\text{MPa} \times 10^{-1}$) mesurées sur rubans.

Repère	Composition alliage (Zen poids)		Domaine	Position	Etat brut de coulée	Revenu 10h200°C	Revenu 1h350°C	Revenu 10h350°C	Fraction volumique de phase T (Z)
A (a) (b)	Li	Si	selon l'invention (K=2)	côté roue	74 ± 4	118 ± 5	102 ± 6	-	15 à 20%
	4,0	5,0		côté externe	74 ± 4	118 ± 5	102 ± 6	-	
B (a) (b)	Li	Si	"	côté roue	151 ± 12	194 ± 6	153 ± 11	119 ± 9	25 à 35%
	5,0	7,5		côté externe	112 ± 4	145 ± 8	91 ± 10	87 ± 4	
C (a) (b)	Li	Si	"	côté roue	162 ± 9	202 ± 5	152 ± 8	145 ± 4	35 à 45%
	6	10		côté externe	125 ± 4	146 ± 3	105 ± 7	113 ± 5	
D (a) (b)	Li	Si	"	côté roue	178 ± 9	233 ± 10	164 ± 9	103 ± 3	40 à 50%
	7	12,5		côté externe	134 ± 5	138 ± 5	123 ± 8	91 ± 5	
E (a) (b)	Li	Si	hors invention	côté roue	147 ± 10	118 ± 6	-	-	> 60 %
	8	15		côté externe	147 ± 10	118 ± 6	-	-	
F (a) (b)	Li	Si	hors invention	côté roue	169 ± 8	118 ± 3	-	-	> 60 %
	9	17,5		côté externe	169 ± 8	118 ± 3	-	-	
G (a) (b)	Li	Si	référence hors l'invention	côté roue			83 ± 3		< 10 %
	2,9	1		côté externe			83 ± 3		

(a) composition visée

(b) composition obtenue

TABLEAU III

Alliage (a) (%en poids)	Limite élasti- que 0,2%(MPa)	Charge de rup- ture (MPa)	Allongement (%)
Al-5Li- 7,5Si	N.m *	137	0,2 - 0,3
Al-6Li-10 Si	N.m *	118	0,0 - 0,2
Al-7Li-12,5Si	N.m *	105	0,0 - 0,2

* N.m = non mesurable

(a) composition visée

REVENDEICATIONS

1. Alliage à base d'Al comprenant essentiellement du Li et du Si, caractérisé en ce qu'il contient (en poids %) :
- de 3,6 à 8 % Li
 - de 5 à 14 % Si
- 5 de 0 à 1 % de chacun des éléments
Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zr, V, Ti, Nb, Mo, O₂ Sc,
de 0 à 2 % de Cu et/ou Mg et/ou Zn
la quantité totale de ces éléments optionnels secondaires étant inférieure à 5%, le reste étant constitué par de l'Al et des impuretés
- 10 (chacune $\leq 0,05\%$, total $\leq 0,15\%$).
2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que les teneurs en Li et Si sont liées par la relation :
- $$\% \text{ Li} = 0,4\% \text{ Si} + k$$
- 15 avec $-1 \leq k \leq 5$
3. Alliage selon la revendication 2, caractérisé en ce que :
- $$0 \leq k \leq 4$$
- 20 4. Alliage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient de 4 à 7 % de Li.
5. Alliage selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la quantité totale d'éléments secondaires optionnels ne dépasse pas 2 %.
- 25 pas 2 %.
6. Produit corroyé de composition conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il contient de 15 à 60% en volume de phase T.
- 30
7. Produit selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il contient entre 20 et 50% en volume de phase T.
8. Produit selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que la taille des particules T est comprise entre 0,01 à 10 μm (et de préférence 0,01 μm à 5 μm).
- 35

9. Produit selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que la taille de grain de l'alliage est inférieure à 20 μm (et de préférence 10 μm).
- 5 10. Procédé d'obtention d'un alliage ou produit selon l'une des revendications 1 à 9, comprenant une fusion, la solidification, un broyage éventuel, une compression à froid ou à chaud, un dégazage sous vide éventuel, une compression et un corroyage à chaud, caractérisé en ce que la vitesse de solidification depuis l'état liquide
- 10 est supérieure à 1000°C/sec.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que toutes les opérations à chaud postérieures à la solidification ont lieu à une température inférieure à 400°C, et de préférence 350°C.
- 15 12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le corroyage à chaud est complété par une légère déformation plastique à plus basse température.
- 20 13. Procédé selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que l'on applique un revenu entre 20 et 350°C et de préférence 150 et 250°C, après déformation à chaud ou à froid.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0208631

EP 86 42 0166

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)
X	CH-A- 216 204 (MAHLE KG) * En entier *	1-3	C 22 C 21/00 C 22 C 21/04 C 22 F 1/043
A	FR-A-1 148 719 (J. STONE & CO.) * Résumé, points 1,2d,f *	1	
A	EP-A-0 143 727 (CEGEDUR) * Revendications 1,5,11 *	1,10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 22 C 21
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14-10-1986	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	