

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

0 263 427
A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 87114248.5

(51) Int. Cl.⁴: C22C 29/12, C22C 1/09

(22) Date de dépôt: 30.09.87

(30) Priorité: 10.10.86 US 917577

(43) Date de publication de la demande:
13.04.88 Bulletin 88/15(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE(71) Demandeur: **STELLRAM S.A.**
Case postale 266
CH-1260 Nyon(CH)(72) Inventeur: **Kramer, Bruce M.**
2957 Tilden Street NW
Washington D.C. 20008(US)
Inventeur: **Dombrowski, David M.**
1070 Marcie Lane
Milford, OH 45150(US)
Inventeur: **Gonseth, Denis**
Chemin des Rannaux
CH-1297 Founex(CH)
Inventeur: **Yang, Minyang**
3 Bensway
Hopedale, MA 01747(US)
Inventeur: **Kohler, Stephen P.**
13 Fairway Drive, At. 16
Derry New Hampshire(US)(74) Mandataire: **Micheli & Cie**
118, rue du Rhône Case postale 47
CH-1211 Genève 6(CH)

(54) Matériau composite céramo-métallique et procédé pour sa fabrication.

(57) La présente invention concerne un matériau composite céramo-métallique comportant une première phase, consistant essentiellement en particules d'oxyde d'aluminium, ou d'une solution solide à base d'oxyde d'aluminium, et répartie uniformément dans une seconde phase matrice. Cette matrice consiste essentiellement en un premier métal et en carbure de titane et n'est pas réactive avec l'oxyde d'aluminium. La quantité de carbure de titane présente à l'interface entre la première et la seconde phase est telle qu'elle empêche la réaction chimique entre ces phases à la température du frittage. Ce matériau composite peut être préparé par frittage des différents constituants, à 1300 - 1600°C et en maintenant les pressions partielles du CO formé entre $1,33 \cdot 10^{-2}$ et $1,33 \cdot 10^{-1}$ Pa.

EP 0 263 427 A2

MATERIAU COMPOSITE CERAMO-METALLIQUE ET PROCEDE POUR SA FABRICATION

La présente invention se rapporte à un matériau composite céramo-métallique à base d'oxyde d'aluminium et à un procédé pour la fabrication de ce matériau.

L'oxyde d'aluminium présente les caractéristiques d'une excellente résistance à l'usure. Ce matériau est utilisé dans les outils de coupe pour métaux ou pour surfaces résistantes à l'usure. L'oxyde d'aluminium sous la forme de revêtement sur des outils en carbure conventionnels est formé par déposition en phase vapeur ou par sputtering. On sait que les propriétés mécaniques de l'oxyde d'aluminium peuvent être améliorées en formant des solutions solides avec d'autres oxydes tel que l'oxyde de chrome, ou en formant des compositions multiphasées avec d'autres oxydes tel que celui de zirconium. En outre, il est connu de former des outils de coupe par frittage ou par un procédé de pressage à chaud. Des compositions d'oxyde d'aluminium peuvent également comprendre des additifs de fixation des joints de grains, tels que de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde de titane ou du carbure de titane. Les outils en oxyde d'aluminium sont trop fragiles pour la plupart des opérations de coupe d'acier, et leur usage est limité à des coupes de finition, à cause de leur manque de ductilité conduisant à une incapacité de résister à des charges ou vibrations même moyennes entre l'outil et la pièce usinée sans risque de rupture. Des essais ont été effectués pour produire des matériaux céramo-métalliques à base d'oxyde d'aluminium pour des outils de coupe, jusqu'à présent avec très peu de succès, ceci à cause de la difficulté de lier l'oxyde d'aluminium à des métaux. Ainsi, les tentatives préalables pour augmenter de manière significative la résistance à la rupture de matériaux composites n'ont pas réussies.

Les mélanges pressés à chaud d'oxyde d'aluminium et de carbure de titane, ainsi que d'oxyde d'aluminium et de whiskers de carbure de silicium, constituent les céramiques disponibles à base d'oxyde les plus solides.

