

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

**0 298 151
A2**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21)

Numéro de dépôt: **87114249.3**

(51)

Int. Cl.4: **C22C 1/09**

(22)

Date de dépôt: **30.09.87**

(30)

Priorité: **08.07.87 CH 2599/87**

(43)

Date de publication de la demande:
11.01.89 Bulletin 89/02

(84)

Etats contractants désignés:
AT BE DE ES FR GB IT LU NL SE

(71)

Demandeur: **STELLRAM S.A.**
Case postale 266
CH-1260 Nyon(CH)

(72)

Inventeur: **Bonjour, Christian**
Chemin de Prélaz 17
CH-1260 Nyon(CH)
Inventeur: **Gonseth, Denis**
Chemin des Ranneaux
CH-1297 Founex(CH)

(74)

Mandataire: **Micheli & Cie**
118, rue du Rhône Case postale 47
CH-1211 Genève 6(CH)

(54)

Matériau composite à haute ténacité.

(57)

Le matériau composite comporte une phase liante, constituée par une matrice métallique ou céramo-métallique et une phase fibreuse de renforcement répartie uniformément dans cette matrice. La phase fibreuse est constituée par des fibres céramiques, séparées ou sous forme de nappe, et recouvertes d'un revêtement mince de protection en un matériau choisi parmi le groupe comprenant le carbone, le bore et les carbures, nitrures, borures, carbonitrures et oxydes des métaux de transition.

EP 0 298 151 A2

MATERIAU COMPOSITE A HAUTE TENACITE

La présente invention se rapporte à un matériau composite à haute tenacité comportant une matrice liante et une phase fibreuse de renforcement, ainsi qu'à un procédé pour la fabrication d'un tel matériau composite.

Les récents développements industriels impliquent l'utilisation de matériaux céramiques pour des applications hautes températures (turbines, outils de coupe, moteurs, etc). Pour ces matériaux, le facteur d'intensité de contrainte et la ténacité sont des critères primordiaux. Les matériaux céramiques traditionnels ont une ténacité relativement faible, à l'exception peut-être des alumine-zircone avec une zircone partiellement stabilisée. Les valeurs de K_{IC} sont de l'ordre de 3 à 5 MPa $m^{1/2}$ pour les céramiques monolithiques, telles que Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 , pour les composés $Al_2O_3 + TiC$ et les Sialons, alors que les valeurs de G_c sont comprises entre 200 et 700 MPa.

L'utilisation de céramiques massives dans la construction de composants pour l'utilisation à hautes températures est donc limitée par leur fragilité, et pour compenser celle-ci, on dépose des couches réfractaires (TiC - Al_2O_3 , etc) sur des matériaux non céramiques ayant une ténacité plus élevée; ces couches peuvent avoir jusqu'à 50 μ d'épaisseur.

Il est donc souhaitable de développer des matériaux ayant une ténacité plus élevée, mais ayant les caractéristiques de résistances aux hautes températures et de tenue à l'usure des céramiques : ce sont des matériaux céramiques renforcés par des fibres, par exemple des fibres de graphite, qui ont un facteur d'intensité de contrainte et une ténacité très importante à basses températures; par contre, à hautes températures, leurs performances sont faibles, car il se produit d'une part une oxydation des fibres de carbone et d'autre part une réaction entre le carbone des fibres et la matrice céramique. Un autre exemple de fibres de renforcement sont les fibres de matériaux inorganiques, tels que le carbure de silicium. Ces fibres ont une structure polycristalline qui recristallise à haute température et rend l'utilisation de tels matériaux délicats à ces températures, car ils se fragilisent par diminution des caractéristiques de renforcement des fibres. Ces matériaux sont donc mal adaptés à la mise en forme par pressage isostatique à chaud notamment.

D'autre part, on s'est heurté jusqu'à présent à la difficulté voire l'impossibilité de fabriquer des matériaux composites à liant métallique renforcé par des particules ou des fibres céramiques. On sait que la difficulté de fabriquer de tels matériaux était liée à la quasi impossibilité de lier les phases céramiques avec un liant métallique. La raison de cette mauvaise adhérence est à rechercher dans la grande stabilité chimique, la mauvaise mouillabilité et la non-miscibilité des phases céramiques dans les métaux ou alliages métalliques. Pour améliorer ces propriétés de mouillabilité, on a proposé d'ajouter un métal du groupe du platine à la phase liante.

La notion de matériaux composites associe implicitement l'idée du renforcement d'un matériau constituant la matrice de faible tenue mécanique par des fibres très résistantes et très rigides. Cet effet est d'autant plus important que le module d'Young des fibres est grand devant celui de la matrice et que la fraction volumique du renfort est élevée; mais à volume constant, l'effet de renforcement est plus important pour les fibres à très haut module élastique. La déformation à la rupture de la matrice doit être supérieure à celle de la fibre et l'adhésion fibre-matrice doit être bonne pour qu'il n'y ait pas diminution des propriétés mécaniques par défaut d'adhérence matrice-fibre. Plusieurs solutions ont été proposées, dont le pressage à chaud ou le repressage isostatique à chaud. Toutefois toutes ces solutions se révèlent insuffisantes dans certains cas notamment lorsque la résistance aux chocs doit être importante.

Le but de cette invention consiste donc à remédier aux inconvénients précités et à fournir un matériau composite qui, en plus d'une résistance aux hautes températures, présente une ténacité élevée et soit très stable chimiquement.

Le matériau composite, objet de l'invention et visant à atteindre le but précité, présente les caractéristiques définies dans la revendication 1.

Un autre objet de la présente invention consiste en un procédé pour la fabrication de ce matériau composite, qui est tel que défini dans la revendication 8.

Ainsi, le fait que les fibres céramiques de renforcement, noyées dans la matrice liante, soient préalablement "encapsulées" dans une gaine mince réfractaire, permet d'obtenir une excellente mouillabilité des fibres dans la matrice, sans destruction de la couche réfractaire durant le frittage. Le matériau composite ainsi obtenu présente donc une ténacité élevée, et est pratiquement exempt de fissures, la fibre elle-même contribuant à la résistance à la traction, alors que la gaine réfractaire et la phase liante conduisent à obtenir une bonne résistance en compression.

La matrice ou phase liante peut être constituée par un métal, tel que Fe, Ni ou Co, par un alliage de

ceux-ci ou un autre alliage métallique, éventuellement avec un carbure de métal de transition. De plus, cette phase liante peut contenir des éléments ou composés additionnels destinés à améliorer la mouillabilité de cette phase métallique liante. Ces éléments ou composés additionnels sont par exemple un métal du groupe du Pt, tel que Ru, Os, Ir, Rh, Pd et Pt, le Ru étant préféré, ou bien du Re, ou encore des carbures de métaux de transition tels que les carbures de Ti, W, V et Mo. Ces éléments ou composés additionnels ne doivent en principe pas être présents en une quantité supérieure à environ 20% poids de la phase liante; de préférence ils représentent de 5 à 20% de cette phase liante. Le choix de la phase liante doit être effectué en tenant compte du fait qu'elle doit mouiller le revêtement protecteur des fibres et ne pas dissoudre celui-ci.

La phase fibreuse représente en général de 5 à 40% volume du matériau composite, de préférence de 15 à 25% vol. Au-delà de 40%, il est difficile de supprimer toutes les porosités au frittage, même par pressage isostatique à chaud, alors qu'au-dessous de 5% l'effet de renforcement est trop faible. Les fibres céramiques la constituant ont un diamètre compris entre environ 0,5 à 5 microns. La longueur de ces fibres peut varier, de quelques microns pour les fibres courtes ou "whiskers" à quelques mm pour les fibres longues, plus particulièrement de 0,01 à 10 mm.

A titre d'exemple, on peut utiliser comme fibres dans la présente invention, celles constituées d'éléments simples tels que W, B et C, ou bien de carbures, nitrures, borures, carbonitrures, oxydes, etc. d'éléments de transition, tels que Al_2O_3 , SiO_2 , BeO , ZrO_2 , B_4C , SiC , WC , Si_3N_4 , BN , AlN , etc.

Comme mentionné précédemment, une des caractéristiques importante dans la présente invention consiste à rendre la matrice ou phase liante non réactive avec les fibres, en revêtant préalablement celles-ci d'un dépôt protecteur, dont l'épaisseur est généralement de l'ordre de 1/10 du diamètre des fibres enrobées par ledit dépôt. Ce dépôt a donc pour rôle de prévenir une réaction chimique à l'interface entre la matrice et les fibres durant le frittage en phase liquide ou une utilisation à haute température.

Le revêtement protecteur mince est constitué par exemple de C, de B, d'un carbure, nitrure, borure, carbonitrure et oxyde de métaux de transition, tels que B_4C , TiC , SiC , W_2C , WC , HfC , BN , TiN , Si_3N_4 , HfN , TiB_2 , Al_2O_3 et $TiAlON$.

Le revêtement des fibres peut être effectué en utilisant n'importe quelle technique connue en phase gazeuse, liquide ou solide. De préférence, on utilise dans la présente invention le dépôt par voie gazeuse (chimique ou physique). A titre d'exemple, les couches suivantes peuvent être obtenues par CVD, en utilisant comme réactif gazeux celui indiqué entre parenthèses:

$C(CH_4-C_3H_8)$; $B(BCl_3-H_2)$; $B_4C(BCl_3-CH_4-H_2)$; $BN(BF_3-NH_3/BCl_3-NH_3)$; $TiC(TiCl_4-CH_4-H_2)$; $TiN(TiCl_4-N_2-H_2)$; $Si_3N_4(SiCl_4-NH_3)$; $Al_2O_3(AlCl_3-CO_2-H_2)$; $SiC(CH_3SiCl_3-N_2)$ et $TiB_2(TiCl_4-BCl_4-H_2)$

De même, les couches suivantes peuvent être obtenues par PVD, en utilisant comme cathode les combinaisons indiquées entre parenthèses :

$TiC(TiC-Ni)$; $TiN(TiC-Ti-N_2)$; $W_2C(W_2C-W)$; $WC(WC-W)$; $HfN(HfN-Hf-N_2)$, $HfC(HfC-Hf)$ et $TiAlON(Al_2O_3-TiN)$.

Le choix du matériau de revêtement dépend bien entendu des deux phases respectivement liante et fibreuse en présence, avec comme but la protection des fibres en empêchant la réaction de celles-ci avec la phase liante lors du frittage ou de l'utilisation à haute température. Pour cela, le revêtement à l'interface des deux phases doit être mis en compression, c'est-à-dire que le coefficient de dilatation du revêtement protecteur doit être plus petit ou égal à celui de la matrice et des fibres, à température ambiante. De plus, la phase liante peut être prévue de telle sorte qu'elle réagisse avec le revêtement protecteur, toutefois sans dissoudre celui-ci, par exemple par réaction dissolution-précipitation; dans ce cas, la phase liante doit être par exemple saturée par l'élément ou le composé constituant le revêtement protecteur.

A titre d'exemple, on peut mentionner les matériaux composites suivants:

- a) phase liante : Ni et/ou Mo
- phase fibreuse : fibres de Al_2O_3 recouvertes de TiC
- b) phase liante : Ni + TiC
- phase fibreuse : fibres de Al_2O_3 recouvertes de Cr

La fabrication du matériau composite selon l'invention comprend tout d'abord le mélange de la phase liante métallique, sous forme de poudre, avec la phase fibreuse formée des fibres préalablement recouvertes de la couche de protection, ce mélange étant généralement effectué en milieu liquide. Puis, la mise en forme du matériau obtenu est effectuée par n'importe quelle technique de la métallurgie des poudres, par exemple par pressage, par extrusion, par injection, par coulage, etc. Il peut être important, lors de l'étape de mise en forme, de procéder à une orientation des fibres, notamment pour obtenir des articles destinés à subir des contraintes particulièrement importantes à haute température. Dans ce cas, les techniques de mises en forme à utiliser sont celles par injection, par extrusion ou par formation de film souple. Puis on effectue un frittage, par traitement conventionnel (pré-frittage-frittage) suivi ou non d'un repressement à chaud, ou bien directement par pressage isostatique à chaud.

Plus particulièrement, on prépare d'abord une barbotine en mélangeant la phase liante métallique, en poudre, avec un produit organique à l'état liquide, par exemple de la paraffine ou un mélange de paraffines, du polyéthylène-glycol, de l'huile de ricin, etc, ou un mélange de ceux-ci, par exemple paraffine et polyéthylène-glycol. Cette barbotine est broyée pendant 48 heures dans un moulin à billes, puis dégazée
 5 pour éliminer les bulles de gaz et régler sa viscosité.

L'adjonction des fibres peut se faire à deux stades: s'il s'agit de fibres courtes, elles peuvent être mélangées lors du broyage de la barbotine, afin d'obtenir une répartition homogène et supprimer le risque d'agglomération desdites fibres; s'il s'agit de fibres longues, elles peuvent être incorporées après dégazage de la barbotine, ou encore, dans le cas d'une nappe de fibres, être imprégnées avec la barbotine pour en
 10 faire des articles de forme.

Une fois le matériau composite mis en forme comme mentionné précédemment, éventuellement avec une orientation particulière des fibres, il est soumis à un frittage, à une température comprise entre 300 et 700 °C, ce qui conduit notamment à la décomposition et la volatilisation du support organique liquide utilisé pour préparer la barbotine. Le frittage est effectué sous vide ou en présence d'un gaz inerte, le type de gaz
 15 dépendant notamment de la nature des fibres et de la matrice.

Le matériau composite selon l'invention présente des caractéristiques intéressantes de par la combinaison du module élastique élevé, de la dureté élevée et de la grande stabilité chimiques des fibres utilisées, et par la haute limite élastique et la ductilité de la phase liante. Ses remarquables propriétés mécaniques, notamment sa ténacité, sa résistance à l'usure, au fluage, à la rupture, au choc, à l'oxydation
 20 à haute température, etc, en font un matériau nouveau adapté à un grand nombre d'applications, telles qu'outils de coupe, pièces d'usure, éléments de structure comme moteur, turbine, etc. Pour la réalisation de pièces complexes, telles que les pales de turbines et les plaquettes de coupe, qui sont exposées en utilisation à de fortes contraintes à hautes températures, il est préférable que les whiskers soient orientés dans la matrice. D'une manière générale, on constate que les matériaux composites selon l'invention
 25 présentent une augmentation du facteur d'intensité de contraintes pouvant aller jusqu'à 2,5, et pour la résistance à la rupture une augmentation d'un facteur 10.

Le matériau composite selon l'invention et la fabrication de celui-ci sont maintenant illustrée plus en détails en référence aux exemples suivants:

30

Exemple 1

Des fibres d'alumine de 1μ de diamètre et 5 mm de long, recouvertes ou non par dépôt chimique en phase vapeur d'une couche de carbure de titane de 0,1μ mélangés avec du carbure de titane, du nickel et
 35 d'autres éléments :

échantillon 1 20 % Al₂O₃ * + 80 % (40 % TiC + 40 % Ni + 10 % Mo₂C + 8 % Co + 2 % Ru)

échantillon 2 20 % Al₂O₃ ** + 80 % (40 % TiC + 40 % Ni + 10 % Mo₂C + 8 % Co + 2 % Ru)

Ces échantillons sont broyés pendant 24 heures dans des moulins en Inconel avec des billes en alumine dans l'éther de pétrole en présence de 2 % de paraffine. Après distillation, le mélange est pressé
 40 en barres 150 x 40 mm dans lesquelles sont découpées des éprouvettes (dimensions après frittage et rectification 35 x 7 x 3,5 mm.). Ces éprouvettes sont ensuite frittées dans un four type "SINTER HIP", où l'on applique, après frittage, une pression de 50 bars. Les mesures comparées de K_{IC} sur les deux types d'échantillons donnent les résultats suivants (tenacité selon normes ASTM E813-81)

45 échantillon 1 K_{IC} = 7,5 MN/m MPa√m)

échantillon 2 K_{IC} = 12,5 MN/m (MPa√m)

50

* fibres non recouvertes

55

** fibres recouvertes

Exemple 2

Des fibres de WC de 0,8 μ de diamètre et 8 mm de long recouvertes ou non d'un dépôt chimique en phase vapeur d'une couche de 0,08 μ d'épaisseur de carbure de titane sont mélangées avec du WC, du TiC, du Ni et du Mo₂C :

échantillon 1 20 % WC * + 80 % (42,5 % WC + 42,5 % TiC + 5 % Mo₂C + 12 % Ni)

échantillon 2 20 % WC ** + 80 % (42,5 % WC + 42,5 % TiC + 5 % Mo₂C + 12 % Ni)

Les mélanges subissent le même traitement que dans l'exemple 1 et l'on usine des barres identiques. La mesure de la résistance à la rupture en 3 points sur ces échantillons donnent les résultats suivants :

(rupture transverse selon normes ASTM B406-76)

échantillon 1 σ_R = 1700 N/mm² (MPa)

échantillon 2 σ_R = 2400 N/mm² (MPa)

15 Exemple 3

Un tissu de fibres de 2 μ de diamètre de carbone de haut module recouvertes ou non d'une couche de carbure de tungstène de 0,2 μ est imprégné d'une barbotine composée d'un milieu organique et d'une suspension de poudre prébroyée pendant 48 h. :

échantillon 1 89 % WC + 11 % (30 % Co + 30 % Ni + 20 % CV + 10 % Mo + 6 % WC + 4 % Ru) + tissu de fibres non recouvertes

échantillon 2 idem échantillon 1, mais avec un tissu de fibres recouvertes de carbure de tungstène.

