



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

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B23K 35/02, 35/14, B22F 1/02, C23C 18/00</p>	A1	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 99/52671</p> <p>(43) Date de publication internationale: 21 octobre 1999 (21.10.99)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00608</p> <p>(22) Date de dépôt international: 17 mars 1999 (17.03.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/04469 9 avril 1998 (09.04.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ONERA (OFFICE NATIONAL D'ETUDES ET DE RECHERCHES AEROSPATIALES) [FR/FR]; 29, avenue de la Division Leclerc, F-92320 Châtillon (FR).</p> <p>(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): JOSSO, Pierre [FR/FR]; 61, l'Aigle, 44, rue d'Erevan, F-92300 Issy-les-Moulineaux (FR).</p> <p>(74) Mandataire: ROUSSET, Jean-Claude; Cabinet Netter, 40, rue Vignon, F-75009 Paris (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>

(54) Title: COMPOSITE POWDER FOR DIFFUSION-WELDING

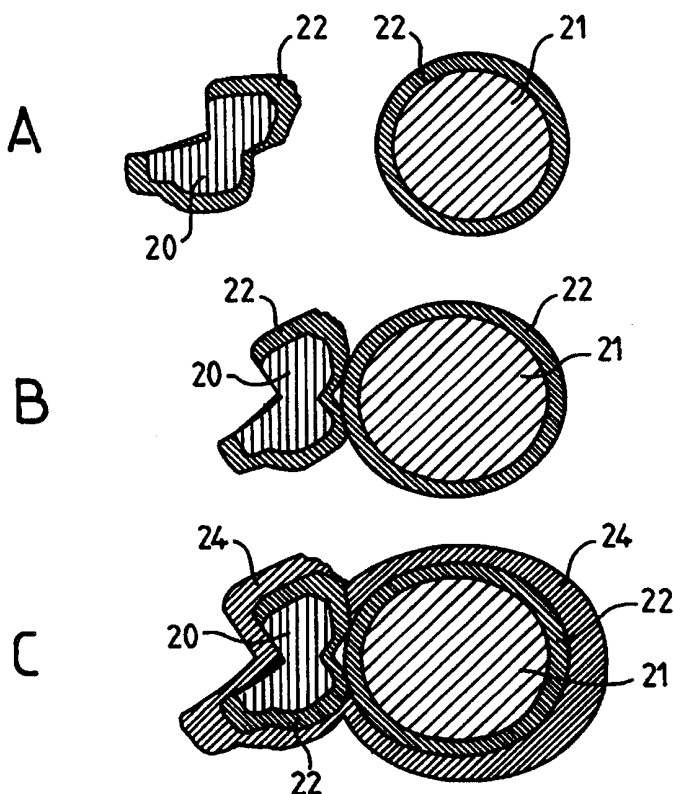
(54) Titre: POUDRE COMPOSITE POUR BRASAGE-DIFFUSION

(57) Abstract

The invention concerns a composite powder whereof each grain comprises a nickel superalloy core (21) coated with an autocatalytic nickel-boron deposit (22, 24) wherein are included metal silicide particles (20). Said powder can be used for repairing by diffusion-welding nickel superalloy aeronautical parts, the boron and silicon acting as fluxing materials.

(57) Abrégé

Poudre composite dont chaque grain comprend une âme (21) en superalliage de nickel enrobée d'un dépôt autocatalytique de nickel-bore (22, 24) dans lequel sont incluses des particules (20) de siliciures métalliques. Cette poudre est utilisable pour la réparation par brasage-diffusion de pièces de moteurs aéronautiques en superalliage de nickel, le bore et le silicium servant de fondants.



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	Kazakstan	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						

Poudre composite pour brasage-diffusion

5 L'invention concerne une poudre composite, un procédé de fabrication de celle-ci et une utilisation de la poudre pour la réparation par brasage-diffusion d'une pièce fissurée, notamment d'une pièce de moteur aéronautique en superalliage à base de nickel et/ou de cobalt.

10

Le prix de revient des pièces de rechange constitue un facteur important dans le coût de la maintenance des moteurs aéronautiques. Afin de le minimiser, diverses techniques de réparation des pièces en superalliages usagées ont été
15 développées ces dernières années. En effet, malgré la complexité des techniques de régénération des aubes fixes, le coût d'un composant réparé peut-être de 3 à 10 fois plus faible que le prix de revient d'une pièce neuve. On peut citer, à ce sujet, un article général écrit par J.-P. Huchin
20 dans la revue "Soudage et Techniques Connexes", vol. 48, n°7/8, pp. 48-55 (1994), et intitulé "Le brasage-diffusion dans le Groupe SNECMA".

Pour être fiable, la technique de réparation doit permettre
25 de colmater les fissures et de recharger les parties endommagées tout en leur conférant des caractéristiques mécaniques et métallurgiques comparables à celles du matériau de base. Enfin, les températures de mises en oeuvre d'une telle réparation doivent être compatibles avec le superalliage à
30 réparer (températures inférieures à celle de brûlure du superalliage).

Seul le brasage-diffusion est susceptible de répondre à ces impératifs. Cette technique consiste à appliquer, sous forme
35 de poudre de fine granulométrie, une brasure à base de nickel ou de cobalt sur les zones à réparer, et à porter l'ensemble "composant à réparer + poudre de brasage" quelques degrés au-dessus de la température de liquidus de la brasure jusqu'à solidification isotherme du joint brasé, solidification due
40 à une diffusion des éléments fondants de la brasure (bore

et/ou silicium) dans le superalliage. Cependant, la zone ainsi réparée ne présente pas une microstructure identique à celle du superalliage, et, par conséquent, une résistance mécanique à haute température (surtout en fluage) suffisante.

5

Les solutions de ce problème se classent en deux familles: les réparations par brasage-diffusion obtenues avec des brasures dont la composition est de type "superalliage + fondants", donc proche de celle du superalliage à réparer, et
10 les réparations par brasage-diffusion obtenues avec une brasure traditionnelle mais renforcée par une poudre de composition équivalente à celle du superalliage à réparer.

À la première famille appartient le procédé S.A.L.I.D. (Super
15 Alloy Liquid Interface Diffusion), décrit dans US-A-4 059 217 du 22 novembre 1977 et développé par la société RHOR Ind., qui utilise comme métal d'apport un dépôt chimique de nickel sur les surfaces des pièces à assembler. Le dépôt contient du phosphore ou du bore, selon le réducteur employé. Cette
20 technique n'a, jusqu'à ce jour, été employée que sur des pièces massives (tôles, nids d'abeille, etc.).

Le procédé T.L.P. (Transient Liquid Phase), développé par la société Pratt & Whitney Aircraft, est décrit dans: "T.L.P.
25 bonding: a new method for joining heat resistant alloys", Welding Journal, (4), pp. 203-214, 1974. Il consiste à utiliser un métal d'apport comprenant une matrice de composition identique à celle des pièces à assembler à l'exclusion des éléments titane et aluminium. Ce métal d'apport est
30 additionné d'un fondant tel que le bore, qui peut être déposé sur un feuillard de 20 à 100 μm d'épaisseur par dépôt en phase vapeur ou par traitement thermochimique. L'opération de brasage consiste à porter les pièces à assembler entre 1095 et 1200 °C, en y interposant le feuillard revêtu, sous des
35 pressions variant entre 10 et 70 MPa.

US-A-5 523 170, cédé à General Electric Company, décrit un procédé appelé A.D.B. (Activated Diffusion Bonding), qui fait également l'objet d'un article paru dans Welding Journal,

(11), pp. 505-509, 1970 sous le titre "Activated Diffusion Bonding. A new joining process produces high strength joints in difficult-to-weld superalloys, including René 80". Ici aussi, les métaux d'apport utilisés ont des compositions voisines de celles des matériaux à assembler avec, en plus, des additions de bore et/ou de silicium. Après pulvérisation, le métal d'apport est déposé à la surface des pièces à assembler soit sous forme d'agglomérat de poudre soit par projection plasma. Ce type de brasure fond à température élevée (vers 1220 °C) et ne peut, de ce fait, être appliqué à tous les superalliages. Les liaisons obtenues ont une durée de vie, rapportée à celle des pièces à assembler, allant d'environ 65 % pour l'alliage dénommé René 80 à environ 100 % pour celui dénommé Udimet 700. Lorsque la géométrie des pièces ne permet pas d'appliquer une pression, la phase liquide du métal d'apport est suffisamment fluide pour remplir les jeux par capillarité. Dans ce cas, la valeur maximale admissible de ce jeu est de 0,25 mm.

20 Le procédé S.B.D. (Soude Brasage-Diffusion), appartenant à la seconde famille, a été développé par la société Heurchrome, devenue entre temps Chromalloy France. Il a été mis au point pour réparer des alliages à base de cobalt, notamment celui dénommé X 40 (désignation normalisée KC25NW). Une poudre d'alliage de composition voisine de celle de ce superalliage était mélangée à une poudre de brasure à base de nickel utilisant le bore et le silicium comme éléments fondants. Le couple Ni/Co entraîne une homogénéisation accélérée du joint brasé et permet d'obtenir une bonne ductilité (absence de précipités de borures) et une bonne tenue à l'oxydation et à la corrosion à chaud (teneur en chrome élevée). Cependant, cette technique n'a pas été étendue aux superalliages à base de nickel.

