

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 028 213
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 80870046.2

(51) Int. Cl.³: C 22 C 38/22

(22) Date de dépôt: 23.10.80

(30) Priorité: 25.10.79 BE 46978

(71) Demandeur: S.A. FLORIDIENNE N.V., Boîte 45 Avenue Louise, 479, B-1050 Bruxelles (BE)

(43) Date de publication de la demande: 06.05.81
Bulletin 81/18(72) Inventeur: Walraedt, Jean Sylvain, 75, Patijntjestraat, B-9000 Gent (BE)
Inventeur: Magnee, Adrien Constantin, 63, Boulevard Emile de Laveleye, B-4020 Liège (BE)

(84) Etats contractants désignés: AT CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(74) Mandataire: Pirmolin, Guy Jean, CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES 11, rue Ernest Solvay, B-4000 Liège (BE)

(54) Perfectionnements aux alliages métalliques.

(57) Alliages métalliques, caractérisés en ce que leur composition centésimale vérifie les relations pondérales ci-après:

$$3 \% \leq \text{Cr} \leq 20 \%$$

$$7 \% \leq \text{Mo} \leq 40 \%$$

$$\text{C} \leq 0,1 \%$$

$$\text{Fe} \geq 50 \% \text{ constituant le solde,}$$

accompagné de ses impuretés usuelles, le tout présentant une matrice au moins partiellement ferritique, ainsi que, isolément ou en mélange, des composés intermétalliques des types Laves et χ .

EP 0 028 213 A1

- 1 -

S.A. FLORIDIENNE
BRUXELLES, (Belgique).

C 1977E/8010.

Perfectionnements aux alliages métalliques.

La présente invention se rapporte à des alliages métalliques présentant des propriétés améliorées, notamment en ce qui concerne leur résistance à l'usure.

- 5 Dans la plupart des machines ou des dispositifs comportant des pièces ou éléments métalliques en mouvement les uns par rapport aux autres, ou appuyant les uns sur les autres, la longévité des dites pièces ou éléments est directement conditionnée par leurs propriétés mécaniques, ce terme étant pris dans son ac-
10 ception la plus large et englobant notamment la charge de rupture, la limite élastique, la résistance aux chocs, à l'usure, à la fatigue, etc...

En sus des meilleures valeurs pour les propriétés ci-dessus
15 mentionnées lesquelles favorisent une longévité importante, on s'attache également avec intérêt à obtenir un coefficient de frottement aussi bas que possible (qui réduit les échauffements dus à ces frottements), ainsi qu'une résistance satisfaisante aux atmosphères corrosives auxquelles les dispositifs considérés
20 peuvent être exposés, qu'ils soient ou non en mouvement, et quelle que soit la température du milieu dans lequel ils sont appelés à être utilisés.

Il n'est pas inutile de rappeler ici que certaines conditions d'utilisation ne permettent pas une lubrification continue des surfaces des pièces en contact et en mouvement relatif; celles-ci par conséquent doivent, au moins pendant un certain temps, pouvoir fonctionner à sec, sans encourir de dommages. Il est à noter que dans certains cas, les possibilités de lubrification peuvent être médiocres.

La grande diversité possible des sollicitations et conditions de fonctionnement des dispositifs comportant des pièces ou éléments métalliques en mouvement relatif l'un par rapport à l'autre a conduit les utilisateurs à faire une sélection parmi les matériaux disponibles et à choisir parmi ceux qui, tout en possédant des propriétés à considérer comme satisfaisantes, eu égard aux sollicitations envisagées, pouvaient présenter, en même temps que des compositions très variables, des coûts intrinsèques également très divers. C'est dire que le contexte économique était également un facteur pouvant influencer sur le choix à effectuer.

20

Parmi les solutions déjà envisagées et spécialement en ce qui concerne la résistance à l'usure, on peut citer des aciers à haut carbone ou des aciers alliés, lesquels présentent une dureté élevée due à la présence de carbone, respectivement d'éléments générateurs de carbures.

