

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 89116705.8

51 Int. Cl.⁵: **B22D 11/06** , **B22D 11/00** ,
B22D 11/01

22 Date de dépôt: 09.09.89

30 Priorité: 21.09.88 FR 8812423

43 Date de publication de la demande:
28.03.90 Bulletin 90/13

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Demandeur: **COMPAGNIE GENERALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN - MICHELIN &
CIE**
12, Cours Sablon
F-63040 Clermont-Ferrand Cédex(FR)

72 Inventeur: Bijaoui, Denis
9, Impasse du Muguet Ménétrol
F-63200 Riom(FR)
Inventeur: Duchefdelaville, Gérard
149, rue de l'Oradou
F-63000 Clermont-Ferrand(FR)
Inventeur: Jarrige, Guy
5, rue du Muguet
F-63800 Cournon-D'Auvergne(FR)

74 Mandataire: Doussaint, Jean-Marie et al
MICHELIN & CIE Service K. Brevets
F-63040 Clermont-Ferrand Cedex(FR)

54 **Procédés et dispositifs pour obtenir des fils en alliages métalliques amorphes.**

57 Procédé et dispositif (20) pour obtenir un fil (12) en alliage métallique amorphe, caractérisés en ce qu'un jet (7) d'alliage amorphisable (4) fondu est mis au contact d'un gaz (55) susceptible de réagir chimiquement avec au moins un des constituants de l'alliage (4) avant que le jet (7) ne parvienne à un liquide refroidisseur (9), de façon à former une couche autour du jet (7) susceptible de stabiliser celui-ci.

Fils amorphes (12) obtenus avec ce procédé et ce dispositif, articles renforcés par ces fils.

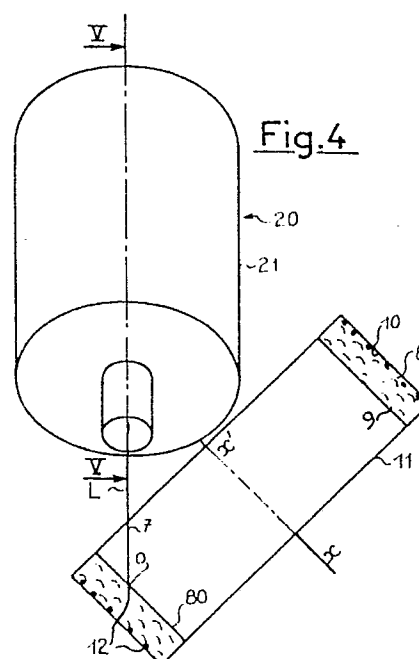
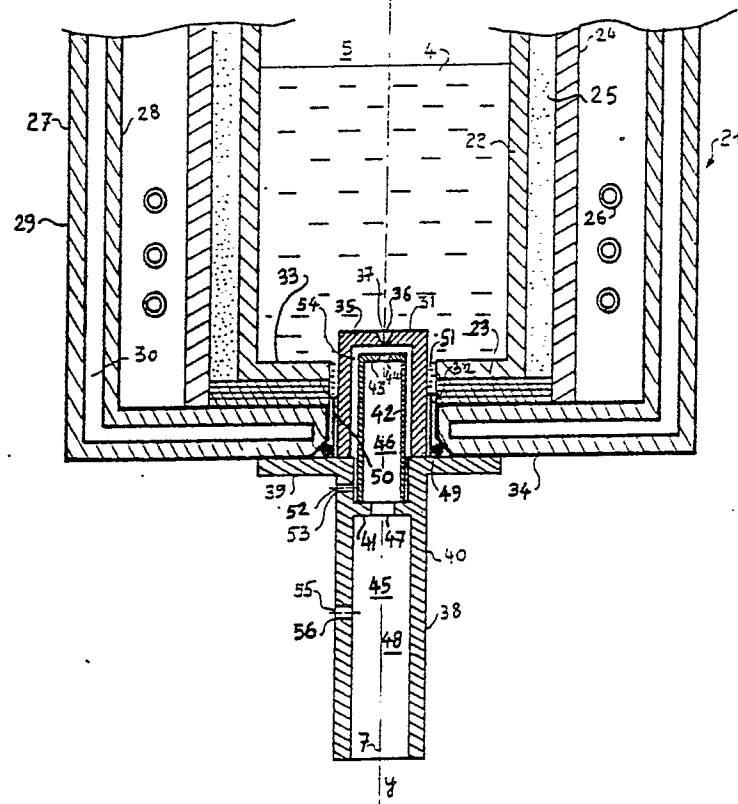


Fig.5



PROCEDES ET DISPOSITIFS POUR OBTENIR DES FILS EN ALLIAGES METALLIQUES AMORPHES

L'invention concerne les fils en alliages métalliques amorphes et notamment les procédés et les dispositifs permettant d'obtenir des fils en alliages métalliques amorphes par refroidissement rapide dans un milieu liquide, ces alliages étant en particulier à base de fer.

Il est connu de réaliser des fils amorphes par projection d'un jet d'alliage fondu dans une couche liquide de refroidissement, par exemple une couche d'eau, plaquée grâce à la force centrifuge contre la paroi interne d'un tambour rotatif, ou sur le fond d'une courroie en mouvement. De tels procédés sont décrits par exemple dans les brevets US 3 845 805 et 4 523 626.

Ces procédés présentent les inconvénients suivants :

Le jet projeté a tendance à se résoudre en gouttes, ce qui provoque soit une discontinuité du jet conduisant à l'impossibilité d'avoir un fil continu, soit à la formation d'un fil continu dont la section est irrégulière.

Pour éviter cette résolution en gouttes, il est nécessaire de respecter les conditions opératoires suivantes, dans le cas des alliages à base de fer :

- la distance entre la buse de sortie du métal fondu et l'eau doit être faible, inférieure à environ 3 mm ;
- la vitesse d'éjection du métal liquide doit être élevée, égale au moins à environ 8 m/seconde, c'est-à-dire que la pression du gaz utilisé pour projeter le métal à travers la buse doit être élevée, au moins égale à 3,5 bars.

- D'autre part, la différence de température entre le métal fondu et le milieu extérieur est très élevée et, du fait de la faible distance entre la buse et l'eau, il n'est pas possible d'utiliser des pièces permettant d'isoler et de renforcer la buse et le réservoir contenant l'alliage amorphisable fondu. Il est donc nécessaire d'utiliser uniquement des matériaux spéciaux comme la silice qui résistent bien à des gradients thermiques élevés mais qui à contrario supportent mal la pression, de telle sorte que la pression du gaz utilisé pour projeter le métal à travers la buse est inférieure à 5 bars. Il en résulte en général une vitesse du jet inférieure à 10 m/seconde, ce qui peut conduire à un manque de régularité du jet et à une vitesse de fabrication du fil faible.

