



(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **87402840.0**

(51) Int. Cl.⁴: **G21F 1/08**, **B22F 1/00**,
C22C 32/00

(22) Date de dépôt: **14.12.87**

(30) Priorité: **17.12.86 FR 8617669**

(43) Date de publication de la demande:
27.07.88 Bulletin 88/30

(84) Etats contractants désignés:
BE DE GB IT

(71) Demandeur: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE**
31/33, rue de la Fédération
F-75015 Paris(FR)

(72) Inventeur: **Dévillard, Jacques**
474 Chemin du Rosat
F-38330 Saint Ismier(FR)

(74) Mandataire: **Mongrédien, André et al**
c/o BREVATOME 25, rue de Ponthieu
F-75008 Paris(FR)

(54) **Procédé de réalisation d'un matériau composite, en particulier d'un matériau composite neutrophage.**

(57) Le matériau est constitué d'un métal ou d'un alliage de ce métal constituant une matrice et d'un élément dispersoïde (4) ou d'un composé dispersoïde combiné à la matrice par une dispersion de l'élément ou du composé à l'intérieur de la matrice. Il comporte les étapes suivantes :

- on conditionne le matériau de la matrice sous forme de particules sphériques d'un diamètre supérieur à 300 microns ;
- on dépose les particules de l'élément ou du composé dispersoïde (4) sur les particules du matériau constituant la matrice,
- on introduit les particules de matériau constituant la matrice revêtues des particules du composé dispersoïde dans un moule (6) présentant une cavité (11) de forme intérieure correspondant à une forme de pièce à obtenir,
- on soumet les particules du matériau constituant la matrice enrobée à un frittage par compression isostatique à chaud.

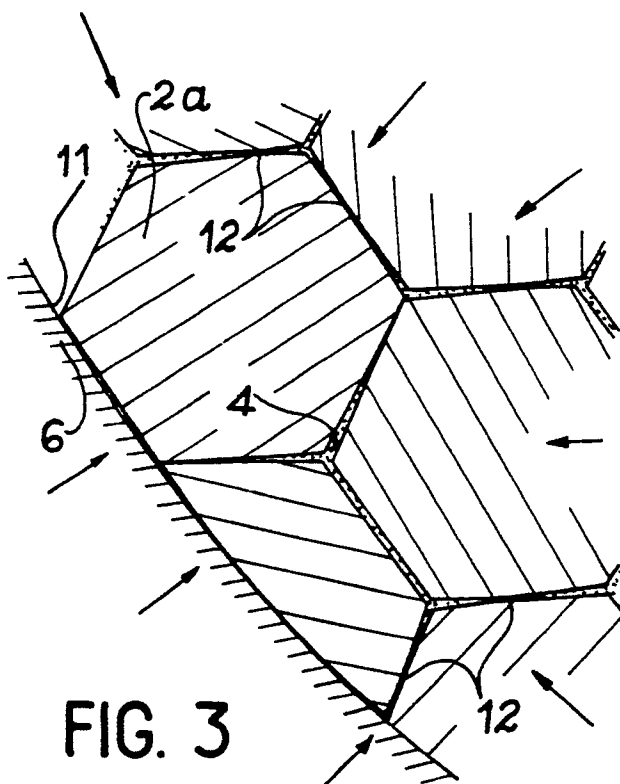


FIG. 3

PROCEDE DE REALISATION D'UN MATERIAU COMPOSITE, EN PARTICULIER D'UN MATERIAU COMPOSITE NEUTROPHAGE.

Les matériaux neutrophages, qui sont couramment utilisés dans l'industrie nucléaire, ont pour fonction d'absorber les neutrons produits au cours de réactions atomiques et d'assurer une protection du personnel et de l'environnement contre ces rayonnements.

On utilise généralement le bore pour réaliser ces matériaux neutrophages. Il est souhaitable que la quantité de ce métal utilisée ne soit pas excessivement importante étant donné son prix élevé.

