

①2 **DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION
À UN BREVET D'INVENTION**

A2

②2 Date de dépôt : 17 septembre 1982.

③0 Priorité

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 12 du 23 mars 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés : 2^e addition au brevet 81 23913 pris le 22 dé-
cembre 1981.

⑦1 Demandeur(s) : *MESSIER FONDERIE D'ARUDY (SA)* —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Jean-Philippe Rocher, René Pailier, Jean-
Michel Quenisset et Roger Naslain.

⑦3 Titulaire(s) :

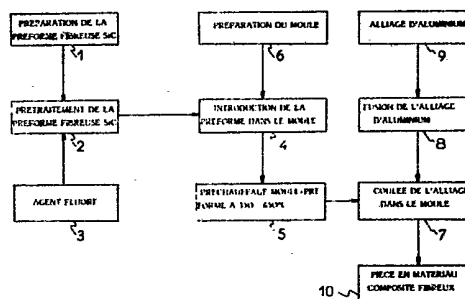
⑦4 Mandataire(s) : Société SEDIC.

⑤4 Procédé d'élaboration de matériaux composites à base d'une préforme réalisée dans un premier composant de renforcement en association avec un deuxième composant constitué d'un alliage léger, ainsi que les produits obtenus par ce procédé.

⑤7 La présente invention concerne les procédés d'élaboration de matériaux composites.

Le procédé se caractérise par le fait que le matériau composite est formé à base d'une préforme comprenant du carbure de silicium en association avec un alliage léger. La préforme est réalisée dans le carbure du silicium dans une première étape, et prétraitée par un agent fluoré contenant au moins un fluorure double d'un élément de transition ou un élément métallique ou appartenant aux terres rares, et à imprégner la préforme prétraitée par des alliages légers.

Application à la réalisation des pièces composites à armatures fibreuses.



PROCEDE D'ELABORATION DE MATERIAUX COMPOSITES A BASE
D'UNE PREFORME REALISEE DANS UN PREMIER COMPOSANT DE
RENFORCEMENT EN ASSOCIATION AVEC UN DEUXIEME COMPOSANT
CONSTITUE D'UN ALLIAGE LEGER, AINSI QUE LES PRODUITS OBTENUS
PAR CE PROCEDE

1

- La présente invention concerne les procédés d'élaboration de matériaux composites, et plus particulièrement les composites comportant une préforme réalisée dans un premier composant pour former l'ossature principale du composite, et d'un second composant mouillant, à l'état liquide, ce premier composant, afin d'obtenir ce matériau composite avec toutes les qualités qui sont inhérentes à ce genre de matériau. Le renforcement des alliages légers par les fibres à hautes caractéristiques mécaniques n'a pas connu jusqu'ici un développement comparable à celui des matières plastiques, en raison principalement des difficultés rencontrées sur le plan technique lors de sa mise en oeuvre.
- Pourtant, les composites fibreux à matrice métallique présentent certaines caractéristiques spécifiques intéressantes : possibilité d'emploi en température, absence de vieillissement, stabilité vis-à-vis de nombreux milieux, conductivités électrique et thermique élevées, etc.
- Parmi ces matériaux, les composites à matrice constitués d'un alliage base aluminium renforcés par des fibres à base de carbure de silicium telles que celles résultant de la pyrolyse d'un précurseur de polycarbosilane présentent un intérêt particulier en raison : (1) des caractéristiques mécaniques et de la disponibilité des fibres à base de carbure de silicium, (2) de la faible densité, du bas point de fusion et du faible coût des alliages légers et (3) de la faible réactivité chimique des fibres de carbure de silicium - comparativement à celle des fibres de carbone - avec l'aluminium d'une part, et avec l'oxygène de l'air d'autre part, aux températures d'élaboration et d'emploi de ces composites. Le développement de ce type de composites, sous la forme de pièces complexes, est actuellement considérablement freiné par le fait que leur procédé d'élaboration le plus simple, l'imprégnation par voie liquide, est compliqué par le mauvais mouillage des fibres par la plupart des alliages d'aluminium.