- La réalisation du fil nécessite donc un compromis très étroit de caractéristiques opératoires, ce compromis est très difficile à respecter dans une fabrication industrielle.

- Enfin, dans le cas où l'on utilise un tambour rotatif avec couche d'eau plaquée grâce à la force centrifuge contre la paroi interne du tambour, étant donné la faible distance qu'il faut respecter entre la

buse et l'eau, le réservoir d'où est issu le jet doit être situé à l'intérieur du tambour de telle sorte que, pour des raisons d'encombrement, la capacité du réservoir ne peut pas être supérieure à environ 500 g de métal, et la longueur du fil produit est nécessairement limitée.

Les brevets français publiés sous les numéros 2 136 976, 2 230 438 et 2 367 563, ainsi que l'article intitulé "Production de fils fins à partir d'acier liquide" de MM. Massoubre, Pflieger et collaborateurs paru dans la Revue de Métallurgie de mars 1977, décrivent un procédé pour fabriquer des fils d'acier en refroidissant jusqu'à la solidification un jet de métal fondu dans une atmosphère gazeuse, le jet étant stabilisé par une réaction superficielle d'oxydation. Ce procédé nécessite une longueur de trajet très importante dans cette atmosphère gazeuse, de façon à obtenir la solidification, et il n'est pas adapté à la réalisation de fils en alliages amorphes, car la vitesse de trempe n'est pas suffisante.

Le but de l'invention est de remédier à ces inconvénients.

En conséquence, l'invention concerne un procédé pour obtenir un fil en alliage métallique amorphe, ce procédé consistant à réaliser un jet d'un alliage amorphisable fondu à travers une buse, et à introduire le jet dans un liquide de refroidissement de façon à obtenir une solidification rapide du jet qui donne alors le fil métallique amorphe, le procédé étant caractérisé par les points suivants :

- a) avant que le jet ne parvienne au liquide refroidisseur, on le met au contact d'un gaz susceptible de réagir chimiquement avec au moins un des constituants de l'alliage ;

- b) cette réaction s'effectue superficiellement de façon à former une couche autour du jet susceptible de stabiliser celui-ci ;

- c) la distance parcourue par le jet entre la buse et le liquide refroidisseur est supérieure à 1 cm.

L'invention concerne également un dispositif pour obtenir un fil en alliage métallique amorphe, ce dispositif comportant un réservoir susceptible de contenir un alliage amorphisable à l'état liquide, une buse, des moyens permettant d'appliquer une pression pour faire couler l'alliage liquide à travers la buse sous forme d'un jet, en direction d'un liquide refroidisseur susceptible de permettre une solidification rapide du jet qui donne alors le fil métallique amorphe, le dispositif étant caractérisé par les points suivants :

- a) il comporte une enceinte située entre le réservoir et le liquide refroidisseur, le jet traversant cette enceinte avant de parvenir au liquide refroi-

disseur ; cette enceinte est susceptible de contenir un gaz pouvant réagir chimiquement avec au moins un des constituants de l'alliage ;

b) cette réaction s'effectue superficiellement de façon à former une couche autour du jet susceptible de stabiliser celui-ci ;

c) la buse et l'enceinte sont disposées de telle sorte que la distance parcourue par le jet entre la buse et le liquide refroidisseur soit supérieure à 1 cm.

L'invention concerne également les fils amorphes obtenus avec le procédé ou le dispositif conformes à l'invention. Ces fils peuvent être utilisés par exemple pour renforcer des articles en matière plastique ou en caoutchouc, notamment des enveloppes de pneumatiques, et l'invention concerne également ces articles.

Les exemples de réalisation qui suivent, ainsi que les figures toutes schématiques du dessin correspondant à ces exemples, sont destinés à illustrer l'invention et à en faciliter la compréhension sans toutefois en limiter la portée.

Sur le dessin :

- La figure 1 représente un dispositif connu pour obtenir un fil amorphe, ce dispositif comportant un tambour rotatif, la figure 1 étant une coupe selon un plan perpendiculaire à l'axe de rotation du tambour ;

- la figure 2 représente le dispositif de la figure 1, en coupe selon un plan contenant l'axe de rotation du tambour, la coupe de la figure 2 étant schématisée par les segments de ligne droite II-II à la figure 1 ;

- la figure 3 représente, vu de profil, un dispositif conforme à l'invention, ce dispositif comportant un tambour rotatif et une installation de coulée ;

- la figure 4 représente le dispositif de la figure 3 en coupe selon un plan passant par l'axe de rotation du tambour, cette coupe étant schématisée par les segments de ligne droite IV-IV à la figure 3 ;

- la figure 5 représente, en détail, l'installation de coulée du dispositif représenté aux figures 3 et 4, la figure 5 étant une coupe selon un plan passant par l'axe de cette installation, cette coupe étant schématisée par les segments de ligne droite V-V à la figure 4 ;

- la figure 6 représente un autre dispositif conforme à l'invention qui comporte une courroie, la figure 6 étant une coupe par un plan selon la longueur de la courroie ;

- la figure 7 représente une portion de la courroie du dispositif représenté à la figure 6, la figure 7 étant une coupe effectuée selon un plan transversal, la coupe de la figure 7 étant schématisée par les segments de ligne droite VII-VII à la figure 6.

Les figures 1 et 2 représentent un dispositif connu pour la réalisation de fils métalliques amorphes. Ce dispositif 1 comporte un réservoir 2 constitué par un creuset autour duquel se trouve la bobine d'induction 3 qui permet de fondre l'alliage métallique amorphisable 4 à base de fer disposé dans le réservoir 2. Un gaz sous pression 5, par exemple de l'argon, permet de faire couler l'alliage liquide 4 à travers la buse 6 de façon à obtenir un jet 7, ce gaz 5 étant inerte vis-à-vis de l'alliage 4. Ce jet 7 parvient à la couche 8 de liquide refroidisseur 9 plaquée contre la paroi interne 10 d'un tambour 11, ce liquide 9 étant par exemple de l'eau. Le jet 7 se solidifie alors très rapidement pour donner le fil métallique amorphe 12. Le tambour 11 tourne autour de son axe dans le sens de la flèche F_{11} , cet axe étant référencé xx' , et la force centrifuge ainsi obtenue applique le liquide refroidisseur 9 sous forme de la couche régulière cylindrique 8 contre la paroi interne 10. La figure 1 est une coupe effectuée perpendiculairement à l'axe xx' et la figure 2 est une coupe effectuée dans un plan passant par l'axe xx' , ce plan étant référencé par les segments de ligne droite II-II à la figure 1.