En outre, un matériau neutrophage devrait présenter une grande légèreté afin de ne pas alourdir les structures, particulièrement si celles-ci sont transportables, comme un château de protection qui doit circuler par la route ou par voie ferrée.

Enfin, un matériau neutrophage devrait présenter une bonne résistance à la corrosion étant donné que pour certaines applications, comme les dissolvants chimiques utilisés pour le retraitement de combustibles irradiés, les matériaux neutrophages sont en contact avec de l'acide nitrique bouillant.

L'invention concerne précisément un matériau composite neutrophage constitué d'une matrice, par exemple métallique, à l'intérieur de laquelle on a dispersé un élément dispersoïde présentant de bonnes propriétés d'absorption des neutrons.

On connaît déjà des procédés permettant de réaliser un matériau composite par frittage.

A titre d'exemple, l'article "The mechanism of mechanical alloying" (J.S. Benjamin et T.E. Volin) paru dans la revue Metallurgical Transactions, vol. 5, août 1974, pp. 1929-1934 décrit un procédé d'incrustation qui permet de produire un matériau composite par la dispersion d'une phase insoluble constituée par exemple d'oxydes réfractaires et l'addition d'éléments tels que l'aluminium et le titane. La dispersion des éléments se produit par des soudures à froid et des fractures répétées des particules de poudre libre. Afin d'obtenir une faible distance entre les particules, la granulométrie de la poudre est choisie dans un intervalle de très faible granulométrie (diamètre inférieur à 50 microns). Cette technique permet ainsi d'incorporer des particules durcissantes microniques au sein des grains de poudre avant frittage. Cette technique permet en particulier de stabiliser l'homogénéité du mélange avant toute manipulation des lots de poudre.

Toutefois, dans le cas de l'élaboration d'un matériau neutrophage composite par frittage, les propriétés de résistance au fluage et les caractéristiques de fatigue ne sont pas essentielles. La réalisation d'un réseau de phase dispersée avec

une maille de diamètre compris entre 100 et 1000 microns est suffisante pour cette application. Par suite, le procédé exposé ci-dessus est inutilement complexe et coûteux.

On connaît par ailleurs (FR-A-2 359 665 - C.E.A.-) un procédé de fabrication de pièces en nickel ou en alliage de nickel par métallurgie des poudres. On dépose une couche de Ni_3P sur une poudre de nickel ou d'alliage de nickel, on fritte sous charge la poudre ainsi revêtue à une température comprise entre 1000 et 1200°C sous une pression supérieure à 300 bars pendant une durée au plus égale à une heure de manière à obtenir une structure dite "en collier" correspondant à une structure hétérogène du matériau présentant de gros grains entourés et soudés entre eux par des grains finement cristallisés de dimensions inférieures.

Cependant, ce procédé n'est pas destiné à la réalisation d'un matériau neutrophage. Il n'utilise pas de particules de B_4C , qui présentent des propriétés particulièrement intéressantes du point de vue de l'absorption des neutrons, l'un des problèmes techniques à résoudre, selon l'invention, étant de faire tenir les particules de B_4C sur le matériau constituant la matrice. En outre, ce procédé ne permet pas de réaliser un matériau résistant à une atmosphère corrosive.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de réalisation par frittage d'un matériau composite, qui permet d'obtenir de manière simple, rapide et peu coûteuse un réseau de phase dispersée présentant des caractéristiques mécaniques et chimiques qui le rendent particulièrement apte à être utilisé en tant que matériau neutrophage, en particulier dans l'industrie nucléaire. En outre, ce matériau doit présenter une bonne résistance à la corrosion.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau composite constitué d'un métal ou d'un alliage de ce métal constituant une matrice et d'un élément dispersoïde ou d'un composé dispersoïde combiné à ladite matrice par une dispersion de l'élément ou du composé à l'intérieur de la matrice, caractérisé en ce que :

- on conditionne le matériau de la matrice sous forme de particules sphériques d'un diamètre supérieur à 300 microns ;
- on dépose les particules de l'élément ou du composé dispersoïde sur les particules du matériau constituant la matrice, par voie humide en mélangeant la poudre de la matrice et la poudre de l'élément dispersoïde avec une quantité d'un liant

organique,

- on introduit les particules de matériau constituant la matrice revêtues des particules du composé dispersoïde dans un moule présentant une cavité de forme intérieure correspondant à une forme de pièce à obtenir, la paroi interne de cette cavité étant revêtue d'une couche de verre de faible épaisseur,

- on soumet les particules du matériau constituant la matrice enrobée à un frittage par compression isostatique à chaud.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront encore à la lecture de la description qui suit d'un exemple de réalisation donné à titre illustratif et nullement limitatif en référence aux figures annexées, sur lesquelles :

- la figure 1 illustre l'étape d'enrobage des particules selon le procédé de l'invention,

- la figure 2 est une vue en coupe d'un moule dans lequel les particules enrobées sont introduites,

- la figure 3 montre la déformation des particules sphériques au cours de l'opération de frittage.

Le matériau composite réalisé selon le procédé de l'invention est préparé à partir de particules métalliques 2 d'un diamètre relativement important, à savoir supérieur à 300 microns. Ces particules sont réalisées en un métal, ou un alliage d'un métal et sont destinées à constituer la matrice du composite. Elles sont revêtues par un dépôt constitué de particules de la phase à disperser, cette phase devant être insoluble dans la matrice dans les conditions de pression et de température d'utilisation du matériau. Ces particules encore appelées éléments dispersoïdes sont un élément simple ou un composé. Elles sont préparées sous la forme de particules sphériques 4 de diamètre beaucoup plus faible que les particules de la matrice. Ce diamètre est de l'ordre du micron. Pour la réalisation d'un matériau composite neutrophage, on utilisera de préférence le B₄C en raison de ses bonnes propriétés d'absorption des neutrons.

Le dépôt peut être obtenu par tout procédé connu à la portée de l'homme de l'art, en particulier par voie sèche ou par voie humide.

On peut par exemple, comme illustré sur la figure 1, déposer les particules de B₄C sur les particules de titane par dragéification par voie humide en mélangeant les particules de B₄C, les particules de titane avec un liant organique tel que de l'huile de vaseline.

Les particules enrobées sont ensuite introduites dans un moule 6 (voir figure 2) présentant une cavité interne reproduisant la forme de la ou des pièces à obtenir. L'empilage compact des particules revêtues est ensuite fritté et densifié en compression isostatique à chaud sous une pres-

sion très élevée, par exemple 1000 bars. Les pièces ainsi obtenues sont ensuite retirées du moule, et séparées l'une de l'autre. Pour obtenir un matériau neutrophage ou non destiné à être mis en contact, lors de leur utilisation, avec un milieu extérieur corrosif, la compression isostatique à chaud est avantageusement réalisée à l'aide d'un moule 6 céramique dont la paroi interne 11 est en verre d'épaisseur faible. A chaud, le verre plastique épouse parfaitement la forme en cours de densification. Après refroidissement, la couche de verre se détache du moule et reste au moins partiellement solidaire de la pièce de matériau composite ; cette couche constitue ainsi une barrière efficace contre une corrosion ultérieure ou une attaque chimique due à un milieu extérieur agressif.

Les avantages du procédé de l'invention qui vient d'être décrit sont les suivants :

Les particules de grand diamètre qui sont utilisées sont faciles à revêtir étant donné qu'elles présentent une surface spécifique réduite. En d'autres termes, la surface de ces particules rapportée à leur volume est plus faible que pour des particules de diamètre plus faible comme celles que l'on utilise dans les procédés de l'art antérieur.

Les particules revêtues, assemblées dans un moule présentant la forme de la pièce à réaliser, forment un empilage compact laissant à vert (à cru) une forte porosité, de l'ordre de 30 à 50% de la densité théorique.

