



(11) **EP 2 334 836 B9**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN CORRIGE**

(15) Information de correction:

Version corrigée no 1 (W1 B1)

Corrections, voir

Description Paragraphe(s) 53-54, 56-60

Revendications FR4

(51) Int Cl.:

C22C 33/02 ^(2006.01)

C22C 1/05 ^(2006.01)

C22C 29/06 ^(2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/EP2009/060980

(48) Corrigendum publié le:

07.08.2013 Bulletin 2013/32

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2010/031662 (25.03.2010 Gazette 2010/12)

(45) Date de publication et mention

de la délivrance du brevet:

14.03.2012 Bulletin 2012/11

(21) Numéro de dépôt: **09782201.9**

(22) Date de dépôt: **26.08.2009**

(54) **MATERIAU COMPOSITE HIERARCHIQUE**

HIERARCHISCHER VERBUNDWERKSTOFF

HIERARCHICAL COMPOSITE MATERIAL

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

Etats d'extension désignés:

AL BA RS

(30) Priorité: **19.09.2008 BE 200800521**

(43) Date de publication de la demande:

22.06.2011 Bulletin 2011/25

(73) Titulaire: **Magotteaux International SA**

4051 Vaux-sous-Chevremont (BE)

(72) Inventeur: **VESCERA, Francesco**

B-4530 Vaux-Borset (BE)

(74) Mandataire: **Pronovem**

Office Van Malderen

Parc d'affaires Zénobe Gramme- bâtiment K

Square des Conduites d'eau 1-2

4020 Liège (BE)

(56) Documents cités:

EP-B- 0 550 725

EP-B1- 1 450 973

WO-A-02/053316

US-A- 4 909 842

US-A- 5 720 830

US-A1- 2005 045 252

US-B1- 6 451 249

- **Journal of Materials Science Kluwer Academic Publishers USA, vol. 37, no. 18, 15 septembre 2002 (2002-09-15), pages 3881-3892, XP002529651 ISSN: 0022-2461 cité dans la demande & DATABASE INSPEC [Online] THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; 15 septembre 2002 (2002-09-15), DAS K ET AL: "A review on the various synthesis routes of TiC reinforced ferrous based composites" XP002529652 Database accession no. 7485723**

EP 2 334 836 B9

Description**Objet de l'invention**

5 **[0001]** La présente invention se rapporte à un matériau composite hiérarchique présentant une résistance améliorée à la sollicitation combinée usure/impact. Le composite comporte une matrice métallique en fonte ou en acier, renforcée par une structure particulière de carbure de titane.

Description

10 **[0002]** Les composites hiérarchiques sont une famille bien connue dans la science des matériaux. Pour les pièces d'usure composites réalisées en fonderie, les éléments de renfort doivent être présents sur une épaisseur suffisante afin de résister à des sollicitations importantes et simultanées en termes d'usure et d'impact.

15 **[0003]** Les pièces d'usure composites renforcées par du carbure de titane sont bien connues de l'homme de métier et leur réalisation par différentes voies d'accès est décrite dans l'article récapitulatif « A review on the various synthesis routes of TiC reinforced ferrous based composites » publié dans Journal of Material Science 37 (2002), pp. 3881-3892.

20 **[0004]** Les pièces d'usure composites renforcées par du carbure de titane créé *in situ* sont une des possibilités mentionnées dans cet article au point 2.4. Les pièces d'usure dans ce cas sont néanmoins réalisées en utilisant exclusivement des poudres dans le cadre d'une réaction de synthèse auto-propagée à haute température (SHS), où le titane réagit de manière exothermique avec le carbone pour former du carbure de titane au sein d'une matrice à base d'un alliage ferreux, également introduit sous forme de poudre. Ce type de synthèse permet d'obtenir du carbure de titane globulaire micrométrique dispersé de manière homogène au sein d'une matrice d'un alliage ferreux (Fig. 12A (c)). L'article décrit également très bien la difficulté de maîtriser une telle réaction de synthèse.

25 **[0005]** Le document EP 1 450 973 (Poncin) décrit un renforcement de pièce d'usure réalisé en plaçant dans le moule destiné à recevoir le métal de coulée, un insert constitué d'un mélange de poudres qui réagissent entre elles grâce à la chaleur apportée par le métal lors de la coulée à haute température (> 1400°C). La réaction entre les poudres est initiée par la chaleur du métal de coulée. Les poudres de l'insert réactif, après réaction de type SHS, vont créer un amas poreux (conglomérat) de particules dures de céramiques formées *in situ* ; cet amas poreux, une fois formé et encore à très haute température, sera immédiatement infiltré par le métal de coulée. La réaction entre les poudres est exothermique et auto-propagée, ce qui permet une synthèse du carbure dans le moule à haute température et augmente considérablement la mouillabilité de l'amas poreux vis-à-vis du métal d'infiltration. Cette technologie, bien que beaucoup plus économique que la métallurgie des poudres, reste encore assez onéreuse.

30 **[0006]** Le document WO 02/053316 (Lintunen) divulgue notamment une pièce composite obtenue par réaction SHS entre le titane et le carbone en présence de liants, ce qui permet de remplir les pores du squelette constitué par le carbure de titane. Les pièces sont réalisées à partir de poudres mises en compression dans un moule. La masse chaude obtenue après réaction SHS reste plastique et est comprimée dans sa forme définitive. L'allumage de la réaction ne se fait cependant pas par la chaleur d'un quelconque métal de coulée extérieur et par ailleurs il n'y a pas non plus de phénomène d'infiltration par un métal de coulée extérieur. Le document EP 0 852 978 A1 et le document US 5,256,368 divulguent une technique analogue liée à l'utilisation d'une pression ou d'une réaction sous pression pour aboutir à une pièce renforcée.

35 **[0007]** Le document GB 2 257 985 (Davies) divulgue une méthode pour la réalisation d'un alliage renforcé au carbure de titane par métallurgie des poudres. Celui-ci se présente sous la forme de particules microscopiques globulaires de taille inférieure à 10 µm dispersées au sein de la matrice métallique poreuse. Les conditions de réaction sont choisies de manière à propager un front de réaction SHS dans la pièce à réaliser. La réaction est allumée par un brûleur et il n'y a pas d'infiltration par un métal de coulée extérieur.

40 **[0008]** Le document US 6,099,664 (Davies) divulgue une pièce composite comportant du borure de titane et éventuellement du carbure de titane. Le mélange de poudres, comportant du ferrotitane eutectique, est chauffé par un brûleur de manière à former des réactions exothermiques du bore et du titane. Ici, un front de réaction se propage à travers la pièce.

45 **[0009]** Le document US 6,451,249 B1 divulgue une pièce composite renforcée comportant un squelette de céramique avec éventuellement des carbures qui sont liés entre eux par une matrice métallique en tant que liant et qui contient une thermitte capable de réagir selon une réaction SHS pour produire la chaleur de fusion nécessaire à l'agglomération des granules de céramique.

50 **[0010]** Les documents WO 93/03192 et US 4,909,842 divulguent également une méthode pour la réalisation d'un alliage comportant des particules de carbure de titane finement dispersées au sein d'une matrice métallique. Il s'agit là encore d'une technique de métallurgie des poudres et non pas d'une technique d'infiltration par une coulée en fonderie.

55 **[0011]** Le document US 2005/045252 divulgue un composite hiérarchique avec une structure hiérarchique périodique et tridimensionnelle de phases métalliques dures et ductiles arrangées en bandes.

[0012] D'autres techniques sont également bien connues de l'homme de métier, comme par exemple l'ajout de particules dures dans le métal liquide, dans le four de fusion, ou encore des techniques de rechargement ou de renforcements par des inserts. Toutes ces techniques présentent cependant divers inconvénients ne permettant pas de réaliser un composite hiérarchique renforcé avec du carbure de titane pratiquement sans limitation d'épaisseur et présentant une

Buts de l'invention

[0013] La présente invention se propose de remédier aux inconvénients de l'état de la technique et divulgue un matériau composite hiérarchique avec une résistance améliorée à l'usure tout en maintenant une bonne résistance aux chocs. Cette propriété est obtenue par une structure de renforcement particulière qui prend la forme d'une macro-microstructure comportant des zones millimétriques discrètes concentrées en particules globulaires micrométriques de carbure de titane.

[0014] La présente invention propose également un matériau composite hiérarchique comportant une structure particulière de carbure de titane obtenue par un procédé particulier.

[0015] La présente invention propose en outre un procédé pour l'obtention d'un matériau composite hiérarchique comportant une structure particulière de carbure de titane.

Résumé de l'invention

[0016] La présente invention divulgue un matériau composite hiérarchique comportant un alliage ferreux renforcé avec des carbures de titane selon une géométrie définie dans lequel, ladite partie renforcée comporte une macro-microstructure alternée de zones millimétriques concentrées en particules globulaires micrométriques de carbure de titane séparées par des zones millimétriques essentiellement exemptes de particules globulaires micrométriques de carbure de titane, lesdites zones concentrées en particules globulaires micrométriques de carbure de titane formant une microstructure dans laquelle les interstices micrométriques entre lesdites particules globulaires sont également occupés par ledit alliage ferreux.

[0017] Selon des modes particuliers de l'invention, le matériau composite hiérarchique comporte au moins une ou une combinaison appropriée des caractéristiques suivantes :

- lesdites zones millimétriques concentrées ont une concentration en carbures de titane supérieure à 36.9 % en volume ;
- ladite partie renforcée a une teneur globale de carbure de titane entre 16.6 et 50.5 % en volume ;
- les particules micrométriques globulaires de carbure de titane ont une taille inférieure à 50 µm ;
- la majeure partie des particules micrométriques globulaires de carbure de titane a une taille inférieure à 20 µm ;
- lesdites zones concentrées en particules globulaires de carbure de titane comportent 36.9 à 72.2 % en volume de carbure de titane ;
- lesdites zones millimétriques concentrées en carbure de titane ont une dimension variant de 1 à 12 mm ;
- lesdites zones millimétriques concentrées en carbure de titane ont une dimension variant de 1 à 6 mm ;
- lesdites zones concentrées en carbure de titane ont une dimension variant de 1.4 à 4 mm ;
- ledit composite est une pièce d'usure.

[0018] La présente invention divulgue également un procédé de fabrication du matériau composite hiérarchique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 comportant les étapes suivantes :

- mise à disposition d'un moule comportant l'empreinte du matériau composite hiérarchique avec une géométrie de renforcement prédéfinie ;
- introduction, dans la partie de l'empreinte destinée à former la partie renforcée, d'un mélange de poudres compactées comportant du carbone et du titane sous forme de granulés millimétriques précurseurs du carbure de titane ;
- coulée d'un alliage ferreux dans le moule, la chaleur de ladite coulée déclenchant une réaction exothermique de synthèse auto-propagée de carbure de titane à haute température (SHS) au sein desdits granulés précurseurs ;
- formation, au sein de la partie renforcée du matériau composite hiérarchique d'une macro-microstructure alternée de zones millimétriques concentrées en particules globulaires micrométriques de carbure de titane à l'emplacement desdits granulés précurseurs, lesdites zones étant séparées entre elles par des zones millimétriques essentiellement exemptes de particules globulaires micrométriques de carbure de titane, lesdites particules globulaires étant également séparées au sein desdites zones millimétriques concentrées de carbure de titane par des interstices micrométriques ;
- infiltration des interstices millimétriques et micrométriques par ledit alliage ferreux de coulée à haute température,

consécutive à la formation de particules microscopiques globulaires de carbure de titane.

