RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 528 742**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 82 10622**

(54) **Procédé d'obtention de matériaux composites résistant à l'usure et matériaux composites obtenus par ledit procédé.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). B 22 F 3/14 // C 22 C 29/00.

(22) Date de dépôt ..... 17 juin 1982.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 51 du 23-12-1983.

(71) Déposant : INSTITUT SVERKHTVERDYKH MATERIALOV AKADEMII NAUK UKRAINSKOI SSR. — SU.

(72) Invention de : Nikolai Vasilievich Novikov, Dolores Khaimovna Bronshtein, Avraam Lvovich Krasny, Ivan Fedorovich Vovchanovsky, Eduard Semenovich Simkin, Svetlana Iosifovna Sklyar et Nekhemian Veniaminovich Tsypin.

(73) Titulaire :

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention est relative à un procédé d'obtention de matériaux composites résistants à l'usure, par pressage à chaud d'une charge composée d'un constituant à haut point de fusion et d'un autre dont le point de fusion est bas. L'invention est destinée à être utilisée en particulier dans la métallurgie des poudres.

Les matériaux composites résistants à l'usure, parmi lesquels il convient de citer les matériaux à base d'alliages durs ainsi que ceux qui contiennent des grains de diamant, trouvant des applications toujours plus étendues dans différents domaines industriels. Ils s'obtiennent normalement par pressage à chaud. Sur le plan de la qualité, ils doivent satisfaire à des normes très rigoureuses. Cependant, la qualité des matériaux de ce type reste jusqu'à ce jour insuffisante du fait des fuites du constituant à bas point de fusion au cours du pressage à chaud de la charge.

On connaît un procédé de pressage à chaud, consistant à admettre une charge composée de constituant à bas et haut points de fusion dans un moule de graphite dont la forme et les dimensions correspondent à celles du produit visé, et à faire passer un courant électrique qui, en traversant la matrice du moule, chauffe celle-ci jusqu'à une température de frittage oscillant, suivant les cas, entre 1573 et 1873°K. Au fur et à mesure de l'augmentation de la température, on augmente la pression sur la charge à fritter, et quand la surface extérieure du moule atteint une témpérature de 323 à 373°K inférieure à celle de frittage, on applique à la charge la pression complète, soit 6,8 à 9,8 MPa, sous l'action de laquelle s'effectue la compression définitive de la charge. Ensuite, on coupe le courant, on

supprime la pression et on opère un refroidissement rapide du moule, ou bien un refroidissement lent de celui-ci en même temps que du produit dans une caisse contenant du sable de graphite.

Au cours du pressage à chaudd'une charge dont la teneur en cobalt est supérieure à 6-8 %, ont lieu des pertes considérables de phase liquide par explusion de celle-ci soit dans les espaces entre le poinçon et la matrice formant le moule, soit à travers les parois poreuses de la matrice de graphite. C'est la raison pour laquelle une charge à haute teneur en cobalt (constituant à bas point de fusion) devrait être pressée à chaud soit à une température plus basse et avec un plus faible effort de compression, ce qui est défavorable sur le plan de la qualité du matériau composite obtenu, soit, en prévision de ces pertes de cobalt, en introduire une plus forte proportion (cf. G.V. Samsonov, M.S. Kovalchenko, "Goryachee pressovanie", K.,Gosudarstvennoe izdatelstvo tekhnicheskoi literatury, 1962, pp. 182-183).

On connaît aussi un procédé de fabrication de produits extra-durs (voir le brevet d'invention belge n°823112) qui consiste en ce qu'une charge comprenant du carbure de tungstène comme constituant à haut point de fusion, du cobalt comme constituant à bas point de fusion et, en tant que constituant extra-dur, des grains de diamant, est chauffée jusqu'à la température de 1473°K à une vitesse de 1273 à 1373°K par minute et sous une pression spécifique allant de 4,9 à 9,8 MPa. Ensuite on laisse reposer la charge dans ces conditions pendant 2 minutes pour assurer la dissolution du carbone et du tungstène dans le cobalt.

