

⑤④ Procédé de fabrication d'une pièce en composite de titane et de nano-diamants.

②② Date de dépôt : 28.07.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *SINTERMAT Société par Actions
Simplifiée* —FR et *UNIVERSITE DE BOURGOGNE
Etablissement public national à caractère scientifique
culturel et professionnel* — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 02.02.24 Bulletin 24/05.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 30.08.24 Bulletin 24/35.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : KALFAYAN Greg, BERNARD
Frédéric et NAIMI Foad.

⑦③ Titulaire(s) : *SINTERMAT Société par Actions
Simplifiée, UNIVERSITE DE BOURGOGNE
Etablissement public national à caractère scientifique
culturel et professionnel.*

⑦④ Mandataire(s) : IP TRUST.



Description

Titre de l'invention : Procédé de fabrication d'une pièce en composite de titane et de nano-diamants

Domaine de l'invention

- [0001] La présente invention concerne le domaine de la préparation d'un matériau présentant une dureté élevée, ainsi qu'un matériau composite à matrice de titane renforcée par des nanoparticules de diamant.
- [0002] Le titane et les alliages de titane ont une bonne biocompatibilité, d'excellentes propriétés mécaniques notamment de légèreté et une excellente résistance à la corrosion et aux températures élevées, et ont de nombreuses applications notamment dans les domaines aéronautiques, militaires, spatiaux, biomédicaux et dans le domaine du luxe. Le titane possède de nombreuses qualités : sa résistance mécanique est de 30% supérieure à celle de l'acier pour un poids presque deux fois moindre, et est deux fois supérieure à celle de l'aluminium. Le titane est également résistant à l'abrasion, à la corrosion et aux hautes températures, se dilate peu, est amagnétique et est bio-compatible. Par contre, il présente l'inconvénient d'avoir une ductilité élevée : la dureté Vickers est généralement comprise entre 290 et 450 HV (la dureté de Ti pur est comprise entre 85 et 350HV, on peut atteindre 450HV en frittage SPS) (25 à 45 HRC dureté Rockwell) et les objets et outils en titane peuvent se tordre et se rayer plus facilement que ceux en acier.
- [0003] On a proposé d'améliorer la dureté par des traitements consistant notamment à préparer des alliages composites à base de titane renforcé par des nano-diamants obtenus en ajoutant des particules de nano-diamant comme phase de renforcement à une matrice de titane métallique. En tant que phase de renforcement, les particules de nano-diamant présentent une dureté et une résistance élevées, aucune toxicité, une excellente biocompatibilité, et les particules de nano-diamant sont uniformément dispersées dans la matrice de titane métallique, ce qui peut jouer un rôle de renforcement de la dispersion et augmenter la dureté et la résistance du titane. En maintenant la plasticité et la biocompatibilité du titane, le composite à matrice de titane renforcé de nano-diamants présente d'excellentes performances globales.

Etat de la technique

- [0004] On connaît dans l'état de la technique le brevet CN105886868B décrivant un composite comprenant des nano-diamants ajoutés dans un rapport de 0,01 % à 3,0 % en masse par rapport à la masse du titane de base, le nano-diamant a une granulométrie de 1 à 100 nm, et le titane de base a une granulométrie de 0,1 à 800 μm . Il propose aussi que le titane de base est un alliage de titane pur, de titane aluminium vanadium

(Ti6Al4V), de titane molybdène (TiMo), de titane niobium zirconium (TiNbZr), de titane nickel (TiNi) ou de titane tantale (TiTa).

[0005] Le procédé de préparation du matériau composite à matrice de titane renforcé de nano-diamants de l'art antérieur comprend les étapes suivantes :

[0006] (1) Mélange chimique en phase liquide : prendre de la poudre de nano-diamants, ajouter de l'éthanol absolu et 1 à 10,0 % en masse de laurylsulfate de sodium comme tensioactif, osciller d'abord par ultrasons pendant 10 à 120 min, puis ajouter des particules de titane matriciel, puis agiter 10 - 120 min, pour obtenir une solution mixte de nano-diamants et de matrice titane ;