[0019] Selon des modes particuliers de l'invention, le procédé comporte au moins une ou une combinaison appropriée des caractéristiques suivantes :

- le mélange de poudres compactées de titane et de carbone comporte une poudre d'un alliage ferreux ;
- ledit carbone est du graphite.

[0020] La présente invention divulgue également un matériau composite hiérarchique obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 11 à 13.

[0021] Enfin, la présente invention divulgue également un outil ou une machine comportant un matériau composite hiérarchique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ou selon la revendication 14.

Brève description des figures

[0022] La figure 1 montre un schéma de la macro-microstructure de renforcement au sein d'une matrice d'acier ou de fonte constituant le composite. La phase claire représente la matrice métallique et la phase foncée, des zones concentrées en carbure de titane globulaire. La photo est prise à faible grossissement au microscope optique sur une surface polie non attaquée.

[0023] La figure 2 représente la limite d'une zone concentrée en carbure de titane globulaire vers une zone globalement exempte de carbure de titane globulaire à plus fort grossissement. On remarque également la continuité de la matrice métallique sur l'ensemble de la pièce. L'espace entre les particules micrométriques de carbure de titane (interstices micrométriques ou pores) est également infiltré par le métal de coulée (acier ou fonte). La photo est prise à faible grossissement au microscope optique sur une surface polie non attaquée.

[0024] La figure 3a-3h représente le procédé de fabrication du composite hiérarchique selon l'invention.

- l'étape 3a montre le dispositif de mélange des poudres de titane et de carbone ;
- l'étape 3b montre la compaction des poudres entre deux rouleaux suivie d'un concassage et d'un tamisage avec recyclage des particules trop fines ;
- la figure 3c montre un moule de sable dans lequel on a placé un barrage pour contenir les granulés de poudre compactée à l'endroit du renforcement du composite hiérarchique ;
- la figure 3d montre un agrandissement de la zone de renforcement dans laquelle se trouvent les granulés compactés comportant les réactifs précurseurs du TiC ;
- l'étape 3e montre la coulée de l'alliage ferreux dans le moule ;
- la figure 3f montre le composite hiérarchique résultant de la coulée ;
- la figure 3g montre un agrandissement des zones à forte concentration en particules micrométriques (globules) de TiC - ce schéma représente les mêmes zones que dans la figure 4 ;
- la figure 3h montre un agrandissement au sein d'une même zone à forte concentration en globules de TiC - les globules micrométriques sont individuellement entourés par le métal de coulée.

[0025] La figure 4 représente une vue au binoculaire d'une surface polie, non attaquée, de la macro-microstructure selon invention avec des zones millimétriques (en gris clair) concentrées en carbure de titane globulaire micrométrique (globules de TiC). Les teintes sont inversées: la partie sombre représente la matrice métallique (acier ou fonte) remplissant à la fois l'espace entre ces zones concentrées en carbure de titane globulaire micrométrique mais aussi les espaces entre les globules eux-mêmes (voir Fig. 5 & 6).

[0026] Les figures 5 et 6 représentent des vues prises au microscope électronique SEM, de carbures de titane globulaires micrométriques sur des surfaces polies et non attaquées à des grossissements différents. On voit que dans ce cas particulier la plupart des globules de carbure de titane ont une taille inférieure à 10 μm .

[0027] Les figures 7 et 8 représentent des vues de carbures de titane globulaires micrométriques à des grossissements différents, mais cette fois sur des surfaces de rupture prises au microscope électronique SEM. On voit que les globules de carbure de titane sont parfaitement incorporés dans la matrice métallique. Ceci prouve que le métal de coulée infiltre (imprègne) complètement les pores lors de la coulée une fois que la réaction chimique entre le titane et le carbone est initiée.

[0028] Les figures 9 et 10 sont des spectres d'analyse du Ti ainsi que du Fe dans une pièce renforcée selon l'invention. Il s'agit d'un « mapping » de répartition du Ti et du Fe par analyse EDX, prise au microscope électronique à partir de la surface de rupture montrée à la figure 7. Les taches claires dans la figure 9 montrent le Ti et les taches claires dans la figure 10 montrent le Fe (donc les pores remplis par le métal de coulée).

[0029] La figure 11 montre, à fort grossissement, une surface de rupture prise au microscope électronique SEM avec

un carbure de titane angulaire qui s'est formé par précipitation, dans une zone globalement exempte en globules de carbure de titane.

[0030] La figure 12 montre, à fort grossissement, une surface de rupture prise au microscope électronique SEM avec une bulle de gaz. On tente toujours de limiter au maximum ce genre de défaut.

[0031] La figure 13 montre un agencement d'enclumes dans un concasseur à axe vertical qui a été utilisé pour effectuer des essais comparatifs entre des pièces d'usure comportant des zones renforcées avec des inserts volumineux et des pièces comportant des zones renforcées avec la macro-microstructure de la présente invention.

[0032] La figure 14 montre un schéma de principe illustrant la macro-microstructure selon la présente invention déjà partiellement illustrée à la figure 3.

Légende

[0033]

1. zones millimétriques concentrées en particules globulaires micrométriques de carbure de titane (globules)
2. interstices millimétriques remplis par l'alliage de coulée globalement exempts de particules globulaires micrométriques de carbure de titane
3. interstices micrométriques entre les globules de TiC également infiltrés par l'alliage de coulée
4. carbure de titane globulaire micrométrique dans les zones concentrées en carbure de titane
5. carbure de titane anguleux précipité dans les interstices globalement exempts de particules globulaires micrométriques de carbure de titane
6. défauts de gaz
7. enclume
8. mélangeur de poudres de Ti et de C
9. trémie
10. rouleau
11. concasseur
12. grille de sortie
13. tamis
14. recyclage des particules trop fines vers la trémie
15. moule de sable
16. barrage contenant les granulés compactés de mélange Ti/C
17. poche de coulée
18. composite hiérarchique

Description détaillée de l'invention

[0034] En science des matériaux, on appelle réaction SHS ou « **self-propagating high temperature synthesis** », une réaction de synthèse à haute température auto-propagée où l'on atteint des températures de réaction généralement supérieures à 1500°C, voire 2000°C. Par exemple, la réaction entre de la poudre de titane et de la poudre de carbone pour obtenir le carbure de titane TiC est fortement exothermique. On a uniquement besoin d'un peu d'énergie pour initier localement la réaction. Ensuite, la réaction se propagera spontanément à la totalité du mélange des réactifs grâce aux hautes températures atteintes. Après initiation de la réaction, il y a un front de réaction qui se propage ainsi spontanément (auto-propagée) et qui permet l'obtention du carbure de titane à partir du titane et du carbone. Le carbure de titane ainsi obtenu est dit « obtenu *in situ* » car il ne provient pas de l'alliage ferreux coulé.

[0035] Les mélanges de poudres de réactif comportent de la poudre de carbone et de la poudre de titane et sont comprimés en plaques et ensuite concassés afin d'obtenir des granulés dont la taille varie entre 1 et 12 mm, de préférence de 1 à 6 mm, et de manière particulièrement préférée entre 1.4 et 4 mm. Ces granulés ne sont pas compactés à 100 %. On les comprime généralement entre 55 et 95 % de la densité théorique. Ces granulés sont d'une utilisation/manipulation aisée (voir Fig. 3a-h).

[0036] Les granulés millimétriques de poudres de carbone et de titane mélangées, obtenus selon les schémas de la figure 3a-h, constituent les précurseurs du carbure de titane à créer et permettent de remplir facilement des parties de moules de formes diverses ou irrégulières. Ces granulés peuvent être maintenus en place dans le moule 15 à l'aide d'un barrage 16, par exemple. La mise en forme ou l'assemblage de ces granulés peut également se faire à l'aide d'une colle.

[0037] Le composite hiérarchique selon la présente invention, et en particulier la macro-microstructure de renforcement que l'on peut encore appeler structure alternée de zones concentrées en particules micrométriques globulaires de carbure de titane séparées par des zones qui en sont pratiquement exemptes, est obtenue par la réaction dans le moule

15 des granulés comportant un mélange de poudres de carbone et de titane. Cette réaction est initiée par la chaleur de la coulée de la fonte ou de l'acier utilisés pour couler toute la pièce, et donc à la fois la partie non-renforcée et la partie renforcée (voir Fig. 3e). La coulée déclenche donc une réaction exothermique de synthèse auto-propagée à haute température du mélange de poudres de carbone et de titane compactées sous forme de granulés (self-propagating high-temperature synthesis - SHS) et préalablement placées dans le moule 15. La réaction a alors la particularité de continuer à se propager dès qu'elle est initiée.

[0038] Cette synthèse à haute température (SHS) permet une infiltration aisée de tous les interstices millimétriques et micrométriques par la fonte ou l'acier de coulée (Fig. 3g & 3h). En augmentant la mouillabilité, l'infiltration peut se faire sur n'importe quelle épaisseur de renforcement. Elle permet avantageusement de créer, après réaction SHS et infiltration par un métal de coulée extérieur, des zones à forte concentration de particules globulaires de carbure de titane micrométrique (que l'on pourrait encore appeler des clusters de nodules), lesquelles zones ayant une taille de l'ordre du millimètre ou de quelques millimètres, et qui alternent avec des zones substantiellement exemptes en carbure de titane globulaire. Les zones à faible concentration en carbure représentent en réalité les espaces ou interstices millimétriques 2 entre les granulés infiltrés par le métal de coulée. Nous appelons cette superstructure une macro-microstructure de renforcement.

[0039] Une fois que ces granulés précurseurs de TiC ont réagi selon une réaction SHS, les zones où se trouvaient ces granulés montrent une dispersion concentrée de particules globulaires micrométriques 4 de TiC (globules) dont les interstices micrométriques 3 ont également été infiltrés par le métal de coulée, qui est ici de la fonte ou de l'acier. Il est important de remarquer que les interstices millimétriques et micrométriques sont infiltrés par la même matrice métallique que celle qui constitue la partie non renforcée du composite hiérarchique, ce qui permet une liberté totale de choix du métal de coulée. Dans le composite finalement obtenu, les zones à forte concentration de carbure de titane sont composées de particules globulaires micrométriques de TiC en pourcentage important (entre environ 35 et 75 % en volume) et de l'alliage ferreux d'infiltration.

[0040] Par particules globulaires micrométriques, il faut entendre des particules globalement sphéroïdales qui ont une taille allant du μm à quelques dizaines de μm , tout au plus. Nous les appelons également des globules de TiC. La grande majorité de ces particules ayant une taille inférieure à 50 μm et même à 20 μm , voire à 10 μm . Cette forme globulaire est caractéristique d'une méthode d'obtention du carbure de titane par synthèse auto-propagée SHS (voir Fig. 6).

[0041] La structure renforcée selon la présente invention peut être caractérisée au microscope optique ou électronique. On y distingue, visuellement ou à faible grossissement, la macro-microstructure de renforcement. A fort grossissement, on distingue dans les zones à forte concentration en carbure de titane, le carbure de titane de forme globulaire 4 avec un pourcentage volumique, dans ces zones, entre environ 35 et environ 75 %, dépendant du niveau de compaction des granulés à l'origine de ces zones (voir tableaux). Ces TiC globulaires sont de taille micrométrique (voir Fig. 6).

[0042] Dans les interstices entre les zones à forte concentration de carbure de titane, on constate également dans certains cas un faible pourcentage de TiC (< 5% vol) de forme anguleuse 5 formé par précipitation (voir Fig. 11). Ceux-ci proviennent d'une mise en solution dans le métal liquide d'une faible partie de carbure globulaire, formé lors de la réaction SHS. La dimension de ce carbure anguleux est également micrométrique. La formation de ce carbure de TiC anguleux n'est pas souhaitée mais est une conséquence du procédé de fabrication.

