



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

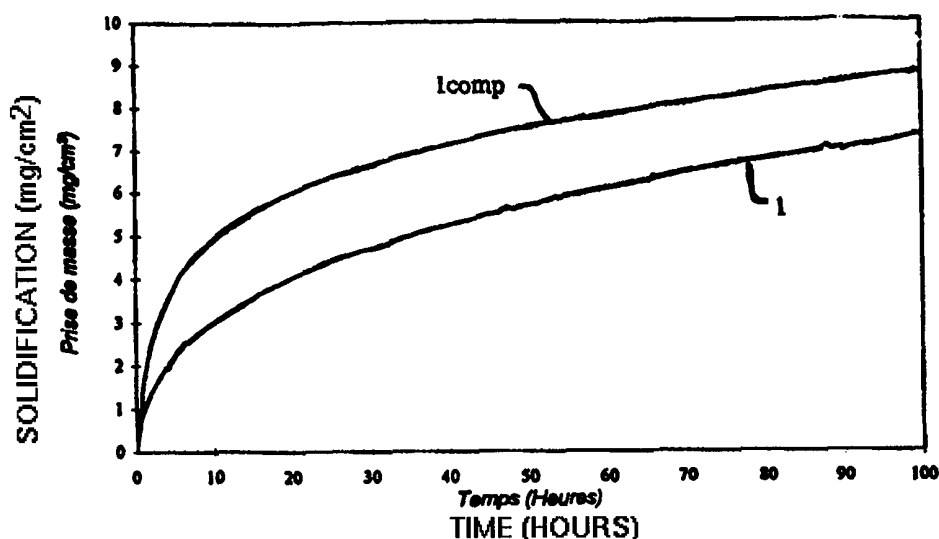
(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C22C 32/00, C03B 37/095	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/28517 (43) Date de publication internationale: 10 juin 1999 (10.06.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02532 (22) Date de dépôt international: 26 novembre 1998 (26.11.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/15022 28 novembre 1997 (28.11.97) FR (71) Déposant: SAINT-GOBAIN RECHERCHE [FR/FR]; 39, quai Lucien Lefranc, F-93303 Aubervilliers (FR). (72) Inventeurs: BERNARD, Jean-Luc; 51, rue A. Oudin, F-60600 Giencourt Breuil le Vert (FR). BOUSQUET, Michel; 9, avenue de Paris, F-71100 Chalon sur Saône (FR). KESSLER, Olivier; 5, rue Bassompierre, F-54000 Nancy (FR). STEIN-METZ, Pierre; 58, avenue Jean-Jaurès, F-54500 Vandœuvre (FR). (74) Mandataire: CARDIN, Elise; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93303 Aubervilliers (FR).		(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, NO, PL, SI, SK, TR, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>

(54) Title: CORROSION RESISTANT ALLOY, PREPARATION METHOD AND ARTICLE MADE FROM SAID ALLOY

(54) Titre: ALLIAGE RESISTANT A LA CORROSION, PROCEDE D'ELABORATION ET ARTICLE REALISE A PARTIR DE L'ALLIAGE

(57) Abstract

The invention concerns an alloy comprising chromium, such as Cr₂O₃-former, resistant to oxidation and/or corrosion in particular caused by glass, particularly at high temperature, characterised in that it contains dispersed inside its matrix chromium oxide Cr₂O₃ or a precursor of said oxide. Said alloy can be prepared by powder metallurgy by a method comprising a step of heat hardening of metal powders, in particular sintering. The invention is applicable to articles used in oxidant or corrosive medium at high temperature.



(57) Abrégé

L'invention concerne un alliage comprenant du chrome, de type Cr₂O₃-formeur, résistant à l'oxydation et/ou à la corrosion notamment par le verre, en particulier à haute température, caractérisé en ce qu'il renferme en dispersion au sein de sa matrice de l'oxyde de chrome Cr₂O₃ ou un précurseur de cet oxyde. Cet alliage peut être préparé par métallurgie des poudres selon un procédé comprenant une étape de consolidation à chaud de poudres métalliques, notamment de frittage. Application à des articles utilisables en milieu oxydant ou corrosif à haute température.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

5

**ALLIAGE RESISTANT A LA CORROSION,
PROCEDE D'ELABORATION ET ARTICLE
REALISE A PARTIR DE L'ALLIAGE**

10

La présente invention concerne un alliage résistant à l'oxydation et/ou à la corrosion, en particulier à haute température. Plus particulièrement, l'invention
15 concerne un alliage résistant à l'oxydation en milieu corrosif tel que le verre fondu ou autre matériau similaire, pouvant être utilisé pour la réalisation d'articles amenés au contact du verre fondu ou dudit matériau lors de son élaboration ou de sa transformation à chaud.

Dans l'industrie verrière, les éléments ou outils en contact avec le verre
20 fondu sont constitués de matériaux réfractaires, notamment céramiques. Pour certaines opérations, on préfère utiliser des outils métalliques, généralement faits d'alliage, en particulier lorsque l'outil doit avoir des propriétés de conduction électrique ou encore lorsque l'outil doit avoir une certaine ductilité et résistance mécanique à la température de traitement du verre en fusion.

25 C'est le cas notamment pour la fabrication de laine de verre par la technique dite à centrifugation interne, tout particulièrement pour ce qui concerne la phase terminale du procédé où, à la sortie du four de fusion, le verre est coulé en continu dans un ensemble de pièces de révolution tournant à très grande vitesse de rotation autour de leur axe vertical. Arrêté dans sa chute initiale par le
30 fond d'une pièce interne dite « panier », le verre se répand sous l'effet de la force centrifuge contre la paroi cylindrique percée de trous de cette même pièce. Ces trous laissent passer le verre qui, toujours sous l'effet de la force centrifuge, va se plaquer contre la paroi dite « bande » d'une pièce externe dite « assiette » qui est également percée de trous, ceux-ci étant plus petits que les précédents. Toujours
35 sous l'effet de la force centrifuge, le verre traverse la bande de l'assiette de toutes parts sous la forme de filaments de verre fondu. Un brûleur annulaire situé au-dessus de l'extérieur de l'assiette, produisant un courant de gaz descendant

longeant la paroi extérieure de la bande, dévie ces filaments vers le bas en les étirant. Ceux-ci se « solidifient » ensuite sous la forme de laine de verre.

Les pièces appelées « panier » et « assiette » sont des outils de fibrage très sollicités thermiquement (chocs thermiques lors des démarrages et arrêts),
5 mécaniquement (force centrifuge, érosion due au passage du verre) et chimiquement (oxydation et corrosion par le verre fondu, et par les gaz chauds sortant du brûleur pour l'assiette). A titre indicatif la température opérationnelle est de l'ordre d'au moins 1000°C, pour que le verre présente une viscosité convenable.

10 La durée de vie de ces organes dépend largement de la résistance à la corrosion du matériau qui les constitue.

A cet égard, on utilise en général un alliage à base de nickel renfermant environ 30 % de chrome et renforcé par précipitation de carbures, comme décrit notamment dans FR-A-2 536 385.

15 La résistance à l'oxydation et à la corrosion à la température d'utilisation de cet alliage est assurée par sa haute teneur en chrome qui forme une couche protectrice de Cr_2O_3 à la surface de la pièce en contact avec le milieu oxydant. Une diffusion permanente du chrome vers le front de corrosion permet de maintenir une réserve de chrome à l'arrière de la couche d'oxydes Cr_2O_3 .