[0007] (2) Mélange mécanique du broyeur à boulets : le produit obtenu à l'étape (1) est placé dans un réservoir de broyeur à boulets à un rapport billes/matériaux de 4:1-20:1, alternativement positif et négatif sur le broyeur à boulets à une vitesse de 50 à 400 tr/min, broyeur à boulets 1 à 24 heures ;

[0008] (3) Séchage : la poudre mélangée au broyeur à boulets est séchée sous vide pendant 1 à 10 heures, la température de séchage est de 40 à 100 °C, complètement séchée et tamisée avec un tamis de 100 à 400 mesh ;

[0009] (4) Mise en forme par frittage flash (SPS, Spark Plasma Sintering), utilise une pression de 20 à 100 MPa, une température de 600 à 1200 °C et un temps de maintien de température de frittage maximal de 1 à 60 min. Alternativement, la pression utilisée pour le frittage à la presse à chaud est de 10 à 80 MPa, la température est de 1000 à 1400 °C et le temps de maintien est de 10 à 180 min.

[0010] Le brevet chinois CN201610302136.7 divulgue un autre procédé de préparation d'un matériau composite à base de titane renforcé de nano-diamants, utilisant le nickel-fer comme catalyseur. Des nanotubes de carbone sont ajoutés à l'alliage nickel-fer. Sous l'action du champ électrique à impulsions lors du frittage par plasma d'étincelles, les nanotubes de carbone seront transformés en particules de nano-diamants avec un taux de conversion de 50 à 80 %. Une petite quantité de nanotubes de carbone reste, formant une amélioration synergique du composite nickel-fer avec des nanotubes de carbone et des nano-diamants auto-générés in situ.

[0011] Le brevet CN111961902 décrit un autre exemple de matériau composite à base de titane à structure hétérogène ainsi qu'un procédé de préparation et d'application de celui-ci. Le matériau composite utilise principalement du titane ou un alliage de titane en tant que matrice en titane, et est formé en prenant un ou deux parmi le carbure de titane et le borure de titane qui sont en synthèse in situ en tant que phase de renforcement. Dans la microstructure du matériau composite, une structure cristalline fine nano-composite formée par la phase de renforcement et le titane à grains fins est distribuée autour de la matrice de titane à grains grossiers pour former une distribution non uniforme de type réseau, la compacité est bonne, le titane à grains fins et le titane

à grains grossiers se combinent pour former une structure hétérogène à deux populations de grains avec des grains grossiers et des grains fins, et l'interface est bien combinée ; et les micro-composants de la phase renforçante dans la structure à grains fins de titane présentent un gradient de composition chimique dans l'ensemble du matériau composite, de sorte que le matériau composite forme une double structure hétérogène en termes de granulométrie et de composition chimique microscopique.

[0012] Le brevet EP2558410B1 concerne un mélange de particules essentiellement homogène. Le mélange comprend une pluralité de particules de nano-diamants dérivées comprenant une pluralité de premiers groupes fonctionnels. Le mélange comprend également une pluralité de particules de microdiamants, les particules de nano-diamants dérivées et les particules de microdiamants constituant un mélange de particules essentiellement homogène. Le mélange peut également comprendre une pluralité de troisièmes particules comprenant des nanoparticules qui ne sont pas identiques aux particules de nano-diamants dérivées, ou une pluralité de micro-particules qui ne sont pas identiques aux particules de microdiamants, ou une de leurs combinaisons, et les particules de nano-diamants dérivées, les particules des micro-diamants dérivées et les troisièmes particules constituent le mélange de particules essentiellement homogène. Ce document concerne en particulier un mélange de particules sensiblement homogène, comprenant :

- une pluralité de particules de nano-diamants dérivatisées comprenant une pluralité de premiers groupes fonctionnels, dans lequel lesdites particules de nano-diamants dérivatisées ont une taille de particule moyenne inférieure à 1 μm ;
- une pluralité de particules de microdiamants ayant une taille moyenne supérieure ou égale à 1 μm ; et
- une pluralité de particules de catalyseur métal-solvant dérivatisées ;
- dans lequel la taille moyenne des microdiamants est d'au moins 10 fois supérieure à la taille de particule moyenne des nano-diamants dérivatisées.

