

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: 86420160.3

(51) Int. Cl.4: **C22C 21/00**, **C22F 1/04**

(22) Date de dépôt: 23.06.86

(30) Priorité: 25.06.85 FR 8510031

(43) Date de publication de la demande:
28.01.87 Bulletin 87/05

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

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

(72) Inventeur: **Meyer, Philippe**
9, avenue Dugueyt-Jouvin
F-38500 Volron(FR)

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

(54) **Produits à base d'al contenant du lithium utilisables à l'état recristallisé et un procédé d'obtention.**

(57) L'invention concerne des produits en alliage d'Al contenant de 1 à 3,5 % de Li, jusqu'à 4 % de Cu, jusqu'à 5 % de Mg, jusqu'à 3 % de Zr et des additions de Mn, Cr et/ou Zr dans leurs quantités pondérales suivantes :

$Zr \leq 0,10 \%$ - $Mn \leq 0,8 \%$ - $Cr \leq 0,20 \%$

avec $\%Zr/0,03 + \%Mn/0,3 + \%Cr/0,07 > 1$.

L'alliage est recristallisé et possède une grosseur de grain inférieure à 200 μm .

La gamme de fabrication comporte essentiellement un sous-revenu final, à des températures inférieures ou égales à la température conduisant au maximum de durcissement de l'alliage et pour des durées inférieures à celles conduisant au durcissement maximum à chaque température.

EP 0 210 112 A1

PRODUITS A BASE D'AL CONTENANT DU LITHIUM UTILISABLES A L'ETAT RECRISTALLISE ET UN PROCEDE D'OBTENTION

L'invention concerne des produits en alliage d'Al contenant du Li utilisables à l'état recristallisé et un procédé d'obtention de ceux-ci.

Le problème posé au métallurgiste consiste à trouver les conditions d'obtention d'alliages Al-Li, contenant éventuellement d'autres éléments durcissants tels que Cu, Mg, Zn, comme additions majeures, utilisables à l'état recristallisé.

En effet, la littérature technique relative à ce domaine indique que l'état recristallisé est néfaste pour les propriétés d'emploi, en particulier en ce qui concerne la ductilité -voir par exemple le tableau III (tensile properties) de l'article de Starke et Lin dans Metallurgical Trans. A. vol 13A, Décembre 1982, p. 2259-2269 -ce qui a conduit :

-au remplacement du Mn par le Zr comme inhibiteur de recristallisation, plus puissant que le premier -voir les pages 4-7 et 4-8 de l'article de Sanders, Naval Air Development Centre Contract numero N62269-76-C-0271 for Naval Air Systems Command, Final Report, 14 Juin 1979 ou figure 12 et pages 1037 à 1042 de Starke, dans Strength of metals and alloys -Ed. R.C. GIFFKINS, 1982, Vol. 3, p. 1025-1044,

-à l'utilisation de traitements thermiques spéciaux destinés à inhiber la recristallisation -voir page 402 de l'article de Lin et Chakraborty, dans Metallurgical Trans. A, vol. 13A, Mars 1982, page 401-410,

-et enfin au développement des produits non recristallisés -voir figure 12, p. 376 et figure 17, p 380 de l'article de PEEL et al. Proceedings of the Al-Li Conference at Monterey 1983, The Metallurgical Society of AIME.

L'alliage à base d'Al, selon l'invention, contenant (en poids) de 1 à 3,5 % Li, jusqu'à 4 % de Cu, jusqu'à 5 % de Mg, jusqu'à 3 % de Zn et des additions de Mn, Cr et/ou Zr est caractérisé par des teneurs en Mn, en Cr et/ou en Zr dans les quantités pondérales suivantes :

$Zr \leq 0,10 \%$

$Mn \leq 0,8 \%$

et $Cr \leq 0,20\%$

avec $\%Zr/0,03 + \%Mn/0,3 + \%Cr/0,07 > 1$

et de préférence pour $Zr \leq 0,08 \%$, $\%Zr/0,4 + \%Mn/0,5 < 1$

et pour $Zr \geq 0,08 \%$, $\%Zr/0,09 + \%Mn/3,6 < 1$

avec $Cr < 0,15 \%$ pour $Zr \leq 0,09 \%$

et par une structure recristallisée dont la grosseur de grain moyenne est inférieure ou égale à 200 μm .