35 La société SOCHATA a mis au point une technique similaire de renforcement du joint brasé fondée sur l'ajout de poudre de superalliage. Ce procédé appelé R.B.D. (Rechargement par Brasage-diffusion) consiste en l'utilisation d'une poudre cette fois-ci à deux composants:

- une brasure à base de nickel ou de cobalt contenant de 2 à 6 % en poids d'éléments fondants tels que le bore ou le silicium, et
- un élément de renfort constitué de poudres de superalliages de faible granulométrie, de même nature ou non que le substrat.

L'opération de brasage-diffusion est réalisée à une température comprise entre 1050 et 1200 °C. Le renfort en superalliage reste à l'état solide pendant toute la durée de l'opération, seule la brasure devient liquide autorisant ainsi, d'une part, un brasage des grains de poudres de superalliage entre eux et, d'autre part, la liaison de l'ensemble du joint brasé avec le superalliage substrat du composant réparé. Après interdiffusion des éléments, la teneur en élément fondants (bore et/ou silicium) dans le joint brasé reste relativement faible (< 1 %).

On obtient donc, grâce à ces techniques (R.B.D. et S.B.D.), et après les traitements thermiques d'usage (revenu, vieillissement), un composant dont les propriétés mécaniques à haute température sont proches de celles du matériau de base, et par voie de conséquence, un composant dont les propriétés mécaniques sont comparables à celles d'un composant neuf. De plus, la brasure, la poudre de renforcement et le substrat étant de compositions assez proches, il est possible de protéger ces composants par des revêtements usuels sans que ceux-ci donnent lieu à des incompatibilités.

Toutefois, des difficultés de mise en oeuvre de ces procédés existent. On peut noter, par exemple, que la mise au point d'une brasure spécifique à chaque type de substrats (cas des réparations obtenues par brasure seule) est une opération longue et coûteuse. Dans le cas des réparations obtenues par une brasure renforcée, l'opération de mélange des poudres de brasure et de superalliage est longue et fastidieuse, l'homogénéisation difficile de la composition chimique de ce mélange exige de nombreux contrôles (composition, aptitude à la fusion du mélange avant chaque utilisation, etc.). De

plus, si cette dernière technique permet d'ajuster la fluidité de la partie liquide (par ajustement du rapport entre la quantité de poudre de brasure et la quantité de poudre de superalliage), il est difficile d'y ajouter des éléments permettant de renforcer les propriétés mécaniques, métallurgiques ou de résistance à la corrosion et/ou à l'oxydation à haute température de la brasure proprement dite.

10 Il est donc souhaitable d'utiliser non plus un mélange de poudres de superalliage et de brasure ou une brasure spécifique à un superalliage donné, mais une poudre de superalliage dont la surface des grains est rendue fusible à basse température par la présence d'éléments fondants.

15 Par ailleurs, des études métallurgiques ont montré que, lorsque le bore n'était pas associé à du silicium, les quantités de bore à introduire dans la brasure pour obtenir une fluidité suffisante pour l'application visée étaient
20 prohibitives. Elles conduisaient, après réparation, à l'obtention de borures de métaux lourds (Mo, W, etc.) préjudiciables à la tenue mécanique de l'ensemble brasé, notamment en fluage. Il est donc également souhaitable que deux fondants différents puissent être présents à la surface
25 des grains.

À cet effet, l'invention vise notamment une poudre composite dont chaque grain comprend un âme en une première matière enrobée d'un revêtement d'une seconde matière, la composition
30 chimique de la première matière et la composition chimique de la seconde matière étant sensiblement constantes d'un grain à l'autre.

Selon l'invention, dans une partie au moins des grains
35 représentant la majorité de la masse de la poudre, au moins une particule d'une troisième matière est incluse dans le revêtement, la composition chimique de la troisième matière étant sensiblement constante d'un grain à l'autre.

Des caractéristiques optionnelles de l'invention, complémentaires ou alternatives, sont énoncées ci-après:

- 5 - Au moins une particule de la troisième matière est incluse dans le revêtement de chaque grain.
- La première matière est un alliage métallique.
- 10 - La première matière est un superalliage à base de nickel et/ou de cobalt.
- La première matière est une céramique réfractaire.
- 15 - La seconde matière est une brasure propre à fondre dans un domaine de température où la première matière ne subit pratiquement aucune transformation physique ou chimique.
- 20 - La troisième matière est propre à fondre ou à réagir avec la seconde matière pour former une brasure à l'état liquide, dans un domaine de température où la première matière ne subit pratiquement aucune transformation physique ou chimique.
- 25 - La troisième matière contient du silicium en tant qu'élément fondant.
- 30 - Le revêtement est un dépôt chimique autocatalytique contenant du nickel et/ou du cobalt et un élément fondant choisi parmi le bore et le phosphore, obtenu à partir d'une solution contenant des ions nickel et/ou cobalt et un composé dudit élément fondant en tant que réducteur.

35 Pour obtenir une poudre monocomposant destinée à la réparation d'une pièce de moteur aéronautique en superalliage à base de nickel et/ou de cobalt, la technique selon l'invention consiste à enrober chaque grain de poudre d'un dépôt chimique autocatalytique de nickel-phosphore ou de nickel-bore. Cependant, dans les cas d'applications aéronautiques ou nucléaires (et seulement dans ces cas), le phosphore est à

proscrire en raison de son influence néfaste sur les propriétés mécaniques et sur la résistance à l'oxydation ou à la corrosion à chaud des superalliages.

- 5 L'invention a donc également pour objet un procédé de fabrication d'une poudre telle que définie ci-dessus, dans lequel on met en suspension, avec agitation, des particules de la première matière et des particules de la troisième matière dans une solution contenant des ions nickel et/ou
- 10 cobalt et les autres constituants nécessaires au dépôt autocatalytique à l'exception du réducteur, et on ajoute progressivement le réducteur de manière à former autour de chaque particule de la première matière un revêtement de la
- 15 seconde matière, les particules de la troisième matière étant incluses dans ledit revêtement.

Le procédé selon l'invention peut comporter au moins certaines des particularités suivantes:

- 20 - La suspension agitée est contenue dans un récipient dont la paroi en contact avec elle est sensiblement sphérique.

- Lesdits autres constituants comprennent au moins un complexant desdits ions et au moins un stabilisant organique
- 25 soluble dans l'eau ne contenant ni soufre ni aucun métal ou métalloïde des groupes IIIa (bore et aluminium exceptés), IVa (carbone excepté), Va (azote et phosphore exceptés), VIa (oxygène excepté) et VIIa (fluor et chlore exceptés), et possédant un doublet électronique pouvant être facilement
- 30 capté par le nickel et/ou le cobalt.

- Le bain contient les constituants suivants:
- | | |
|---------------------|----------------------------------|
| source d'ions: | chlorure de nickel |
| complexant: | éthylènediamine |
| 35 stabilisants: | pentoxyde d'arsenic
imidazole |
| agent d'alcalinité: | hydroxyde de sodium, |
- le réducteur étant le borohydrure de sodium.

- Le bain est porté à une température d'environ 80 °C.

- Le réducteur est ajouté à une vitesse ne dépassant pas 0,07 gramme par heure et par gramme de particules en suspension.

L'invention vise encore l'utilisation, pour la réparation par brasage-diffusion d'une pièce fissurée, d'une poudre selon l'invention dont la seconde matière est une brasure propre à fondre dans un domaine de température où la première matière ne subit pratiquement aucune transformation physique ou chimique.

Selon l'invention, on remplit les fissures de poudre et on chauffe la pièce dans ledit domaine de température jusqu'à ce que la brasure, après avoir fondu, se solidifie de nouveau par suite de la diffusion de l'élément fondant dans la matière de l'âme et dans la matière de la pièce à réparer.

En particulier, la seconde matière peut être un alliage de nickel, et/ou de cobalt, et de bore, pour la réparation d'une pièce de moteur aéronautique en superalliage à base de nickel et/ou de cobalt.

Les caractéristiques et avantages de l'invention seront exposés plus en détail dans la description ci-après, en se référant aux dessins annexés, sur lesquels:

- la figure 1 est une représentation schématique d'un mécanisme connu pour l'obtention d'un dépôt composite sur un substrat;

- la figure 2 représente schématiquement un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention; et

- la figure 3 est une représentation schématique d'un mécanisme de dépôt proposé en relation avec le procédé selon l'invention.

D'une manière générale, pour éviter l'inclusion d'une poudre à recouvrir dans un dépôt en cours de formation (par exemple au niveau des amenées de courant, en milieu aqueux, ou sur les parois du réacteur, en milieu gazeux), il faut choisir
5 une technique de dépôt non directionnelle pouvant être mise en oeuvre sur un substrat finement divisé et maintenu en suspension (dispersion aqueuse ou lit fluidisé) dans le milieu de dépôt. Parmi toutes les techniques de revêtement possibles, les dépôts chimiques en milieu liquide peuvent
10 conduire à un enrobage de chaque grain de poudre de manière simple et économique. Et parmi les dépôts chimiques autocatalytiques en milieu aqueux, seuls les dépôts de nickel-bore ou cobalt-bore conviennent à l'application aéronautique.