Il a été proposé dans le brevet U.S. 4,217,113 de former des compositions métalliques contenant de l'oxyde d'aluminium destinées à être utilisées pour des outils de coupe dans des conditions pour former une phase d'oxyde de métal réactive à l'interface de l'oxyde d'aluminium, qui est formé à partir d'un métal dérivé de la phase métallique, et de l'oxyde d'aluminium. Toutefois, étant donné que peu d'oxydes surpassent l'oxyde d'aluminium en ce qui concerne la dureté et la résistance à des températures élevées, il a été constaté que des défauts dans ces compositions se produisent au niveau de l'oxyde de métal formé à l'interface entre l'oxyde d'aluminium et le métal. Jusqu'à présent, l'art antérieur s'est concentré sur la formation d'un interface d'oxyde de métal réactif entre la matrice métallique et l'oxyde d'aluminium afin d'augmenter la résistance à la rupture des compositions d'oxyde d'aluminium.

Le but de la présente invention consiste donc à éliminer complètement les phases d'oxyde interfaciales et ainsi d'augmenter la résistance à la rupture. Le matériau composite céramo-métallique selon la présente invention, visant à atteindre le but précité, présente les caractéristiques mentionnées dans la revendication 1.

La seconde phase ou matrice, contenant de préférence environ 20% en poids d'ingrédients additionnels en plus du métal et du carbure de titane, est donc rendue non réactive vis-à-vis de l'oxyde d'aluminium par inclusion d'une quantité suffisante de carbure de titane à l'interface entre l'oxyde d'aluminium et cette matrice, afin d'empêcher toute réaction chimique au niveau de cette interface entre cette matrice et les particules d'oxyde d'aluminium, durant la phase de consolidation à la température du liquidus, c'est-à-dire à la température du frittage. La structure obtenue est caractérisée par l'absence de phase interfaciale cassante ou à faible résistance et par l'absence d'un interface constitué de composés de réaction tels que des oxydes.

Lorsqu'il est destiné à être utilisé comme outil de coupe, le matériau composite selon l'invention contient une quantité inférieure à environ 30% en volume de la phase métallique matrice, et plus particulièrement il contient entre environ 70 et 90 % volume d'oxyde d'aluminium. Le matériau selon l'invention est également utile pour la fabrication de parties structurelles présentant une bonne résistance à l'abrasion et à l'usure chimique, y compris à l'oxydation, et contient alors la phase métallique en une concentration jusqu'à environ 40 % en volume, plus particulièrement il contient entre environ 50 et 70 % en volume d'oxyde d'aluminium.

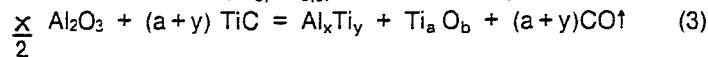
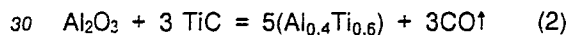
Un autre objet de la présente invention consiste en un procédé pour la fabrication du matériau composite céramo-métallique défini précédemment, qui présente les caractéristiques mentionnées dans la revendication 12. La réaction de frittage des éléments constitutifs est donc effectuée en contrôlant la pression partielle de monoxyde de carbone, et de préférence en atmosphère non oxydante, par exemple sous vide ou sous atmosphère inerte. Elle peut être combinée avec un pressage à chaud ou avec un pressage isostatique à chaud.

Selon une forme préférée du procédé, toutes les parties de carbure de titane présentes à l'interface peuvent être fournies par revêtement du composant oxyde d'aluminium sous la forme de particules avec du carbure de titane, avant la phase de consolidation des particules par frittage pour la formation d'un article.