à l'état liquide.

Une surface de carbure de silicium est, en effet, au même titre qu'une surface de graphite, mal mouillée par l'aluminium liquide (et la plupart de ses alliages usuels de fonderie) à la pression atmosphérique et aux
5 températures usuelles (μ 750°C) de la fonderie des alliages légers. Il en résulte que l'aluminium liquide n'est pas susceptible de pénétrer aisément par capillarité au sein des pores - dont certains sont de très petites dimensions - présents dans les mèches de fibres de carbure de silicium ou dans les préformes poreuses confectionnées à partir d'elles,
10 surtout si la fraction volumique de fibres y est élevée.

On a décrit dans la demande de brevet français 82/06448 un procédé d'élaboration, par voie liquide, de composites constitués d'un renfort fibreux de carbone enrobé dans une matrice d'alliages base aluminium. On a maintenant établi que ce procédé pouvait être étendu aux composi-
15 tes homologues comportant un renfort fibreux à base de carbure de silicium.

Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé d'élaboration de matériaux composites formé à base d'une préforme réalisée dans un premier composant de renforcement, avec un deuxième composant
20 jouant le rôle de matrice selon la revendication 1 du brevet principal, caractérisé par le fait que ledit matériau composite est formé à base d'une préforme comprenant du carbure de silicium en association avec un alliage léger, notamment à base d'aluminium, ladite préforme étant réalisée dans une première étape dans ledit carbure de silicium, ladite
25 préforme étant prétraitée par un agent fluoré contenant au moins un fluorure double d'un élément de transition comme le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium ou le tantale ou un élément métalloïdique comme le bore ou le silicium.

L'invention sera maintenant décrite à l'aide des figures 1 et 2 représentant les diverses étapes de deux modes de mise en oeuvre selon l'inven-
30 tion, suivant que la préforme fibreuse est réalisée à l'extérieur du moule (Fig. 1) ou au sein même du moule, à partir de demi-produits fibreux (Fig. 2).

En se référant à la figure 1, une préforme fibreuse à base de carbure de silicium est réalisée 1 en vue de renforcer tout ou partie de la pièce
35 à élaborer, à l'aide des techniques de mise en oeuvre des matériaux

- fibreux, à partir des fibres elles-mêmes, ou mieux à partir de demi-produits fibreux (feutres, mats, tissus, architectures fibreuses multidirectionnelles de fibres ou de baguettes consolidées ou non par du carbure de silicium) ou même de composites C/SiC ou SiC/SiC poreux. Suivant
- 5 l'application envisagée, la préforme fibreuse peut correspondre à tout le volume du moule (renforcement intégral) ou n'occuper qu'une partie seulement de ce dernier (renforcement local). Pour être aisément imprégnée par l'alliage liquide, la préforme fibreuse doit présenter une porosité ouverte relativement importante.
- 10 La préforme ainsi réalisée est ensuite prétraitée 2 à l'aide d'espèces fluorées 3 avant d'être introduite 4 dans un moule préparé 6. Cette opération qui constitue, sur le plan de la mise en oeuvre technique, l'étape essentielle du procédé suivant l'invention peut être réalisée de
- 15 diverses manières suivant que le prétraitement est effectué à l'état solide ou à l'aide d'une solution (ou d'une suspension), ainsi que cela a été décrit dans la demande de brevet 82/O6448. Bien que les deux voies soient également utilisables, le prétraitement à l'aide d'une solution (telle que par exemple les solutions aqueuses de K_2ZrF_6 seul ou mélangé avec d'autres espèces fluorées), qui doit nécessairement bien mouiller
- 20 la préforme, a l'avantage de répartir de manière plus uniforme les espèces fluorées actives au sein même de la préforme et de limiter la quantité de réactifs à la valeur juste nécessaire pour obtenir ultérieurement un bon mouillage pour l'alliage métallique liquide. Le prétraitement de la préforme peut être réalisé en atmosphère inerte ou même à l'air.
- 25 Après traitement, la préforme fibreuse placée dans le moule 4 du type de ceux qui sont utilisés en fonderie d'alliages légers (coquille métallique éventuellement recouverte, sur sa face interne, d'un poteyage de protection, par exemple) est imprégnée 7 par le métal liquide 8 (alliages AS7G, par exemple).
- 30 En se référant maintenant à la figure 2, la réalisation de la préforme peut être effectuée, à l'aide de demi-produits fibreux (tissus, mats, etc.), directement dans le moule. Dans ce cas, les demi-produits fibreux sont d'abord prétraités 1 par le réactif fluoré 3 à l'extérieur du moule (par immersion dans une solution (ou suspension) du réactif fluoré, puis