20 Les températures de fonctionnement auxquelles cet alliage peut être utilisé avec succès sont cependant limitées à une valeur maximale de l'ordre de 1050 à 1100°C. Au-delà de cette température, le matériau se dégrade rapidement par corrosion ainsi que par fluage.

25 Ce matériau n'est donc pas apte à répondre à la demande de techniques de production de laine à partir de verres plus visqueux que les verres usuels de type borosilicate et dont la mise en oeuvre nécessite des températures supérieures à 1100°C.

Notamment pour répondre à ce besoin, l'invention s'est fixé pour but de fournir un alliage ayant une résistance améliorée à la corrosion et plus
30 particulièrement à l'oxydation à haute température, en particulier jusqu'à des températures de l'ordre de 1300°C.

Certains alliages à base de métaux plus réfractaires que le nickel sont connus pour avoir une bonne résistance à la corrosion par le verre à température

élevée. On peut citer en particulier un alliage à base de cobalt selon FR-A-2 273 075.

5 D'autres alliages spéciaux, tels que les alliages renforcés par dispersion d'oxydes (ODS), superalliages en général à base de nickel et/ou de fer renfermant en dispersion au sein de leur matrice de fines particules d'oxydes, généralement d'oxyde d'yttrium, ont également été employés pour fabriquer des assiettes de fibrage présentant de bonnes propriétés mécaniques à température élevée. Un alliage de ce type est décrit notamment dans US-A-5 328 499.

10 Cependant, avec les alliages connus, il est difficile d'atteindre des températures supérieures à 1200-1250°C, en ayant une tenue à l'oxydation compatible avec les impératifs de production industrielle.

Alternativement, il est connu d'utiliser des métaux très réfractaires, tels le molybdène ou le tungstène, qui sont doués de résistance élevée à la corrosion par le verre à haute température lorsqu'ils sont totalement immergés dans le verre. Le problème commun à ces métaux réfractaires reste toutefois leur sensibilité aux atmosphères contenant de l'oxygène. Leur réactivité est en effet très importante et conduit à la formation d'oxydes ou bien peu protecteurs, comme dans le cas du tantale ou du niobium, ou bien très volatils comme pour le molybdène ou le tungstène, responsables d'une dégradation rapide par corrosion à haute température.

20 Un autre but de l'invention est d'améliorer la tenue à l'oxydation et/ou à la corrosion à haute température d'un métal ou alliage de métaux.

Ces buts ont été atteints dans la présente invention en créant dans la matrice du matériau une phase dispersée de particules d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Il a été observé que la présence de Cr_2O_3 à l'intérieur même du matériau favorise la formation et surtout l'entretien d'une couche de Cr_2O_3 protectrice à la surface du matériau. La phase dispersée d'oxyde de chrome Cr_2O_3 peut soit résulter d'une mise en dispersion de Cr_2O_3 introduit sous cette forme dans le matériau, soit d'une réaction *in situ* à partir d'un précurseur approprié dispersé dans la matrice et capable de réagir dans et éventuellement avec la matrice pour former du Cr_2O_3 interne.

A cet égard, l'invention a pour objet un alliage comprenant du chrome, du type Cr_2O_3 -formeur, résistant à l'oxydation et/ou à la corrosion notamment par le

verre, en particulier à haute température, caractérisé en ce qu'il renferme en dispersion au sein de sa matrice de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 et/ou au moins un précurseur de cet oxyde.

Dans la présente description, on entend par alliage, de la façon usuelle, un produit métallique obtenu en incorporant à un métal un ou plusieurs autres éléments. Appliquée à l'invention, cette définition englobe aussi bien des matériaux dont la matrice est constituée de la combinaison de chrome allié à au moins un autre métal, que des matériaux dont la matrice est constituée de chrome pur, le constituant d'alliage étant dans ce dernier cas l'oxyde de chrome Cr_2O_3 et/ou son précurseur particulaire.

Par Cr_2O_3 -formeur on entend un alliage capable, en présence d'un milieu oxydant ou corrosif, tel que l'oxygène de l'air ou le verre fondu, de former à sa surface une couche de Cr_2O_3 protectrice.

Selon l'invention, cette capacité est améliorée par la présence de particules de Cr_2O_3 et/ou d'au moins un précurseur de Cr_2O_3 en dispersion interne.

Par précurseur d'oxyde Cr_2O_3 , on entend tout composé capable de réagir dans le milieu de la matrice pour former de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , le cas échéant au moyen d'un traitement notamment thermique approprié. Avantageusement au moins un tel précurseur est un composé oxygéné d'un métal réductible par les atomes de chrome avoisinants au sein de la matrice. Des composés oxygénés appropriés sont des oxydes de métaux plus oxydants que le chrome, tels que notamment le fer, le nickel, le cobalt, par exemple Fe_2O_3 , FeO , NiO , CoO . En tant que précurseur de Cr_2O_3 selon l'invention, on peut également citer des oxydes mixtes de chrome et d'un autre métal, tels que notamment des chromites de fer, de nickel ou de cobalt.

En fonction de la cinétique de la réaction dudit composé précurseur, l'alliage pourra renfermer en tant que dispersoïde, pendant des périodes de plus ou moins longue durée, soit essentiellement le précurseur, soit à la fois la Cr_2O_3 et son précurseur, soit essentiellement le Cr_2O_3 .

Avantageusement, les particules en dispersion interne, à savoir les particules d'oxyde Cr_2O_3 et/ou de précurseur(s) occupent au moins 0,1 %, notamment au moins 0,5 %, en particulier au moins 1 % du volume de l'alliage. A titre indicatif, la proportion est en général d'au plus 10 %, en particulier au plus 5 % en volume. La

proportion volumique de Cr_2O_3 est très avantageusement de l'ordre de 1 à 10 %, notamment de 1 à 5 %. De préférence la teneur en particules de Cr_2O_3 dispersée est de l'ordre de 2 à 3%.

Les particules d'oxyde de chrome internes sont avantageusement réparties
5 dans la matrice sous forme d'une dispersion nanométrique à micrométrique, c'est-à-dire que les particules ont avantageusement une taille de l'ordre du nanomètre à une dizaine de microns notamment de 1 nm à 10 μm , en particulier de 0,1 à 5 μm .

Avantageusement, l'alliage doit son caractère Cr_2O_3 -formeur à une matrice
10 qui renferme du chrome à raison d'au moins 10 % en poids, notamment au moins 15 % en poids, en particulier au moins 20 % en poids de l'alliage.

Alors que les fortes teneurs en chrome ne sont en général pas recommandées dans la technique connue en raison de la vitesse d'oxydation paradoxalement élevée du chrome pur, la dispersion d'oxyde interne Cr_2O_3 dans
15 les alliages selon l'invention a un effet avantageux également dans le cas des alliages riches en chrome, dont l'usure en milieu oxydant se révèle moins rapide.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, la matrice de l'alliage est composée de chrome ou comprend du chrome en combinaison avec au moins un autre métal réfractaire tel que notamment le molybdène, le tungstène, le
20 niobium ou le tantale.

La très bonne tenue à haute température de ces métaux réfractaires, qui ont tous un point de fusion supérieur à 1700°C, les rend avantageux pour la réalisation d'outils sollicités à très haute température, notamment jusqu'à 1300°C.