Après évaporation des produits organiques, frittage et usinage des éprouvettes, comme pour l'échantillon 1, on en mesure le facteur K_{IC} et la résistance à la rupture σ_R , qui donnent les résultats suivants :

échantillon 1 K_{IC} = 8,7 MN/m (MPa $\sqrt{m}$)

σ_R = 2500 N/mm (MPa)

échantillon 2 K_{IC} = 17,9 MN/m (MPa $\sqrt{m}$)

σ_R = 3500 N/mm (MPa)

Il ressort clairement des exemples ci-dessus que les caractéristiques mécaniques sont nettement améliorées lorsque les fibres sont protégées par un revêtement approprié avant leur incorporation dans la matrice, ici d'un facteur d'environ 1,4 à 1,7.

A titre d'exemples complémentaires, il convient encore de citer (a) des combinaisons possibles de fibres et de revêtements de protection, et (b) des combinaisons possibles de fibres et de matrice ou liant.

(a) fibres : W, WC, Si₃N₄, Al₂O₃, BeO₂, ZrO₂, B₄C, SiC, BN, B et C.

avec un revêtement en : TiC, TiN, WC, HfN et HfC

(b)

matrice	fibre (revêtement)
Co	WC(TiC), C(WC), B(WC)
Co-Ni-Fe	WC(TiC), Al ₂ O ₃ (TiC), SiC(TiC), BN(TiC), WC(TiN), Al ₂ O ₃ (TiN), BN(TiN), SiC(TiN), C(TiN), C(WC), B(WC), B(TiN)
Ni-TiC	WC(TiC), Al ₂ O ₃ (TiC), SiC(TiC), BN(TiC), WC(TiN), Al ₂ O ₃ (TiN), BN(TiN), SiC(TiN), C(TiAlON), C(TiN), C(WC), B(WC), B(TiN)
"Super-alliage"	WC(TiC), Al ₂ O ₃ (TiC), SiC(TiC), BN(TiC), WC(TiN), Al ₂ O ₃ (TiN), BN(TiN),
(*)	SiC(TiN), Al ₂ O ₃ (Y ₂ O ₃), ZrO ₂ (Y ₂ O ₃), SiC(Y ₂ O ₃), C(TiN), C(WC), B(WC), B(TiN)

(*) Co (35%), Ni (35), Cr(15), Mo (5), W (6), Ru (4)

55

* fibres non recouvertes

** fibres recouvertes

Revendications

1. Matériau composite comportant une phase liante, constituée par une matrice métallique ou céramo-métallique, et une phase fibreuse de renforcement répartie uniformément dans la matrice, caractérisé par le fait que cette phase fibreuse est constituée par des fibres céramiques, séparées ou sous forme de nappe, et recouvertes d'un revêtement mince de protection en un matériau choisi parmi le groupe comprenant le carbone, le bore et les carbures, nitrures, borures, carbonitrures et oxydes des métaux de transition.
2. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les fibres céramiques ont un diamètre de 0,5 à 5 microns et une longueur de 0,01 à 10 mm.
3. Matériau composite selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé par le fait que la phase fibreuse représente de 5 à 40 % vol. du matériau composite, de préférence de 15 à 25 % vol.
4. Matériau composite selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que les fibres céramiques sont choisies parmi le groupe comprenant le carbone, le bore, le tungstène, les carbures, nitrures, borures, carbonitrures et oxydes des métaux de transition.
5. Matériau composite selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'épaisseur du revêtement protecteur correspond environ à 1/10 du diamètre des fibres enrobées.
6. Matériau composite selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la matrice est constituée par le fer, le nickel, le cobalt, un alliage de ceux-ci, éventuellement avec un carbure de métal de transition.
7. Matériau composite selon la revendication 1 ou la revendication 6, caractérisé par le fait que la phase liante contient de 5 à 20 % en poids d'éléments additionnels, par exemple choisis parmi les métaux du groupe du platine, le rhénium et les carbures de métaux de transition.
8. Procédé pour la fabrication d'un matériau composite selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'on enrobe les fibres de la phase fibreuse avec un revêtement protecteur, qu'on mélange la phase liante sous forme de poudre et la phase fibreuse, qu'on homogénéise le mélange en milieu liquide, qu'on met en forme le matériau et qu'on procède au frittage de celui-ci.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le matériau est pressé isostatiquement lors du frittage.
10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait qu'on procède à un repassage à chaud après le frittage.
11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé par le fait que la mise en forme est effectuée dans des conditions telles que les fibres soient orientées uniaxialement dans la matrice.
12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé par le fait que les fibres sous forme de nappe, préalablement enrobées du revêtement protecteur, sont imprégnées avec une barbotine contenant les autres constituants du matériau composite, puis le matériau est mis en forme et fritté, le cas échéant repassé.

40

45

50

55