Le chauffage ultérieur jusqu'à la température de frittage (2073°K) est opéré à une vitesse de 3273 à 3373°K par minute et sous une pression de 9,8 à 19,6 MPa, et est suivi d'un maintien au repos de 2-3 s sous ladite pression. Ensuite, le matériau est refroidi dans la presse jusqu'à une température de 1023 à 1073°K, après quoi on poursuit le

refroidissement dans un récipient contenant du sable.

Du fait que, dans le procédé considéré, la pression maximale n'est exercée sur le matériau qu'après l'avoir porté à la température maximale de pressage à chaud, en présence de laquelle le cobalt se trouve à l'état liquide, il se produit, dans ce cas aussi, des fuites de celui-ci dans les espaces entre le poinçon et la matrice et dans les pores du moule de graphite. Les fuites du constituant à bas point de fusion de la charge lors du pressage à chaud nuisent aux propriétés physiques et mécaniques du matériau obtenu.

On s'est donc proposé de mettre au point un procédé d'obtention de matériaux composites résistants à l'usure, qui permettrait de conserver la phase plastique et de renforcer les cristaux constituant cette phase plastique et d'améliorer la qualité du matériau composite obtenu, et ce, grâce à des modifications apportées aux paramètres technologiques du procédé.

Le problème ainsi posé est résolu à l'aide d'un procédé d'obtention, par pressage à chaud, de matériaux composites résistants à l'usure, du type consistant à porter une charge à une température de 1,01 à 1,15 fois la température de naissance de la phase liquide, à la laisser reposer à cette température et à la refroidir ensuite sous pression, ledit procédé étant caractérisé, selon l'invention, en ce que le chauffage, le maintien au repos et le refroidissement jusqu'à une température de 0,98 à 1,12 fois la température de naissance de la phase liquide se déroulent sous une pression de 1,95 à 8,8 MPa, cette pression étant augmentée quand la température de la charge, lors du refroidissement, se retrouve dans les limites de 0,98 à 1,12 fois la température de naissance de la phase liquide.

Il est rationnel qu'à partir de ladite température égale à 0,98 à 1,12 fois la température de naissance de la phase liquide, le refroidissement soit opéré en présence

d'une pression constante se trouvant entre 8,8 et 19,6 MPa.

Le procédé proposé permet d'améliorer la qualité du matériau composite obtenu. Cela est dû au fait que le chauffage, le maintien au repos et le refroidissement jusqu'à la température se trouvant dans les limites précitées s'opèrent en présence de faibles pressions, ce qui, au stade où se produisent la dissolution du tungstène et du carbone dans le cobalt avec naissance d'une solution eutectique à bas point de fusion et la recristallisation du carbure de tungstène à travers la phase liquide, assure la conservation de la phase plastique et des conditions plus favorables à une action efficace des forces de tension superficielle .

D'autre part, le fait d'opérer la compression définitive du matériau dans les conditions décrites ci-dessus assure le renforcement des cristaux constituant la phase plastique, ce qui conduit également à une amélioration de la qualité du matériau composite obtenu.

Il est aussi rationnel que le chauffage, le maintien au repos et le refroidissement jusqu'à une température de 0,98 à 1,12 fois celle de naissance de la phase liquide soient opérés sous une pression allant de 1,95 à 2,45 MPa, et qu'à partir de ladite température comprise entre 0,98 et 1,12 fois celle de naissance de la phase liquide, le refroidissement s'opère en présence d'une pression de 8,8 à 9,80 MPa.

Cette variante de réalisation a l'avantage de permettre l'obtention d'un matériau composite à haute résistance au choc à partir d'une charge à teneur élevée en constituant à bas point de fusion.

Il est aussi possible que le chauffage, le maintien au repos et le refroidissement jusqu'à la température de 0,98 à 1,12 fois celle de naissance de la phase liquide soient opérés en présence d'une pression de 3,9 et 5,8 MPa, et qu'à partir de ladite température de 0,98 à 1,12 fois celle de naissance de la phase liquide le refroidissement s'opère en présence d'une pression de 12,7 à 14,7 MPa.