Inconvénients de l'art antérieur

[0013] La dureté des composites obtenus dans l'art antérieur reste relativement faible, notamment en raison de la dégradation des particules de nano-diamants en particules de graphites aux températures élevées. Il en résulte une perte sévère de dureté, le diamant étant le plus dur des minéraux connus de l'homme (10 sur l'échelle de Mohs), alors que le graphite est un des plus mou (moins de 1 sur l'échelle de Mohs). Les qualités globales des composites obtenues dans les solutions de l'art antérieur ne sont, de ce fait, pas réellement satisfaisantes.

Solution apportée par l'invention

[0014] La présente invention concerne selon son acception la plus générale un procédé de fabrication d'une pièce en composite de titane et de nano-diamants consistant à mélanger de la poudre de titane et de la poudre de nano-diamants, à précompacter le mélange et appliquer un traitement par frittage caractérisé en ce que :

- La proportion en masse de la poudre de nano-diamants est comprise entre 5 et 15% de la masse totale du mélange pulvérulent
- Le diamètre moyen des particules de nano-diamants est compris entre 4 et 100 nanomètres
- Le diamètre moyen des particules de titane est compris entre 10 et 50 microns
- L'étape de frittage du mélange pulvérulent précompacté est réalisée dans un creuset placé entre deux électrodes en graphite reliées à une source électrique, sous atmosphère inerte ou sous vide, l'ensemble étant soumis à une pression comprise entre 20 et 400 mégapascals sous l'action d'une presse hydraulique, à une température comprise entre 800°C et 1300 °C.

[0015] Avantageusement, la proportion en masse de la poudre de nano-diamants est comprise entre 6 et 15% de la masse totale du mélange pulvérulent.

[0016] Selon un mode de réalisation particulier, le diamètre moyen des particules de nano-diamants est compris entre 4 et 10 nanomètres.

[0017] Selon un autre mode de réalisation, le diamètre moyen des particules de titane est compris entre 15 et 45 microns.

[0018] L'invention concerne aussi une pièce en composite composée d'un mélange fritté de poudre de nano-diamants et de poudre de titane caractérisé en ce que :

- La proportion en masse de la poudre de nano-diamants est comprise entre 5 et 15% de la masse totale du mélange pulvérulent
- Le diamètre moyen des particules de nano-diamants est compris entre 2 et 10 nanomètres
- Le diamètre moyen des particules titane est compris entre 10 et 45 microns

Description détaillée d'un exemple non limitatif de réalisation de l'invention

[0019] La présente invention sera décrite de manière plus détaillée en référence à des exemples non limitatifs de réalisation précisant les avantages et considérations susmentionnées. Une description plus particulière de l'invention brièvement décrite ci-dessous, illustrée par le dessin annexé où :

[0020] [Fig.1] la [Fig.1] est le graphique représentant l'évolution de la dureté en fonction du pourcentage massique de nano-diamants dans le composite titane/nano-diamants

[0021] Le procédé selon l'invention consiste à préparer un mélange homogène constitué de :

- Poudre de nano-diamants présentant une taille moyenne de particules de 4 nanomètres et une taille maximale de 100 nm et préférentiellement entre 2 et 50 nm et préférentiellement encore entre 4 et 10 nm

- Poudre de titane présentant une taille moyenne de particules d50 qui traduit la distribution granulométrique de la poudre entre 5 et 250 μm , préférentiellement entre 10 et 50 μm , préférentiellement entre 15 et 25 μm
- La proportion en masse de la poudre de nano-diamants est supérieure à 5%, et de préférence inférieure à 15% et typiquement de 10 à 20% et préférentiellement de 15% du mélange total.

[0022] La poudre de titane est constituée préférentiellement de titane pur ou d'un alliage de titane tel que le TA6V ou le grade ELI pour le médical et optionnellement d'alliages contenant majoritairement du titane.

