

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 00939

(54) Alliage pour fabrication d'appareils travaillant à haute température et appareils réalisés en cet alliage.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 22 C 5/04; C 03 B 37/095; C 22 C 1/10, 29/00.

(22) Date de dépôt..... 20 janvier 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne, 25 janvier 1980, n° 8002526.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 31-7-1981.

(71) Déposant : Société dite : JOHNSON MATTHEY & CO., LTD., société régie par les lois en
vigueur, résidant en Grande-Bretagne.

(72) Invention de : Alan Edward Heywood.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Ores,
6, av. de Messine, 75008 Paris.

La présente invention est relative à une matière métallique qui convient à l'utilisation dans des conditions rigoureuses ou hostiles et, en particulier, dans des conditions susceptibles d'engendrer un fluage, une fragilisation, une contamination, une corrosion ou un autre défaut dans la matière.

On connaît de nombreuses opérations qui nécessitent l'emploi d'un appareil métallique et qui, par leur nature, sont conduites dans des conditions qui sont rigoureuses et/ou hostiles à l'égard de la matière dont est fait l'appareil. Comme appareils susceptibles d'être soumis à une utilisation dans de telles conditions, on peut citer un dispositif pour la manipulation du verre fondu et un dispositif employé dans la préparation d'échantillons pour spectroscopie par fluorescence aux rayons X.

Les appareils pour la manipulation du verre fondu, en particulier pour la production de fibres de verre, dans lesquels le verre fondu est en général contenu dans un réservoir ou "manchon" comportant une plaque de base à orifices qui peuvent être munis ou non de buses et à travers lesquels le verre s'écoule pour former les fibres, sont généralement réalisés en alliage platine-rhodium. De tels manchons fonctionnent en général à des températures de l'ordre de 1200 à 1400°C et on a constaté que les alliages de platine-rhodium sont nécessaires pour obtenir la résistance mécanique voulue à ces températures élevées, en particulier pour des durées de service continu atteignant plusieurs semaines ou même plusieurs mois. La résistance mécanique n'est toutefois pas la seule qualité à considérer. Par exemple, le verre fondu est très corrosif et tend à attaquer la matière du manchon. De plus, des ailettes de refroidissement, généralement réalisées en argent à cause de sa conductivité thermique élevée, sont normalement prévues au-dessous de la plaque de base et l'argent tend à contaminer la matière du manchon à ces températures, ce qui aboutit à une détérioration prématurée. Un autre inconvénient

des alliages de platine-rhodium, au moins lorsqu'on les utilise pour la fabrication des parties de la plaque de base d'où sort le verre en fusion, est représenté par leur affinité pour le verre en fusion. Par conséquent, si une
5 fibre se casse, le verre sortant de l'orifice tend à mouiller la surface extérieure de l'orifice et à provoquer une "inondation" ; autrement dit, le verre en fusion s'étale sur la face inférieure de la plaque de base et/ou sur la surface externe de la buse, si la plaque en comporte, au
10 lieu de former facilement une nouvelle fibre.

Une solution à cette difficulté, applicable seulement à des plaques de base sans buses, c'est-à-dire dont les orifices sont définis simplement par des trous percés ou formés de manière quelconque directement à travers la
15 plaque de base, a été proposée dans le Brevet britannique n° 1 242 921. Suivant la description de ce Brevet, la plaque de base, appelée "plaque de filière", est caractérisée en ce que le "corps principal" de la plaque est réalisé en alliage de rhodium et de platine, ainsi qu'éventuellement
20 d'iridium, et en ce que la "face" de la plaque, c'est-à-dire la partie de la plaque d'où sort le verre, est revêtue d'un alliage de platine et d'or contenant éventuellement en outre des additions de rhodium, d'iridium, de cuivre et/ou de palladium. L'alliage platine-rhodium donne
25 à la plaque de filière la résistance mécanique nécessaire, tandis que l'alliage platine-or possède de bonnes caractéristiques de non-mouillage qui assurent une bonne séparation du verre en fusion par rapport aux trous circulaires ainsi que de réduction des risques de noyage. On rencontre
30 toutefois avec ce dispositif, une difficulté en ce que, dans les conditions de travail, l'or tend à diffuser dans l'alliage platine-rhodium et qu'il en résulte un appauvrissement en or de l'alliage de revêtement, ce qui entraîne une diminution des caractéristiques de non-mouillage.