Cette variante de réalisation permet d'obtenir des matériaux composites résistants à l'usure caractérisés par une limite de résistance à la flexion élevée.

Pour obtenir les matériaux composites résistants à l'usure on utilise une charge contenant des poudres de carbure de tungstène et de cobalt, engagées en différentes proportions. La charge peut comprendre aussi des poudres de diamant de différentes dimensions granulométriques.

Une portion de la charge est admise dans des trous soigneusement préparés d'un moule de graphite, dans lesquels sont engagés des poinçons métalliques. Le moule est ensuite transféré dans une presse à l'aide de laquelle on opère le compactage de la charge en présence d'une pression de 2,9 MPa.

Dans ladite presse, le moule est installé à l'intérieur d'un inducteur de chauffage en sorte que l'espace entre lui-même et l'inducteur se trouve dans les limites de 2 à 3 cm. Le chauffage par induction s'effectue jusqu'à une température de 1,01 à 1,15 fois la température de naissance de la phase liquide, en présence d'une pression constante se trouvant dans les limites de 1,95 à 8,8 MPa. La température de naissance de la phase liquide est de 1573° K. Pour le contrôle des températures on a recours à un pyromètre optique de précision.

La température choisie étant atteinte, on laisse reposer pendant 10 à 60 s, après quoi on effectue un refroidissement en présence de la même pression que celle appliquée pendant le chauffage et le repos. A partir d'une température se trouvant entre 0,98-1,12 fois celle de naissance de la phase liquide, le refroidissement s'opère en présence d'une plus forte pression qui est normalement dans les limites de 8,8 à 19,6 MPa. On continue de refroidir sous cette pression jusqu'à une température de 1023 à 1373°K. On poursuit le refroidissement du moule dans un récipient contenant du sable, après quoi les échantillons obtenus sont retirés du moule, libérés du graphite et soumis à un

usinage approprié.

Les échantillons ainsi obtenus ont été soumis à des essais visant à déterminer leurs propriétés physiques et mécaniques. Les méthodes par lesquelles ont été réalisés les essais sont décrites ci-après.

Pour déterminer la limite de flexion latérale des échantillons, il convient d'avoir recours à un dispositif comportant deux appuis cylindriques immobiles reposant librement et un appui cylindrique mobile jouant le rôle d'un élément de charge et dont le diamètre est de $6 \pm 0,2$ mm. La différence entre les diamètres des deux appuis immobiles ne dépasse pas 0,05 mm, la longueur des appuis n'est pas inférieure à 10 mm. Les appuis sont fabriqués à partir d'un alliage dur à base de carbure de tungstène comprenant jusqu'à 15 % (en poids) de liant métallique . Rugosité de la surface des appuis : $R_a \leq 0,63 \mu m$.

Les appuis sont montés de manière à assurer le parallélisme des faces de l'échantillon. Pour ce type d'essai, on confectionne six échantillons. Après frittage, les échantillons se présentent sous forme de barreaux de dimensions suivantes :

longueur ..... 35 ± 1 mm
largeur ..... $5,3 \pm 0,2$ mm
hauteur ..... $5,3 \pm 0,2$ mm.

La surface des échantillons est usinée de manière à réduire à un minimum l'effet du chauffage. L'usinage est effectué sur les quatre faces longitudinales de l'échantillon et sur ses arêtes. A cet effet, on a recours à des meules diamantées avec un liant organique ou céramique : dimensions granulométriques -80-100 μm ; concentration - 100 %. On réalise un refroidissement abondant dans les conditions suivantes : vitesse périphérique de la meule ≤ 20 m/s ; avance longitudinale ≤ 2m/mn ; avance transversale ≤ 1 mm par passe ; profondeur de meulage $\leq 0,01$ mm à chaque deux passes.

On utilise un liquide de coupe de composition suivante (%) :

phosphate trisodique	0,06
borax	0,30
nitrure de sodium	0,10
huile de vaseline	0,05
triéthanolamine	0,25.
eau	le reste.