[0043] Dans la pièce d'usure selon l'invention, la proportion volumique de renforcement en TiC dépend de trois facteurs:

- de la porosité micrométrique présente dans les granulés de mélange de poudres de titane et de carbone,
- des interstices millimétriques présents entre les granulés de Ti + C,
- de la porosité provenant de la contraction volumétrique lors de la formation du TiC, à partir de Ti + C.

Mélange pour la fabrication des granulés (version Ti + C)

[0044] Le carbure de titane sera obtenu par la réaction entre la poudre de carbone et la poudre de titane. Ces deux poudres sont mélangées de manière homogène. Le carbure de titane peut être obtenu en mélangeant de 0.50 à 0.98 mole de carbone à 1 mole de titane, la composition stoechiométrique $\text{Ti} + 0.98 \text{C} \rightarrow \text{TiC}_{0.98}$ étant préférée.

Obtention des granulés (version Ti + C)

[0045] Le procédé d'obtention des granulés est illustré à la Fig. 3a-3h. Les granulés de réactifs carbone/titane sont obtenus par compaction entre des rouleaux 10 afin d'obtenir des bandes que l'on concasse ensuite dans un concasseur 11. Le mélange des poudres est fait dans un mélangeur 8 constitué d'une cuve munie de pales, afin de favoriser l'homogénéité. Le mélange passe ensuite dans un appareil de granulation par une trémie 9. Cette machine comprend deux rouleaux 10 au travers desquels on fait passer la matière. Une pression est appliquée sur ces rouleaux 10, ce qui permet de comprimer la matière. On obtient à la sortie une bande de matière comprimée qui est ensuite concassée afin

d'obtenir les granulés. Ces granulés sont ensuite tamisés à la granulométrie souhaitée dans un tamis 13. Un paramètre important est la pression appliquée sur les rouleaux ; au plus cette pression est élevée, au plus la bande, et donc les granulés seront comprimés. On peut ainsi faire varier la densité des bandes et par conséquent des granulés, entre 55 et 95 % de la densité théorique qui est de 3.75 g/cm³ pour le mélange stoechiométrique de titane et de carbone. La

densité apparente (tenant compte de la porosité) se situe alors entre 2.06 et 3.56 g/cm³.

[0046] Le degré de compaction des bandes dépend de la pression appliquée (en Pa) sur les rouleaux (diamètre 200 mm, largeur 30 mm) . Pour un bas niveau de compaction, de l'ordre de 10⁶ Pa, on obtient une densité sur les bandes de l'ordre de 55 % de la densité théorique. Après le passage à travers les rouleaux 10 pour comprimer cette matière, la densité apparente des granulés est de 3.75 x 0.55, soit 2.06 g/cm³.

[0047] Pour un haut niveau de compaction, de l'ordre de 25.10⁶ Pa, on obtient une densité sur les bandes de 90 % de la densité théorique, soit une densité apparente de 3.38 g/cm³. En pratique on peut aller jusqu'à 95 % de la densité théorique.

[0048] Par conséquent, les granulés obtenus à partir de la matière première Ti + C sont poreux. Cette porosité varie de 5 % pour les granulés très fortement comprimés, à 45 % pour les granulés faiblement comprimés.

[0049] Outre le niveau de compaction, il est également possible de régler la répartition granulométrique des granulés ainsi que leur forme lors de l'opération de concassage des bandes et de tamisage des granulés de Ti+C. On recycle à volonté les fractions granulométriques non désirées (voir Fig. 3b). Les granulés obtenus ont globalement une taille entre 1 et 12 mm, de préférence entre 1 et 6 mm, et de manière particulièrement préférée entre 1.4 et 4 mm.

Réalisation de la zone de renfort dans le composite hiérarchique selon invention

[0050] Les granulés sont réalisés comme exposé ci-dessus. Pour obtenir une structure tridimensionnelle ou superstructure/macro-microstructure avec ces granulés justifiant l'appellation composite hiérarchique, on les dispose dans les zones du moule où l'on souhaite renforcer la pièce. Ceci est réalisé en agglomérant les granulés soit au moyen d'une

colle, soit en les confinant dans un récipient, ou par tout autre moyen (barrage 16).

La densité en vrac de l'empilement des granulés de Ti + C est mesurée selon la norme ISO 697 et dépend du niveau de compaction des bandes, de la répartition granulométrique des granulés et du mode de concassage des bandes, qui influence la forme des granulés.

La densité en vrac de ces granulés de Ti + C est généralement de l'ordre de 0.9 g/cm³ à 2.5 g/cm³ en fonction du niveau de compaction de ces granulés et de la densité de l'empilement.

[0051] Avant réaction, on a donc un empilement de granulés poreux composés d'un mélange de poudre de titane et de poudre de carbone.

[0052] Lors de la réaction $Ti + C \rightarrow TiC$, il se produit une contraction volumétrique de l'ordre de 24 % quand on passe des réactifs au produit (contraction venant de la différence de densité entre les réactifs et les produits). Ainsi, la densité théorique du mélange Ti + C est de 3.75 g/cm³ et la densité théorique du TiC est de 4.93 g/cm³. Dans le produit final, après la réaction d'obtention du TiC, le métal de coulée infiltrera :

- la porosité microscopique présente dans les espaces à forte concentration en carbure de titane, dépendant du niveau de compaction initial de ces granulés ;
- les espaces millimétriques entre les zones à forte concentration en carbure de titane, dépendant de l'empilement initial des granulés (densité en vrac) ;
- la porosité venant de la contraction volumétrique lors de la réaction entre Ti + C pour obtenir le TiC.

Exemples

[0053] Dans les exemples qui suivent, on a utilisé les matières premières suivantes :

- titane, H.C. STARCK, Amperit 155.066, moins de 200 mesh,
- carbone graphite GK Kropfmuhl, UF4, > 99.5 %, moins de 15 µm,
- Fe, sous la forme Acier HSS M2, moins de 25 µm,
- proportions :

- Ti + C	100 g Ti - 24.5 g C
- Ti + C + Fe	100 g Ti - 24.5 g C - 35.2 g Fe

Mélange 15 min dans mélangeur Lindor, sous argon.

La granulation, a été effectuée avec un granulateur Sahut-Conreur.

Pour les mélanges Ti+C+Fe et Ti+C, la compacité des granulés a été obtenue de la façon suivante :

Pression rouleaux (10 ⁵ Pa)	Compacité moyenne (% de la densité théorique)
10	55
25	68
50	75
100	81
150	85
200	88
250	95

Le renforcement a été effectué en plaçant des granulés dans un container métallique de 100x30x150 mm, qui est ensuite placé dans le moule à l'endroit de la pièce que l'on souhaite renforcer. Ensuite on coule l'acier ou la fonte dans ce moule.

Exemple 1

[0054] Dans cet exemple, on vise à réaliser une pièce dont les zones renforcées comportent un pourcentage en volume global de TiC d'environ 42 %. A cette fin, on réalise une bande par compaction à 85 % de la densité théorique d'un mélange de C et de Ti. Après concassage, les granulés sont tamisés de manière à obtenir une dimension de granulés située entre 1.4 et 4 mm. On obtient une densité en vrac de l'ordre de 2.1 g/cm³ (35 % d'espace entre les granulés + 15 % de porosité dans les granulés).

[0055] On dispose les granulés dans le moule à l'endroit de la partie à renforcer qui comporte ainsi 65 % en volume de granulés poreux. On coule ensuite une fonte au chrome (3 % C, 25 % Cr) à environ 1500°C dans un moule en sable non préchauffé. La réaction entre le Ti et le C est initiée par la chaleur de la fonte. Cette coulée se fait sans atmosphère de protection. Après réaction, on obtient dans la partie renforcée 65 % en volume de zones avec une forte concentration d'environ 65 % en carbure de titane globulaire, soit 42 % en volume global de TiC dans la partie renforcée de la pièce d'usure.

Exemple 2

[0056] Dans cet exemple, on vise à réaliser une pièce dont les zones renforcées comportent un pourcentage en volume global de TiC d'environ 30 %. A cette fin, on réalise une bande par compaction à 70 % de la densité théorique d'un mélange de C et de Ti. Après concassage, les granulés sont tamisés de manière à obtenir une dimension de granulés située entre 1.4 et 4 mm. On obtient une densité en vrac de l'ordre de 1.4 g/cm³ (45 % d'espace entre les granulés + 30 % de porosité dans les granulés). On dispose les granulés dans la partie à renforcer qui comporte ainsi 55 % en volume de granulés poreux. Après réaction, on obtient, dans la partie renforcée, 55 % en volume de zones avec une forte concentration d'environ 53 % en carbure de titane globulaire, soit environ 30 % en volume global de TiC dans la partie renforcée de la pièce d'usure.

Exemple 3

[0057] Dans cet exemple, on vise à réaliser une pièce dont les zones renforcées comportent un pourcentage en volume global de TiC d'environ 20 %. A cette fin, on réalise une bande par compaction à 60 % de la densité théorique d'un mélange de C et de Ti. Après concassage, les granulés sont tamisés de manière à obtenir une dimension de granulés située entre 1 et 6 mm. On obtient une densité en vrac de l'ordre de 1.0 g/cm³ (55 % d'espace entre les granulés + 40 % de porosité dans les granulés). On dispose les granulés dans la partie à renforcer qui comporte ainsi 45 % en volume de granulés poreux. Après réaction, on obtient dans la partie renforcée 45 % en volume de zones concentrées à environ 45 % en carbure de titane globulaire, soit 20 % en volume global de TiC dans la partie renforcée de la pièce d'usure.

Exemple 4

[0058] Dans cet exemple, on a cherché à atténuer l'intensité de la réaction entre le carbone et le titane en y ajoutant un alliage ferreux en poudre. Comme dans l'exemple 2, on vise à réaliser une pièce d'usure dont les zones renforcées comportent un pourcentage en volume global de TiC d'environ 30 %. A cette fin, on réalise une bande par compaction

EP 2 334 836 B9

à 85 % de la densité théorique d'un mélange en poids de 15 % de C, 63 % de Ti et 22 % de Fe. Après concassage, les granulés sont tamisés de manière à obtenir une dimension de granulés située entre 1.4 et 4 mm. On obtient une densité en vrac de l'ordre de 2 g/cm³ (45 % d'espace entre les granulés + 15 % de porosité dans les granulés). On dispose les granulés dans la partie à renforcer qui comporte ainsi 55 % en volume de granulés poreux. Après réaction, on obtient dans la partie renforcée 55 % en volume de zones avec une forte concentration d'environ 55 % en carbure de titane globulaire, soit 30 % en volume de carbure de titane global dans la macro-microstructure renforcée de la pièce d'usure. [0059] Les tableaux suivants montrent les nombreuses combinaisons possibles.

