

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **88420358.9**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 22 C 27/04**
C 22 F 1/18, C 22 C 1/04

㉔ Date de dépôt: **20.10.88**

③① Priorité: **23.10.87 FR 8715315**

④③ Date de publication de la demande:
26.04.89 Bulletin 89/17

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

⑦① Demandeur: **CIME BOCUZE**
Tour Manhattan - La Défense 6 Place de l'Iris
F-92400 Courbevoie (FR)

⑦② Inventeur: **Nicolas, Guy**
321, boulevard des Allobroges
F-74130 Bonneville (FR)

⑦④ Mandataire: **Vanlaer, Marcel et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 3 (FR)

⑤④ **Alliages lourds de tungstène-nickel-fer à très hautes caractéristiques mécaniques et procédé de fabrication desdits alliages.**

⑤⑦ L'invention est relative à des alliages lourds tungstène-nickel-fer à très hautes caractéristiques mécaniques ainsi qu'à un procédé de fabrication desdits alliages.

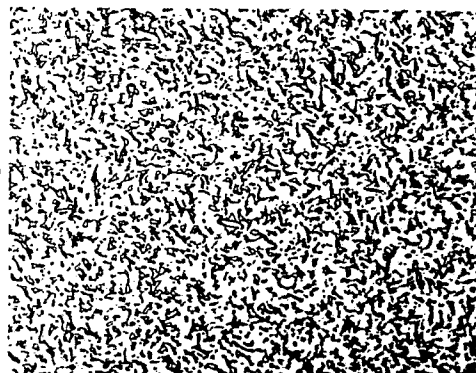
Ces alliages sont caractérisés en ce que la phase α de tungstène a la forme d'ailes de papillon avec des cellules de dislocation de dimensions comprises entre 0,01 et 1 μm et la phase γ du liant a un libre parcours moyen inférieur à 15 μm .

Le procédé consiste à faire subir au produit fritté et recuit au moins trois cycles d'opérations consistant pour chacun d'eux à faire suivre le corroyage d'un traitement thermique.

L'invention trouve son application dans l'obtention d'alliages ayant une résistance à la rupture comprise entre 1300 et 2000 MPa et destinés notamment à des emplois de très hautes sollicitations.

FIG.3

G=200



Description

ALLIAGES LOURDS DE TUNGSTENE-NICKEL-FER A TRES HAUTES CARACTERISTIQUES MECANQUES ET PROCEDE DE FABRICATION DESDITS ALLIAGES

L'invention est relative à des alliages lourds de tungstène-nickel-fer à très hautes caractéristiques mécaniques et à un procédé de fabrication desdits alliages.

L'homme de l'art sait que les matériaux destinés à la confection de masses d'équilibrage, d'écrans d'absorption de vibrations et de rayonnements de projectiles ayant une grande capacité de perforation X, α , β , γ , de projectiles ayant une grande capacité de perforation doivent avoir une masse spécifique relativement importante.

C'est pourquoi on recourt pour leur fabrication à des alliages dits "lourds" contenant principalement du tungstène réparti de façon homogène dans une matrice métallique formée généralement par des éléments de liaison tels que le nickel et le fer. Ces alliages ont le plus souvent une teneur en tungstène en poids comprise entre 90 et 98 % et une densité de 15,6 à 18. Ils sont obtenus essentiellement par la métallurgie des poudres, c'est-à-dire que leurs composants sont mis en oeuvre à l'état pulvérulent, comprimés pour leur conférer la forme appropriée, frittés et stabilisés pour leur donner une tenue mécanique et éventuellement soumis à une opération de corroyage et de traitement thermique pour qu'ils acquièrent des caractéristiques mécaniques : résistance, allongement et dureté qui conviennent à l'usage qui en sera fait.

L'enseignement de tels alliages est donné par exemple par l'USP 3 979 234 qui décrit un procédé de fabrication d'alliage de W-Ni-Fe dans lequel :

- on prépare un mélange homogène de poudres contenant en poids 85-96 % W, le reste étant du nickel et du fer dans un rapport pondéral Ni/Fe de 5,5 à 8,2

- on comprime le mélange sous forme de compactés

- on fritte les compactés dans une atmosphère réductrice à une température d'au moins 1200°C et au-dessous de la température d'apparition d'une phase liquide pendant une durée suffisante pour obtenir un produit ayant une densité d'au moins 95 % de la densité théorique

- on chauffe le produit à une température comprise entre 0,1 et 20°C au-dessus de la température d'apparition d'une phase liquide pendant le temps suffisant pour faire apparaître une phase liquide mais insuffisante pour obtenir la déformation du produit

- on recuit sous vide le produit entre 700 et 1420°C pendant un temps suffisant pour le dégazer

on l'usine aux dimensions souhaitées, opération qui peut être précédée par au moins une passe de corroyage pour en augmenter la résistance.