Les arêtes de l'échantillon sont chanfreinées sous un angle de 45° et sur 0,2 mm au maximum. L'épaisseur des couches à enlever de chaque côté $\geqslant$ 0,1 mm ; rugosité de la surface : $\leqslant$ 0,63 µm.

Après meulage, les échantillons se présentent sous forme de barreaux de dimensions suivantes :

largeur	5 ± 0,25 mm
hauteur	5 ± 0,25 mm.

On effectue les essais à la température ambiante. L'échantillon est placé sur des appuis horizontalement et de sorte que son axe longitudinal soit perpendiculaire aux axes desdits appuis. La mise en charge s'opère à une vitesse constante non supérieure à 2 mm/mn.

La limite de flexion est déterminée suivant la formule suivante :

$$\sigma_{fl} = \frac{3\,Fl}{2\,bh^2} \text{ MPa},$$

où : F est la charge de rupture

l, l'écartement des appuis

b,h, la largeur et la hauteur de l'échantillon, respectivement.

Pour déterminer la résistance au choc des alliages durs, il convient d'avoir recours à un mouton-pendule d'une puissance de 0,5 à 1,0 kgf.m, dont la conception permet de soumettre à l'essai l'échantillon reposant sur deux appuis. La distance entre les appuis est de 20 ± 0,5 mm. La vitesse du couteau de pendule au moment du choc se trouve dans les limites de 4 à 7 m/s. Le plan de va-et-vient du pendule est

vertical et équidistant des appuis. Les prescriptions quant aux dimensions et à la qualité de surface correspondent à celles relatives aux échantillons soumis aux essais de flexion transversale statique.

La résistance au choc est calculée à partir de la formule suivante :

$$a_{ch} = \frac{A_{ch}}{F_o} \quad (A.10^{-4}\ j/m^2)$$

où :

$$A_{ch} = A_{ch_1} - A_{ch_2} = P\ (h_1 - h_2) = P.l\ (\cos\beta - \cos\alpha),$$

où : A_{ch_1} et A_{ch_2} désignent le travail effectué avant et après le choc, respectivement ;

P est la masse du pendule ;

h_1 et h_2 désignent la hauteur de montée du pendule avant et après le choc, respectivement ;

l est la distance séparant le centre de gravité du pendule et l'axe de rotation ;

α et β sont les angles de montée du pendule avant et après la rupture de l'échantillon.

La dureté de Rockwell est la différence entre les profondeurs d'enfoncement de l'embout sous l'effet de la charge principale et après avoir supprimé cet effet et s'exprime en unités $H_{RA} = 100-l$, ou $l = \frac{H-h}{0,002}$;
H et h sont les profondeurs d'enfoncement de l'embout sous l'effet de la charge totale (60 kg) et de la charge préliminaire (10 kg), respectivement ; 100 est un nombre conventionnel ; 0,002 est la valeur du déplacement de l'embout en profondeur (mm), correspondant à une division d'échelle de l'instrument.

Pour les essais, on choisit 2 ou 3 échantillons. La surface (ou les parties de celle-ci) soumise à l'épreuve de dureté subit un meulage jusqu'à une rugosité R_a non supérieure à 0,63 μm. Le meulage doit être opéré de manière à éviter tout échauffement nuisible de l'échantillon. Lors

de la mesure de la dureté d'un échantillon à surface curviligne, le rayon de courbure de celle-ci doit être d'au moins 15 µm. L'épaisseur minimale à enlever par meulage est de 0,1 mm. L'épaisseur de l'échantillon résultant du meulage est de 1,6 mm au minimum. La surface de l'échantillon dans laquelle s'effectue la pénétration de l'embout doit être parallèle à la surface d'appui.

La vitesse de mise en charge doit remplir la condition en conformité avec laquelle la marche à vide de l'embout équipant l'appareil Rockwell se produit, sous l'effet de la charge F = 60 kg, pendant 5 à 8 s. Le temps de repos sous charge totale, après l'immobilisation de l'aiguille, ne doit pas dépasser 2 s, après quoi la charge principale est supprimée graduellement pendant 2 s.

