

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①1 N° de publication :

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 587 635

②1 N° d'enregistrement national :

85 14004

⑤1 Int Cl⁴ : B 22 D 25/06; B 32 B 3/12, 15/00; C 21 D 1/02;
C 22 C 19/00, 38/18; C 22 F 3/00.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20 septembre 1985.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 13 du 27 mars 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : OFFICE NATIONAL D'ETUDES ET DE
RECHERCHES AEROSPATIALES (par abréviation : O.N.E.-
R.A.), Etablissement public. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Francis Duflos, Claude Duret, André Wal-
der, Olivier Souliman et Mahendra Kumar.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Plasseraud.

⑤4 Procédé d'obtention d'un élément allongé (notamment ruban ou fil) constitué en un alliage, élément allongé ainsi
obtenu et applications de celui-ci.

⑤7 Procédé pour obtenir un élément allongé (notamment un
ruban ou un fil) constitué en un alliage métallique du type
MCrAlY, dans lequel M est une matrice choisie parmi le fer
et/ou le cobalt et/ou le nickel, caractérisé en ce qu'il consiste
à mettre en œuvre une technique d'hypertrempe sur rouleau,
en soi connue, pour obtenir un élément allongé dudit alliage
qui possède une dimension transversale (notamment respecti-
vement une épaisseur ou un diamètre) inférieure à 150 μ ,
notamment compris entre 20 et 100 μ .

FR 2 587 635 - A1

Procédé d'obtention d'un élément allongé (notamment ruban ou fil) constitué en un alliage, élément allongé ainsi obtenu et applications de celui-ci.

5 L'invention concerne, d'une façon générale, l'obtention d'un élément allongé (notamment un ruban ou un fil) constitué en un alliage métallique du type MCrAlY, dans lequel M est une matrice choisie parmi le fer et/ou le cobalt et/ou le nickel, ainsi que diverses applications d'un tel élément allongé.

10 On connaît des alliages métalliques du type MCrAlY, en particulier NiCrAlY, NiCrAlY avec adjonction de silicium, FeNiCrAlY qui sont utilisés notamment dans l'industrie aéronautique, en particulier dans les turbo-
15 moteurs aéronautiques, en raison de leur bonne tenue à l'oxydation aux températures élevées.

De façon courante, on travaille habituellement à partir de lingots dudit alliages qui est fourni par le métallurgiste fabricant ; ces lingots sont réduits en une
20 poudre qui est projetée sur une pièce formant âme pour constituer un revêtement de celle-ci.

C'est d'ailleurs jusqu'à présent la seule façon de les utiliser car ils possèdent une dureté élevée associée à une ductilité très faible qui les rend non usinables en pratique ; notamment ils ne peuvent être ni laminés, ni filés. Ils n'ont également donné
25 lieu à aucune utilisation en fonderie. Il n'était donc pas possible jusqu'à présent de réaliser en particulier des rubans très minces (épaisseur inférieure à 150 μ) pouvant par exemple servir à constituer des structures en nid d'abeille, ni des fils très fins (diamètre inférieur à
30 150 μ) pouvant par exemple servir à constituer des feutres.

Par ailleurs, on connaît une technique dite d'"hypertrempe sur rouleau" permettant d'obtenir des éléments allongés (notamment ruban ou fil) possédant une dimension transversale (notamment respectivement épaisseur
35 ou diamètre) comprise entre 25 et 150 μ environ. En bref,

cette technique connue consiste à faire parvenir un jet fin de métal liquide sur la surface cylindrique d'une roue métallique tournant à grande vitesse ; cette roue, d'un diamètre de 100 à 400 mm environ, est, le plus souvent réalisée en cuivre ou en acier. La nature de l'alliage retenu pour la fabrication de la roue est déterminée de manière à assurer le meilleur compromis possible entre sa conductibilité thermique et sa mouillabilité par le métal à tremper. L'alliage fondu est généralement contenu dans un creuset réfractaire ayant une faible réactivité vis-à-vis des éléments de l'alliage considéré et possédant une bonne résistance aux chocs thermiques. Le creuset est muni d'un orifice d'éjection dont la géométrie détermine la largeur minimale du ruban. Selon les conditions opératoires utilisées et le profil du disque rotatif, il est possible d'obtenir divers types de matériaux, c'est-à-dire rubans, fils, fibres, paillettes. Parmi les diverses variantes d'hypertrempe sur rouleau, on peut noter le processus dit du "jet libre" et celui dit du "jet confiné". Le fonctionnement en jet libre, pour lequel la distance de l'orifice d'éjection à la surface de la roue est grande devant la dimension de l'orifice, permet d'élaborer des rubans de largeur comprise entre 0,5 et 4 mm environ.