Le jet 7 a tendance à se résoudre en gouttes avant son entrée dans la couche 8. Pour éviter cette résolution en gouttes, il est nécessaire de respecter les conditions opératoires suivantes.

- La distance entre la buse 6 et la couche 8, c'est-à-dire la longueur du jet 7, doit être courte, inférieure à environ 3 mm ;

- La vitesse d'éjection du jet 7 doit être élevée, au moins égale à environ 8 m/s, c'est-à-dire que la pression du gaz 5 doit être élevée, au moins égale à 3,5 bars ;

- La différence de température entre le métal fondu 4 et l'air entourant le réservoir 2 est très élevée, et, du fait de la faible distance entre la buse 6 et l'eau 9, il n'est pas possible d'utiliser des pièces permettant d'isoler et de renforcer la buse 6 et le réservoir 2. On ne peut utiliser qu'une matière réfractaire comme la silice qui a une mauvaise résistance à la pression : la pression d'argon 5 est donc inférieure à environ 5 bars, et la vitesse du jet 7 est inférieure à 10 m/seconde, ce qui peut conduire à un manque de régularité du jet 7 et à une vitesse de fabrication du fil 12 faible ;

- La réalisation du fil 12 nécessite donc un compromis très étroit de caractéristiques opératoires ; ce compromis est très difficile à respecter dans une fabrication industrielle et il n'est pas toujours possible de le trouver ;

- Le réservoir 2 doit être situé à l'intérieur du tambour 11 et sa capacité est réduite, au plus égale à environ 500 g, la longueur du fil 12 est donc nécessairement limitée ;

Les figures 3 et 4 représentent un dispositif 20

conforme à l'invention. Le dispositif 20 comporte le tambour rotatif 11 d'axe de rotation xx' , et l'installation de coulée 21 qui permet de projeter un jet 7 de métal fondu dans la couche 8 plaquée par la force centrifuge contre la paroi interne 10 du tambour 11.

La figure 3 est une vue de profil et la figure 4 est une coupe effectuée selon un plan passant par l'axe de rotation xx' et par le point de contact 0 du jet 7 avec la couche 8, cette coupe étant schématisée par les segments de ligne droite IV-IV à la figure 3. Une partie de l'installation 21 est représentée en détail à la figure 5, cette figure 5 étant une coupe effectuée selon un plan passant par l'axe yy' de l'installation 21, la coupe de la figure 5 étant schématisée par les segments de ligne droite V-V à la figure 4.

L'installation 21 est disposée à l'extérieur du tambour 11. Cette installation 21 comporte un réservoir 22 constitué par un creuset en céramique, par exemple en zircon ou alumine. Le creuset 22 repose sur l'entretoise isolante 23 réalisée par exemple en béton réfractaire alumineux. Autour du creuset 22 est disposée une chemise cylindrique 24 réalisée par exemple en zircon. Entre le creuset 22, l'entretoise 23 et la chemise 24 se trouve un bourrage 25 sous forme de poudre compactée d'alumine. La chemise 24 est entourée par la bobine inductrice 26 susceptible de faire fondre l'alliage amorphisable 4 à base de fer par passage de courant électrique. L'ensemble du creuset 22, de l'entretoise 23, de la chemise 24 et du bourrage 25 est entouré par une enceinte 27 comportant deux parois 28, 29, en acier, un liquide réfrigérant 30, par exemple de l'eau, étant disposé entre ces parois 28, 29. Une pièce 31, en forme de coupelle renversée, est disposée dans l'ouverture 32 traversant le fond 33 du creuset 22 et le fond 34 de l'enceinte 27. L'entretoise 23 et la chemise 24 reposent directement sur le fond 34 de l'enceinte 27. La coupelle 31 est réalisée par exemple en zircon. Le sommet 35 de la coupelle 31 est traversé par une buse 36, réalisée par exemple en zircone ou en alumine, la pièce 31 servant donc de support pour la buse 36. L'ouverture 37 de cette buse 36 est disposée selon l'axe yy' qui est l'axe de l'ouverture 32 et l'axe de l'installation 21. L'installation 21 comporte en outre un dispositif 38 comportant la bride 39 qui permet d'appliquer ce dispositif contre l'enceinte 27. Le dispositif 38 comporte en outre l'enceinte cylindrique 40, et le rebord annulaire 41 sur lequel est appliquée une pièce 42 en forme de coupelle renversée dont le sommet 43 comporte une ouverture 44 située sous l'ouverture 37 de la buse 36 et ayant l'axe yy' . La bride 39, le cylindre 40 et le rebord 41 sont réalisés par exemple en acier et la pièce 42 est réalisée en céramique, par exemple en zircon. Le volu-

me intérieur 45 du cylindre 40, sous le rebord 41, et le volume intérieur 46 de la coupelle 42 communiquent entre eux par l'ouverture 47 et constituent ensemble l'enceinte 48.

L'étanchéité au niveau de la bride 39 est assurée par un joint torique 49, par exemple en caoutchouc.

Le fonctionnement du dispositif 20 est le suivant :

Le passage du courant électrique dans la bobine d'induction 26 permet la fusion de l'alliage amorphisable 4 disposé dans le creuset 22. Cet alliage 4 fondu permet de fondre la partie supérieure d'une virole d'acier 50 disposée préalablement autour du support 31 entre ce support 31 d'une part et le creuset 22, l'enceinte 27 et l'entretoise 23 d'autre part. Cette fusion partielle de la virole 50 forme le joint d'acier 51 entre le support 31 et le creuset 22. Ce joint 51 combiné au joint torique 49 assure une bonne étanchéité de l'installation 21. L'argon 5 sous pression, disposé dans le creuset 22 au dessus de l'alliage 4 permet l'extrusion de cet alliage, à travers la buse 36, sous forme d'un jet 7 qui passe par l'ouverture 44 de la pièce 42 selon l'axe yy' et traverse les volumes intérieurs 46 et 45, c'est-à-dire l'enceinte 48 pour sortir enfin de l'installation 21 et parvenir dans la couche 8 d'eau 9 où il se solidifie très rapidement pour donner le fil 12. La vitesse de trempe est, de façon connue, de l'ordre de 10^5 °C/seconde, l'eau 9 étant refroidie par un système connu de réfrigération disposé autour du tambour 11, ce système n'étant pas représenté sur le dessin dans un but de simplification. On fait arriver une faible quantité d'hydrogène 52 par l'ouverture 53 pratiquée dans le cylindre 40 au dessus du rebord 41. L'hydrogène 52 remplit ainsi l'espace 54 qui se trouve à l'extérieur de la coupelle 42 entre celle-ci et le support 31, le cylindre 40 et le rebord 41. L'hydrogène 52 se trouve donc ainsi au contact de la buse 36.