La présence d'un liant organique permet de conserver une distribution homogène de la phase dispersée dans la pièce composite durant toutes les opérations de manipulation des poudres sans risque de ségrégation, c'est-à-dire sans risque de voir apparaître des zones dans lesquelles les particules de titane se séparent des particules de B₄C comme cela pourrait en effet se produire pendant la période de remplissage du moule, ce qui conduirait à l'obtention d'un matériau composite présentant des zones de fragilité.

Au cours de la phase de frittage, sous l'effet de la pression isostatique, les particules sphériques se déforment et prennent la forme de polyèdres 2a, comme représenté sur la figure 3. Cet écoulement à chaud du métal au cours du corroyage conduit à l'élimination de la porosité mentionnée précédemment. Il brise localement le revêtement de particules de B₄C. Les particules de titane sont ainsi mises à nu et viennent en contact les unes avec les autres directement en certains points 12 de leur périphérie, sans interposition de composé dispersoïde entre elles. Sous l'effet de la température et de la pression se produit le corroyage, c'est-à-dire un soudage des particules de titane entre elles par formation de ponts de diffusion. Ce corroyage est nécessaire à la bonne intégrité du composite après frittage car il permet une liaison

rigide des grains ou particules de titane entre elles, ce qui conduit à obtenir un matériau présentant une bonne résistance mécanique.

En conséquence, le composite présente une structure qui, en dépit d'une répartition régulière des particules de composé dispersoïde entre les particules de titane, pourrait être qualifiée d'hétérogène, dans la mesure où, à certains endroits, les particules métalliques de la matrice sont directement liées les unes aux autres. Les îlots de phase dispersée sont répartis dans les joints de polyèdres résultant de la déformation des particules métalliques sphériques.

EXEMPLE DE REALISATION

On a réalisé un matériau composite neutrophage constitué d'une matrice en alliage de titane et d'une dispersion de B₄C.

On a mélangé pendant dix à quinze minutes 1750 g de poudre d'alliage de titane ou de titane constituée de particules sphériques fondues ou frittées de diamètre compris entre 300 et 1000 microns, avec 750 g de poudre micronique de B₄C et quelques gouttes d'huile de vaseline. La concentration en liant, à savoir l'huile de vaseline, a été réalisée de telle façon que la poudre de B₄C adhère à la surface des particules de titane sans aggrégation de ces dernières.

Les poudres ainsi revêtues sont introduites dans une enveloppe 6 métallique ou en matériau céramique présentant une ou des cavités internes 10 reproduisant la ou les pièces à fritter et dont la paroi interne 11 est en verre.

Dans l'exemple réalisé, des sphères composites ont été moulées dans un moule en céramique formant un chapelet de sphères 10 de 14 mm de diamètre. Les moules 6 sont dégazés à une température comprise entre 100 et 300°C sous vide avant d'être scellés.

La compression isostatique à chaud est réalisée à 1000°C sous une pression de 1000 bars d'argon pendant trois heures.

Après compression, le moule 6 est éliminé. On obtient des sphères de matériau composite présentant une bonne résistance mécanique à l'écrasement. Le film de verre restant à la surface des sphères dudit matériau composite est une barrière efficace contre la corrosion ou contre une attaque chimique ultérieure (par exemple : acide nitrique brouillant).

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un matériau composite constitué d'un métal ou d'un alliage (2) de ce métal constituant une matrice et d'un élément dispersoïde (4) ou d'un composé dispersoïde combiné à ladite matrice par une dispersion de l'élément ou du composé à l'intérieur de la matrice, caractérisé en ce que :

- on conditionne le matériau de la matrice (2) sous forme de particules sphériques d'un diamètre supérieur à 300 microns ;

- on dépose les particules de l'élément ou du composé dispersoïde (4) sur les particules du matériau constituant la matrice, par voie humide en mélangeant la poudre de la matrice et la poudre de l'élément dispersoïde avec une quantité d'un liant organique,

- on introduit les particules de matériau constituant la matrice revêtues des particules du composé dispersoïde dans un moule (6) présentant une cavité (10) de forme intérieure correspondant à une forme de pièce à obtenir, la paroi interne (11) de cette cavité étant revêtue d'une couche de verre de faible épaisseur,

- on soumet les particules du matériau constituant la matrice enrobée à un frittage par compression isostatique à chaud.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit liant organique est de l'huile de vaseline.