35 Une solution analogue, applicable cette fois à des plaques de base à buses, est décrite dans le Brevet

britannique 1 049 517. Dans ce cas, les manchons eux-mêmes, ou la "plaque à buses" (c'est-à-dire la plaque de base munie de buses), ou au moins l'extrémité de sortie des buses, sont réalisés en alliage de platine et de 10 à 50 % en poids d'or. Il y a un équilibre à trouver entre l'abaissement du point de fusion de l'alliage d'une part, et l'augmentation des qualités de non-mouillage d'autre part, et en outre, la dureté augmente jusqu'à un maximum, puis décroît au fur et à mesure que la teneur en or est augmentée. On considère généralement que la teneur optimale en or est de l'ordre de 30 à 50 % en poids. De tels alliages présentent toutefois l'inconvénient que, lorsqu'ils sont transformés en manchons ou au moins en plaques de base pour ces derniers, ils sont d'une faiblesse inacceptable en service et, aux températures de travail élevées rencontrées dans la fabrication des fibres de verre, les manchons ou les plaques de base tendent à fléchir en raison du fluage.

Dans le but de vaincre cet inconvénient, la Demanderesse a examiné l'effet de l'addition de rhodium à des alliages binaires or-platine, mais elle a constaté que, bien qu'on obtienne ainsi la résistance désirée au fluage, les alliages sont très difficiles à travailler à tel point qu'il devient impossible, du point de vue de la production, de fabriquer des plaques de base à buses par le procédé préféré. Les procédés qui peuvent en général être utilisés pour la fabrication de plaques de base à buses comprennent: a) le pressage, dans lequel de petites indentations sont pressées dans une plaque de base aux endroits où doivent se trouver les buses, un alliage de platine étant fondu et appliqué goutte-à-goutte à chaque indentation, l'apport résultant étant foré pour former un orifice ; b) le soudage, dans lequel des buses sont préfabriquées et soudées dans des trous formés dans la plaque de base, et c) l'estampage suivi d'emboutissage profond, dans lequel une plaque de base est estampée de façon à obtenir une épaisseur d'al-

liage relativement plus grande, ou un bossage, aux endroits où les buses doivent être formées, la plaque de base étant ensuite soumise à un emboutissage profond à ces endroits, les buses pleines résultantes étant finalement poinçonnées et polies pour obtenir les orifices. En variante à l'emboutissage profond, on peut procéder par poinçonnage à la fois pour former la buse à partir du bossage et pour former un orifice dans la buse. Le procédé par estampage-emboutissage profond ou poinçonnage est préféré, car il fait intervenir des procédures mécaniques directes exécutées à température ambiante.

En ce qui concerne la préparation d'échantillons pour spectroscopie par fluorescence aux rayons X, la pratique normale pour cette opération consiste à fondre la matière d'essai avec un fondant, tel que du borax, et à verser le mélange en fusion dans une coupelle de coulée. En variante, la matière d'essai et le fondant sont fondus ensemble dans la coupelle de coulée. Le bain fondu est ensuite refroidi lentement, pour éviter des tensions, de sorte qu'on obtient un échantillon sensiblement homogène sous forme d'une "perle" ou d'un "bouton".

Il est important que la matière utilisée pour la fabrication de la coupelle de coulée présente au moins certaines des qualités suivantes : bonne résistance mécanique à chaud, résistance élevée aux effets des variations thermiques cycliques, bonne aptitude à l'usinage, faible tendance au mouillage par le mélange fondu matière d'essai-fondant, et résistance élevée à la contamination à la limite des grains. Ces différentes propriétés sont examinées ci-après, dans l'ordre : (a) la résistance mécanique à chaud est nécessaire car il est important, du point de vue de la précision de l'analyse, que la perle présente une surface sensiblement plane et, bien que cela puisse être toujours obtenu par meulage et/ou polissage après enlèvement de la perle de la coupelle de coulée, il est évidemment plus pratique de pouvoir utiliser la perle

à l'état refroidi, à sa sortie de coulée, ce qui exige que la coupelle de coulée conserve sa forme avec précision aux températures élevées ; (b) plus la résistance aux variations thermiques cycliques est grande, moins souvent la coupelle
5 de coulée nécessitera une reprise de fabrication ; (c) une bonne aptitude à l'usinage n'est pas absolument nécessaire, mais constitue un avantage notable dans la fabrication des coupelles de coulée ; (d) le non-mouillage est important pour faciliter l'enlèvement de l'échantillon refroidi de
10 la coupelle de coulée, et (e) la contamination à la limite des grains est la cause principale de défaillance des coupelles de coulée, en particulier du fait que les échantillons sont souvent préparés à partir de matières non connues.

Il n'a malheureusement pas été possible jusqu'à
15 présent de satisfaire convenablement à toutes ces conditions. Par exemple, les alliages d'or et de platine possèdent la propriété de non-mouillage, mais ils n'ont pas une résistance mécanique à chaud suffisante. L'addition de rhodium augmente la résistance mécanique à chaud, mais di-
20 minue l'aptitude à l'usinage et, en outre, pour des concentrations plus élevées en rhodium, la résistance aux variations thermiques cycliques diminue. Aucun des alliages actuellement utilisés ne possède une résistance convenable à la contamination à la limite des grains.

25 La présente invention évite, d'une manière nouvelle, les divers inconvénients des matières connues utilisées pour la fabrication d'appareils utilisables dans des conditions rigoureuses ou hostiles, en utilisant un alliage à grain stabilisé, d'or et de platine ou d'un ou plu-
30 sieurs métaux du groupe du platine.

La présente invention a pour objet un alliage d'or et de platine à grain stabilisé, ou d'un ou plusieurs métaux du groupe du platine.

L'alliage ne doit pas contenir moins de 2 % envi-
35 ron en poids, et pas plus de 10 % environ en poids d'or. Une teneur préférée est comprise entre 3 et 8 %, par exem-

ple 5 %.

La Demanderesse a constaté, de façon surprenante, qu'un tel alliage convient particulièrement pour l'utilisation dans des appareils, qui, outre qu'ils sont capables
5 de résister à des conditions rigoureuses ou hostiles, doit avoir une résistance élevée au mouillage par des produits en fusion et elle estime que la résistance adéquate au mouillage est obtenue, dans de tels alliages à basse teneur en or, en partie par la présence de l'agent de sta-
10 bilisation de grain.

L'appareil réalisé en les alliages suivant l'invention, convient particulièrement pour le traitement du verre en fusion, par exemple pour la production de fibres de verre, et pour la préparation d'échantillons pour
15 spectroscopie par fluorescence aux rayons X.

La présente invention a également pour objet un appareil utilisable pour la manipulation de verre fondu et pour la préparation d'échantillons pour spectroscopie par fluorescence aux rayons X, respectivement, cet appareil
20 étant en alliage à grain stabilisé, d'or et de platine ou d'un ou plusieurs des métaux du groupe du platine. Dans la manipulation du verre en fusion, l'invention s'applique particulièrement à la production de fibres de verre, car l'alliage présente une résistance élevée au mouillage par
25 le verre en fusion. Par "métaux du groupe du platine", on entend le platine, le rhodium, le palladium, le ruthénium et l'iridium.

Un alliage à grain stabilisé dont l'utilisation est préférée est l'alliage or 5 %-platine, à grain stabilisé.
30

De façon avantageuse, l'agent de stabilisation du grain se présente sous la forme d'une très fine dispersion de particules dispersées dans une matrice hôte de l'or et des métaux du groupe du platine. De préférence, les
35 particules se trouvent sous la forme d'un oxyde, d'un carbure, d'un nitrure ou d'un siliciure d'un élément qui est

relativement plus réactif, dans les conditions de formation de l'oxyde, carbure, nitrure ou siliciure, que l'or et le métal du groupe du platine de la matrice hôte ou receveuse. On peut également utiliser des composés mixtes, tels que
5 des carbonitrides.

Comme exemples de tels éléments relativement plus réactifs, on peut citer le scandium, l'yttrium, le thorium, le zirconium, le hafnium, le titane, l'aluminium et les corps de la famille du lanthane. Le zirconium est utilisé
10 de préférence sous forme de son oxyde, c'est-à-dire la zircone ; on peut également préférer la thoria.

La concentration de l'agent de stabilisation de grain n'a en général pas besoin, au moins lorsqu'on emploie le procédé préféré décrit plus loin, de dépasser 0,5 % en
15 poids, et elle est de préférence inférieure à 0,1 % en poids. Un exemple de matière à grain stabilisé utilisable pour la fabrication d'appareils suivant l'invention, est l'alliage or 5 %-platine, contenant 0,08 % en poids de zircone.

20 La matière à grain stabilisé utilisable pour les appareils suivant l'invention est de préférence obtenue, pour donner les meilleurs résultats, par le procédé décrit dans le Brevet britannique 1 280 815. Ce Brevet décrit un procédé de fabrication d'un métal ou d'un alliage à grain
25 stabilisé qui consiste à : pulvériser une matière de départ contenant une première matière métallique et une petite quantité d'une deuxième matière métallique, à travers une atmosphère dans laquelle la deuxième matière réagit préférentiellement par rapport à la première matière, pour former
30 au moins un composé métallique stable ; diriger la matière de départ pulvérisée à l'état fondu, sur une cible, pour former un lingot ; enlever le lingot de la cible ; puis densifier le lingot par travail mécanique. Dans le cas de la préparation d'un alliage à grain stabilisé, la matière
35 métallique receveuse, par exemple l'alliage platine-or, ne doit pas nécessairement être préparée avant pulvérisation.

Si nécessaire, la pulvérisation peut être effectuée à l'aide d'un mélange de poudres métalliques, c'est-à-dire des constituants de l'alliage, qui s'allieront une fois fondues.

Un métal ou un alliage à grain stabilisé ainsi
5 préparé comporte des particules de phase dispersée d'une dimension inférieure au micron et une structure receveuse à grain relativement fin, qui sont déterminées principalement par les dimensions des particules fondues du jet pulvérisé de telles particules. L'examen de tels alliages et
10 métaux montre une dispersion de la phase dispersée dans la gamme de dimensions de particules inférieure au micron, c'est-à-dire trop petite pour une résolution au moyen d'un microscope optique, et en général de l'ordre de 200 à 1000 Å. Comme le constituant réactif, à partir duquel est
15 formée la phase dispersée, est fondu en même temps que la matière receveuse, le constituant réactif se solidifie pour former la phase dispersée dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique. Ainsi, lorsque la phase dispersée est un oxyde par exemple, et si la matière receveuse
20 présente une tendance quelconque à réduire l'oxyde, comme c'est le cas pour tous les métaux jusqu'à un certain point, cette tendance est satisfaite à l'état fondu, de sorte qu'il ne se produit pas d'autres réactions aux températures inférieures au point de fusion.

25 Les métaux ou alliages à grain stabilisé ainsi préparés contiennent généralement une quantité faible mais détectable de la deuxième matière métallique à l'état non réagi. Une quantité maximale préférée est 0,04 % en poids, mais des teneurs inférieures sont souhaitables, car la ma-
30 tière qui n'a pas réagi tend à s'accumuler le long des limites de grains de la matière receveuse où elle est susceptible d'être oxydée aux hautes températures d'emploi, ce qui aboutit à des zones de faiblesse potentielle. Toutefois, les conditions de formation du lingot par pulvérisa-
35 tion sont telles qu'on obtient facilement une conversion de 75 à 80 % de la deuxième matière métallique, ce qui cor-

respond, dans un métal ou alliage à grain stabilisé contenant 0,1 % en poids de phase dispersée, à un maximum de 0,025 % en poids de matière non réagie, ce qui est largement au-dessous de la valeur maximale préférée.

5 La phase dispersée contenue dans les alliages et métaux peut se trouver sous la forme d'un oxyde, d'un carbure, d'un nitrure ou d'un siliciure ou de mélanges de ces composés et, pour les raisons indiquées plus haut, de telles phases dispersées possèdent des stabilités élevées même
10 dans une matrice de métal.

 Une stabilisation de grain supplémentaire est obtenue par les films de gaz dissous, absorbés ou emprisonnés qui sont associés à la projection du jet en fusion, lorsqu'il frappe la cible ou une matière métallique préalablement déposée, et qui sont ensuite emprisonnés de façon
15 permanente dans la matrice métallique.

 Les métaux ou alliages à grain stabilisé utilisés dans la présente invention, sont caractérisés non seulement par la dimension de particules inférieure au micron de la
20 phase dispersée, comme expliqué plus haut, mais également par la structure de grain très alignée, les grains individuels étant en forme de plaque, dans le cas de bandes ou de feuilles, ou en forme d'aiguille dans le cas de fils, et ayant un rapport d'aspect élevé. En général, le rapport
25 de l'envergure à la profondeur dépasse 10/1, bien que des valeurs supérieures à 20/1 ou même 50/1 ne soient pas rares et doivent être préférées.

 Un agent de stabilisation de grain qui présente un degré de dispersion très fin a une grande efficacité et
30 il en résulte qu'une concentration relativement faible est nécessaire pour obtenir l'effet stabilisant désiré. Cela est particulièrement intéressant, puisque tout effet nuisible, par exemple la dégradation des qualités de ductilité, d'usinage et des propriétés électriques, qu'on
35 s'attend en général à rencontrer dans des matières à grain stabilisé ou à dispersion renforcée produites par d'autres

procédés et dans lesquelles la phase dispersée est par conséquent présente à des concentrations plus grandes, est évitée. On constate, en fait, qu'un appareil conforme à la présente invention est beaucoup plus facile à fabriquer
5 qu'un appareil obtenu par exemple à partir d'alliages classiques or-platine résistants au fluage. De plus, cette fabrication peut être effectuée à température ambiante.

- Les avantages obtenus par l'utilisation de l'appareil conforme à la présente invention dans des conditions
10 rigoureuses ou hostiles sont, notamment, les suivants :
- (a) une plus grande résistance au fluage que les alliages classiques contenant de l'or ;
 - (b) l'absence de grossissement du grain et de fragilisation, dans le cas de variations thermiques cycliques ;
 - 15 (c) une meilleure résistance à la contamination intergranulaire progressive, du fait de la structure de grain fine et stable ;
 - (d) une diminution de prix relative par rapport aux alliages platine-rhodium, et
 - 20 (e) une résistance élevée au mouillage par le verre fondu et d'autres matières.

De plus, les alliages conformes à l'invention sont suffisamment faciles à travailler à la température ambiante pour permettre une fabrication facile d'appareils,
25 par exemple des plaques de base à buses, à partir de ces alliages, par exemple par pressage.

Ainsi que cela ressort de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes de mise en oeuvre, de réalisation et d'application qui viennent
30 d'être décrits de façon plus explicite ; elle en embrasse au contraire toutes les variantes qui peuvent venir à l'esprit du technicien en la matière, sans s'écarter du cadre, ni de la portée, de la présente invention.

REVENDEICATIONS

1°- Alliage à grain stabilisé, ayant une résistance élevée au mouillage par des matières en fusion, caractérisé en ce qu'il contient de l'or et un ou plusieurs métaux du groupe du platine, et un agent de stabilisation de grain.

2°- Alliage selon la Revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient 2 à 10 % en poids d'or, et de préférence 3 à 8 % en poids d'or.

10 3°- Alliage selon l'une quelconque des Revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'agent de stabilisation de grain est présent sous forme d'une fine dispersion de particules comprenant un oxyde, un carbure, un nitrure ou un siliciure d'un élément qui est plus réactif, dans les conditions de formation de l'oxyde, du carbure, du nitrure ou du siliciure, que l'or et les métaux du groupe du platine, ou d'un composé mixte contenant un tel élément.

15 4°- Alliage selon la Revendication 3, caractérisé en ce que ledit élément est le scandium, l'yttrium, le thorium, le zirconium, le hafnium, le titane, l'aluminium ou un élément de la famille du lanthane.

20 5°- Alliage selon la Revendication 3, caractérisé en ce que l'agent de stabilisation de grain est de la zircone ou de la thoria.

25 6°- Alliage selon l'une quelconque des Revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la concentration en agent de stabilisation de grain n'est pas supérieure à 0,5 % en poids, et de préférence pas supérieure à 0,1 % en poids.

30 7°- Alliage selon l'une quelconque des Revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement, les impuretés mises à part, 5 % en poids d'or et le complément de platine, et en ce qu'il contient 0,08 % en poids de zircone.

35 8°- Alliage selon l'une quelconque des Revendications 3 à 7, caractérisé en ce que les particules de l'agent de stabilisation de grain ont une dimension d'un ordre de

grandeur inférieur au micron, et de préférence une dimension comprise entre 200 et 1000 Å.

9°- Alliage selon l'une quelconque des Revendications 3 à 8, caractérisé en ce que les particules d'agent
5 de stabilisation de grain ont une structure de grain très alignée et un rapport envergure/profondeur supérieur à 10/1.

10°- Appareil utilisable pour le traitement de verre en fusion, caractérisé en ce qu'il est fabriqué en un alliage selon l'une quelconque des Revendications 1 à 9.

10 11°- Appareil pour la préparation d'échantillons pour spectroscopie par fluorescence aux rayons X, caractérisé en ce qu'il est fabriqué à partir d'un alliage selon l'une quelconque des Revendications 1 à 9.

12°- Procédé pour la formation d'un alliage selon
15 la Revendication 1, caractérisé en ce qu'on pulvérise un mélange ou un alliage en fusion d'or et d'un métal du groupe du platine en même temps qu'une petite quantité d'une autre matière métallique en fusion, dans une atmosphère dans laquelle cette autre matière réagit préférentiellement par
20 rapport au mélange ou alliage pour former un composé métallique stable ; on dirige la matière pulvérisée sur une cible, pour former un lingot ; on enlève le lingot de la cible ; puis on densifie le lingot par travail mécanique, le composé métallique stable qui constitue l'agent de sta-
25 bilisation de grain étant formé et se solidifiant dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique.