

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑲

**N° 79 21441**

---

⑤④ Procédé de fabrication de pièces en alliage à base de titane par métallurgie des poudres.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). B 22 F 5/04, 1/02, 9/10 // C 22 C 14/00.

②② Date de dépôt..... 27 août 1979.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 6-3-1981.

---

⑦① Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

⑦② Invention de : Pierre Blum et Jacques Devillard.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Brevatome,  
25, rue de Ponthieu, 75008 Paris.

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication de pièces en alliage à base de titane par métallurgie des poudres.

5 Jusqu'à présent les procédés utilisés pour réaliser des pièces en titane ou en alliage de titane ont fait appel, soit à des techniques de coulée directe, soit à des techniques de frittage.

10 Les procédés de réalisation par coulée directe présentent l'inconvénient de nécessiter une étape complémentaire de forgeage à basse température pour obtenir la structure  $\alpha + \beta$  qui permet de conférer aux pièces obtenues une résistance satisfaisante à la fatigue cyclique.

15 En effet, on sait que le titane présente une transformation allotropique à une température de 882°C ; cette température définit ainsi le domaine de stabilité de deux phases : la phase  $\alpha$  de structure hexagonale compacte qui est stable au-dessous de 882°C et la phase  $\beta$  cubique centrée qui apparaît au-dessus de 882°C.

20 Dans le cas d'alliage de titane, la présence de certains éléments d'addition fait apparaître un domaine biphasé  $\alpha + \beta$  qui correspond à une structure conférant des propriétés mécaniques améliorées. Cependant, pour conserver cette structure, il est nécessaire de ne pas dépasser lors des opérations de mise en forme la température de transformation allotropique de l'alliage, température qui varie en  
25 fonction des éléments présents dans ce dernier. En effet, on sait que la plupart des éléments d'addition utilisés dans les alliages de titane ont tendance à élargir, soit le domaine d'existence de la phase  $\alpha$ , soit celui de la phase  $\beta$ .  
30 Par ailleurs, certains éléments tels que l'aluminium, sont des éléments alphagènes favorisant la formation de la structure  $\alpha$  et d'autres éléments tels que le vanadium, le molybdène, le fer, le chrome, le manganèse, le niobium et le cuivre sont des éléments bêtagènes qui favorisent la formation de la structure  $\beta$ .  
35

Les procédés de fabrication de pièces en titane faisant appel à des techniques de frittage consistent généralement à effectuer un frittage isostatique à chaud sous une pression de 1 à  $1,5 \cdot 10^2$  MPa, pendant 4 h, soit à une température d'environ  $950^\circ\text{C}$  lorsqu'on veut maintenir la phase  $\alpha$  dans le cas du titane pur ou lorsqu'on veut obtenir la structure  $\alpha + \beta$  dans le cas d'alliages de titane, soit à une température d'environ  $1050^\circ\text{C}$  lorsqu'on veut se situer dans le domaine de températures qui correspond à la phase  $\beta$  du titane pur ou de ses alliages.

De tels procédés présentent l'inconvénient de nécessiter des pressions élevées et des durées relativement importantes, ce qui grève le prix de revient des pièces obtenues.

En effet, lorsqu'on utilise des poudres de titane ou d'alliage de titane ayant une granulométrie supérieure à  $100\mu\text{m}$ , il est impossible d'obtenir une densification satisfaisante de la poudre à des pressions inférieures à  $1 \cdot 10^2$  MPa, car la plasticité à chaud du titane est insuffisante pour obtenir une déformation satisfaisante de telles poudres.

Cependant, on peut réaliser des pièces en titane ou en alliages de titane par des procédés de frittage classiques, à des pressions inférieures à 50 MPa et à des températures inférieures à  $900^\circ\text{C}$ , en partant de poudres de titane ou d'alliages de titane, corroyées et broyées, mais dans ce cas les pièces obtenues sont fragiles en raison d'une importante contamination intergranulaire en oxygène.

De plus, ces techniques de frittage ne permettent pas d'obtenir directement des pièces de forme complexe telles que des disques de turbine à aubes intégrées.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de fabrication de pièces en alliage à base de titane par métallurgie des poudres, qui pallie les inconvénients des procédés précités.

Ce procédé se caractérise en ce qu'il consiste :

- a) à préparer une poudre de titane ou d'alliage de titane ayant une granulométrie de 100 à  $1000\mu\text{m}$ ,

- b) à déposer sur ladite poudre un revêtement réalisé en un matériau tel qu'il puisse former au contact du titane ou de l'alliage de titane une phase liquide à une température  $T_1$  inférieure à la température  $T$  de transformation allotropique du titane ou de l'alliage de titane constituant ladite poudre,
- 5
- c) à introduire ladite poudre revêtue dans un moule, et
- d) à comprimer à chaud ladite poudre dans le moule sous une pression de 10 à 30 MPa, à une température comprise
- 10
- entre  $T_1$  et  $T$ , pendant une durée telle qu'on obtienne une densification complète de la poudre.

