

⑭

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑮ Date de dépôt : 20.12.91.

⑯ Priorité :

⑰ Date de la mise à disposition du public de la demande : 25.06.93 Bulletin 93/25.

⑱ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑲ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑴ Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) Etablissement Public à caractère scientifique CNRS — FR.*

⑵ Inventeur(s) : *Dubois Jean-Marie, Archambault Pierre et Collet Bernard.*

⑶ Titulaire(s) :

⑷ Mandataire : *Cabinet Sueur & L'Helgoualch.*

⑸ **Elément de protection thermique constitué par un alliage d'aluminium quasi-cristallin.**

⑹ L'invention concerne des éléments de protection thermique en alliages d'aluminium quasicristallins.

Un élément de protection thermique d'un substrat est caractérisé en ce qu'il est constitué par un matériau qui est déposé sur le substrat par projection thermique et qui est constitué essentiellement par un alliage quasicristallin d'aluminium présentant une diffusivité thermique mesurée à la température ambiante inférieure à $2,5 \cdot 10^{-8}$ m²/s, et une diffusivité thermique mesurée dans l'intervalle de température 650-750°C qui n'excède pas la diffusivité thermique mesurée à la température ambiante de plus d'un facteur 3.

Application à la réalisation de barrières thermiques ou de couches d'accrochage pour des barrières thermiques.

FR 2 685 349 - A1



La présente invention a pour objet des éléments de protection thermique en alliages d'aluminium quasicristallins.

Les barrières thermiques sont des assemblages d'un ou plusieurs matériaux destinés à limiter le transfert thermique vers ou à partir de pièces et composants d'appareillages dans de nombreux dispositifs domestiques ou industriels. On peut citer par exemple l'utilisation de barrières thermiques dans les dispositifs de chauffage ou de cuisson, les fers à repasser au niveau de la fixation de la partie chaude sur la carcasse et de l'isolation thermique; dans les automobiles, en plusieurs points tels que le turbocompresseur, le pot d'échappement, l'isolation de l'habitacle, etc.; dans l'aéronautique, par exemple sur la partie arrière des compresseurs et des réacteurs.

Les barrières thermiques sont quelquefois employées isolément sous la forme d'écran, mais très souvent elles sont directement associées à la source de chaleur ou à la partie à protéger pour des raisons de tenue mécanique. Ainsi, on utilise des feuilles de mica, des plaques de céramique, etc..., dans les ustensiles électroménagers, en les adaptant par vissage ou collage, ou encore des feuilles de laine de verre agglomérée supportées par une tôle métallique. Un procédé particulièrement avantageux pour adjoindre une barrière thermique à une pièce, en particulier à une pièce métallique, consiste à déposer sur un substrat le matériau constituant la barrière sous forme de couche d'épaisseur déterminée par une technique de projection thermique telle que la projection plasma par exemple.

Très souvent, il est recommandé d'associer la barrière thermique, qui peut d'ailleurs comprendre plusieurs couches, à d'autres matériaux également déposés en couche par projection thermique. Ces autres matériaux peuvent être destinés à assurer la protection de la barrière vis-à-vis d'agressions extérieures comme par exemple des chocs mécaniques, un milieu corrosif, etc... ou encore à faciliter son accrochage au substrat sous-jacent. Ce point est particulièrement important dans le cas de barrières thermiques fonctionnant en condition de cyclage thermique ou à haute température. Alors, les contraintes mécaniques existant au niveau de l'interface avec le substrat et résultant

des différences de coefficient de dilatation thermique du substrat et du dépôt entraînent rapidement la détérioration de la barrière par cisaillement, quand elles n'interdisent pas son emploi. Pour remédier à cet inconvénient, il est souvent fait
5 usage d'un dépôt intermédiaire, appelé sous-couche d'accrochage, qui devient plastique dans la zone d'utilisation en température de la barrière, ce qui annule les contraintes d'interface de la barrière.

Le matériau le plus fréquemment utilisé dans l'aéronautique
10 pour constituer des barrières thermiques est la zircone yttrée qui résiste à des températures très élevées. Le dépôt de zircone est réalisé par projection plasma selon une technique classique à partir de poudre du matériau. La zircone présente une faible diffusivité thermique ($\alpha = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$). Toutefois,
15 elle présente une masse spécifique ρ relativement élevée, ce qui constitue un inconvénient pour certaines applications ; en outre, certaines de ses propriétés mécaniques, telles que la dureté, la résistance à l'usure et à l'abrasion sont faibles.

D'autres matériaux sont utilisés comme barrière thermique.
20 On peut citer l'alumine qui présente une masse spécifique inférieure à celle de la zircone, une diffusivité et une chaleur spécifique supérieures à celles de la zircone, mais dont les propriétés mécaniques ne sont pas satisfaisantes. On peut également citer les aciers inoxydables et certains aciers
25 réfractaires qui offrent des propriétés d'isolation thermique, mais qui présentent une masse spécifique élevée.

La présente invention a pour but de fournir des éléments de protection thermique, sous forme de barrière thermique ou sous forme de sous-couche d'accrochage pour des barrières ther-
30 miques, présentant de bonnes propriétés d'isolation thermique, de bonnes propriétés mécaniques, une faible masse spécifique, une bonne résistance à la corrosion, surtout à l'oxydation, et une grande facilité de mise en oeuvre.

Un élément de protection thermique d'un substrat de la
35 présente invention est caractérisé en ce qu'il est constitué par un matériau qui est déposé sur le substrat par projection thermique et qui est constitué essentiellement par un alliage quasicristallin d'aluminium présentant une diffusivité ther-

mique mesurée à la température ambiante inférieure à $2,5 \cdot 10^{-6}$ m^2/s , et une diffusivité thermique mesurée dans l'intervalle de température 650-750°C qui n'excède pas la diffusivité thermique mesurée à la température ambiante de plus d'un facteur 3. De
5 préférence, la diffusivité à température ambiante est inférieure à $1,6 \cdot 10^{-6}$ m^2/s .

Dans le présent texte, par "alliage quasicristallin", on entend un alliage constitué d'une ou plusieurs phases quasicristallines qui sont soit des phases quasi-cristallines au
10 sens strict, soit les phases approximantes. Les phases quasicristallines au sens strict sont des phases présentant des symétries de rotation normalement incompatibles avec la symétrie de translation, c'est-à-dire des symétries d'axe de rotation d'ordre 5, 8, 10 et 12, ces symétries étant révélées par
15 la diffraction du rayonnement. A titre d'exemple, on peut citer la phase icosaédrique de groupe ponctuel $m\bar{3}5$ (cf. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn, Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry, Physical Review Letters, Vol. 53, n° 20, 1984, pages 1951-1953)
20 et la phase décagonale de groupe ponctuel $10/mmm$ (cf. L. Bendersky, Quasicrystal with One Dimensional Translational Symmetry and a Tenfold Rotation Axis, Physical Review Letters, Vol. 55, n° 14, 1985, pages 1461-1463). Le diagramme de diffraction des rayons X d'une phase décagonale vraie a été
25 publié dans "Diffraction approach to the structure of decagonal quasicrystals, J.M. Dubois, C. Janot, J. Pannetier, A. Pianelli, Physics Letters A 117-8 (1986) 421-427".

Les phases approximantes ou composés approximants sont des cristaux vrais dans la mesure où leur structure cristallographique reste compatible avec la symétrie de translation,
30 mais qui présentent, dans le cliché de diffraction d'électrons, des figures de diffraction dont la symétrie est proche des axes de rotation 5, 8, 10 ou 12.

Parmi ces phases, on peut citer à titre d'exemple la phase
35 orthorhombique O_1 , caractéristique d'un alliage ayant la composition atomique $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$, dont les paramètres de maille sont : $a_0^{(1)} = 2,366$, $b_0^{(1)} = 1,267$, $c_0^{(1)} = 3,252$ en nanomètres. Cette phase orthorhombique O_1 est dite approximante de la phase

décagonale. Elle en est d'ailleurs si proche qu'il n'est pas possible de distinguer son diagramme de diffraction des rayons X de celui de la phase décagonale.

On peut également citer la phase rhomboédrique de paramètres
 5 $a_R = 3,208$ nm, $\alpha = 36^\circ$, présente dans les alliages de composition voisine de $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$ en nombre d'atomes (M. Audier et P. Guyot, *Microcrystalline AlFeCu Phase of Pseudo Icosahedral Symmetry*, in *Quasicrystals*, eds. M.V. Jaric et S. Lundqvist, World Scientific, Singapore, 1989). Cette phase est une phase
 10 approximante de la phase icosaédrique.

On peut aussi citer des phases O_2 et O_3 orthorhombiques de paramètres respectifs $a_o^{(2)} = 3,83$; $b_o^{(2)} = 0,41$; $c_o^{(2)} = 5,26$ et $a_o^{(3)} = 3,25$; $b_o^{(3)} = 0,41$; $c_o^{(3)} = 9,8$ en nanomètres, présentes
 15 d'atomes ou encore la phase orthorhombique O_4 de paramètres $a_o^{(4)} = 1,46$; $b_o^{(4)} = 1,23$; $c_o^{(4)} = 1,24$ en nanomètres, qui se forme dans l'alliage de composition $Al_{63}Cu_{17,5}Co_{17,5}Si_2$ en nombre
 d'atomes.

On peut encore citer une phase C, de structure cubique, très
 20 souvent observée en coexistence avec les phases approximantes ou quasicristallines vraies. Cette phase qui se forme dans certains alliages Al-Cu-Fe et Al-Cu-Fe-Cr, consiste en une surstructure, par effet d'ordre chimique des éléments d'alliage par rapport aux sites d'aluminium, d'une phase de structure
 25 type Cs-Cl et de paramètre de réseau $a_1 = 0,297$ nm.

Un diagramme de diffraction de cette phase cubique a été publié (C. Dong, J.M. Dubois, M. de Boissieu, C. Janot ; Neutron diffraction study of the peritectic growth of the $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ icosahedral quasicrystal; *J. Phys. Condensed Matter*, 2
 30 (1990), 6339-6360) pour un échantillon de phase cubique pure et de composition $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ en nombre d'atomes.

On peut aussi citer une phase H de structure hexagonale qui dérive directement de la phase C comme le démontrent les relations d'épitaxie observées par microscopie électronique entre
 35 cristaux des phases C et H et les relations simples qui relient les paramètres des réseaux cristallins, à savoir $a_H = 3\sqrt{2}a_1/\sqrt{3}$ (à 4,5% près) et $c_H = 3\sqrt{3}a_1/2$ (à 2,5% près). Cette phase est isotype d'une phase hexagonale, notée $\Phi AlMn$, découverte dans

des alliages Al-Mn contenant 40% en poids de Mn [M.A. Taylor, Intermetallic phases in the Aluminium-Manganese Binary System, Acta Metallurgica 8 (1960) 256].

La phase cubique, ses surstructures et les phases qui en dérivent, constituent une classe de phases approximantes des phases quasicristallines de compositions voisines.

Parmi les alliages quasi-cristallins constituant les éléments de protection thermique de la présente invention, on peut citer ceux qui présentent l'une des compositions nominales suivantes :

- $Al_aCu_bFe_cY_eI_g$, (I) dans laquelle Y représente au moins un élément choisi parmi V, Mo, Ti, Zr, Nb, Cr, Mn, Ru, Rh, Ni, Mg, W, Si et les terres rares, I représente les impuretés d'élaboration inévitables, $0 \leq g \leq 2$, $14 \leq b \leq 30$, $7 \leq c \leq 20$, $0 \leq e \leq 10$, $c+e \geq 10$ et $a+b+c+e+g=100\%$ en nombre d'atomes ;

- $Al_aCu_bFe_cX_dY_eI_g$, (II) dans laquelle X représente au moins un élément choisi parmi B, C, P, S, Ge et Si, Y représente au moins un élément choisi parmi V, Mo, Ti, Zr, Nb, Cr, Mn, Ru, Rh, Ni, Mg, W, Hf, Ta et les terres rares, I représente les impuretés d'élaboration inévitables, $0 \leq g \leq 2$, $14 \leq b \leq 30$, $7 \leq c \leq 20$, $0 \leq d \leq 5$, $21 \leq b+c+e \leq 45$, et $a+b+c+d+e+g=100\%$ en nombre d'atomes ;

- $Al_aPd_bMn_cX_dY_eT_fI_g$ (III) dans laquelle X représente au moins un métalloïde choisi parmi B, C, Si, Ge, P, et S ; Y représente au moins un métal choisi parmi Fe, Mn, V, Ni, Cr, Zr, Hf, Mo, W, Nb, Ti, Rh, Ru, Re, Ta ; T est au moins une terre rare ; I représente les impuretés d'élaboration inévitables ; avec $a+b+c+d+e+f+g=100\%$ atomique ; $15 \leq b \leq 25$; $6 \leq c \leq 16$; $21 \leq b+c+e \leq 45$; $0 \leq f \leq 4$; $0 \leq g \leq 2$; $0 \leq d \leq 5$;

- $Al_aCu_bCo_cX_dY_eT_fI_g$ (IV) dans laquelle X représente au moins un métalloïde choisi parmi B, C, Si, Ge, P et S ; Y représente au moins un métal choisi parmi Fe, Mn, V, Ni, Cr, Zr, Hf, Mo, W, Nb, Ti, Rh, Ru, Re ; T est au moins une terre rare ; I représente les impuretés d'élaboration inévitables ; avec $a+b+c+d+e+f+g=100\%$ atomique ; $14 \leq b \leq 27$; $8 \leq c \leq 24$; $28 \leq b+c+e \leq 45$; $0 \leq f \leq 4$; $0 \leq d \leq 5$; $0 \leq g \leq 2$;

- $Al_aX_dY_eI_g$, (V) dans laquelle X représente au moins un élément choisi parmi B, C, P, S, Ge et Si, Y représente au

moins un élément choisi parmi V, Mo, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh et Pd, I représente les impuretés d'élaboration inévitables, $0 \leq g \leq 2$, $0 \leq d \leq 5$, $18 \leq e \leq 29$, et $a+d+e+g=100\%$ en nombre d'atomes.

Les matériaux utilisés pour la réalisation d'éléments de protection thermique selon la présente invention présentent des valeurs de diffusivité thermique α voisines de $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ qui sont très comparables à la diffusivité thermique de la zircone. Compte-tenu de la plus faible masse spécifique ρ de ces matériaux, la conductibilité thermique $\lambda = \alpha \rho C_p$ au voisinage de la température ambiante ne présente pas de différence significative par rapport à celle de la zircone. Les alliages quasicristallins sont donc des substituts indiqués au remplacement de nombreux matériaux de barrière thermique, et en particulier de la zircone, par rapport à laquelle ils présentent des avantages de faible masse spécifique, d'excellentes propriétés mécaniques en ce qui concerne la dureté, la résistance améliorée à l'usure, à l'abrasion, à la rayure, ainsi qu'à la corrosion.

La diffusivité des matériaux constituant les éléments de protection thermique de la présente invention est réduite lorsque la porosité des matériaux augmente. La porosité d'un alliage quasi-cristallin peut être augmentée par un traitement thermique approprié. Ainsi par exemple, l'alliage $\text{Al}_{63,5}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12,5}$, élaboré à l'état brut, présente une porosité de l'ordre de 3%, mesurée sur une coupe métallographique par analyse d'image classique. Après un traitement thermique de trois heures à 850°C , la porosité est de l'ordre de 8%. Il est particulièrement avantageux d'utiliser des alliages quasi-cristallins présentant une porosité supérieure à 10%.

Les matériaux constituant les éléments de protection thermique de la présente invention peuvent contenir une faible proportion de particules conductrices de la chaleur, par exemple des cristaux d'aluminium métallique. La conduction thermique du matériau sera dominée par les propriétés de conduction de la matrice tant que les particules ne coalescent pas, c'est-à-dire tant que leur proportion volumique reste en-dessous du seuil de percolation. Pour des particules approximativement sphériques et ayant un rayon faiblement distribué, ce seuil se situe aux environs de 20%. Cette condition implique

que le matériau constituant l'élément de protection thermique contienne au moins 80% en volume de phases quasi-cristallines telles que définies ci-dessus.

Aux températures inférieures à environ 700°C, les éléments
5 de protection thermique peuvent être utilisés comme barrières
thermiques. De telles conditions de température correspondent à
la plupart des applications domestiques ou dans le domaine de
l'automobile. En outre, ils ont une grande aptitude à résister
aux contraintes dues à la dilatation du support et leur coeffi-
10 cient de dilatation est intermédiaire entre celui des alliages
métalliques et celui des oxydes isolants. De préférence, pour
les températures supérieures à environ 600°C, les alliages
quasicristallins constituant les barrières thermiques peuvent
contenir des éléments stabilisants choisis parmi W, Zr, Ti, Rh,
15 Nb, Hf et Ta. La teneur en élément stabilisant est inférieure
ou égale à 2% en nombre d'atomes.

Les barrières thermiques de la présente invention peuvent
être des barrières multi-couches présentant une alternance de
couches de matériaux bons conducteurs de la chaleur et de
20 couches de matériaux mauvais conducteurs (alliages quasi-cris-
tallins). De telles structures constituent par exemple des
barrières thermiques abrasables.

Pour les applications dans lesquelles les températures
atteignent des valeurs supérieures à environ 600°C, les
25 éléments de protection thermique de la présente invention
peuvent être utilisés comme sous-couche d'accrochage pour une
couche servant de barrière thermique et constituée par un maté-
riau de l'art antérieur tel que la zircone. Dans ces domaines
de température, les matériaux constituant les éléments de
30 protection thermique de la présente invention deviennent
superplastiques. Ils correspondent donc bien aux conditions
d'emploi requises pour la réalisation d'une sous-couche
d'accrochage tout en étant capables de participer eux-mêmes à
l'isolation du substrat. Ainsi, les éléments de protection
35 thermique de la présente invention peuvent être utilisés
jusqu'à quelques dizaines de degrés du point de fusion du
matériau qui les constitue. Cette limite se situe aux environs
de 950°C à 1200°C selon la composition.

Un élément de protection thermique de la présente invention est élaboré en déposant le ou les matériaux le constituant en une ou plusieurs couches sur un substrat. Le matériau quasi-cristallin est déposé par un procédé de projection thermique, par exemple à l'aide d'un chalumeau oxy-gaz, d'un chalumeau supersonique, d'une torche à plasma.

EXEMPLE 1

Différents échantillons d'alliages massifs, dont la composition est donnée dans le tableau 1 ci-dessous, ont été élaborés par fusion des éléments purs dans un champ haute fréquence sous atmosphère d'argon dans un creuset en cuivre refroidi. La masse totale ainsi élaborée était comprise entre 50 g et 100 g d'alliage. La température de fusion, qui dépend de la composition de l'alliage, est comprise dans l'intervalle de température situé entre 950 et 1200°C. Pendant le maintien en fusion de l'alliage, une éprouvette cylindrique pleine de 10 ± 0,5 mm de diamètre et de quelques cm de hauteur a été formée par aspiration du métal liquide dans un tube de quartz. La vitesse de refroidissement de cet échantillon était voisine de 250°C par seconde. Cet échantillon a été ensuite découpé avec une scie diamantée pour obtenir des éprouvettes cylindriques d'environ 3 mm d'épaisseur. Les faces opposées de chaque cylindre ont été polies mécaniquement sous eau en prenant un grand soin à garantir leur parallélisme. L'état structural des éprouvettes a été déterminé par diffraction des rayons X et par microscopie électronique. Tous les échantillons sélectionnés (échantillons 1 à 8) contenaient au moins 90% en volume de phase quasicristalline selon la définition donnée ci-dessus.

EXEMPLE 2

La diffusivité thermique α , la masse spécifique ρ et la chaleur spécifique C_p ont été déterminées au voisinage de la température ambiante pour les échantillons préparés ci-dessus.

La conductivité thermique est donnée par le produit $\lambda = \alpha \rho C_p$.

La diffusivité thermique α a été déterminée à l'aide d'un dispositif de laboratoire associant la méthode du flash laser à un détecteur semi-conducteur Hg-Cd-Te. Le laser a été utilisé pour fournir des impulsions de puissance entre 20 J et 30 J

d'une durée de $5 \cdot 10^{-4}$ s, pour chauffer la face frontale de l'éprouvette et le thermomètre semi-conducteur servait à détecter la réponse thermique sur la face opposée de l'éprouvette. La diffusivité thermique a été déduite des expériences
5 selon la méthode décrite dans "A. Degiovanni, High Temp. - High Pressure, 17 (1985) 683.

La chaleur spécifique de l'alliage a été déterminée dans la plage de températures 20-80°C avec un calorimètre à balayage SETARAM.

10 La conductivité thermique λ est déduite des deux précédentes mesures, connaissant la masse spécifique de l'alliage qui a été mesurée par la méthode d'Archimède par immersion dans du phtalate de butyle maintenu à 30°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$).

15 Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 1. Ce tableau contient, à titre de comparaison, les valeurs concernant quelques matériaux de l'art antérieur, dont certains sont connus comme barrière thermique (échantillons 9 à 12).

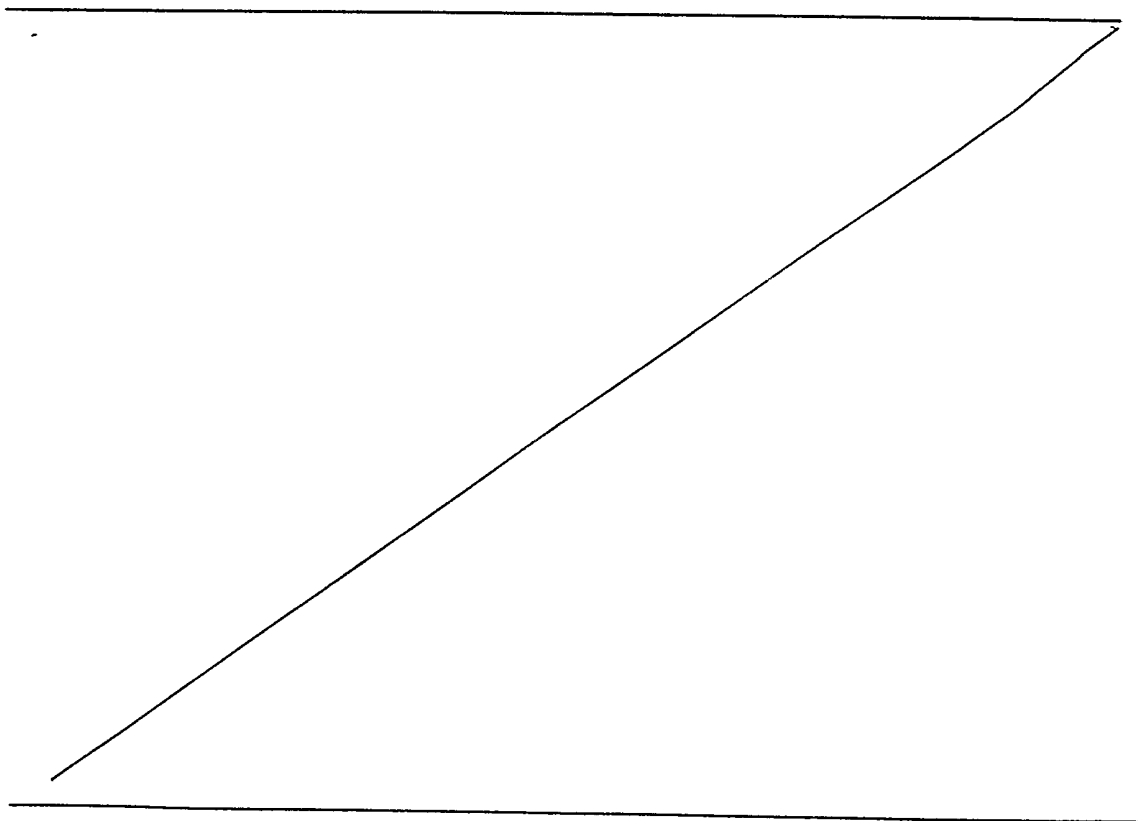


TABLEAU 1

	Composition	α $\text{m}^2\text{s}^{-1}\cdot 10^6$	ρ kg m^{-3}	C_p $\text{J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\lambda = \alpha \rho C_p$ $\text{W Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	% volume phase majoritaire
1	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	1,5	3870	610	2,95	100% m
2	$\text{Al}_{65,5}\text{Cu}_{18,5}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$	1,05	4300	620	2,8	100% O/D
3	$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$	$1,55 \pm 0,1$	4260 ± 150	680	4,5	100% O/D
4	$\text{Al}_{63,5}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12,5}$ porosité de 3%	$0,85 \pm 0,02$	3950 ± 200	600	2	100% R/I
5	$\text{Al}_{63,5}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12,5}$ porosité de 8%	$0,50 \pm 0,02$	3700 ± 200	590	1,1	100% R/I
6	$\text{Al}_{61,3}\text{Cu}_{23,6}\text{Fe}_{11,6}\text{B}_{3,5}$	1,15	3800	600	2,6	>90% R/I
7	$\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Si}_2$	$1,3 \pm 0,06$	4200 ± 200	675	3,7	>95% O'/D'
8	$\text{Al}_{71}\text{Pd}_{19}\text{Mn}_{10}$	1,0				100% I'
9	Al fcc	90-100	2700	900	230	
10	Al_2O_3	8,5	3800	1050	34	
11	acier inoxydable	4	7850	480	15	
12	$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 8%	0,8	5700	400	2	
13	Al_6Mn	5,4				
14	$\text{Al}_{13}\text{Si}_4\text{Cr}_{14}$	7,4				
15	$\text{Al}_5\text{Ti}_2\text{Cu}$	7,0				
16	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	6,2				
17	Al_2Cu	14-17				

Dans ce tableau, les sigles de la dernière colonne ont la signification suivante :

- 5 m: approximant monoclinique (P.J. Black, Acta Cryst. 8 (1955) 43)
- O: approximants orthorhombiques (C. Dong, J. M. Dubois, J. Materials Science, 26 (1991), 1647
- 10 D: phase décagonale (L. Bendersky, Quasicrystal with One Dimensional Translational Symmetry and a Tenfold Rotation Axis, Physical Review Letters, Vol. 55, n° 14, 1985, pages 1461-1463).
- 15 R: approximant rhomboédrique (M. Audier et P. Guyot, 3rd Int. Meeting on Quasicrystals, eds. J. Yacaman, World Scientific, Singapore, 1990).

- I: phase icosaédrique (D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn, Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry, Physical Review Letters, Vol. 53, n° 20, 1984, pages 1951-1953)
- 5 O': approximants orthorhombiques (C. Dong et al, J. Mat. Science, vol.26, 1991, 1647)
- D': phase décagonale (W. Steurer, K. H. Kuo, Phil. Mag. Letters, 61 (1990) 15)
- I': phase icosaédrique (A. P. Tsai et al, Phil. Mag. Lett. 61
10 (1990) 15)

Ces résultats font apparaître que, à température ambiante, la conductivité thermique des alliages quasicristallins constituant les éléments de protection de la présente invention (échantillons 1 à 8) est considérablement inférieure à celle
15 des matériaux métalliques (aluminium métal ou Al₂Cu quadratique), donnés à titre de comparaison. Elle est inférieure de deux ordres de grandeur à celle de l'aluminium et d'un ordre de grandeur à celle de l'acier inoxydable considéré habituellement comme un bon isolant thermique. En outre, elle est inférieure à
20 celle de l'alumine et tout-à-fait comparable à celle de la zircone dopée par Y₂O₃, considéré comme l'archétype des isolants thermiques dans l'industrie.

A titre de comparaison, la diffusivité des alliages 13 à 17 a été déterminée. Ces alliages, qui forment des composés
25 définis de l'aluminium, présentent des compositions voisines de celles des alliages quasi-cristallins utilisables pour les éléments de protection de la présente invention. Toutefois, ils ne présentent pas la structure quasi-cristalline définie ci-dessus. Dans tous les cas, leur diffusivité thermique est
30 supérieure à $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, c'est-à-dire bien supérieure à celle des alliages retenus pour la présente invention.

EXEMPLE 3

Les valeurs de α ont été relevées en fonction de la température jusqu'à 900°C.

