



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1999/11/09
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2000/05/18
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2001/05/08
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 99/02747
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: WO 00/27570
(30) Priorité/Priority: 1998/11/10 (98/14119) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ B22F 1/00, B23K 35/30, B22F 3/10,
B22F 7/08, B23K 35/02

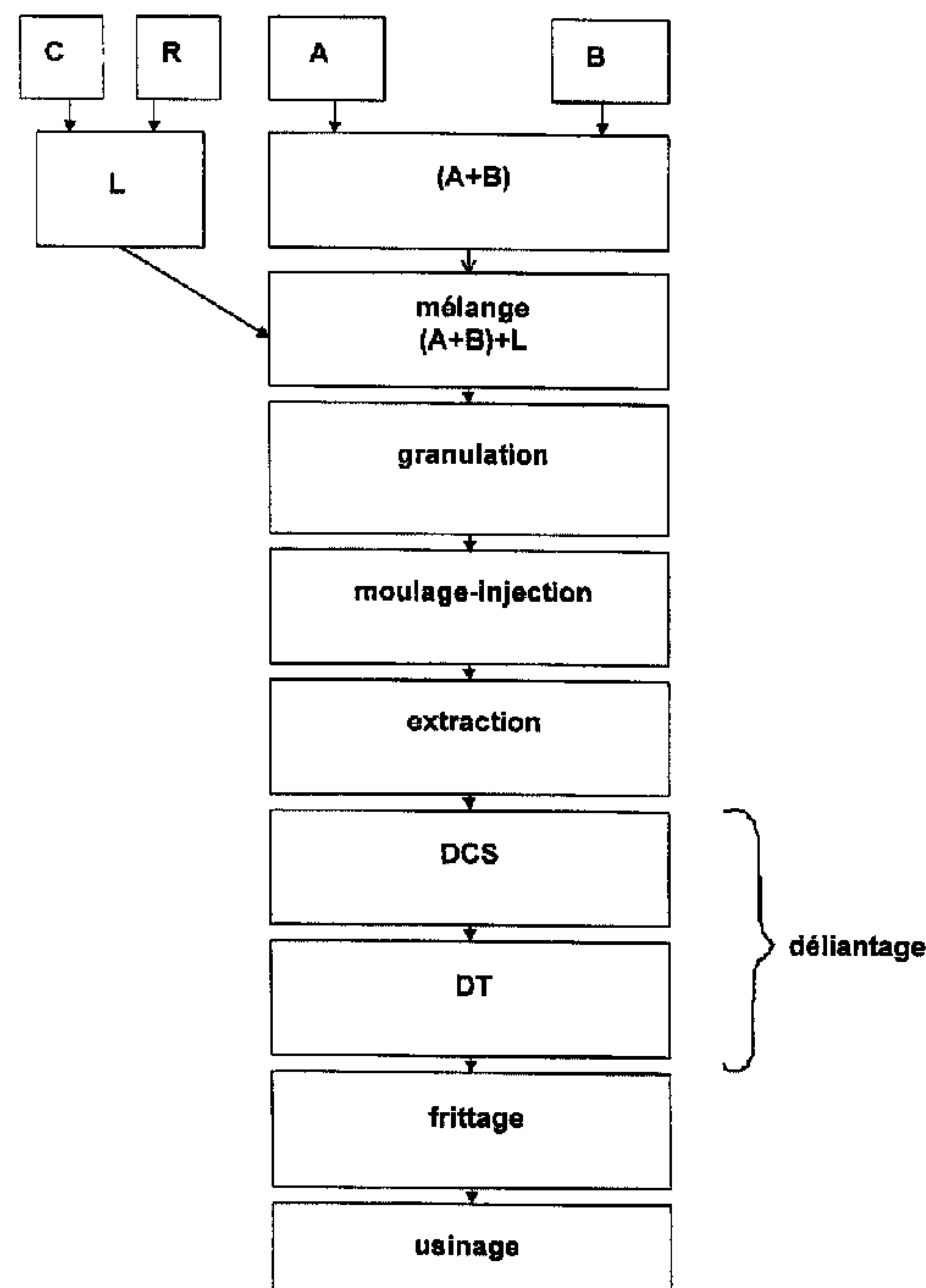
(71) Demandeurs/Applicants:
SNECMA SERVICES, FR;
METALS PROCESS SYSTEMS, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
MALIE, ANDRE, FR;
HUCHIN, JEAN-PIERRE, FR;
LEROY, YVES, FR;
DAVID, FRANCOIS, FR

(74) Agent: ROBIC

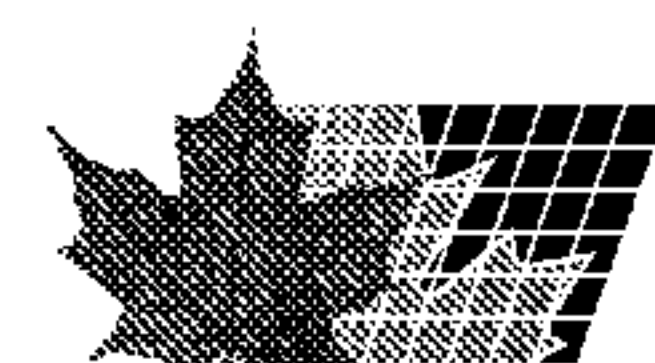
(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION PAR METALLURGIE DES POUDRES DE PIECES DE FORME
AUTOBRASANTES

(54) Title: METHOD FOR MAKING SELF-BRAZING COMPONENTS USING POWDER METALLURGY



(57) Abrégé/Abstract:

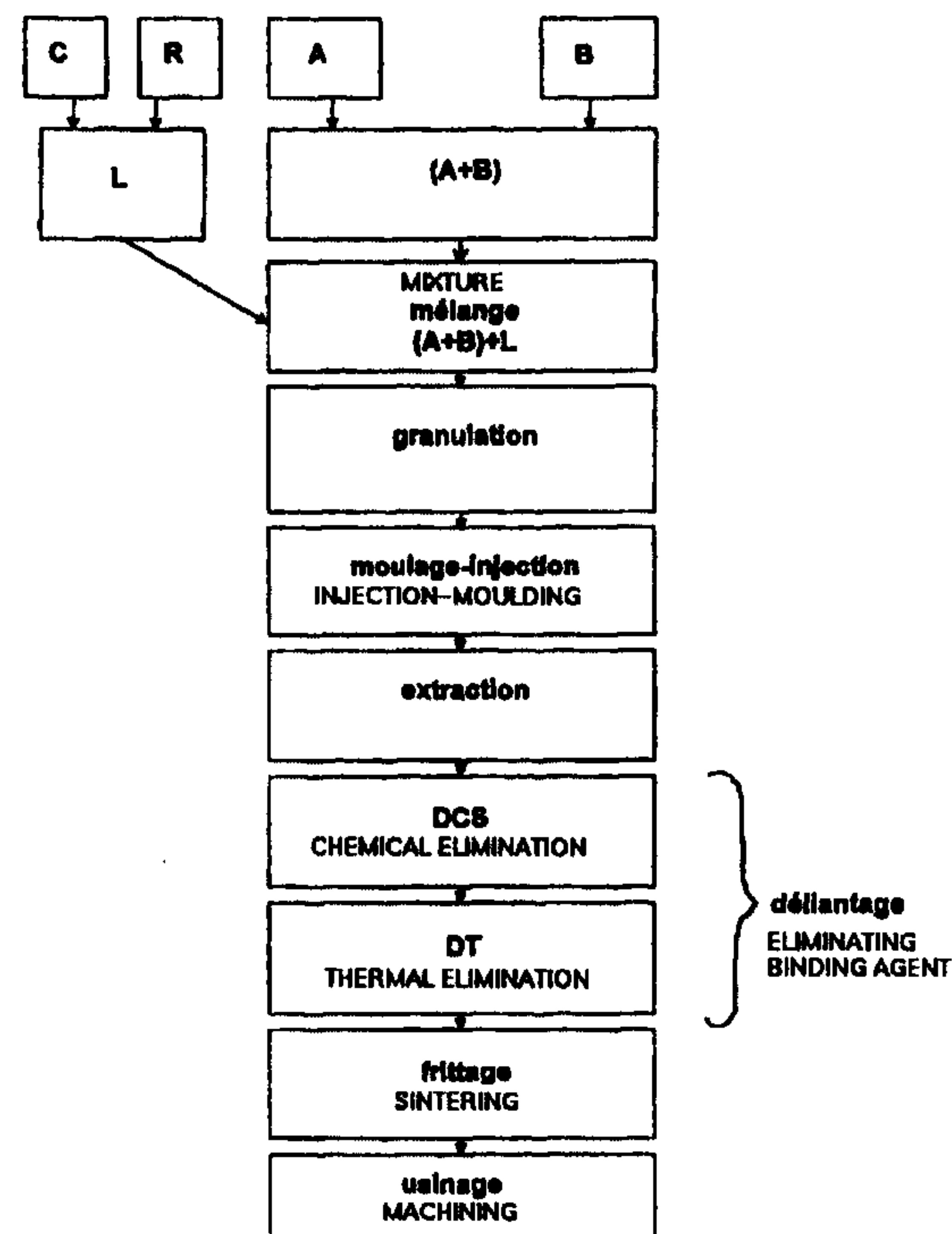
Le procédé de fabrication par métallurgie des poudres de pièces de forme susceptibles d'être assemblées par autobrasage à des pièces métalliques réceptrices comporte les étapes suivantes: a) préparation d'un mélange fondu ou liquide entre une poudre métallique de base, une poudre métallique de brasage et un liant. La poudre de brasage est un alliage comprenant au moins un élément fondant de sa température de solidus, b) injection du mélange dans un moule de la pièce de forme à réaliser, le moule étant maintenu dans des conditions de températures et de temps telles que s'y réalise la prise de consistance du liant, c) extraction de l'ébauche moulée, d) élimination du liant de l'ébauche, e) frittage de l'ébauche déliantée à une température supérieure à celle de liquidus de la poudre de brasage mais inférieure à celle d'autobrasage. Application du procédé de fabrication à un procédé de réparation de composants de turbines à gaz aéronautique ou terrestre en superalliage à base de Ni, de Co ou de Fe.



PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

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

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : B22F 1/00, 3/10, 7/08, B23K 35/30, 35/02	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/27570 (43) Date de publication internationale: 18 mai 2000 (18.05.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02747 (22) Date de dépôt international: 9 novembre 1999 (09.11.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/14119 10 novembre 1998 (10.11.98) FR (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): MET-ALS PROCESS SYSTEMS [FR/FR]; 130, rue de Silly, F-92100 Boulogne-Billancourt (FR). SNECMA SERVICES [FR/FR]; 2, boulevard du Général Martial Valin, F-75015 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DAVID, François [FR/FR]; 10, avenue Jean Vilar, F-14123 Ifs (FR). LEROY, Yves [FR/FR]; 3, rue d'Anjou, F-14400 Bayeux (FR). HUCHIN, Jean-Pierre [FR/FR]; 29, rue Augustin Neveu, F-86100 Chatellerault (FR). MALIE, André [FR/FR]; 17, rue Robert Desnos, F-86100 Targe (FR). (74) Mandataire: PLAÇAIS, Jean-Yves; Cabinet Netter, 40, rue Vignon, F-75009 Paris (FR).		(81) Etats désignés: CA, IL, IN, JP, KR, NO, SG, US, 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> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>
(54) Title: METHOD FOR MAKING SELF-BRAZING COMPONENTS USING POWDER METALLURGY		
(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION PAR METALLURGIE DES POUDRES DE PIÈCES DE FORME AUTOBRASANTES		
(57) Abstract The invention concerns a method using powder metallurgy for making components capable of being assembled by self-brazing to receiving metal parts, comprising the following steps: a) preparing a molten or liquid mixture of a basic metal powder, with a brazing metal powder and a binding agent. The brazing powder is an alloy comprising at least a melting element in its solidus temperature; b) injecting said mixture in a mould of the component to be produced, the mould being maintained in temperature and time conditions such that the binding agent gains consistency; c) removing the moulded blank; d) eliminating the binding agent from the blank; e) sintering the blank from which the binding agent has been removed at a temperature higher than that of the brazing powder liquidus temperature but less than self-brazing temperature. The manufacturing method can be applied to a process for repairing components of aeronautical or land gas turbines in superalloy based on Ni, Co or Fe. (57) Abrégé Le procédé de fabrication par métallurgie des poudres de pièces de forme susceptibles d'être assemblées par autobrasage à des pièces métalliques réceptrices comporte les étapes suivantes: a) préparation d'un mélange fondu ou liquide entre une poudre métallique de base, une poudre métallique de brasage et un liant. La poudre de brasage est un alliage comprenant au moins un élément fondant de sa température de solidus, b) injection du mélange dans un moule de la pièce de forme à réaliser, le moule étant maintenu dans des conditions de températures et de temps telles que s'y réalise la prise de consistance du liant, c) extraction de l'ébauche moulée, d) élimination du liant de l'ébauche, e) frittage de l'ébauche déliantée à une température supérieure à celle de liquidus de la poudre de brasage mais inférieure à celle d'autobrasage. Application du procédé de fabrication à un procédé de réparation de composants de turbines à gaz aéronautique ou terrestre en superalliage à base de Ni, de Co ou de Fe.		



La température de fusion relativement basse de la poudre de brasage est assurée par sa teneur en Si et/ou en B.

-2-

On désigne dans la suite du présent document par " élément fondant " un élément, tel que, par exemple, de façon non limitative, le silicium ou le bore, qui abaisse sensiblement la température de solidus de l'alliage dans lequel il est introduit.

- 5 L'opération de brasage-diffusion est réalisée à une température telle que la poudre de brasage fond et, coulant entre les grains de poudre de base, permet de faire décroître très rapidement la porosité et d'obtenir une couche de liaison compacte indépendamment du volume de poudre mis en oeuvre.
- 10 L'application de la température est ensuite maintenue pour faire diffuser le ou les éléments fondants B et Si. L'homogénéisation de la composition résultant d'une telle diffusion fait remonter la température de liquidus des zones fondues qui se solidifient durant le maintien en température, la diffusion se poursuivant à l'état solide.
- 15 Il en résulte à la fin de l'opération de brasage-diffusion une structure homogène et dense avec absence de discontinuité entre les pièces à assembler.
- 20 Le même document EP 0 075 497 donne plusieurs exemples d'application à des superalliages à base de nickel ou à base de cobalt.
- Dans un des exemples, il s'agit de reconditionner une aube fixe de turbine en alliage à base de cobalt KC25NW selon désignation AFNOR fissurée par fatigue thermique.
- 25 Pour cela, une pâte contenant intimement mélangées la poudre de base en superalliage de Co, la poudre de brasage en alliage Ni-Co-Si-B et un liant volatil est appliqué dans la fissure préalablement nettoyée et/ou élargie.
- 30 Le liant du type solution de résine acrylique dans le monomère de celle-ci est éliminé par pyrolyse lors du traitement de brasage-diffusion à 1200°C.
- Le document EP 0 075 497 prévoit aussi que l'on puisse appliquer au lieu d'une pâte une bande ou un ruban obtenus par laminage d'un mélange intime de poudres de base et de brasage et de résine acrylique.
- 35 Le brevet EP 0 075 497 prévoit également que l'on puisse rapporter une pièce élémentaire de forme simple sous forme d'une ébauche préfrittée obtenue à partir du mélange des poudres de base et de brasage, la surface de l'ébauche préfrittée

-3-

assurant le rôle de la couche de liaison.