Tableau 1 (Ti + 0.98 C) Pourcentage global de TiC obtenu dans la macro-microstructure renforcée après réaction Ti + 0.98 C dans la partie renforcée de la pièce d'usure

Compaction des granulés (% de la densité théorique qui est de 3,75 g/cm ³)		55	60	65	70	75	80	85	90	95
Remplissage de la partie renforcée de la pièce (% vol.)	70	29.3	31.9	34.6	37.2	39.9	42.6	45.2	47.9	50.5
	65	27.2	29.6	32.1	34.6	37.1	39.5	42.0	44.5	46.9
	55	23.0	25.1	27.2	29.3	31.4	33.4	35.5	37.6	39.7
	45	18.8	20.5	22.2	23.9	25.7	27.4	29.1	30.8	32.5

Ce tableau montre qu'avec un niveau de compaction allant de 55 à 95 % pour les bandes et donc les granulés, on peut pratiquer des niveaux de remplissage en granulés dans la partie renforcée allant de 45 à 70 % en volume (rapport entre le volume total des granulés et le volume de leur confinement). Ainsi, pour obtenir une concentration globale en TiC dans la partie renforcée d'environ 29 % vol. (en lettres grasses dans le tableau), on peut procéder à différentes combinaisons comme par exemple 60 % de compaction et 65 % de remplissage, ou 70 % de compaction et 55 % de remplissage, ou encore 85 % de compaction et 45 % de remplissage. Pour obtenir des niveaux de remplissage en granulés dans la partie renforcée allant jusqu'à 70 % en volume, on est obligé d'appliquer une vibration pour tasser les granulés. Dans ce cas, la norme ISO 697 pour la mesure du taux de remplissage n'est plus applicable et on mesure la quantité de matière dans un volume donné.

Tableau 2 Relation entre le niveau de compaction, la densité théorique et le pourcentage de TiC obtenu après réaction dans le granulé

Compaction des granulés	55	60	65	70	75	80	85	90	95
Densité en g/cm ³	2.06	2.25	2.44	2.63	2.81	3.00	3.19	3.38	3.56
TiC obtenu après réaction (et contraction) en %vol. dans les granulés	41.8	45.6	49.4	53.2	57.0	60.8	64.6	68.4	72.2

Ici nous avons représenté la densité des granulés en fonction de leur niveau de compaction et on en a déduit le pourcentage volumique de TiC obtenu après réaction et donc contraction d'environ 24 % vol. Des granulés compactés à 95 % de leur densité théorique permettent donc d'obtenir après réaction, une concentration de 72.2 % vol. en TiC.

Tableau 3 Densité en vrac de l'empilement des granulés

Compaction		55	60	65	70	75	80	85	90	95
Remplissage de la partie renforcée de la pièce en % vol	70	1.4	1.6	1.7	1.8	2	2.1	2.2	2.4	2.5
	65	1.3*	1.5	1.6	1.7	1.8	2.0	2.1	2.2	2.3
	55	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.7	1.8	1.9	2.0
	45	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.4	1.5	1.6
(*) Densité en vrac (1.3) = densité théorique (3.75 g/cm ³) x 0.65 (remplissage) x 0.55 (compaction)										

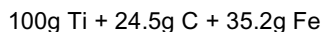
En pratique, ces tableaux servent d'abaques à l'utilisateur de cette technologie, qui se fixe un pourcentage global de TiC à réaliser dans la partie renforcée de la pièce et qui en fonction de cela détermine le niveau de remplissage et la

EP 2 334 836 B9

compaction des granulés qu'il va utiliser. Les mêmes tableaux ont été réalisés pour un mélange de poudres Ti + C + Fe.

Ti + 0.98 C + Fe

- 5 **[0060]** Ici, l'inventeur a visé un mélange permettant d'obtenir 15% en volume de fer après réaction. La proportion de mélange qui a été utilisée est de :



- 10 Nous entendons par poudre de fer : fer pur ou alliage de fer.
Densité théorique du mélange : 4.25 g/cm³
Retrait volumétrique lors de la réaction : 21 %

Tableau 4 Pourcentage global de TiC obtenu dans la macro-microstructure renforcée après réaction Ti + 0.98 C + Fe dans la partie renforcée de la pièce d'usure

Compaction des granulés (% de la densité théorique qui est de 4.25 g/cm ³)		55	60	65	70	75	80	85	90	95
Remplissage de la partie renforcée de la pièce (% vol)	70	25.9	28.2	30.6	32.9	35.5	37.6	40.0	42.3	44.7
	65	24.0	26.2	28.4	30.6	32.7	34.9	37.1	39.3	41.5
	55	20.3	22.2	24.0	25.9	27.7	29.5	31.4	33.2	35.1
	45	16.6	18.1	19.6	21.2	22.7	24.2	25.7	27.2	28.7

A nouveau, pour obtenir une concentration globale en TiC dans la partie renforcée d'environ 26 % vol (en lettres grasses dans le tableau), on peut procéder à différentes combinaisons comme par exemple 55 % de compaction et 70 % de remplissage, ou 60 % de compaction et 65 % de remplissage, ou 70 % de compaction et 55 % de remplissage, ou encore 85 % de compaction et 45 % de remplissage.

Tableau 5 Relation entre le niveau de compaction, la densité théorique et le pourcentage de TiC, obtenue après réaction dans le granulé en tenant compte de la présence de fer

Compaction des granulés	55	60	65	70	75	80	85	90	95
Densité en g/cm ³	2.34	2.55	2.76	2.98	3.19	3.40	3.61	3.83	4.04
TiC obtenu après réaction (et contraction) en %vol. dans les granulés	36.9	40.3	43.6	47.0	50.4	53.7	57.1	60.4	63.8

Tableau 6 Densité en vrac de l'empilement des granulés (Ti + C + Fe)

Compaction		55	60	65	70	75	80	85	90	95
Remplissage de la partie renforcée de la pièce en % vol.	70	1.6	1.8	1.9	2.1	2.2	2.4	2.5	2.7	2.8
	65	1.5*	1.7	1.8	1.9	2.1	2.2	2.3	2.5	2.6
	55	1.3	1.4	1.5	1.6	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2
	45	1.1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8
(*) Densité en vrac (1.5) = densité théorique (4.25) x 0.65 (remplissage) x 0.55 (compaction)										

Test comparatif avec EP 1450973

[0061] Des essais comparatifs entre des pièces d'usure comportant des zones renforcées avec des inserts assez volumineux (150x100x30 mm) et des pièces comportant des zones renforcées avec la macro-microstructure de la présente invention ont été réalisés. La machine de broyage dans laquelle ces tests ont été réalisés est représentée à la Fig. 13. Dans cette machine, l'inventeur a disposé alternativement une enclume comportant un insert selon l'état de la technique entourée de part et d'autre d'une enclume non renforcée, et une enclume avec une zone renforcée par une macro-microstructure selon la présente invention, elle aussi encadrée par deux enclumes de référence non renforcées.

[0062] Un indice de performance a été défini par rapport à une enclume non renforcée et par rapport à un type de roche donné. Même si l'extrapolation vers d'autres types de roche n'est pas toujours aisée, nous avons néanmoins tenté une approche quantitative quant à l'usure observée.

Indice de performance (IP)**[0063]**

	Insert de 150x100x30 mm (état de la technique)		Zone renforcée de 150x100x30 mm (selon l'invention)			
	Ti+C (1100g)	Ti+C+Fe (1240g)	Granulés* Ti + C			Granulés* Ti+C+Fe(900g)
			630g	765g	810g	
Compaction	65 %		70%	80%	85%	85%
IP Essai 1	2.1				2.5	
IP Essai 2	2.2	2.2	2.3	2.4	2.4	2.3
IP Essai 3	2.4		2.4		2.7	
IP Essai 4	2.1		2.1		2.4	
IP Essai 5	2.4			2.4		
*Taille des granulés 1.4 et 4 mm						

[0064] L'indice de performance est le ratio de l'usure des enclumes de référence non renforcées par rapport à l'usure de l'enclume renforcée. Un indice de 2 signifie donc que la pièce renforcée s'est usée deux fois moins vite que les pièces de référence. On mesure l'usure dans la partie travaillante (mm usés), là où se trouve le renforcement.

[0065] Les performances de l'insert selon l'état de la technique sont semblables à celles de la macro-microstructure de l'invention, sauf pour le taux de compactage de 85 % des granulés qui montre une performance légèrement supérieure. Si l'on compare cependant les quantités de matière utilisées pour équiper la zone de renfort, on constate qu'avec 765 g de poudre de Ti + C, on obtient la même performance qu'avec 1100 g de poudre Ti + C sous forme d'insert. Dans la mesure où ce mélange coûte aux alentours de 75 Euro/kg en 2008, on mesure l'avantage que procure l'invention.

[0066] Globalement, on gagne selon les cas entre 20 et 40 % en masse du renforcement par rapport à un insert du type de ceux décrits dans EP 1450973.

Ainsi, si l'on considère un rapport de 4 entre la densité de l'alliage ferreux (± 7.6) et la densité en vrac du renforcement (± 1.9), l'ajout de 5 % en masse de renforcement correspond à un renforcement dans la pièce finale de 20 % en volume. Une quantité très faible de matière de renforcement est donc disposée de manière très efficace.

Avantages

[0067] La présente invention présente les avantages suivants par rapport à l'état de la technique en général:

- utilisation de moins de matière pour un même niveau de renforcement ;
- meilleure résistance au choc ;
- résistance à l'usure équivalente, voire meilleure ;
- plus de flexibilité dans les paramètres de mise en oeuvre (plus de flexibilité pour les applications) ;
- moins de défauts de fabrication, en particulier

- moins de défauts de gaz,
- susceptibilité moindre à la crique lors de la fabrication,
- meilleur maintien du renforcement dans la pièce se traduisant par un pourcentage de rebut moindre ;

5 - infiltration aisée du renforcement, de part l'exothermicité de la réaction, ce qui permet :

- de réaliser un renforcement d'épaisseur importante,
- de placer le renforcement en surface,
- de renforcer des parois minces ;

10

- renforcement localisé, limité aux endroits souhaités;
- surface saine du carbure formé, ce qui entraîne une bonne liaison avec le métal de coulée ;
- pas d'application de pression lors de la coulée ;
- pas d'atmosphère de protection particulière ;

15

- pas de post-traitement de compaction.

Meilleure résistance aux chocs

20

[0068] Dans le procédé selon l'invention, les granulés millimétriques poreux sont sertis dans l'alliage métallique d'infiltration. Ces granulés millimétriques sont eux-mêmes composés de particules microscopiques, à tendance globulaire, de TiC, également sertis dans l'alliage métallique d'infiltration. Ce système permet d'obtenir une pièce composite avec une macrostructure au sein de laquelle il y a une microstructure identique à une échelle environ mille fois plus petite.

25

[0069] Le fait que ce matériau comporte des petites particules globulaires de carbure de titane, dures et finement dispersées dans une matrice métallique qui les entoure, permet d'éviter la formation et la propagation des fissures (voir Fig. 4 et Fig. 6). On a ainsi un double système dissipatif des fissures.

30

[0070] Les fissures prennent généralement naissance aux endroits les plus fragiles, qui sont dans ce cas la particule de TiC, ou l'interface entre cette particule et l'alliage métallique d'infiltration. Si une fissure prend naissance à l'interface, ou dans la particule micrométrique de TiC, la propagation de cette fissure est entravée ensuite par l'alliage d'infiltration qui entoure cette particule. La ténacité de l'alliage d'infiltration est supérieure à celle de la particule céramique TiC. La fissure a besoin de plus d'énergie pour passer d'une particule à l'autre pour franchir les espaces micrométriques qui existent entre les particules.

[0071] Une autre raison pour expliquer la meilleure résistance aux chocs est une mise en oeuvre plus rationnelle de carbure de titane pour réaliser un renforcement adéquat.

35

Résistance à l'usure (comportement en service)

40

[0072] Il est important de souligner que cette meilleure résistance aux chocs ne se fait pas au détriment de la résistance à l'usure. Dans cette technique, les particules dures sont particulièrement bien intégrées dans l'alliage métallique d'infiltration. Dans les applications soumises à des chocs violents, un phénomène d'écaillage de la partie renforcée est peu probable.