A cet égard, on peut préférer les matrices à base de molybdène et de
25 chrome ; à base de molybdène, de chrome et de tungstène ; ou à base de tungstène et de chrome.

Le chrome, en tant qu'élément de base ou qu'élément d'alliage, procure au matériau la ductilité nécessaire en fonction des sollicitations en service de l'outil. Il intervient également comme réserve de chrome pour la formation de la couche de
30 Cr_2O_3 superficielle.

De façon générale, les teneurs en les éléments constitutifs de l'alliage peuvent être choisies de façon connue en soi, en particulier en fonction des diagrammes de phase correspondants, notamment pour ajuster les propriétés

mécaniques du matériau.

A titre d'illustration non limitative, on peut citer des matrices

- molybdène-chrome renfermant de 15 à 50 % en poids de chrome et de 50 à 85 % en poids de molybdène ;

5 - tungstène-chrome renfermant de 20 à 99 % en poids de chrome et de 1 à 80 % en poids de tungstène.

A titre de matrice préférée, on peut citer des matrices molybdène-tungstène-chrome renfermant :

de 10 à 60 % en poids de Cr,

10 avantageusement de 20 à 40 % en poids de Cr

de 10 à 50 % en poids de Mo

avantageusement de 10 à 50 % en poids de Mo

notamment de 20 à 40 % en poids de Mo

de 10 à 70 % en poids de W

15 avantageusement de 10 à 50 % en poids de W

notamment de 20 à 40 % en poids de W

Dans des matrices particulièrement avantageuses, le rapport pondéral molybdène/tungstène est en faveur du tungstène, notamment de l'ordre de 0,3 à 0,6.

20 Les alliages des métaux réfractaires ci-dessus sont préparés de préférence par frittage, et à ce titre, peuvent comprendre en outre un agent de frittage tel que le palladium ou autre platinoïde, avantageusement à raison de 0,1 à 3 % en poids de l'alliage.

Il est en général préférable que la teneur en palladium ne soit pas trop élevée eu égard à la teneur en chrome, de façon à éviter l'apparition d'une phase intergranulaire de Pd α saturé en Cr en solution solide, qui par son bas point de fusion a tendance à abaisser les propriétés mécaniques de l'alliage à haute température.

Une gamme de compositions d'alliage réfractaire préférées est la suivante :

30 Cr 15 à 42%
 W 25 à 50%
 Mo 12 à 35%
 Pd 0,5 à 1%

Impuretés résiduelles < 0,5 %.

Une composition d'alliage réfractaire préférée notamment est la suivante :

Cr 34 à 40 %

W 27 à 35 %

5 Mo 27 à 35 %

Pd 0,5 à 1 %

impuretés résiduelles < 0,5 %.

Une autre composition d'alliage réfractaire préférée est notamment la suivante :

10 Cr 34 à 42 %, notamment 34 à 40%

W 33 à 47%

Mo 12 à 24%

Pd 0,5 à 1%

Impuretés résiduelles < 0,5 %.

15 L'amélioration de la tenue à l'oxydation n'est toutefois pas limitée aux seuls alliages réfractaires mentionnés ci-dessus mais concerne aussi d'autres alliages comprenant du chrome. Ainsi, dans un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la matrice est à base de fer, de nickel et/ou de cobalt, en combinaison avec du chrome. On peut citer notamment des matrices à base de nickel-chrome, cobalt-chrome, nickel-cobalt-chrome, nickel-fer-chrome, cobalt-fer-chrome, cobalt-nickel-fer-chrome, dans lesquelles la teneur en ces éléments est choisie de
20 préférence dans les gammes suivantes (en % en poids) :

Cr 10 à 40 %

Ni 10 à 80 %

25 Co 10 à 80 %

Fe 0 à 40 %

On peut citer par exemple des matrices nickel-chrome avec environ 20 à 30 % en poids de Cr, fer-chrome avec environ 15 à 25 % en poids de Cr, ou cobalt-chrome avec environ 25 à 35 % en poids de Cr.

30 On peut également envisager des matrices de type ODS, notamment à base de nickel-chrome ou nickel-chrome-cobalt, renforcées par dispersion d'oxyde. L'oxyde en dispersion peut être choisi notamment parmi les oxydes d'yttrium, de zirconium, de lanthane, de cérium, de hafnium, de thorium et autres

éléments susceptibles de former des oxydes stables, n'oxydant pas le ou les métaux de la matrice. Dans ce type d'alliage, avec la présence combinée de dispersoïdes d'oxyde de chrome et d'au moins un oxyde d'un élément actif ci-dessus, on peut procurer au matériau à la fois d'excellentes propriétés
5 mécaniques à température élevée et une résistance améliorée à la corrosion et/ou l'oxydation.

Avec tous les alliages Cr_2O_3 -formeurs étudiés, il semblerait que la dispersion interne d'oxyde de Cr_2O_3 conduise à un meilleur ancrage de la couche protectrice de Cr_2O_3 à la surface du matériau au contact de l'atmosphère oxydante
10 ou corrosive. La stabilité « mécanique » de la couche d'oxyde ainsi obtenue est un facteur d'amélioration de la résistance à l'oxydation, en ce sens qu'elle réduit les risques de mise à nu du matériau par érosion.

En outre, même dans des conditions particulièrement sévères où le matériau subit des sollicitations mécaniques très fortes entraînant une défaillance
15 locale de la couche d'oxyde par déchirure ou érosion, il a été observé que les alliages selon l'invention ont une remarquable faculté pour reconstituer rapidement la couche de Cr_2O_3 là où elle a été dégradée.

Il semblerait également que la présence d'oxyde de chrome interne favorise l'obtention d'une couche de Cr_2O_3 superficielle plus compacte et plus
20 dense dans laquelle la diffusion des espèces réactives serait ralentie. Cela semble être le cas de l'oxygène dans la mesure où la vitesse d'oxydation des alliages à Cr_2O_3 interne selon l'invention est plus faible que celles d'alliages similaires ne comprenant pas de Cr_2O_3 interne. On observe également une amélioration du même type vis-à-vis de la nitruration.

25 De manière générale, on peut dire que la présence de particules d'oxyde de chrome Cr_2O_3 ou de ses précurseurs favorise l'entretien d'une protection efficace contre l'oxydation et autres types de corrosion.

L'invention a également pour objet un procédé d'élaboration d'un alliage comme décrit précédemment, caractérisé en ce qu'il comprend une ou plusieurs
30 étapes de consolidation à chaud de poudres métalliques, notamment de frittage, de pressage, (par exemple un pressage uniaxial ou isostatique), de forgeage ou de corroyage à chaud (par exemple une extrusion ou un laminage). Ces différents types de consolidation peuvent être complémentaires.

S'agissant du frittage, on peut envisager un frittage libre ou bien sous charge utilisant les techniques de pressage uniaxial à chaud ou de pressage isostatique à chaud.

Les éléments constituant la matrice de l'alliage, individuellement sous
5 forme de poudre, sont mélangés pour obtenir un matériau particulière de composition homogène, dans une étape préliminaire de mélange des poudres métalliques du type broyage.

En fonction notamment de la granulométrie initiale des poudres, cette opération peut être réalisée avec des moyens de broyage traditionnels ou plus
10 énergiques.