- Le brevet cite notamment comme application le bouchage de trous support de noyau sur les aubes creuses de turbine en alliage NK15CADT selon désignation AFNOR issues de fonderie. Pour cela, on introduit dans le trou un bouchon constitué par une ébauche préfritée contenant 75 % en poids de poudre de base en alliage NK17CDAT selon désignation AFNOR et 25 % en poids de poudre de brasage en alliage Ni-Co-Si-B et on réalise un autobrasage à 1200°C durant 15 min.
- 10 L'utilisation du procédé décrit dans ce brevet est néanmoins soumise à un certain nombre de limitations.
- 15 L'utilisation de pâtes ou de rubans contenant, outre les poudres de base et de brasage, un liant qu'il est nécessaire de décomposer et dont il faut éliminer les produits de décomposition lors du brasage-diffusion impose d'utiliser des fours capables d'éliminer de grandes quantités de gaz issus de la pyrolyse du liant. De tels fours sont mal adaptés à l'opération de brasage-diffusion qui s'effectue vers 1200°C et généralement sous vide.
- 20 Un autre problème à résoudre est la réalisation de pièces élémentaires sous forme d'ébauche préfritées. Le document EP 0 075 497 n'indique pas de mode de réalisation de telles ébauches et n'envisage que des formes simples.
- 25 La mise en forme des ébauches peut-être envisagée par compaction uniaxiale à froid mais ce procédé ne permet pas de réaliser des formes très élancées ou minces de densité homogène à cause des frottements entre grains de poudre ou entre grains et parois de la matrice de compaction. En outre, pour limiter ces frottements, on utilise des lubrifiants du type stéarate de zinc ou similaires comme additif aux poudres; ces lubrifiants sont susceptibles d'introduire du zinc dans l'ébauche, cet
- 30 élément étant néfaste pour la tenue en service des superalliages.
- D'autres procédés de mise en forme des ébauches sont en fait utilisés tels que la projection par plasma sur un substrat en rotation et la découpe par laser de rubans.
- 35 La projection par plasma permet de réaliser des ébauches de forme tubulaires de révolution par projection de poudre métallique sur un mandrin cylindrique tournant. Un tel procédé possède un très faible rendement, 90 % environ de la poudre projetée étant projetée ailleurs que sur le mandrin tournant, ce qui grève fortement

-4-

le coût de réalisation des ébauches compte tenu du coût extrêmement élevé des poudres métalliques projetées. En outre, ce procédé n'assure pas de bords nets en extrémité d'ébauche, ce qui nécessite des recoupes et augmente encore le coût des pièces.

5

La découpe par laser de rubans obtenus par coulée de barbotine, élimination du solvant et frittage ne permet d'obtenir que des pièces planes de relativement faible épaisseur. Les chutes résultant de la découpe par laser sont toutefois importantes et représentent les 2/3 de la matière mise en oeuvre.

10

La consolidation d'ébauches préfrittées autobrasantes obtenues par métallurgie des poudres est décrite dans le brevet US 4,937,042 qui concerne la réalisation de pièces fixes de frottement en regard des ailettes de turbines à gaz. Les ébauches sont constituées d'un mélange d'une première poudre de superalliage de type M-Cr-Al ou M-Cr-Al-Y ne contenant pas de Si et d'une seconde poudre de type M-Cr-Al-Si contenant environ 10 % en poids de Si, l'élément Si étant l'élément fondant et M représentant l'élément Co ou l'élément Ni ou une combinaison de ces deux éléments. Les ébauches sont préfrittées à une température inférieure à la température de solidus de la seconde poudre.

20

La consolidation amenée par un tel préfrittage est très limitée compte tenu de la faible capacité de frittage des superalliages. Les ébauches ainsi obtenues sont donc peu manipulables.

25

On a cherché dans la présente invention à réaliser des pièces de forme destinées à être assemblées par autobrasage à des pièces métalliques réceptrices, ces pièces de forme pouvant être de formes très diverses voire complexes et de caractéristiques dimensionnelles relativement précises et étant obtenues par un procédé de métallurgie des poudres à haut rendement, c'est-à-dire que le rapport

30

entre la masse de la pièce de forme obtenue et la masse de poudres métalliques mise en oeuvre pour ce faire est proche de 1.

35

On a aussi cherché à réaliser des pièces de forme à densité relative contrôlée voisine de 1 dont la densité est homogène dans le volume de la pièce et ne contenant pas d'éléments nocifs ou " poisons " pour les caractéristiques d'usage de ces pièces.

-5-

On a aussi cherché à réaliser des pièces de forme pleines relativement élancées dont le rapport longueur/largeur est, par exemple, au moins égal à 5 et des pièces de forme creuses relativement minces dont le rapport diamètre/épaisseur est, par exemple, au moins égal à 10.

5

La présente invention a d'abord pour objet un procédé de fabrication par métallurgie des poudres de pièces de forme destinées à être assemblées par autobrasage à des pièces métalliques réceptrices.

- 10 Ce procédé met en oeuvre deux poudres métalliques, une première poudre dite "poudre de base" permettant d'obtenir les caractéristiques métallurgiques souhaitées et une seconde poudre dite "poudre de brasage" en alliage comportant un élément fondant à une teneur telle que la température de liquidus de la poudre de brasage soit inférieure à la température de solidus de la poudre de base, la
- 15 poudre de base ne comportant pas dans sa composition chimique d'addition volontaire d'élément fondant.

La composition chimique de la poudre de base peut éventuellement être obtenue à partir d'un mélange de poudres.

20

La composition chimique de la poudre de base et celle de la poudre de brasage permettent de définir une température d'autobrasage qui est supérieure à la température du liquidus de la poudre de brasage et inférieure à celles du solidus de la poudre de base et de la pièce réceptrice.

25

Le procédé selon l'invention comprend la suite d'étapes suivante :

- a) on prépare un mélange homogène de poudre de base, de poudre de brasage et d'un liant liquide.

30

On entend ici par liant un constituant ou un ensemble de constituants permettant de lier les grains de poudres métalliques les uns aux autres pour former un mélange d'apparence homogène.

- 35 Le liant dans la suite du présent document peut comprendre des additifs destinés, par exemple, à faciliter la dispersion, la mise en suspension des poudres métalliques ou à améliorer d'autres caractéristiques du mélange.

-6-

Le qualificatif " liquide " pour le liant comprend l'état fondu et correspond à des consistances diverses pouvant être caractérisées par leur viscosité.

5 Le liant est choisi pour pouvoir prendre consistance lorsqu'on le souhaite. On entend par là prendre un état capable de retenir une forme contrairement par exemple à l'état liquide.

10 b) On injecte le mélange ainsi préparé dans un moule de la pièce de forme à réaliser en appliquant audit mélange une pression appropriée.

15 La géométrie du moule est adaptée à celle des pièces de forme à réaliser compte tenu des variations dimensionnelles résultant du procédé, variations dimensionnelles que l'homme du métier sait prévoir par son expérience ou prendre en compte à partir d'essais préliminaires.

20 Le moulage est maintenu dans des conditions de température, de pression d'injection et de temps telles que s'y réalise la prise de consistance du liant.

25 c) une fois le liant devenu consistant, on extrait l'ébauche moulée du moule.

30 d) on élimine le liant de l'ébauche moulée par un moyen ou par une combinaison de moyens appropriés connus tels que, par exemple, des moyens physiques, thermiques ou chimiques. Cette étape est dite de déliantage et l'ébauche qui en est issue est dite déliantée.

35 e) On réalise sur l'ébauche déliantée un traitement de frittage destiné à la densifier jusqu'à une densité relative au moins égale à 95 %, le frittage étant mené à une température supérieure à la température de liquidus de la poudre de brasage mais inférieure à la température du traitement d'autobrasage ultérieur.

La condition sur la température minimale de frittage permet d'assurer un frittage en phase liquide nécessaire pour obtenir des pièces de forme de densité relative voisine de l'unité même dans le cas de poudres de base dont la capacité de frittage est faible, une densité élevée après frittage permettant de limiter l'évolution dimensionnelle lors de l'autobrasage.

La condition sur la température maximale de frittage permet d'assurer la formation d'une quantité suffisante de phase liquide lors de l'autobrasage pour assembler de

-7-

manière sûre la pièce de forme à la pièce réceptrice.

Les conditions d'autobrasage sont quant à elles connues de l'homme du métier de ce type d'assemblage.

5

La suite d'étapes du procédé selon l'invention, à savoir préparation d'un mélange injectable, moulage, extraction, déliantage, frittage, correspond schématiquement à celles d'un procédé de moulage par injection de matières métalliques pulvérulentes, procédé désigné par MIM, abréviation de " metal injection moulding ".

10

Des variantes de tels procédés MIM sont par exemple décrites dans les brevets US 4,197,118, WO 88/07902 et WO 88/07903.