35 La mesure de la diffusivité thermique a été effectuée selon la méthode de l'exemple 2. Chaque éprouvette a été placée sous flux d'argon purifié au centre d'un four chauffé par effet Joule ; la vitesse de montée en température, programmée par

ordinateur, variait linéairement à raison de 5°C/mn. Tous les échantillons conformes à la présente invention présentent une augmentation approximativement linéaire de α avec la température. La valeur de α déterminée à 700°C est proche du double de celle qui est mesurée à la température ambiante. De même, la chaleur spécifique augmente avec la température et atteint de 800 à 900 J/KgK à 700°C. La masse spécifique diminue de l'ordre de 1 à 2% comme l'indiquent des mesures de dilatation thermique ou de diffraction des neutrons. Par conséquent, la conductivité thermique reste inférieure à 12 W/mK, c'est-à-dire à la conductivité thermique des aciers inoxydables qui sont utilisés pour certaines applications d'isolation thermique. Pour certains alliages, on note cependant de bien meilleures performances : par exemple pour l'alliage $\text{Al}_{63,5}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12,5}$ (alliage 4), λ est de 3,2 W/mK à 700°C.

Les figures 1, 2 et 3 représentent respectivement l'évolution de α en fonction de la température pour différents matériaux dans les conditions suivantes :

- fig. 1 : les mesures enregistrées lors du chauffage de l'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$ (alliage 3) sont représentées par des carrés noirs, celles enregistrées lors du refroidissement par des carrés blancs.

- fig. 2 : Chauffage pour l'alliage $\text{Al}_{63,5}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12,5}$ (alliage 5) dans l'état d'approximant rhomboédrique (a) et de phase icosaédrique (b). Au-dessus de 860°C, l'alliage se transforme en un mélange de phases cristallines, d'où l'augmentation de α , puis fond vers 950°C.

- fig. 3 : $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Si}_2$ (alliage 7). Les mesures représentées par un cercle ont été enregistrées lors d'un premier chauffage ; celles représentées par un disque noir ont été enregistrées lors du premier refroidissement et celles représentées par un carré lors d'un second chauffage. Il apparaît que la diffusivité est réversible et varie entre 1,3 et $2 \cdot 10^{-6}$ m²/s entre 20°C et 750°C.

35

EXEMPLE 4

La variation de la dilatation thermique des alliages $\text{Al}_{63,5}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12,5}$ et $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Si}_2$ a été mesurée. Les courbes de dilatation thermique respectives font apparaître que

le coefficient de dilatation dépend très peu de la température et vaut $8.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ pour le premier cité, $11.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ pour le second, valeurs proches de celles des aciers inoxydables.

5

EXEMPLE 5

Le comportement superplastique de certains alliages susceptibles de constituer les éléments de protection thermique de la présente invention a été étudié. Des éprouvettes cylindriques de 4 mm de diamètre et de 10 mm de longueur, à faces rigoureusement parallèles, ont été réalisés selon la même méthode que celles de l'exemple 1 avec les alliages $\text{Al}_{63,5}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12,5}$ et $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{18,5}\text{Fe}_8\text{Cr}_8\text{Si}_3$. Ces éprouvettes ont été soumises à des essais mécaniques en compression sur une machine INSTRON. Des essais ont été effectués jusqu'à une charge de 250 MPa, à une vitesse de déplacement de la poutre de $50 \mu\text{m}/\text{min}$, la température étant maintenue constante entre 600 et 850°C . Les alliages manifestent un comportement superplastique dès 600°C .

10

15

EXEMPLE 6

Elaboration d'éléments de protection thermique selon l'invention et selon l'art antérieur.

20

Une première série d'échantillons a été réalisée. Le substrat était un cylindre massif de cuivre ayant un diamètre de 30 mm et une hauteur de 80 mm et le revêtement a été appliqué à la torche à plasma selon une technique classique. L'échantillon C0 est le cylindre de cuivre non revêtu. L'échantillon C1 a été revêtu sur toute sa surface d'une couche de 1 mm d'épaisseur de l'alliage $\text{Al}_{65,5}\text{Cu}_{18,5}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ (alliage 2). L'échantillon C6 comporte une couche d'un matériau constituant l'élément de protection thermique de la présente invention servant de couche d'accrochage et une couche de zircon yttrié. Les échantillons C3 et C4 servant de comparaison comportent respectivement une couche de zircon et une couche d'alumine. Une autre série d'échantillons a été réalisée avec, comme support, un tube d'acier inoxydable ayant une longueur de 50 cm, un diamètre de 40 mm, une épaisseur de paroi de 1 mm (échantillons A0 à A2). Dans chaque cas, le tube support est revêtu à l'une de ses extrémités sur une longueur de 30 cm. Dans ce dernier cas, les dépôts ont été effectués au

25

30

35

chalumeau oxy-gaz, sauf pour le dépôt de zircane de l'échantillon A2 qui a été effectué à la torche à plasma. Le tableau 2 ci-dessous donne la nature et l'épaisseur des couches pour les différents échantillons. La précision sur les épaisseurs finales des dépôts était de $\pm 0,3$ mm.

Tous les échantillons ont été munis de thermocouples Chromel - Alumel à très faible inertie. La figure 4 représente un échantillon du type cylindre de cuivre 1 comportant un revêtement 2 et muni d'un thermocouple central 3 et d'un thermocouple latéral 4, les deux étant insérés jusqu'à la moitié de la longueur du cylindre. La figure 5 représente un tube creux 5 dans lequel on fait passer un flux d'air chaud 6 et qui est muni de trois thermocouples désignés respectivement par T1, T2 et T3, les deux premiers étant à l'intérieur du tube et placés respectivement au début de la zone revêtue et à la fin de la zone revêtue, et le troisième étant sur la surface du revêtement.

EXEMPLE 7

Utilisation des éléments de protection comme protection par rapport à une flamme.

Les échantillons C0, C1, C3 et C6 ont été placés sur leur base sur une brique réfractaire. Des impulsions de chaleur successives d'une durée de 10 s ont été appliquées à chaque éprouvette à intervalle de 60 s et la réponse des thermocouples a été enregistrée. Ces impulsions ont été produites par la flamme d'un chalumeau, placé à distance constante de l'échantillon et orientée face au thermocouple proche de la surface. Le débit des gaz de combustion a été soigneusement contrôlé et maintenu constant durant toute l'expérience. Deux séries d'expériences ont été menées : l'une avec des éprouvettes initialement à 20°C et l'autre avec des éprouvettes initialement à 650°C.

L'échantillon C0 permet de définir trois paramètres qui résument les résultats de l'expérience, à savoir la différence maximale P de température entre les deux thermocouples, $\Delta T/\Delta t$ la vitesse de montée en température du thermocouple latéral 4 durant l'impulsion et l'incrément de température ΔT réalisé au centre de l'éprouvette (thermocouple 3). Ces données figurent

dans le tableau 2. Ces résultats font apparaître que les éléments de protection de la présente invention, utilisés comme barrière thermique, présentent des performances au moins équivalentes à celles de la zircone

5 Dans les échantillons C6 et A2, les éléments de protection thermique de la présente invention constituent une sous-couche. On a constaté que la couche de zircone de l'échantillon C3 ne résistait pas à plus de trois impulsions de chaleur et était fissurée dès la première impulsion. Pour l'échantillon C6,
10 soumis également à une série d'impulsions thermiques, la température de surface du dépôt de zircone, mesurée par un troisième thermocouple placé en contact avec le dépôt à la fin des essais, s'est stabilisée à 1200°C. L'expérience a porté sur 50 impulsions et l'échantillon C6 a résisté sans dommage apparent,
15 bien que le coefficient de dilatation du cuivre soit proche du double de celui de l'alliage quasi-cristallin, ce qui impliquerait d'importantes contraintes de cisaillement à l'interface substrat/dépôt, si le matériau de sous-couche ne devenait pas plastique. Les éléments de protection thermique de
20 la présente invention sont donc bien adaptés à la réalisation de sous-couches d'accrochage, en particulier pour des barrières thermiques.

TABLEAU 2

	matériau de revêtement	20 - 100°C			650 - 550°C		
		ΔT $\pm 0,5^\circ\text{C}$ °C	$\Delta T/\Delta t$ °C/s	P $\pm 0,5^\circ\text{C}$ °C	ΔT $\pm 0,5^\circ\text{C}$ °C	$\Delta T/\Delta t$ °C/s	P $\pm 0,5^\circ\text{C}$ °C
C0	néant	27	2,85	5,4	22	2,3	<1
C1	Al _{65,5} Cu _{18,5} Fe ₈ Cr ₈ 1 mm	25	2,7	3,8	11	1,1	6
C6	Al _{65,5} Cu _{18,5} Fe ₈ Cr ₈ 0,5 mm ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ 8% 1 mm	24	2,6	4,0	13	1,0	2,5
C3	zircone 1 mm	24	2,75	4,7	14	1,5	2,3
C4	alumine 1 mm	27	2,7	6,5	25	3,0	8,2
A0	néant	-	-	-	-	-	-
A1	Al _{65,5} Cu _{18,5} Fe ₈ Cr ₈ 1,5 mm	-	-	-	-	-	-
A2	Al _{65,5} Cu _{18,5} Fe ₈ Cr ₈ 0,3 mm ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ 8% 1,2 mm	-	-	-	-	-	-

EXEMPLE 8

Application d'un élément de protection thermique de la présente invention à l'isolation d'un réacteur.

Les échantillons A0 et A1 ont été utilisés pour évaluer l'aptitude des alliages de l'invention à isoler thermiquement un dispositif. Une comparaison a été faite par rapport aux propriétés d'une barrière de zirconium munie d'une couche d'accrochage (échantillon A2). Les échantillons étaient munis chacun de 3 thermocouples T1, T2 et T3 tels que représentés sur la figure 5. Un courant d'air chaud à débit constant a été envoyé à travers le tube en acier inoxydable constituant le substrat de chaque échantillon. La température de l'air à l'entrée, mesurée à l'aide du thermocouple T1, était de $300 \pm 2^\circ\text{C}$. La température de surface, mesurée à l'aide du thermocouple T3, a été enregistrée en fonction du temps à partir de la mise en route du générateur d'air chaud. Le thermocouple T2 a permis de vérifier que les conditions transitoires d'établissement du flux d'air chaud étaient identiques pour toutes les mesures.

La figure 6 représente l'évolution de la température du surface de chacun des échantillons A0, A1 et A2 en fonction du temps. La température du surface de l'échantillon A0 (sans revêtement) dépasse à l'équilibre celle de l'échantillon de zirconium de 35°C environ. Les éléments de protection thermique de la présente invention donnent des résultats proches de celui de la couche de zirconium puisqu'on mesure un écart de température de 10°C seulement entre l'échantillon A1 (revêtement quasi-cristallin) et l'échantillon A2 (revêtement de zirconium servant de référence).

REVENDEICATIONS

1. Elément de protection thermique d'un substrat, caractérisé en ce qu'il est constitué par un matériau qui est déposé sur le substrat par projection thermique et qui est
 5 constitué essentiellement par un alliage quasicristallin d'aluminium constitué d'une ou plusieurs phases quasicristallines qui sont soit des phases quasi-cristallines au sens strict, soit les phases approximantes, lesdites phases quasi-cristallines présentant une diffusivité thermique mesurée
 10 à la température ambiante inférieure à $2,5 \cdot 10^{-6}$ m²/s, et une diffusivité thermique mesurée dans l'intervalle de température 650-750°C qui n'excède pas la diffusivité thermique mesurée à la température ambiante de plus d'un facteur 3.

2. Elément de protection thermique selon la
 15 revendication 1, caractérisé en ce que la diffusivité à température ambiante est inférieure à $1,6 \cdot 10^{-6}$ m²/s.

3. Elément de protection thermique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage quasicristallin présente l'une des compositions nominales
 20 suivantes :

- $Al_aCu_bFe_cY_eI_g$, (I) dans laquelle Y représente au moins un élément choisi parmi V, Mo, Ti, Zr, Nb, Cr, Mn, Ru, Rh, Ni, Mg, W, Si et les terres rares, I représente les impuretés d'élaboration inévitables, $0 \leq g \leq 2$, $14 \leq b \leq 30$,
 25 $7 \leq c \leq 20$, $0 \leq e \leq 10$, $c+e \geq 10$ et $a+b+c+e+g=100\%$ en nombre d'atomes ;

- $Al_aCu_bFe_cX_dY_eI_g$, (II) dans laquelle X représente au moins un élément choisi parmi B, C, P, S, Ge et Si, Y représente au moins un élément choisi parmi V, Mo, Ti, Zr, Nb, Cr,
 30 Mn, Ru, Rh, Ni, Mg, W, Hf, Ta et les terres rares, I représente les impuretés d'élaboration inévitables, $0 \leq g \leq 2$, $14 \leq b \leq 30$, $7 \leq c \leq 20$, $0 \leq d \leq 5$, $21 \leq b+c+e \leq 45$, et $a+b+c+e+g=100\%$ en nombre d'atomes ;

- $Al_aPd_bMn_cX_dY_eT_fI_g$ (III) dans laquelle X représente au
 35 moins un métalloïde choisi parmi B, C, Si, Ge, P, et S ; Y représente au moins un métal choisi parmi Fe, Mn, V, Ni, Cr, Zr, Hf, Mo, W, Nb, Ti, Rh, Ru, Re, Ta ; T est au moins une terre rare ; I représente les impuretés d'élaboration inévi-

tables ; avec $a+b+c+d+e+f+g=100\%$ atomique ; $15 \leq b \leq 25$;
 $6 \leq c \leq 16$; $21 \leq b+c+e \leq 45$; $0 \leq f \leq 4$; $0 \leq g \leq 2$; $0 \leq d \leq 5$;

- $Al_aCu_bCo_cX_dY_eT_fI_g$ (IV) dans laquelle X représente au moins un métalloïde choisi parmi B, C, Si, Ge, P et S ; Y
5 représente au moins un métal choisi parmi Fe, Mn, V, Ni, Cr, Zr, Hf, Mo, W, Nb, Ti, Rh, Ru, Re ; T est au moins une terre rare ; I représente les impuretés d'élaboration inévitables ; avec $a+b+c+d+e+f+g=100\%$ atomique ; $14 \leq b \leq 27$; $8 \leq c \leq 24$; $28 \leq b+c+e \leq 45$; $0 \leq f \leq 4$; $0 \leq d \leq 5$; $0 \leq g \leq 2$;

10 - $Al_aX_dY_eI_g$, (V) dans laquelle X représente au moins un élément choisi parmi B, C, P, S, Ge et Si, Y représente au moins un élément choisi parmi V, Mo, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh et Pd, I représente les impuretés d'élaboration inévitables, $0 \leq g \leq 2$, $0 \leq d \leq 5$, $18 \leq e \leq 29$, et $a+d+e+g=100\%$ en nombre d'atomes.