Dans certains cas, le procédé peut ainsi comprendre une étape préliminaire de mécanosynthèse (mechanical alloying en anglais). Cette technique de broyage de poudres, au moyen d'un matériau broyant généralement sous forme de billes, permet une réduction de la granulométrie des poudres, qui peut éventuellement
15 s'accompagner d'une réaction chimique. Il peut s'agir notamment d'une synthèse d'alliage à partir de poudres métalliques élémentaires en formant des composés intermétalliques ou des solutions solides, ou encore de réactions d'oxydoréduction entre les poudres.

Cette technique est intéressante notamment pour réaliser la dispersion
20 d'une phase fragile dans une matrice métallique ; c'est le cas de la fabrication des alliages ODS.

On dispose pour introduire les particules d'oxyde Cr_2O_3 dans le matériau, de plusieurs possibilités que l'on peut mettre en oeuvre de façon alternative ou en combinaison:

- 25 - ajouter au mélange de poudres métalliques, de l'oxyde de chrome sous forme divisée ;
- former les particules d'oxyde *in situ* à partir de chrome métallique sous forme divisée en exposant le chrome à une atmosphère oxydante. Dans ce cas, on réalise de préférence l'oxydation du chrome avant ou pendant le mélange des
30 poudres métalliques ;
- ajouter au mélange de poudres métalliques un précurseur d'oxyde de chrome, notamment un composé oxygéné d'un métal réductible par le chrome, tel qu'un oxyde, sous forme divisé.

Avantageusement, l'étape de consolidation à chaud est conduite sous vide ou sous atmosphère inerte, pour éviter une pollution indésirable. En présence d'éléments à forte tension de vapeur comme le chrome, il est préférable d'opérer sous pression de gaz inerte notamment de l'ordre d'au moins 5.10^{-5} Pa, plutôt que sous vide, au moins pendant une partie du pressage. Comme gaz inerte, on peut utiliser par exemple de l'argon.

La température de consolidation dépend naturellement de la composition de la matrice de l'alliage, ainsi que de la charge éventuellement appliquée. Ces paramètres peuvent être choisis aisément de façon connue en soi par l'homme du métier.

Comme indiqué précédemment, les alliages selon l'invention permettent de fabriquer des articles utilisables en milieu oxydant ou corrosif à haute température. A cet égard, l'invention a encore pour objet un article, notamment pour l'élaboration et/ou la transformation à chaud du verre, réalisé en un alliage tel qu'il vient d'être décrit.

Entre autres applications, un tel article peut être notamment une assiette de fibrage pour la fabrication de laine de verre, un élément de filière pour la fabrication de fibre de verre textile, un creuset de fusion de matière vitrifiable, un organe d'agitation de verre fondu, un élément ou un support de sonde plongeant dans le verre fondu, une électrode de fusion...

De manière générale, l'alliage selon l'invention peut être utilisé pour fabriquer des filières en sortie de four ou de feeder pour la production de matériaux à partir d'une composition vitrifiable. Il peut s'agir, comme mentionné plus haut, de la production de fils de verre dits textile utilisés dans le renforcement, mais aussi de la production de fibres minérales de type fibres de verre ou fibres de roche utilisées usuellement pour l'isolation thermique ou acoustique.

Cela comprend également le verre d'emballage dit verre creux du type flacon, bouteille.

En dehors de l'industrie verrière, les alliages selon l'invention peuvent s'appliquer à la fabrication d'articles très divers, lorsque ceux-ci doivent présenter une résistance élevée en milieu oxydant et/ou corrosif, en particulier à haute température, par exemple pour réaliser des pièces de four de traitement

thermique, des résistances électriques chauffantes ou bien dans l'aviation pour des éléments de turbine.

De manière générale, ces alliages peuvent servir à réaliser tout type de pièces en alliage réfractaire servant au fonctionnement ou à l'exploitation de four de traitement thermique à haute température (au-delà de 1100°C). Il peut ainsi s'agir par exemple de pales de ventilateur chaud, de support de cuisson, de matériel d'enfournement... Ils peuvent aussi servir à réaliser tout type de résistance chauffante destinée à fonctionner en atmosphère chaude oxydante, et à réaliser des éléments de turbine, entrant dans des moteurs de véhicule terrestre, maritime ou aérien ou dans tout autre application ne visant pas des véhicules, par exemple dans des centrales.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront des exemples suivants qui illustrent l'invention de façon non limitative, ainsi que des dessins annexés sur lesquels :

- la **figure 1** représente la comparaison des propriétés en oxydation isotherme d'un premier alliage selon l'invention et d'un alliage comparatif ne renfermant pas d'oxyde de chrome en dispersion interne ;

- la **figure 2** représente la comparaison des propriétés en oxydation isotherme d'un second alliage selon l'invention et d'un alliage comparatif ne renfermant pas d'oxyde de chrome en dispersion interne ;

- la **figure 3** représente les propriétés en oxydation isotherme de quatre autres alliages selon l'invention ;

- la **figure 4** représente la comparaison des propriétés en oxydation isotherme de trois autres alliages selon l'invention et d'un alliage comparatif ne renfermant pas d'oxyde de chrome en dispersion interne.

Exemple 1

On prépare un alliage à base de chrome-molybdène-tungstène selon l'invention en modifiant une matrice Cr - Mo - W de la composition suivante (en % en poids) :

Cr	24 %
Mo	37,5 %
W	37,5 %

Pd 1 %

par l'ajout de particules de Cr_2O_3 à raison de 5 % en volume environ.

La composition pondérale de l'alliage est la suivante (en % en poids) :

	Cr	23,4 %
5	Mo	36,6 %
	W	36,6 %
	Pd	1,0 %
	Cr_2O_3	2,4 %

Le molybdène sous forme de poudre de granulométrie 2-4 μm , et le
10 tungstène en poudre de granulométrie 1-2 μm , sont tout d'abord soumis à un
recuit sous hydrogène pendant 1 heure à 900°C pour réduire l'oxyde à la surface
des grains métalliques. Ils sont ensuite mélangés au chrome en poudre de
granulométrie 1 μm , au palladium de granulométrie 1-1,5 μm et à l'oxyde de
chrome finement divisé, et broyés longuement dans un mortier en agate pour
15 obtenir un mélange de composition homogène avec une répartition fine et
uniforme des particules de Cr_2O_3 .

On procède enfin au frittage sous charge des poudres par pressage
uniaxial à chaud dans un four presse de marque LILLIPUT de la Société ECM,
comprenant un élément chauffant en graphite, un groupe hydraulique qui permet
20 par l'intermédiaire d'un piston d'imposer une charge maximale de
10 000 DaN au centre du four, ainsi qu'une station de vide primaire et une station
d'alimentation en gaz neutre (argon).

Le mélange de poudres est d'abord compacté en une pastille de 15 mm de
diamètre dans la matrice en graphite, en comprimant la poudre à température
25 ambiante sous une charge d'environ 100 kg.

Ensuite a lieu le frittage proprement dit dans les conditions suivantes :

- montée en température à faible vitesse (10 à 15°C/min) et par paliers
jusqu'à 1200°C sous vide primaire dynamique et sous charge de 5 MPa ;
- puis mise en place d'un balayage d'argon et poursuite de la montée en
30 température à faible vitesse, avec un palier long (60 min environ) à 1370°C sous
charge de 27 MPa et un autre palier long (120 min environ) à 1420°C toujours
sous 27 MPa de charge ;
- saut de température de 1420°C à la température ambiante sous charge

nulle et balayage d'argon.