essorage). Ils sont ensuite drapés contre les parois du moule et une nouvelle addition, de réactif fluoré est éventuellement faite. Le moule est alors fermé et préchauffé 4, ce préchauffage éliminant, par ailleurs, l'excès de solvant.

- 5 En se référant aux deux figures 1 et 2, l'opération de coulée est réalisée selon les règles de l'art. Elle peut être avantageusement effectuée dans un moule placé précédemment en dépression, le métal étant ensuite introduit sous une légère surpression pour favoriser sa progression au sein de la préforme fibreuse. De la même manière, l'imprégnation est
10 favorisée si l'ensemble moule/préforme a été préalablement préchauffé à une température suffisante (d'autant plus élevée que la préforme est moins poreuse) de façon à ne pas provoquer un refroidissement trop rapide de l'alliage au contact de la préforme.

- L'invention telle qu'elle est décrite dans la demande 82/O6448 et dans
15 la présente, se distingue donc du procédé d'élaboration des composites fibres de carbure de silicium - alliage base aluminium, décrit par S. YAJIMA.

- En effet, ce procédé, qui ne fait appel à aucun prétraitement spécifique des fibres, repose sur une imprégnation en phase liquide sous pression
20 élevée (utilisation d'une presse à plateaux chauffants) à l'intérieur d'un sac scellé sous vide. De ce fait, il ne permet pas l'obtention de pièces composites, de forme massive ou complexe, par les techniques couramment utilisées en fonderie d'alliages légers.

- L'invention sera maintenant illustrée à l'aide de quelques exemples
25 sans que ces derniers puissent toutefois être considérés comme une limitation de sa portée ainsi que cela paraîtra clairement à l'homme de l'art.

Exemple 1 :

- Une préforme fibreuse se présentant sous la forme d'un parallélépipède
30 (26x50x50mm) a été réalisée à partir de tissus de fibres à base de carbure de silicium (fibres de type NIKALON de 10 μ m de diamètre). La fraction volumique de fibres y était de 20% environ. Une solution aqueuse de K₂ZrF₆ non saturée a été préparée en dissolvant ce sel dans l'eau (à raison de 20 grammes de K₂ZrF₆ pour 100ml de solvant) à tempéra-

ture suffisante pour qu'il n'y ait pas de résidu solide. La préforme fibreuse a été plongée, à l'air, dans cette solution qui mouille parfaitement les fibres à base de carbure de silicium et monte par capillarité dans tous les interstices de la préforme. Après séchage à l'étuve (110-120°C), il a été observé qu'une couche fine et uniforme de produit fluoré recouvrait les fibres. La préforme ainsi prétraitee a été placée dans une coquille en acier (comportant un poteyage protecteur) du type de celles communément utilisées en fonderie d'alliages légers. Coquille et préforme ont été préchauffées à 550°C environ, puis la coulée a été effectuée à l'air avec l'alliage AS7GO6 à 750°C. Après refroidissement, la pièce a été tronçonnée et examinée au microscope métallographique et au microscope électronique à balayage. Il est apparu que, dans les conditions de l'essai, l'alliage d'aluminium a parfaitement mouillé les fibres et a pénétré par montée capillaire dans tous les interstices de la préforme, conduisant à un composite à 20% environ de fibres et à 80% environ de matrice AS7GO6. En outre, l'étude de la répartition des divers éléments chimiques impliqués par le prétraitement, réalisée au microanalyseur électronique à spectrométrie X n'a pas permis de déceler d'accumulations notables d'espèces chimiques qui auraient pu être préjudiciables aux propriétés du composite.