15

Les techniques MIM décrites dans ces brevets déposés il y a 10 à 20 ans sont utilisées pour réaliser des pièces finies de densité relative très proche de l'unité et l'homme du métier n'était jusqu'à présent aucunement incité à transposer ces techniques pour réaliser des composants présentant des caractéristiques opposées aux caractéristiques associées aux produits issus des techniques MIM, les produits obtenus par le procédé selon l'invention étant " semi-finis ", non complètement

20

densifiés et destinés à subir une fusion partielle lors de leur mise en oeuvre.

25

Avantageusement mais pas exclusivement, le procédé selon l'invention s'applique à des poudres métalliques de base en superalliages à base de Ni, de Co ou de Fe. La poudre de brasage est alors un alliage de Ni, de Co ou de Fe dans lequel l'élément fondant est le Si, le B ou ces deux éléments à la fois.

30

Préférentiellement, la poudre de brasage contient, dans le cas où l'élément Si est utilisé seul ou en combinaison comme fondant, 2 à 12 % de Si en poids.

Préférentiellement, au cas où l'élément B est utilisé seul ou en combinaison comme fondant, la poudre de brasage contient de 1 à 5 % de B en poids.

35

Préférentiellement, l'alliage de la poudre de brasage est choisi parmi la liste suivante d'alliages : Ni-Si, Ni-B, Ni-Co-Si, Ni-Co-B, Ni-Co-Si-B, Ni-Cr-Al-Si, Ni-Co-Cr-Al-Si, Ni-Cr-B, Ni-Co-Cr-B.

Dans l'alliage de la poudre de brasage, les éléments non spécifiés se trouvent à des teneurs habituelles compte tenu des matières premières utilisées et des procédés

-8-

d'élaboration de l'alliage.

Préférentiellement, le pourcentage pondéral de poudre de brasage par rapport à l'ensemble des deux poudres métalliques est compris entre 5 et 40 % et dépend de
5 la nature de ces deux poudres.

Préférentiellement encore, la charge en poudres métalliques est d'au moins 50 % en volume dans le mélange réalisé avec le liant.

10 Comme indiqué ci-avant, diverses variantes de procédé MIM peuvent avantageusement être mises en oeuvre dans le procédé selon l'invention.

Le mécanisme de prise de consistance de l'ébauche dans le moule peut, selon une première variante du procédé selon l'invention, être un changement physique d'état
15 liquide-solide du liant obtenu par maintien du moule à une température inférieure à la température dudit changement d'état.

Bien entendu, la température du moule est choisie de manière à réaliser la solidification du liant malgré d'éventuels phénomènes de surfusion et en tenant
20 compte de l'influence de la présence d'additifs éventuels dans le liant.

Selon une sous-variante de cette première variante du procédé selon l'invention, le liant peut être ou comprendre une résine thermoplastique, le mélange liant-poudres métalliques étant alors préparé à une température supérieure à la température de
25 fusion du liant et injecté dans le moule également à une température supérieure à cette température de fusion.

Selon une autre sous-variante de cette première variante du procédé selon l'invention, le liant peut être un système aqueux ou non aqueux liquide à
30 température ambiante et le mélange préparé avec les poudres métalliques est injecté dans un moule refroidi à une température située en dessous de la température de solidification du liant.

L'étape de déliantage comprend dans cette sous variante une opération de
35 lyophilisation ou de sublimation du liant.

Selon une autre variante du procédé selon l'invention, le liant est une résine thermodurcissable et le mécanisme de prise de consistance du liant est une

-9-

polymérisation accélérée de la résine, par exemple dans un moule chauffé.

5 Selon encore une autre variante du procédé selon l'invention, le liant est susceptible d'une réaction sol-gel que l'on met en oeuvre durant l'étape de moulage. L'étape de déliantage comprend alors une opération de remise en solution du liant ou de ses constituants essentiels.

10 Avantageusement dans ces différentes variantes du procédé selon l'invention, l'étape de déliantage peut comprendre une opération de mise en solution d'au moins un composant du liant par action chimique d'un solvant de ce ou de ces composants.

15 Lorsque le liant comprend un polymère, l'étape de déliantage peut avantageusement comprendre une opération de dépolymérisation dudit polymère par action chimique et/ou catalytique d'un agent spécifique.

Avantageusement encore, l'étape de déliantage peut comprendre plus d'une opération, l'opération finale étant une opération de déliantage thermique.

20 Très avantageusement dans ce cas, l'opération de déliantage thermique se poursuit jusqu'à une température assurant un début de consolidation ou "préfrassage" des poudres métalliques. Ce préfrassage permet de manipuler sans risque de casse les ébauches déliantées avant de leur faire subir l'étape de frassage destinée à les densifier.

25 Dans la suite du présent document, le terme "frassage" est réservé à l'opération qui transforme les "ébauches" déliantées en pièces de forme autobrasantes à faible porosité sachant que, durant l'autobrasage, le processus physique de frassage et d'élimination de la porosité résiduelle se poursuit dans les pièces de forme.

30 Préférentiellement pour permettre le préfrassage des ébauches déliantées, le déliantage thermique est terminé à une température située dans l'intervalle de fusion de la poudre de brasage et très préférentiellement dans le demi-intervalle inférieur.

35 Très préférentiellement encore, l'étape de frassage est réalisée à une température comprise environ 50°C en dessous de celle de l'opération ultérieure d'autobrasage.

Optionnellement, l'opération de déliantage thermique et l'étape de frassage peuvent

WO 00/27570

PCT/FR99/02747

-10-

être réalisées à la suite dans le même four sans retour à l'ambiante entre ces deux opérations ou étapes.

5 Les pièces de forme obtenues après frittage ont des dimensions très régulières qui ne nécessitent pas ou qui ne nécessitent qu'une très faible retouche dimensionnelle par usinage pour pouvoir s'ajuster aux pièces réceptrices et réaliser un assemblage autobrasé solide.

10 Du fait de l'élimination poussée du liant lors du déliantage, les pièces de forme issues du procédé selon l'invention ne contiennent pas d'élément chimique autre que ceux qui constituent les poudres métalliques mises en oeuvre.

15 La présente invention couvre aussi un procédé d'assemblage des pièces de forme autobrasantes obtenues par le procédé de fabrication selon l'invention à des pièces réceptrices qui sont des composants en superalliage de turbines à gaz aéronautiques ou terrestres.

20 Selon ce procédé d'assemblage, l'alliage dont est constituée la poudre de base est choisi pour sa compatibilité avec le superalliage des pièces réceptrices et la pièce de forme est pré-assemblée à la pièce réceptrice en la disposant en contact ou à faible jeu avec la pièce réceptrice. Ceci impose éventuellement des conditions connues sur la forme et les dimensions de la pièce de forme et des parties en regard de la pièce réceptrice.

25 Le pré-assemblage entre ces deux pièces est alors porté à une température supérieure à la température de liquidus de la poudre de brasage et inférieure à la température de solidus de la poudre de base et de la pièce réceptrice pour réaliser l'autobrasage.

30 Préférentiellement et notamment lors de l'application du procédé à la réparation de pièces, le traitement d'autobrasage est suivi directement ou après retour à l'ambiante d'un traitement de diffusion destiné à faire diffuser les éléments chimiques et notamment le ou les éléments fondants et à homogénéiser la structure de la zone réparée.

35 Les figures ci-après illustrent de façon nullement limitative un exemple de pièce de forme et des exemples de mise en oeuvre des procédés de fabrication et d'assemblage selon l'invention.

-11-

La fig. 1 montre une pièce de forme autobrasante du type bague annulaire en superalliage.

- 5 La fig. 2 est un schéma des étapes d'une première variante du procédé de fabrication selon l'invention de la bague de la fig. 1, variante mettant en oeuvre une résine thermoplastique.

- 10 La fig. 3 est un schéma des étapes d'une deuxième variante du procédé de fabrication selon l'invention de la bague de la fig. 1, variante mettant également en oeuvre une résine thermoplastique.

- 15 La fig. 4 est un schéma des étapes d'une troisième variante du procédé de fabrication selon l'invention de la bague de la fig. 1, variante mettant en oeuvre un liant liquide à température ambiante.

La fig. 1 montre une bague tubulaire 1 autobrasante en superalliage à base de nickel.