Après le frittage, on peut procéder à un recuit d'une part pour diminuer les contraintes résiduelles qui ont pu apparaître au cours du refroidissement et d'autre part pour améliorer, si besoin est, l'homogénéité de l'alliage. Des conditions avantageuses de recuit sont les suivantes :

- montée en température jusqu'à 1370°C, puis palier de 2 h à 1370°C sous balayage d'hydrogène ;

- puis montée jusqu'à 1420°C et palier de 24 h à 1420°C sous balayage d'argon ;

- refroidissement à la température ambiante.

L'alliage obtenu est observé en microscopie optique, microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse à la sonde de Castaing, suivant les techniques habituelles.

Le résultat de la synthèse est un alliage homogène avec une taille de grains de l'ordre de 50 μm , les grains de Cr_2O_3 de quelques microns de large étant répartis uniformément aux joints de grains de l'alliage. On vérifie que le volume occupé par les grains de Cr_2O_3 représente environ 5 % du volume de l'alliage.

Les propriétés en oxydation à haute température de l'alliage sont évaluées par thermogravimétrie où l'on mesure la prise de masse d'un échantillon d'alliage (indicatrice de la quantité d'oxyde formée) en fonction du temps dans une enceinte chauffée à 1300°C. Les conditions générales sont les suivantes :

- montée en palier isotherme à 10°C/min ;

- durée du palier isotherme de 100 heures à 1300°C ;

- descente à la température ambiante à 10°C/min ;

avec un balayage du four par un débit d'air synthétique sec de 1,5 l/h.

Les résultats sont représentés sur le graphe de la figure 1 en termes de prise de masse (en mg/cm^2) par unité de temps (en heures).

Exemple comparatif 1

Un alliage ayant la même matrice que celui de l'exemple 1 a été préparé sans ajouter d'oxyde de chrome aux poudres de métaux élémentaires.

Sa composition pondérale est donc la suivante :

Cr	24 %
Mo	37,5 %
W	37,5 %
Pd	1 %

5 Les conditions de préparation sont les mêmes qu'à l'exemple 1, et ses propriétés en oxydation sont également représentées sur la figure 1.

La figure 1 montre que la prise de masse de l'alliage de l'exemple 1 (courbe 1) est plus faible que celle de l'alliage comparatif sans ajout de Cr_2O_3 (courbe 1 comp.), et donc que l'ajout de Cr_2O_3 interne améliore la résistance à l'oxydation.

Exemple 2

De façon analogue à l'exemple 1, on prépare un alliage à base de chrome-molybdène-tungstène selon l'invention ayant une plus forte teneur en chrome. Sa composition pondérale est la suivante :

Cr	37,9 %
Mo	29,2 %
W	29,2 %
Pd	1,0 %
Cr_2O_3	2,7 %

Les conditions de préparation sont les mêmes qu'à l'exemple 1. Elles peuvent comprendre de façon facultative une étape préliminaire de mécanosynthèse : après recuit sous hydrogène du molybdène et du tungstène, les poudres métalliques sont introduites dans une jarre contenant des billes en acier trempé, sous atmosphère d'argon desséché. La jarre fermée hermétiquement est ensuite montée sur un broyeur planétaire et les poudres sont broyées en 3 séquences d'une heure espacées d'un quart d'heure afin d'éviter un échauffement trop important.

Le résultat de la synthèse est un alliage dont la taille de grains est de l'ordre de 15 à 20 μm , avec des grains d'oxyde de chrome dispersés uniformément au niveau des joints de grains et occupant environ 5 % du volume de l'alliage.

Comme à l'exemple 1, cet alliage est caractérisé par thermogravimétrie à

1300°C. Le thermogramme (courbe 2a) représenté sur la figure 2 montre que la cinétique d'oxydation est perturbée par des séquences de pertes de masse rapide, suivies d'une reprise de régime cinétique normal dans un délai relativement bref (si on fait abstraction de ces décrochements -courbe 2 b - le régime cinétique est du même type qu'à l'exemple 1).

Les pertes de masse rapides semblent dues à des ruptures locales de la couche d'oxyde principalement au niveau des arêtes de la plaquette oxydée. Les reprises de régime normal suggèrent que l'alliage a la faculté d'auto-cicatriser sa couche superficielle d'oxyde de chrome lors de défaillances de celles-ci.

10 L'alliage de l'exemple 2 est de fait très résistant, car il résiste à l'oxydation à 1300°C pendant 325 h.

Exemple comparatif 2

Un alliage ayant la même matrice que celui de l'exemple 2 a été préparé sans ajouter d'oxyde de chrome aux poudres de métaux élémentaires.

Sa composition pondérale est la suivante :

Cr	39 %
Mo	30 %
W	30 %
20 Pd	1 %

Les propriétés en oxydation de cet alliage comparatif sont également représentées sous la forme d'un thermogramme (courbe 2 comp.) sur la figure 2. L'alliage comparatif 2 a un comportement à l'oxydation très différent de l'alliage 2 : il commence par s'oxyder avec une prise de masse modérée représentative d'une formation limitée de la couche superficielle de Cr_2O_3 protectrice, puis la prise de masse chute brutalement, indiquant une rupture irrémédiable de cette couche superficielle et une dégradation totale du matériau.

Il semblerait en particulier que la couche superficielle d'oxyde de l'alliage comparatif soit très fortement contrainte et de ce fait se fissure en n'étant plus étanche à l'azote. La nitruration du chrome mis à nu accélérerait la corrosion de l'alliage qui devient rapidement complète.

La présence de particules d'oxyde de chrome en dispersion interne dans l'alliage 2 permet de remédier à cette insuffisance et permet au matériau de

résister à l'oxydation par formation superficielle d'une couche de Cr_2O_3 protectrice et durable.

Exemples 3 à 6

- 5 Ces exemples concernent encore des alliages à base de chrome-molybdène-tungstène, dans lesquels le rapport molybdène/tungstène est cette fois en faveur du tungstène.

Les conditions de synthèse sont analogues à celles de l'exemple 1, hormis que l'étape finale de recuit est :

- 10 - supprimée pour les exemples 3 et 5 ;
- effectuée dans les exemples 4 et 6 à une température de palier de 1600°C pendant 24 h.

Les caractéristiques essentielles de ces alliages sont indiquées dans le tableau suivant.

	COMPOSITION(% en poids)	Mo/W	Recuit
EX. 3	Cr 38,5% Mo 19,8% W 39,5% Pd 1% Cr_2O_3 1,2% [2.5% en volume]	0.5	Non
EX. 4	$\text{Cr}_{38,5} \text{Mo}_{19,8} \text{W}_{39,5} \text{Pd}_1 (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{1,2}$	0.5	24 h à 1600°C
EX. 5	Cr 38,5% Mo 14,2% W 44,4% Pd 1% Cr_2O_3 1,2% [2.5% en volume]	0.33	Non
EX. 6	$\text{Cr}_{38,5} \text{Mo}_{14,2} \text{W}_{44,4} \text{Pd}_1 (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{1,2}$	0.33	24 h à 1600°C

- 15 Les résultats des essais de thermogravimétrie présentés sur la figure 3 (les courbes 3, 4, 5 et 6 sont les thermogrammes des alliages des exemples 3, 4, 5 et 6 respectivement) montrent que ces quatre alliages résistent parfaitement à une oxydation d'au moins 100 heures à 1300°C, pouvant aisément dépasser 150 heures.
- 20

Exemple 7

On prépare un alliage à base de nickel-chrome selon l'invention en modifiant une matrice Ni-Cr de la composition suivante (en % en poids) :

Ni	70 %
Cr	30 %

par l'ajout de particules de Cr_2O_3 à raison de 5 % en volume environ.