Une méthode d'obtention de l'alliage selon l'invention consiste d'une part à contrôler la teneur en éléments dispersoïdes (Mn, Zr, Cr) de l'alliage, et d'autre part à pratiquer un sous-revenu final de celui-ci, les autres conditions de la gamme de fabrication étant habituelles en ce qui concerne les produits de ce type, en particulier pour les alliages à durcissement structural utilisés en aéronautique.

Si les teneurs en dispersoïdes (Mn, Cr, Zr) dépassent les limites fixées ci-dessus, l'alliage est non recristallisé après transformation à chaud ou à froid dans les conditions habituelles, et recuit (ou mis en solution).

Si les teneurs en dispersoïdes sont inférieures aux limites indiquées ci-dessus, l'alliage recristallise après transformation à chaud ou à froid et recuit (ou mise en solution) mais possède alors un grain grossier ($> 200 \mu m$).

La gamme de fabrication habituelle de tels produits comporte :

-l'obtention d'un produit densifié par une technique de coulée semi-continue en lingots, plaques ou billettes, ou par la technique de métallurgie des poudres,

-une détente éventuelle à des températures comprises entre 200 et 400°C,

-une homogénéisation éventuelle, en-dessous du solidus de l'alliage, à des températures généralement comprises entre 500 et 555°C, celle-ci pouvant être précédée d'un maintien à une température inférieure en vue de résorber les phases métastables éventuellement présentes,

-une déformation à chaud par laminage, forgeage, matriçage, filage ou toute autre technique, à une température inférieure ou égale à 500°C, de préférence comprise entre 470°C et 200°C, jusqu'à des dimensions finales ou intermédiaires,

-Si le produit obtenu est un produit intermédiaire, les transformations ultérieures se font à froid avec un ou plusieurs recuits intermédiaires à des températures comprises entre 200 et 500°C selon le corroyage appliqué et la nature de l'alliage,

-Le produit brut de transformation à chaud ou obtenu après transformation à froid est alors mis en solution à des températures comprises entre 500 et 550°C environ, trempé à l'eau froide ($\theta < 30^\circ\text{C}$) et revenu dans des conditions particulières, objet de l'invention, après un écrouissage éventuel entre trempe et revenu.

Les produits recuits ou mis en solution ont une taille moyenne de grain mesurée d'après la norme NF A 04-503, méthode des intersections, inférieure à 200 μm .

Le revenu selon l'invention est pratiqué dans les conditions suivantes :

-le revenu est effectué dans le domaine de températures (T) inférieures ou égales à la température du revenu isotherme conduisant au maximum de durcissement (T_M),

-la durée de maintien $t(T)$ d'un revenu isotherme à la température (T) est inférieure ou égale à la durée du maintien isotherme $t_m(T)$ qui conduit au durcissement maximal à cette température T.

La plage préférentielle des revenus est définie par :

$$T(^{\circ}\text{C}) < T_M(^{\circ}\text{C}) - 15$$

$$t(T) < t_m(T) / 2.$$

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples suivants illustrés par les figures 1 à 8.

La figure 1 représente la microstructure d'un alliage non recristallisé (coulée A, exemple 1).

La figure 2 représente la microstructure d'un alliage recristallisé (coulée B, exemple 1).

La figure 3 représente l'évolution de la dimension d'une fissure de fatigue en fonction du nombre de cycles pour trois conditions de revenu sur alliage recristallisé.

La figure 4 représente la microstructure d'un alliage non recristallisé (coulée C, exemple 2).

La figure 5 représente la microstructure d'un alliage recristallisé (coulée D, exemple 2).

La figure 6 représente les microstructures obtenues selon les gammes A et B de l'exemple 3.

La figure 7 représente la microstructure recristallisée d'une tôle relative à l'exemple 4.

La figure 8 représente de façon schématique les courbes de revenu isothermes et la définition des paramètres : $t(T)$, $t_m(T)$, T, T_M .

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne des tôles minces en alliage Al-Li-Cu-Mg dont la teneur en Zr est hors - (ou selon) l'invention et le revenu final pratiqué hors (ou selon) les conditions de l'invention.

Deux alliages de composition suivante (% en poids) :

A/ Li: 2.5 -Cu: 1.30 -Mg:0,90 -Zr: 0,12 -Fe: 0.05 -Si: 0,04

B/ Li: 2,5 -Cu: 1.35 -Mg:0,90 -Zr: 0,05 -Fe: 0.05 -Si: 0.05 reste Al,

ont été coulés en semi-continu sous forme de plaques de 800 x 300 mm² de section et de 1200 kg chacune.