Plus particulièrement, le matériau selon l'invention est préparé par consolidation ou frittage d'un mélange de poudres homogènes microscopiques à un oxyde d'aluminium et/ou d'une solution solide contenant un ou plusieurs constituants de l'oxyde d'aluminium et (b) une phase matrice. Cette phase matrice comprend un métal susceptible de retenir des concentrations relativement élevées de titane et de carbone et une source de titane et de carbone. Les concentrations relatives de titane et de carbone doivent être telles qu'elles puissent former du carbure de titane en une quantité suffisante pour empêcher une réaction à l'interface entre la phase matrice et la phase oxyde d'aluminium. Une telle réaction doit être éliminée, étant donné qu'elle aboutit à la formation de compositions d'interface qui peuvent être nuisibles. Des températures appropriées pour la consolidation par frittage du mélange homogène pour former un article sont comprises entre la température minimale à laquelle le composant métallique forme un liquide avec la concentration appropriée de titane et de carbone jusqu'à la température du point de fusion de l'oxyde d'aluminium. De préférence, cette température est comprise entre environ 1300 et environ 1600°C. Le mélange est soumis à une température élevée pendant une période suffisante pour que les constituants titane et carbone se dissolvent dans la matrice métallique, de telle sorte que le titane et le carbone soient retenus dans cette matrice sous forme d'une solution liquide. On pense que la présence de carbure de titane à l'interface retarde ou empêche une réaction à l'interface de la matrice métallique et de l'oxyde d'aluminium.

Pour la réalisation d'outils de coupe ou autres surfaces résistantes à l'usure, les compositions préparées par le procédé selon l'invention contiennent entre environ 70 et 90 % en volume d'oxyde d'aluminium. Pour la réalisation d'articles résistant à l'abrasion tels que des soupapes, des constituants de pompes à combustibles, des parties structurales de moteurs, ou les similaires, le matériau composite selon la présente invention contient plus d'environ 50 % en volume d'oxyde d'aluminium, de préférence entre environ 50 et 70 % volume.

Les réactions possibles de Al_2O_3 et TiC peuvent être représentées par les trois équations suivantes :



$$\text{où } b = [1,5x - (a+y)]$$

Afin de s'assurer que la réaction (2) ci-dessus se produise de préférence aux deux autres, et ainsi de supprimer la formation d'oxyde de titane non souhaitée, il est important que la pression partielle de CO durant le frittage soit maintenue dans un domaine d'environ 10^{-5} à 10^{-2} Torr ($1,33 \cdot 10^{-3}$ à 1,33 Pa), et de préférence d'environ 10^{-4} à 10^{-3} Torr ($1,33 \cdot 10^{-2}$ à $1,33 \cdot 10^{-1}$ Pa).

Le matériau composite selon l'invention est caractérisé par une microstructure qui est substantiellement composée d'une phase céramique d'oxyde d'aluminium séparée et agglomérée par une phase matrice métallique ductile. L'interface entre la phase oxyde d'aluminium et la phase matrice métallique est principalement composée de carbure de titane. Ce matériau composite présente une résistance à la rupture (ou facteur d'intensité de contrainte K_{IC}) de 8 à 15 $\text{MN}/\text{m}^{3/2}$, donc beaucoup plus élevée en comparaison avec les 4 à 5 $\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ des compositions à base d'alumine disponibles commercialement. De préférence, les différents constituants destinés à former le matériau composite selon l'invention sont mélangés et broyés par des techniques telles que le broyage à billes, le broyage à air, ou les similaires, avant de soumettre le mélange à une température et une pression élevées.

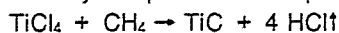
Des sources représentatives de titane sont le titane métallique et le carbure de titane. Des sources représentatives de carbone sont le carbone, ainsi que les carbures de titane, molybdène, tungstène, vanadium, carbure, chrome, tantale, niobium, zirconium, et hafnium. Les premiers composants métalliques appropriés qui sont relativement non réactifs par rapport à l'oxyde d'aluminium, au titane et au carbure de titane, comprennent le nickel, le fer, le cobalt ou les mélanges de ceux-ci. La solubilité du titane et du carbone dans la phase matrice métallique peut être augmentée par addition d'un troisième composant en une quantité généralement comprise entre environ 5 et 30% en poids, par rapport au poids dudit premier composant métallique, tels que du carbure de molybdène, du carbure de tungstène, du carbure de vanadium, du ruthénium, du rhodium, du rhénium et de l'osmium.