La composition pondérale de l'alliage est la suivante (en % en poids) :

5	Ni	67,8 %
	Cr	29,0 %
	Cr_2O_3	3,2 %

Les métaux sous forme de poudre sont mélangés avec l'oxyde de chrome finement divisé, et broyés longuement dans un mortier en agate pour obtenir un
10 mélange de composition homogène avec une répartition fine et uniforme des particules de Cr_2O_3 .

On procède ensuite au frittage sous charge des poudres par pressage uniaxial à chaud dans le four presse de l'exemple 1 d'une pastille de 15 mm de diamètre de poudre comprimée à température ambiante sous une charge
15 d'environ 100 kg.

Le frittage proprement dit est effectué avec un palier long (60 min environ) à 1000°C sous charge de 27 MPa et un autre palier long (120 min environ) à 1100°C toujours sous 27 MPa de charge.

Comme dans les exemples précédents, on vérifie par microscopie que
20 l'alliage obtenu est homogène et que les grains de Cr_2O_3 de quelques microns de large sont répartis uniformément aux joints de grains de l'alliage. On vérifie que le volume occupé par les grains de Cr_2O_3 représente environ 5 % du volume de l'alliage.

Les propriétés en oxydation à haute température de l'alliage sont évaluées
25 par thermogravimétrie à 1300 °C dans les conditions énoncées plus haut, pendant une centaine d'heures, et représentées graphiquement par le thermogramme 7 de la figure 4.

La constante K_p de la cinétique d'oxydation parabolique est de l'ordre de $2,6 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

30 Une observation du matériau oxydé par microscopie électronique à balayage en mode à électrons rétrodiffusés montre la présence d'une couche superficielle d'oxyde de chrome adhérente à l'alliage très régulière et parfaitement compacte d'une épaisseur de 50 μm environ.

Les propriétés de cet alliage en présence d'un milieu corrosif constitué par du verre fondu sont caractérisées dans un essai électrochimique consistant à mesurer le potentiel de passivation de l'alliage plongé dans un bain de verre fondu à la température de 950°C. Les mesures sont réalisées grâce à un montage à 3 électrodes : une électrode de travail en l'alliage 7, une contre-électrode en platine et une électrode de référence en zircone. L'électrode de travail est une électrode tournante permettant d'améliorer le renouvellement de verre autour de l'électrode et de simuler l'érosion exercée sur le matériau en service.

Dans les conditions de l'essai, la courbe intensité-potential de l'alliage 7 présente un pic de passivation pour un potentiel de l'ordre de -1,1 mV avec une intensité de courant de passivation d'environ 5,0 mA/cm². L'intensité du pic de passivation est indicatrice de l'inverse de la capacité de l'alliage à former et à entretenir sa couche protectrice de Cr₂O₃ superficielle.

15 Exemple comparatif 7

On prépare dans les conditions de l'exemple 7 un alliage comparatif 7, qui ne comporte pas d'oxyde de chrome en dispersion interne. Sa composition est celle de la matrice utilisée ci-dessus, à savoir :

	Ni	70 %
20	Cr	30 %

Cet alliage est soumis au même test de thermogravimétrie à 1300°C et ses performances sont illustrées par le thermogramme 7 sur la figure 4.

La prise de masse de l'alliage comparatif 7 est bien plus importante que celles de l'alliage 7, indiquant une moins bonne résistance à l'oxydation. La constante K_p de la cinétique d'oxydation parabolique de l'alliage comparatif 7 est de l'ordre de 3,9.10⁻¹⁰ g².cm⁻⁴.s⁻¹.

L'observation du matériau oxydé par microscopie électronique à balayage montre des différences de structure de la couche de Cr₂O₃ superficielle par rapport à celle observée sur l'alliage 7, la couche étant moins compacte et présentant de nombreuses fissures.

Les propriétés de cet alliage en présence d'un milieu corrosif constitué par du verre fondu sont caractérisées par les mesures électrochimiques décrites dans l'exemple 7.

Dans les mêmes conditions d'essai, la courbe intensité-potentiel de l'alliage comparatif 7 présente un pic de passivation pour le même potentiel de l'ordre de - 1,1 mV avec une intensité de courant de passivation d'environ 6,3 mA/cm². L'intensité du pic de passivation est indicatrice de l'inverse de la capacité de
5 l'alliage à former et à entretenir sa couche protectrice de Cr₂O₃ superficielle.

La comparaison des résultats montre que la présence de Cr₂O₃ interne dans l'alliage 7 abaisse de façon remarquable l'intensité du pic de passivation de l'alliage, de sorte que sa passivation dans le verre est facilitée par rapport à l'alliage comparatif 7. C'est au moins en partie grâce à cette facilité de passivation
10 que l'alliage 7 est capable de réparer les fissures (et éventuellement les déchirures) qui se créent dans la couche superficielle de passivation et ainsi d'entretenir à sa surface une couche d'oxyde plus compacte et plus étanche aux espèces réactives.

15 Exemple 8

On prépare comme à l'exemple 7 un autre alliage à base de nickel-chrome selon l'invention en modifiant la même matrice Ni-Cr par l'ajout de particules de Cr₂O₃ à raison de 1 % en volume environ.

La composition pondérale de l'alliage est la suivante (en % en poids) :

20	Ni	69,5 %
	Cr	29,8 %
	Cr ₂ O ₃	0,6 %

Les propriétés en oxydation de l'alliage 8 sont évaluées par thermogravimétrie à 1300 °C dans les mêmes conditions et représentées
25 graphiquement par le thermogramme 8 de la figure 4.

La comparaison des thermogrammes 7 et 8 montre que l'alliage 8 présente une résistance à l'oxydation supérieure à celle de l'alliage 7, la constante K_p de la cinétique d'oxydation parabolique de l'alliage 8 étant de l'ordre de 2,0.10⁻¹⁰ g².cm⁻⁴.s⁻¹.

30

Exemple 9

On prépare comme à l'exemple 7 un autre alliage à base de nickel-chrome selon l'invention en modifiant la même matrice Ni-Cr par l'ajout de particules de

Cr₂O₃ à raison de 2,5 % en volume environ.

La composition pondérale de l'alliage est la suivante (en % en poids) :

	Ni	68,9 %
	Cr	29,5 %
5	Cr ₂ O ₃	1,6 %

Les propriétés en oxydation de l'alliage 9 sont évaluées par thermogravimétrie à 1300 °C dans les mêmes conditions et représentées graphiquement par le thermogramme 9 de la figure 4.

La comparaison des thermogrammes 7, 8 et 9 montre que l'alliage 9 présente une résistance à l'oxydation supérieure à celle des alliages 7 et 8, témoignant d'un optimum pour la concentration en Cr₂O₃ interne autour de 2,5% en volume. La constante K_p de la cinétique d'oxydation parabolique de l'alliage 9 est de l'ordre de $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

Une observation du matériau oxydé par microscopie électronique à balayage en mode à électrons rétrodiffusés donne des résultats similaires à ceux de l'exemple 7 avec toutefois une meilleure adhérence de la couche d'oxyde à l'alliage.