Les plaques ont été homogénéisées 24 h à 535°C, scalpées à une section de 770 x 270 mm², réchauffées à 470°C pendant 12 heures, laminées à chaud à partir de 460°C jusqu'à 4,6 mm d'épaisseur.

Les bandes brutes de laminage à chaud ont été recuites en bobines avec un maintien de 1 h à 450°C (montée et descente en température de l'ordre de 25°C/h), laminées à froid jusqu'à 3,2 mm d'épaisseur, recuites à nouveau (comme précédemment) et relaminées à froid jusqu'à 2,3 mm d'épaisseur.

Les tôles ainsi obtenues ont été mises en solution dans un four à air : 20 mn à 533°C, trempées à l'eau froide ($\theta < 20^\circ\text{C}$), planées et tractionnées jusqu'à 2 % d'allongement, avant de subir divers revenus, comme reportés dans le tableau 1.

Les caractéristiques mécaniques de traction, dans diverses directions et les résultats d'essais de pliage et d'emboutissage (essai Erichsen) sont reportés au tableau 1.

La figure 3 représente l'évolution de la longueur d'une fissure de fatigue de l'alliage B sous contrainte sinusoïdale avec contrainte maximale de 130 MPa, contrainte minimale de 50 MPa, à la fréquence de 30 Hz, sur une éprouvette à fissure centrale de 160 mm de large et de 2,3 mm d'épaisseur, dans 3 états de revenu : A : 12 h à 210°C -B : 24 h à 190°C -C : 24 h à 150°C. Cet exemple montre que seule la conjonction d'une teneur en Zr faible (0,05 %) et d'un sous-revenu - (24 h à 150°C) permet d'obtenir un produit recristallisé possédant une bonne ductilité et relativement isotrope (A % > 10 %, rayon de pliage = 3e et flèche Erichsen > 3 mm).

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne un tube étiré à froid avec zirconium élevé (hors l'invention) et un zirconium faible (selon l'invention).

Deux alliages de composition suivante (% en poids) :

C/ Li: 2,60 - Cu: 1,30 -Mg: 1,05 -Zr: 0,13 -Fe: 0,04 -Si: 0,02

D/ Li: 2,65 -Cu: 1,35 -Mg: 1,00 -Zr 0,08 -Fe: 0,04 -Si: 0,03 reste Al

ont été coulés en semi-continu sous forme de billettes $\varnothing$ 200 mm. de 150 kg chacune. Les lopins de filage ont été écroûtés à $\varnothing$ 138 mm, filés à 400°C en ébauche de tube $\varnothing$ 50/40 mm, recuits à 450°C-1 h, refroidis à l'air calme, étirés à froid de

100 %, mis en solution à 535°C pendant 1h30 mn, trempés à l'eau froide et revenus soit 24 h à 190°C (coulée C, revenu hors l'invention), soit 24 h à 170°C (coulée D, revenu selon l'invention).

5 Les caractéristiques mécaniques en long obtenues sur le tube de 3 mm d'épaisseur ainsi obtenu sont les suivantes :

Coulée	C	D
R 0,2 (MPa)	485	465
Rm (MPa)	495 (rupture fragile)	535
A% sur $5,65 \sqrt{So}$	2	6,7
Structure	non recristallisée (fig.4)	recristallisée (fig.5)

EXEMPLE 3 (selon l'invention)

Un alliage contenant (en poids) 2,00 % Li -2,05 % Cu -1,45 % Mg -0,08 % Zr -0,06 % Fe -0,03 % Si, reste Al, a été coulé en semi-continu en plateau de section 800 x 300 mm² d'un poids de 1200 kg, homogénéisé 24 h à 525°C, découpé, scalpé à 770 x 270 mm² de section, réchauffé 12 h à 470°C, laminé à chaud jusqu'à 3,8 mm (à partir de

460°C), recuit 1 h à 450°C avec montée et descente en température à +25°C/h (gamme A) ou recuit 1 h à 450°C suivi d'une trempe à l'eau froide (gamme B), laminé à froid jusqu'à 1,6 mm, mis en solution 20 mn à 528°C, trempé à l'eau froide, plané, tractionné de 2 % et revenu 12h à 170°C.