On effectue l'essai de l'échantillon en trois points équidistants de ses extrémités.

Pour déterminer la densité des échantillons, on opère par pesée hydrostatique. En vue d'éviter toute pénétration de l'eau dans les pores de l'échantillon, celui-ci est normalement imprégné de paraffine liquide. La densité est déduite à partir de la formule

$$\gamma = \frac{F_1 \gamma_e}{F_2 - F_3},$$

où :

F_1, F_2, F_3 sont, respectivement, le poids de l'échantillon en l'air, le poids de l'échantillon imprégné en l'air et le poids de l'échantillon imprégné dans l'eau ;

γ_e est la densité de l'eau.

L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, détails et avantages de celle-ci apparaîtront mieux à la lumière de la description explicative, qui va suivre, de plusieurs exemples de réalisation concrets mais non limitatifs.

Exemple 1

Une charge contenant (% en poids) :

carbure de tungstène	70
cobalt	30

a été portée, dans un moule de graphite, à une température de 1,01 fois celle de naissance de la phase liquide, soit 1590°K. Le chauffage a été opéré en présence d'une pression de 1,95 MPa. Après un repos de 10 s, on a procédé au refroidissement. Jusqu'à une température égale à 0,98 fois celle de naissance de la phase liquide, c'est-à-dire jusqu'à 1586°K, le refroidissement s'est opéré en présence d'une pression de 1,95 MPa. Après avoir atteint lesdits 1586°K, on a augmenté la pression opératoire jusqu'à 8,8 MPa et on a continué le refroidissement sous cette pression jusqu'à la température de 1073°K. Au-dessuus de 1073°K, le refroidissement s'est opéré de la manière décrite plus haut. Les échantillons ainsi obtenus ont été soumis aux essais en vue de déterminer leurs propriétés physiques et mécaniques. Les résultats obtenus figurent dans le tableau 1 ci-après. Pour des raisons de comparaison, le même tableau montre les résultats relatifs aux échantillons provenant du traitement par la technique connue d'une charge de composition analogue.

Tableau 1.

Caractéristiques	Exemple 1.	Brevet belge N° 823112
Dureté, H_{R_A}	83,5	85,5
Densité, g/cm^3	12,7	13,7
Limite de flexion, MPa	1900	1600
Résistance au choc, A $10^{-4} J/m^2$	7,0	4,5

Comme il ressort des données figurant dans le tableau ci-dessus, les matériaux composites résistants à l'usure, obtenus en conformité avec l'invention, présentent de meilleures caractéristiques de limite de flexion et de résistance au choc que celles des matériaux résultant du procédé connu.

Exemple 2.

Une charge contenant (% en poids) :

carbure de tungstène 96
cobalt 4

a été portée, dans un moule de graphite, à une température égale à 1,15 fois celle de naissance de la phase liquide, soit 1763°K. Le chauffage a été opéré en présence d'une pression de 8,8 MPa. Après un repos de 60 s, on a procédé au refroidissement qu'on a opéré en présence de la même pression de 8,8 MPa. Après avoir atteint la température de 1733°K, on a augmenté la pression de manière à ce qu'elle atteigne 19,6 MPa et on a continué le refroidissement jusqu'à une température de 1073°K sans modifier la pression atteinte. Au-dessous de 1073°K, le refroidissement s'est opéré de la manière décrite plus haut.

Les échantillons obtenus à ce régime technologique ont été soumis aux essais en vue de déterminer leurs caractéristiques physiques et mécaniques. Les résultats obtenus se sont présentés comme suit :

dureté, H_{R_A} 90,5
densité, g/cm^3 15,1
limite de flexion, MPa 1400
résistance au choc, A $10^{-4} J/m^2$ ..... 1,6.

Exemple 3.