Toute forme disponible d'aluminium peut être utilisée dans la présente invention, y compris une poudre de particules de dimensions comprises entre environ 0,1 et 100 microns de diamètre, des whiskers, des fibres ou d'autres formes solides. La présente invention peut également être utilisée pour lier des composants oxyde d'aluminium solides les uns avec les autres ou à des composants métalliques.

5 Selon une variante préférée de l'invention, les particules d'oxyde d'aluminium sont pré-revêtues avec du carbure de titane, des oxycarbures de titane ou du titane, avant d'être mélangées avec la phase matrice métallique. Des techniques de revêtement appropriées comprennent la déposition chimique en phase vapeur, simple ou combinée avec la technique du plasma ou du laser, le sputtering, la déposition physique en phase vapeur, l'évaporation sous vide ou la réduction de revêtement d'oxyde de titane sur la surface des
10 particules d'oxyde d'aluminium.

Les procédés de revêtement mentionnés ci-dessus peuvent être mis en oeuvre dans une chambre de réaction qui est entourée d'une spire d'induction électriquement reliée à un oscillateur à fréquences radio. La chambre est munie d'entrées et de sorties à ses extrémités axiales pour le flux du milieu gazeux. La poudre non traitée est placée dans la chambre de réaction et soumise aux températures de revêtement
15 souhaitées par mise en oeuvre de l'oscillateur à fréquences radio.

A titre d'exemple, des couches de carbure de titane sont formées sur des particules d'oxyde d'aluminium dans la chambre de réaction en entraînant les particules dans un mélange gazeux de tétrachlorure de titane, d'une source de carbone gazeuse, telle que le méthane, et d'hydrogène, et en chauffant les particules à une température comprise entre environ 800 et environ 1800° C, de préférence
20 aux environs de 1 000°C. La réaction peut être décrite par l'équation suivante, bien que de l'hydrogène soit souvent ajouté pour assurer que la réaction se produise dans un environnement réducteur :



Le mélange contenant les particules est maintenu à la température réactionnelle jusqu'à ce que l'épaisseur de revêtement désirée soit obtenue. Un test de routine est effectué pour déterminer la valeur de
25 la croissance en épaisseur du revêtement à une valeur particulière du débit gazeux et à une température déterminée. Des revêtements préférés typiques ont une épaisseur de l'ordre de 100 à 1 000 angstroms, et de préférence de 200 à 500 angstroms.

La présente invention sera maintenant décrite plus en détail en référence à l'exemple illustratif suivant :

30

Exemple

Des poudres d'alumine ont été disposées dans des tubes de verre pyrex pour chromatographie ayant une extrémité effilée à laquelle a été fixée une plaque de verre fritté poreux. De l'argon a été introduit dans
35 les tubes et passé à travers le verre fritté et le lit de poudre. En contrôlant avec précision le débit de gaz, au moyen d'une vanne micrométrique, seules des fines particules ont été entraînées dans le courant gazeux et introduites dans la chambre de réaction soit au fond de celle-ci dans l'entrée de gaz soit directement dans le plasma en joignant un tube d'alumine allongé à l'entrée normale de gaz et de poudre. La poudre a été recueillie par réduction de la vitesse du courant gazeux dans une chambre élargie et par
40 filtration du gaz à travers des filtres en acier inoxydable. Après que le générateur ait été mis en oeuvre à pleine puissance, de l'argon a été introduit dans la chambre réactionnelle jusqu'à ce qu'un débit de 750 ml/mn soit obtenu. A ce moment, le mélange gazeux de $\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ a été introduit. Après qu'un plasma composé du réactif ait été amené au paramètre de débit désiré, de l'argon gazeux a été lentement introduit à travers le lit de poudre. Puis le débit de gaz a été augmenté jusqu'à ce que l'on puisse constater
45 que de la poudre fine quitte la chambre de fluidisation et entre dans la chambre de plasma.

