



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **91420340.1**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C22C 23/02**

㉔ Date de dépôt : **26.09.91**

③① Priorité : **28.09.90 FR 9012455**

④③ Date de publication de la demande :
01.04.92 Bulletin 92/14

⑧④ Etats contractants désignés :
DE ES FR GB IT SE

⑦① Demandeur : **PECHINEY
ELECTROMETALLURGIE
Tour Manhattan La Défense 2 5/6 place de
l'Iris
F-92400 Courbevoie (FR)**

⑦② Inventeur : **Charbonnier, Jean
30 rue du Grand François
F-38140 Rive-Sur-Fure (FR)
Inventeur : Nussbaum, Gilles
49 Impasse des Tuyas, Marlioz
F-74190 Passy (FR)
Inventeur : Regazzoni, Gilles
1, rue Saint François
F-38000 Grenoble (FR)**

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

⑤④ **Procédé permettant d'améliorer le comportement à la microrétassure des alliages de magnésium.**

⑤⑦ L'invention est relative à un procédé permettant d'améliorer le comportement à la microretassure des alliages de magnésium.

Ce procédé consiste à ajouter du strontium aux dits alliages avant moulage.

Il s'applique plus particulièrement aux alliages de magnésium contenant comme éléments principaux d'addition et en poids 4 à 10% d'aluminium et soit jusqu'à 3% de zinc et/ou jusqu'à 1% de manganèse, soit jusqu'à 1% de silicium et/ou jusqu'à 1% de manganèse et qui sont utilisés notamment pour la fabrication de carters de boîtes de vitesse et d'éléments de structure d'ordinateurs portables.

La présente invention est relative à un procédé permettant d'améliorer le comportement à la microretassure des alliages de magnésium.

On entend ici par alliages de magnésium, tous ceux qui contiennent entre 4 et 10 % en poids d'aluminium et,

- soit jusqu'à 3 % de zinc et/ou jusqu'à 1 % de manganèse,
- soit jusqu'à 1 % de silicium et/ou jusqu'à 1 % de manganèse, solde magnésium.

Plus particulièrement, on peut citer les alliages qui selon les normes de l'ASTM répondent aux désignations suivantes:

- AZ63 (alliage contenant en poids 6,0 % d'aluminium, 3,0 % de zinc, au moins 0,15 % de manganèse)
- AZ80 (alliage contenant en poids 8,5 % d'aluminium, 0,5 % de zinc, au moins 0,12 % de manganèse)
- AZ91 (alliage contenant en poids 8,7 % d'aluminium, 0,7 % de zinc, au moins 0,13 % de manganèse)
- AZ92 (alliage contenant en poids 9,0 % d'aluminium, 2,0 % de zinc, au moins 0,1 % de manganèse)
- AM60 (alliage contenant en poids 6,0 % d'aluminium, 0,13 % de manganèse)
- AM100 (alliage contenant en poids 10,0 % d'aluminium, 0,1 % de manganèse)
- AS41 (alliage contenant en poids 4,2 % d'aluminium, 0,35 % de manganèse)

Les dits alliages présentent de bonnes caractéristiques mécaniques et une excellente résistance à la corrosion. Cependant, quand ils sont mis en forme à partir de métal liquide par moulage par gravité, soit en moule sable soit en moule étanche ou par moulage sous pression, ils présentent généralement dans leur masse des microretassures. Ces retassures sont dues au fait que pendant la solidification, il se produit une contraction du métal qui peut atteindre plusieurs % en volume ; si aucun apport de métal liquide n'est réalisé dans la zone de contraction, il se produit alors un vide qui se traduit par la formation d'une cavité ou retassure.

Lorsque l'intervalle de solidification du métal est très grand, comme c'est le cas des alliages mentionnés ci-dessus, il se forme dans la pièce moulée une zone pâteuse relativement étendue dans laquelle la contraction se produit progressivement. Le métal liquide est ainsi amené à cheminer entre les dendrites solides sur une grande distance et ne peut combler les vides : il en résulte la formation de microcavités réparties entre les grains dans toute la zone pâteuse ; c'est ce qu'on appelle des microretassures.

Or, les microretassures tendent à dégrader les caractéristiques mécaniques des pièces qui en contiennent. De plus, dans le cas de pièces à parois minces, elles forment des porosités ouvertes qui les rendent inutilisables dans les applications où elles sont soumises à une pression.

Le problème se pose donc, lorsqu'on veut obtenir à partir de ces alliages des pièces moulées ayant de bonnes caractéristiques mécaniques ou tout au moins étanches, d'empêcher la formation de ces microretassures sans pour autant nuire à d'autres propriétés telles que la résistance à la corrosion, par exemple.

Certes, ce problème n'est pas nouveau et l'homme de l'art de la fonderie des alliages de magnésium a été amené à rechercher des solutions visant à le résoudre.