15 Cependant, dans le cas de l'utilisation de ce dépôt pour une application de brasage-diffusion, l'alliage nickel-bore obtenu devra être le plus pur possible (ne pas contenir d'impuretés telles que du soufre, du plomb, du thallium, etc.), avoir un point de fusion inférieur à 1200 °C et être
20 facile à produire industriellement. Enfin il faut noter que, pour être utilisable pour une réparation de composants de parties chaudes de turbine aéronautique, le rapport poids du dépôt (brasure) sur poids du substrat (âme) doit pouvoir être réglé à la demande (typiquement entre 0,10 et 0,33). On
25 notera que la présence d'éléments tels que Pb, Tl, S, etc. n'est une limitation que dans le cas d'un usage aéronautique ou nucléaire. En conséquence on doit admettre que la notion de pureté dépendra de l'application visée.

30 Si on examine le diagramme de phase binaire du nickel et du bore, on constate que le respect de la condition ci-dessus quant au point de fusion entraîne la nécessité pour le dépôt de nickel de contenir entre 12,8 % et 53,5 % de bore en atomes (soit entre 2,8 % et 11,7 % en masse). Dans ces
35 conditions, seul un dépôt de nickel-bore obtenu en milieu basique peut convenir (teneur moyenne en bore comprise entre 4 et 7 % en masse ou entre 18 et 32 % en atomes). Il est à noter que ces valeurs sont proches de la composition eutectique $\text{Ni}_{83}\text{B}_{17}$ dont le point de fusion est de 1093 °C.

Les différentes conditions mentionnées plus haut sont satisfaites notamment par le bain de dépôt de nickel-bore décrit ci-après, conforme à FR-A-2 531 103. Sa formulation, reproduite dans le tableau 1, conduit à des dépôts de nickel d'une grande pureté et dont la teneur en bore est compatible avec l'application visée.

Tableau 1

Constituants	Formules	Concentrations	
		massiques	molaires
Chlorure de nickel hexahydraté	$\text{NiCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	30 g/l	0,13 M
Ethylènediamine	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	60 g/l	1 M
Pentoxyde d'arsenic	As_2O_5	150 mg/l	$6,5 \times 10^{-4}$ M
Imidazole	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	21 mg/l	3×10^{-4} M
Hydroxyde de sodium	NaOH	40 g/l	1 M
Borohydrure de sodium	NaBH_4	0,5 g/l	$1,3 \times 10^{-2}$ M

Le stabilisant primaire (pentoxyde d'arsenic), permettant d'éviter la réduction homogène du nickel dans la solution de dépôt, présente l'avantage de ne pas être consommé au cours de la réaction de dépôt. Par contre, le stabilisant secondaire (imidazole), qui régule l'activité catalytique du dépôt de nickel, agissant par adsorption sur le dépôt en cours de formation, polluera ce dernier par un peu de carbone ou d'azote.

Lors de l'utilisation de ce bain sur des échantillons massifs, le dépôt de nickel-bore se construit à la vitesse d'environ $13 \mu\text{m/h}$ ($\approx 10 \text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$) à la température de $(90 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$. Cette vitesse de dépôt devient insignifiante (prises de masse inférieures à $0,1 \text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$) pour une température inférieure à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Enfin, il faut noter que la surface maximale que l'on peut traiter par litre de solution à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ est environ d'un décimètre carré. Au-delà de cette valeur, la surface catalytique mise en contact avec le bain est trop importante pour qu'une régulation de cette activité puisse être exercée. On assiste alors à une décomposition brutale du bain.

Une difficulté à surmonter consiste en l'adaptation de ce type de bain au traitement de grandes surfaces de 10 à 50 fois supérieures à la charge surfacique maximale au litre, soit par une modification de sa composition, soit par la détermination d'un nouveau point de fonctionnement.

Une autre difficulté consiste à inclure dans le dépôt des particules d'une seconde matière telle qu'un siliciure métallique, ce qui semble impossible au vu des résultats d'une étude bibliographique réalisée par le demandeur sur les dépôts composites tant d'origine chimique (NiP + diamant, par exemple) que d'origine électrochimique (Co + WC, autre exemple). Le principe général est simple: toute particule insoluble présente dans un bain de dépôt chimique ou électrochimique peut être incluse dans le dépôt en cours de formation. Le taux de particules incluses dans le dépôt dépend de différents facteurs.

Les mécanismes d'incorporation d'une particule métallique dans un dépôt électrolytique en cours de formation ont été décrits au début des années 70 par N. Guglielmi ("Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths" in J. Electrochem. Soc., 119, 8, 1009-1012 [Août 1972]). Ce processus fait appel à deux étapes. Dans un premier temps les particules entourées d'ions et de molécules de solvant seraient légèrement adsorbées à la surface de la cathode (adsorption physique). Elles sont supposées en équilibre avec celles du bain. Puis, sous l'influence du champ électrique présent, il se créerait une forte adsorption chimique. Une fois "ancrées" à la surface de la cathode, elles seraient englobées dans la couche métallique en cours de croissance.

Ce mécanisme est illustré à la figure 1. Sur le substrat 1, un dépôt 2 est en cours de formation, dans laquelle sont incluses des particules 3a. Dans la partie supérieure de la figure on a représenté des particules 3b en suspension dans le bain 4, pendant l'étape d'adsorption physique. Dans la partie inférieure, des particules 3c encore en contact avec

le bain sont représentées pendant l'étape d'adsorption chimique.

Il a été tiré de ces hypothèses un modèle mathématique qui
5 permet de prévoir le taux de particules incluses dans un type
de dépôt en fonction de la densité de courant appliquée. Une
bonne corrélation entre le modèle mathématique et l'expé-
rience a été prouvée pour le système cuivre/alumine par J.P.
Celis & J.R. Roos ("Kinetics of the deposition of alumina
10 particles from copper sulfate plating baths" in J. Electro-
chem. Soc., 124, 10, 1508-1511 [Octobre 1977]).

Pour qu'il y ait inclusion de particules dans le dépôt en
cours de formation, l'application de ce modèle aux dépôts
15 chimiques montre qu'il faut que la vitesse de croissance soit
supérieure ou égale au double du rapport du diamètre moyen de
la particule à inclure au temps de résidence à la surface.
Appliqué à notre cas, et en considérant que le temps de
résidence de la particule à inclure tend vers l'infini (ce
20 qui, en première hypothèse, n'est jamais le cas, le temps de
résidence étant généralement extrêmement court, de l'ordre de
la minute), le diamètre des poudres à inclure devrait être
inférieur à 2 μm .

25 Lorsqu'une ou plusieurs pièces massives sont traitées dans un
bain de dépôt chimique autocatalytique dans les limites de la
charge surfacique imposée par la chimie de la solution, il
est nécessaire que la concentration en réducteur soit
supérieure à un certain seuil pour que la réaction de dépôt
30 ait lieu à une vitesse appréciable. Ce seuil est imposé par
les équilibres des réactions de complexation entre le
complexant et l'élément électroactif, par le potentiel redox
du réducteur, par les concentrations des divers stabilisants
(primaire et secondaire), par la température du bain et par
35 le nombre de sites actifs présents à la surface du substrat.

Dans le cas d'un substrat finement divisé, le paramètre
"nombre de sites actifs" augmente avec la surface spécifique
du substrat. Cet état de fait entraîne une forte déstabilisa-

tion du bain qui a pour conséquence la destruction immédiate de ce dernier (tout le sel métallique électroactif est réduit en même temps). Pour pallier ce problème, il est possible de réduire la température de fonctionnement du bain et/ou d'augmenter la concentration en stabilisants et/ou d'augmenter la concentration en agent complexant et/ou de diminuer la concentration en réducteur.

L'augmentation de la concentration en stabilisants dans le bain serait préjudiciable à la qualité du dépôt obtenu. En effet, la réaction majoritaire dans le bain serait la réduction de l'eau, ce qui entraînerait l'obtention de dépôts de nickel-bore chargés en hydrogène. De plus, le stabilisant secondaire, ici l'imidazole, étant adsorbé à la surface du dépôt en cours de formation, risquerait de conduire à des dépôts de NiB chargés en carbone et en azote.

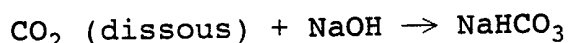
Une étude systématique de ces paramètres a conduit à la solution consistant, à concentrations en stabilisants et en complexant constantes, à abaisser la température de traitement de 92 à 80 °C et à réduire la concentration initiale en réducteur (ici NaBH_4) à zéro. Le borohydrure de sodium est ajouté dans le bain dès que la température de l'ensemble "bain + poudres à traiter" est stabilisée. Ces ajouts sont effectués à l'aide d'une pompe péristaltique de manière à ce que la concentration en anions BH_4^- soit juste suffisante pour amorcer et entretenir la réaction de dépôt sans risquer l'emballement de cette dernière. Les conditions de fonctionnement choisies pour le bain sont données dans le tableau 2.