REVENDICATIONS

1. Alliage comprenant du chrome, apte à former à sa surface une couche d'oxyde de chrome, résistant à l'oxydation et/ou à la corrosion notamment par le verre, en particulier à haute température, **caractérisé en ce qu'il** renferme en dispersion au sein de sa matrice de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 et/ou au moins un précurseur de cet oxyde.
2. Alliage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les particules en dispersion occupent de 0,1 à 10 % du volume de l'alliage, notamment de 1 à 5 %.
3. Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'au moins un** précurseur d'oxyde de chrome est un composé oxygéné d'un métal réductible par le chrome.
4. Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les particules d'oxyde de chrome ont une taille de l'ordre de 1 nm à 10 μm .
5. Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la matrice de l'alliage est une matrice de chrome ou comprenant du chrome en combinaison avec au moins un autre métal réfractaire tel que notamment le molybdène, le tungstène, le niobium ou le tantale, choisie notamment parmi une matrice à base de molybdène-chrome, de molybdène-chrome-tungstène, et de tungstène-chrome.
6. Alliage selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la matrice comprend (en % en poids) :
- de 10 à 60 % de Cr
 - de 10 à 50 % de W
 - de 10 à 70 % de Mo
7. Alliage selon la revendication 5 ou 6, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre un agent de frittage tel que le palladium ou autre platinoïde, à raison notamment de 0,1 à 3 % en poids.
8. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la matrice est une matrice à base de fer, de nickel et/ou de cobalt en combinaison avec du chrome.
9. Alliage selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la matrice est choisie parmi des matrices à base de nickel-chrome, cobalt-chrome, nickel-cobalt-

chrome, nickel-fer-chrome, cobalt-fer-chrome, cobalt-nickel-fer-chrome, et en ce que la teneur en ces éléments est choisie dans les gammes suivantes (en % en poids) :

	Cr	10 à 40 %
5	Ni	10 à 80 %
	Co	10 à 80 %
	Fe	0 à 40 %

10. Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre en dispersion au sein de sa matrice au moins un oxyde choisi parmi les oxydes d'yttrium, de lanthane, de cérium, de zirconium, de hafnium et de thorium.

11. Procédé d'élaboration d'un alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend une ou plusieurs étapes de consolidation à chaud de poudres métalliques, notamment de frittage, de pressage, de forgeage ou de corroyage.

12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape préliminaire de mélange des poudres métalliques, notamment par broyage, par exemple par mécanosynthèse.

13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, **caractérisé en ce que** l'on introduit dans les poudres métalliques de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 sous forme divisée.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, **caractérisé en ce que** l'on forme les particules d'oxyde de chrome Cr_2O_3 in situ à partir de chrome métallique, en exposant le chrome à une atmosphère oxydante.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, **caractérisé en ce que** l'on introduit dans les poudres métalliques au moins un précurseur d'oxyde de chrome Cr_2O_3 sous forme divisée.

16. Article, notamment article utilisable pour l'élaboration et/ou la transformation à chaud du verre, réalisé en un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

