



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **94401585.8**

⑤① Int. Cl.⁶ : **C22C 32/00**

㉔ Date de dépôt : **08.07.94**

③① Priorité : **12.07.93 FR 9308557**

④③ Date de publication de la demande :
18.01.95 Bulletin 95/03

⑧④ Etats contractants désignés :
DE GB IT

⑦① Demandeur : **AEROSPATIALE Société
Nationale Industrielle
37, Boulevard de Montmorency
F-75781 Paris Cédex 16 (FR)**

⑦② Inventeur : **Abiven, Henri
14 Clos de Montcient
F-78250 Oinville (FR)**

Inventeur : **Colin, Christophe
43, rue des Jardins
F-69100 Villeurbanne (FR)**
Inventeur : **Bouix, Jean
16, Avenue Félix Faure
F-69007 Lyon (FR)**
Inventeur : **Macari, Michel
13, rue des Combattants d'Asn
F-69720 Saint Laurent de Mure (FR)**
Inventeur : **Viala, Jean-Claude
136, Cours Emile Zola
F-69100 Villeurbanne (FR)**

⑦④ Mandataire : **Des Termes, Monique
c/o Société de Protection des Inventions
25, rue de Ponthieu
F-75008 Paris (FR)**

⑤④ **Matériau composite à matrice intermétallique du type A1Ni renforcée par des particules de carbure de silicium.**

⑤⑦ L'invention concerne un matériau composite comprenant une matrice constituée principalement d'un composé intermétallique du type AlNi contenant en solution solide de 1,5 à 30% en atomes de silicium et un renfort formé de particules de carbure de silicium SiC dispersées dans cette matrice.

Dans ce matériau, la présence de silicium conduit à un système en équilibre thermodynamique qui n'évolue plus par réaction chimique matrice/renfort de SiC, lorsqu'il est porté à haute température.

Ce matériau peut être préparé par des procédés classiques en ajoutant le silicium au matériau de départ ou en réalisant une réaction limitée lors de l'élaboration entre une matrice de AlNi et les particules de carbure de silicium.

La présente invention concerne un matériau composite comprenant une matrice de composé intermétallique du type AlNi, renforcée par des particules de carbure de silicium SiC, qui est destiné à des applications à moyenne ou à haute température, par exemple 600 à 1200°C, éventuellement en atmosphère oxydante.

Des matériaux à base de composés intermétalliques tels que AlNi font actuellement l'objet d'un important effort de recherche et de développement dans tous les pays hautement industrialisés. Dans les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatiale, où il existe une forte demande pour des matériaux présentant des propriétés mécaniques spécifiques, une résistance au fluage et une tenue à l'oxydation plus élevées que celles des alliages métalliques actuellement utilisés, ces composés intermétalliques présentent un grand intérêt.

En effet, les composés intermétalliques d'aluminium de nickel de type AlNi ont une faible densité (5,9) par rapport à celle (9) des superalliages à base de nickel, et ils ont une excellente résistance à l'oxydation à haute température. Aussi, on les a déjà utilisés comme revêtement protecteur, notamment sur des superalliages à base de nickel. Cependant, jusqu'à maintenant, ils n'ont pu être directement employés comme éléments de structure chaude car leurs propriétés mécaniques à chaud sont trop médiocres. Par ailleurs, à basse température, ils manquent de ductilité et ont une faible ténacité.

Aussi, des recherches ont été entreprises pour améliorer les propriétés de ces composés intermétalliques et l'on a ainsi envisagé de les utiliser sous la forme de matériaux composites renforcés par des fibres ou des particules. Des matériaux composites de ce type renforcés par des fibres de tungstène, des fibres d'alumine, des particules de TiB₂ ou des particules de nitrure d'aluminium sont décrits par K. Vedula dans *Intermetallic Compounds: Structure and Mechanical Properties*. Proc. 6th, Jap Inst. of Metal Int. Symp. Sendai (Japan), juin 1991, pages 901-925, et par R.J. Arsenault dans *Advanced Structural Inorganic Composites* P. Vincenzini (Editor) Elsevier Science Publishers B.V., 1991.

Toutefois, les matériaux renforcés avec TiB₂ ou Al₂O₃ qui ont une résistance au fluage à chaud nettement améliorée, présentent une résistance à l'oxydation moins bonne que celle du composé intermétallique AlNi. Dans le cas du renfort en TiB₂, cette diminution de la résistance à l'oxydation est due à la présence des particules de TiB₂ qui s'oxydent plus rapidement que le composé intermétallique AlNi; dans le cas du renfort en Al₂O₃, cette diminution de la résistance à l'oxydation est due au fait que l'oxygène peut migrer au sein du matériau composite par les microfissures qui existent à l'interface matrice-particules de Al₂O₃ en raison de la faible liaison interfaciale.

Aussi, pour augmenter la résistance au fluage à

chaud d'un composé intermétallique de type AlNi sans altérer son excellente tenue naturelle à l'oxydation, on a intérêt à le renforcer par des particules ou des fibres peu oxydables, formant de plus avec la matrice une liaison interfaciale très forte. Une telle liaison pourrait être obtenue avec un renfort chimiquement réactif vis-à-vis de la matrice, mais dans ce dernier cas, l'interaction chimique entre la matrice et le renfort peut se poursuivre durant tout le temps où le matériau est utilisé à haute température, ce qui conduira à une décroissance régulière de ses propriétés jusqu'à la destruction complète du renfort.

De ce fait, on a exclu jusqu'à présent l'emploi de renforts chimiquement réactifs avec une matrice en AlNi comme il est indiqué par Vedula qui constate à la page 920 du document précité qu'il n'existe pour le moment aucune fibre de renforcement présentant toutes les propriétés requises pour une matrice de NiAl.

La présente invention a précisément pour objet l'utilisation comme renfort dans une matrice intermétallique de type AlNi d'un composé, le carbure de silicium, qui bien qu'étant réactif avec la matrice, peut être stabilisé dans celle-ci grâce à un apport de silicium et conduire à un matériau composite satisfaisant.

Selon l'invention, le matériau composite comprend une matrice constituée principalement d'un composé intermétallique du type AlNi contenant en solution solide 1,5 à 30% en atomes de silicium et un renfort formé de particules de carbure de silicium, SiC dispersées dans cette matrice.

En effet, on a découvert selon l'invention, que la décomposition du carbure de silicium par réaction chimique avec le composé intermétallique AlNi n'avait pas lieu lorsqu'une quantité suffisante de silicium se trouvait en solution solide dans le composé intermétallique AlNi.

La décomposition du carbure de silicium SiC se produit à partir d'environ 700°C par réaction chimique avec le composé intermétallique AlNi, ce qui libère du carbure d'aluminium Al₄C₃ ou du carbone, alors que du silicium passe en solution solide dans le composé intermétallique.

Or, on a trouvé que, de façon surprenante, cette décomposition du carbure de silicium était totalement stoppée dès qu'une quantité suffisante de silicium avait été dissoute dans la matrice de composé intermétallique AlNi.

Généralement, cette quantité de silicium est de 2 à 11% en atomes pour des matériaux devant résister à des températures de 1000°C.

De ce fait, un matériau associant des particules de carbure de silicium SiC et une matrice intermétallique de type AlNi contenant en solution solide une quantité suffisante de silicium, constitue un système en équilibre thermodynamique qui n'évolue plus, par réaction chimique matrice/renfort de SiC, lorsqu'il est

porté à haute température. De plus, une réaction chimique limitée entre la matrice et le renfort de carbure de silicium permet de créer une liaison interfaciale forte entre le renfort et la matrice, ce qui est avantageux pour obtenir une résistance à l'oxydation élevée du matériau.

Enfin, étant donné que le carbure de silicium a de hautes caractéristiques mécaniques et une très bonne résistance à l'oxydation jusque vers 1400°C, le matériau composite comportant un renfort de carbure de silicium présente à la fois la stabilité chimique et la bonne tenue au fluage à chaud des composites AlNi/TiB₂, tout en conservant l'excellente résistance à l'oxydation des composés intermétalliques de type AlNi non renforcés.

Selon l'invention, les particules de carbure de silicium servant de renfort dans le matériau composite peuvent être sous différentes formes. Par exemple, il peut s'agir de grains au contour anguleux, de plaquettes monocristallines et/ou de trichites. Par ailleurs, le carbure de silicium peut être sous différentes formes cristallines, par exemple sous les formes correspondant aux variétés alpha-hexagonales et/ou bêta-cubiques.

De préférence, les particules de carbure de silicium ont une longueur moyenne, suivant leur plus grande dimension, de 1 à 100µm, car on obtient avec ces dimensions une efficacité optimale des particules en tant que renfort.

Le matériau composite de l'invention peut comprendre des quantités plus ou moins importantes de renfort particulaire. Comme dans tout matériau composite à renfort particulaire, on a intérêt pour augmenter la résistance à la rupture, le module d'élasticité et la résistance au fluage à haute température, à utiliser une quantité importante de particules de renfort, d'autant plus que la densité du carbure de silicium étant inférieure à celle de la matrice (3,2 et 5,9 respectivement), le matériau sera d'autant plus léger que la quantité de particules sera plus grande. Toutefois, quand la proportion de renfort devient importante, les particules tendent à entrer en contact entre elles et à former des agrégats poreux, qui constituent des points faibles à partir desquels des fissures pourront naître puis se propager. Il existe donc un seuil à ne pas dépasser.

Néanmoins, lorsqu'on veut obtenir une résistance au fluage à chaud très élevée, avec des teneurs élevées en particules de SiC, on a au contraire intérêt à ce que toutes les particules de SiC soient en contact direct, ce qui nécessite d'élaborer le matériau à une température suffisamment élevée pour permettre le soudage-diffusion des particules entre elles, mais conduit à un comportement du matériau de type fragile.

Généralement, le matériau composite comprend de 10 à 60% en volume de particules de SiC.

La teneur en particules de SiC est également

choisie en fonction des caractéristiques géométriques (taille moyenne, forme, etc.) des particules de SiC et des grains de la matrice pour obtenir les meilleurs résultats. Dans le cas où les particules de SiC ont une longueur moyenne, suivant leur plus grande dimension, de 5 à 50µm, on préfère généralement utiliser 10 à 30% en volume de particules de SiC pour obtenir un bon compromis entre ténacité, résistance à la rupture et résistance au fluage à haute température.

Le composé intermétallique du type AlNi utilisé comme matrice dans le matériau composite de l'invention, est un composé intermétallique d'aluminium et de nickel constitué majoritairement d'une phase ayant la structure B2 (type CsCl) caractéristique du composé AlNi, qui contient en solution une quantité appropriée de silicium. La matrice peut également inclure des impuretés courantes telles que de l'alumine et/ou du fer, en faibles proportions, par exemple de 0,5 à 2% en volume pour l'alumine et 0,5 à 2% en poids pour le fer, à l'état dissous ou sous forme de microprécipités. La phase ayant la structure B2 du composé AlNi se caractérise par un domaine d'existence relativement large dans le système binaire AlNi, puisque ce domaine s'étend par exemple de 43 à 63% en atomes de nickel à 1000°C. Cette phase peut dissoudre, sous forme de solution solide, une quantité de silicium qui dépend de la température et du rapport atomique entre l'aluminium et le nickel.

Selon l'invention, tout alliage ternaire Al-Ni-Si de composition située à l'intérieur du domaine d'existence de cette phase de structure B2 peut convenir comme matrice pourvu que cet alliage contienne la teneur minimale en silicium nécessaire pour que le composé intermétallique soit en équilibre thermodynamique avec le carbure de silicium à la température souhaitée, donc pour que l'interface matrice-renfort n'évolue plus par réaction chimique à haute température.

Cette teneur minimale dépend de la teneur en nickel de la matrice et de la température. Ainsi, elle est de 1,5% dans le cas d'une matrice contenant 43% en atome de nickel à une température de 1000°C.

De préférence, selon l'invention, le composé intermétallique AlNi constituant la matrice comprend de 50 à 63% en atomes de nickel pour éviter que, dans le cas d'une réaction limitée entre la matrice et le carbure de silicium, on ait un dépôt de carbure d'aluminium à l'interface matrice-particules de silicium.

Le matériau composite de l'invention peut être préparé par des procédés classiques de métallurgie des poudres ou de fonderie. Etant donné que le renfort et la matrice constituant le matériau composite sont des composés très réfractaires, puisque les points de fusion du carbure de silicium SiC et de l'aluminium de nickel AlNi sont respectivement de l'ordre de 2550 et 1650°C, ces procédés seront préférentiellement des procédés en phase solide classiques en

métallurgie des poudres tels que la compression à chaud, uniaxiale ou isostatique, ou encore l'extrusion à chaud de mélanges de poudres de SiC et de AlNi. On peut toutefois préparer également des matériaux par des techniques de fonderie à très haute température (plus de 1700°C) et de projection au moyen d'un plasma, ou par un procédé mixte associant les techniques de fonderie à haute température et les techniques de métallurgie des poudres comme le procédé de marque XD de Martin Marietta.

En revanche, les procédés de préparation faisant appel à un frittage réactif à partir de poudres d'aluminium et de nickel sont exclus car la dégradation des particules de renfort par réaction chimique avec ces éléments au cours du frittage serait beaucoup trop importante.

Quel que soit le procédé utilisé, il est important de choisir des conditions permettant d'obtenir un matériau présentant le minimum de porosité, dans lequel les grains ou les cristaux de matrice soient intimement soudés avec une dispersion uniforme des particules de SiC dans la matrice intermétallique.

Selon l'invention, le silicium qui doit être inclus dans la matrice de composé intermétallique peut être ajouté, au moins en partie, avant la fabrication du matériau composite, ou être obtenu uniquement par décomposition partielle des particules de carbure de silicium au cours de l'élaboration du matériau composite.

Dans les deux cas, on peut préparer le matériau composite de l'invention en soumettant à une densification à chaud en phase solide un mélange d'une poudre d'un composé intermétallique AlNi contenant ou non du silicium et de particules de SiC.

On peut aussi préparer le matériau composite de l'invention en dispersant des particules de SiC dans une matrice de AlNi contenant ou non du silicium, à une température telle que la matrice est à l'état liquide et que les particules de SiC restent à l'état solide.

Selon un premier mode d'élaboration des matériaux composites de l'invention, on prépare ceux-ci à partir d'un composé intermétallique AlNi auquel on a ajouté du silicium.

Dans ce cas la quantité de silicium ajoutée peut être inférieure, égale ou supérieure à la teneur requise en silicium pour atteindre l'équilibre thermodynamique entre matrice et particules de SiC.

Lorsque cette quantité est égale ou supérieure à la teneur correspondant à l'équilibre thermodynamique matrice/particules, à la température d'élaboration, on obtient un matériau se caractérisant par une liaison faible à l'interface matrice/particules car la compatibilité chimique entre matrice et particules de SiC est assurée à tous les stades de l'élaboration du matériau, si bien qu'il n'existe aucune réaction entre la matrice et les particules de SiC.

En revanche, lorsque la quantité de silicium ajoutée au composé intermétallique AlNi est inférieure à

celle qui correspond à l'équilibre thermodynamique matrice/particules, à la température d'élaboration du matériau, on obtient une mise en solution supplémentaire de silicium dans la matrice (Al-Ni-Si) par décomposition partielle des particules de SiC, à la température d'élaboration, pour atteindre l'équilibre thermodynamique à cette température.

Dans ce cas, à condition d'utiliser une matrice comportant davantage de nickel que d'aluminium, on peut obtenir, à l'interface matrice/particules de SiC, une zone de transition biphasée constituée d'une dispersion de carbone libre dans la matrice.

En effet, la réaction de décomposition du SiC donne du silicium qui diffuse très rapidement dans le composé intermétallique alors que le carbone reste au voisinage de l'interface particules/matrice sous forme de précipités submicroniques.

Ces précipités forment avec la matrice une zone de transition interfaciale biphasée particulièrement favorable, établissant une liaison interfaciale forte entre les particules et la matrice.

En effet, cette zone interfaciale a un coefficient de dilatation moyen intermédiaire entre celui des particules ($4 \text{ à } 5.10^{-6} \text{K}^{-1}$) et celui de la matrice ($13 \text{ à } 15.10^{-6} \text{K}^{-1}$), et de ce fait, elle peut absorber graduellement une partie des contraintes mécaniques statiques engendrées en cyclage thermique, les précipités submicroniques de carbone agissant comme pièges à dislocation.

Ainsi, la réaction de décomposition de SiC ne s'accompagne pas, comme dans la plupart des réactions solide-solide de la formation d'une couche continue d'un composé fragile à l'interface, ce qui est particulièrement favorable pour l'obtention de propriétés mécaniques élevées en ce qui concerne le matériau composite. En revanche, si l'on utilisait dans le composé intermétallique AlNi, une quantité d'aluminium supérieure à la quantité de nickel, du carbure d'aluminium (Al_4C_3) se formerait à l'interface matrice/particules, ce qui est défavorable pour le matériau composite, en raison, d'une part, de la faible stabilité de ce carbure en atmosphère humide, et, d'autre part, de la résistance plus faible à la fissuration des matrices pauvres en nickel.

Selon un second mode d'élaboration des matériaux composites de l'invention, on prépare ceux-ci à partir d'un composé intermétallique AlNi sans addition de silicium.

Dans ce cas, la teneur requise en silicium provient uniquement de la réaction de décomposition du carbure de silicium lors de l'élaboration du matériau composite.

Comme précédemment, on a intérêt à utiliser un composé intermétallique comprenant au moins 50% en atomes de nickel pour créer autour des particules de SiC une zone de transition biphasée constituée d'une dispersion de carbone libre dans la matrice.

Dans ce cas, la quantité de silicium dissoute dans

la matrice de composé intermétallique dépend de la composition du composé intermétallique de départ et de la température d'élaboration, car elle correspond à l'équilibre thermodynamique entre la matrice et les particules de SiC, à cette température.

Ainsi, à 1000°C, cette quantité de silicium est de

- 2,5% en atomes lorsque le composé AlNi contient 50% en atomes de Ni,
- 7% en atomes lorsque le composé AlNi contient 53% en atomes de Ni,
- 11% en atomes lorsque le composé AlNi contient 56% en atomes de Ni.

Par conséquent, selon l'invention, en jouant sur le rapport Ni/Al, sur la quantité de silicium éventuellement ajoutée avant élaboration et sur la fraction volumique des particules de SiC, on peut moduler à volonté le degré d'interaction matrice/particules et, par suite, la force de liaison interfaciale dans le matériau résultant.

De plus, en choisissant une teneur en silicium élevée et/ou une température d'élaboration supérieure à la température d'utilisation du matériau composite, on obtient un matériau qui conservera ses propriétés mécaniques au cours de son vieillissement en service à température élevée car, une fois l'étape d'élaboration terminée et la matrice saturée en silicium, l'ensemble matrice-particules de SiC-zone de transition interfaciale forme un système en équilibre thermodynamique.

Les particules de SiC utilisées pour l'élaboration des matériaux composites de l'invention, peuvent être des grains au contour anguleux obtenus par broyage de blocs de carbure de silicium produits industriellement et composés de cristaux de la variété alpha hexagonale (plus exactement d'un mélange de polytypes dérivant de cette variété), des plaquettes quasi monocristallines des variétés alpha-hexagonales ou bêta-cubiques, obtenues par des techniques de croissance cristalline appropriées, ou encore des trichites (ou whiskers) de carbure de silicium obtenus par des procédés classiques.

Le composé intermétallique AlNi contenant ou non du silicium, utilisé comme produit de départ pour cette élaboration, est également obtenu par des procédés classiques tels que frittage réactif, fonderie "O-spray", projection plasma. Généralement, on l'utilise sous la forme de poudre ayant une granulométrie de 5 à 50µm.

Lorsqu'on utilise les techniques de densification à chaud en phase solide pour élaborer le matériau, on réalise cette densification en utilisant les appareillages et les conditions de température et de pression mises en oeuvre habituellement pour fabriquer les matériaux de ce type. Il en est de même lorsqu'on réalise le matériau par des techniques de fonderie, ou de projection au moyen d'un plasma, ou par le procédé mixte XD de Martin Marietta.

D'autres caractéristiques et avantages de l'in-

vention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

5 Exemple 1.

Dans cet exemple, on utilise le second mode de préparation des matériaux composites de l'invention en partant de particules de carbure de silicium ayant une taille moyenne de 5 à 45µm, et d'une poudre de composé intermétallique monophasé AlNi ayant une granulométrie de 5 à 50µm et la composition suivante :

- Al = 50% en atomes
- Ni = 50% en atomes.

On prépare un mélange de poudres comprenant 20% en volume de particules de carbure de silicium par broyage mécanique dans un mortier à billes en carbure de tungstène. On soumet ensuite le mélange ainsi obtenu à une densification par compression à chaud sous un vide de 10Pa, dans une cellule constituée d'une matrice cylindrique et de deux pistons en graphite. Après application d'une pression de 100MPa pendant 2h à 1150°C, on obtient un disque de matériau composite d'une porosité totale inférieure à 1%.

L'examen métallographique de ce disque révèle que la compression à chaud a permis le soudage par diffusion en phase solide des grains de composé intermétallique entre eux. Les particules de carbure de silicium apparaissent quant à elles uniformément dispersées dans la matrice de composé intermétallique et une zone biphasée contenant les précipités de carbone submicroniques est observée autour de chaque particule de carbure de silicium. L'épaisseur de cette zone biphasée est de l'ordre de 1,2µm, ce qui correspond à la décomposition par réaction chimique d'environ 14% du carbure initialement introduit. On retrouve par ailleurs du silicium uniformément réparti en solution solide dans la matrice.

La composition en atomes % de cette matrice est alors :

- Al = 47,7%
- Ni = 47,9%
- Si = 4,4%.

Avec cette composition de matrice, les particules de carbure de silicium ne peuvent plus réagir avec la matrice tant que la température reste inférieure à 1150°C, ce qui correspond à une limite supérieure d'emploi du matériau. On a donc obtenu, après une réaction transitoire qui a permis l'établissement d'une liaison interfaciale forte, matrice/particules, un disque composite, dans lequel l'interface est devenue chimiquement stable.

Exemple 2.

Dans cet exemple, on utilise le premier mode de

préparation des matériaux composites de l'invention en partant d'une poudre de carbure de silicium identique à celle utilisée dans l'exemple 1 et d'une poudre de composé intermétallique AlNi contenant du silicium en solution solide ayant la composition suivante :

- Al = 40% en atomes
- Ni = 53% en atomes
- Si = 7% en atomes.

On prépare un mélange des deux poudres comprenant 30% en volume de particules de SiC et l'on forme à partir de ce mélange un disque composite par compression à chaud dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1.

On obtient ainsi un disque ayant une porosité résiduelle inférieure à 2%. Dans ce cas, l'épaisseur de la zone biphasée matrice/carbone entourant chaque particule de carbure de silicium est de l'ordre de 0,7 μ m, ce qui correspond à la décomposition par réaction chimique d'environ 8% du carbure de silicium initialement introduit. Au cours de cette réaction, la matrice intermétallique s'est enrichie en silicium et sa composition finale est la suivante :

- Al = 38,5% en atomes
- Ni = 50,5% en atomes
- Si = 11% en atomes.

Ce matériau est chimiquement inerte à 1150°C.

Exemple 3.

Dans cet exemple, on utilise le second mode de préparation des matériaux composites de l'invention en partant de particules de carbure de silicium de 1 à 2 μ m de diamètre moyen et d'une poudre de composé AlNi (50% en atomes de Al et 50% en atomes de Ni) ayant une granulométrie moyenne de 1 à 2 μ m.

On prépare à partir de la poudre et des particules un mélange comprenant 50% en volume de particules de SiC. Après un malaxage mécanique prolongé du mélange en présence d'alcool éthylique liquide, on essore le mélange et on l'introduit dans la cellule de compression à pistons en graphite utilisée dans l'exemple 1. Après séchage par évaporation sous vide à la température ambiante, on porte progressivement le mélange à une température de 1450°C, sous une pression de 100MPa, et on le maintient à cette température et à cette pression pendant 30min. Afin d'éviter un trop fort détitage par évaporation d'aluminium, on réalise la compression sous atmosphère d'argon.

On obtient ainsi un disque composite ayant une porosité résiduelle inférieure à 3% et une densité de l'ordre de 4,6. Environ 8% du carbure de silicium initialement introduit ont été décomposés par réaction avec la matrice au cours de l'élaboration. La zone biphasée matrice/carbone entourant chaque particule de carbure de silicium a une épaisseur comprise entre 0 et 0,3 μ m et la composition finale de la matrice

est la suivante :

- Al = 41% en atomes
- Ni = 50% en atomes
- Si = 9% en atomes.

Malgré l'atmosphère d'argon, on remarque une perte d'aluminium.

Exemple 4.

Dans cet exemple, on utilise le premier mode de préparation des matériaux composites de l'invention en partant de trichites de SiC et d'une poudre de composé intermétallique AlNi contenant du silicium en solution ayant une granulométrie de 2 à 5 μ m, et présentant la composition suivante :

- Al : 48% en atomes,
- Ni : 48% en atomes,
- Si : 4% en atomes.

Les trichites de carbure de silicium sont de la variété bêta-cubique et leur dimension extrême est de 0,2 à 5 μ m. On mélange les trichites avec la poudre de composé intermétallique de façon à obtenir une fraction volumique en trichites de 15%. Après malaxage mécanique en présence d'un liant organique pâteux, on extrude le mélange à froid en forme de ruban, puis on découpe un disque dans ce ruban et on l'introduit dans la cellule de compression en graphite. On chauffe alors lentement l'ensemble sous vide primaire jusqu'à évaporation complète du liant organique, puis on porte le mélange à 1150°C pendant 2h, sous une pression de 100MPa.

On obtient ainsi un disque composite ayant une porosité résiduelle inférieure à 1,5% dans lequel les trichites de carbure de silicium sont préférentiellement alignés parallèlement à la direction d'extrusion.

Aucune réaction chimique ne s'est produite lors de la compression à chaud à l'interface matrice/trichites car la quantité de silicium initialement présente dans la poudre de composé intermétallique était suffisante pour assurer l'inertie chimique du système renfort/matrice jusqu'à 1150°C.

Exemple 5.

Dans cet exemple, on utilise le second mode de fabrication des matériaux composites de l'invention en partant de particules de carbure de silicium et d'une poudre de composé intermétallique AlNi (50% en atomes de Al et 50% en atomes de Ni), ayant une granulométrie de 5 à 10 μ m. Les particules de carbure de silicium ont également une dimension moyenne de 5 à 10 μ m et on prépare à partir de ces particules un mélange comprenant 15% en volume de particules. Après homogénéisation du mélange, on injecte celui-ci dans la flamme d'une torche à plasma d'arc dont la puissance a été réglée de telle manière que les grains de composé intermétallique soient fondus mais pas les particules de SiC.

Par projection sur la surface d'une pièce en fonte, on obtient un revêtement de bonne adhérence de 150µm d'épaisseur moyenne présentant une grande dureté, une excellente résistance à l'abrasion et protégeant la pièce sous-jacente de l'oxydation.

La composition finale de la matrice est la suivante :

- Al : 41% en atomes
- Ni : 50% en atomes
- Si : 9% en atomes.

Revendications

1 Matériau composite comprenant une matrice constituée principalement d'un composé intermétallique du type AlNi contenant en solution solide de 1,5 à 30% en atomes de silicium, et un renfort formé de particules de carbure de silicium SiC dispersées dans cette matrice.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules de SiC sont sous la forme de grains, de plaquettes monocristallines et/ou de trichites.

3. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le carbure de silicium est sous une forme cristalline correspondant aux variétés alpha-hexagonales et/ou bêta-cubiques.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les particules de SiC ont une taille moyenne, selon leur plus grande dimension, de 1 à 100µm.

5. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend de 10 à 60% en volume de particules de SiC.

6. Matériau composite selon la revendication 5, caractérisé en ce que la dimension moyenne des particules de SiC est de 5 à 50µm et en ce que le matériau composite comprend 10 à 30% en volume de particules de SiC.

7. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composé intermétallique de type AlNi constituant la matrice comprend de 43 à 63% en atomes de nickel, de préférence de 50 à 63% en atomes de nickel et en ce qu'il est majoritairement constitué d'une phase ayant la structure B2.

8. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les particules de SiC sont entourées, à l'interface matrice/particules, d'une zone de transition biphasée constituée d'une dispersion de carbone libre dans la matrice.

9. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la matrice comprend en outre de 0,5 à 2% en volume d'alumine et/ou de fer.

10. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le composé intermétallique de type AlNi contient de 2 à 11% en atomes de silicium.

11. Procédé de fabrication d'un matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on soumet à une densification à chaud en phase solide un mélange d'une poudre d'un composé intermétallique AlNi et de particules de SiC.

12. Procédé de fabrication d'un matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il consiste à disperser des particules de SiC dans une matrice de AlNi contenant ou non du silicium, à une température telle que la matrice est à l'état liquide et que les particules de SiC restent à l'état solide.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 1585

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, vol.9, no.5, Mai 1990, LONDON GB pages 503 - 505 Rawers, J. C. et al 'Melt infiltration of selected intermetallics into silicon carbide' * page 503, colonne de gauche, ligne 25 - ligne 48 *	1-12	C22C32/00
X	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 8517, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M26, AN 85-103298 & JP-A-60 050 138 (SHOWA DENKO KK (RIKE) RIKEN CORP) 19 Mars 1985 * abrégé *	11	
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 16, 21 Octobre 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 164273k, CHOU, T. C. ET AL 'The formation of NiAl phase and layered carbon precipitates during nickel aluminide (Ni3Al)/silicon carbide solid state reactions' * abrégé * & MATER. RES. SOC. SYMP. PROC., 213(HIGH-TEMP. ORDERED INTERMET. ALLOYS 4), 1045-50, 1991 -----	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21 Octobre 1994	Examineur Schruiers, H
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 01.92 (P04C02)