15 4. Élément de protection selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau déposé sur le substrat comporte au moins 80% en volume d'au moins une phase quasi-cristalline.

20 5. Élément de protection thermique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage d'aluminium présente une porosité supérieure à 10%.

25 6. Élément de protection selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est utilisé sous forme d'un revêtement appliqué sur un support et qu'il constitue une barrière thermique à des températures inférieures à 700°C.

7. Élément de protection selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'alliage contient des éléments stabilisants à une teneur inférieure à 2 % en nombre d'atomes, choisis parmi W, Zr, Ti, Rh, Nb, Hf et Ta.

30 8. Élément de protection selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est utilisé sous forme d'une couche intermédiaire entre un support et une barrière thermique.

35 9. Élément de protection selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il est constitué par une alternance de couches d'alliages quasi-cristallins et de couches de matériaux bons conducteurs de la chaleur.

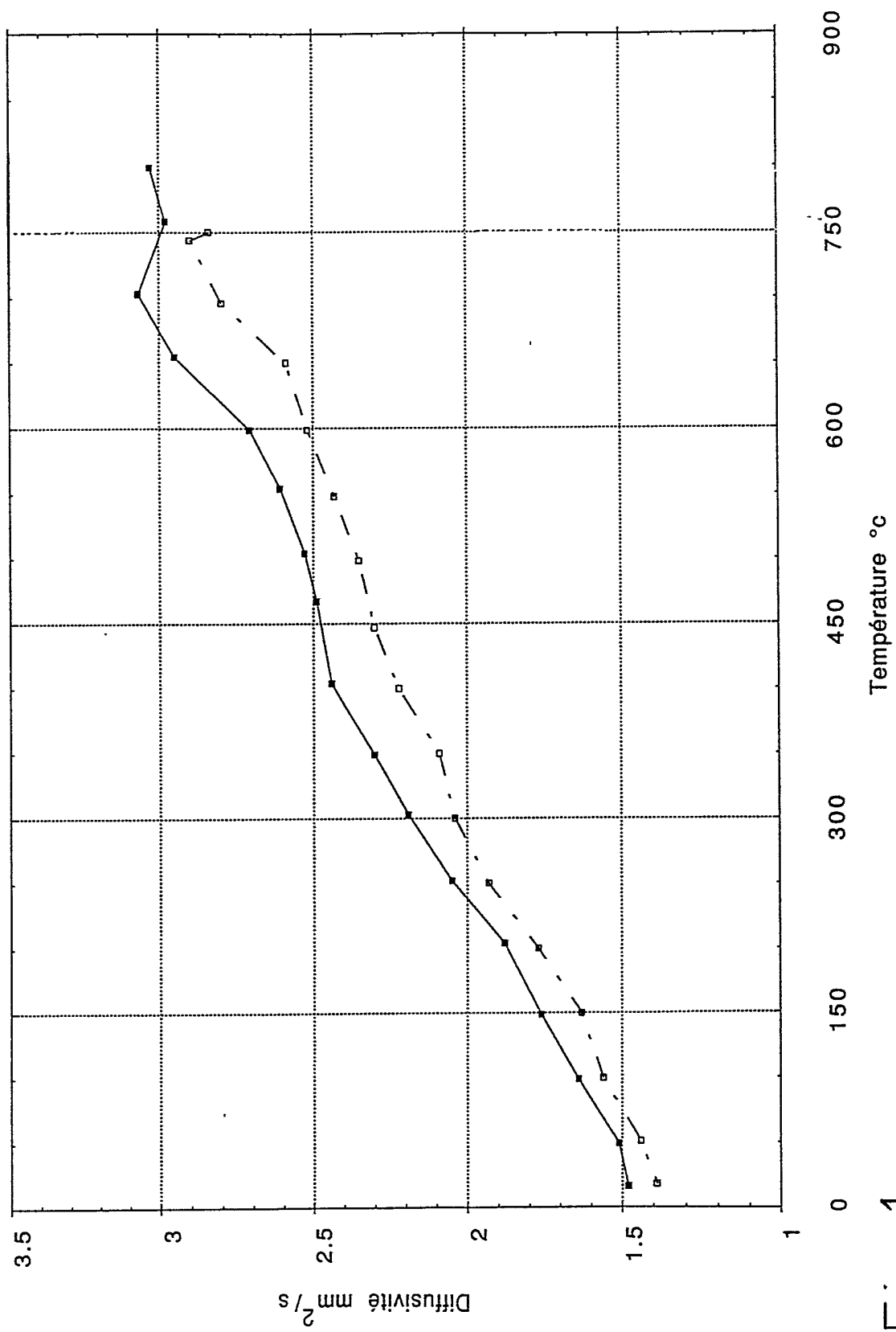


Fig. 1

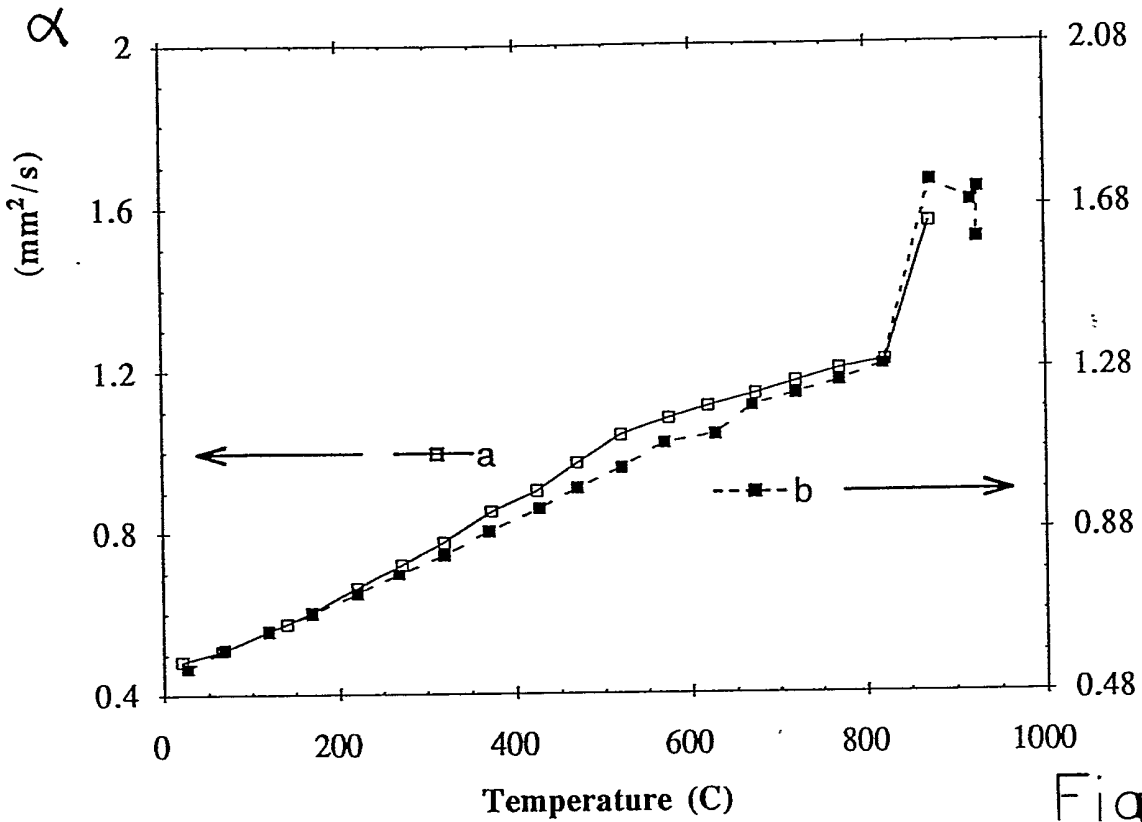


Fig. 2

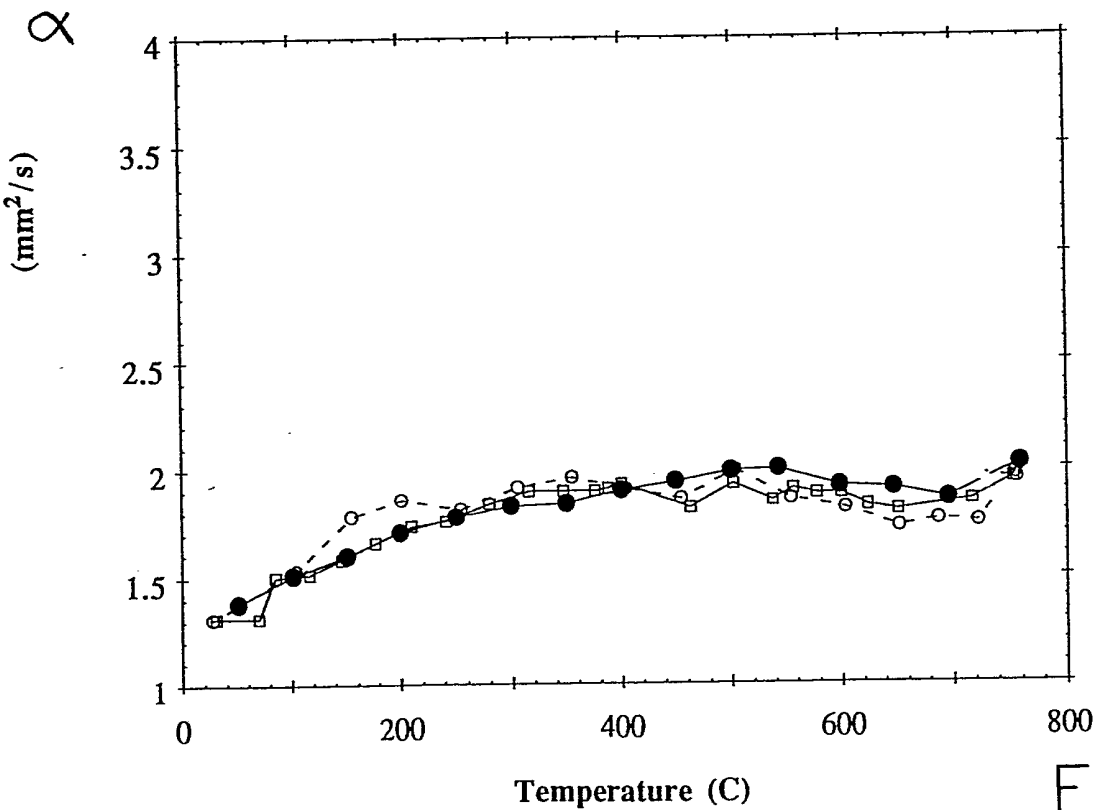


Fig. 3

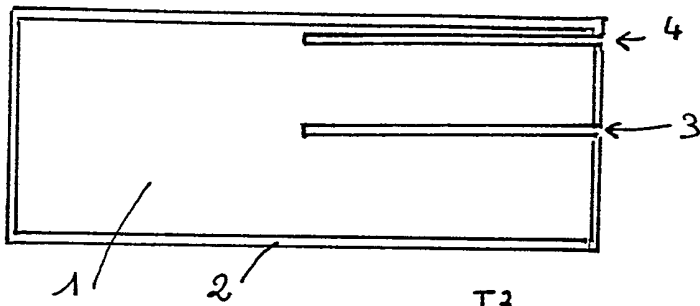


Fig. 4

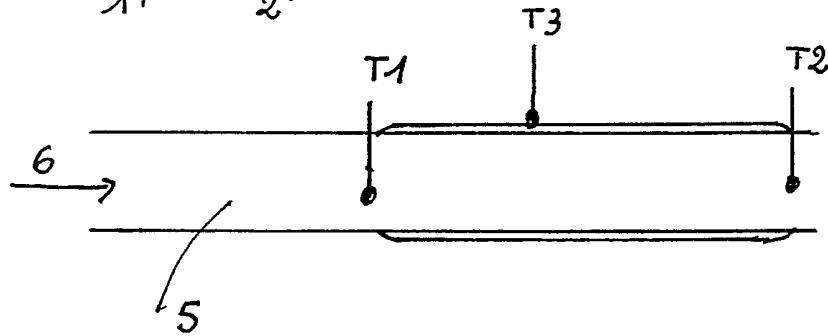


Fig. 5

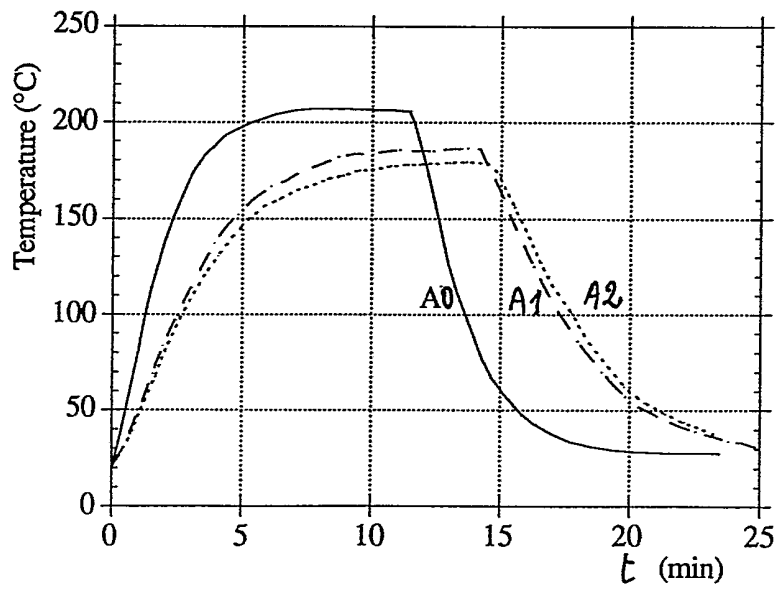


Fig. 6

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9115866
FA 469213

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 356 287 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) * le document en entier * ---	1,3-7
A	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS vol. 10, no. 9, 1 Mai 1991, LONDON, GB pages 537 - 541; J.M. DUBOIS ET AL: 'quasicrystalline low-friction coatings' * le document en entier * ---	1,3,4
A	EP-A-0 100 287 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) * abrégé * -----	1,3
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C22C C23C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
18 AOUT 1992		JOFFREAU P.
<p style="text-align: center;">CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p style="text-align: center;">T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		