1/2

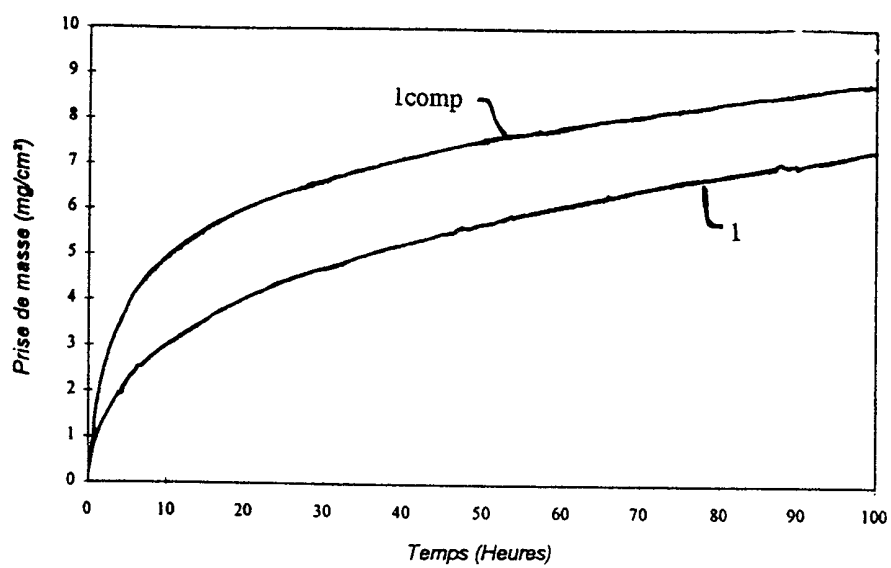


Fig. 1

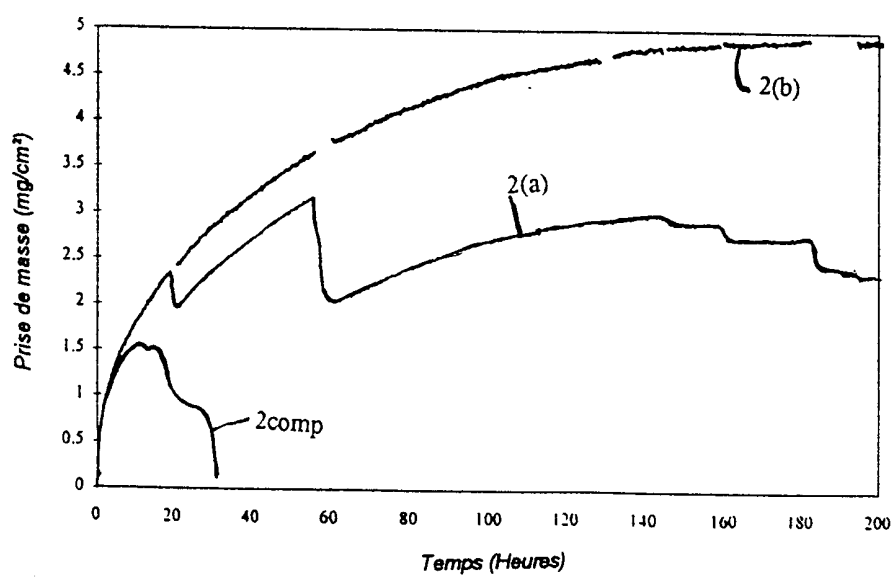


Fig. 2

2/2

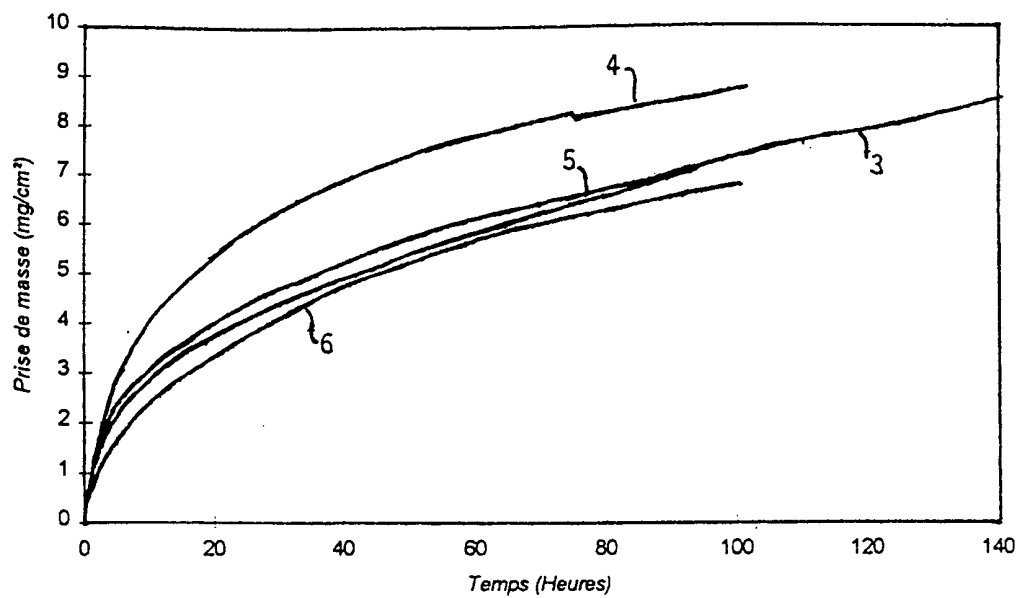


Fig. 3

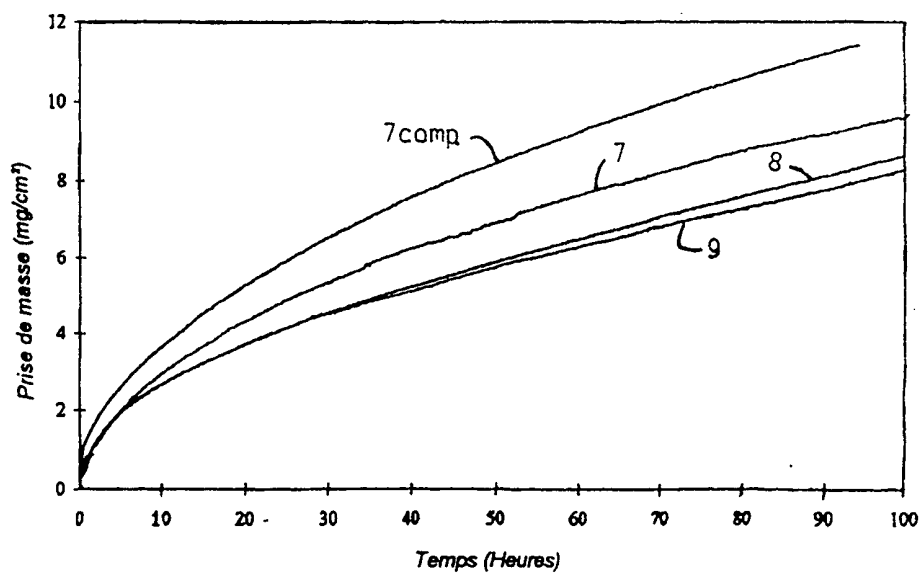


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No

PCT/FR 98/02532

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C22C32/00 C03B37/095

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C22C C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 88 05830 A (METALLWERK PLANSEE GMBH) 11 August 1988 see claims 1-7; table 2 ---	1,2,5,11
Y	FR 2 573 094 A (MUREX LTD) 16 May 1986 see claims 1,4-7,13,14 ---	1,2
Y	US 3 087 234 A (ALEXANDER ET AL.) 30 April 1963 see the whole document ---	1,2
Y	US 3 152 886 A (NACHTMAN) 13 October 1964 see the whole document ---	1
A	US 4 877 435 A (HAEBERLE, JR. ET AL.) 31 October 1989 see claims 1,16,30,41 ---	1,2,16
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 February 1999

Date of mailing of the international search report

12/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lippens, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. -

PCT/FR 98/02532

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 065 812 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 1 December 1982 see claims 1-8 -----	1,5-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02532

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8805830 A	11-08-1988	AT 386612 B	26-09-1988
		AT 15887 A	15-02-1988
		DE 3865259 A	07-11-1991
		EP 0299027 A	18-01-1989
		JP 1502680 T	14-09-1989
		JP 2609212 B	14-05-1997
		US 4950327 A	21-08-1990
FR 2573094 A	16-05-1986	DE 3441851 A	05-06-1986
		GB 2168723 A,B	25-06-1986
		US 4622068 A	11-11-1986
US 3087234 A	30-04-1963	NONE	
US 3152886 A	13-10-1964	NONE	
US 4877435 A	31-10-1989	AT 108218 T	15-07-1994
		AU 609699 B	02-05-1991
		AU 4921890 A	16-08-1990
		CA 2009363 A	08-08-1990
		CN 1044829 A,B	22-08-1990
		DE 69010351 D	11-08-1994
		DE 69010351 T	16-02-1995
		EP 0384608 A	29-08-1990
		ES 2058782 T	01-11-1994
		JP 2290938 A	30-11-1990
		JP 2672386 B	05-11-1997
		MX 165503 B	16-11-1992
EP 65812 A	01-12-1982	AU 552324 B	29-05-1986
		AU 8233282 A	14-10-1982
		CA 1209379 A	12-08-1986
		DD 202310 A	07-09-1983
		JP 58009955 A	20-01-1983
		US 4662920 A	05-05-1987

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema nternationale No

PCT/FR 98/02532

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C22C32/00 C03B37/095

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C22C C03B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 88 05830 A (METALLWERK PLANSEE GMBH) 11 août 1988 voir revendications 1-7; tableau 2 ---	1,2,5,11
Y	FR 2 573 094 A (MUREX LTD) 16 mai 1986 voir revendications 1,4-7,13,14 ---	1,2
Y	US 3 087 234 A (ALEXANDER ET AL.) 30 avril 1963 voir le document en entier ---	1,2
Y	US 3 152 886 A (NACHTMAN) 13 octobre 1964 voir le document en entier ---	1
A	US 4 877 435 A (HAEBERLE, JR. ET AL.) 31 octobre 1989 voir revendications 1,16,30,41 --- -/--	1,2,16

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 février 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/02/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lippens, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derr : Internationale No

PCT/FR 98/02532

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 065 812 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 1 décembre 1982 voir revendications 1-8 -----	1,5-7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem: Internationale No

PCT/FR 98/02532

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 8805830 A	11-08-1988	AT 386612 B	26-09-1988
		AT 15887 A	15-02-1988
		DE 3865259 A	07-11-1991
		EP 0299027 A	18-01-1989
		JP 1502680 T	14-09-1989
		JP 2609212 B	14-05-1997
		US 4950327 A	21-08-1990
FR 2573094 A	16-05-1986	DE 3441851 A	05-06-1986
		GB 2168723 A,B	25-06-1986
		US 4622068 A	11-11-1986
US 3087234 A	30-04-1963	AUCUN	
US 3152886 A	13-10-1964	AUCUN	
US 4877435 A	31-10-1989	AT 108218 T	15-07-1994
		AU 609699 B	02-05-1991
		AU 4921890 A	16-08-1990
		CA 2009363 A	08-08-1990
		CN 1044829 A,B	22-08-1990
		DE 69010351 D	11-08-1994
		DE 69010351 T	16-02-1995
		EP 0384608 A	29-08-1990
		ES 2058782 T	01-11-1994
		JP 2290938 A	30-11-1990
		JP 2672386 B	05-11-1997
		MX 165503 B	16-11-1992
EP 65812 A	01-12-1982	AU 552324 B	29-05-1986
		AU 8233282 A	14-10-1982
		CA 1209379 A	12-08-1986
		DD 202310 A	07-09-1983
		JP 58009955 A	20-01-1983
		US 4662920 A	05-05-1987