Dans ces conditions, on obtient, par exemple, un produit présentant, après un corroyage conduisant à une réduction de surface de 31 %, une résistance à la rupture RM de 1220 MPa, une limite élastique R_{0,2} de 1180 MPa, un allongement A de 7,8 % et une dureté Rockwell C : HRc de 41.

Ces caractéristiques sont suffisantes pour certains usages mais, pour des applications de plus haute sollicitation, elles s'avèrent très nettement insuffisantes car des niveaux de résistance à la rupture supérieures à 1600 MPa et pouvant aller jusqu'à 2000 MPa sont maintenant recherchés.

La présente invention a pour objet des alliages lourds de densité comprise entre 15,6 et 18 contenant en poids entre 80 et 99 % de tungstène, ainsi que du nickel et du fer dans un rapport pondéral Ni/Fe supérieur ou égal à 1,5 et éventuellement d'autres éléments tels que le molybdène, le titane, l'aluminium, le manganèse, le cobalt, le rhénium, qui présentent de très hautes caractéristiques mécaniques et notamment une résistance à la rupture pouvant aller jusqu'à 2000 MPa pour un allongement d'au moins 1 %.

Selon l'invention, ces alliages lourds sont caractérisés en ce qu'ils présentent une structure où la phase α de tungstène a la forme d'ailes de papillon avec des cellules de dislocation de dimensions comprises entre 0,01 et 1 μ m et la phase γ du liant a un libre parcours moyen inférieur à 15 μ m.

Il est connu de l'homme de l'art que les alliages tungstène nickel-fer ont une structure formée de nodules de tungstène pur plus ou moins sphérodisés au frittage constituant la phase α , ces nodules étant entourés par une phase γ composée des trois éléments de l'alliage qui joue le rôle de liant entre lesdits nodules.

La demanderesse a trouvé que pour développer de très hautes caractéristiques mécaniques, les alliages de tungstène devaient présenter une structure particulière.

Ainsi, du point de vue morphologique, si on examine sur une éprouvette obtenue à partir de ces alliages une surface transversale à la direction de corroyage, on constate que :

- la phase α n'a plus une forme sphérodisée mais plutôt celle d'ellipsoïdes accolés deux à deux au voisinage de l'une des extrémités de leur grand axe de manière à former entre lesdits axes un angle aigu, disposition plus communément appelée "ailes de papillon"

- la phase γ de liant a un libre parcours moyen qui décroît au fur et à mesure que la résistance à la rupture, notamment, augmente. Ainsi, en-dessous de 15 μ m on atteint des valeurs supérieures à 1600 MPa.

On entend ici par libre parcours moyen, la moyenne des distances qui dans une direction donnée sépare deux zones successives de phase γ .

Du point de vue microstructure, par prélèvement de lames minces, on constate la présence dans la phase α de cellules de dislocation de dimensions comprises entre 0,01 et 1 μ m qui vont décroissant à mesure que les caractéristiques mécaniques augmentent. Suivant cette augmentation, on observe également une désorientation de ces cellules les unes par rapport aux autres. On pense que ce sont ces cellules qui

confèrent à ces alliages la plasticité nécessaire à leur déformation. De plus, l'examen sur une éprouvette de la surface parallèle à la direction de corroyage fait apparaître une texture fibreuse d'autant plus prononcée que les caractéristiques mécaniques sont élevées. Ces fibres sont caractérisées par une orientation particulière répondant, suivant les indices de Miller, à la direction $\langle 110 \rangle$ pour les pôles $\langle 110 \rangle$ dans la partie centrale de l'éprouvette.

5

Par ailleurs, l'accroissement des caractéristiques mécaniques au-delà de 1500 MPa passe par une polygonisation de la phase α . Complémentairement, se développe un réseau de précipitation de la phase γ dans le domaine de contiguité des nodules de la phase α .