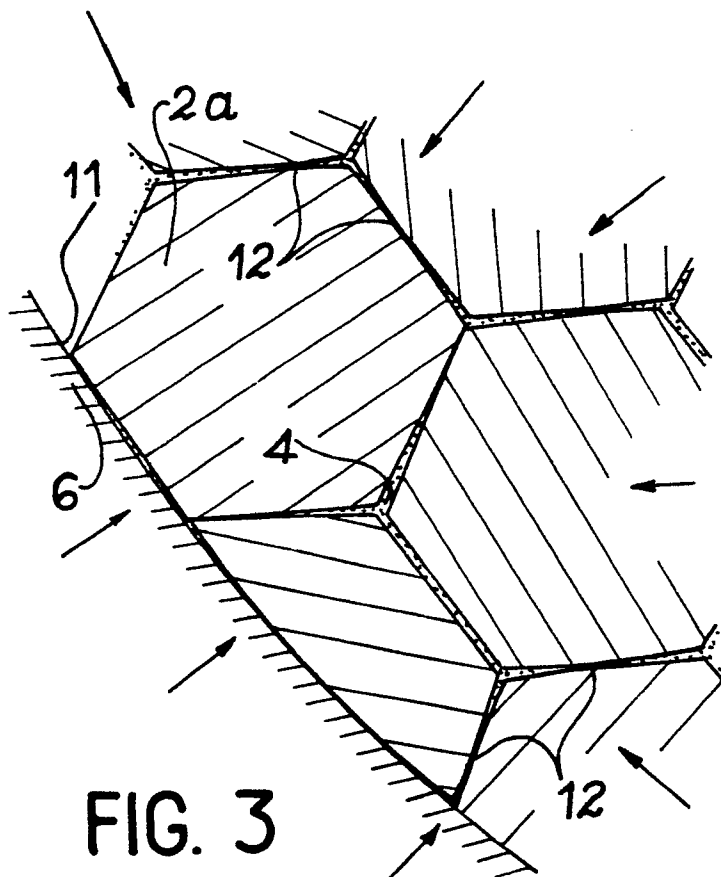
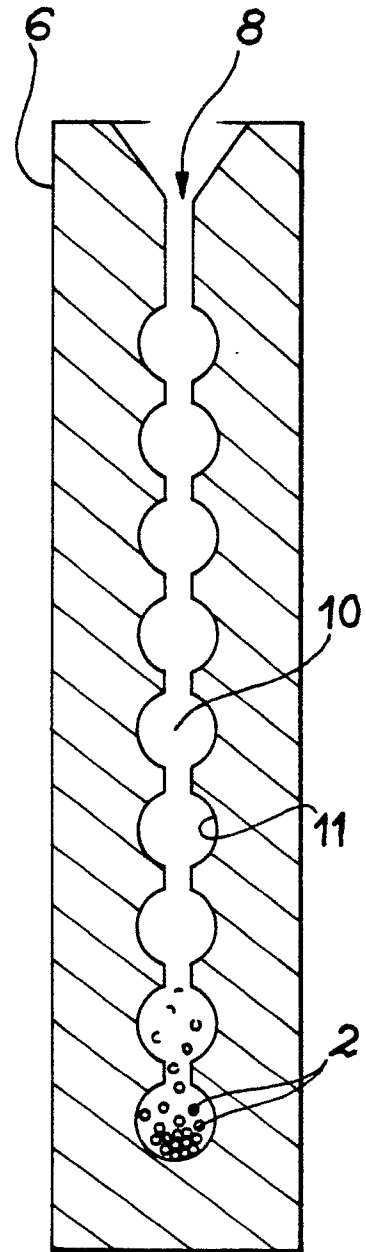
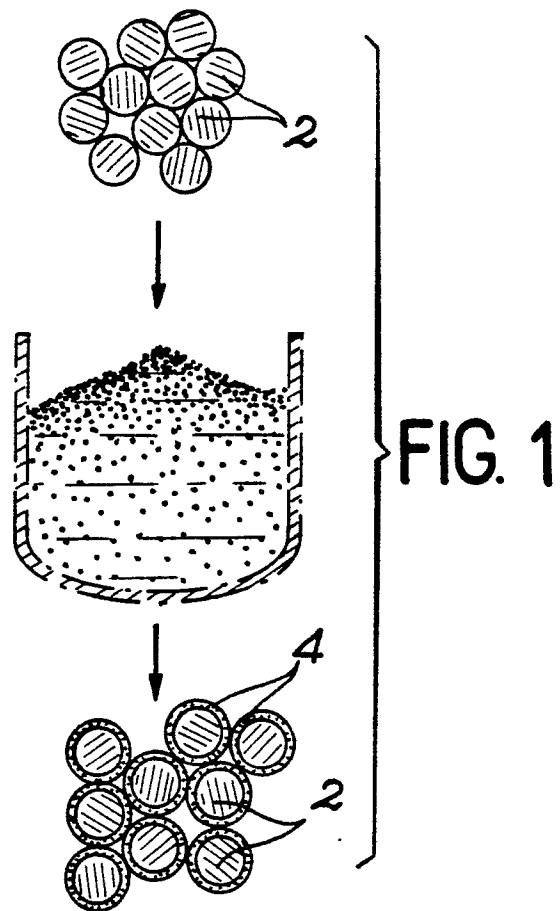
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la pression de frittage est de l'ordre de 1000 bars et qu'elle est maintenue pendant trente minutes.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'élément dispersoïde est constitué de particules de B₄C dont le diamètre est de l'ordre du micron.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le moule présentant une cavité (10) de forme intérieure correspondant à une forme de pièces à obtenir est réalisé en céramique ou en métal.