On a également fait appel à des alliages ferreux, à des fontes à haute teneur en chrome et à des alliages tels que Co-Cr-W-C. Des traitements de durcissement superficiel ont aussi été envisagés.

Il a toutefois été remarqué que, parmi les compositions ci-dessus mentionnées, ce sont les alliages ferreux et non-ferreux, à haute teneur en carbone, qui ont été le plus largement utilisés pour constituer des pièces ou des éléments qui, tout en résistant de façon satisfaisante à l'usure, étaient les moins onéreuses. Ces dernières compositions, qui doivent leur dureté

à la présence de précipités de carbures, ont cependant été récemment concurrencées par des alliages pour lesquels la dureté est due à la formation de phases intermétalliques, telles que la phase de Laves et qui présentent une matrice à la fois plus ductile et plus tenace dans laquelle précipitent les composés intermétalliques. Elles présentent en outre, ce qui est particulièrement intéressant, un bas coefficient de frottement.

Toutefois, ces alliages à phases intermétalliques, à base de cobalt et/ou de nickel, sont particulièrement coûteux à la préparation, ce qui rend peu intéressant leur utilisation pour de nombreuses applications.

C'est là un inconvénient important, que l'objet de la présente invention se propose précisément de combler.

La présente invention a donc pour objet des alliages métalliques d'une composition particulière, présentant simultanément une bonne résistance à l'usure, une bonne résistance à la corrosion, un faible coefficient de frottement, ainsi qu'un prix de revient peu élevé. Grâce à ces propriétés vérifiées simultanément, ces alliages sont susceptibles d'un plus large éventail d'utilisation, dans des conditions économiquement intéressantes.

25

Les alliages faisant l'objet de la présente invention sont essentiellement caractérisés en ce qu'ils vérifient, en proportions pondérales, les relations ci-après :

- 3 % $\leq$ chrome $\leq$ 20 %
- 7 % $\leq$ molybdène $\leq$ 40 %
- C $\leq$ 0,1 %
- Fe, accompagné de ses impuretés usuelles et éventuellement de Mn (au plus 2,5 %),

constitue le solde non inférieur toutefois à 50%, le tout dans une matrice, au moins partiellement ferritique et présentant isolément ou en mélange des composés intermétalliques des types Laves et χ .

Dans les alliages selon l'invention, la résistance à la corrosion augmente avec la teneur en chrome, laquelle favorise également la formation de la phase χ .

- 5 La teneur en molybdène est en fonction directe de la quantité de composés intermétalliques désirée (laquelle peut aller de 30 % à 90 %). Dans le cas où l'on cherche à conférer aux alliages de l'invention une résistance accrue à chaud ou dans
10 tié du molybdène par du tungstène, le remplacement s'effectuant sur la base d'un atome de W pour un atome de Mo.

- La stabilité des phases de Laves et χ est augmentée par l'apport de silicium dont la proportion ne peut toutefois pas dé-
15 passer 4 %, tout en étant d'au moins 1 %.

- Par ailleurs, les alliages de l'invention peuvent encore avantageusement contenir de 0,1 % jusqu'à 7 % de Ti, de 0,1 % jusqu'à 7 % de Zr et de 0,1 % jusqu'à 7 % de V, ce qui pré-
20 sente l'avantage supplémentaire de favoriser certaines phases intermétalliques par rapport à d'autres.

- Il est en outre intéressant, suivant l'invention, de remplacer du fer par un mélange (Co + Ni) dans une proportion pondérale
25 ne dépassant pas 20 % du fer initial, auquel cas celui-ci ne pourrait descendre en dessous de 40 % du total.

- Ce remplacement conduit à l'apparition d'une matrice partiellement austénitique (réseau cubique à faces centrées), tandis
30 que l'autre partie de la matrice reste ferritique (réseau cubique centré).

- Cette variante présente l'avantage d'une meilleure résistance de l'alliage à la corrosion et d'une meilleure résistance à
35 chaud.

Σ

Quelques exemples serviront à illustrer les caractéristiques des alliages.

