



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **91420177.7**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **C22C 23/02**

㉒ Date de dépôt : **30.05.91**

③① Priorité : **01.06.90 FR 9007299**

④③ Date de publication de la demande :  
**08.01.92 Bulletin 92/02**

⑧④ Etats contractants désignés :  
**DE GB IT**

⑦① Demandeur : **PECHINEY  
ELECTROMETALLURGIE  
Tour Manhattan La Défense 2 5/6 place de  
l'Iris  
F-92400 Courbevoie (FR)  
Demandeur : **NORSK HYDRO A.S.  
Bygdoy Allé 2  
N-0257 Oslo 2 (NO)****

⑦② Inventeur : **Nussbaum, Gilles  
49, Impasse des Tuyas, Marlioz  
F-74190 Passy (FR)  
Inventeur : **Deweirder, Damien  
67, rue Jacques Prévert  
F-95320 Saint Leu la Foret (FR)  
Inventeur : **Gjestland, Haavard T.  
Elgfaret, 32  
N-3900 Porsgrunn (NO)******

⑦④ Mandataire : **Vanlaer, Marcel et al  
PECHINEY 28, rue de Bonnel  
F-69433 Lyon Cédex 3 (FR)**

⑤④ **Alliage de magnésium à haute résistance mécanique contenant du strontium et procédé d'obtention par solidification rapide.**

⑤⑦ **Alliage à base de Mg ayant une charge à la rupture au moins égale à 290 MPa, un allongement à la rupture d'au moins 5 %, obtenu par solidification rapide et consolidation et ayant la composition suivante (% poids) :**  
Al 2 - 11 %  
Mn 0 - 1 %  
Sr 0,1 - 6 %  
le reste étant du magnésium.

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne des alliages de magnésium à haute résistance mécanique contenant du strontium et leur procédé de fabrication. Elle concerne en particulier les alliages commerciaux de magnésium répertoriés sous les dénominations AZ 31, AZ 61, AZ 80 (alliages de corroyage) et AZ 91, AZ 92 (alliages de moulage), selon la norme ASTM (ou encore respectivement G-A3Z1, G-A6Z1, G-A8Z, G-A9Z1, G-A9Z2 selon la norme française NFA 02-004) auxquels on a ajouté du strontium. Ces alliages peuvent contenir du manganèse et/ou du calcium comme éléments d'addition.

ETAT DE LA TECHNIQUE

La demanderesse a déjà proposé dans la demande EP 89-903 172 des alliages de magnésium obtenus par solidification rapide disposant de caractéristiques mécaniques améliorées; ces alliages peuvent contenir du calcium. Dans la demande FR 89-11357, elle a également proposé des alliages de magnésium de caractéristiques mécaniques améliorées contenant du Ca et des terres rares avec lesquels on note en plus une meilleure tenue à la corrosion.

Au vu de ces bons résultats elle a cependant cherché à s'affranchir de l'emploi d'éléments comme les terres rares qui sont des produits coûteux et nécessitent des précautions d'emploi. En particulier les terres rares doivent être affinées pour ne contenir que très peu de Fe, Ni ou Cu, ce qui accroît significativement leur prix. Elles sont par ailleurs délicates à introduire dans le bain de magnésium liquide du fait de leur grande réactivité avec l'oxygène. Du fait de leur forte densité il est de plus difficile d'obtenir une bonne homogénéité du bain lors de leur introduction.

La demanderesse a donc cherché à éviter l'emploi de ces éléments tout en cherchant à obtenir des caractéristiques mécaniques au moins équivalentes, voire améliorées (la résistance à la rupture et surtout la ductilité) et une tenue à la corrosion également améliorée.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'invention est un alliage à base de magnésium ayant une charge à la rupture au moins égale à 290 MPa, un allongement à la rupture d'au moins 5%, caractérisé en ce qu'il a la composition suivante (en poids) :

Aluminium	2-11 %		
Manganèse	0-1 %	et de préférence	0,1-0,7 %
Strontium	0,1-6 %	et de préférence	1-5 %

avec les teneurs en impuretés principales (en poids) :

Silicium	< 0,6 %
Cuivre	< 0,2 %
Fer	< 0,1 %

le reste étant du magnésium

Cet alliage peut également contenir, comme addition, au moins l'un des éléments Zn et/ou Ca dans les proportions suivantes :

Zr	0 - 12 %	de préférence	0 - 3 %
Ca	0 - 7 %		

La microstructure habituelle des alliages obtenus peut être caractérisée de la façon suivante : la matrice est constituée de grains fins de magnésium de dimension moyenne inférieure à 3 µm ou plus avantageusement ne dépassant pas approximativement 1 µm ; elle est renforcée par des précipités de composés intermétalliques dispersés de façon homogène, de préférence aux joints de grains, de taille et nature variables selon la composition chimique de l'alliage.