6. Matériau composite obtenu par le procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'un film de verre appliqué sur la surface extérieure dudit matériau constitue une barrière efficace contre la corrosion ou contre une attaque chimique.

7. Matériau composite selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il est constitué d'une matrice en alliage de titane et d'une dispersion de B₄C.





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.4)
Y	GB-A-2 081 733 (SUMITOMO CHEMICAL CO.) * Page 3, ligne 39 - page 4, ligne 8; page 4, ligne 31 - page 5, ligne 15 *	1	G 21 F 1/08 B 22 F 1/00 C 22 C 32/00
A	---	2,4,7	
Y	EP-A-0 050 875 (ELEKTROSCHMELZWERK KEMPTEN) * Page 5; page 10, alinéa 3; page 12, alinéas 1,3; revendication 6 *	1	
A	---	3,6,7	
Y	US-A-3 167 428 (A.R. GLOBUS) * Colonne 2, lignes 5-42; colonne 3, lignes 16-38 *	1	
A	---	4,7	
A	EP-A-0 016 252 (THE CARBORUNDUM CO.) * Page 1; page 5, alinéa 1; page 17, lignes 10-23 *	1,4,7	
A,D	FR-A-2 359 665 (C.E.A.) * Page 1, lignes 8-13; page 1, ligne 36 - page 2, ligne 23 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
A,D	METALLURGICAL TRANSACTIONS, vol. 5, août 1974, pages 1929-1934, The Metallurgical Society of A.I.M.E., New York, US; J.S. BENJAMIN et al.: "The mechanism of mechanical alloying"		G 21 F B 22 F G 22 C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15-03-1988	Examineur JANDL F.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 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			