C'est ainsi, par exemple, qu'il a trouvé que l'ajout de calcium permettait de réduire la présence de micro-porosités dans les alliages de magnésium énumérés plus haut. On peut citer, dans ce domaine, le brevet britannique N° 847.992 dans lequel il est dit page 2, lignes 95-99 que les alliages de magnésium ayant une forte teneur en aluminium et en zinc ont une tendance à former des microretassures et que la présence de calcium diminue fortement cette tendance. Toutefois, on peut noter que les quantités mises en oeuvre sont, suivant la revendication 1, comprises entre 0,5 % et 3 %, ce qui est relativement élevé et conduit à certaines difficultés de fabrication telles que, en particulier le collage du métal et/ou des pièces à l'outillage.

C'est pourquoi la demanderesse a cherché à trouver une autre solution présentant moins d'inconvénients. Cela l'a amenée à mettre au point un procédé permettant d'améliorer le comportement à la microretassure lors de leur mise en forme par moulage des alliages de magnésium contenant comme éléments principaux d'addition 4 à 10 % en poids d'aluminium et soit jusqu'à 3 % de zinc et/ou jusqu'à 1 % de manganèse, soit jusqu'à 1 % de silicium et/ou jusqu'à 1 % de manganèse caractérisé en ce que l'on ajoute du strontium aux dits alliages avant moulage.

Ainsi, l'invention consiste à ajouter à l'alliage de magnésium un élément de la famille des alcalino-terreux : le strontium.

Certes, la présence de strontium dans les alliages de magnésium a déjà été signalée par ailleurs ; on peut citer, à ce sujet, les brevets britanniques 687.934, 687.935 et 1.354.363. Mais, ces documents concernent des alliages contenant du lithium et du zirconium et/ou du cadmium et de l'argent. Quant au strontium, il figure parmi d'autres éléments d'alliage tels que le zinc, le cadmium, le thorium, le mercure, l'argent, le baryum, le calcium, le plomb et aucune fonction particulière ne lui est attribuée. En fait, la demanderesse a constaté que l'ajout de strontium dans les alliages de magnésium mentionnés plus haut avait pour effet :

- de concentrer la microretassure dans une zone relativement restreinte de la pièce et en tout cas proche de l'attaque du moule c'est à dire de la partie située au voisinage de l'alimentation, ce qui permet en mascelottant cette zone d'obtenir une pièce saine;

- de réduire de manière très sensible l'écart entre la densité minimale et la densité de l'alliage aux plus fortes teneurs en strontium;
- d'améliorer ainsi les caractéristiques mécaniques des pièces obtenues sans nuire à leur tenue à la corrosion.

5 De préférence, la quantité de strontium ajoutée est comprise entre 0,01 et 2% en poids de l'alliage car en dessous de 0.01%, l'effet est négligeable et au dessus de 2%, l'ajout s'avère nocif car il y a formation d'une grande quantité de composés intermétalliques qui fragilisent le métal.

Cet ajout est fait, de préférence, sous forme élémentaire suivant les techniques connues de l'homme de l'art.

10 Les exemples suivants permettront de mieux comprendre l'invention.

Exemple 1.-

15 Il a pour but de montrer l'influence respective des ajouts de strontium et de calcium sur la densité des pièces. Des éprouvettes parallélépipédiques (15x30x250 mm³) sont coulées dans des conditions voisines dans des moules en sable à la température de 700°C.

Après démoulage, les éprouvettes sont radiographiées, la densité est mesurée et on étudie l'évolution de la densité de l'alliage en fonction de la distance par rapport à l'attaque de coulée.

20 Des alliages AZ 91 contenant 0; 0,018; 1 et 2% de strontium d'une part et 0,018; 1 et 2 % de calcium d'autre part ont été soumis à cette méthode.

Les résultats figurent sur les schémas 1, 2 et 3 qui permettent de comparer pour chacune des teneurs l'influence à la fois du calcium et du strontium.

On constate que sur les éprouvettes contenant du strontium:

- la densité à une distance de 150 mm de l'attaque est pratiquement égale à la densité théorique de l'alliage;
- le nombre de microporosités est d'autant plus réduit que la teneur en strontium est élevée;
- les défauts sont concentrés dans une zone peu étendue alors que le reste de l'échantillon est plus sain que l'AZ91. Dans le cas d'une installation industrielle, on alimentera la zone de défauts avec une masselotte.

30 En ce qui concerne le calcium, il exerce également un effet mais avec une ampleur nettement moins grande que le strontium.

Exemple 2.-

35 Cet exemple a pour but de montrer l'influence du strontium sur les caractéristiques mécaniques de l'alliage AZ91. Des éprouvettes sans microretassures, à l'état T4 et T6 et contenant 0 et 0,3% de strontium ont été soumises à des essais de traction à température ambiante et on a mesuré les valeurs de la limite élastique R_{0,2}, de la résistance à la rupture R_m et de l'allongement A. Les résultats figurent dans le tableau suivant.