Exemple 2 :

L'essai décrit dans l'exemple 1 a été répété sur une préforme fibreuse identique mais qui n'avait pas reçu le prétraitement à l'agent fluoré K2ZrF6 avant imprégnation. Cet essai s'est traduit par un échec. Après refroidissement et analyses, il est apparu en effet que l'alliage AS7GO6 liquide n'avait pas mouillé, à 750°C, les fibres à base de carbure de silicium et n'avait, de ce fait, pratiquement pas pénétré au sein de la préforme fibreuse.

Ces deux exemples montrent donc qu'un prétraitement, par un procédé tel que celui préconisé dans la présente demande, est indispensable pour élaborer, par les techniques de la fonderie et à partir d'une préforme fibreuse poreuse, un composite constitué d'un renfort fibreux à base de carbure de silicium et d'une matrice à base d'aluminium, au moins lorsque les fibres sont de très petit diamètre et lorsque leur fraction volumique dans le matériau est relativement élevée.

Exemple 3 :

L'essai décrit dans l'exemple 1 a été répété à partir d'une préforme

multidirectionnelle tissée réalisée à l'aide de fibres à base de carbure de silicium (fibres NIKALON de $10\mu\text{m}$ de diamètre) dans laquelle la fraction volumique de fibres était de l'ordre de 32%. Après prétraitement à l'agent fluoré K_2ZrF_6 en solution aqueuse, séchage, préchauffage de la préforme dans le moule, coulée à l'air (alliage AS7GO6 à 750°C) et refroidissement, il est apparu que ladite préforme avait été convenablement imprégnée, conduisant à un composite à environ 32% en volume de fibres.

Toutefois, et ainsi que cela a été souligné plus haut, pour obtenir une bonne imprégnation, dans le cas de cette préforme moins poreuse que celles utilisées dans les exemples 1 et 2, le préchauffage avant coulée a dû être réalisé à température plus élevée (de l'ordre de 650°C) pour que l'alliage liquide ne se solidifie pas trop rapidement dans la coquille au contact de la préforme et ait le temps de pénétrer dans tous les pores. En raison de l'excellente résistance à l'oxydation du carbure de silicium, cette opération ne s'est traduite par aucune dégradation notable des propriétés de renforcement des fibres alors que la même opération aurait dû être conduite en atmosphère neutre dans le cas d'une préforme du même type constituée de fibres de carbone.

20 Exemple 4 :

Contrairement aux exemples précédents où la préforme fibreuse était réalisée à l'extérieur du moule, prétraitée à l'agent fluoré puis introduite dans le moule avant la coulée, dans cet exemple, le renfort fibreux utilisé sous la forme de tissus de fibres à base de carbure de silicium (fibres NIKALON) prétraités à l'agent fluoré K_2ZrF_6 en solution aqueuse puis essorés, a été drapé encore humide sur les parois du moule, puis couche sur couche de manière à remplir pratiquement tout le volume de ce dernier. Après fermeture de la coquille, moule et renfort fibreux ont été portés à 120°C à l'air, pour éliminer l'excès d'eau, puis préchauffer à 450°C environ. L'imprégnation par alliage AS7GO6 à 750°C a été effectuée, dans des conditions satisfaisantes, à l'air.

Exemple 5 :

Le mode opératoire décrit à l'exemple 1 a été répété, la préforme étant constituée d'un renfort local ($40 \times 20 \times 10\text{mm}$) de composites de type 35 céramique-céramique à base de fibres et de matrice de carbure de silicium (du type de ceux qui sont commercialisés par la SEP sous la marque CERASEP).