Tableau 2

Concentration initiale en NaBH_4	0 g/l
Ajouts en réducteur	0,046 g/h/dm ² de poudre à traiter
Charge maximale admissible	28 dm ² /l
Température de fonctionnement	80 °C
Vitesse d'agitation	> 500 tours/minute
Durée du traitement	jusqu'à épuisement total du bain

Pour assurer un dépôt homogène sur chaque grain de poudre, une importante agitation mécanique du bain est assurée par l'intermédiaire d'un barreau aimanté (bécher) ou par une hélice (cuve). Une agitation effectuée à l'aide d'une pompe
5 filtrante est à proscrire pour des raisons évidentes (rétention de la poudre à traiter dans le filtre, entre autres). Cette technique permet de maintenir les poudres en suspension dans le bain, ce phénomène étant amplifié par la basicité du milieu (meilleur mouillage de toutes les surfaces en contact
10 avec la solution). Cependant, cette agitation peut entraîner une dissolution plus rapide d'espèces gazeuses présentes dans l'atmosphère du laboratoire: le gaz carbonique et l'oxygène. Le CO₂ entraîne une diminution de la basicité du bain par carbonatation de la soude selon:

15



La présence d'oxygène dissous dans le bain entraîne une instabilité du réducteur. Le dépôt de nickel devient alors
20 une réaction parasite de la réduction de l'oxygène en OH⁻. Il faut noter que cette dernière réaction est accélérée par la carbonatation du bain: lorsque le pH diminue, l'équilibre $\frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (dissous)} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$ est en faveur de la réduction de l'oxygène dissous. De plus il est à noter que
25 les vitesses d'agitation atteintes par ces techniques sont insuffisantes; le vortex obtenu n'est pas homogène et de la poudre s'accumule dans les angles morts (angles des cuves parallélépipédiques ou base du bécher). La conséquence de cet état de fait est l'obtention de feuilles de dépôt composite
30 NiB + poudre dans ces angles morts ou sur le fond du bécher.

Pour pallier ces difficultés, l'invention propose de placer la suspension 9 dans un réacteur de forme non plus cylindrique mais sphérique (ballon à col), indiqué par la référence
35 10 sur la figure 2. L'agitation y est assurée par une hélice 11 pouvant tourner à grande vitesse (jusqu'à 800 tours par minute). Le chauffage est alors assuré par un bain-marie 12. Le fluide caloporteur utilisé est de l'eau chauffée par effet joule à une température régulée à l'aide d'un thermomètre à

contact 13 qui commande une résistance chauffante 14. Le bain-marie est agité au moyen d'un agitateur magnétique 15. Ce système permet d'avoir un vortex d'agitation plus homogène et une meilleure agitation de l'ensemble bain + poudres à 5 traiter. De plus, le confinement de l'atmosphère au-dessus du bain entraîne une moindre carbonatation de ce dernier.

Le système est complété par une alimentation en continu de réducteur à l'aide d'une pompe péristaltique 16.

10

Les difficultés impliquées par l'obtention d'un dépôt chimique autocatalytique de nickel-bore + siliciure métallique sur une poudre fine (diamètre $\leq 53 \mu\text{m}$) ont pu être surmontées également grâce aux phénomènes suivants:

15

- Les particules à inclure dans le dépôt sont métalliques ou ont été métallisées. De ce fait elles peuvent être revêtues de nickel-bore sans prétraitement particulier.

20

- Dans le cas d'un dépôt chimique sur des pièces en vrac, le temps de résidence de la particule à inclure sur le dépôt en cours de formation ne dépend pas uniquement des phénomènes d'adsorption. En effet, lorsque de nombreux objets sont agités violemment dans une solution, d'une part le nombre de collisions entre eux augmente (ce qui permet la séparation des grains de poudres du superalliage à recouvrir); mais, d'autre part, il est probable que certains d'entre eux "nagent" de concert. Dans ce cas il peut y avoir une confusion des deux dépôts 25 ("soudage" chimique) et à la fin du processus de dépôt tout se passera comme si la particule de siliciure métallique avait été enrobée dans le dépôt de nickel-bore du grain de poudre de superalliage. 30

35

- Le dépôt de nickel-bore est magnétique. Ce magnétisme tend à rassembler les grains de poudres revêtus entre eux. Mais ce phénomène d'agglomération est contrecarré par les chocs engendrés par l'agitation qui tendent à séparer les grains de poudre de superalliage. Or, si la

poudre substrat est, en général, amagnétique, le siliciure de nickel (ou tout autre particule prérevêtue de nickel) présente un léger magnétisme. On peut donc imaginer que dans ce cas aussi les particules de Ni-Si + NiB qui se sont "collées" sur un grain de poudre en superalliage + NiB ne seront pas séparées de leur hôte par l'agitation.

Le mécanisme de dépôt supposé est différent de celui proposé par Guglielmi, déjà cité, et est illustré par la figure 3. Dans un premier temps 3A les particules de M_xSi_y (M = métal) (le siliciure pouvant être remplacé par un oxyde préalablement nickelé comme on le verra plus loin) et les grains de poudre de superalliage se recouvrent de nickel-bore. Au cours d'une seconde étape 3B les grains de M_xSi_y et de superalliage s'agglomèrent par magnétisme ou par frottement (nous n'avons pas affaire à des sphères parfaites). Au cours d'une troisième étape 3C, le dépôt continuant à s'effectuer en 24 sur le couple M_xSi_y - NiB // poudre substrat - NiB, un dépôt composite NiB + M_xSi_y est obtenu sur le grain de poudre substrat 21.

Pour l'obtention d'une poudre de superalliage enrobé de brasure convenant à la réparation, il est très avantageux à la fois de respecter le point de fonctionnement décrit plus haut, d'utiliser un réacteur de forme sphérique et d'effectuer une agitation suffisante (> 500 tours par minute), la poudre substrat étant traitée en même temps que celle de la troisième matière à inclure, éventuellement prétraitée.

L'importance de la forme du récipient est illustrée par l'expérience décrite ci-après.

Une solution de nickel basique (pH = 14) est fabriquée selon les concentrations spécifiées dans le tableau 1, à l'exception du borohydrure qui en est absent. On utilise pour effectuer le dépôt une cuve parallélépipédique de section 10 x 10 cm² et d'une hauteur de 15 cm. On y introduit un litre de la solution de nickel. On y installe un agitateur à

hélice pouvant tourner à grande vitesse (500 tours par minute) et on place l'ensemble dans un bain-marie porté à 80 °C. Lorsque la solution de nickel atteint la température du bain-marie, on y introduit 20 g de poudre d'un superal-
5 liage disponible dans le commerce sous la dénomination Astroloy, d'une granulométrie inférieure à 53 μm (diamètre normalisé selon norme française NF X11-504), 0,5 g de poudre de siliciure de nickel d'une granulométrie inférieure à 40 μm
10 (diamètre normalisé selon la même norme) et 0,1 g de borohydrure de sodium (NaBH_4) destiné à réduire les ions nickel comme il est enseigné dans FR-A-2 531 103. Au bout de 5 mn, un dégagement gazeux indique que la réaction de dépôt a
15 commencé. Pendant l'heure que dure l'expérience, le borohydrure est ajouté régulièrement de façon à maintenir ce dégagement constant. Au terme d'une heure, l'agitation est arrêtée et le bain de nickel-bore retiré du bain-marie. Après
décantation, on vidange la solution et on récupère la poudre traitée. Le fond de la cuve est nickelé et, après pesée, on
20 constate que l'on récupère environ la moitié de la poudre qui était à traiter.

Si on examine métallographiquement la poudre ainsi traitée, on constate qu'elle est constituée de grains de poudre de superalliage (Astroloy) revêtu par environ 1 μm de nickel-
25 bore d'une part, et, d'autre part, de quelques grains de siliciure de nickel eux aussi revêtus de la même épaisseur de dépôt. L'examen du dépôt de nickel-bore recouvrant le fond de la cuve montre une structure de dépôt composite: une matrice
de nickel-bore contenant une dispersion de grains de poudre
30 d'Astroloy et de siliciure de nickel. Des analyses thermiques différentielles menées sur la poudre et sur les paillettes de dépôt composite montrent des pics endothermiques à 990 °C (fusion du NiSi) et à 1100 °C (fusion de l'eutectique NiB).
On remarque cependant que les thermogrammes obtenus avec la
35 poudre traitée ne sont pas reproductibles: le pic à 990 °C n'est pas toujours présent et sa hauteur (dépendante de la quantité de siliciure de nickel présente dans le creuset d'analyse) est variable. Ces faits montrent que la composition chimique de la brasure NiB + NiSi n'est pas constante

d'un prélèvement à l'autre et, par conséquence, que nous ne sommes pas en présence d'une poudre de superalliage revêtu de brasure de type poudre de rechargement monocomposant.

- 5 On décrit ci-après quelques exemples de mise en oeuvre de l'invention.