40 Rappelons que les états T4 et T6 correspondent à des traitements thermiques de mise en solution suivis dans le premier cas d'un traitement de vieillissement naturel et dans le deuxième d'un traitement de vieillissement artificiel.

45	ALLIAGE	Rp 0,2 (Mpa)	Rm (Mpa)	A %
	AZ91 -T4	79,3 ± 3,8	205,7 ± 16,0	6,74 ± 2,26
50	AZ91 + 0,3% Sr T4	87,3 ± 8,0	202,3 ± 38,0	5,09 ± 2,74
	AZ91 T6	127,3 ± 3,8	208,3 ± 8,7	1,63 ± 0,30
55	AZ91 + 0,3% Sr T6	124,0 ± 6,6	197,0 ± 47,2	1,49 ± 1,48

On constate que l'ajout de strontium n'altère pas les propriétés mécaniques de traction et même améliore la limite plastique de l'alliage à l'état T4.

De plus, la présence de strontium garantissant l'absence de microretassures, on est certain que les valeurs obtenues sont représentatives des propriétés de toute la pièce, ce qui est plus difficile à obtenir en l'absence de strontium.

Exemple 3.-

Cet exemple a pour but de montrer l'influence du strontium sur la résistance à la corrosion.

Pour cela, on a soumis des échantillons d'AZ91 contenant 0, 0,018 et 0,3% de strontium prélevés au centre des éprouvettes moulées et traités T4 ou T6 à l'action d'une solution aqueuse contenant 56 en poids de chlorure de sodium pendant 3 jours puis, on a mesuré la perte de masse du dit échantillon.

Les résultats figurent dans le tableau suivant:

ALLIAGE	PERTE (mg/cm ² /jour)
AZ91 T4	9,98 ± 0,25
AZ91 180 ppm Sr T4	6,03 ± 1,16
AZ91 0,3 %Sr T4	4,60 ± 0,95
AZ91 T6	2,68 ± 0,57
AZ91 180 ppm Sr T6	2,53 ± 0,45
AZ91 0,3% Sr T6	1,22 ± 0,10

Ces résultats montrent que l'ajout de strontium conduit à une réduction importante de la perte de masse de l'échantillon, notamment pour des teneurs de 0,3%.

Ainsi, l'absence de microretassures diminue de façon sensible la surface spécifique des échantillons et, par conséquent, améliore la résistance à la corrosion.