Après qu'une quantité suffisante de poudre revêtue ait été obtenue, six échantillons ont été préparés, et trois composites céramiques commerciaux supplémentaires ont également été préparés pour comparaison. La composition chimique des différents échantillons préparés pour l'expérimentation est décrite dans le tableau 1.

50 Les poudres ont été broyées pendant 24 heures dans des récipients contenant des billes d'alumine d'environ 1,3 cm comme moyen de broyage. Les mélanges de poudres ont ensuite été disposés dans un moule et pressés uniaxialement à environ 100 Kpsi (700 MPa) pour former des échantillons compacts. Ces échantillons compacts ont été frittés sous vide pendant une heure à 1370°C. Les échantillons frittés à base d'alumine ont été encapsulés dans des récipients en acier et pressés de manière isostatique 45 Kpsi
55 (310MPa) et 1370°C en ce qui concerne les échantillons 1 et 4, et à 35 Kpsi (242MPa) et à 1315°C en ce qui concerne les échantillons 2,3,5 et 6. Ces échantillons ainsi traités ont été coupés au moyen de lames diamantées, polis et montés de manière à examiner leur microstructure.

Dans les compositions 1, 2 et 3, la phase alumine est agrégée et continue, et la phase métallique est distribuée dans des poches isolées par la phase alumine, indiquant que le mouillage incomplet abouti à un frittage apparent à l'état solide des poudres d'alumine.

5 Dans les compositions à base d'alumine revêtues par du TiC, à savoir les échantillons 4, 5 et 6 avec une teneur élevée en métal, la phase alumine est entourée par la phase métallique qui apparaît être continue. La distribution selon les dimensions des particules d'alumine apparaît être similaire, mais les particules d'alumine revêtues par du TiC sont plus uniformément dispersées dans le liant métallique que les particules d'alumine non revêtues.

10 Les résultats de la dureté H_v et de la résistance à la fissuration W sont donnés dans le tableau II, de même que le module d'élasticité et le facteur d'intensité de contrainte K_{IC} et les valeurs de l'énergie de propagation des fissures G_{IC} calculées. Les valeurs de K_{IC} et G_{IC} ont été déterminées en utilisant la technique dit de Palmquist.

15 TABLEAU I - Composition chimique des échantillons

20

25

30

35

40

45

50

Echantillon N°	Composition (% vol.)
1	$Al_2O_3(65,8) - Ni(29,0) - TiC(5,2)$
2	$Al_2O_3(79,4) - Ni(17,5) - TiC(3,1)$
3	$Al_2O_3(85,2) - Ni(12,5) - TiC(2,3)$
4	* $Al_2O_3(TiC)(65,8) - Ni(31,1) - Mo_2C(3,1)$
5	* $Al_2O_3(TiC)(79,4) - Ni(18,7) - Mo_2C(1,9)$
6	* $Al_2O_3(TiC)(85,3) - Ni(13,4) - Mo_2C(1,3)$
7 **	Al_2O_3 pur (99,9 %) - fritté
8 **	$Al_2O_3(70,0) - TiC(30,0)$ - pressé à chaud
9 **	$Al_2O_3(80,0) - TiC(20,0)$ - pressé à chaud