25

30

Les résultats d'essais de traction dans les sens long et travers long sont reportés ci-après :

Gamme	A		B	
Sens	Long	T.Long	Long	T.Long
R 0,2 (MPa)	351	363	352	349
Rm (MPa)	432	468	437	455
A% sur $5,65 \sqrt{So}$	16,5	15,0	15,4	15

Les structures obtenues sont recristallisées, la taille de grain étant de l'ordre de 40 μ m pour la gamme A et de 80 μ m pour la gamme B (voir fig. 6).

EXEMPLE 4 (selon l'invention)

Un alliage contenant (en poids) 2,5 % Li -1,45 % Cu -1 % Mg -0,05 % Fe -0,03 % Si -0,05 % Zr -0,20 % Mn a été coulé en semi-continu sous forme d'un plateau de 300 x 100 mm² scalpé à 270 x 70

mm² de section, réchauffé 6 h à 470°C, laminé entre 460°C et 300°C jusqu'à 3,2 mm, recuit 1 h à 450°C (refroidissement air calme), laminé à froid jusqu'à 1,6 mm, mis en solution 20 minutes à 536°C, trempé à l'eau froide, tractionné de 2 %, revenu 12 h à 150°C.

50

55

Les résultats d'essais de traction dans les sens long (L), travers long (TL), et à 60° de la direction de laminage, sont reportés ci-après :

Sens	Long	60°	T. Long
R 0,2 (MPa)	376	304	345
Rm (MPa)	470	436	461
A % sur $5.65 \sqrt{S_0}$	12,7	15,1	12,0

La structure obtenue est recristallisée avec une
grosseur de grain voisine de 60 μm (voir fig. 7).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

TABLEAU I

Coulée	Revenu	Direction prélèvement	R 0.2 (MPa)	R _m (MPa)	A Z	Rayon de pliage (++)	Flèche Erichsen (mm)	Observations
A	12 h à 150°C (sous revenu)	L 60° TL	364 338 380	439 469 451	4,8 10,1 3,7	impossible - impossible	1,5	Structure non re- cristallisée (fig. 1)
	24 h à 190°C (durcissement maximum)	L 60° TL	451 435 482	489 513 523	6,1 9,8 3,8	impossible - impossible	1,5	Structure non re- cristallisée (fig. 1)
	12 h à 210°C (sur-revenu)	L 60° TL	440 415 454	491 497 505	7,0 8,9 3,8	impossible - impossible	1,2	Structure non re- cristallisée (fig. 1)
	24 h à 150°C (sous revenu)	L 60° TL	371 305 338	462 431 458	13,5 14,0 10,5	2,7 e - 3,1 e	3,3	Structure recristal- lisée (grain ~50 μm) (fig. 2)
	24 h à 190°C (durcissement maximum)	L 60° TL	432 390 420	476 452 477	5,3 6,5 4,5	≥ 7 e - ≥ 7 e	1,5	Structure recristal- lisée (fig. 2)
	12 h à 210°C (sur-revenu)	L 60° TL	406 356 386	458 447 458	6,0 7,4 3,9	casse - casse	1,2	Structure recristal- lisée (fig. 2)
B								

+ L : sens long (direction de laminage)
 TL : sens travers (à 90° de la direction de laminage)
 60° : (à 60° de la direction de laminage)

++ pliage à 180°
 (é : épaisseur)

Revendications

1. Produit à base d'Al contenant (en poids) de 1 à 3,5 % Li, jusqu'à 4 % de Cu, jusqu'à 5 % de Mg, jusqu'à 3 % de Zn et des additions de Mn, Cr et/ou Zr caractérisé en ce qu'il contient jusqu'à 0,10 % Zr, jusqu'à 0,8 % Mn, jusqu'à 0,2 % Cr avec $\%Zr/0,03 + \%Mn/0,3 + \%Cr/0,07 > 1$, et en ce que sa structure est recristallisée avec une grosseur moyenne de grain inférieure ou égale à 200 μm .

2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que:

pour $Zr \leq 0,08 \%$ on a $\%Zr/0,4 + \%Mn/0,5 < 1$

pour $Zr \geq 0,08 \%$ on a $\%Zr/0,09 + \%Mn/3,6 < 1$

et pour $Zr \leq 0,09 \%$ on a $Cr < 0,15 \%$.

