

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **88420083.3**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 22 F 1/02**

㉔ Date de dépôt: **07.03.88**

③① Priorité: **09.03.87 FR 8703581**

④③ Date de publication de la demande:
21.09.88 Bulletin 88/38

⑧④ Etats contractants désignés: **BE DE ES GB NL**

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

⑦② Inventeur: **Meyer, Philippe**
9 av. Dugueyt-Jouvin
F-38500 Voiron (FR)

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

⑤④ **Procédé de traitement thermique des alliages d'al contenant du Li, en vue de préserver leur danté superficielle.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé pour améliorer la santé superficielle des produits en alliage d'Al contenant du Li.

Ce procédé consiste à utiliser alors du chauffage, à une température supérieure à 300°C, une atmosphère contenant (en vol. %) :

CO₂ : 5 à 98 %

2 ≤ air (sec) ≤ 95

reste : eau.

Ce procédé évite l'apparition de piqûres superficielles et réduit la profondeur de la zone superficielle appauvrie en Li.

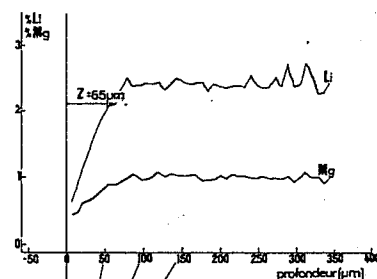


FIG. 2

Description

PROCEDE DE TRAITEMENT THERMIQUE DES ALLIAGES D'Al CONTENANT DU Li, EN VUE DE PRESERVER LEUR SANTE SUPERFICIELLE

Les alliages Al-Li-X actuellement développés présentent des compromis de propriétés attrayants qui les placent au niveau des objectifs de remplacement d'alliages conventionnels des séries 2000 et 7000 utilisés en aéronautique, avec des gains de densité de l'ordre de 8 à 12 % par rapport à ces derniers (voir notamment P.MEYER, B.DUBOST : "Production of aluminium-lithium alloys with high specific properties" : Proceedings of the third Al-Li Conference : Oxford 1985 - The Institute of Metals ou G. Le ROY : "Les alliages Aluminium-Lithium" : Matériaux & Techniques n° 5-6, 1986 - numéro spécial).

Cependant, la transformation des alliages Al-Li-X fait apparaître des difficultés inhabituelles pour les alliages d'aluminium. En particulier, en cours de traitements thermiques à haute température, dans des fours à air industriels, les alliages contenant du lithium ont tendance à subir une piqûration importante. Celle-ci est souvent associée à l'apparition d'une couche de porosités située dans la zone appauvrie en lithium et particulièrement à sa limite interne. Cette zone appauvrie, bien connue dans les alliages aluminium-lithium, n'est pas en soi un handicap à la production de demi-produits en alliage d'aluminium-lithium, tant qu'elle résulte d'une oxydation généralisée et uniforme de la surface.

Par contre, les porosités et surtout les piqûres débouchantes apparaissant au cours des traitements à haute température peuvent induire le rebut de productions industrielles.

On sait, d'après EP-A 123453 qu'une atmosphère de CO₂ humide pouvant contenir jusqu'à 1 % au plus d'oxygène et d'azote, peut garantir les alliages d'Al contenant du Li contre l'oxydation à haute température; cette limitation est justifiée par le fait que l'azote est très nocif (voir fig. 1) et, de ce fait, les essais ont été effectués dans des atmosphères synthétiques : O₂ + argon, ne contenant pas d'azote; cet enseignement est contraire à l'objet de la présente invention.

La demanderesse a tenté de résoudre ce problème par modification de composition (réduction de la teneur en lithium ou ajout de beryllium), mais ces voies ne sont pas satisfaisantes : la piqûration superficielle demeure importante.

Le traitement en bain de sel apporte une solution efficace. Par contre, ce traitement exige une infrastructure dont ne sont pas équipés tous les ateliers des producteurs et des utilisateurs.

La demanderesse a porté remède à ce phénomène en contrôlant l'atmosphère du four à air utilisé pour le traitement thermique.

Le procédé selon l'invention consiste à effectuer les traitements thermiques à haute température (notamment ceux dont la température dépasse 300°C) tels que l'homogénéisation et/ou la mise en solution, dans une atmosphère contenant (% en volume) :

CO₂ de 5 à 98 %

2 ≤ air sec ≤ 95 %

reste : H₂O

Elle est tenue de préférence dans les limites suivantes :

CO₂ de 5 à 95 %

5 ≤ air (sec) ≤ 95 %

reste : H₂O

La teneur en CO₂ peut être réduite entre 10 et 60 % (et préférentiellement entre 12 et 50 %), avec air sec compris entre 40 et 90 % (préférentiellement 50-88 %) et le reste étant de l'eau.

Au-dessous de 5 % de CO₂, il a été constaté que la protection superficielle n'est pas efficace.

Au-delà de 98 % ou de 95 % de CO₂ des problèmes de réalisation industrielle dans des fours à air classiques se posent. Il est alors nécessaire d'avoir des fours dont l'étanchéité est suffisante et/ou de procéder à des purges aussi complètes que possible de l'air qui a pu y pénétrer soit au chargement, soit au déchargement. Les limites supérieures de 50 ou 60 % en CO₂ sont justifiées par des raisons économiques; les teneurs inférieures 10 et 12 % pour des raisons d'efficacité de la protection, elle-même fonction de la composition effective de l'alliage traité.

Ce traitement s'applique à l'état solide, voire entre liquidus et solidus. Ce procédé permet d'une part de supprimer la piqûration des demi-produits et d'autre part d'éliminer la couche de porosités habituellement présente dans la zone appauvrie en lithium. De plus, il réduit la profondeur de cette zone appauvrie en lithium. La réduction de la profondeur de la zone appauvrie en Li reste inexpiquée; on sait en effet que les alliages contenant du lithium subissent en général les phases d'oxydation suivantes dans l'air :

1. Oxydation avec formation notamment de Li₂O

2. Réaction de l'oxyde avec l'humidité de l'air pour former LiOH.

3. Réaction de l'hydroxyde LiOH avec le gaz carbonique naturellement présent dans l'air pour former Li₂CO₃, produit final de la réaction (voir à ce propos Fridlyander : "Oxydation of an Al-Mg-Li system with Be additive" Almag. Splay, 1968,5).

Les atmosphères selon l'invention contenant CO₂ et H₂O devraient donc accélérer les processus de réaction, contrairement à ce qui est observé lors des essais effectués.

Le procédé selon l'invention s'applique aux atmosphères habituelles des fours à air, sans limitation particulière liée par exemple au point de rosée ou à la présence d'additifs dessiccateurs de type bifluorure

d'ammonium ou fluoborate de sodium.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples suivants illustrés par les fig. 1 et 2

La figure 1 représente dans sa partie supérieure un profil des teneurs en Li et Mg en fonction de la profondeur, perpendiculairement à la surface du produit, après traitement dans un four à air ordinaire avec addition de bifluorure d'ammonium (cas B, exemple 1). La profondeur de la zone appauvrie en Li (z) est de 150 μm (concentration en Li = 90 % de la concentration en Li à coeur de produit). Dans sa partie inférieure, la figure 1 représente une coupe macrographique de la zone superficielle du produit, dans un plan Long-Travers court, après attaque chromique et au grandissement x 200.

La figure 2 représente les mêmes éléments pour un traitement sous CO_2 selon le cas D de l'exemple 1. La profondeur z de la zone appauvrie en Li est alors de 65 μm .

Exemple 1

Un alliage de type 8090 : 2,55 % Li - 1,3 % Cu - 1,0 % Mg - 0,12 % Zr - 0,06 % Fe - 0,05 % Si est coulé en billettes \varnothing 200 mm, homogénéisé 24 h à 535°C, écrouité, réchauffé en four à induction à 430°C, filé à cette température en un larget de section 110 x 4 mm².

Ce larget subit ensuite des mises en solution en four à air. Les conditions du traitement sont les suivantes :

- enfournement four chaud
- point de rosée : 25°C \pm 3°C.
- maintien : 533°C, 1 heure.

Une partie est traitée en four à air sans contrôle particulier de l'atmosphère (cas A : hors l'invention). Une autre partie du larget est traitée en four à air avec addition de bifluorure d'ammonium (cas B : hors l'invention) à raison de 7 g/m³ (introduit dans le four en début de traitement).

Une autre partie est traitée en four à air avec 15 % de CO_2 en volume (cas C : selon l'invention).

Une dernière partie du larget est mise en solution avec addition de bifluorure d'ammonium à raison de 7 g/m³ introduit dans le four en début de traitement et avec 15 % de CO_2 en volume (cas D selon l'invention).

Les résultats concernant la structure du métal après mise en solution et refroidissement à l'air sont résumés dans le tableau ci-dessous (examen micrographique) :

TYPE DE TRAITEMENT	SURFACE	POROSITES
A : hors l'invention	Quelques piqûres localisées en extrémités de larget	Couche de porosités présente à la limite de la zone appauvrie en lithium
B: Hors l'invention (voir figure 1)	Nombreuses piqûres sur toute la surface	Importante couche de porosités dans la zone appauvrie en Li
C: selon l'invention D: selon l'invention (voir figure 2)	Aucune piqûre visible	Absence totale de porosités

On notera de plus, en comparant les figures 1 et 2 que le traitement selon l'invention réduit la zone appauvrie en lithium.

Exemple 2

Un alliage de composition en poids : 2,5 % Li - 3,0 % Cu - 0,3 % Mg - 0,12 % Zr - 0,04 % Fe - 0,03 % Si est coulé en billette \varnothing 450 mm, homogénéisé 12h à 515°C, montée à 25°C/h jusqu'à 538°C, puis maintenu 12 h à 538°C, réchauffé à 430°C, filé en barre \varnothing 180 mm; cette barre est débitée et filée à la même température en un profilé en H avec un rapport de filage de 27.

Ce profilé est alors débité en diverses longueurs subissant des mises en solution diverses en four à air dans les conditions ci-dessous :

. Cas E (hors l'invention) : Enfournement à 430°C et montée en 20 min à 538°C puis maintien 1 heure
Point de rosée : 5°C +- 3°C

5 Présence de bifluorure d'ammonium (introduit à raison de 7 g/m³ en début de traitement).

. Cas F (hors l'invention) : Enfournement à 538°C et maintien 1 heure

Point de rosée : 5°C +- 3°C

10 Présence de bifluorure d'ammonium (introduit à raison de 7 g/m³ en début de traitement).

. Cas G (hors l'invention) Enfournement à 538°C et maintien 1 heure

Point de rosée : 5°C +- 3°C.

15

. Cas H (selon l'invention) Enfournement à 538°C et maintien 1 heure

Point de rosée : 5°C +- 3°C

Présence de 65 % en volume de CO₂ gaz dans le four.

20 Dans tous les cas, les mises en solution sont suivies d'une trempe à l'eau froide. Les échantillons, prélevés en pied et en tête de chaque longueur mise en solution, sont ensuite examinés en microscopie optique.

25	TYPE DE TRAITEMENT	SURFACE	POROSITES
30	E: hors l'invention F: " " G: " "	Présence de piqûres nombreuses	Couche de porosités en général située à la limite de la zone appauvrie en Lithium
35	H: selon l'invention	Absence de piqûres	Absence de porosités

40

45

Exemple 3

Un alliage de type 2091 de composition en poids : 2,1 % Li - 2,3 % Cu - 1,2 % Mg - 0,12 % Zr - 0,10 % Fe - 0,07 % Si est coulé en plaques de section 800 x 300 mm², homogénéisé 12 heures à 532°C, scalpé laminé à chaud entre 490 et 400°C jusqu'à 12 mm.

La tôle ainsi réalisée est débitée et subit les mises en solution suivantes:

50

. Cas I (hors l'invention) Enfournement à 530°C et maintien 2 heures

Point de rosée : -20°C +- 5°C

Teneur en CO₂ : 2 % volumique.

55

. Cas J (selon l'invention) Même traitement mais teneur en CO₂ de 8 % volumique.

On observe dans le cas hors l'invention quelques piqûres localisées sur la tôle. Celles-ci n'apparaissent pas dans le traitement réalisé selon l'invention.

60

65

Revendications

	5
1. Procédé de traitement thermique des alliages d'Al contenant du Li en vue de préserver leur santé superficielle, caractérisé en ce que le chauffage au-dessus de 300°C se fait dans une atmosphère contenant (‰ en volume) :	
CO ₂ de 5 à 98 ‰	10
2 ≤ air (sec) ≤ 95 ‰	
reste : H ₂ O	
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'atmosphère contient :	
CO ₂ de 5 à 95 ‰	
air (sec) ≥ 5 ‰	15
reste : H ₂ O	
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que la teneur en CO ₂ est comprise entre 10 et 60 ‰, la teneur en air entre 40 et 90 ‰, reste : H ₂ O.	
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la teneur en CO ₂ est comprise entre 12 et 50 ‰, la teneur en air entre 50 et 88 ‰, reste H ₂ O.	20
	25
	30
	35
	40
	45
	50
	55
	60
	65

0283412

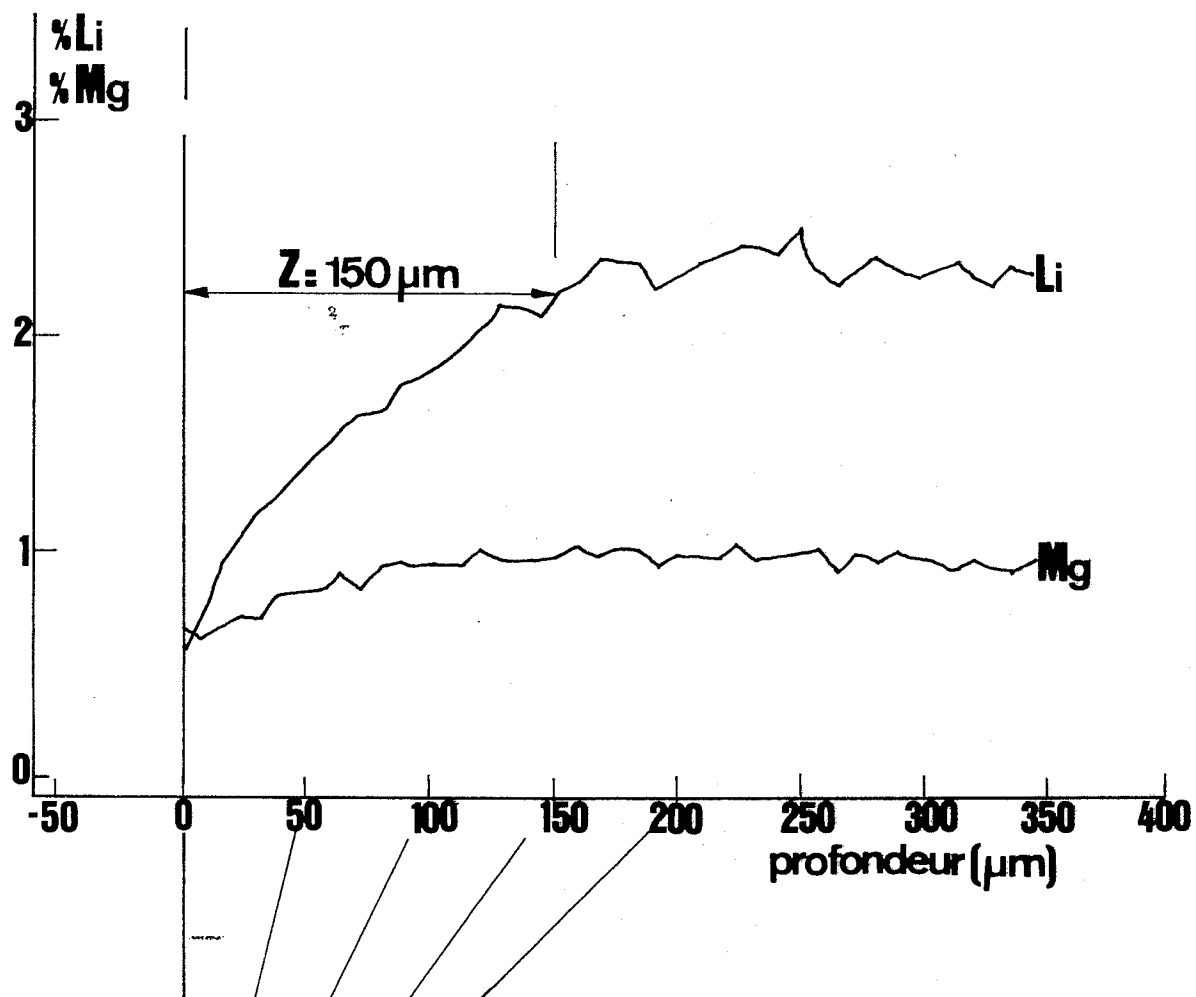


FIG.1

0283412

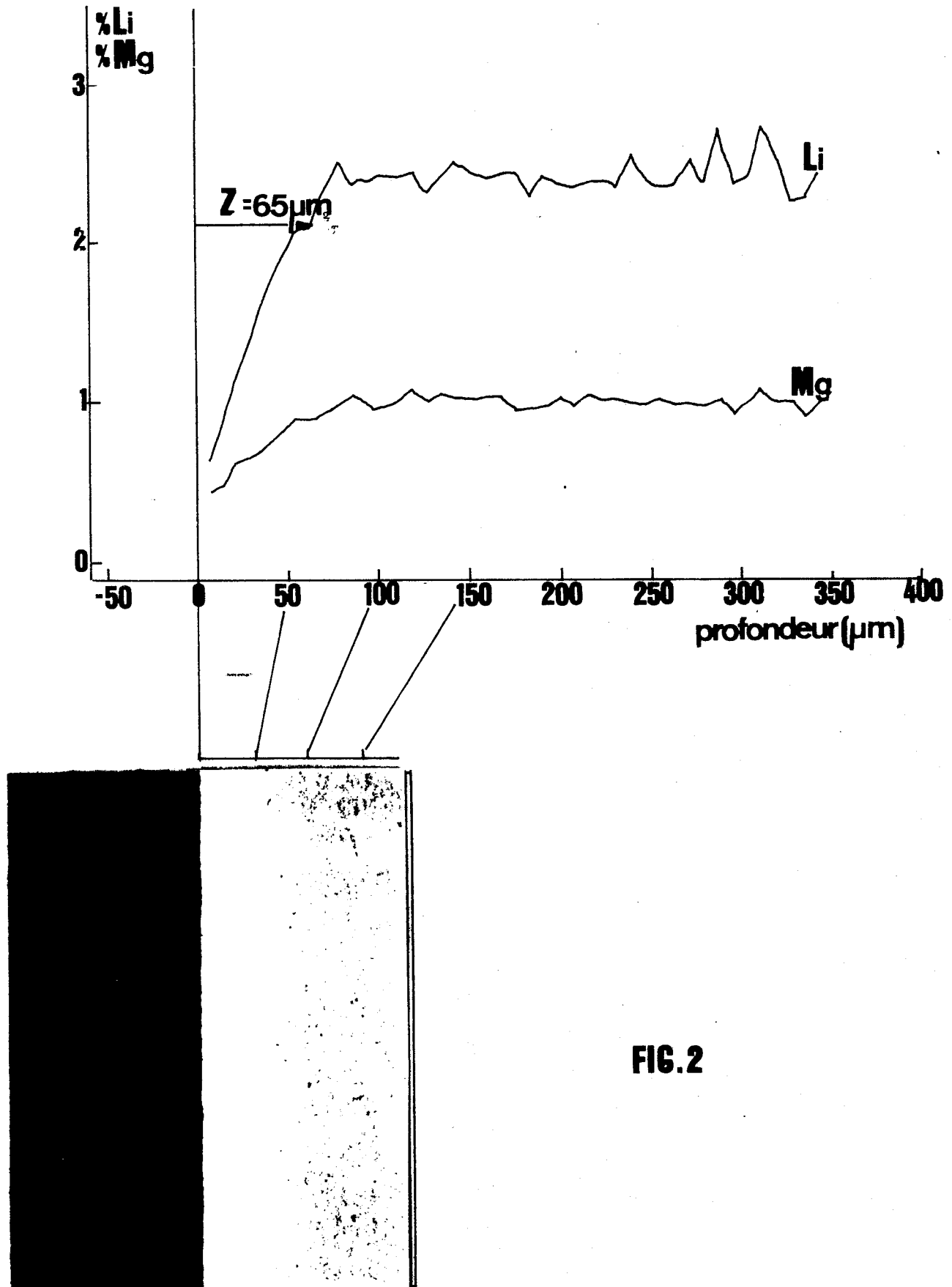


FIG.2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 42 0083

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)
D,X	EP-A-0 123 453 (ALCAN INTERNATIONAL LTD) * Page 3, lignes 24-32; revendication 1 *	1	C 22 F 1/02
D,A	ALYUMINIEVYE SPLAVY, vol. 5, 1968, pages 335-341, Moscou, SU; FRIDLYANDER: "Oxidation of an Al-Mg-Li system with Be additive" * Page 337, lignes 22-23 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 22 F C 21 D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 06-06-1988	Examineur GREGG N.R.
<div>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</div> <div><div>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</div><div>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</div></div>			