- 20 Son diamètre extérieur D est de l'ordre de 12 mm et son épaisseur e de l'ordre de 0,6 mm. Il s'agit donc d'une pièce mince de rapport D/e élevé, de l'ordre de 20. Sa hauteur h est de l'ordre de 10 mm.

- 25 Cette bague étant destinée à être autobrasée dans un trou borgne d'une aube de turbine à gaz aéronautique en superalliage de désignation commerciale René 77 (alliage de Ni du type NK15CDAT), la tolérance sur son diamètre extérieur est très resserrée, de l'ordre de quelques centièmes de mm de manière à centrer parfaitement la bague, à limiter ses distorsions géométriques durant l'autobrasage et à faciliter sa liaison avec la pièce réceptrice, à savoir l'aube de turbine.

30

La bague 1 est fabriquée en superalliage à base de nickel par le procédé de métallurgie des poudres selon l'invention à l'aide de deux poudres métalliques, une poudre A de base et une poudre B de brasage.

- 35 La poudre A de base est une poudre en alliage connu de désignation commerciale Astroloy (NK17CDAT selon désignation AFNOR). Ce matériau est tout à fait compatible avec le superalliage René 77 de l'aube, notamment du point de vue température de solidus et caractéristiques mécaniques.

-12-

La température de solidus de la poudre A de base est de 1240 °C. Sa température de liquidus est de 1280 °C.

- 5 La poudre de brasage B utilisée pour réaliser le frittage de la poudre d'Astroloy et l'autobrasage avec l'aube est une poudre en alliage Ni-Co-Si-B contenant en poids 17 % Co, 4 % Si, 2,7 % B.

- 10 La température de solidus de la poudre B de brasage est de 965 °C. Sa température de liquidus est de 1065 °C et est inférieure aux températures de solidus de la poudre A de base et de celui de l'aube.

- 15 Ces données permettent de définir une température d'autobrasage de 1200°C qui est supérieure à la température de liquidus de la poudre de brasage mais qui est inférieure à la température du solidus de l'aube en René 77 et de celui de la poudre A d'Astroloy.

- 20 La fig. 2 décrit une première variante de mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Les deux poudres métalliques A et B sont des poudres à grains sphériques atomisées à l'argon et leur granulométrie est inférieure ou égale à 53 µm.

- 25 Ces deux poudres métalliques A et B sont prémélangées entre elles sous atmosphère inerte. Le prémélange des deux poudres métalliques A et B est désigné par (A+B).

- 30 La proportion pondérale de poudre A d'Astroloy à la poudre B de brasage est de 3/1, ce qui correspond à un pourcentage pondéral de 25 % de poudre B dans le prémélange (A+B) des deux poudres métalliques.

- 35 Selon cette première variante, on prépare un mélange pâteux des deux poudres métalliques prémélangées (A+B) avec un liant L fondu à 180 °C environ dans un mélangeur sous gaz inerte.

Le liant L est constitué d'un mélange de cire C et de résine thermoplastique R par exemple du type polyéthylène ou polypropylène.

WO 00/27570

PCT/FR99/02747

-13-

La charge volumique de poudres métalliques (A+B) dans le mélange est de 70 %.

Le mélange homogène obtenu est refroidi et broyé pour constituer des granulés.

- 5 Les granulés obtenus peuvent être manipulés et stockés sans problème à température ambiante, les grains de poudres métalliques étant enrobés de liant solidifié.

- 10 Dans l'étape suivante de moulage-injection, les granulés sont introduits dans la vis d'Archimède d'une presse du genre de celles pour mouler par injection des objets en matière synthétique, la vis d'Archimède étant chauffée à environ 180-200 °C de manière à fondre le liant des granulés et à obtenir une pâte métallique dont la viscosité est comprise entre 10^4 et 10^7 cpoise et qui est de ce fait apte à être injectée par la vis d'Archimède dans un moule.

- 15 Le moule, réalisé en acier à outils, est composé de deux parties en appui l'une sur l'autre par un plan de joint, ces deux parties délimitant lorsqu'elles sont mises en appui une cavité annulaire ou empreinte dans laquelle est injectée la pâte métallique à l'aide de la vis d'Archimède.

- 20 Les dimensions de l'empreinte du moule sont celles de la bague à réaliser à un coefficient près, l'ébauche subissant des variations dimensionnelles lors des opérations ultérieures de fabrication, notamment un retrait lors du frittage.

- 25 Dans le cas des bagues de la fig. 1, l'empreinte a de ce fait des dimensions égales à 1,15 x celles de la bague.

- Le retrait peut ne pas être isotrope ; on applique alors pour définir les dimensions du moule des coefficients de retrait différents selon les directions.

- 30 L'homme du métier sait prévoir ces variations dimensionnelles, éventuellement à l'aide de quelques essais préliminaires destinés à prendre en compte l'influence notamment des caractéristiques des poudres métalliques et du liant utilisés, de la charge en poudres métalliques dans le mélange et des conditions de frittage.

- 35 Le moule est maintenu à la température de l'ordre de 45 °C pour permettre à la fois un bon remplissage de l'empreinte et la solidification de la pâte métallique en 1 minute environ.

-14-

Une fois l'ébauche solidifiée, les deux parties du moule sont séparées et l'ébauche extraite de l'empreinte.

- 5 La construction du moule doit prendre en compte la contrainte de pouvoir extraire les ébauches moulées sans les endommager mais la prise en compte d'une telle contrainte est connue dans le domaine du moulage-injection.

- 10 L'étape suivante du procédé selon la fig. 2 est le déliantage qui est réalisé en deux opérations successives.

- 15 Une première opération est un déliantage chimique DCS par action d'un solvant qui est l'hexane et qui dissout la cire du liant. Ce déliantage est réalisé en phase vapeur et en phase liquide par immersion.

- La seconde opération de déliantage réalisée est un déliantage thermique DT dans un four sous atmosphère d'hydrogène.

- 20 Cette seconde opération comprend d'abord une montée puis un maintien autour de 400-500°C où s'effectue la pyrolyse de la résine thermoplastique non dissoute par l'hexane.

La pyrolyse en milieu hydrogéné ne laisse quasiment aucun résidu du liant.

- 25 L'ébauche est à ce moment extrêmement poreuse, les pores occupant le volume laissé libre par le départ du liant. Les grains de poudres métalliques n'ont entre eux qu'une faible cohésion ce qui fait que l'ébauche est sensible aux chocs et est peu manipulable.

- 30 La température est alors montée dans le four de déliantage thermique jusqu'à 1000°C pour réaliser un préfrittage des ébauches déliantées. A cette température, supérieure à la température de solidus de la poudre B de brasage (965°C) et située au 1/3 de son intervalle de fusion, la poudre B fond partiellement et la phase liquide issue de B infiltre la surface des grains de poudre non fondus, notamment ceux de
35 la poudre A de base, formant des ponts métalliques entre les grains et réalisant par là une consolidation de la structure.

Les ébauches sont maintenues à 1000°C durant 10 mn environ puis refroidies

-15-

jusqu'à température ambiante.

5 Un préfrittage à une température plus basse, légèrement inférieure à la température du solidus de la poudre B de brasage, par exemple à 950°C, ne permettrait pas la formation de ponts métalliques et les ébauches seraient trop fragiles pour pouvoir être manipulées par la suite compte tenu de leur très faible épaisseur, inférieure au mm.

10 Un préfrittage à une température supérieure à 1000°C entraînerait la formation de trop de phase liquide au stade du préfrittage.

Une montée relativement lente à 1000°C contribue également à la qualité du préfrittage. Une vitesse de montée de l'ordre de 500°C/h donne satisfaction.

15 Après cette opération de déliantage thermique, les ébauches sont introduites dans le four de frittage qui est un four sous vide.

20 Le frittage est réalisé par une montée en étapes jusqu'à 800°C, puis par une montée à 1150°C soit une température située au dessus de celle du liquidus de la poudre B de brasage et 50°C en dessous de la température prévue pour l'autobrasage des bagues sur l'aube en René 77.

25 Les bagues sont maintenues 15 mn à 1150°C. Ces conditions sont suffisantes pour obtenir une densification poussée des pièces à plus de 96 % en conservant un potentiel suffisant de formation de phase liquide lors de l'autobrasage.