Le procédé tel que caractérisé ci-dessus tire avantageusement profit du fait qu'en modifiant par revêtement au moyen d'un matériau approprié la composition superficielle des particules de poudre de titane ou d'alliage de titane, on peut faire apparaître au cours du frittage une phase liquide interstitielle et réaliser de ce fait le frittage à des pressions inférieures à celles qui sont habituellement nécessaires pour fritter des poudres ayant une granulométrie de 100 à 1000 $\mu$ m.

15

20

Selon l'invention, le matériau de revêtement peut être constitué par un composé de titane fusible à la température  $T_1$ , ou de préférence, par un matériau comprenant un élément capable de se combiner avec le titane de la poudre pour former un composé, par exemple un eutectique, fusible à la température  $T_1$ . Dans ce dernier cas, le revêtement peut être constitué par cet élément ou encore par un composé ou un alliage de cet élément.

25

De préférence, l'élément utilisé pour former le revêtement est un élément bétagène tel que le fer, le cuivre ou le nickel. De préférence, on utilise le cuivre.

30

Selon un mode préférentiel de réalisation du procédé de l'invention, on prépare la poudre de titane ou d'alliage de titane, ayant une granulométrie de 100 à 1000 $\mu$ m, par la technique de fusion centrifugation.

35

On rappelle que cette technique consiste à porter à une température de fusion la surface d'extrémité d'un

lingot cylindrique en titane ou en alliage de titane, entraîné en rotation autour de son axe ; ainsi, sous l'action de la force centrifuge, le titane ou l'alliage de titane en fusion est éjecté de la surface d'extrémité du lingot sous la forme de gouttelettes liquides qui en se refroidissant se transforment par solidification en particules sphériques ayant pour la plupart un diamètre compris entre 100 et 1000 $\mu$ m.

De préférence, pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention, on utilise une poudre de titane ayant des particules de diamètre compris entre 100 et 600 $\mu$ .

Par ailleurs, lorsque l'on utilise cette technique de fusion-centrifugation pour préparer la poudre de départ, il est préférable de soumettre ladite poudre à un traitement de surface avant de déposer sur cette dernière ledit matériau de revêtement.

Ce traitement de surface peut consister en un dégraissage effectué par exemple en immergeant la poudre dans du trichloréthylène pur et en rinçant ensuite cette dernière avec du méthanol.

Lorsque la poudre de départ est obtenue à partir d'un alliage de titane comportant un élément alphagène tel que l'aluminium, ce traitement de surface est de préférence un traitement pour éliminer la couche superficielle riche en éléments alphagènes, éventuellement présente sur certaines particules.

En effet, lorsque des poudres en alliage de ce type sont préparées par la technique de fusion-centrifugation, il se produit parfois lors du refroidissement des gouttelettes d'alliage liquide un enrichissement superficiel des particules de poudre en élément alphagène, ce qui est indésirable pour l'obtention de bonnes propriétés mécaniques car, après frittage, ces couches riches en élément alphagène risquent de subsister dans la pièce frittée et de favoriser ensuite la propagation des fissures dans une telle pièce.

Dans le cas d'alliage comportant de l'aluminium, on peut éliminer la couche superficielle riche en aluminium

des particules de poudre en immergeant ces particules dans une solution de carbonate de sodium maintenue à une température d'environ 60-70°C, et en rinçant ensuite successivement les particules avec de l'eau, de l'acide acétique et de l'eau.

Selon l'invention, on dépose le revêtement sur la poudre de titane ou d'alliage de titane par des techniques classiques. Lorsque le revêtement est constitué par un élément tel que le fer, le cuivre ou le nickel ou par des composés tels que le nickel-phosphore ou le fer-phosphore, on utilise en particulier des techniques de dépôt par voie chimique. Lorsque le matériau de revêtement est du cuivre on réalise avantageusement le dépôt par déplacement électrochimique de cuivre à partir d'une solution, en utilisant par exemple une solution constituée par un mélange d'une première solution contenant du sulfate de cuivre, du méthanol et de l'aldéhyde formique et d'une seconde solution contenant de la soude et du tartrate double de potassium et de sodium.

De préférence, l'opération de revêtement est réalisée à température ambiante pour éviter une oxydation du titane.

Avantageusement, le revêtement a une épaisseur de quelques microns, par exemple de 1 à 5µm.

Pour l'opération de compression à chaud, on introduit la poudre revêtue dans un moule, puis on la soumet à une compression uniaxiale en maintenant le moule à une température comprise entre  $T_1$  et  $T$ .

La pression exercée sur la poudre est comprise entre 10 à 30 MPa, et la durée de cette compression est telle que l'on obtienne une densification complète de la poudre.

Généralement une durée supérieure à 1 heure est demandée, une durée d'environ 2h est suffisante pour atteindre ce résultat.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de l'exemple qui suit, donné bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

Cet exemple se rapporte à la préparation d'une pièce en alliage de titane à partir d'une poudre d'alliage de titane TA<sub>6</sub>V : alliage qui comprend 90% de titane, 6% d'aluminium et 4% de vanadium.

5 On prépare par la technique de fusion centrifugation à partir d'un lingot de cet alliage, des particules sphériques ayant un diamètre compris entre 315 et 630µm.

10 Ensuite, on soumet les particules sphériques ainsi obtenues à un traitement préliminaire en vue d'éliminer la couche superficielle riche en aluminium des particules de poudre. Dans ce but, on immerge les particules dans une solution à 50g par litre de carbonate de sodium, maintenue à une température d'environ 60-70°C en opérant par fractions de 150g de particules pour deux litres de solution ; après  
15 immersion, on rince les particules avec de l'eau, puis on élimine complètement le carbonate de sodium en immergeant les particules dans 2 litres d'acide acétique à 5%, et on rince ensuite deux fois à l'eau.

20 Après ce traitement préliminaire, on dépose un revêtement de cuivre sur les particules par la technique de déplacement chimique du cuivre en solution. On utilise une solution de cuivrage obtenue en mélangeant un volume d'une solution aqueuse comprenant :

- 25 - 10 g/l de CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, 300 ml/l de méthanol et 60 ml/l d'aldéhyde formique,
- avec un volume d'une solution comportant 40 g par litre de NaOH et 28 g par litre de sel de Rochelle (tartrate double de potassium et de sodium).

30 Pour réaliser le revêtement, on immerge 150 g des particules de poudre dans deux litres de solution à température ambiante, et on maintient les particules dans la solution jusqu'à ce que cette solution soit complètement décolorée, c'est-à-dire jusqu'au moment où la réduction de la solution de cuivrage est complète. Cette opération dure 3 à 4  
35 jours et on secoue de temps en temps les particules immergées dans la solution pour obtenir un dépôt homogène. On rince ensuite les particules à l'eau et à l'éthanol et on les sèche à 60°C.

Les particules ainsi revêtues comprennent environ 1,7% en poids de cuivre et l'épaisseur du revêtement de chaque particule est de l'ordre de 1 à 5 $\mu$ m.

5 On introduit ensuite les particules revêtues dans un moule en alumine obtenu par projection à chaud ou à la cire perdue. Ce moule comporte à sa partie supérieure une masselotte cylindrique particulière qui permet d'ajouter à la partie supérieure du moule une quantité supplémentaire de particules.

10 On dispose ensuite le moule à l'intérieur d'un dispositif chauffant en intercalant entre les parois du moule et le dispositif une poudre métallique réfractaire présentant une faible aptitude au frittage à la température choisie pour le frittage.

15 On porte ensuite le moule contenant la poudre à une température d'environ 950°C et on maintient ensuite le moule à cette température sous une pression uniaxiale maximale de 30 MPa , pendant une durée d'environ deux heures, ce qui permet d'assurer une densification complète de la poudre.

20 La mise en compression de la poudre pendant le frittage est réalisée au moyen d'un piston en matériau réfractaire qui prend place à la partie supérieure du moule et peut coulisser dans la masselotte cylindrique afin de charger à l'intérieur du moule la quantité supplémentaire de  
25 poudre placée initialement dans cette masselotte en contribuant ainsi à éliminer la porosité dans la pièce frittée.

Après démoulage, les pièces obtenues présentent une structure métallographique ex  $\beta$  au centre des grains et une structure  $\beta$  aux joints de grains.

30 On remarque que le cuivre a diffusé dans la masse des grains de poudre et on observe un gradient de concentration depuis les joints de grains jusqu'au centre des grains.

Par ailleurs, on note que les variations de microdureté sont insignifiantes.

35 Les propriétés mécaniques de résistance à la rupture R, de limite élastique à 0,2%, d'allongement A (en%) et de stiction de la pièce ainsi obtenue sont données dans le tableau I ci-joint.

Dans ce tableau, on a donné à titre comparatif les propriétés mécaniques de pièces obtenues selon les techniques de l'art antérieur, c'est-à-dire par frittage isostatique à 960°C, sous  $10^2$  MPa, pendant quatre heures, d'une poudre non revêtue de cuivre ayant la même granulométrie, ou par frittage uniaxial à 950°C, sous 30 MPa, pendant deux heures d'une poudre broyée et corroyée du même alliage. Par ailleurs, dans ce tableau, on a également donné les caractéristiques correspondant à la norme Air P 63.

Au vu de ce tableau, on remarque que le procédé de l'invention permet également d'améliorer les propriétés mécaniques des pièces obtenues.

D'autre part, les essais de résistance à la fatigue oligocyclique montrent que les alliages de titane frittés par compression uniaxiale à 950°C entre 10 et 30 MPa présentent des propriétés analogues à celles des alliages coulés forgés. Par exemple après sollicitations répétées à 1Hz entre 8 à 80 MPa à 20°C, les durées de vie à rupture sont de  $10^5$  cycles pour un alliage TA6V fritté avec addition de cuivre à 950°C/30 MPa et  $10^4$  cycles seulement pour le même TA6V sans addition, fritté par compression isostatique à 950°C/ $10^2$  MPa.

Par ailleurs, il convient de noter que lorsqu'on soumet les pièces obtenues selon l'exemple ci-dessus, à un traitement thermique de recuit à 700°C pendant deux heures, on ne modifie pas leurs caractéristiques de traction. Ainsi, on constate que les propriétés optimales sont obtenues immédiatement.

Enfin, les pièces obtenues selon le procédé de l'invention se comportent bien à la soudure, ce qui n'est pas le cas des pièces obtenues par les procédés de l'art antérieur.

## T A B L E A U I

=====

Propriétés	Résistance à la rupture R (10 MPa)	limite élastique R <sub>0,2</sub> (10 MPa)	Allongement A <sub>5</sub>	Stiction $\epsilon$
Norme Air P 63	90	83	10	25
Pièces obtenues par frittage isostatique à 950°C, sous 10 <sup>2</sup> Mpa, pendant 4 heures	95	89	13/15	25
Pièces obtenues par frittage uniaxial sur poudre broyée et corroyée à 950°C, sous 30 MPa , pendant 2 heures	100	90	5	0
Pièces obtenues selon l'invention	103	95	13	35/25

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de pièces en alliage à base de titane, caractérisé en ce qu'il consiste :

- a) à préparer une poudre de titane ou d'alliage de titane ayant une granulométrie de 100 à 1000 $\mu$ m,
- 5 b) à déposer sur ladite poudre un revêtement réalisé en un matériau tel qu'il puisse former au contact du titane ou de l'alliage de titane une phase liquide à une température  $T_1$  inférieure à la température  $T$  de transformation allotropique du titane ou de l'alliage de titane consti-
- 10 tuant ladite poudre,
- c) à introduire ladite poudre revêtue dans un moule, et
- d) à comprimer à chaud ladite poudre dans le moule sous une pression de 10 à 30 MPa, à une température comprise entre  $T_1$  et  $T$ , pendant une durée telle qu'on obtienne une
- 15 densification complète de la poudre.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau de revêtement est un composé de titane fusible à la température  $T_1$ .

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé

20 en ce que le matériau de revêtement comprend un élément capable de se combiner avec le titane de ladite poudre pour former un composé fusible à une température  $T_1$ .

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit élément est un élément bétagène.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé

25 en ce que ledit élément est choisi dans le groupe comprenant le nickel, le fer et le cuivre.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on prépare ladite pou-

30 dre de titane ou d'alliage de titane en refroidissant des gouttelettes liquides de titane ou d'alliage de titane obtenues par fusion de la surface d'extrémité d'un lingot cylindrique en titane ou en alliage de titane, entraînée en rotation autour de son axe.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on soumet ladite poudre à un traitement de surface avant de déposer ledit revêtement.

5 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le traitement de surface consiste en un dégraisage.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ladite poudre étant une poudre d'alliage de titane contenant de l'aluminium, le traitement de surface est un  
10 traitement pour éliminer la couche externe riche en aluminium des grains de poudre.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que lesdites particules ont un diamètre compris entre 100 et 600µm.

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 10, caractérisé en ce que le matériau de revêtement est du cuivre.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on dépose le cuivre sur ladite poudre par déplacement chimique à partir d'une solution.  
20

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que ladite solution est constituée par un mélange d'une première solution comprenant du sulfate de cuivre, du méthanol et de l'aldéhyde formique et d'une seconde solution  
25 contenant de la soude et du tartrate double de potassium et de sodium.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que ledit revêtement a une épaisseur de 1 à 5µm.