* = Al_2O_3 revêtu de TiC

55

** = comparaison

TABLEAU II - Caractéristiques mécaniques des échantillons

Echantillon	Dureté H_V (Kg/mm ²)	Résistance à la fissuration W (MJ/m ²)	Module d' élasticité E (GN/m ²)	Résistance à la rupture K_{IC} (MN/m ^{3/2})	Energie de prolongation de fissures G_{IC} (J/m ²)
1	1497	0.79	339	9.0	239
2	1693	0.56	359	7.9	174
3	1811	0.44	367	5.6	85
4	908	6.82	308	12.4	499
5	1159	1.15	337	10.8	346
6	1400	0.80	351	8.9	226
7	1724	0.36	390	4.2	45
8	1869	0.37	387	4.5	52
9	2452	0.39	403	4.6	53

Revendications

35

1. Matériau composite céramo-métallique comportant une première phase, consistant essentiellement en particules d'oxyde d'aluminium, ou d'une solution solide à base d'oxyde d'aluminium, et répartie uniformément dans une seconde phase matrice, cette matrice consistant essentiellement en un premier métal et en carbure de titane et n'étant pas réactive avec l'oxyde d'aluminium, la quantité de carbure de titane présente à l'interface entre la première et la seconde phase étant telle qu'elle empêche la réaction chimique entre ces phases à la température du frittage.

40

2. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les particules d'oxyde d'aluminium sont sous la forme d'une poudre dont les grains ont un diamètre de 0,1 à 100 microns.

45

3. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les particules d'oxyde d'aluminium sont sous la forme de whiskers ou de filaments.

4. Matériau composite selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que les particules d'oxyde d'aluminium sont revêtues de carbure de titane, d'oxycarbure de titane ou de titane.

5. Matériau composite selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'épaisseur du revêtement est de 100 à 1000 Å, de préférence de 200 à 500 Å.

50

6. Matériau composite selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que ledit premier métal est choisi parmi le Ni, le Co, le Fe et les mélanges de ceux-ci.

7. Matériau composite selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que la matrice comporte un troisième composant en une quantité inférieure à 30% en poids, ce troisième composant étant choisi de telle sorte qu'il rende le carbure de titane plus soluble dans ledit premier métal.

55

8. Matériau composite selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le troisième composant est choisi parmi le groupe comprenant les carbures de Mo, Cr, W, V, Ta et Nb et les métaux Ru, Rh, Re et Os, ainsi que les mélanges et alliages de ceux-ci.

9. Matériau composite selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le troisième composant est le Mo, le Mo_2C ou une combinaison de ceux-ci.

10. Matériau composite selon l'une des revendications 1 à 9 pour la réalisation d'articles résistants à l'abrasion, caractérisé par le fait qu'il contient entre environ 50 et 70% vol. de particules d'oxyde d'aluminium, ou de solution solide à base d'oxyde d'aluminium.

11. Matériau composite selon l'une des revendications 1 à 9 pour la réalisation d'articles résistant à l'usure tels que des outils de coupe, caractérisé par le fait qu'il contient entre environ 70 et 90% vol. de particules d'oxyde d'aluminium, ou de solution solide à base d'oxyde d'aluminium.

12. Procédé pour la fabrication du matériau composite céramo-métallique selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que les différents constituants sont frittés dans des conditions telles que la pression partielle de CO formé soit comprise entre $1,33 \cdot 10^{-3}$ et 1,33 Pa.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que le frittage est effectué sous vide ou atmosphère inerte, à une température comprise entre 1300 et 1600° et en maintenant la pression partielle de CO entre $1,33 \cdot 10^{-2}$ et $1,33 \cdot 10^{-1}$ Pa.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que les particules sont pressées uniaxialement à environ 700 MPa.

15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que les particules sont pressées de façon isostatique entre 242 et 310 MPa.

16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 15 pour la fabrication d'un composite selon la revendication 4, caractérisé par le fait qu'on dépose préalablement au frittage un revêtement de carbure ou d'oxycarbure de titane ou de titane, métallique sur les particules d'oxyde d'aluminium.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que la déposition est effectuée par réduction chimique en phase gazeuse du TiCl_4 par l'hydrogène en présence d'une source de carbone, par exemple du méthane, à une température comprise entre 800 et 1200°C.