Par contre, dans le processus en jet confiné, l'alliage est chauffé dans le creuset en céramique, par un moyen de chauffage par induction de type moyenne fréquence. Lorsque le métal est fondu, on applique sur le bain liquide une légère surpression par rapport à la pression extérieure qui éjecte le métal liquide à travers l'orifice sur la roue métallique, laquelle est séparée de l'orifice d'environ quelques dixièmes de millimètres. L'étalement de la lame de métal liquide sur la roue métallique provoque la formation d'un ruban de largeur très voisine de la largeur de l'orifice d'éjection, se solidifiant rapidement par évacuation de la chaleur par conduction

vers la roue métallique tournant à grande vitesse. Il est ainsi possible d'élaborer des rubans relativement larges (jusqu'à 100 mm ou plus).

5 Ce procédé est couramment utilisé dans l'industrie pour la fabrication de divers types de produits à vocations bien distinctes : d'une part, des tôles magnétiques minces à structure amorphe, destinées à la réalisation de noyaux de transformateurs, têtes de lecture magnétiques, capteurs, etc.; d'autre part, des produits du type ruban de brasure
10 amorphe, de compositions adaptées à des applications spécifiques.

Toutefois, jusqu'à présent, cette technique d'hypertrempe sur rouleau a été mise en oeuvre pour divers métaux (tel que par exemple le beryllium) ou des alliages
15 métalliques (par exemple des alliages de beryllium) -voir par exemple le brevet US 4 471 028-, mais aucune tentative n'a été faite pour couler des alliages MCrAlY par mise en oeuvre de cette technique.

L'invention a donc pour objet la réalisation
20 d'éléments allongés (notamment ruban ou fil) en alliage du type MCrAlY possédant des dimensions transversales très faibles, qu'il n'est pas possible de fabriquer en ayant recours aux techniques traditionnellement retenues pour utiliser ce genre de matériau.

25 A cette fin, un premier aspect de l'invention porte sur un procédé qui se caractérise en ce qu'il consiste à mettre en oeuvre une technique d'hypertrempe sur rouleau, en soi connue, pour obtenir un élément allongé constitué en un alliage MCrAlY qui possède une dimension transversale inférieure à 150 μ et de préférence comprise entre 25 et 100 μ .
30

Il est ainsi possible d'obtenir, directement à partir de l'état liquide, des feuillets ou des fils de matériaux MCrAlY non transformables par les voies habituelles (par exemple forgeage, laminage, filage) et présentant une bonne résistance à l'oxydation à haute température et à la corrosion.
35

Par ailleurs, l'affinement de la structure des feuillets ou des fils, résultant des vitesses de refroidissement élevées (supérieures à 10^5 °K/s) mises en oeuvre par cette technique d'hypertrempe sur rouleau améliore
5 considérablement les caractéristiques de tenue à l'oxydation par suppression des ségrégations habituellement provoquées par les vitesses de refroidissement notablement plus faibles usuellement pratiquées.

Enfin, le coût de fabrication de feuillets ou
10 de fils en alliages MCrAlY est réduit dans des proportions considérables du fait de la diminution du nombre des opérations de fabrication.

En particulier, les rubans en alliages MCrAlY sont, par la technique de l'hypertrempe, obtenus
15 directement avec les dimensions (épaisseur, largeur) souhaitées à la sortie du rouleau, sans qu'il soit nécessaire de procéder aux opérations d'usinage (laminages successifs, découpage) jusqu'alors nécessaires pour l'obtention de ruban constitué en des matériaux traditionnels (tel que
20 par exemple l'Hastelloy X).