Ainsi on trouve généralement Al<sub>4</sub>Sr, Mg<sub>2</sub>Sr, Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub> et/ou Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> selon les teneurs respectives en Al et Sr ; ces dispersoïdes se trouvent de préférence dans les grains pour des tailles inférieures à 0,1 µm et aux joints de grains pour des tailles plus élevées comprise entre 0,1 et 1 µm ; ceci est le cas pour les composés Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Sr peut également se trouver en solution solide dans Mg et Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Quand Ca est présent en quan-

tité suffisante dans l'alliage, on le trouve en solution solide dans  $Mg_{17}Al_{12}$  et sous forme de fins globules métastables riches en Al et Ca de taille inférieure à  $0,1 \mu m$ , dispersés dans la matrice de Mg et pouvant se transformer en  $Al_2Ca$  par traitement thermique.

Cette structure demeure inchangée après maintien de 24 h à  $250^\circ C$ .

5 L'alliage selon l'invention est habituellement obtenu par les procédés de solidification rapide et les différents modes de mise en oeuvre, décrits dans la demande EP 89-903172, qui font partie intégrante de la description. En résumé, l'alliage à l'état liquide est soumis à une solidification rapide, à une vitesse au moins égale à  $10^4 K sec^{-1}$ , généralement inférieure à  $10^7 K sec^{-1}$ , de façon à obtenir un produit solidifié, dont au moins une des dimensions est inférieure à  $150 \mu m$ , ledit produit étant ensuite consolidé directement par précompactage et compactage ou par compactage direct, le compactage ayant lieu à une température comprise entre  $200$  et  $350^\circ C$ . Il est préférable que le produit solidifié ne subisse aucune autre opération de conditionnement telle que le broyage avant d'être consolidé par précompactage et/ou compactage direct, cette opération pouvant être de nature à altérer les caractéristiques mécaniques de l'alliage consolidé obtenu.

Le refroidissement rapide pour solidification peut être obtenu :

- 15 – soit par coulée sous forme de ruban sur un appareil dit "d'hypertrempe sur rouleau" (procédés connus sous le nom de "free jet melt spinning" ou "planar flow casting"), constitué habituellement d'un tambour refroidi énergiquement sur lequel on coule le métal sous forme d'un ruban d'épaisseur inférieure à  $150 \mu m$ , de préférence de l'ordre de  $30$  à  $50 \mu m$ ;
- soit par fusion d'une électrode ou par jet de métal liquide; le métal liquide est alors mécaniquement divisé
- 20 ou atomisé et projeté sur une surface énergiquement refroidie et maintenue dégagée,
- soit par atomisation de l'alliage liquide dans un jet de gaz inerte.

Les deux premiers modes d'application permettent d'obtenir un solide sous forme de rubans, écailles ou plaquettes, tandis que le dernier donne de la poudre. Ces procédés sont décrits en détail dans la demande EP 89-903 172. Le produit solidifié rapidement peut être dégazé sous vide à une température inférieure ou égale à  $350^\circ C$  avant consolidation.

La consolidation, également décrite dans ladite demande, est effectuée, selon l'invention, directement sur les produits solidifiés rapidement, en particulier directement sur les écailles ou plaquettes. Pour préserver la structure fine et originale obtenue par solidification rapide, il est important d'éviter les longues expositions à des températures élevées. On a donc choisi d'opérer un filage à tiède qui permet de minimiser la durée de passage à température élevée.