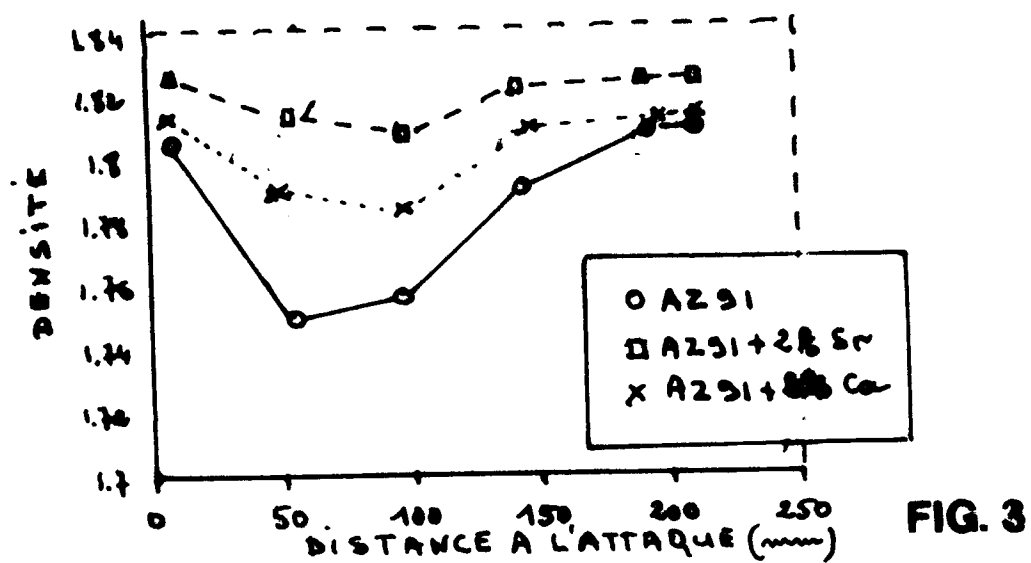
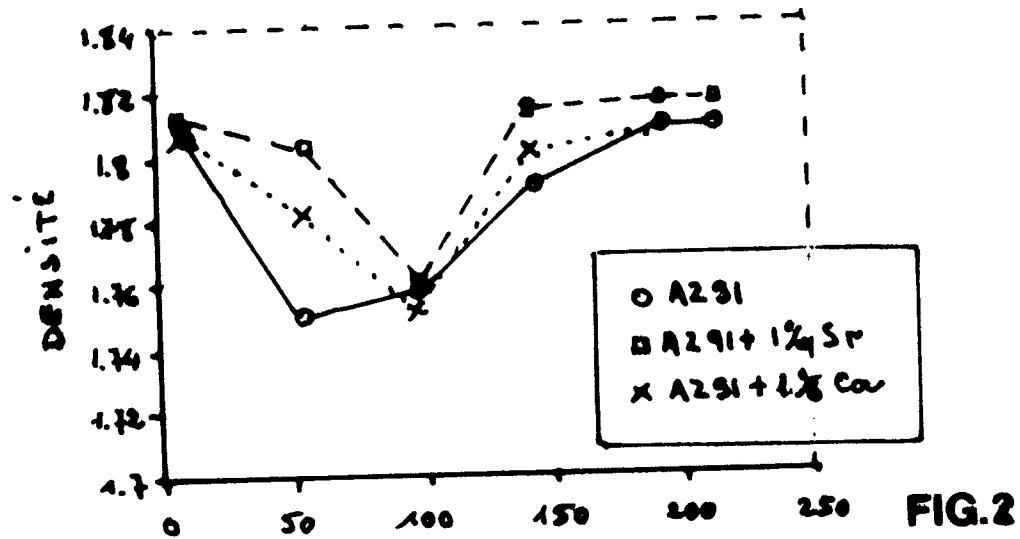
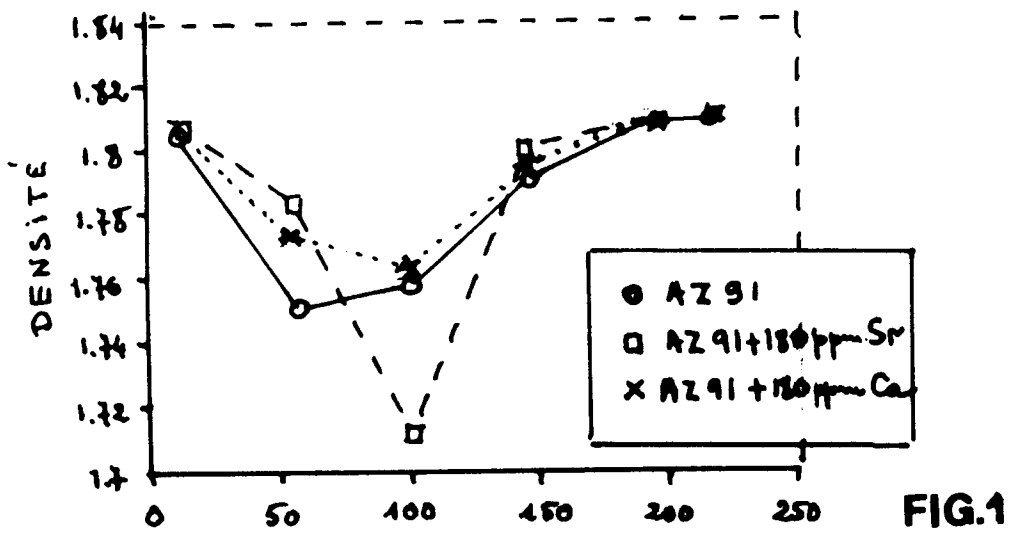
Cette invention trouve son application, notamment dans la fabrication de carters de boîtes de vitesse et d'éléments de structure d'ordinateurs portables.

Revendications

1.-Procédé permettant d'améliorer le comportement à la microretassure lors de leur mise en forme par moulage des alliages de magnésium contenant comme éléments principaux d'addition et en poids 4 à 10 % d'aluminium et soit jusqu'à 3 % de zinc et/ou jusqu'à 1 % de manganèse, soit jusqu'à 1 % de silicium et/ou jusqu'à 1 % de manganèse caractérisé en ce que l'on ajoute du strontium aux dits alliages avant moulage.

2.-Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la quantité de strontium ajoutée est comprise entre 0,01% et 2% en poids.

3.-Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le strontium est ajouté sous forme élémentaire





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 42 0340

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	FR-A-1 214 787 (OTTO FUCHS) * Résumé, points a,f-k; page 1, alinéas 2-5 * & GB-A-847 992 (Cat. A,D) & DE-B-1 184 508 et DE-B-1 188 294 (Cat. A) ---	1	C 22 C 23/02
A	US-A-2 221 254 (HANAWALT et al.) * En entier * ---	1-3	
A	US-A-2 464 918 (BALL et al.) * En entier * -----	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 09-12-1991	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			

EPO FORM 1503 01.82 (P0402)