On fait arriver un gaz 55 susceptible de réagir chimiquement avec au moins un des constituants de l'alliage 4, ce gaz 55 étant par exemple un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau, par l'ouverture 56 pratiquée dans le cylindre 40 au dessous du rebord 41. Ce mélange 55 remplit ainsi les volumes intérieurs 45, 46, c'est-à-dire l'enceinte 48. L'hydrogène 52 ressort par l'ouverture 44 dans l'enceinte 48. L'hydrogène est brûlé à la sortie du cylindre 40, à son passage dans l'air ambiant, pour des raisons de sécurité, de telle sorte que, lors du fonctionnement du dispositif 20, on maintient un courant d'hydrogène 52 par l'ouverture 53, et un courant de mélange 55 d'hydrogène et de vapeur d'eau par l'ouverture 56. Le mélange gazeux 55 est susceptible, au contact du jet 7 qui est à haute température, d'oxyder au moins un élément de l'alliage 4, notamment le silicium. Cette réaction

s'effectue superficiellement et forme une couche superficielle très fine qui permet de stabiliser le jet 7, ce jet restant liquide dans sa masse. La présence d'hydrogène 52 au contact de la buse 36 permet de protéger celle-ci contre toute action du mélange 55. Le phénomène permettant de stabiliser le jet 7 est complexe, il est probablement dû au fait que l'oxydation superficielle se traduit par un abaissement de la tension superficielle et une augmentation de la viscosité en surface, par suite d'une couche superficielle oxydée submicroscopique, d'épaisseur inférieure à $0,1\mu\text{m}$. Grâce à cette stabilisation, la longueur L du jet 7, entre la buse 36 et la couche 8, peut facilement dépasser 1 cm, cette longueur L étant de préférence comprise entre 10 cm et 1 m. Ceci permet les avantages suivants :

- Le fait de pouvoir éloigner la buse 36 de l'eau 9 permet d'avoir un volume disponible important pour disposer des pièces permettant d'améliorer les résistances thermique et mécanique de l'installation 21. En effet, l'entretoise 23, la chemise 24 et le bourrage 25 permettent un bon isolement thermique du creuset 22. D'autre part, le support 31 peut avoir une longueur parallèle à l'axe yy' importante, ce qui évite des contraintes thermiques excessives pour ce support 31, et la présence de ce support allongé 31 et de la coupelle 42 permet de bien isoler thermiquement la buse 36. Enfin, l'enceinte 27 en acier permet d'avoir une bonne résistance mécanique de l'ensemble, la présence de toutes ces pièces étant possible grâce à la longueur L importante. Cette amélioration des résistances thermique et mécanique de l'installation 21 permet d'augmenter la pression du gaz 5, qui peut dépasser 5 bars, la vitesse du jet 7 pouvant donc dépasser 10 m/s.

- L'installation 21, et donc le creuset 22 sont disposés à l'extérieur du tambour 11, il est donc possible d'utiliser un creuset 22 de grand volume, et donc d'utiliser une quantité importante d'alliage 4, bien supérieure à 500 g, de telle sorte que la longueur de fil 12 peut être importante.

- La distance L entre la buse 36 et la couche 8 peut varier dans de larges limites, ce qui procure une grande souplesse dans les réglages de l'installation 21 par rapport au tambour 11, notamment en ce qui concerne la direction du jet 7 par rapport à la surface 80, disposée vers l'axe xx', de la couche 8.

- La stabilisation du jet 7 permet d'utiliser si on le désire des pressions de gaz 5 faibles, par exemple inférieures à 3,5 bars, et donc des vitesses de jet 7 faibles, par exemple inférieures à 8 m/s, ce qui favorise encore la souplesse des réglages du dispositif 20 par suite de la souplesse dans le choix des pressions. Une faible vitesse de jet 7 est par exemple nécessaire dans le cas où la cinétique de

la réaction d'oxydation est lente, l'invention permettant, même dans ce cas, une bonne continuité du jet 7.

- Enfin, le dispositif 20 permet d'étendre le domaine de composition d'alliages avec laquelle il est possible d'obtenir un fil amorphe 12. En effet, les dispositifs connus, par exemple le dispositif 1, ne permettent pas d'obtenir des fils amorphes à partir d'alliages comportant du fer, du silicium, du bore, ou du fer, du nickel, du silicium et du bore si la teneur en silicium est inférieure à 5 % (% atomiques), car on n'obtient alors que des billes. Au contraire, l'invention permet d'obtenir des fils amorphes à partir de tels alliages, même si la teneur en silicium est inférieure à 5 % (% atomiques) grâce au gaz oxydant 55.

Pour que le jet 7 puisse subir une trempe très rapide dans la couche 8 de façon à obtenir un fil 12 amorphe, il est essentiel que le jet 7 reste liquide pendant toute la longueur L, c'est-à-dire que le jet 7 doit être à une température supérieure à la température de fusion de l'alliage 4 lors de l'impact du jet 7 avec l'eau 9. L'hydrogène 52 et le mélange gazeux oxydant 55 ne doivent donc pas refroidir de façon notable le jet 7, la solidification étant effectuée uniquement au sein de la couche 8. Lorsque l'alliage 4 contient du silicium et lorsque la stabilisation du jet 7 est effectuée par oxydation du silicium, la teneur en silicium dans l'alliage 4 doit être de préférence supérieure à 0,2 % (% atomiques).

Le jet 7 s'écoule par exemple de haut en bas, comme dans le dispositif 20 précédemment décrit, dans une direction verticale, et l'axe xx' du tambour 11, et donc les génératrices du cylindre d'eau 80 limitant la couche 8 en direction de l'axe xx', font un angle de 40° à 70° avec la verticale. Cependant on peut envisager de faire écouler le jet 7 suivant d'autres directions, à la sortie de l'installation 21, par exemple horizontalement ou de bas en haut.