30 Après refroidissement à l'ambiante accéléré par introduction d'argon dans le four, les bagues annulaires sont contrôlées et éventuellement retouchées par rectification si notamment leur diamètre extérieur est trop grand pour leur utilisation.

La fig. 3 décrit une deuxième variante pour fabriquer les bagues annulaires de la fig. 1.

35 On prépare un mélange homogène des deux mêmes poudres métalliques (A+B) prémélangées avec un liant L fondu qui est cette fois constitué d'une résine thermoplastique, le polyacétal, la charge en poudres métalliques étant de 65 % en volume dans le mélange. Ce mélange est granulé comme dans la première variante.

WO 00/27570

PCT/FR99/02747

-16-

Comme dans la première variante, les granulés sont réchauffés jusqu'à fusion du liant et injectés dans le moule d'une presse de moulage-injection.

5 Après leur extraction du moule, les ébauches moulées solidifiées subissent un déliantage catalytique DCa à 110 °C à l'aide d'HNO₃ gazeux.

Cet agent dépolymérise le polyacétal qui se transforme en monomère gazeux, le formaldéhyde, lequel est évacué.

10 Cette étape de déliantage catalytique permet d'éliminer quasiment en totalité le liant, l'opération de déliantage thermique n'étant pas de ce fait rendue nécessaire.

15 L'ébauche déliantée est ensuite directement frittée dans un four sous vide à 1150°C comme pour la première variante.

La fig. 4 décrit une troisième variante pour fabriquer les bagues annulaires de la fig. 1.

20 On prépare cette fois un mélange des mêmes poudres métalliques (A+B) prémélangées avec un liant L qui est liquide à température ambiante.

Ce liant L peut-être un système aqueux ou non aqueux.

25 Dans le cas d'utilisation d'un système aqueux, le constituant majeur du liant est l'eau, des additifs à l'eau améliorant la dispersion et la mise en suspension des grains de poudres métalliques, permettant de conditionner la viscosité du mélange à température ambiante ou ayant un rôle cryo-protecteur. La demande de brevet WO 88/07902 décrit de tels systèmes aqueux.

30 La barbotine métallique ainsi constituée avec le système aqueux L et une charge de l'ordre de 60 % de poudres métalliques (A+B) possède une viscosité allant de 10³ à 10⁴ cpoise et peut être conservée dans des récipients fermés avant le moulage-injection.

35 L'opération de moulage-injection est alors réalisée dans un moule en acier à outils refroidi à -40°C ou à une température inférieure.

Le brevet EP 587 483 décrit une presse à injecter de telles barbotines et notamment

-17-

la tête d'injection de la presse.

Le brevet EP 626 224 décrit un dispositif pour réaliser le moulage de telles barbotines aux températures inférieures à l'ambiante sans faire givrer la surface de
5 l'empreinte ou du plan de joint du moule.

L'utilisation d'un système non aqueux en alternative à un système aqueux est décrit dans la demande de brevet WO 88/07903.

10 On peut par exemple utiliser du cyclohexane avec des additifs tels qu'un dispersant des poudres métalliques et un colloïde pour conditionner la viscosité du mélange.

Le moule est dans ce cas maintenu à une température de l'ordre de -20°C.

15 Que le liant L soit un système aqueux ou non aqueux, les glaçons métalliques extraits du moule après solidification de la barbotine sont conservés à basse température puis déliantés en deux opérations.

20 La première opération de déliantage est une opération connue de lyophilisation, l'eau ou le cyclohexane étant éliminés par sublimation lors de cette opération.

La seconde opération de déliantage est un déliantage thermique qui permet de brûler les additifs à l'eau ou au cyclohexane qui n'ont pas été éliminés lors de la lyophilisation.

25 Ce déliantage thermique est conduit de la même manière que dans le cas de la variante de la fig. 2 et permet également de préfritter les ébauches obtenues en montant à 1000°C en final.

30 L'étape de frittage est également réalisée de la même manière que pour la variante de la fig. 2.

Le procédé de fabrication de pièces de forme autobrasantes selon l'invention n'est bien sûr pas limité aux variantes décrites ci-dessus.

35 Les résultats obtenus sur la bague annulaire de la fig. 1 fabriquée selon l'invention par la variante de la figure 2 sont les suivants :

-18-

- Densité absolue de la bague frittée : 7,83, soit une densité relative de 98 %.
 - Teneur en carbone de la bague = 0,03 %,
 - Taille de grains = n°6,5 selon spécification ASTM E112,
 - Ecart-type sur le diamètre intérieur = 0,01 mm,
 - 5 - Ecart moyen de circularité sur le diamètre intérieur.
- L'écart de circularité est pris égal à la différence entre diamètre maximal et diamètre minimal sur une même section.
- L'écart moyen est pris égal à la moyenne des écarts sur un même lot de pièces.
- L'écart moyen de circularité sur le diamètre intérieur mesuré à 25 % de la hauteur de
- 10 la bague est égal à 0,02 mm.
- L'écart moyen de circularité sur le diamètre intérieur mesuré à 75 % de la hauteur de la bague est égal à 0,03 mm.

- 15 Nous allons maintenant rapidement décrire le procédé d'assemblage selon l'invention à l'aide du même exemple.

- 20 On réalise dans l'aube de turbine en superalliage René 77 un alésage de diamètre très précis, tolérancé à quelques centièmes de mm par exemple, et on retouche si nécessaire le diamètre extérieur de la bague de la figure 1 pour permettre son engagement à force dans l'alésage de l'aube.

Ce pré-assemblage à force est alors porté sous vide à 1200 °C, maintenu 15 mn à cette température puis refroidi à température ambiante.

- 25 On peut alors contrôler la qualité de l'assemblage obtenu.

On peut aussi réaliser un traitement de diffusion à l'état solide de 2 h à 1200 °C, soit dans le four d'autobrasage soit ultérieurement après retour à l'ambiante.

- 30 On peut enfin réaliser un traitement thermique de qualité sur l'assemblage réalisé.

REVENDICATIONS

- 1°) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres de pièces de forme du genre destinées à être assemblées par autobrasage à une température déterminée à des
5 pièces métalliques réceptrices, ledit procédé de fabrication mettant en oeuvre deux poudres métalliques,
- une première poudre dite "poudre de base" en alliage permettant d'obtenir les caractéristiques métallurgiques souhaitées et ne comportant pas substantiellement
10 d'élément fondant,
- et une seconde poudre dite "poudre de brasage" en alliage comportant au moins un élément dit fondant à une teneur telle que la température de liquidus de l'alliage de la poudre de brasage est inférieure à la température de solidus de l'alliage de la
15 poudre de base,
- lesdites poudres de base et de brasage étant choisies pour que la température du liquidus de la poudre de brasage soit inférieure à la température d'autobrasage et que la température de solidus de la poudre de base soit supérieure à la température
20 d'autobrasage,
- ledit procédé de fabrication étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 25 a) préparation d'un mélange homogène de poudre de base, de poudre de brasage et d'un liant liquide, le liant étant choisi pour pouvoir dans des conditions contrôlées prendre consistance,
- 30 b) moulage-injection dudit mélange dans un moule de la pièce de forme à réaliser, le moulage étant maintenu dans des conditions de température, de pression et de temps telles que s'y réalise la prise de consistance du liant,
- c) extraction de l'ébauche moulée du moule,
- 35 d) déliantage,
- e) frittage de l'ébauche déliantée à une température supérieure à la température de liquidus de la poudre de brasage mais inférieure à la température du traitement

-20-

d'autobrasage ultérieur de manière à obtenir une pièce de forme apte à l'autobrasage dont la densité relative est au moins égale à 95 %.