Un second aspect de l'invention porte sur un élément allongé, notamment ruban ou fil, constitué en un alliage du type MCrAlY qui est caractérisé en ce qu'il possède
25 une dimension transversale (notamment respectivement épaisseur ou diamètre) inférieure à 150 μ et de préférence comprise entre 25 et 100 μ .

Les qualités intrinsèques de bonne résistance à l'oxydation à haute température et à la corrosion alliées aux caractéristiques dimensionnelles exceptionnelles sous
30 lesquelles il est possible, conformément à l'invention, d'obtenir des éléments allongés (rubans minces ou fils fins) en alliages MCrAlY font que de tels éléments allongés trouvent diverses applications particulièrement intéressantes.

Ainsi, à partir de rubans minces en MCrAlY, il est
35 possible de constituer des structures en nid d'abeille par

des processus traditionnels (notamment moletage du ruban, découpage en plaques, empilage de plaques et soudage) pour le déroulement desquels les alliages MCrAlY possèdent les caractéristiques mécaniques générales requises.

5 De même, à partir de fils fins en MCrAlY, il est possible de constituer des feutres métalliques également par des techniques traditionnelles.

De telles structures en nid d'abeille ou de tels feutres permettent de réaliser des structures abrasables, utilisables en particulier pour constituer des joints d'étanchéité abrasables destinés à empêcher les fuites en bout des ailettes du rotor d'une turbomachine.

D'autre part, les rubans minces de MCrAlY peuvent être utilisés comme placage de pièces (par exemple en alliages) pour augmenter leur résistance à l'oxydation à chaud. Dans ce cas, ils sont appliqués sur les pièces et solidarisés par pressage isostatique à chaud.

15 A titre d'exemple, on va indiquer le processus de fabrication d'un ruban en NiCoCrAlY. L'alliage fondu est contenu dans un creuset en alumine, possédant un orifice de 8 mm de large et le ruban est élaboré sur une roue en acier doux par la technique du jet confiné, avec une distance de 0,5 mm entre l'orifice et la surface de la roue ; la température d'éjection du métal liquide est de 1500°C ; la température d'éjection du métal liquide est de 1500 °C, la surpression d'éjection de 2×10^4 Pa et la vitesse linéaire du substrat de 20 m/s. Le ruban présente des bords parfaitement rectilignes, une excellente définition géométrique avec une largeur constante (8 mm) et une épaisseur constante (80 μ). Il possède une structure de solidification dendritique colonnaire à grains fins (diamètre moyen de l'ordre de quelques microns) résultant de la solidification rapide. Il possède une grande homogénéité chimique et il est possible d'identifier par microscopie électronique par transmission, les phases γ (phase cubique à faces centrées), γ' (phase ordonnée Ni_3Al) et β (phase NiAl). La teneur en Yttrium, mesurée par spectrographie UV, est de 0,3 % ($\pm 0,02$) en poids.

Un tel ruban présente une résistance à la rupture de 1200 MPa à la température ambiante, ce qui constitue une

excellente caractéristique pour l'application envisagée de constitution d'une structure en nid d'abeille. L'aptitude au soudage par points du ruban en NiCoCrAlY s'est révélée excellente. De plus, les essais ont montré que, malgré une teneur relativement élevée en aluminium, les nids d'abeille ainsi formés pouvaient être brasés dans des conditions industrielles.

Bien entendu, les rubans en alliage MCrAlY conformes à l'invention peuvent avoir d'autres applications que la fabrication de structures en nid d'abeille. En particulier, on peut prévoir de réaliser, à partir de tels rubans, des structures d'échange thermique à circulations croisées obtenues en interposant une feuille métallique plane entre deux feuilles métalliques molletées disposées de façon croisée. De tels échangeurs thermiques peuvent trouver une utilisation particulièrement intéressante dans les installations à turbocompresseur associées aux moteurs à combustion interne, par exemple, ceux de véhicules automobiles, devant fonctionner dans une atmosphère oxydante et corrosive à haute température.