A titre d'exemple, les caractéristiques du dispositif 20 sont les suivantes :

- diamètre du tambour 11 : 47 cm ;
- angle de l'axe xx' par rapport à la verticale : 45° ;
- vitesse linéaire de rotation de la surface 80 : du même ordre de grandeur que celle du jet 7 ;
- épaisseur de la couche d'eau 8 : 0,5 à 3 cm ;
- creuset 22 d'une contenance de 3 kg d'alliage amorphisable 4 ;
- diamètre de l'ouverture 37 de la buse 36 : $165\mu\text{m}$;
- température de l'eau 9 : 5°C ;

Ce dispositif 20 est utilisé pour réaliser les deux essais suivants :

1er essai :

Composition de l'alliage 4 = $\text{Fe}_{78} \text{Si}_9 \text{B}_{13}$, c'est-à-dire 78 % de Fe, 9 % de Si, 13 % de B (% atomiques). Température de fusion de cet alliage : 1170°C . Température de l'alliage 4 dans le creuset 22 : 1200°C . Pression du gaz 5 : 5 bars. Vitesse du jet 7 à la sortie de la buse 36 : 10 m/seconde. Distance entre la buse 36 et la couche 8 = 30 cm, cette distance étant égale à la longueur L du jet 7 depuis la buse 36 jusqu'à la couche 8.

2e essai :

Composition de l'alliage 4 : $\text{Fe}_{58} \text{Ni}_{20} \text{Si}_{10} \text{B}_{12}$, c'est-à-dire 58 % de Fe, 20 % de Ni, 10 % de Si, 12 % de B (% atomiques). Température de fusion de cet alliage : 1093°C . Température de l'alliage 4 dans le creuset 22 : 1130°C . Pression du gaz 5 = 10 bars - Vitesse du jet 7 = 14 m/seconde. Distance entre la buse 36 et la couche 8 : 30 cm, cette distance étant égale à la longueur L du jet 7 depuis la buse 36 jusqu'à la couche 8.

Dans ces deux essais, le jet 7 est continu pendant tout son trajet depuis la buse 36 jusqu'à la couche 8, sans formation de gouttes. Ceci, combiné au refroidissement très rapide réalisé grâce à la couche 8, permet d'obtenir un fil amorphe 12 dont la section circulaire de diamètre $160\mu\text{m}$ a une forme régulière sur sa longueur.

Le creuset 22 a été représenté comme un réservoir dans lequel s'effectue la fusion de l'alliage 4, mais on pourrait utiliser un réservoir alimenté en alliage 4 préalablement fondu, cette alimentation étant par exemple continue.

Dans le dispositif 20, l'installation 21 a été décrite extérieure au tambour 11, mais l'invention garde son intérêt si on dispose à l'intérieur du tambour 11, les moyens permettant d'obtenir le jet 7, en utilisant une longueur L plus réduite, par exemple de l'ordre de 2 cm, ce qui permet encore une grande souplesse dans le réglage de la coulée, tout en protégeant thermiquement et mécaniquement ces moyens.

Les exemples de réalisation précédemment décrits concernent l'emploi d'une couche 8 d'eau formée par la force centrifuge à l'intérieur d'un tambour rotatif, mais l'invention s'applique aussi au cas où l'on utilise d'autres types de couches de liquide refroidisseur, par exemple lorsqu'on utilise comme support du liquide refroidisseur une courroie mobile, comme représenté aux figures 6 et 7.

Le dispositif 60 représenté à la figure 6 comporte l'installation 21 précédemment décrite et la courroie 61 supportée par les galets 62. La figure 6 est une coupe effectuée selon la longueur de la courroie 61, et la figure 7 représente une partie de la courroie 61 en section transversale, le plan de section de la figure 7 étant schématisé par les

segments de ligne droite VII-VII à la figure 6. Les galets 62 permettent à la courroie 61 de se déplacer, à la partie supérieure, dans le sens de la flèche F_{60} , cette flèche étant inclinée vers le bas. La section transversale de la partie supérieure de la courroie, représentée à la figure 7, comporte deux éléments, un élément 63 qui a la forme d'un U tourné vers le haut, de façon à former un canal 64, l'élément 63 étant appliqué sur un support inférieur 65 de section rectangulaire, ce support 65 étant renforcé pour garantir la rigidité nécessaire. On fait arriver un liquide réfrigérant 9, par exemple de l'eau, au sommet de la partie supérieure de la courroie 61, par la tubulure 66. L'eau 9 est entraînée par la courroie 61 vers le bas, à la même vitesse que cette courroie, et forme ainsi une couche 67 dans le canal 64. L'eau 9 s'écoule ensuite dans le bac 68, cet écoulement étant schématisé par la flèche F_{60b} . L'eau 9 est ensuite ramenée à la tubulure 66 grâce à la pompe 69 pour être à nouveau versée sur la courroie 61.

L'installation 21 permet d'introduire le jet 7 dans la couche 67 où il est trempé rapidement pour donner le fil amorphe 12. Le fil 12 s'écoule avec l'eau 9 dans le sens de la flèche F_{60} et on l'enroule ensuite sur la bobine 70, au voisinage de la partie inférieure de la courroie 61.

L'invention permet ici encore d'obtenir dans le dispositif 60 une vitesse élevée pour le jet 7, et une grande souplesse pour disposer l'installation 21, grâce à la longueur L importante entre la buse 36 et la couche 67, avec les avantages précédemment décrits qui en découlent.

Bien entendu l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation précédemment décrits, c'est ainsi notamment que l'on peut avoir les dispositions suivantes :

- on peut utiliser d'autres gaz oxydants que le mélange hydrogène-vapeur d'eau, par exemple un mélange d'hydrogène et de gaz carbonique ou d'hydrogène et d'oxyde de carbone, ou un mélange d'hydrogène avec au moins deux composés oxydants choisis parmi la vapeur d'eau, le gaz carbonique, l'oxyde de carbone ; on peut utiliser aussi par exemple comme gaz oxydant de l'oxygène, ou un mélange contenant de l'oxygène, par exemple de l'air ;

- on peut aussi remplacer l'hydrogène par un autre gaz, par exemple un gaz inerte, notamment l'azote ou l'argon ;

- la protection de la buse peut être assurée par d'autres gaz que l'hydrogène, on peut même envisager de se dispenser d'une telle protection, si la buse est résistante vis-à-vis de l'atmosphère gazeuse susceptible de stabiliser le jet ; dans ce cas, pour des alliages dont la stabilisation du jet est difficile à réaliser, il peut être avantageux d'introduire le gaz oxydant au contact du jet directement à

la sortie de la buse ;

- le terme d'"oxydation" doit s'entendre dans un sens large, et couvre des réactions conduisant à d'autres composés que des oxydes, par exemple des chalcogénures comme des sulfures ; on peut même envisager d'autres réactions chimiques que des oxydations pour stabiliser le jet, par exemple une nitruration.