Exemple 1

- 10 On procède comme dans l'expérience ci-dessus sauf en ce qui concerne le choix de la cuve de réaction, qui cette fois-ci est sphérique (ballon à col étroit), et les ajouts de réducteur (la solution de borohydrure de sodium) qui sont assurés par une pompe péristaltique étalonnée pour ne
15 délivrer que 0,065 g/h par gramme de poudre à traiter (soit un apport total de 1,3 g de réducteur en 60 mn pour un bain de 1 litre et pour 20 g de poudre de superalliage + 0,5 g de NiSi). Au terme d'une heure, l'agitation est arrêtée et le
20 bain de nickel-bore retiré du bain-marie. Après décantation, on vidange la solution et on récupère la poudre traitée. Le fond du ballon est vierge de tout dépôt et, après pesée, on constate que l'on a récupéré toute la poudre qui était à traiter.
- 25 Si on examine métallographiquement la poudre ainsi traitée on constate que tous les grains de poudre ont reçu individuellement un dépôt et que, sur une coupe métallographique polie, le dépôt de nickel-bore à la surface de chaque grain, épais d'environ 2 μm , contient au moins une particule de siliciure
30 de nickel. Cet aspect visuel est confirmé par l'analyse thermique différentielle. Deux pics endothermiques y sont détectables, un à 990 °C (fusion de NiSi) et l'autre à 1100 °C (fusion de NiB). Les hauteurs et largeurs de ces pics sont reproductibles quel que soit le prélèvement dans le lot
35 de poudre. Les analyses chimiques menées sur la brasure enrobant cette poudre montrent qu'elle ne contient que du nickel, du bore (4,0 % en masse) et du silicium (3,5 % en masse). Les seules impuretés détectées sont constituées d'azote (200 ppm) et d'oxygène (2000 ppm). Un lavage acide

permet de réduire la teneur en oxygène présent dans la poudre de 2000 à 900 ppm, ce qui est élevé mais reste admissible pour l'application visée.

5 Lors des essais de réparation de parties chaudes de turboma-
chine aéronautique effectués avec cette poudre d'alliage
réfractaire enrobée de brasure, il a été constaté que son
comportement au cours du cycle de brasage (de la température
ambiante à 1200 °C à la vitesse de 5 °C/mn, puis palier de 15
10 mn et refroidissement contrôlé jusqu'à la température
ambiante à la vitesse de 10 °C/mn) était identique à celui du
mélange de poudre de superalliage et de brasure actuellement
utilisé par les réparateurs de moteurs d'avions. La tenue
mécanique de la réparation obtenue était aussi comparable à
15 celle habituellement constatée ainsi que sa résistance à la
corrosion à 920 °C en présence de sulfate de sodium fondu ou
à l'oxydation à haute température (1100 °C).

On constate donc que la poudre d'alliage réfractaire enrobé
20 de brasure obtenue par voie chimique au cours de cet exemple
présente les mêmes caractéristiques de fusion, de tenue
mécanique et de résistance à la corrosion et/ou à l'oxydation
que les mélanges de poudres de superalliage et de brasure
habituellement utilisés, tout en évitant les fastidieuses
25 opérations de mélange et de vérification de composition
chimique préalables à chaque utilisation, puisque l'analyse
chimique se fait une fois pour toutes à la suite de la
fabrication de la poudre monocomposant, sa composition étant
stable dans le temps et ne pouvant varier du fait de la
30 sédimentation de ses composants comme dans l'art antérieur.
Mais, à la différence de la technique antérieure, la présente
invention autorise l'ajout d'éléments favorables à l'amélior-
ation de la zone brasée en tenue mécanique ou en résistance
à la corrosion sans modification du point de fusion de la
35 brasure déposée à la surface de la poudre de superalliage et
sans étude préliminaire d'une brasure spécifique.

De plus, cette technique autorise, grâce à la combinaison
d'ajouts de siliciures de nature chimique différente visant

à reconstituer un alliage réfractaire, l'utilisation d'une poudre de renforcement d'origine céramique de façon à créer un alliage à dispersion d'oxydes, connu sous le nom de superalliage ODS (Oxyde Dispersion Superalloy), dont la fabrication par mécanosynthèse de manière connue est très coûteuse. Ces derniers points sont illustrés par les exemples suivants.

Exemple 2

10

Cet exemple montre qu'il est possible de régler la fluidité de la brasure déposée à la surface du grain de superalliage par augmentation de la quantité de siliciure métallique introduite dans le dépôt de nickel-bore. On procède comme dans l'exemple 1, en utilisant 2 g de siliciure de nickel au lieu de 0,5 g, les autres conditions opératoires étant inchangées.

20

Si on examine métallographiquement la poudre traitée on constate que tous les grains de poudre ont reçu individuellement un dépôt et que, sur une coupe métallographique polie, le dépôt de nickel-bore à la surface de chaque grain, épais d'environ 2 μm , contient au moins une particule de siliciure de nickel. Cet aspect visuel est confirmé par l'analyse thermique différentielle. Deux pics endothermiques y sont clairement visibles, un à 990 °C (fusion de NiSi) et l'autre à 1100 °C (fusion de NiB); on constate en plus l'apparition d'une légère dépression endothermique à 1025 °C due à la dissolution dans le NiSi fondu d'un peu de NiB. Les hauteurs et largeurs de ces pics sont reproductibles quel que soit le prélèvement dans le lot de poudre. Les analyses chimiques menées sur la brasure enrobant cette poudre montrent qu'elle ne contient que du nickel, du bore (4,3 % en masse) et du silicium (4,3 % en masse). Les seules impuretés détectées sont constituées d'azote (200 ppm) et d'oxygène (900 ppm).

35

Lors des essais de réparation de parties chaudes de turbomachine aéronautique effectués avec cette poudre d'alliage réfractaire enrobée de brasure, il a été constaté que son

comportement au cours du cycle de brasage décrit dans l'exemple 1 présentait un grand intérêt pour la réparation des fissurations d'origine thermomécanique. En effet ces dernières présentent une forme de V très fermé et leur
5 largeur varie de quelques centièmes de millimètre à la base du V à un millimètre à son sommet. Dans la technique antérieure une telle fissure était réparée en deux opérations: dans un premier temps, on rebouchait la partie étroite avec de la brasure seule puis, dans un deuxième temps, la partie
10 large avec le mélange de poudre de superalliage et de brasure. Avec la poudre d'alliage réfractaire enrobée de brasure fabriquée au cours de cet exemple, ces deux opérations peuvent être confondues en une seule. En effet, si on introduit en large excès à l'aide d'une seringue dans la
15 fissure une dispersion organique de la poudre monocomposant fabriquée au cours de cet exemple, selon une technique d'injection connue, et qu'on fait subir un cycle de brasage-diffusion à l'ensemble, on constate que:

- les parties étroites de la fissure sont colmatées par la
20 brasure déposée,
- dès que la largeur de la fissure l'autorise (largeur supérieure au diamètre moyen de la poudre de superalliage non traité), il y a présence de grains de poudre de superalliage,
- 25 - à l'extérieur de la fissure on rencontre essentiellement des grains de superalliage ayant perdu une partie de leur brasure déposée chimiquement. Ces grains sont éliminés au cours des opérations de finition de la pièce réparée.

30

La poudre selon la présente invention permet ainsi la réunion de deux opérations distinctes dans l'art antérieur. Cet avantage s'ajoute à celui d'une poudre de composition chimique stable, les cycles thermiques à appliquer pour une
35 opération de réparation étant inchangés, et les propriétés mécaniques équivalentes à celles obtenues dans l'art antérieur.

Les exemples 3 à 6 montrent l'introduction sous forme de siliciures d'éléments nécessaires à la reconstitution d'un superalliage: chrome, aluminium et titane. Dans les exemples 3 à 5, la teneur en silicium est la même que dans l'exemple 5 2.

Exemple 3

On procède comme dans l'exemple 2 (brasure à grande fluidité), en remplaçant le siliciure de nickel par l'eutectique $\text{Cr}_{44}\text{Si}_{56}$. Les poudres à traiter sont constituées de 20 g de poudre d'un superalliage de nickel disponible dans le commerce sous la dénomination IN738 et de 1,6 g de siliciure de chrome. L'analyse thermique différentielle montre deux 15 pics endothermiques: à 1100 °C (fusion de NiB) et à 1390 °C (fusion de $\text{Cr}_{44}\text{Si}_{56}$); on constate également l'apparition d'une légère dépression endothermique vers 1300 °C due à la dissolution dans le NiB fondu d'un peu de $\text{Cr}_{44}\text{Si}_{56}$. Les hauteurs et largeurs de ces pics sont reproductibles quel que 20 soit le prélèvement dans le lot de poudre.

Exemple 4

On procède comme dans l'exemple 2 en remplaçant le siliciure 25 de nickel par l'eutectique $\text{Ti}_{87}\text{Si}_{13}$. Les poudres à traiter sont constituées de 20 g de superalliage (IN738) et de 8,0 g de siliciure de titane. L'analyse thermique différentielle montre deux pics endothermiques: à 1100 °C (fusion de NiB) et à 1330 °C (fusion de $\text{Ti}_{87}\text{Si}_{13}$); on constate l'apparition d'une 30 légère dépression endothermique vers 1300 °C due à la dissolution dans le NiB fondu d'un peu de $\text{Ti}_{87}\text{Si}_{13}$. Les hauteurs et largeurs de ces pics sont reproductibles quel que soit le prélèvement dans le lot de poudre.

35 Exemple 5

On procède comme dans l'exemple 2 en remplaçant le siliciure de nickel par l'eutectique $\text{Al}_{87,8}\text{Si}_{12,2}$. Les poudres à traiter sont constituées de 20 g de superalliage (IN738) et de 5,1 g

de siliciure d'aluminium prétraité. Le prétraitement du siliciure d'aluminium consiste à enrober cette poudre par du zinc comme il est bien connu de l'homme de l'art (dépôt de zinc par déplacement en bain dit de "zincate" construit à partir d'oxyde de zinc et de soude) puis par un prédépôt de nickel-bore obtenu en milieu neutre comme il est décrit dans FR-A-2 531 103. L'ensemble des deux poudres (superalliage et siliciure d'aluminium prétraité) est placé dans le réacteur comme il est décrit dans l'exemple 1. L'analyse thermique différentielle montre deux pics endothermiques: à 580 °C (fusion de $Al_{87,8}Si_{12,2}$) et à 1100 °C (fusion de NiB); on constate également l'apparition d'une légère dépression endothermique vers 1000 °C due à la dissolution dans $Al_{87,8}Si_{12,2}$ fondu d'un peu de NiB. Les hauteurs et largeurs de ces pics sont reproductibles quel que soit le prélèvement dans le lot de poudre.