La température de filage est comprise entre  $200$  et  $350^\circ C$ ; le rapport de filage est généralement compris entre  $10$  et  $40$ , de préférence entre  $10$  et  $20$ , et simultanément la vitesse d'avance du pilon est de préférence située entre  $0,5$  et  $3 mm/sec$ , mais elle peut être supérieure (par exemple  $5 mm/sec$ ).

Comme cela est décrit dans ladite demande, le produit solide avant consolidation peut être :

- 35 soit introduit directement dans le conteneur d'une presse puis filé,
- soit précompacté à froid ou à tiède (température inférieure par exemple à  $350^\circ C$ ), à l'aide d'une presse, sous forme par exemple de billette dont la densité est voisine de  $99\%$  de la densité théorique de l'alliage, cette billette étant par la suite filée,
- soit introduit en les précompactant à froid jusqu'à  $70\%$  de la densité théorique dans une gaine en magnésium
- 40 ou alliage de magnésium ou en aluminium ou alliage d'aluminium, elle-même introduite dans le conteneur de la presse à filer; on peut ensuite, après filage, éliminer la gaine par usinage.

La gaine peut être à paroi fine (inférieure à  $1 mm$ ) ou épaisse (jusqu'à  $4 mm$ ). Dans tous les cas, il est préférable que l'alliage constituant la gaine ait une limite d'écoulement ne dépassant pas l'ordre de grandeur de celle du produit à filer, à la température de filage.

45 En variante, on peut mettre en oeuvre d'autres procédés de compactage ne produisant pas une élévation de température du produit au-delà de  $350^\circ C$  : parmi ces procédés optionnels, on peut citer le filage hydrostatique, le forgeage, le laminage et le formage superplastique, la compression isostatique à chaud (HIP).

Ainsi le procédé selon l'invention permet d'obtenir de façon inattendue un alliage de magnésium consolidé qui a, comme déjà décrit, une structure de grains fins (inférieurs à  $3 \mu m$ ) stabilisée par des composés intermétalliques, et/ou par des dispersoïdes métastables et des caractéristiques mécaniques élevées. La structure et les propriétés mécaniques dudit alliage restent inchangées après maintien prolongé de  $24 h$  et plus à une température atteignant  $250^\circ C$ , voire  $300^\circ C$  dans certains cas, par exemple quand l'alliage contient du calcium.

Cette structure fine a été observée en utilisant la microscopie optique, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission. La matrice est constituée essentiellement de magnésium contenant 55 approximativement  $1\%$  (atomique) d'Al en solution solide; la taille de grains est très fine, et comprise habituellement entre  $0,3$  et  $1 \mu m$ ; elle dépend des conditions de consolidation.

Les phases intermétalliques observées dépendent de la composition de l'alliage et peuvent être  $Mg_{17}Al_{12}$  contenant éventuellement Sr et/ou Zn,  $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ ,  $Mg_{17}Sr_2$ ,  $Mg_2Sr$ ,  $Al_4Sr$ , et lorsque l'alliage contient Ca

Al<sub>2</sub>Ca. Le refroidissement rapide permet la formation de phases métastables.

La dimension des composés intermétalliques est inférieure à 1 µm et la distribution de leur taille est généralement bimodale :

- 5 – un premier mode est généralement compris entre 0,1 et 1 µm et les particules correspondantes se trouvent aux joints de grains ; c'est souvent le cas de Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>.
- un deuxième mode est inférieur à 0,1 µm et est constitué de globules dispersés de façon homogène dans tout l'alliage (dans les grains et aussi aux joints de grains) ; c'est le cas par exemple pour Al<sub>4</sub>Sr, Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>Ca...

10 Toutes ces phases contribuent au durcissement des alliages. Celles dont le point de fusion est le plus élevé (par exemple Al<sub>4</sub>Sr) garantissent la stabilité thermique de caractéristiques de l'alliage obtenu.

Les charges à la rupture obtenues avec les alliages selon l'invention sont élevées; elles dépassent en général 400 MPa et sont au moins du même niveau que celles obtenu par exemple avec les alliages décrits dans les demandes précitées; de plus on note une amélioration de la ductilité et de la dureté.

15 Avec certains alliages de magnésium, en particulier ceux contenant du calcium ou encore les alliages commerciaux du type AZ91, le strontium permet d'améliorer significativement la résistance à la rupture, parfois au détriment de la ductilité.