3. Méthode d'obtention d'un alliage recristallisé à base d'Al, selon l'une des revendications 1 ou 2 contenant (en poids) de 1 à 3,5 % Li, jusqu'à 4 % de Cu, jusqu'à 5 % de Mg, jusqu'à 3 % de Zn et des additions de Mn, Cr, et/ou Zr comprenant la coulée, une densification éventuelle, une détente éventuelle, une homogénéisation éventuelle, une transformation à chaud et éventuellement à froid avec recuits intermédiaires si nécessaire, une mise en solution, une trempe, un écrouissage à froid éventuel, et un revenu, caractérisée en ce que les teneurs en Zr, Mn et Cr sont comprises dans les

limites suivantes :

$Zr \leq 0,10 \%$

5 $Mn \leq 0,8 \%$

$Cr \leq 0,20 \%$

avec $\%Zr/0,03 + \%Mn/0,3 + \%Cr/0,07 > 1$,

10

et en ce que le revenu est effectué dans un domaine de températures (T) inférieures ou égales à la température de revenu isotherme (T_M) conduisant au maximum de dureté, la durée du maintien isotherme $t(T)$ à (T) étant inférieure ou égale à la durée du maintien isotherme $t_m(T)$ qui conduit à la dureté maximale à cette température (T).

15

4. Méthode selon la revendication 3, caractérisée en ce que :

20

pour $Zr \leq 0,08 \%$ on a $\%Zr/0,4 + \%Mn/0,5 < 1$

pour $Zr \geq 0,08 \%$ on a $\%Zr/0,09 + \%Mn/3,6 < 1$

25

et pour $Zr \leq 0,09 \%$ on a $Cr < 0,15 \%$.

5. Méthode selon l'une des revendications 3 ou 4 caractérisée en ce que les températures de revenu sont inférieures ou égales à $T_M - 15^\circ C$.

30

6. Méthode selon l'une des revendication 3 à 5 caractérisée en ce que la durée $t(T)$ de maintien lors du revenu à la température T est inférieure ou égale à $t_m(T)/2$.