- 2°) Procédé de fabrication de pièces de forme selon la revendication 1 caractérisé en ce que la composition chimique de la poudre de base correspond à un superalliage à base de Ni, de Co ou de Fe et en ce que celle de la poudre de brasage à un alliage à base de Ni, de Co ou de Fe dans le lequel l'élément fondant est le Si et/ou le B.
- 3°) Procédé de fabrication de pièces de forme selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'alliage de la poudre de brasage contient de 2 à 12 % de Si en poids.
- 4°) Procédé de fabrication de pièces de forme selon la revendication 2 ou 3 caractérisé en ce que l'alliage de la poudre de brasage contient de 1 à 5% de B en poids.
- 5°) Procédé de fabrication de pièces de forme selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que l'alliage de la poudre de brasage est choisi parmi la liste des alliages suivants : Ni-Si, Ni-B, Ni-Co-Si, Ni-Co-B, Ni-Co-Si-B, Ni-Cr-Al-Si, Ni-Co-Cr-Al-Si, Ni-Cr-B, Ni-Co-Cr-B.
- 6°) Procédé de fabrication de pièces de forme selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le pourcentage pondéral de poudre de brasage dans l'ensemble des deux poudres métalliques est compris entre 5 et 40%.
- 7°) Procédé de fabrication de pièces de forme selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la charge de poudres métalliques dans le mélange avec le liant est d'au moins 50 % en volume.
- 8°) Procédé de fabrication de pièces de forme selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la prise de consistance du liant dans le moule est un changement physique d'état liquide-solide du liant obtenu par maintien du moule à une température inférieure à la température dudit changement d'état.
- 9°) Procédé de fabrication de pièces de forme selon la revendication 8 caractérisé en ce que le liant comprend une résine thermoplastique.
- 10°) Procédé de fabrication selon la revendication 8 caractérisé en ce que le liant est un système aqueux ou non aqueux liquide à température ambiante et en ce que

-21-

l'étape de déliantage comprend une opération de lyophilisation ou de sublimation du constituant principal du liant.

- 5 11°) Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le liant comprend essentiellement une résine thermodurcissable et en ce que la prise de consistance du liant dans le moule est obtenue par polymérisation de ladite résine.
- 10 12°) Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la prise de consistance du liant lors de l'étape de moulage est obtenue par une réaction sol-gel dont est susceptible ledit liant et en ce que l'étape de déliantage comprend une opération de remise en solution du gel obtenu.
- 15 13°) Procédé de fabrication de pièces de forme selon la revendication 9 ou selon la revendication 11 caractérisé en ce que l'étape de déliantage comprend une opération chimique de mise en solution d'au moins un composant du liant par action d'un solvant de ce ou de ces composant(s).
- 20 14°) Procédé de fabrication de pièces de forme selon la revendication 9 ou selon la revendication 11 caractérisé en ce que, le liant comprenant un polymère, l'étape de déliantage comprend une opération de dépolymérisation de celui-ci.
- 25 15°) Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 caractérisé en ce que l'étape de déliantage consiste en ou comprend en final une opération de déliantage thermique.
- 30 16°) Procédé de fabrication selon la revendication 15 caractérisé en ce que l'opération de déliantage thermique se poursuit jusqu'à une température assurant un préfrittage des ébauches déliantées.
- 35 17°) Procédé de fabrication selon la revendication 16 caractérisé en ce que le préfrittage est terminé à une température située dans l'intervalle de fusion de la poudre de brasage.
- 18°) Procédé de fabrication selon la revendication 16 ou 17 caractérisé en ce que le préfrittage est terminé à une température située dans le demi-intervalle inférieur de fusion de la poudre de brasage.

-22-

19°) Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 16 à 18 caractérisé en ce que l'opération de déliantage thermique et l'étape de frittage sont réalisées à la suite dans le même four sans retour à l'ambiante entre ces deux opérations ou étapes.

5

20°) Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 caractérisé en ce que l'étape de frittage est réalisée à une température environ 50°C en dessous de la température d'assemblage des pièces de forme par autobrasage.

- 10 21°) Procédé d'assemblage de pièces de forme autobrasantes obtenues selon le procédé de fabrication objet de l'une quelconque des revendications 1 à 20 à des pièces réceptrices en superalliage caractérisé en ce que les pièces réceptrices sont des composants de turbines à gaz aéronautiques ou terrestres, en ce que la poudre de base dont sont constituées lesdites pièces de forme est en alliage compatible
- 15 avec le superalliage desdites pièces réceptrices, en ce que lesdites pièces de forme ont des formes et dimensions permettant leur pré-assemblage auxdites pièces réceptrices et en ce qu'on réalise un autobrasage des pièces de forme sur les pièces réceptrices à une température supérieure à la température de liquidus de la poudre de brasage et inférieure à la température de solidus de la poudre de base et
- 20 de la pièce réceptrice.

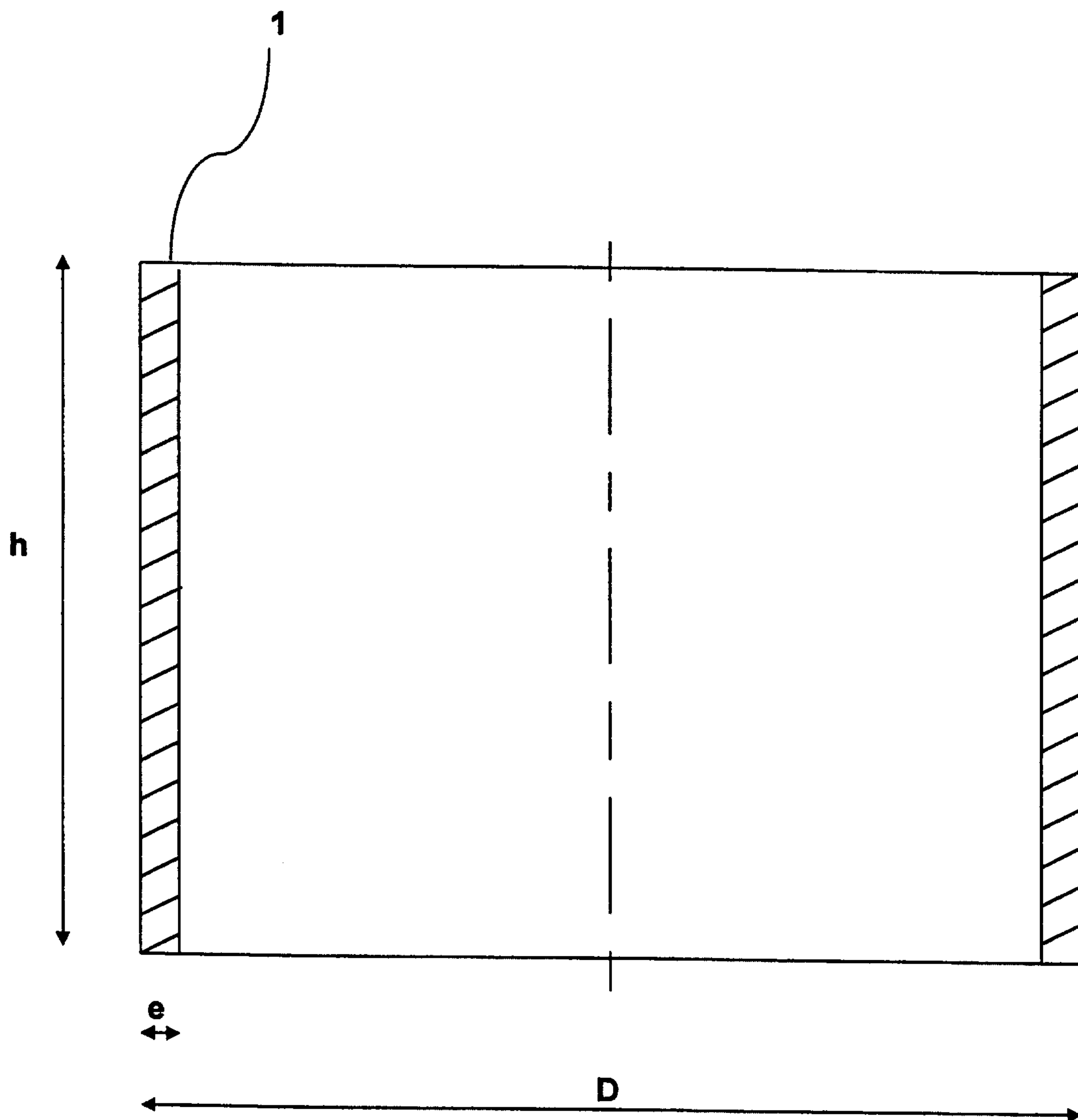
22°) Procédé d'assemblage selon la revendication 21 caractérisé en ce que le traitement d'autobrasage est suivi directement ou après retour à l'ambiante d'un traitement de diffusion à l'état solide.