[0023] Ce mélange est homogénéisé avant d'être introduit dans un creuset d'un équipement de frittage flash (spark plasma sintering (SPS), field assisted sintering technique (FAST) ou pulsed electric current sintering (PECS) en anglais). A titre d'exemple non limitatif, un mode de préparation de la poudre utilisable en SPS correspond au mélange par broyage avec des vitesses de rotation des jarres de 150 tours/min, une vitesse de rotation du plateau tournant de -50 tours/min sur une durée de 2h avec des billes de broyages en acier trempé de diamètre 15 mm dans des bols de broyage en acier trempé respectant le ratio masse de billes de broyage/masse de poudre de 7:1. (Ce ratio est préféré pour les grandes quantités de poudre). Dans un autre mode de réalisation, le mélange est réalisé par turbula durant 16h avec des billes de broyage en acier inox de 15 mm de diamètre respectant le ratio masse de billes de broyage/masse de poudre de 2,5:1. Les deux méthodes décrites aboutissent à des résultats similaires en terme d'homogénéité et de santé matière.

[0024] Le mélange est précompacté dans le creuset puis soumis à un champ électrique par des électrodes placées de part et d'autre du mélange, pendant l'application d'une pression supérieure à 5 MPa et de préférence supérieure à 20 MPa, afin d'atteindre une température ne dépassant pas 1400°C et de préférence comprise, en plateau, entre 800°C et 1300°C. Optionnellement, un maintien en pression peut être prévu après l'arrêt de l'application du champ électrique.

[0025] L'étape de frittage est réalisée sous vide ou sous gaz neutre ou inerte.

[0026] Les paramètres du procédé sont définis par une expérimentation empirique.

[0027] Les conditions opératoires selon l'invention conduisent à un mélange où les grains de nano-diamants sont enrobés par les grains de titane, majoritaires et constituant la phase ductile.

[0028] Suivant la température de frittage opérée, tout ou partie des nanodiamants est transformée en graphite. De même, suivant la température et la durée du frittage, tout ou partie de ce carbone (graphite ou diamant) peut réagir avec le titane de la matrice métallique afin de former une phase TiC_{1-x} (avec $0 < x < 1$) dont la stœchiométrie peut varier en fonction de la quantité de nano-diamants introduite et des paramètres de

frittage. En particulier, plusieurs phases TiC_{1-x} peuvent coexister dans la microstructure du composite selon la quantité ajoutée de nano-diamants et/ou le cycle de frittage appliqué. Dans un mode de réalisation, le nano-diamant introduit initialement ne réagit pas et renforce sans réaction notable la matrice par un phénomène de blocage des dislocations par la présence de particules durcissantes. Toutefois, en pratique, il peut y avoir une réactivité partielle (voire totale) des particules de nano-diamants. S'il y a réaction, il se formera du TiC à l'interface Ti/nano-diamant avec une interface potentiellement cohérente ce qui améliorera les propriétés finales.

- [0029] Lors de la compression, certains grains de nano-diamants vont pénétrer dans les grains de titane et contribuer à l'amélioration de la dureté. Une partie des grains de nano-diamants va réagir avec la surface des grains en titane pour former du carbure de titane dont la dureté est très élevée (Dureté Vickers (TiC) = 3200HV
- [0030] Dureté Vickers (Diamant) = 10000HV).
- [0031] La dureté globale du composite est liée à la microstructure et, en particulier, de la proportion des phases Ti, TiC et des nano-diamants résiduels. Ces différentes proportions sont liées à la fois à la quantité de nano-diamants ajoutés dans le composite et au cycle de frittage appliqué. A titre d'exemple non limitatif, dans le cas d'un cycle de frittage réactif réalisé à une pression de 75MPa et à une vitesse de montée à 100°C/min, une dureté d'au moins 1000HV est atteinte lorsque le pourcentage massique de nano-diamants est de 10%.
- [0032] Dans une variante du procédé dépendant de la quantité de matière mise en œuvre, il est possible d'ajouter un palier en température avant le palier dit de frittage et ce, afin de permettre au système de réagir tout en limitant les phénomènes exothermiques pouvant être observés durant la réaction entre le titane et une source de carbone. De préférence, ce palier préliminaire est réalisé entre 500 et 800°C, de préférence entre 600 et 700°C. La durée du palier est fonction de la quantité de matière en présence et peut être déterminée par une étude empirique connue de l'homme du métier. Un fois ce palier réalisé, le cycle SPS continue afin de finir la densification du composite.
- [0033] La [Fig.1] représente l'évolution de la dureté Vickers du composite final en fonction du taux initial de nano-diamant introduit dans le mélange de poudre avant frittage SPS. On remarque sur ce graphique que la dureté du titane pur obtenu par SPS est déjà de 350HV et que l'incorporation de nano-diamants et suivant les paramètres de frittage, permet d'augmenter la dureté jusqu'à par exemple 1000HV pour un taux de nano-diamant de 10% massique.