Des essais de résistance à l'oxydation à haute température ont été effectués, pour comparaison sur des feuillets d'alliage NiCoCrAlY et d'Hastelloy X (utilisé jusqu'à présent pour ce genre d'application), sous forme de tôles minces telles que celles utilisées pour réaliser des structures en nid d'abeille.

Ces essais ont porté sur les deux compositions suivantes :

<u>Hastelloy X</u>		
30	Co	2,5 % en poids
	Mo	9
	Fe	18,5
	Mn	1
	Si	1
35	Cr	21,8
	C	0,15
	Ni	Complément à 100 %.

Alliage	NiCoCrAlY
Ni	48,5 % en poids
Co	23
Cr	20
Al	8
Y	0,5
Température de fusion	T = 1348°C.

Après un maintien dans l'air pendant 20 heures, les échantillons ont été trempés à l'air et la variation de masse a été mesurée. La durée du test a été relativement faible pour tenir compte de la faible épaisseur (80 μ environ) des échantillons. Il faut également noter que la température limite d'emploi généralement admise pour l'Hastelloy X est de l'ordre de 900°C en raison de son médiocre comportement en milieu oxydant.

Une étude des oxydes formés à 1000°C et 1100°C, faite par microscopie électronique à balayage avec analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie, montre, à ces deux températures, la présence d' Al_2O_3 sur l'alliage NiCoCrAlY et de Cr_2O_3 sur l'Hastelloy X.

Après oxydation à 1000°C, les deux matériaux ont respectivement subi une variation de masse spécifique de 0,25 mg/cm² pour NiCoCrAlY et 1 mg/cm² pour Hastelloy X.

Après oxydation à 1100 °C

a) l' alliage NiCoCrAlY conserve les mêmes caractéristiques favorables de résistance à l'oxydation (variation de masse spécifique de 0,55 mg/cm²), tandis que, par contre, l'Hastelloy a subi une variation de masse spécifique (2,65 Mg/cm²) ;

b) le NiCoCrAlY n'a pas subi de variation dimensionnelle notable et conserve une bonne ductibilité, tandis que l'Hastelloy est très déformé et devenu cassant.

Toujours à titre indicatif, des compositions d'alliages utilisables dans le cadre de l'invention sont les suivantes (pourcentages exprimés en masse) ; Cr : 5 à 50 % ; Al : 3 à 30 % ; éléments d'addition tels que Ta, Si, Mn,

W... : 0,01 à 1,5 % ; éléments réactifs tels que γ , terres rares ... : jusqu'à 5 % ; le reste Ni et/ou Co et/ou Fe.

5 Comme il va de soi et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes d'application et de réalisation qui ont été plus spécialement envisagés ; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour obtenir un élément allongé (notamment un ruban ou un fil) constitué en un alliage métallique du type MCrAlY, dans lequel M est une matrice choisie parmi le fer et/ou le cobalt et/ou le nickel, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en oeuvre une technique d'hypertrempe sur rouleau, en soi connue, pour obtenir un élément allongé dudit alliage qui possède une dimension transversale (notamment respectivement une épaisseur ou un diamètre) inférieure à 150 μ , notamment compris entre 20 et 100 μ .
2. Élément allongé, notamment ruban ou fil, constitué en un alliage métallique du type MCrAlY, dans lequel M est une matrice choisie parmi le fer et/ou le cobalt et/ou le nickel, caractérisé en ce qu'il possède une dimension transversale (notamment une épaisseur ou un diamètre) inférieure à 150 μ .
3. Élément allongé selon la revendication 2, caractérisé en ce que sa dimension transversale est comprise entre 20 μ et 100 μ .
4. Application d'un ruban selon la revendication 2 ou 3 à la constitution d'une structure en nid d'abeille.
5. Application d'un fil selon la revendication 2 ou 3 à la constitution d'un feutre.
6. Application d'une structure en nid d'abeille selon la revendication 4 ou d'un feutre selon la revendication 5 à la constitution d'une structure abradable.
7. Application d'une structure abradable selon la revendication 6 à la constitution d'un joint d'étanchéité abradable pour empêcher les fuites en bout des ailettes du rotor d'une turbomachine.
8. Application d'un ruban selon la revendication 2 à la constitution d'un revêtement de placage de pièces métalliques.