Revendications

1. Procédé pour obtenir un fil en alliage métallique amorphe, ce procédé consistant à réaliser un jet d'un alliage amorphisable fondu à travers une buse, et à introduire le jet dans un liquide de refroidissement de façon à obtenir une solidification rapide du jet qui donne alors le fil métallique amorphe, le procédé étant caractérisé par les points suivants :

a) avant que le jet ne parvienne au liquide refroidisseur, on le met au contact d'un gaz susceptible de réagir chimiquement avec au moins un des constituants de l'alliage ;

b) cette réaction s'effectue superficiellement de façon à former une couche autour du jet susceptible de stabiliser celui-ci ;

c) la distance parcourue par le jet entre la buse et le liquide refroidisseur est supérieure à 1 cm.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la distance parcourue par le jet entre la buse et le liquide refroidisseur est comprise entre 10 et 100 cm.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la réaction est une oxydation.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'alliage contient du silicium, l'oxydation s'effectuant sur ce silicium.

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'alliage contient plus de 0,2 % de silicium, en pourcentages atomiques.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que le gaz est un mélange gazeux comportant de l'hydrogène ou un gaz inerte et au moins un autre gaz choisi dans le groupe constitué par la vapeur d'eau, le gaz carbonique, l'oxyde de carbone.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le jet est obtenu en appliquant sur l'alliage fondu avant la buse un gaz inerte vis-à-vis de l'alliage, dont la pression est au moins égale à 5 bars, la vitesse du jet étant au moins égale à 10 m/seconde.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le jet est obtenu en appliquant sur l'alliage fondu avant la

buse un gaz inerte vis-à-vis de l'alliage, dont la pression est inférieure à 3,5 bars, la vitesse du jet étant inférieure à 8 m/seconde.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le jet est introduit dans une couche du liquide de refroidissement plaquée par la force centrifuge contre la paroi interne d'un tambour rotatif.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le jet est obtenu avec des moyens qui sont disposés à l'extérieur du tambour.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le jet est introduit dans une couche du liquide de refroidissement entraînée par une courroie mobile.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on protège la buse avec un gaz, du côté du jet.

13. Dispositif pour obtenir un fil en alliage métallique amorphe, ce dispositif comportant un réservoir susceptible de contenir un alliage amorphisable à l'état liquide, une buse, des moyens permettant d'appliquer une pression pour faire couler l'alliage liquide à travers la buse sous forme d'un jet, en direction d'un liquide refroidisseur susceptible de permettre une solidification rapide du jet qui donne alors le fil métallique amorphe, le dispositif étant caractérisé par les points suivants :

a) il comporte une enceinte située entre le réservoir et le liquide refroidisseur, le jet traversant cette enceinte avant de parvenir au liquide refroidisseur : cette enceinte est susceptible de contenir un gaz pouvant réagir chimiquement avec au moins un des constituants de l'alliage ;

b) cette réaction s'effectue superficiellement de façon à former une couche autour du jet susceptible de stabiliser celui-ci ;

c) la buse et l'enceinte sont disposées de telle sorte que la distance parcourue par le jet entre la buse et le liquide refroidisseur soit supérieure à 1 cm.

14. Dispositif selon la revendication 13, caractérisé en ce que la distance entre la buse et le liquide refroidisseur est comprise entre 10 et 100 cm.

15. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14 caractérisé en ce que la réaction est une oxydation.

16. Dispositif selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'alliage contient du silicium, l'oxydation s'effectuant sur ce silicium.

17. Dispositif selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'alliage contient plus de 0,2 % de silicium, en pourcentages atomiques.

18. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que le gaz est un mélange gazeux comportant de l'hydrogène ou un gaz inerte et au moins un autre gaz choisi

dans le groupe constitué par la vapeur d'eau, le gaz carbonique, l'oxyde de carbone.

19. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 18, caractérisé en ce que le réservoir contient un gaz inerte vis-à-vis de l'alliage, dont la pression est au moins égale à 5 bars, ce gaz sous pression permettant d'obtenir une vitesse du jet au moins égale à 10 m/seconde. 5

20. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 18, caractérisé en ce que le réservoir contient un gaz inerte vis-à-vis de l'alliage, dont la pression est inférieure à 3,5 bars, ce gaz sous pression permettant d'obtenir une vitesse du jet inférieure à 8 m/seconde. 10

21. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, caractérisé en ce qu'il comporte un tambour rotatif susceptible de former une couche du liquide de refroidissement plaquée par la force centrifuge contre la paroi interne du tambour, le jet étant introduit dans cette couche. 15 20

22. Dispositif selon la revendication 21, caractérisé en ce que le réservoir est disposé à l'extérieur du tambour.

23. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, caractérisé en ce qu'il comporte une courroie mobile susceptible d'entraîner une couche du liquide de refroidissement, le jet étant introduit dans cette couche. 25

24. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 23, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens permettant d'amener un gaz au contact de la buse, du côté du jet, pour la protéger. 30

25. Fil en alliage amorphe obtenu avec le procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou avec le dispositif conforme à l'une quelconque des revendications 13 à 24. 35