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'alliages ayant une telle structure et dans lequel on peut régler à volonté la valeur des caractéristiques mécaniques souhaitées et notamment atteindre une résistance à la rupture voisine de 2000 MPa.

10

Pour y parvenir, elle a mis au point un traitement des alliages permettant de favoriser la déformation plastique de la phase α sachant que celle-ci est normalement fragile mais qu'elle a une haute limite élastique.

Ce procédé comporte les étapes déjà connues et consistant à :

- mettre en oeuvre des poudres de chaque élément de l'alliage, chacune d'elles ayant un diamètre FISHER compris entre 1 et 15 μm

15

- mélanger lesdites poudres dans des proportions correspondant à la composition de l'alliage souhaité

- comprimer lesdites poudres sous forme de compactés

- fritter les compactés entre 1490 et 1650°C pendant 2 à 5 heures

- traiter les compactés frittés sous vide entre 1000 et 1300°C

20

- soumettre les compactés ainsi obtenus à au moins une passe de corroyage.

Mais ce qui le caractérise, c'est que l'on fait subir aux compactés après traitement sous vide au moins trois cycles d'opérations comprenant chacun un corroyage suivi d'un traitement thermique.

Ainsi, l'invention consiste en une succession de cycles qui sont d'autant plus nombreux que l'on veut atteindre des structures correspondant aux plus hautes valeurs des caractéristiques mécaniques.

25

Ainsi trois cycles permettent d'atteindre une résistance à la rupture comprise entre 1400 et 1450 MPa, tandis qu'au bout de quatre cycles on avoisine des valeurs de 1850 MPa.

Chacun de ces cycles comporte dans l'ordre une étape de corroyage réalisée par martelage, par exemple, de manière à développer un certain taux de réduction de surface du compacté fritté compris entre 10 et 50 % suivie d'un traitement de recuit par passage dans un four chauffé à une température inférieure à 1300°C sous une atmosphère inerte pendant 4 à 20 heures.

30

De préférence, au cours des deux premiers cycles, les taux de corroyage sont plus faibles et les températures plus élevées qu'au cours des cycles ultérieurs.

Lors du quatrième cycle, le taux de corroyage convenable est atteint en pratiquant au moins deux passes successives dans la marteleuse, par exemple, avant d'effectuer le traitement thermique.

35

L'invention peut être illustrée à l'aide des planches de dessins ci-jointes et qui représentent pour un alliage contenant en poids 93 % de tungstène, 5 % de nickel et 2 % de fer :

- fig. 1,2,3, les structures sous un grossissement de 200 de coupes transversales d'éprouvettes ayant respectivement une résistance à la rupture de 1100, 1540 et 1850 MPa

- fig. 4,5,6, des microstructures de faciès de rupture en traction obtenues à partir des mêmes éprouvettes sous des grossissements respectifs de 1000-1000-2600.

40

- fig. 7,8,9, des microstructures obtenues par observation au microscope électronique de lames minces sous des grossissements respectifs de 35.000, 30.000 et 60.000, mettant en évidence l'état spécifique de la phase α permettant d'atteindre les caractéristiques souhaitées.

Sur la figure 1, on observe en blanc la structure nodulaire de la phase α de tungstène et la phase γ de liant dont le libre parcours moyen est voisin de 20 μm .

45

Sur la figure 2, on constate la formation d'ailerons de papillon tandis que le libre parcours moyen s'abaisse aux environs de 10 à 14 μm .

Sur la figure 3, la tendance constatée sur la figure 2 s'accroît et le libre parcours moyen se situe dans la fourchette 3 à 7 μm .

50

Sur la figure 4, la rupture de l'alliage est essentiellement internodulaire et cupulaire au niveau de la phase γ .

Sur les figures 5 et 6 correspondant à des éprouvettes de caractéristiques supérieures à celles de la figure 4, on constate que le mode de rupture global devient transnodulaire avec de rares initiations de rupture internodulaires. Au niveau de la microstructure de la phase α des états de sous structures sont développés.

Sur la figure 7, on remarque une structure de restauration avec des cellules réarrangées de taille 0,4 à 0,8 μm .

55

Sur la figure 8, on observe l'étape polygonisée, étape nécessaire au passage aux plus hautes caractéristiques.

Sur la figure 9, on voit une structure typique des plus hautes caractéristiques avec développement de microcellules de dislocation de 0,05 à 0,01 μm .

L'invention peut être illustrée à l'aide de l'exemple d'application suivant

On a mélangé des poudres élémentaires de diamètre FISHER comprises entre 1,4 et 10 μm de manière à obtenir un produit ayant la composition en poids suivante : W 93 % - Ni 5 % - Fe 2 %.

60

Après compression isostatique sous une pression de 230 MPa, les compactés de diamètre 90 mm et de longueur 500 mm ont été frittés dans un four à passage à une température de 1490°C pendant 5 heures puis maintenus sous vide partiel pendant 25 heures dans un four chauffé entre 900 et 1300°C.

Les produits ainsi obtenus ont alors été traités suivant l'invention.

65

EP 0 313 484 A1

Les conditions particulières dans lesquelles ont été effectués les cycles ainsi que les caractéristiques mécaniques R_m (résistance à la rupture), $R_{p0,2}$ (résistance à 0,2 % d'allongement), A (allongement) HV30 (dureté Vickers) et HRC (dureté Rockwell) obtenues aux différents cycles de traitement ont été rassemblés dans le tableau suivant:

N° cycle	Taux de corroyage %	Traitement Thermique		R_m en MPa	$R_{p0,2}$ MPa	$A\%$	Dureté HV30	Dureté HRC
		Temp. en °C	Durée en h.					
1	10-20			1050	1010	8	400	30
		700/1200	4-8	1100	1050	8	420	38
2	10-15			1330	1310	5	470	45
		500/1100	4-8	1150	1000	20	380	38
3	20-50			1400	1320	9	470	40
		500/1000	4-8	1450	1400	8	500	44
4	40-60			1820	1800	5	530	48
	30-50			1840	1830	4	540	49
		500/900	6-20	1850	1810	5	530	48

On constate donc que la résistance à la rupture augmente fortement quand on augmente le nombre de cycles et que l'allongement demeure suffisant pour permettre la transformation de l'alliage.

Revendications

1. Alliages lourds à très hautes caractéristiques mécaniques, de densité comprise entre 15,6 et 18, contenant entre 80 et 99 % en poids de tungstène sous forme de nodules constituant la phase α ainsi que du nickel et du fer dans un rapport pondéral Ni/Fe supérieur ou égal à 2 jouant le rôle de liant et constituant la phase γ et éventuellement des éléments tels que le molybdène, le titane, l'aluminium, le manganèse, le cobalt, le rhénium, caractérisés en ce que la phase α de tungstène a la forme d'ailes de papillon avec des cellules de dislocation de dimensions comprises entre 0,01 et 1 μm et la phase γ de liant a un libre parcours moyen inférieur à 15 μm .

2. Alliages selon la revendication 1 caractérisés en ce que la phase α présente une texture fibreuse de direction $< 110 >$.

3. Alliages selon la revendication 1 caractérisés en ce que pour des résistances à la rupture supérieures à 1500 MPa, la phase α est polygonisée.

4. Alliages selon la revendication 1 caractérisés en ce que la phase γ forme un réseau de précipitation dans le domaine de contiguité des nodules de la phase α .

5. Procédé de fabrication d'alliages selon la revendication 1 dans lequel :

- on met en oeuvre des poudres de chaque élément ayant un diamètre FISHER compris entre 1 et 15 μm
- on mélange lesdites poudres dans des proportions correspondant à la composition de l'alliage souhaité
- on comprime lesdites poudres sous forme de compactés
- on fritte les compactés à une température comprise entre 1490 et 1650° C pendant 2 à 5 heures
- on traite les compactés frittés sous vide entre 1000 et 1300° C
- on les soumet à au moins une passe de corroyage

caractérisé en ce que l'on fait subir au compactés après traitement sous vide au moins trois cycles d'opérations comprenant chacun un corroyage suivi d'un traitement thermique.

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que au cours des deux premiers cycles, les taux de corroyage sont plus faibles et les températures de traitement thermique plus élevées qu'au cours des cycles ultérieurs.

7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que au cours du quatrième cycle, le corroyage se fait en au moins deux passes.

G = 200

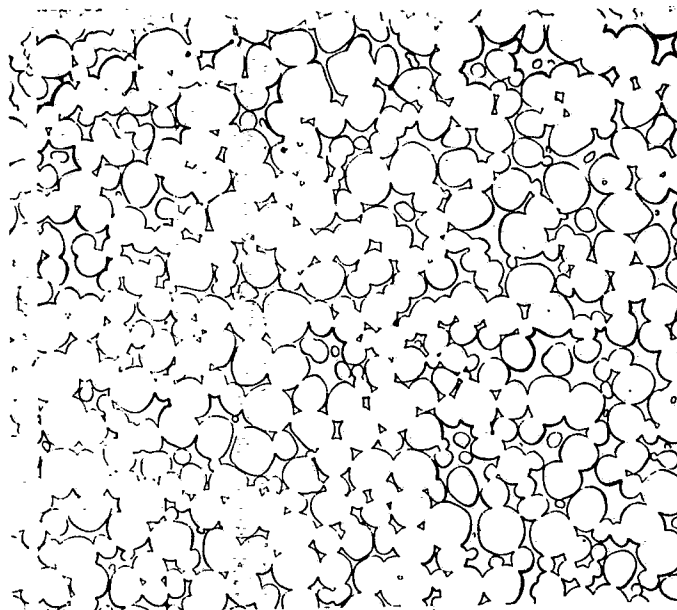


FIG.1

G = 200

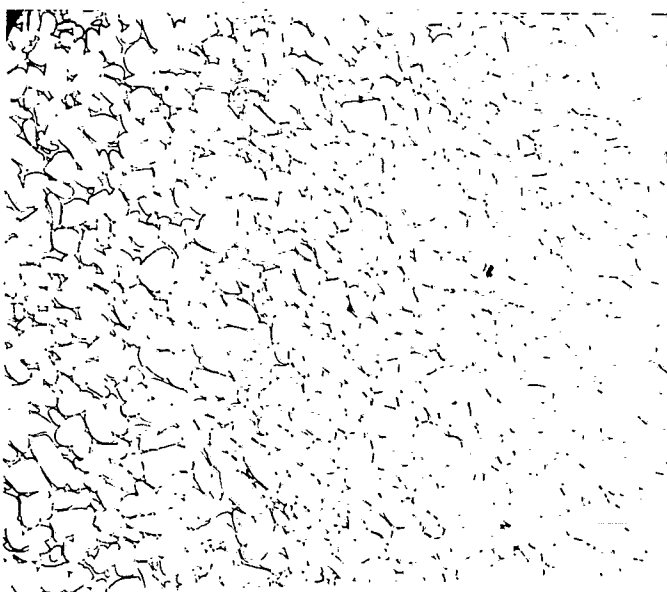


FIG.2

G = 200

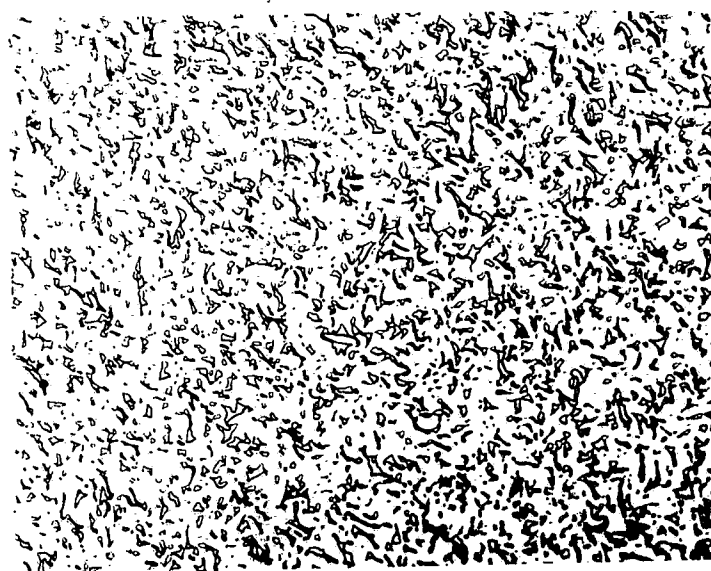


FIG.3

$G \approx 1000$

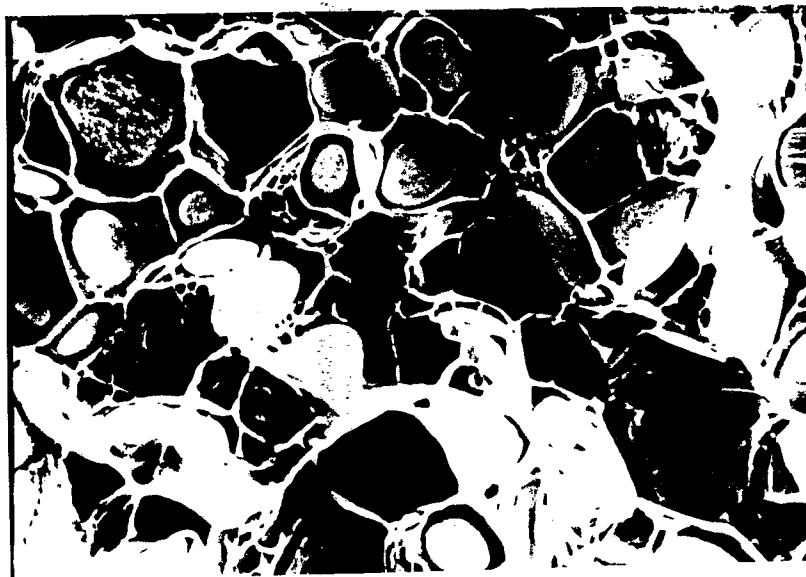


FIG.4

$G \approx 1000$

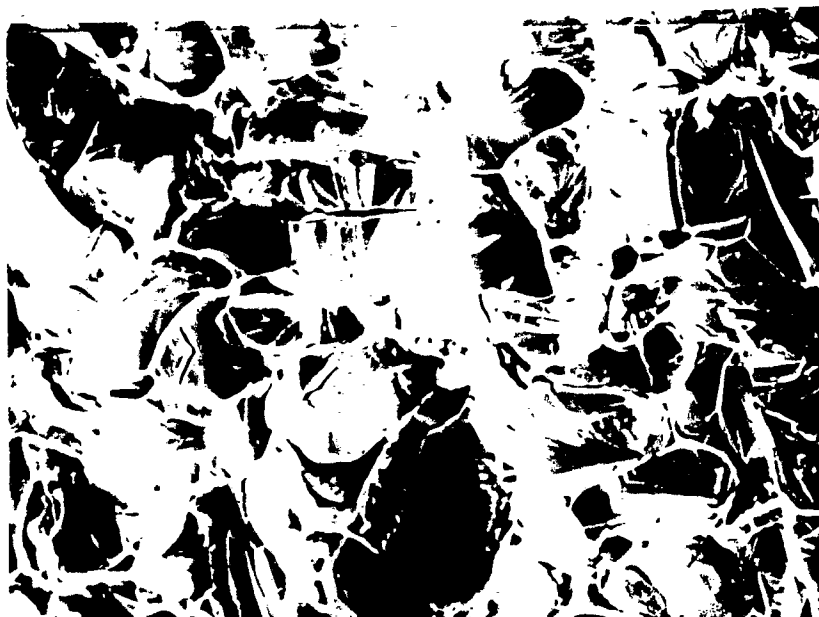


FIG.5

$G \approx 2600$

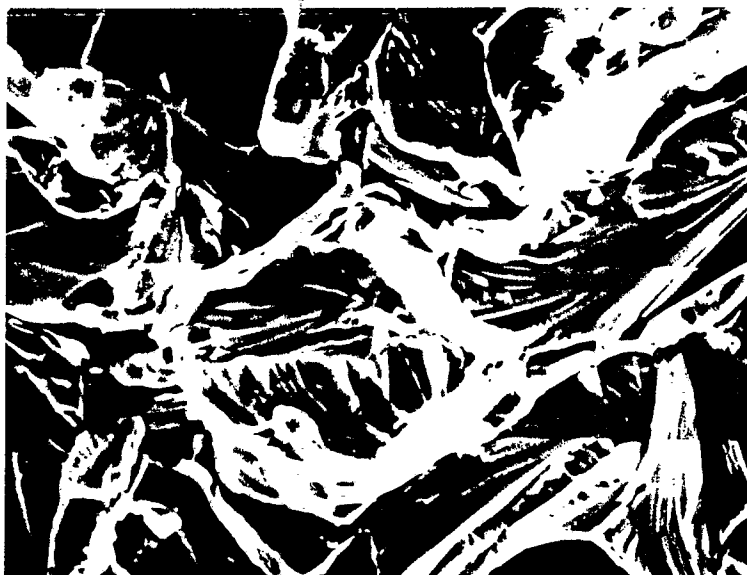


FIG.6

G = 35000

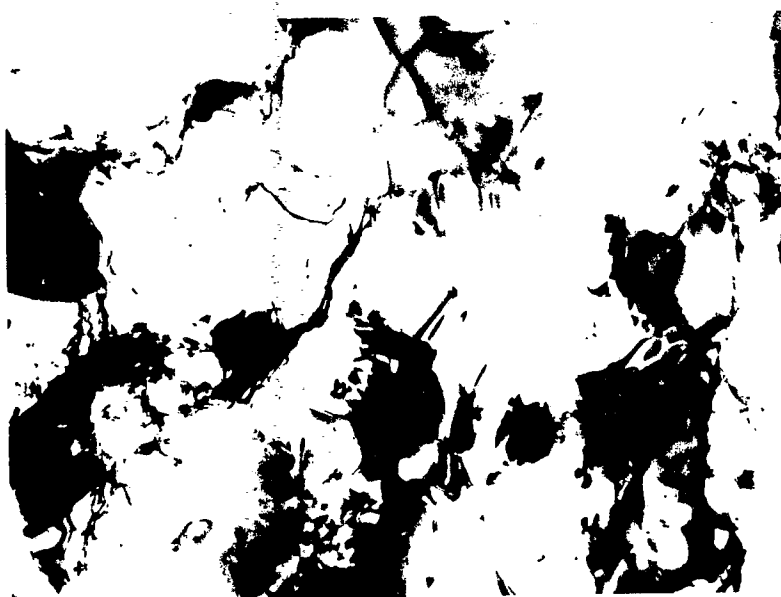


FIG.7

G = 30000



FIG.8

G = 60000

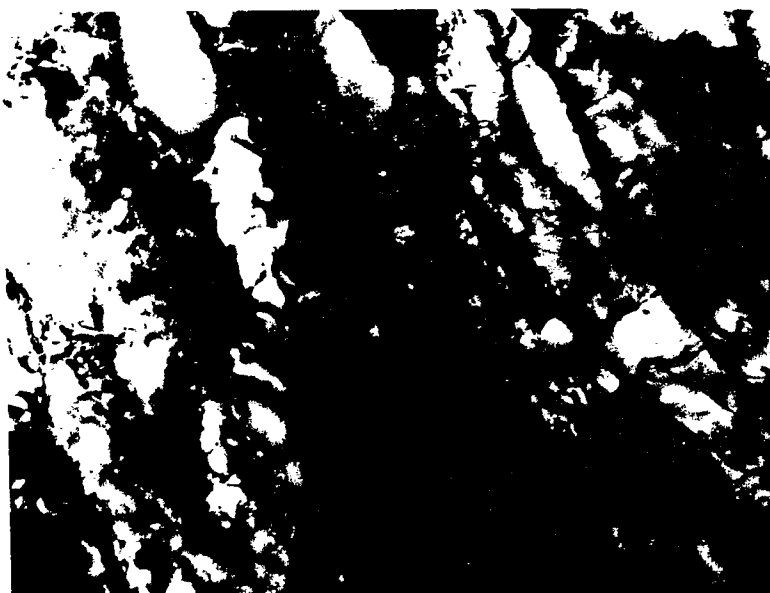


FIG.9



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)
A,D	US-A-3 979 234 (NORTHCUTT et al.) * Revendications 1-4 *	5	C 22 C 27/04 C 22 F 1/18 C 22 C 1/04
A	ZEITSCHRIFT FÜR METALLKUNDE, vol. 78, no. 4, avril 1987, pages 250-258, Stuttgart, DE; T.K. KANG et al.: "Einfluss der Wärmebehandlung auf die mechanischen Eigenschaften der 90W-7Ni-3Fe-schwermetalllegierung" * En entier *	1	
A	DE-A-1 558 821 (VEB KERAMISCHE WERKE HERMSDORF) * Revendications 1,2 *	1	
A	EP-A-0 209 632 (GTE PRODUCTS CORP.) * Revendications 1-9; figures 1,2; page 2, "Brief description of the drawings" *	1	
A	EP-A-0 073 384 (GTE PRODUCTS CORP.) * Revendication 3 *	5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 22 C 27/04 C 22 F 1/18 C 22 C 1/04
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 20-01-1989	Examineur LIPPENS M.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			