Une charge contenant (% en poids) :

carbure de tungstène 90
cobalt ..... 10.

renfermée dans un moule de graphite, a été portée à une température égale à 1,08 fois celle de naissance de la phase liquide, soit 1673°K. Le chauffage a été opéré en présence d'une pression de 5,85 MPa. Après repos pendant 30 s, on a procédé au refroidissement. Jusqu'à une température de 1,05 fois celle de naissance de la phase liquide, c'est-à-dire jusqu'à 1643°K, le refroidissement s'est opéré toujours

sous la même pression de 5,85 MPa. Après avoir atteint 1643°K, on a augmenté la pression jusqu'à 14,2 MPa et on a continué de refroidir sous cette pression jusqu'à la température de 1023°K. Au-dessous de 1023°K, le refroidissement s'est opéré de la manière décrite plus haut.

Les échantillons obtenus en conformité avec l'invention ont été soumis aux essais en vue de déterminer leurs propriétés physiques et mécaniques. Les résultats des essais se sont présentés comme suit :

dureté, H_{R_A} 87,5
densité, g/cm^3;..... 14,5
limite de flexion, MPa 1650
résistance au choc, A $10^{-4}J/m^2$ ..... 3,0.

Exemple 4.

Une charge comprenant une poudre de diamant à granularité de 630/500 en quantité de 3,5 carats pour 9g d'un mélange pulvérulent composé de 94 % de carbure de tungstène et de 6 % de cobalt, renfermée dans un moule de graphite, a été portée à une température égale à 1,1 fois celle de naissance de la phase liquide, c'est-à-dire à 1700°K. Le chauffage a été opéré en présence d'une pression de 7,8 MPa. Après un repos de 30 s, on a procédé au refroidissement. Jusqu'à une température égale à 1,06 fois celle de naissance de la phase liquide, c'est-à-dire jusqu'à 1650°K, le refroidissement s'est opéré toujours sous la même pression de 7,8 MPa. Une fois atteinte la température de 1650°K, on a augmenté la pression jusqu'à 14,7 MPa et on a continué le refroidissement sous cette pression jusqu'à la température de 1073°K. Au-dessous de 1073°K, le refroidissement s'est opéré de la manière décrite plus haut.

Les échantillons obtenus en conformité avec l'invention ont été soumis aux essais en vue de déterminer leurs propriétés physiques et mécaniques. Les résultats des essais se sont présentés comme suit :

densité, g/cm^3 12,0
limite de flexion, MPa 330
résistance au choc, A $10^{-4} J/m^2$..... 1,0.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention de matériaux composites résistants à l'usure parpressage à chaud, du type consistant à porter une charge à une température de 1,01 à 1,15 fois la température de naissance de la phase liquide, à la laisser reposer à cette température et à la soumettre ensuite à un refroidissement en présence d'une pression, caractérisé en ce que le chauffage, le maintien au repos et le refroidissement jusqu'à une température de 0,98 à 1,12 fois celle de naissance de la phase liquide sont effectués en présence d'une pression qui oscille entre 1,95 et 8,8 MPa, cette pression étant augmentée quand la température se retrouve, lors du refroidissement, dans les limites de 0,98 à 1,12 fois la température de naissance de la phase liquide.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au-dessous du niveau de 0,98 à 1,12 fois la température de naissance de la phase liquide, le refroidissement s'opère en présence d'une pression constante se trouvant entre 8,8 et 19,6 MPa.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le chauffage, le maintien au repos et le refroidissement jusqu'à la température de 0,98 à 1,12 fois celle de naissance de la phase liquide se déroulent en présence d'une pression de 1,95 à 2,45 MPa, et en ce qu'au-dessous du niveau de 0,98 à 1,12 fois la température de naissance de la phase liquide, le refroidissement s'opère en présence d'une pression se trouvant dans les limites de 8,8 à 9,8 MPa.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le chauffage, le maintien au repos et le refroidissement jusqu'à la température de 0,98 à 1,12 fois celle de naissance de la phase liquide se déroulent en présence d'une pression de 3,90 et 5,85 MPa, et en ce qu'au-dessous du niveau de 0,98 à 1,12 fois la température de naissance de la phase liquide, le refroidissement s'opère en présence d'une pression se trouvant dans les limites de 12,7 à 14,7 MPa.

5. Matériaux composites caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par le procédé faisant l'objet de l'une des revendications 1 à 4.