26. Article renforcé avec un fil conforme à la revendication 25.

27. Article selon la revendication 26, caractérisé en ce qu'il est une enveloppe de pneumatique. 40

45

50

55

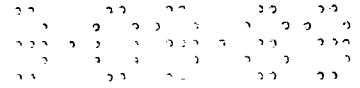


Fig.1

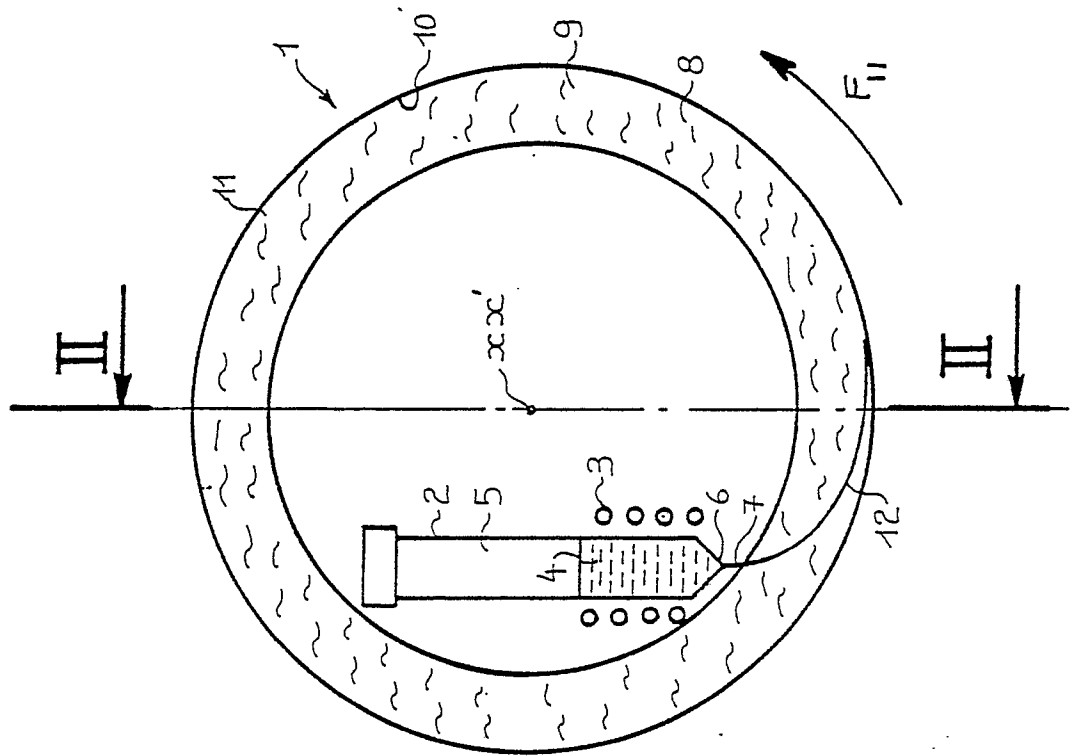
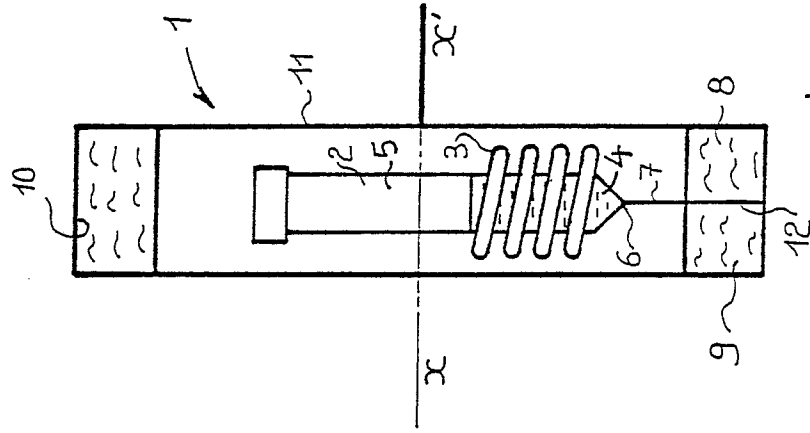


Fig.2



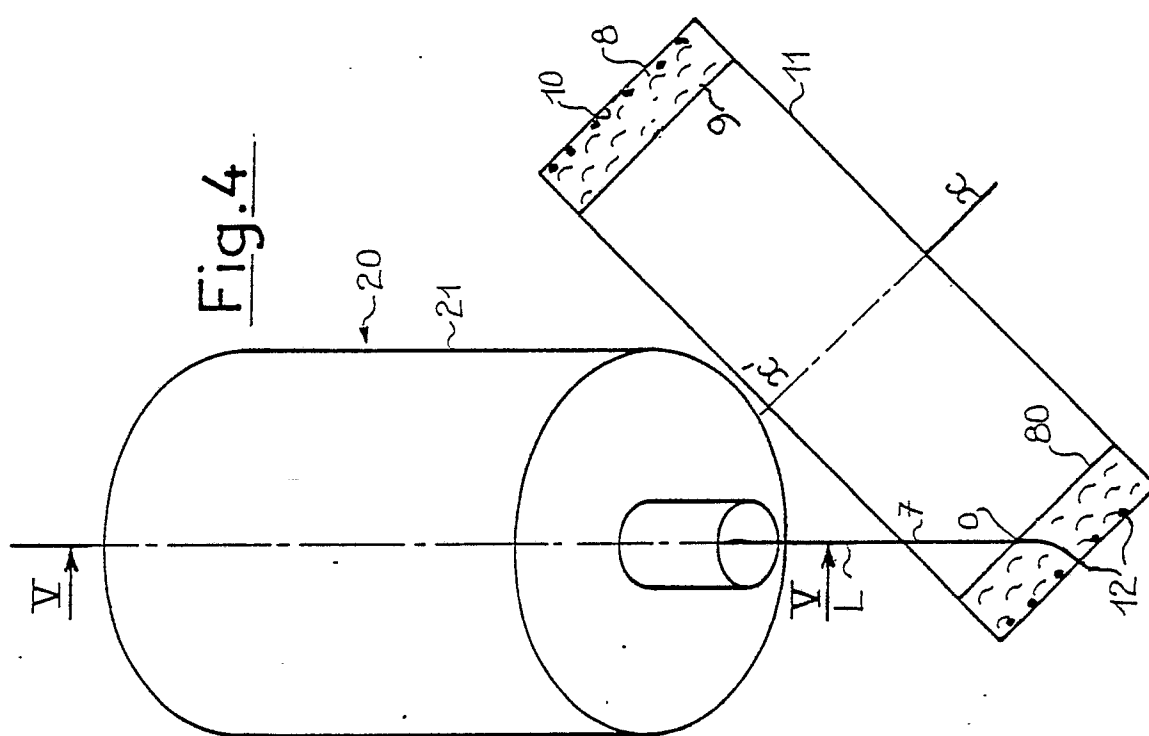
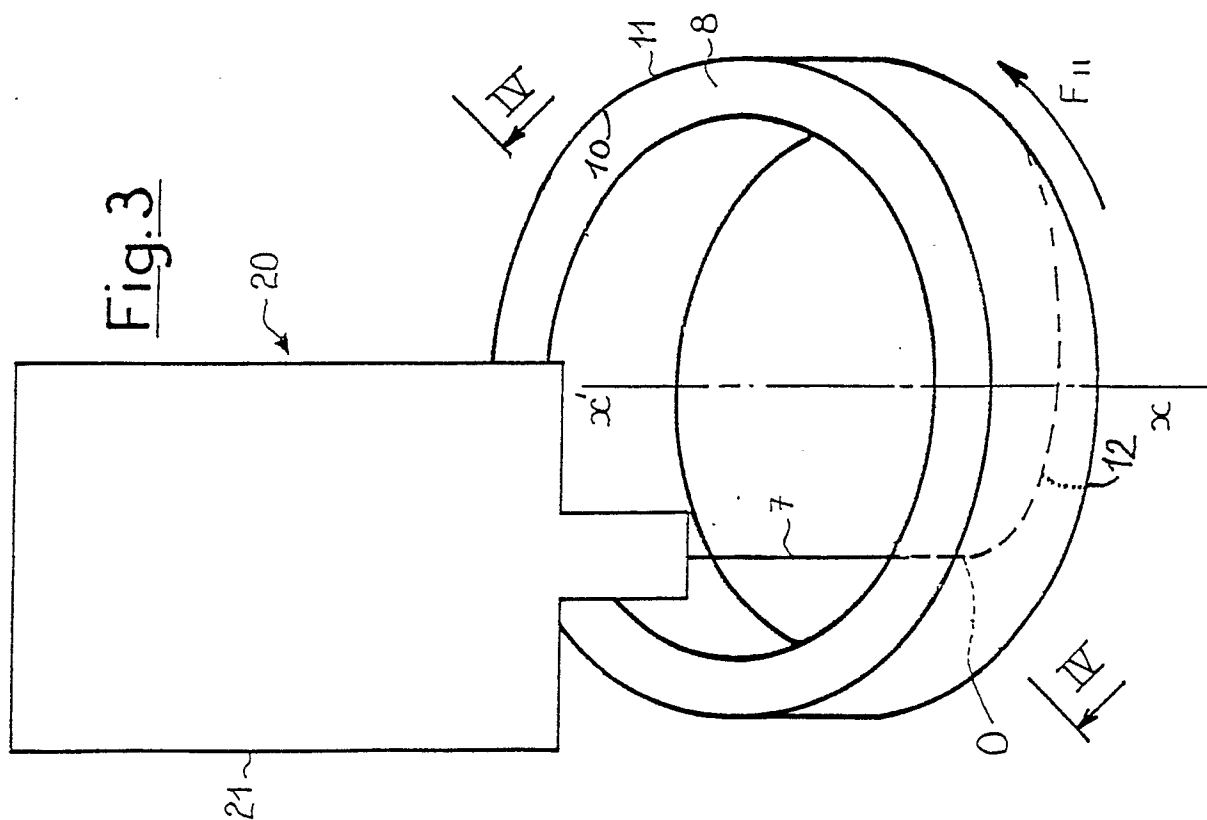
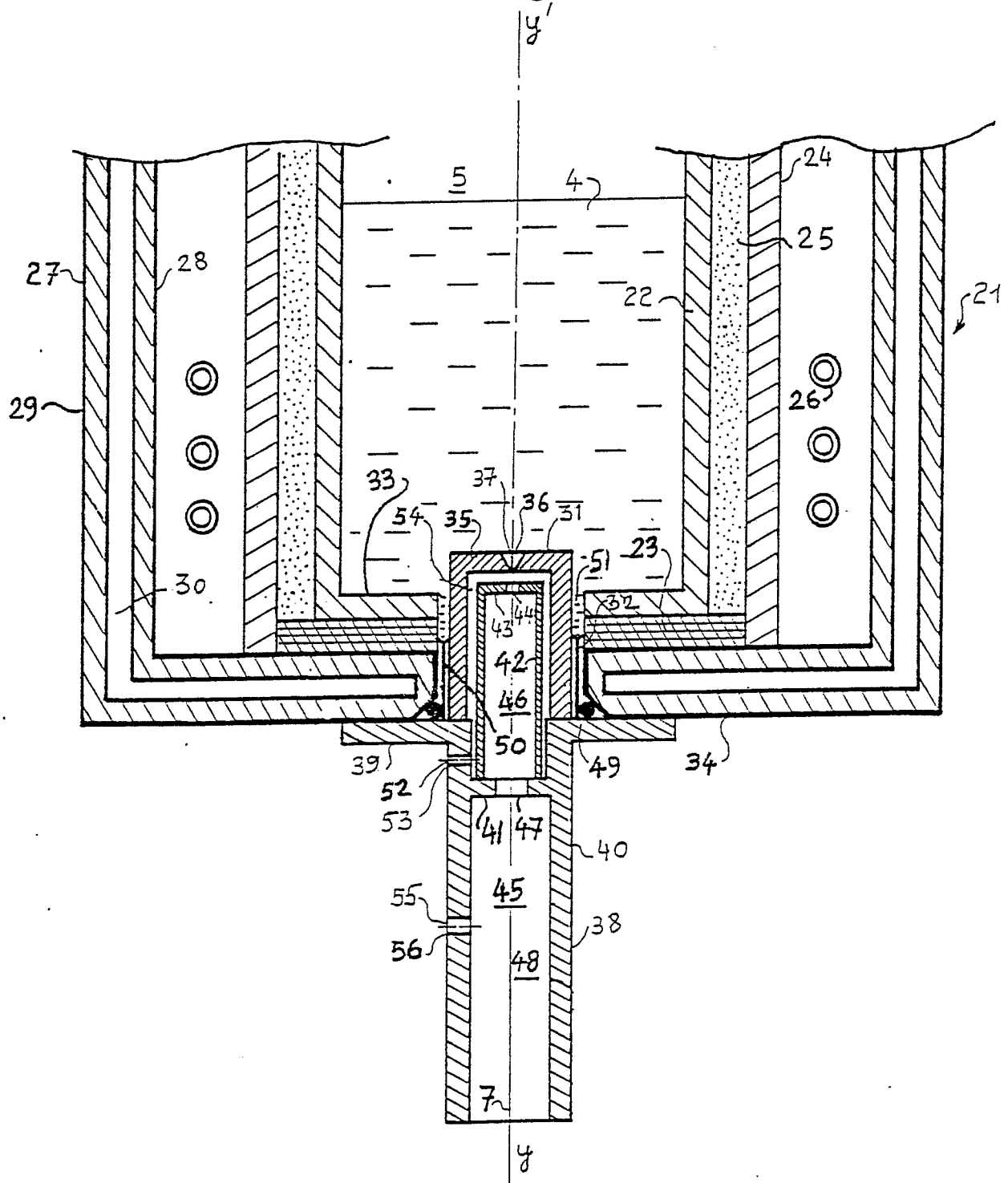


Fig. 5





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 89 11 6705

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	DE-A-3 135 374 (ENERGY CONVERSION) * revendication 1 * ---	1	B 22 D 11/06 B 22 D 11/00 B 22 D 11/01
A	EP-A-0 163 226 (UNITIKA) * revendications 1,2 * ---	1,13	
D,A	US-A-4 523 626 (T. MASUMOTO et al.) * revendications 1-7 * ---	1	
D,A	FR-A-2 367 563 (MICHELIN & CIE) * revendications 10,11 * ---	1	
D,A	US-A-3 845 805 (S. KAVESH) * revendication 1 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			B 22 D 11/00
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 30-11-1989	Examineur GOLDSCHMIDT G
<div>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</div> <div><div>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</div><div>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</div></div>			