L'alliage T 10 contenant 30 % Mo 10 % Cr et 2,5 % Si, solde
5 Fer, élaboré au four à induction à partir de fer Armco et de ferro-alliages et coulé sous forme de lingotière en section carrée de 80 mm de côté à la base et 55 mm au sommet, présente à l'état coulé $\pm$ 80 % de phase intermétallique contenant dans l'ordre des teneurs décroissantes Mo, Fe, Cr, Si, la matrice
10 contenant dans le même ordre Fe, Cr, Mo, Si. La micro-dureté de la phase intermétallique et celle d'un alliage (T 400) titrant 62 % Co, 8 % Cr, 28 % Mo, 2,5 % Si sont du même ordre de grandeur.

15 On a d'ailleurs comparé la résistance à l'usure de deux alliages correspondant à l'invention à celle d'un alliage Co-Cr-Mo-Si connu. Les essais ont été effectués en faisant tourner un disque en acier AISI 52100 trempé et revenu à 50 RC contre une plaquette en alliage sous une pression initiale de
20 41,7 MPa. A l'issue de 80.000 tours les pertes en poids ont été mesurées et les résultats suivants ont été obtenus.

	<u>Alliages</u>	<u>Perte en poids</u> (μ Kg/m ²)
	Co; 8 Cr; 28 Mo; 2,5 Si	0,16
	T 10 (Fe; 30 Mo; 10 Cr; 2,5 Si)	0,06
25	T 11 (Fe; 30 Mo; 15 Cr; 1 Si)	0,05

La bonne tenue des alliages T 10 et T 11 découle immédiatement des données ci-dessus.

30 En ce qui concerne la résistance à la corrosion de ces alliages, ils ont été immergés dans une solution contenant 60 % d'acide nitrique à 66°C pendant au total 72 heures. Les alliages T 10 et T 11 et Co Cr - Mo Si présentent une perte en poids de l'ordre de 20 à 40 gr/m² h.

35

Dans le cas où l'on désire une résistance à la corrosion encore plus élevée, on peut utiliser des alliages de composition modifiée tels que Fe; Cr 15, Mo 15; Si 2,5 dont la perte

en poids dans les mêmes conditions d'essai est de 5 gr/m².h.

Les alliages sont mis en oeuvre par des techniques en soi bien connues de la coulée. L'élaboration s'effectue en partant, soit
5 de matières premières élémentaires, soit à partir de ferro-alliages dans des fours à induction. La mise en oeuvre sous forme de pièces coulées se fait par les techniques, par exemple, de la coulée de précision en cire perdue, de la coulée par le procédé Shaw ou autre procédé permettant l'obtention des
10 pièces aux dimensions virtuellement définitives. La mise en oeuvre sous forme de poudres comporte l'élaboration de l'alliage comme il a été indiqué plus haut et son atomisation sous eau ou sous gaz, en vue d'obtenir des poudres de granulométrie adéquate pour les usages projetés. Le cas échéant, les poudres
15 sont soumises à des traitements thermiques en vue du relâchement des tensions ou à d'autres opérations nécessaires au conditionnement final de leur granulométrie. La mise en oeuvre de poudres se fait par les techniques de la métallurgie des poudres en soi bien connues. Après avoir mélangé des poudres des al-
20 liages qui font l'objet de cette invention, avec des poudres constituant la matrice, telles que des poudres d'acier, des poudres d'alliages non ferreux ou des poudres d'aciers inoxydables, on procède à leur compactage suivi ensuite d'un frittage sous vide ou sous atmosphère réductrice. Des techniques
25 de densification par des procédés comportant une déformation comme par exemple, densification par extrusion ou compactage isostatique à chaud peuvent être également utilisées.

A titre d'exemple d'alliage obtenu par la technique de la métallurgie des poudres, on peut donner ce qui suit :

Alliage A : composition 30 % Mo - 10 % Cr - 2,5 % Si - solde Fe sous forme de poudre, et dans une matrice de AISI 316 L, dans une proportion de 10 %.