25

23°) Procédé de réparation de turbines à gaz selon la revendication 21 ou 22 caractérisé en ce que les pièces réceptrices sont en alliage de désignation commerciale René 77, en ce que les pièces de forme sont en alliage de désignation commerciale Astroloy et en ce que le traitement d'autobrasage est réalisé à 1200°C.

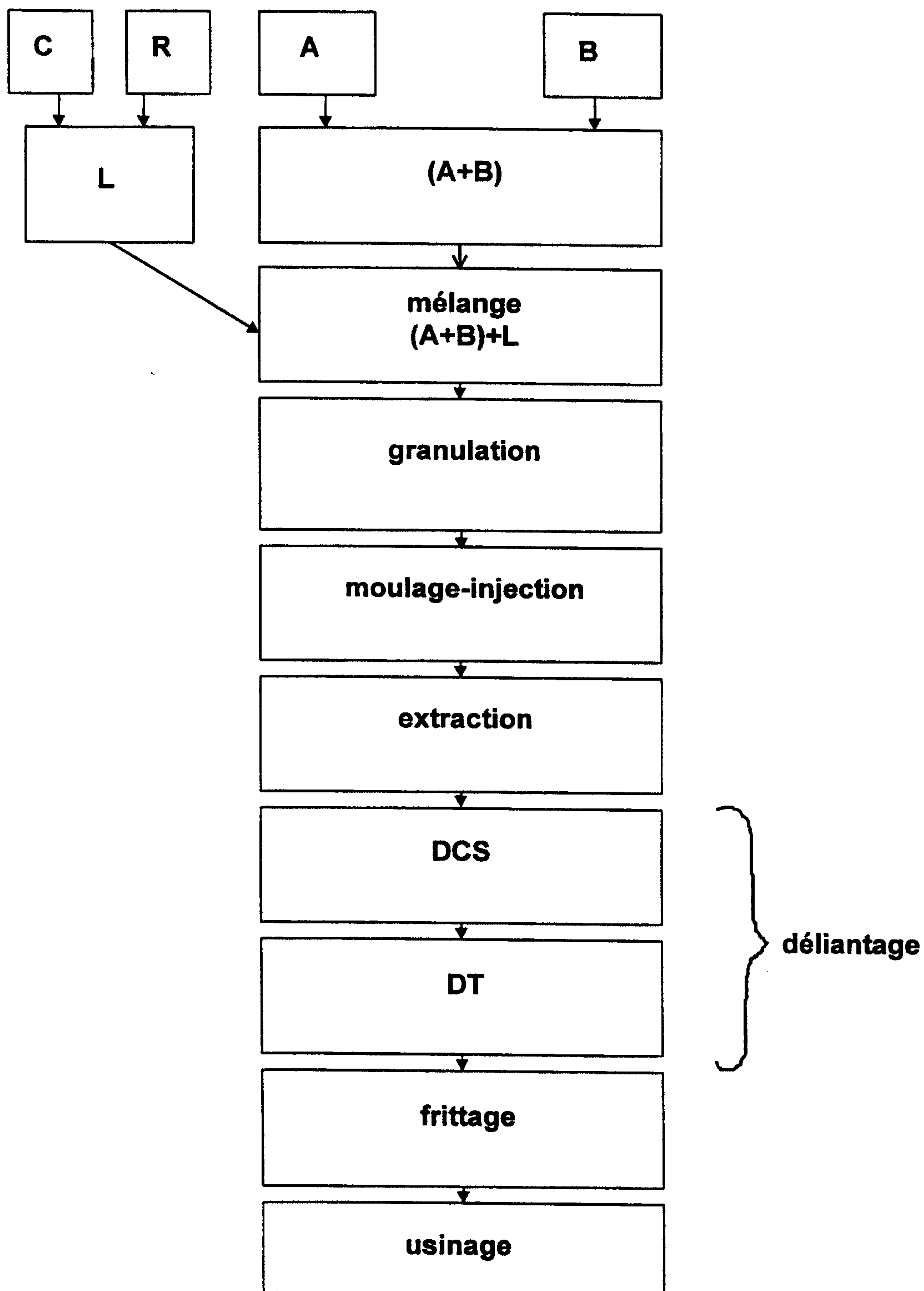
- 1/4 -

Fig. 1



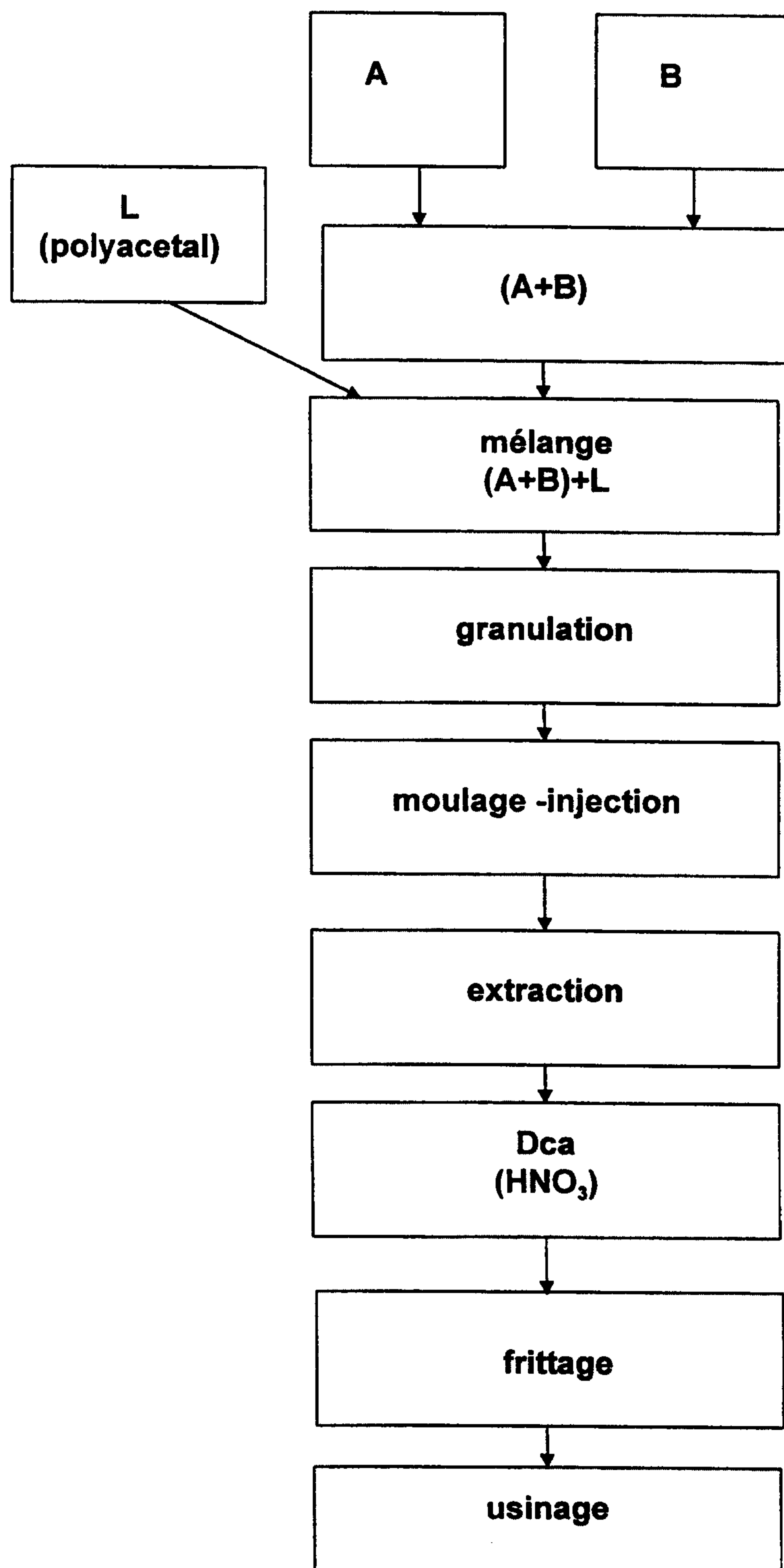
- 2/4 -

Fig. 2



- 3/4 -

Fig. 3



- 4/4 -

Fig. 4