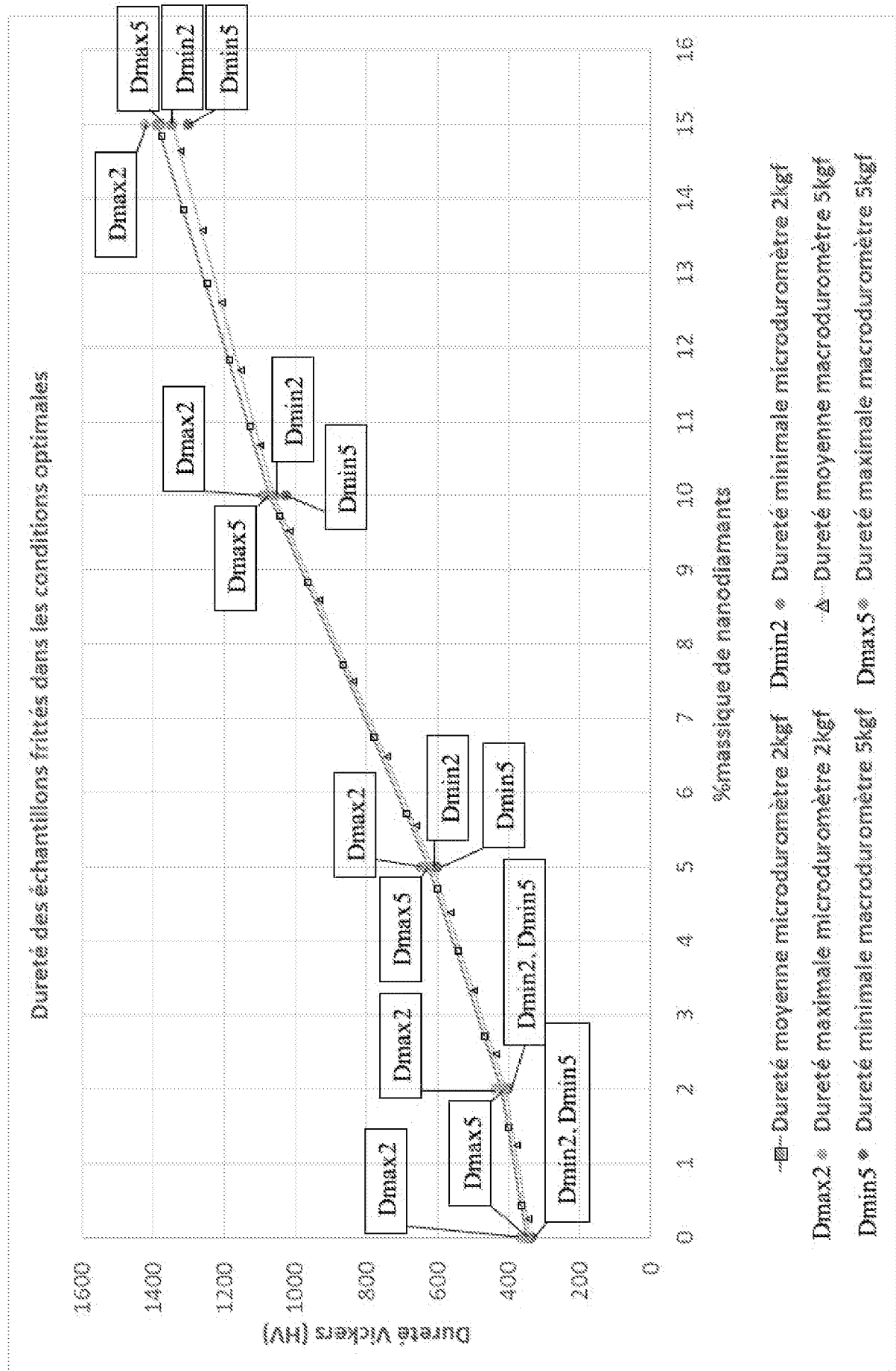
Revendications

- [Revendication 1] - Procédé de fabrication d'une pièce en composite de titane et de nano-diamants consistant à mélanger de la poudre de titane et de la poudre de nano-diamants, à précompacter le mélange et appliquer un traitement par frittage caractérisé en ce que :
- La proportion en masse de la poudre de nano-diamants est comprise entre 5 et 15% de la masse totale du mélange pulvérulent
 - Le diamètre moyen des particules de nano-diamants est compris entre 4 et 100 nanomètres
 - Le diamètre moyen des particules de titane est compris entre 10 et 50 microns
 - L'étape de frittage du mélange pulvérulent précompacté est réalisée dans un creuset placé entre deux électrodes en graphite reliées à une source électrique, sous atmosphère inerte ou sous vide, l'ensemble étant soumis à une pression comprise entre 20 et 400 mégapascals sous l'action d'une presse hydraulique, à une température comprise entre 800°C et 1300 °C.
- [Revendication 2] - Procédé de fabrication d'une pièce en composite de titane et de nano-diamants selon la revendication 1 caractérisé en ce que la proportion en masse de la poudre de nano-diamants est comprise entre 6 et 15% de la masse totale du mélange pulvérulent.
- [Revendication 3] – Procédé de fabrication d'une pièce en composite de titane et de nano-diamants selon la revendication 1 caractérisé en ce que le diamètre moyen des particules de nano-diamants est compris entre 4 et 10 nanomètres.
- [Revendication 4] – Procédé de fabrication d'une pièce en composite de titane et de nano-diamants selon la revendication 1 caractérisé en ce que le diamètre moyen des particules de titane est compris entre 15 et 45 microns.
- [Revendication 5] – Pièce en composite composée d'un mélange fritté de poudre de nano-diamants et de poudre de titane caractérisé en ce que :
- La proportion en masse de la poudre de nano-diamants est comprise entre 5 et 15% de la masse totale du mélange pulvérulent
 - Le diamètre moyen des particules de nano-diamants est

compris entre 2 et 10 nanomètres

- Le diamètre moyen des particules titane est compris entre 10 et 45 microns.

[Fig. 1]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

ZHANG FAMING ET AL: "Titanium/nanodiamond nanocomposites: Effect of nanodiamond on microstructure and mechanical properties of titanium",
MATERIALS & DESIGN,
vol. 131, 7 juin 2017 (2017-06-07), pages 144-155, XP085148880,
ISSN: 0264-1275, DOI:
10.1016/J.MATDES.2017.06.015

CN 111 961 902 A (UNIV SOUTHEAST)
20 novembre 2020 (2020-11-20)

ANNA BIEDUNKIEWICZ ET AL: "Microstructure and Tribocorrosion Properties of Titanium Matrix Nanocomposites Manufactured by Selective Laser Sintering/Melting Method",
SOLID STATE PHENOMENA,
vol. 227, 1 janvier 2015 (2015-01-01),
pages 247-250, XP055389745,
DOI:
10.4028/www.scientific.net/SSP.227.247

RENLIANG XU ET AL: "Comparison of sizing small particles using different technologies",
POWDER TECHNOLOGY, ELSEVIER, BASEL (CH),
vol. 132, no. 2-3,
24 juin 2003 (2003-06-24), pages 145-153,
XP002711749,
ISSN: 0032-5910, DOI:
10.1016/S0032-5910(03)00048-2

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

WANG ZHENWEI ET AL: "Effect of TiC content on the microstructure and mechanical properties of Ti-30Mo-xTiC composites",
INTERNATIONAL JOURNAL OF REFRACTORY METALS AND HARD MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,
vol. 107, 5 mai 2022 (2022-05-05),
XP087098733,
ISSN: 0263-4368, DOI:
10.1016/J.IJRMHM.2022.105879
[extrait le 2022-05-05]

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT