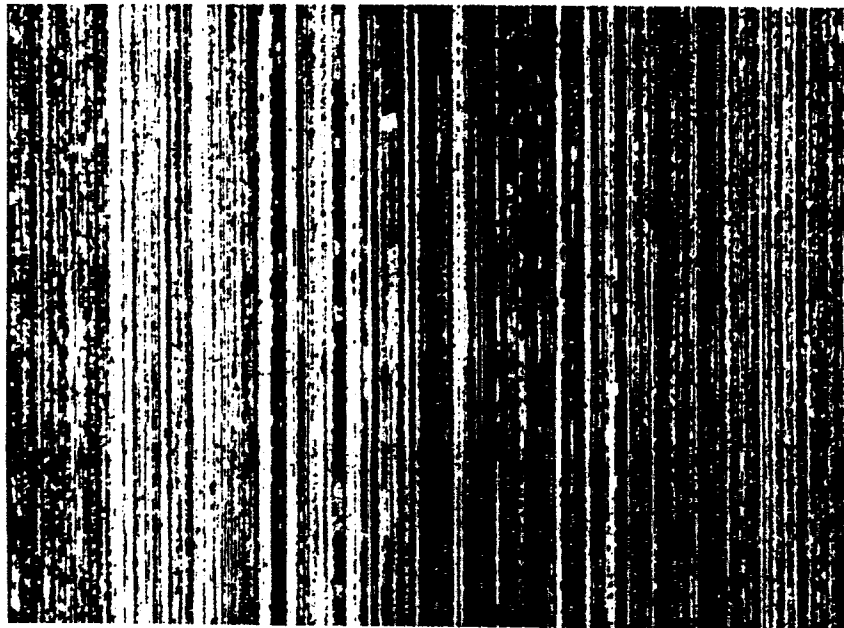
35

40

45

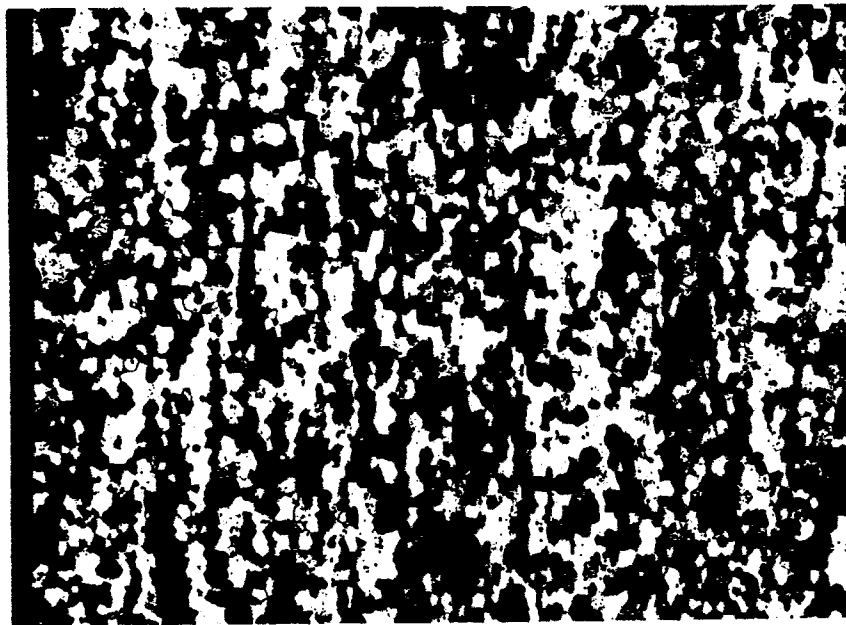
50

55



1/3

FIG 1



0,4
mm

FIG 2



FIG 4

2/3

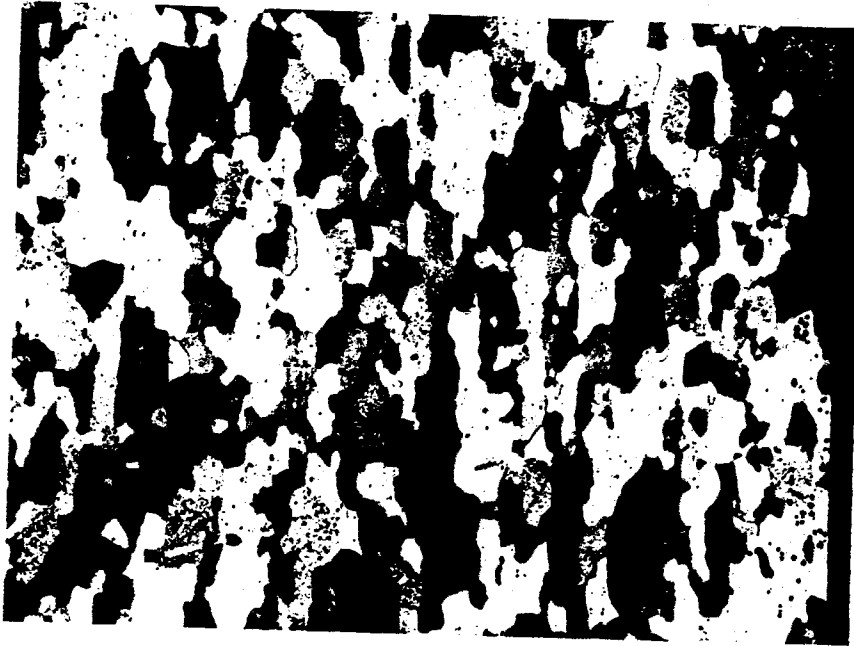


FIG 5



B

0,4
mm



A

FIG 6

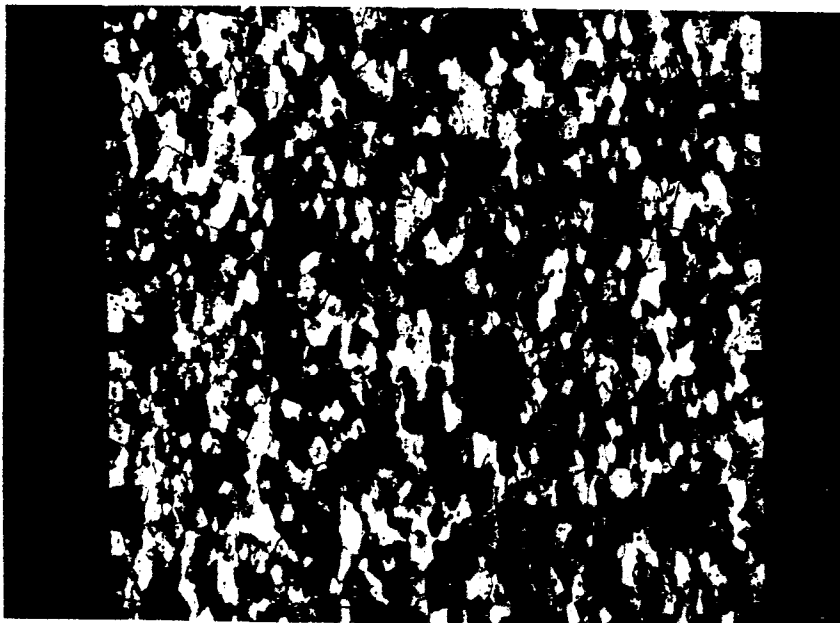


FIG 7

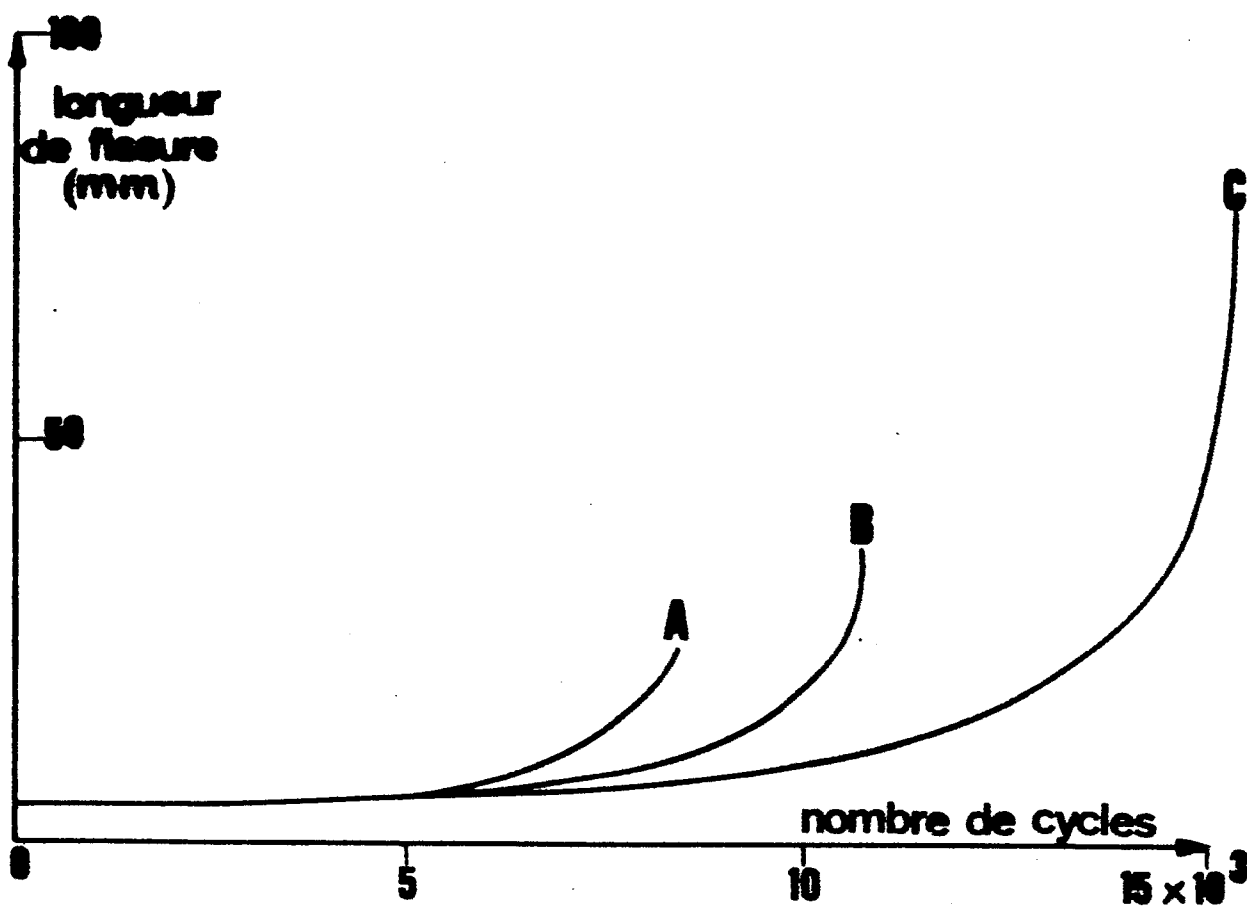


FIG. 3

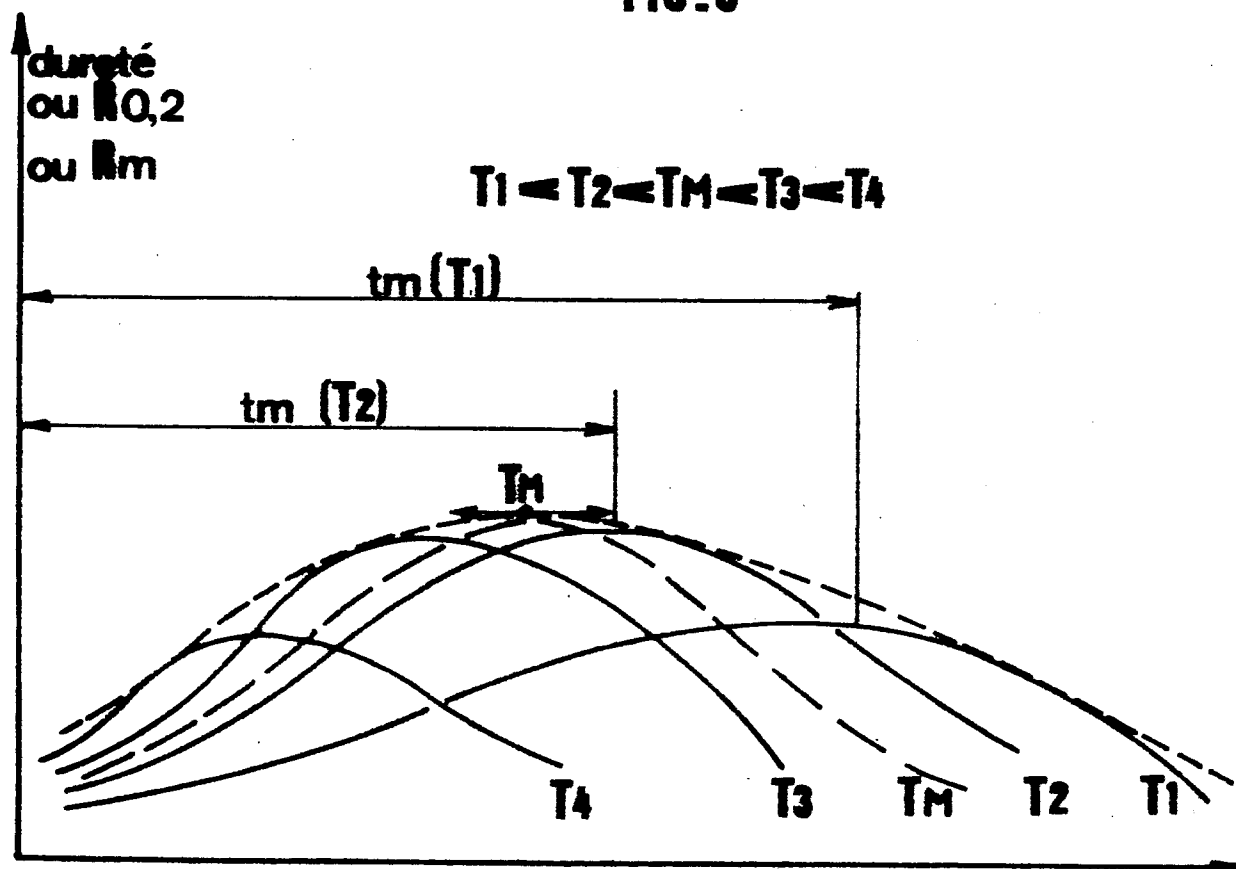


FIG. 8



EP 86 42 0160

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	FR-A-1 519 021 (FRIDLYANDER et al.) * Résumé, points a,c-f *	1	C 22 C 21/00 C 22 F 1/04
A	--- SU-A- 123 709 (ARTCHIKOVA et al.) * En entier *	1	
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 24, 15 décembre 1980, page 230, résumé no. 224319u, Columbus, Ohio, US; T.H. SANDERS Jr. et al.: "The fracture behavior of recrystallized aluminum-2,8% lithium-0,3% manganese sheet", & MATER. SCI. ENG. 1980, 43(3), 247-60 * Résumé *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 22 C 21 C 22 F
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 08-10-1986	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	