Alliage B : matrice AISI 316 L avec 10 % en poids d'un alliage contenant 50 % Ni - 32 % Mo - 3 % Si - 15 % Cr.

	Alliage A	Alliage B	316 L	
	densité frittée à 1180°C kg/dm ³	6,68	6,70	6,80
5	R _N /mm ²	290	270	400
	Limite élastique 0,1 % N/mm ²	227	210	310
10	Dureté Brinell 2,5/62,5	105	105	65

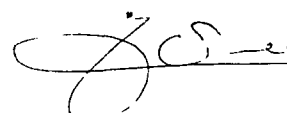
L'addition de l'alliage en poudre à la matrice 316 L produit la même influence que l'addition d'un matériau de propriétés
15 similaires et ayant la même teneur en phase de Laves. On peut en attendre des propriétés équivalentes en ce qui concerne leur résistance.

Un test d'usure sur tambour a permis d'obtenir les résultats
20 suivants.

	<u>Matériau</u>	<u>Etat</u>	<u>Usure relative</u>
	Acier inoxydable 316 L	laminé	31,1
	T ₁₀	coulé	0,50
25	T ₁₀	revêtement par projection plasma sur 316 L	0,87
	T ₄₀₀	coulé	1,00

On peut en conclure que le matériau T₁₀ présente des avantages aussi bien à l'état coulé qu'à l'état de revêtement par projection plasma.

LIEGE, le 23 octobre 1980.


G. PIRMOLIN,

Revendications de brevet.

1. Alliages métalliques, caractérisés en ce que leur composition centésimale vérifie les relations pondérales ci-après :

5 $3 \% \leq Cr \leq 20 \%$
 $7 \% \leq Mo \leq 40 \%$
 $C \leq 0,1 \%$

$Fe \geq 50 \%$ constituant le solde,
accompagné de ses impuretés usuelles, le tout présentant une
10 matrice au moins partiellement ferritique, ainsi que, isolément ou en mélange, des composés intermétalliques des types Laves et χ .

2. Alliages suivant la revendication 1, caractérisés en ce
15 qu'ils comportent également du silicium, dans une proportion comprise entre 1 % et 4 %.

3. Alliages suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisés en ce qu'ils comportent également du Ti et/ou
20 du Zr et/ou du V, dans une proportion pouvant atteindre de 0,1 % à 7 % pour chacun de ces 3 éléments.

4. Alliages suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que 20 % au plus du Fe repris à la composition de la revendication 1 est remplacé par un mélange de
25 Ni et de Co.

5. Alliages suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que la moitié au plus du Mo présent est
30 remplacé par du W, sur la base d'un atome de W pour un atome de Mo.

6. Alliages suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que le fer contient au maximum 2,5 %
35 de Mn.

25

7. Alliages suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 6, caractérisés en ce qu'ils comportent au moins deux quelconques et de préférence les 3 éléments repris à la revendication 3.

5

8. Alliages et procédés d'obtention de ceux-ci, tels que décrits ci-dessus.

25

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
	<u>GB - A - 373 690</u> (VEREINIGTE STAHLWERKE A.G.) * revendication 1; page 2, exemple IV * --	1, 2, 3	C 22 C 38/22
	<u>FR - A - 2 366 373</u> (U.S. ENERGY RESEARCH AND DEVELOPMENT ADMINISTRATION) * revendication 1 *	1, 3	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
A	<u>DE - C - 897 421</u> (A.G. FÜR UNTERNEHMUNGEN DER EISEN- UND STAHLINDUSTRIE) * revendications 1, 2, 3 *	1, 2, 5	C 22 C 38/22
A	<u>FR - A - 627 628</u> (KAMISHIMA) * résumé 1°, 2° *	1, 2, 4	
A	<u>DE - B - 1 240 672</u> (DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE) * revendications 1, 2, 3 *	1, 2, 4, 5	CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
-----			&: membre de la même famille, document correspondant
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
La Haye	30-01-1981	LIPPENS	