Exemple 6

On procède comme dans l'exemple 2 en remplaçant le siliciure de nickel par 0,4 g de siliciure de chrome, 0,8 g de siliciure de titane et 1 g de siliciure d'aluminium préalablement revêtu de nickel-bore. L'examen métallographique de la poudre obtenue montre que chaque grain de poudre d'IN738 possède au moins une particule de siliciure incluse dans le dépôt de nickel-bore. L'analyse thermique différentielle montre 3 pics endothermiques: à 580 °C (fusion du siliciure d'aluminium, à 1100 °C (fusion du borure de nickel) et à 1350 °C (fusion des siliciures de titane et de chrome). On constate une dissolution des différents siliciures ou borures dans la phase liquide déjà formée.

Un prélèvement de 10 grammes de la poudre ainsi fabriquée a été placé dans un creuset en alumine. L'ensemble a été porté, sous une pression inférieure à 5×10^{-4} Torr, à 1200 °C pendant 16 heures. A l'issue de l'expérience le lingot obtenu a été découpé, poli et observé par microscopie optique. On y a constaté que les grains de poudre de superalliage étaient liés entre eux par un alliage à base de nickel contenant du

chrome, du titane et de l'aluminium. La structure de l'IN738 est peu altérée. Cet état de fait s'explique par la non-diffusion des éléments constitutifs du superalliage de renfort vers la brasure, ce qui est nouveau par rapport à l'art antérieur. Cependant, il n'a pas été mis en évidence une structure de superalliage au niveau de la brasure proprement dite.

Dans les exemples 7 à 9, le silicium est combiné à un élément destiné à renforcer la tenue à l'oxydation du joint brasé.

Exemple 7

On procède comme dans l'exemple 1 en remplaçant les 500 mg de NiSi par 3,2 g de Re_2Si , soit une mole pour une mole pour une brasure dite normale (une quantité de 12,9 g conduirait à une brasure dite fluide, analogue à celle de l'exemple 2). Au terme d'une heure, l'agitation est arrêtée et le bain de nickel-bore retiré du bain-marie. Après décantation, on vidange la solution et on récupère la poudre traitée. Le fond du ballon est vierge de tout dépôt et, après pesée, on constate que l'on a récupéré toute la poudre qui était à traiter.

Si on examine métallographiquement la poudre ainsi traitée on constate que tous les grains de poudre ont reçu individuellement un dépôt et que, sur une coupe métallographique polie, le dépôt de nickel-bore à la surface de chaque grain, épais d'environ $2 \mu\text{m}$, contient au moins une particule de siliciure de rhénium. Cet aspect visuel est confirmé par l'analyse thermique différentielle. Le pic endothermique de la fusion du NiB (1100°C) est le seul visible, la fusion du siliciure de rhénium ayant lieu selon la réaction eutectique: $\text{Re} + \text{Re}_2\text{Si} \rightarrow \text{liquide}$ à 1710°C . Cependant, on constate qu'il est plus évasé que lors de la fusion du dépôt de nickel-bore seul. Ce fait est dû à la dissolution du siliciure de rhénium dans le borure de nickel liquide. La hauteur et la largeur de ce pic sont reproductibles quel que soit le prélèvement dans le lot de poudre. Les analyses chimiques menées sur la

brasure enrobant cette poudre montrent qu'elle ne contient que du nickel, du bore, du rhénium et du silicium. Comme dans l'exemple 1, les seules impuretés détectées sont l'azote et l'oxygène.

5

Une éprouvette en superalliage IN738 préalablement fissurée a été réparée à l'aide de cette poudre. Un test d'oxydation cyclique à 1100 °C sous air a montré que le superalliage était endommagé plus rapidement que la réparation faite avec
10 la poudre monocomposant constituée d'IN738 enrobé de NiB + Re₂Si, alors que la réparation de l'exemple 1 est moins résistante que l'alliage dans les mêmes conditions.

Exemple 8

15

On procède comme dans l'exemple 1 en remplaçant les 500 mg de NiSi par 3,2 g de Pd₅Si, soit une mole pour une mole pour une
brasure dite normale (une quantité de 12,9 g conduirait à une
brasure dite fluide, analogue à celle de l'exemple 2). Au
20 terme d'une heure, l'agitation est arrêtée et le bain de nickel-bore retiré du bain-marie. Après décantation, on vidange la solution et on récupère la poudre traitée. Le fond du ballon est vierge de tout dépôt et, après pesée, on constate que l'on a récupéré toute la poudre qui était à
25 traiter.

Si on examine métallographiquement la poudre ainsi traitée on constate que tous les grains de poudre ont reçu individuelle-
ment un dépôt et que, sur une coupe métallographique polie,
30 le dépôt de nickel-bore à la surface de chaque grain, épais d'environ 2 µm, contient au moins une particule de siliciure de palladium. Cet aspect visuel est confirmé par l'analyse thermique différentielle. Deux pics endothermiques y sont clairement visibles, un à 835 °C (fusion de Pd₅Si) et l'autre
35 à 1100 °C (fusion de NiB); on constate également l'apparition d'une légère dépression endothermique vers 1000 °C due à la dissolution dans le Pd₅Si fondu d'un peu de NiB. Les hauteurs et largeurs de pics sont reproductibles quel que soit le prélèvement dans le lot de poudre. Les analyses chimiques

menées sur la brasure enrobant cette poudre montrent qu'elle ne contient que du nickel, du bore, du palladium et du silicium. Comme dans l'exemple 1, les seules impuretés détectées sont l'azote et l'oxygène.

5

Une éprouvette en superalliage IN738 préalablement fissurée a été réparée à l'aide de cette poudre. Un test d'oxydation cyclique à 1100 °C sous air a montré que le superalliage était endommagé plus rapidement que la réparation faite avec
10 la poudre monocomposant.

Exemple 9

On procède comme dans l'exemple 1 en remplaçant les 500 mg de
15 NiSi par 3,9 g d'une poudre de siliciure de platine de composition Pt 77 % Si 23 % en atomes (une quantité de 15,7 g conduirait à une brasure dite fluide, analogue à celle de l'exemple 2). Au terme d'une heure, l'agitation est arrêtée et le bain de nickel-bore retiré du bain-marie. Après
20 décantation, on vidange la solution et on récupère la poudre traitée. Le fond du ballon est vierge de tout dépôt et, après pesée, on constate que l'on a récupéré toute la poudre qui était à traiter.

25 Si on examine métallographiquement la poudre ainsi traitée on constate que tous les grains de poudre ont reçu individuellement un dépôt et que, sur une coupe métallographique polie, le dépôt de nickel-bore à la surface de chaque grain, épais d'environ 2 μm , contient au moins une particule de siliciure
30 de platine. Cet aspect visuel est confirmé par l'analyse thermique différentielle. Deux pics endothermiques y sont clairement visibles, un à 830 °C (réaction $\text{Pt} + \beta\text{-Pt}_3\text{Si} \rightarrow \text{liquide}$, fusion eutectique) et l'autre à 1100 °C (fusion de NiB); on constate l'apparition d'une
35 légère dépression endothermique vers 1000 °C due à la dissolution dans le Pt_3Si fondu d'un peu de NiB. Les hauteurs et largeurs de pics sont reproductibles quel que soit le prélèvement dans le lot de poudre. Les analyses chimiques menées sur la brasure enrobant cette poudre montrent qu'elle

ne contient que du nickel, du bore, du platine et du silicium. Comme dans l'exemple 1, les seules impuretés détectées sont l'azote et l'oxygène.

5 Une éprouvette en superalliage IN738 préalablement fissurée a été réparée à l'aide de cette poudre. Un test d'oxydation cyclique à 1100 °C sous air a montré que le superalliage était endommagé plus rapidement que la réparation faite avec la poudre.

10

Dans les exemples 10 et 11, on utilise un oxyde finement divisé, à savoir l'yttrine (Y_2O_3) pour renforcer les propriétés mécaniques (notamment en fluage) et la résistance à l'oxydation du joint brasé.

15

Exemple 10

Si, dans la procédure de l'exemple 1, on remplace le silicium par de l'yttrine, on obtient un mélange de poudre de superalliage revêtue d'une couche uniforme de nickel-bore et d'yttrine non revêtue. Pour être revêtue, la poudre céramique doit recevoir un prétraitement rendant sa surface métallique.

À cet effet, la poudre d'yttrine est préalablement lavée avec de l'hydrazine monohydratée (N_2H_4 , H_2O) pendant 5 mn, puis, après récupération, pendant 5 mn par une solution acide ($pH_{(HCl)} = 2$) contenant 5 g/l de chlorure de palladium ($PdCl_2$). Cette technique permet d'implanter des atomes de palladium métallique à la surface de chaque grain de poudre de céramique. Après récupération et rinçage à l'eau désionisée, la poudre est revêtue d'environ 0,1 μm de nickel-bore par la technique de dépôt utilisée habituellement dans la présente invention. Après un nouveau rinçage à l'eau désionisée la poudre de céramique est utilisée comme une poudre de renfort, à la place du superalliage mis en oeuvre dans les exemples précédents.

On procède alors comme dans l'exemple 1, en remplaçant la poudre de superalliage par la poudre d'yttrine préalablement

nickelée. La cuve réacteur est sphérique (ballon à col étroit) et les ajouts de réducteur (la solution de borohydrure de sodium) sont assurés par une pompe péristaltique étalonnée pour ne délivrer que 0,065 g/h par gramme de poudre à traiter (soit un apport total de 1,3 g de réducteur en 60 mn pour un bain de 1 litre et pour 20 g de poudre d'yttrine nickelée + 0,5 g de NiSi). Au terme d'une heure, l'agitation est arrêtée et le bain de nickel-bore retiré du bain-marie. Après décantation, on vidange la solution et on récupère la poudre traitée. Le fond du ballon est vierge de tout dépôt et, après pesée, on constate que l'on a récupéré toute la poudre qui était à traiter.

Si on examine métallographiquement la poudre ainsi traitée on constate que tous les grains de poudre céramique ont reçu, outre le dépôt initial de nickel-bore, un dépôt composite de NiB + NiSi. Une éprouvette en IN738 préalablement fissurée a été réparée avec cette poudre. Après un traitement thermique de 6 heures à 1200 °C sous hydrogène, une coupe métallographique montre une interface substrat-réparation perturbée par l'interdiffusion des éléments du substrat vers la brasure d'une part et des éléments fondants de la brasure vers le substrat d'autre part. La fissure "réparée" présente une dispersion homogène de grains de poudre d'yttrine moins dense que souhaitée, une partie des grains céramiques ayant été rejetée dans le "laitier". Après usinage de finition, comme il est généralement pratiqué pour ce type de réparation, l'alliage est exposé à une oxydation cyclique à 1100 °C. On constate alors une meilleure résistance à l'oxydation à haute température pour le joint brasé que pour le substrat.

Exemple 11

Dans cet exemple, on procède comme dans l'exemple 1, en utilisant la poudre d'yttrine nickelée obtenue dans l'exemple 10 à la place du siliciure. Il montre que l'invention permet d'incorporer différents types de particules dans le dépôt chimique autocatalytique.

L'examen sur coupe métallographique polie montre que chaque grain de superalliage IN738 est revêtu d'environ 2 μm de nickel-bore contenant au moins une particule d'oxyde.

- 5 Les exemples ci-dessus sont axés sur les techniques aéronautiques pour lesquelles les poudres de brasage selon l'invention ont été mises au point. Cependant la technique du dépôt composite sur un substrat finement divisé peut être appliquée à d'autres dépôts chimiques autocatalytiques (nickel-phosphore, par exemple) en incorporant n'importe quelle particule
10 pourvu qu'elle soit insoluble (ou rendue insoluble) dans la solution de dépôt d'une part et, d'autre part, qu'elle soit préparée pour son inclusion dans le dépôt (dégraissée, le cas échéant prérevêtue d'un dépôt conducteur de l'électricité,
15 etc.).

Revendications

1. Poudre composite dont chaque grain comprend un âme (21) en une première matière enrobée d'un revêtement (22, 24) d'une seconde matière, la composition chimique de la première matière et la composition chimique de la seconde matière étant sensiblement constantes d'un grain à l'autre, caractérisée en ce que, dans une partie au moins des grains représentant la majorité de la masse de la poudre, au moins une particule (20) d'une troisième matière est incluse dans le revêtement, la composition chimique de la troisième matière étant sensiblement constante d'un grain à l'autre.
2. Poudre selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'au moins une particule de la troisième matière est incluse dans le revêtement de chaque grain.
3. Poudre selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la première matière est un alliage métallique.
4. Poudre selon la revendication 3, caractérisée en ce que la première matière est un superalliage à base de nickel et/ou de cobalt.
5. Poudre selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la première matière est une céramique réfractaire.
6. Poudre selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la seconde matière est une brasure propre à fondre dans un domaine de température où la première matière ne subit pratiquement aucune transformation physique ou chimique.
7. Poudre selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la troisième matière est propre à fondre ou à réagir avec la seconde matière pour former une brasure à l'état liquide, dans un domaine de température où

la première matière ne subit pratiquement aucune transformation physique ou chimique.

8. Poudre selon la revendication 7, caractérisée en ce que la troisième matière contient du silicium en tant qu'élément fondant.

9. Poudre selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que le revêtement est un dépôt chimique autocatalytique contenant du nickel et/ou du cobalt et un élément fondant choisi parmi le bore et le phosphore, obtenu à partir d'une solution contenant des ions nickel et/ou cobalt et un composé dudit élément fondant en tant que réducteur.

10. Procédé de fabrication d'une poudre selon la revendication 9, dans lequel on met en suspension, avec agitation, des particules de la première matière et des particules de la troisième matière dans une solution contenant des ions nickel et/ou cobalt et les autres constituants nécessaires au dépôt autocatalytique à l'exception du réducteur, et on ajoute progressivement le réducteur de manière à former autour de chaque particule de la première matière un revêtement de la seconde matière, les particules de la troisième matière étant incluses dans ledit revêtement.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la suspension agitée (9) est contenue dans un récipient (10) dont la paroi en contact avec elle est sensiblement sphérique.

12. Procédé selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que lesdits autres constituants comprennent au moins un complexant desdits ions et au moins un stabilisant organique soluble dans l'eau ne contenant ni soufre ni aucun métal ou métalloïde des groupes IIIa (bore et aluminium exceptés), IVa (carbone excepté), Va (azote et phosphore exceptés), VIa (oxygène excepté) et VIIa (fluor et chlore exceptés), et possédant un doublet électronique pouvant être facilement capté par le nickel et/ou le cobalt.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le bain contient les constituants suivants:
- | | |
|---------------------|----------------------------------|
| source d'ions: | chlorure de nickel |
| complexant: | éthylènediamine |
| 5 stabilisants: | pentoxyde d'arsenic
imidazole |
| agent d'alcalinité: | hydroxyde de sodium, |
- le réducteur étant le borohydrure de sodium.
- 10 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le bain est porté à une température d'environ 80 °C.
- 15 15. Procédé selon l'une des revendications 13 et 14, caractérisé en ce que le réducteur est ajouté à une vitesse ne dépassant pas 0,07 gramme par heure et par gramme de particules en suspension.
- 20 16. Utilisation d'une poudre selon l'une des revendications 6 et 9 pour la réparation par brasage-diffusion d'une pièce fissurée, dans laquelle on remplit les fissures de ladite poudre et on chauffe la pièce dans ledit domaine de température jusqu'à ce que la brasure, après avoir fondu, se solidifie de nouveau par suite de la diffusion de l'élément fondant dans la matière de l'âme et dans la matière de la
- 25 pièce à réparer.
- 30 17. Utilisation selon la revendication 16 d'une poudre selon la revendication 9, rattachée aux revendications 4 et 8, dans laquelle la seconde matière est un alliage de nickel, et/ou de cobalt, et de bore, pour la réparation d'une pièce de moteur aéronautique en superalliage à base de nickel et/ou de cobalt.