Flexibilité maximale pour les paramètres de mise en oeuvre

45

[0073] Outre le niveau de compaction des granulés, on peut faire varier deux paramètres qui sont la fraction granulométrique et la forme des granulés, et donc leur densité en vrac. Par contre dans une technique de renforcement par insert on ne peut faire varier que le niveau de compaction de celui-ci dans une plage limitée. Au niveau de la forme que l'on souhaite donner au renforcement, compte tenu du design de la pièce et de l'endroit que l'on souhaite renforcer, l'utilisation de granulés permet davantage de possibilités et d'adaptation.

50

Avantages au niveau de la fabrication

[0074] L'utilisation comme renforcement d'un empilement de granulés poreux présente certains avantages au niveau de la fabrication :

55

- moins de dégagement gazeux,
- moindre susceptibilité à la crique,
- meilleure localisation du renforcement dans la pièce.

La réaction entre le Ti et le C est fortement exothermique. L'élévation de température provoque un dégazage des réactifs, c'est-à-dire des matières volatiles comprises dans les réactifs (H_2O dans le carbone, H_2 , N_2 dans le titane). Au plus la température de réaction est élevée, au plus ce dégagement est important. La technique par granulés permet de limiter la température, de limiter le volume gazeux et permet une évacuation plus facile des gaz et ainsi de limiter les défauts de gaz (voir Fig. 12 avec bulle de gaz indésirable).

Faible susceptibilité à la crique lors de la fabrication de la pièce d'usure selon l'invention

[0075] Le coefficient de dilatation du renforcement TiC est plus faible que celui de la matrice en alliage ferreux (coefficient de dilatation du TiC : $7.5 \cdot 10^{-6}/K$ et de l'alliage ferreux : environ $12.0 \cdot 10^{-6}/K$). Cette différence dans les coefficients de dilatation a pour conséquence de générer des tensions dans le matériau pendant la phase de solidification et aussi lors du traitement thermique. Si ces tensions sont trop importantes, des criques peuvent apparaître dans la pièce et conduire au rebut de celle-ci. Dans la présente invention, on utilise une faible proportion de renforcement TiC (moins de 50 % en volume), ce qui entraîne moins de tensions dans la pièce. De plus, la présence d'une matrice plus ductile entre les particules globulaires micrométriques de TiC en zones alternées de faible et de forte concentration permet de mieux assumer d'éventuelles tensions locales.

Excellent maintien du renforcement dans la pièce

[0076] Dans la présente invention, la frontière entre la partie renforcée et la partie non renforcée du composite hiérarchique n'est pas abrupte puisqu'il y a une continuité de la matrice métallique entre la partie renforcée et la partie non renforcée, ce qui permet de la protéger contre un arrachage complet du renforcement.

Revendications

1. Matériau composite hiérarchique comportant un alliage ferreux renforcé avec des carbures de titane selon une géométrie définie dans lequel, ladite partie renforcée comporte une macro-microstructure alternée de zones millimétriques (1) concentrées en particules globulaires micrométriques de carbure de titane (4) séparées par des zones millimétriques (2) essentiellement exemptes de particules globulaires micrométriques de carbure de titane (4), lesdites zones concentrées en particules globulaires micrométriques de carbure de titane (4) formant une microstructure dans laquelle les interstices micrométriques (3) entre lesdites particules globulaires (4) sont également occupés par ledit alliage ferreux.
2. Matériau composite selon la revendication 1, dans lequel lesdites zones millimétriques concentrées ont une concentration en carbure de titane (4) supérieure à 36.9 % en volume.
3. Matériau composite selon la revendication 1, dans lequel ladite partie renforcée a une teneur globale de carbure de titane entre 16.6 et 50.5 % en volume.
4. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel les particules micrométriques globulaires de carbure de titane (4) ont une taille inférieure à $50\mu m$.
5. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la majeure partie des particules micrométriques globulaires de carbure de titane (4) a une taille inférieure à $20\mu m$.
6. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel lesdites zones concentrées en particules globulaires de carbure de titane (1) comportent 36.9 à 72.2 % en volume de carbure de titane.
7. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel lesdites zones millimétriques concentrées en carbure de titane (1) ont une dimension variant de 1 à 12 mm.
8. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel lesdites zones millimétriques concentrées en carbure de titane (1) ont une dimension variant de 1 à 6 mm.
9. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel lesdites zones concentrées en carbure de titane (1) ont une dimension variant de 1.4 à 4 mm.

10. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit composite est une pièce d'usure.

11. Procédé de fabrication par coulée du matériau composite hiérarchique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comportant les étapes suivantes :

- mise à disposition d'un moule comportant l'empreinte du matériau composite hiérarchique avec une géométrie de renforcement prédéfinie;
- introduction, dans la partie de l'empreinte destinée à former la partie renforcée, d'un mélange de poudres compactées comportant du carbone et du titane sous forme de granulés millimétriques précurseurs du carbure de titane;
- coulée d'un alliage ferreux dans le moule, la chaleur de ladite coulée déclenchant une réaction exothermique de synthèse auto-propagée de carbure de titane à haute température (SHS) au sein desdits granulés précurseurs;
- formation, au sein de la partie renforcée du matériau composite hiérarchique d'une macro-microstructure alternée de zones millimétriques concentrées (1) en particules globulaires micrométriques de carbure de titane (4) à l'emplacement desdits granulés précurseurs, lesdites zones étant séparées entre elles par des zones millimétriques (2) essentiellement exemptes de particules globulaires micrométriques de carbure de titane (4), lesdites particules globulaires (4) étant également séparées au sein desdites zones millimétriques concentrées (1) de carbure de titane par des interstices micrométriques (3);
- infiltration des interstices millimétriques (2) et micrométriques (3) par ledit alliage ferreux de coulée à haute température, consécutive à la formation de particules microscopiques globulaires de carbure de titane (4).

12. Procédé de fabrication selon la revendication 11, dans lequel le mélange de poudres compactées de titane et de carbone comporte une poudre d'un alliage ferreux.

13. Procédé de fabrication selon la revendication 11, dans lequel ledit carbone est du graphite.

14. Matériau composite hiérarchique obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 11 à 13.

15. Outil ou machine comportant un matériau composite hiérarchique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ou selon la revendication 14.

Claims

1. A hierarchical composite material comprising a ferrous alloy reinforced with titanium carbides according to a defined geometry, wherein said reinforced portion comprises an alternating macro-microstructure of millimetric areas (1) concentrated with micrometric globular particles of titanium carbide (4) separated by millimetric areas (2) essentially free of micrometric globular particles of titanium carbide (4), said areas concentrated with micrometric globular particles of titanium carbide (4) forming a microstructure in which the micrometric interstices (3) between said globular particles (4) are also filled by said ferrous alloy.
2. The composite material according to claim 1, wherein said millimetric concentrated areas have a concentration of titanium carbide (4) greater than 36.9% by volume.
3. The composite material according to claim 1, wherein said reinforced portion has a global titanium carbide content between 16.6 and 50.5% by volume.
4. The composite material according to any of claims 1 or 2, wherein the micrometric globular particles of titanium carbide (4) have a size of less than 50 μm.
5. The composite material according to any of the preceding claims, wherein the major portion of the micrometric globular particles of titanium carbide (4) has a size of less than 20 μm.
6. The composite material according to any of the preceding claims, wherein said areas concentrated with globular particles of titanium carbide (1) comprise 36.9 to 72.2% by volume of titanium carbide.

7. The composite material according to any of the preceding claims, wherein said millimetric areas concentrated with titanium carbide (1) have a dimension varying from 1 to 12 mm.
8. The composite material according to any of the preceding claims, wherein said millimetric areas concentrated in titanium carbide (1) have a dimension varying from 1 to 6 mm.
9. The composite material according to any of the preceding claims, wherein said areas concentrated in titanium carbide (1) have a dimension varying from 1.4 to 4 mm.
10. Composite material according to any of the preceding claims, wherein said composite is a wear part.
11. A method for manufacturing by casting a hierarchical composite material according to any of claims 1 to 10, comprising the following steps:
 - providing a mold comprising the imprint of the hierarchical composite material with a predefined reinforcement geometry;
 - introducing, into the portion of the imprint intended to form the reinforced portion, a mixture of compacted powders comprising carbon and titanium in the form of millimetric granules precursor of titanium carbide;
 - casting a ferrous alloy into the mold, the heat of said casting triggering an exothermic self-propagating high temperature synthesis (SHS) of titanium carbide within said precursor granules;
 - forming, within the reinforced portion of the hierarchical composite material, an alternating macro-microstructure of millimetric areas concentrated (1) with micrometric globular particles of titanium carbide (4) at the location of said precursor granules, said areas being separated from each other by millimetric areas (2) essentially free of micrometric globular particles of titanium carbide (4), said globular particles (4) being also separated within said millimetric areas concentrated (1) with titanium carbide by micrometric interstices (3);
 - infiltration of the millimetric (2) and micrometric (3) interstices by said high temperature cast ferrous alloy, following the formation of microscopic globular particles of titanium carbide (4).
12. The manufacturing method according to claim 11, wherein the mixture of compacted powders of titanium and carbon comprises a powder of a ferrous alloy.
13. The manufacturing method according to claim 11, wherein said carbon is graphite.
14. The hierarchical composite material obtained according to the method of any of claims 11 to 13.
15. A tool or machine comprising a hierarchical composite material according to any of claims 1 to 10 or according to claim 14.

Patentansprüche

1. Hierarchisches Verbundmaterial, das eine Eisenlegierung aufweist, die mit Titancarbidem gemäß einer festgelegten Geometrie verstärkt ist, wobei der verstärkte Abschnitt eine Makro-Mikrostruktur aufweist, in der sich Millimeterzonen (1) abwechseln, in denen sich körnige Titancarbid-Mikrometerpartikel (4) konzentrieren, die durch Millimeterzonen (2) getrennt sind, die im wesentlichen keine körnigen Titancarbid-Mikrometerpartikel (4) enthalten, wobei die Zonen, in denen körnige Titancarbid-Mikrometerpartikel (4) konzentriert sind, eine Mikrostruktur bilden, in der die Mikrometer-Zwischenräume (3) zwischen den körnigen Partikeln (4) ebenfalls von der Eisenlegierung belegt sind.
2. Verbundmaterial nach Anspruch 1, wobei die konzentrierten Millimeterzonen eine Titancarbidkonzentration (4) von über 36,9 Volumenprozent haben.
3. Verbundmaterial nach Anspruch 1, wobei der verstärkte Abschnitt einen allgemeinen Gehalt an Titancarbid zwischen 16,6 und 50,5 Volumenprozent aufweist.
4. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die körnigen Titancarbid-Mikrometerpartikel (4) eine Größe von weniger als 50 µm aufweisen.
5. Verbundmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der größte Teil der körnigen Titancarbid-Mi-

krometerpartikel (4) eine Größe von weniger als 20 µm aufweist.

6. Verbundmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Zonen, in denen körnige Partikel Titancarbid (1) konzentriert sind, 36,9 bis 72,2 Volumenprozent Titancarbid aufweisen.

7. Verbundmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Millimeterzonen, in denen Titancarbid (1) konzentriert ist, eine Größe aufweisen, die von 1 bis 12 mm variiert.

8. Verbundmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Millimeterzonen, in denen Titancarbid (1) konzentriert ist, eine Größe aufweisen, die von 1 bis 6 mm variiert.

9. Verbundmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Zonen, in denen Titancarbid (1) konzentriert ist, eine Größe aufweisen, die von 1,4 bis 4 mm variiert.

10. Verbundmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Verbundmaterial ein Verschleißteil ist.

11. Verfahren zur Herstellung durch Gießen des hierarchischen Verbundmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 10, das die folgenden Schritte umfasst:

- Bereitstellung einer Form, die den Abdruck des hierarchischen Verbundmaterials mit einer vorher festgelegten Verstärkungsgeometrie aufweist,

- Einleitung eines verdichteten Pulvergemischs, das Kohlenstoff und Titan in Form von Millimetergranulat als Vorläufer des Titancarbids enthält, in den Abschnitt des Abdrucks, der dazu bestimmt ist, den verstärkten Abschnitt zu bilden,

- Gießen einer Eisenlegierung in die Form, wobei die Wärme des Schmelzguts innerhalb der Vorläuferpartikel eine selbstgängige exotherme Hochtemperatur-Titancarbid-Synthesereaktion (SHS) auslöst,

- Ausbildung, innerhalb des verstärkten Abschnitts des hierarchischen Verbundmaterials, einer Makro-Mikrostruktur, in der sich Millimeterzonen (1), in denen sich körnige Titancarbid-Mikrometerpartikel (4) an der Stelle des Vorläufergranulats konzentrieren, abwechseln, wobei diese Zonen voneinander durch Millimeterzonen (2) getrennt sind, die im wesentlichen keine körnigen Titancarbid-Mikrometerpartikel (4) enthalten, wobei die körnigen Partikel (4) auch innerhalb der Millimeterzonen (1), in denen Titancarbid konzentriert ist, durch Mikrometer-Zwischenräume (3) getrennt sind,

- Tränkung der Millimeter- (2) und Mikrometer-Zwischenräume (3) mit der Hochtemperatur-Eisengusslegierung im Anschluss an die Ausbildung körniger mikroskopischer Titancarbidpartikel (4).

12. Herstellungsverfahren nach Anspruch 11, wobei das verdichtete Titan-Kohlenstoff-Pulvergemisch ein Pulver einer Eisenlegierung aufweist.

13. Herstellungsverfahren nach Anspruch 11, wobei der Kohlenstoff Graphit ist.

14. Hierarchisches Verbundmaterial, das nach einem der Ansprüche 11 bis 13 hergestellt wird.

15. Werkzeug oder Maschine, das/die ein hierarchisches Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder nach Anspruch 14 aufweist.

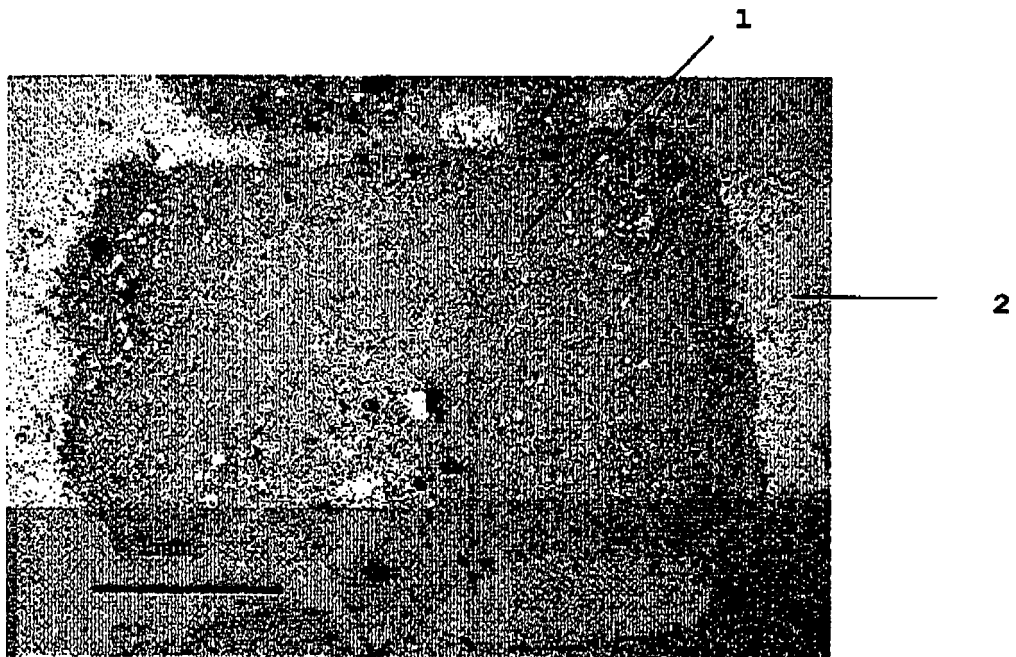


Fig. 1

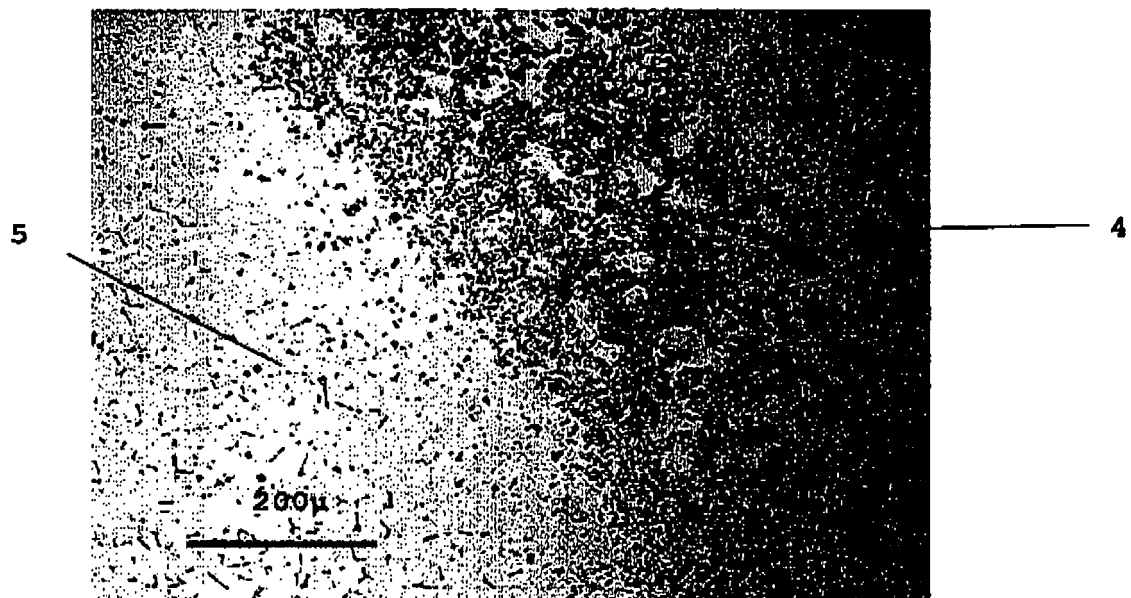


Fig. 2

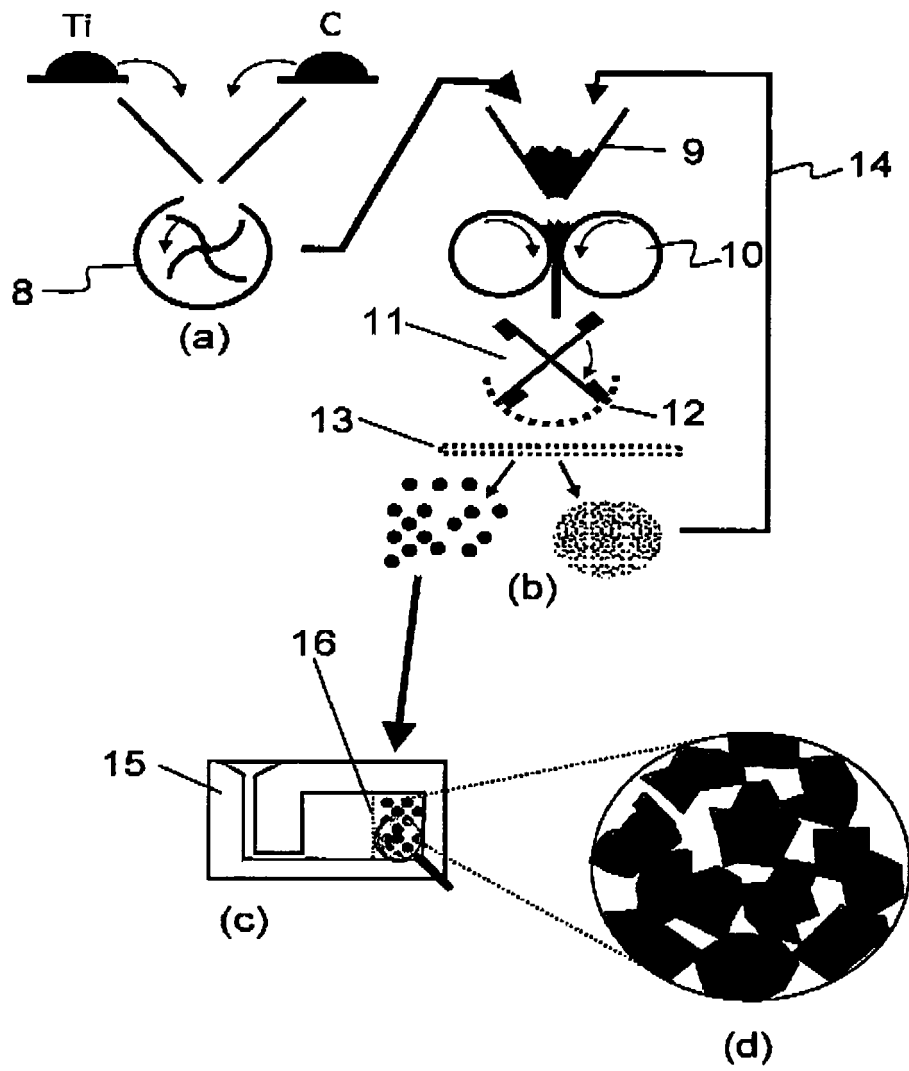


Fig. 3a-3d

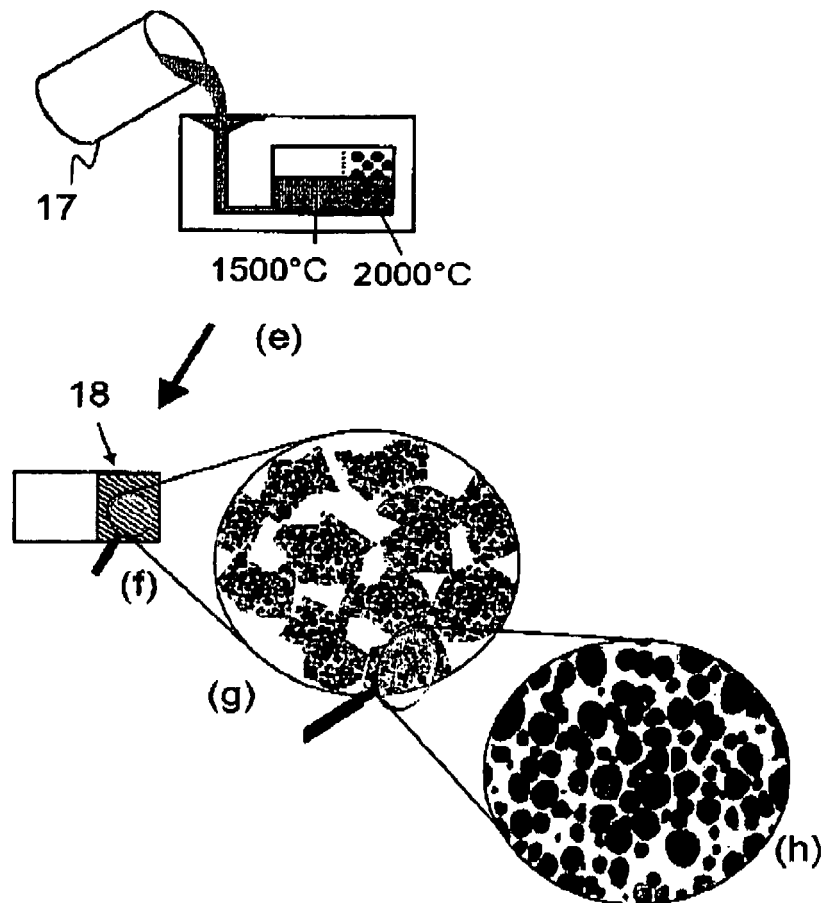


Fig. 3e-3h

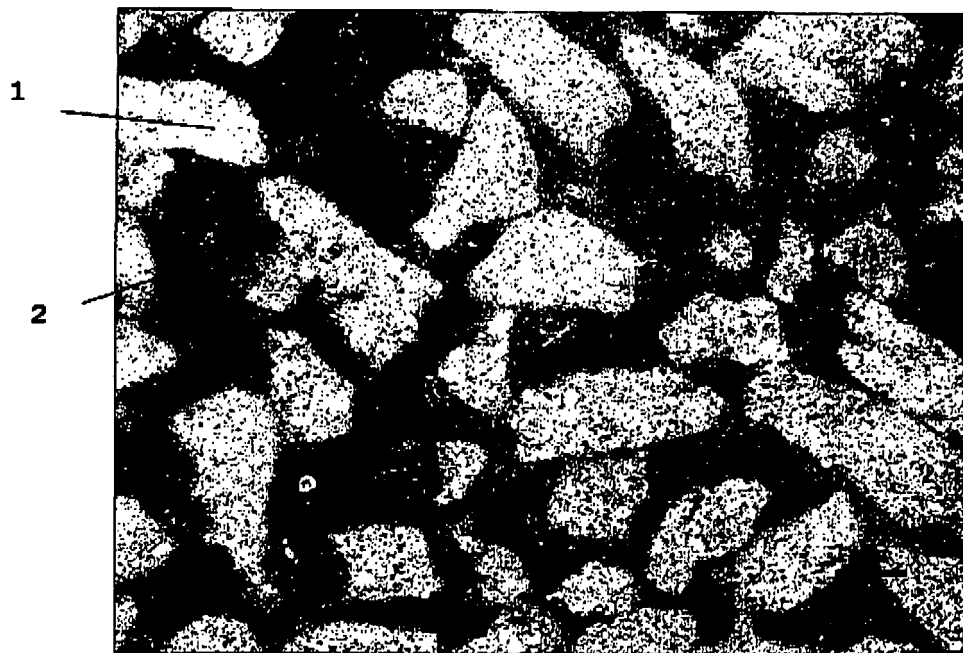


Fig. 4

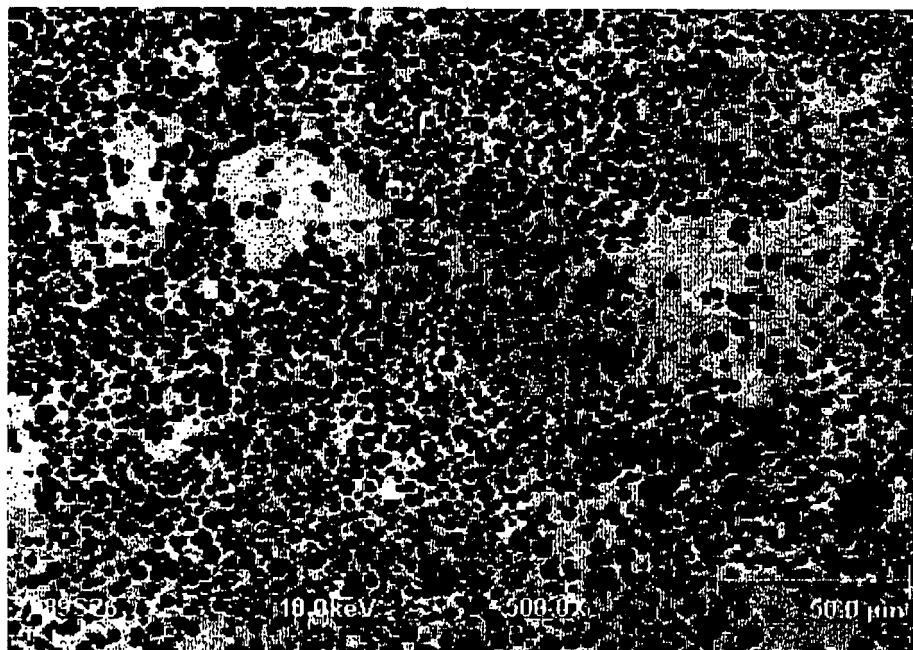


Fig. 5

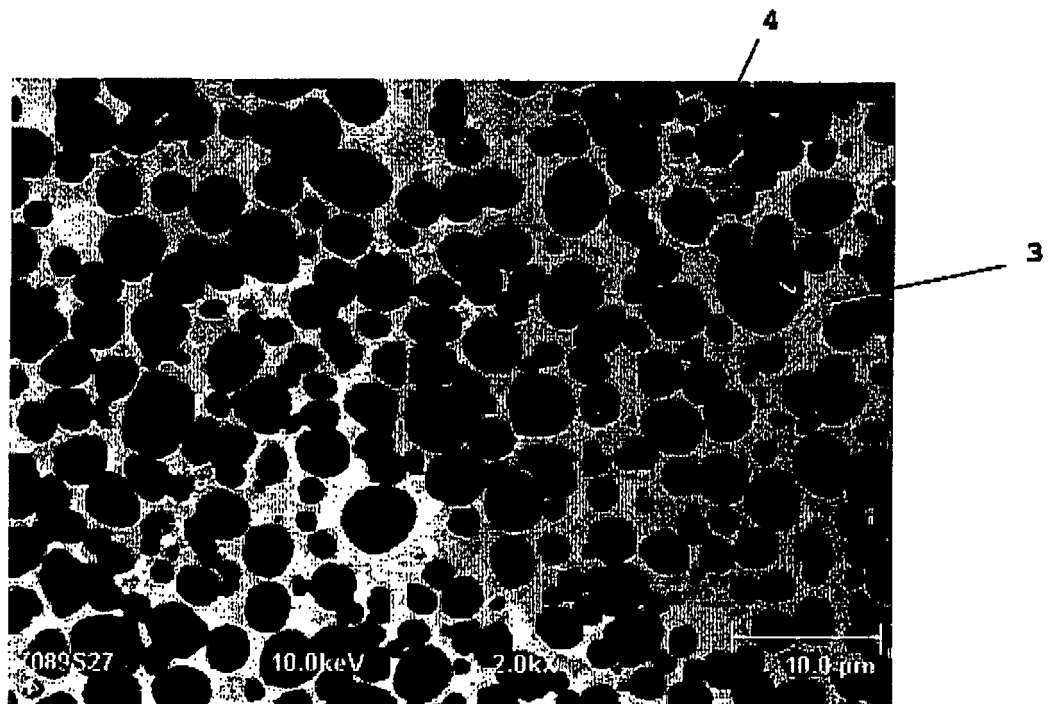


Fig. 6

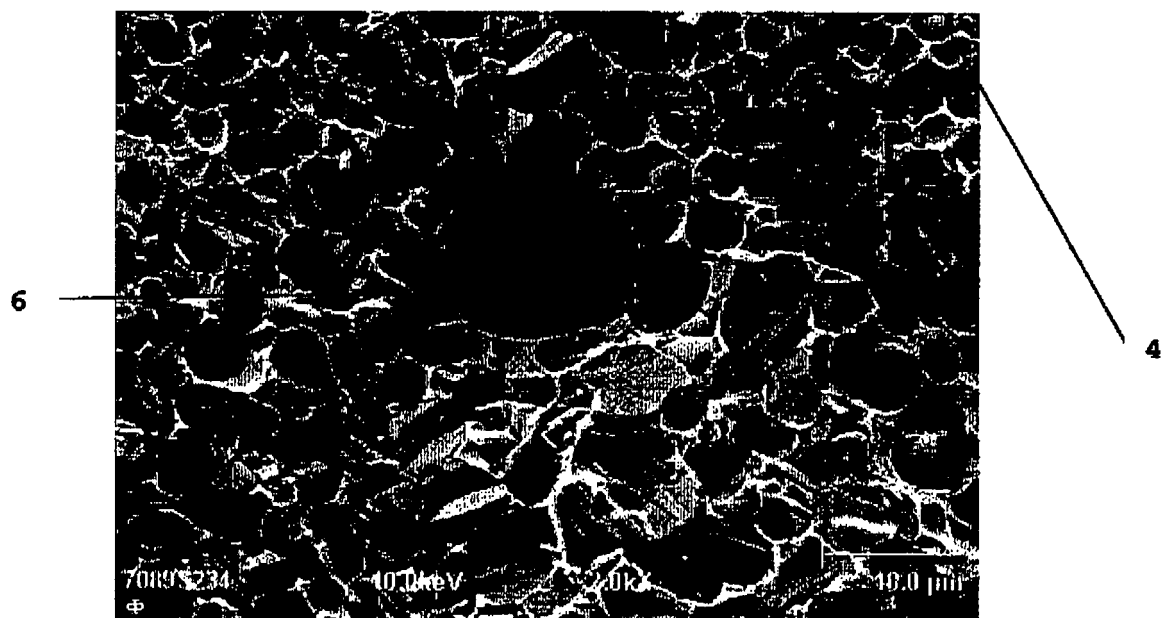


Fig. 7

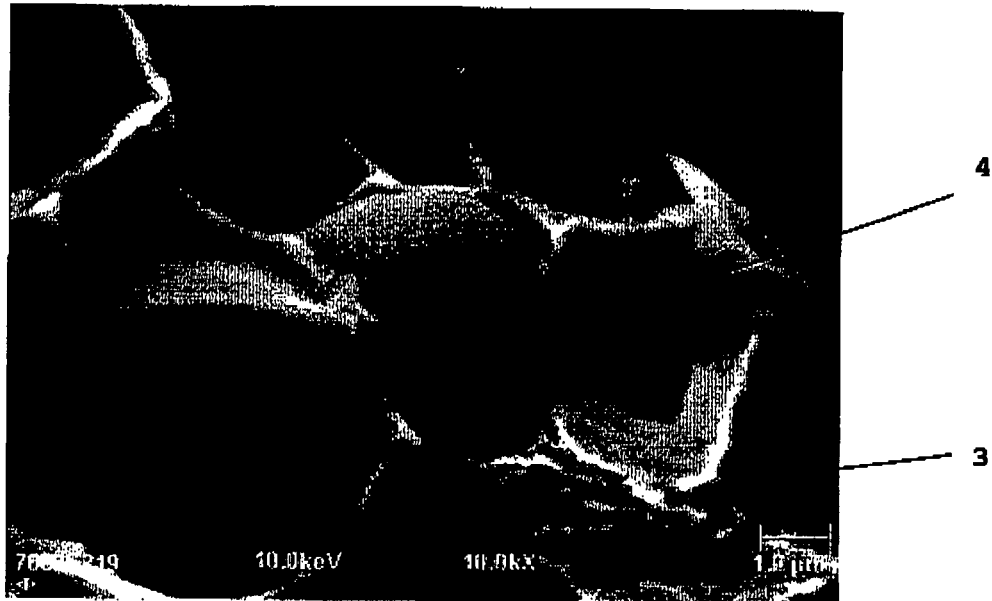


Fig. 8

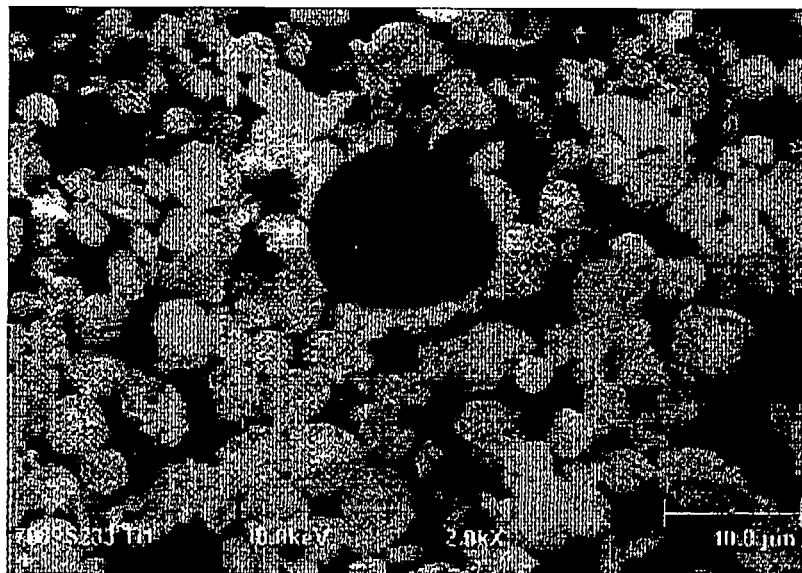


Fig. 9 (Ti)

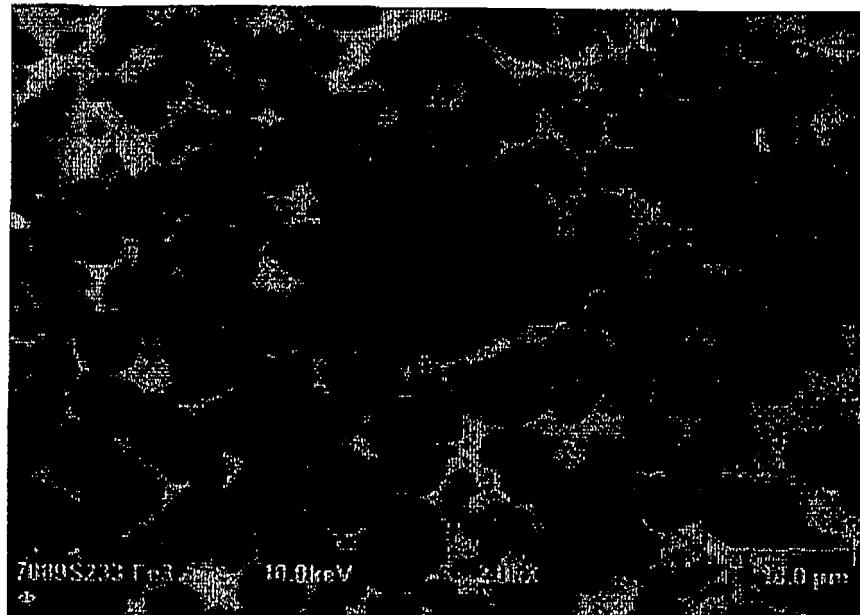


Fig.10 (Fe)

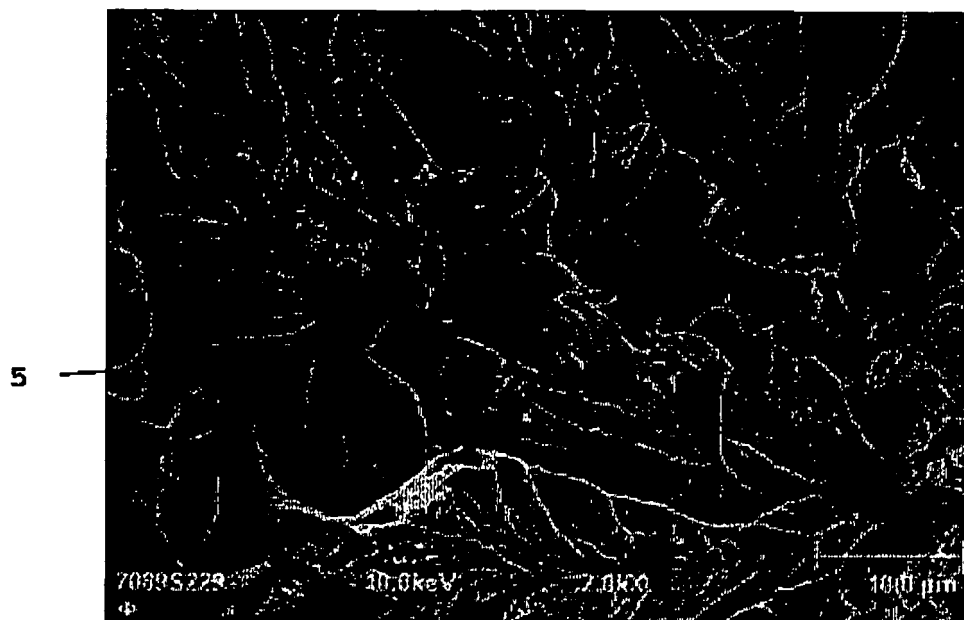


Fig.11

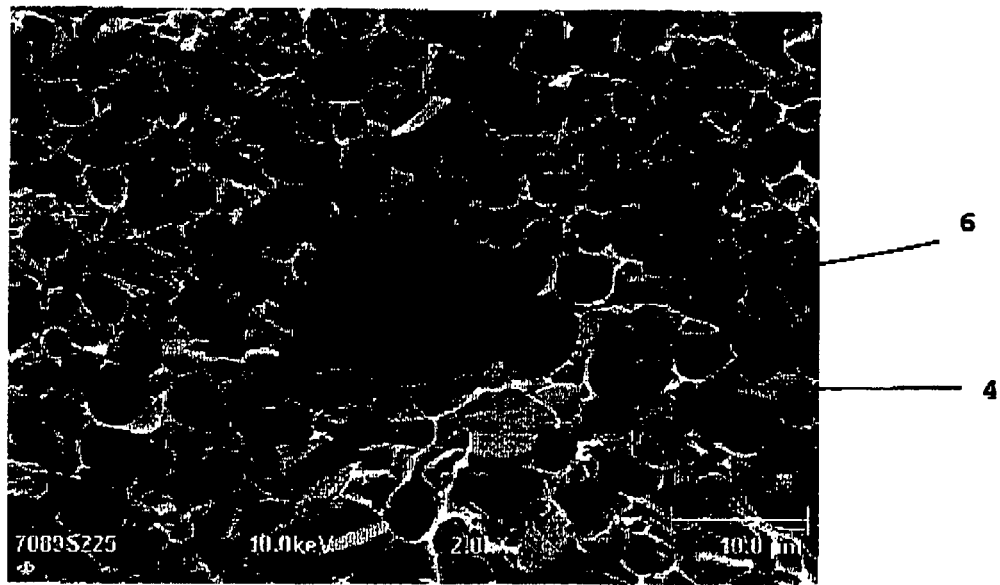


Fig.12



Fig.13

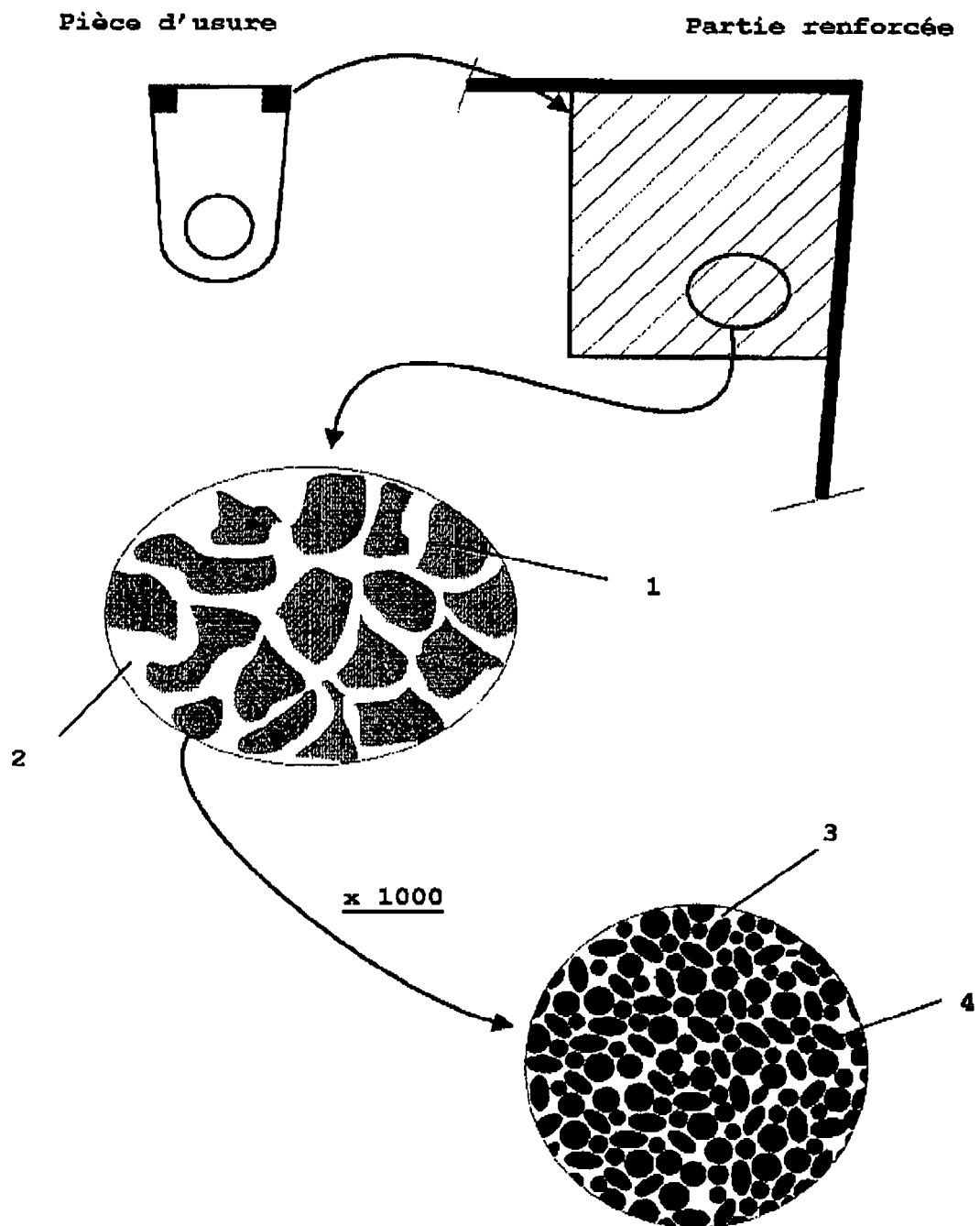


Fig.14

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 1450973 A, Poncin [0005] [0066]
- WO 02053316 A, Lintunen [0006]
- EP 0852978 A1 [0006]
- US 5256368 A [0006]
- GB 2257985 A, Davies [0007]
- US 6099664 A, Davies [0008]
- US 6451249 B1 [0009]
- WO 9303192 A [0010]
- US 4909842 A [0010]
- US 2005045252 A [0011]

Littérature non-brevet citée dans la description

- A review on the various synthesis routes of TiC reinforced ferrous based composites. *Journal of Material Science*, 2002, vol. 37, 3881-3892 [0003]