La résistance à la corrosion est également très bonne, car, en plus d'une faible perte de poids en milieu aqueux salin, on note l'absence de piqûres; les alliages selon l'invention conservent un aspect très brillant; on n'observe seulement que quelques corrosions localisées peu profondes ayant l'aspect de ramures.

20

## EXEMPLES

Plusieurs alliages ont été produits par solidification rapide dans des conditions identiques à celles utilisées dans les exemples de la demande EP 89-903 172 précitée : coulée sur roue, vitesse périphérique de la roue 25 10 à 40 m/s, vitesse de refroidissement comprise entre 10<sup>5</sup> et 10<sup>6</sup>K s<sup>-1</sup>. Les rubans obtenus ont été ensuite directement introduits dans le conteneur d'une presse à filer pour obtenir un alliage consolidé sur lequel ont été faits les essais de caractérisation : examen microscopique, mesure des caractéristiques mécaniques, tenue à la corrosion.

### 30 a) Propriétés mécaniques

dans le tableau 1, on donne les conditions opératoires du filage, et les caractéristiques des alliages obtenus :

Hv = dureté Vickers exprimée en Kg/mm<sup>2</sup>

TYS = limite élastique mesurée à 0,2 % d'allongement résiduel, exprimée en MPa

35 UTS = charge de rupture exprimé en MPa

e = allongement de la rupture exprimé en %

40

45

50

55

TABLEAU 1

N° d'essai	SELON L'INVENTION					SELON L'ART ANTERIEUR				
	30	31	32	33	34	35	23	12	9	20
Composition alliage % poids (1)					AZ 91 + Sr	AZ 91 + Sr	AZ 91	AZ 91 + Ca		
Al	9	7	5	9	9	9	9	9	5	5
Zn	0	0	0	0	0,6	0,6	0,6	0,6	0	0
Mn	0	0	0	0	0,2	0,2	0,2	0,2	0	0
Ca	0	0	0	6,5	0	0	0	2	3,7	6,5
Sr	1	3	5	3	1	2	0	0	0	(Nd = 2)
T° filage ° C	300	300	300	300	300	300	300	300	250	300
Rapport filage	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Vitesse pilon mm/sec	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Hv Kg/mm2	109	106	105	137	113	117	105	125	124	132
TYS (0,2) MPa	325	367	448	613	378	408	330	405	538	564
UTS MPa	423	420	473	628	451	467	380	466	567	592
e %	19	20	13	0,4	18	17	20	9,5	5,2	2

(1) Le solde étant du Mg

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Dans ce tableau on voit que les alliages des essais 30, 31 et 32, avec comme éléments d'addition Al et Sr, offrent de très bonnes résistances à la rupture conjuguées à une ductilité très élevée.

5 Dans l'essai 33, on a introduit Ca comme élément d'addition supplémentaire ; cet essai permet également de comparer le remplacement, par Sr, d'une terre rare (Nd) dans l'alliage de l'art antérieur de l'essai 20. On observe un net gain de caractéristiques mécaniques, la résistance à la rupture atteignant la valeur record de 628 MPa, en conservant un niveau comparable de ductilité.

10 De même si on ajoute Sr à un alliage AZ 91 (essais 34-35) et qu'on le compare à un alliage AZ 91 tel quel (essai 23), on voit qu'on améliore sa résistance à la rupture pour une même ductilité. Si on le compare à un alliage AZ 91 contenant Ca (essai 12), on voit que la ductilité est améliorée dans des proportions considérables : à teneurs égales, l'alliage au Sr est près de 80 % plus ductile que l'alliage au Ca.

b) Résistance à la corrosion

15 La résistance à la corrosion de différents alliages a été évaluée par immersion dans une solution aqueuse à 0,05 % NaCl tamponnée à la magnésie à pH = 10,2. Dans le tableau 2 sont reportées les pertes de poids enregistrées, rapportées à la perte de poids de l'alliage conventionnel le plus résistant à la corrosion qui est un alliage AZ 91 de l'art antérieur (essai 23) élaboré dans les mêmes conditions.

20 TABLEAU 2

N° d'essai	Alliage	$\frac{\text{Perte de poids alliage}}{\text{Perte de poids AZ 91}}$
23 (Art antérieur)	AZ 91	1
9 (Art antérieur)	Mg-5Al-3,7Ca	5
30	Mg-9Al-1Sr	0,6
36	Mg-10Al-5Sr	0,8

40 On constate que les alliages contenant du Sr selon l'invention (essai 30-36) présentent une très bonne résistance à la corrosion dans ce milieu, meilleure que celle des alliages de l'art antérieur (essais 23-9).

45 **Revendications**

1. Alliage à base de Mg, ayant une charge à la rupture au moins égale à 290 MPa, un allongement à la rupture d'au moins 5 % caractérisé en ce qu'il a la composition suivante (en poids) :
- Aluminium 2 - 11 %
  - 50 Manganèse 0 - 1 %
  - Strontium 0,1 - 6 %
- avec les teneurs suivantes en impuretés principales (en poids) :
- Silicium < 0,6 %
  - Cuivre < 0,2 %
  - 55 Fer < 0,1 %
  - Nickel < 0,01 %
- le reste étant du magnésium

2. Alliage selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il a la composition suivante (en poids) :
- |           |             |
|-----------|-------------|
| Aluminium | 2 - 11 %    |
| Manganèse | 0,1 - 0,7 % |
| Strontium | 1 - 5 %     |
- 5
3. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il contient comme addition au moins l'un des éléments Zn et/ou Ca dans les proportions suivantes :
- |    |          |
|----|----------|
| Zn | 0 - 12 % |
| Ca | 0 - 7%   |
- 10
4. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la matrice est constituée de grains fins de magnésium de dimension moyenne inférieure à 3  $\mu\text{m}$ , de préférence ne dépassant pas approximativement 1  $\mu\text{m}$ , contenant des précipités de composés intermétalliques dispersés de façon homogène et de dimension inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , cette structure demeurant inchangée après maintien de 24 h à 250° C.
- 15
5. Procédé d'obtention d'un alliage selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit alliage, à l'état liquide, est soumis à un refroidissement rapide à une vitesse au moins égale à  $10^4 \text{K sec}^{-1}$  de façon à obtenir un produit solidifié dont au moins une des dimensions est inférieure à 150  $\mu\text{m}$  puis directement compacté à une température comprise entre 200 et 350° C.
- 20
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le refroidissement rapide est obtenu par coulée, sur une surface mobile fortement refroidie, sous forme d'un ruban continu d'une épaisseur inférieure à 150  $\mu\text{m}$ .
- 25
7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le refroidissement rapide est obtenu par pulvérisation de l'alliage liquide sur une surface fortement refroidie maintenue dégagée.
- 30
8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le refroidissement rapide est obtenu par atomisation de l'alliage liquide au moyen d'un jet de gaz inerte.
- 35
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que le produit solidifié rapidement est compacté par un moyen choisi parmi le filage à la presse, le filage hydrostatique, le laminage, le forgeage et la déformation superplastique.
- 40
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le produit solidifié rapidement est compacté par filage à la presse à une température comprise entre 200 et 350° C, avec un rapport de filage compris entre 10 et 40 et de préférence compris entre 10 et 20, et avec une vitesse d'avance du pilon de la presse comprise entre 0,5 et 3 mm par seconde.
- 45
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le produit refroidi rapidement est introduit directement dans le conteneur de la presse à filer.
- 50
12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le produit refroidi rapidement est préalablement introduit dans une gaine métallique constituée d'aluminium, de magnésium ou d'un alliage à base de l'un ou l'autre de ces deux métaux.
- 55
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que le produit solidifié rapidement est d'abord pré-compacté sous forme d'une billette à une température au plus égale à 350° C.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que le produit refroidi rapidement est dégazé sous vide à une température inférieure ou égale à 350° C avant consolidation.



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 42 0177

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.5)
A	WO-A-8 908 154 (PECHINEY ELECTROMETALLURGIE) * Revendications 1-12 * & EP-A-357 743 (Cat. A,D) ---	1-14	C 22 C 23/02
A	US-A-2 233 266 (McDONALD) * Revendications 1-3 * ---	1-3	
A	DE-B-2 526 024 (MAHLE GmbH) * Revendications 1,2 * -----	1-3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 22 C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-08-1991	Examineur LIPPENS M.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)