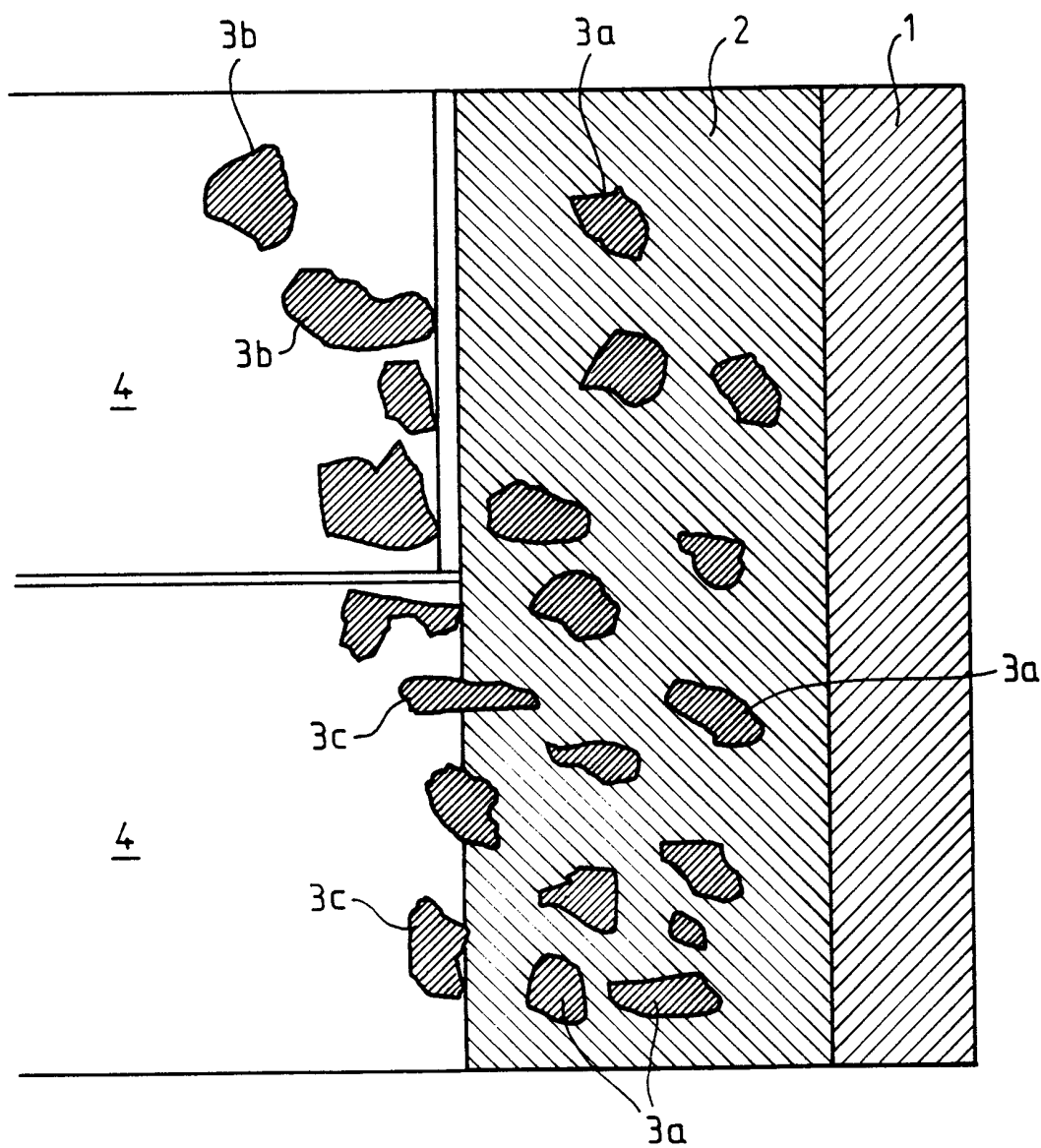
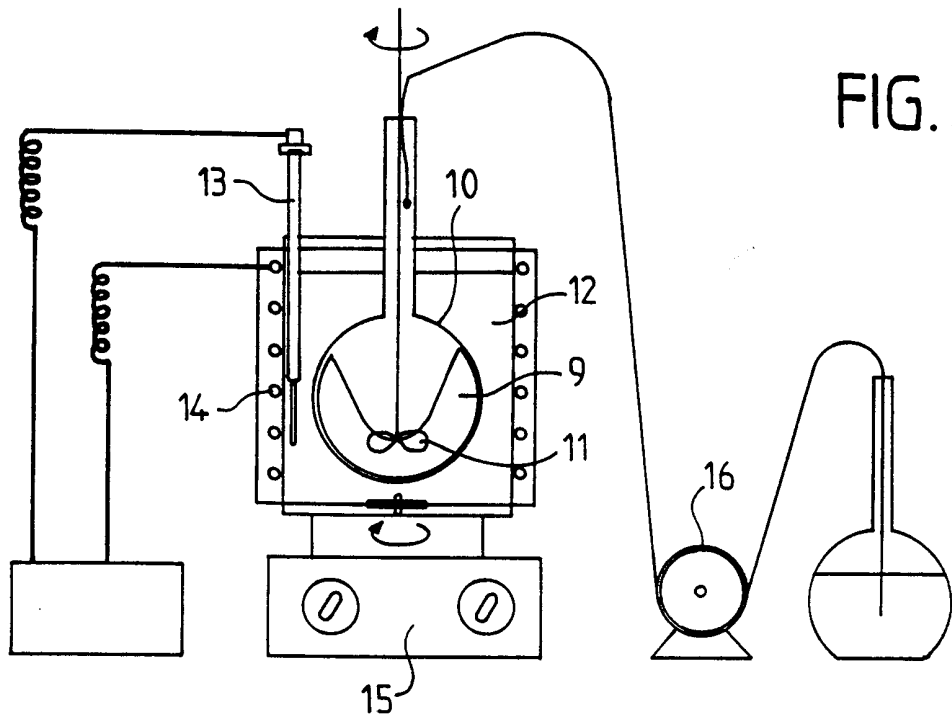
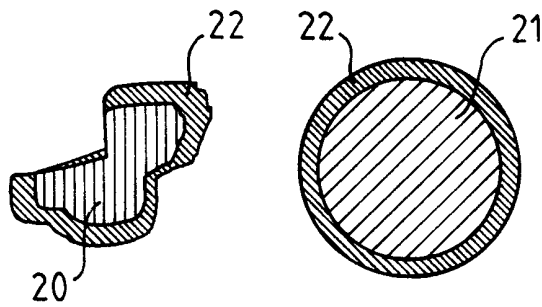


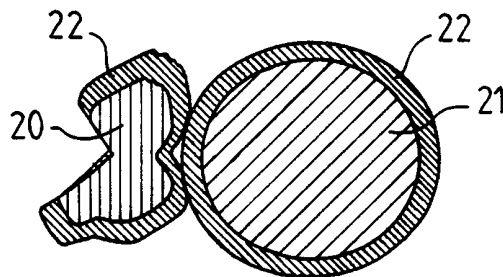
FIG.1



3A



3B



3C

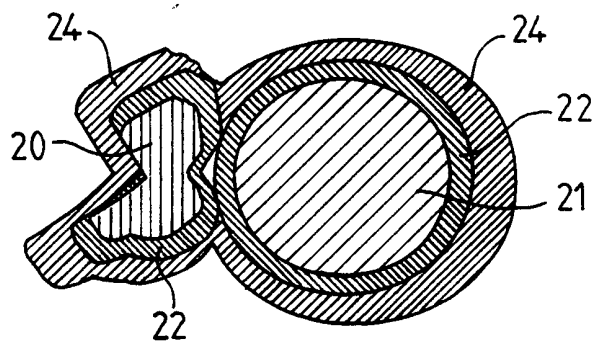


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No

PCT/FR 99/00608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B23K35/02 B23K35/14 B22F1/02 C23C18/00

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 B23K B22F C23C

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	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 603 (M-1505), 5 November 1993 & JP 05 179303 A (PENDEL KK), 20 July 1993 see abstract	1,2
A	--- EP 0 440 093 A (ISUZU MOTORS LTD) 7 August 1991	
A	--- US 4 059 217 A (WOODWARD JAMES R) 22 November 1977 cited in the application	
A	--- US 4 997 686 A (FELDSTEIN NATHAN ET AL) 5 March 1991 --- -/--	

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

4 June 1999

Date of mailing of the international search report

11/06/1999

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

Mollet, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati. Application No

PCT/FR 99/00608

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 523 170 A (BUDINGER DAVID E ET AL) 4 June 1996 cited in the application ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 303 (M-434), 30 November 1985 & JP 60 141801 A (NIPPON KOGYO KK), 26 July 1985 see abstract -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00608

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0440093 A	07-08-1991	JP 1982387 C	25-10-1995
		JP 3221256 A	30-09-1991
		JP 7000223 B	11-01-1995
		JP 1973082 C	27-09-1995
		JP 3297549 A	27-12-1991
		JP 6098474 B	07-12-1994
		CA 2035018 A	27-07-1991
		DE 69105761 D	26-01-1995
		DE 69105761 T	03-08-1995
		US 5223213 A	29-06-1993
US 4059217 A	22-11-1977	NONE	
US 4997686 A	05-03-1991	US 5300330 A	05-04-1994
		US 5863616 A	26-01-1999
		US 5145517 A	08-09-1992
US 5523170 A	04-06-1996	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 99/00608

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 B23K35/02 B23K35/14 B22F1/02 C23C18/00		
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 B23K B22F C23C		
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	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 603 (M-1505), 5 novembre 1993 & JP 05 179303 A (PENDEL KK), 20 juillet 1993 voir abrégé	1,2
A	EP 0 440 093 A (ISUZU MOTORS LTD) 7 août 1991	
A	US 4 059 217 A (WOODWARD JAMES R) 22 novembre 1977 cité dans la demande	
A	US 4 997 686 A (FELDSTEIN NATHAN ET AL) 5 mars 1991	
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> 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		"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
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date		"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
"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)		"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
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens		"&" document qui fait partie de la même famille de brevets
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 4 juin 1999		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 11/06/1999
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 Mollet, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar: iternationale No
PCT/FR 99/00608

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	US 5 523 170 A (BUDINGER DAVID E ET AL) 4 juin 1996 cité dans la demande ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 303 (M-434), 30 novembre 1985 & JP 60 141801 A (NIPPON KOGYO KK), 26 juillet 1985 voir abrégé -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 99/00608

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0440093 A	07-08-1991	JP 1982387 C	25-10-1995
		JP 3221256 A	30-09-1991
		JP 7000223 B	11-01-1995
		JP 1973082 C	27-09-1995
		JP 3297549 A	27-12-1991
		JP 6098474 B	07-12-1994
		CA 2035018 A	27-07-1991
		DE 69105761 D	26-01-1995
		DE 69105761 T	03-08-1995
		US 5223213 A	29-06-1993

US 4059217 A	22-11-1977	AUCUN	

US 4997686 A	05-03-1991	US 5300330 A	05-04-1994
		US 5863616 A	26-01-1999
		US 5145517 A	08-09-1992

US 5523170 A	04-06-1996	AUCUN	