Pour permettre un bon accrochage, au moment de la coulée, de l'insert dans le métal, le renfort composite présentait une porosité résiduelle importante sur sa face interne et au contraire une porosité résiduelle pratiquement nulle sur sa face externe. L'insert composite, prétraité à l'agent fluoré K_2ZrF_6 comme indiqué à l'exemple de manière à ce que les pores qu'il présentait sur sa face interne aient reçu une fine couche de produit fluoré, a été placé au fond du moule et la coulée effectuée à l'aide d'alliage AS7GO6 à $750^{\circ}C$ (après préchauffage à $500-600^{\circ}$ environ) et sous vide partiel. Les analyses effectuées après refroidissement ont montré que l'alliage liquide avait pénétré dans les pores de l'insert, sur une profondeur de 2 à 3mm environ, assurant ainsi un bon ancrage de l'insert composite dans le métal.

REVENDEICATIONS

- 1/ Procédé d'élaboration de matériaux composites formés à base d'une préforme réalisée dans un premier composant de renforcement avec un deuxième composant jouant le rôle de matrice selon la revendication 1 du brevet principal, caractérisé par le fait que ledit matériau composite est formé à base d'une préforme comprenant du carbure de silicium en association avec un alliage léger, notamment à base d'aluminium, ladite préforme étant réalisée dans une première étape dans ledit carbure de silicium, ladite préforme étant prétraitée par un agent fluoré contenant au moins un fluorure double d'un élément de transition comme le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium ou le tantale ou un élément métalloïdique comme le bore ou le silicium, associé à un cation comme les cations alcalins, l'ammonium NH_4^+ , les alcalino-terreux ou les terres rares, et à imprégner ladite préforme prétraitée par des alliages légers notamment l'aluminium.
- 2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le fluorure double est pris dans l'un des éléments suivants : le fluotitanate de potassium K_2TiF_6 , le fluozirconate de potassium K_2ZrF_6 , un mélange de fluotitanate de potassium K_2TiF_6 et de fluoborate de potassium KBF_4 .
- 3/ Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'auxdites espèces fluorées est ajouté au moins un halogénure alcalin, alcalino-terreux ou de terres rares.
- 4/ Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'agent fluoré est sous forme vitreuse.
- 5/ Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé par le fait que l'agent fluoré est utilisé à l'état solide, sous la forme d'une poudre à fine granulométrie dispersée à la surface de la préforme, la température de la préforme étant portée à une température légèrement inférieure à celle de la fusion de l'agent fluoré de manière à former une croûte fluorée uniforme et suffisamment résistante autour de ladite préforme.
- 6/ Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé par le fait que l'agent fluoré est introduit dans les pores de la préforme sous la forme d'une suspension ou d'une solution dans un solvant susceptible de mouiller la préforme, le solvant étant ultérieurement éliminé par voie physique.
- 7/ Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que ladite solution est une solution aqueuse saturée, ou presque saturée, en fluozir-

conate de potassium K_2ZrF_6 prise à une température assurant la mise en solution d'une quantité suffisante de fluozirconate.

8/ Procédé selon les revendications 2 à 7, caractérisé par le fait que ledit prétraitement de la préforme par l'agent fluoré est réalisé soit
5 en atmosphère de gaz inerte, soit sous vide, soit plus simplement directement à l'air.

9/ Procédé suivant l'une des revendications 2 à 8, caractérisé par le fait que la préforme est un insert local composite de type céramique-céramique comportant des fibres et une matrice à base de carbure de
10 silicium et présentant sur les faces en contact avec le métal une porosité ouverte importante infiltrable, après prétraitement à l'agent fluoré, par les alliages légers liquides.

10/ Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que ladite préforme fibreuse est réalisée et traitée à l'agent fluoré à l'extérieur
15 d'un moule, placée dans le moule, l'ensemble étant préchauffé à une température suffisante dépendant notamment de la porosité de la préforme et qui se situe entre 350°C et la température de fusion de l'alliage, ladite préforme étant alors imprégnée au sein dudit moule à l'aide d'un
20 alliage léger suivant les techniques de la fonderie.

20

25

30

35

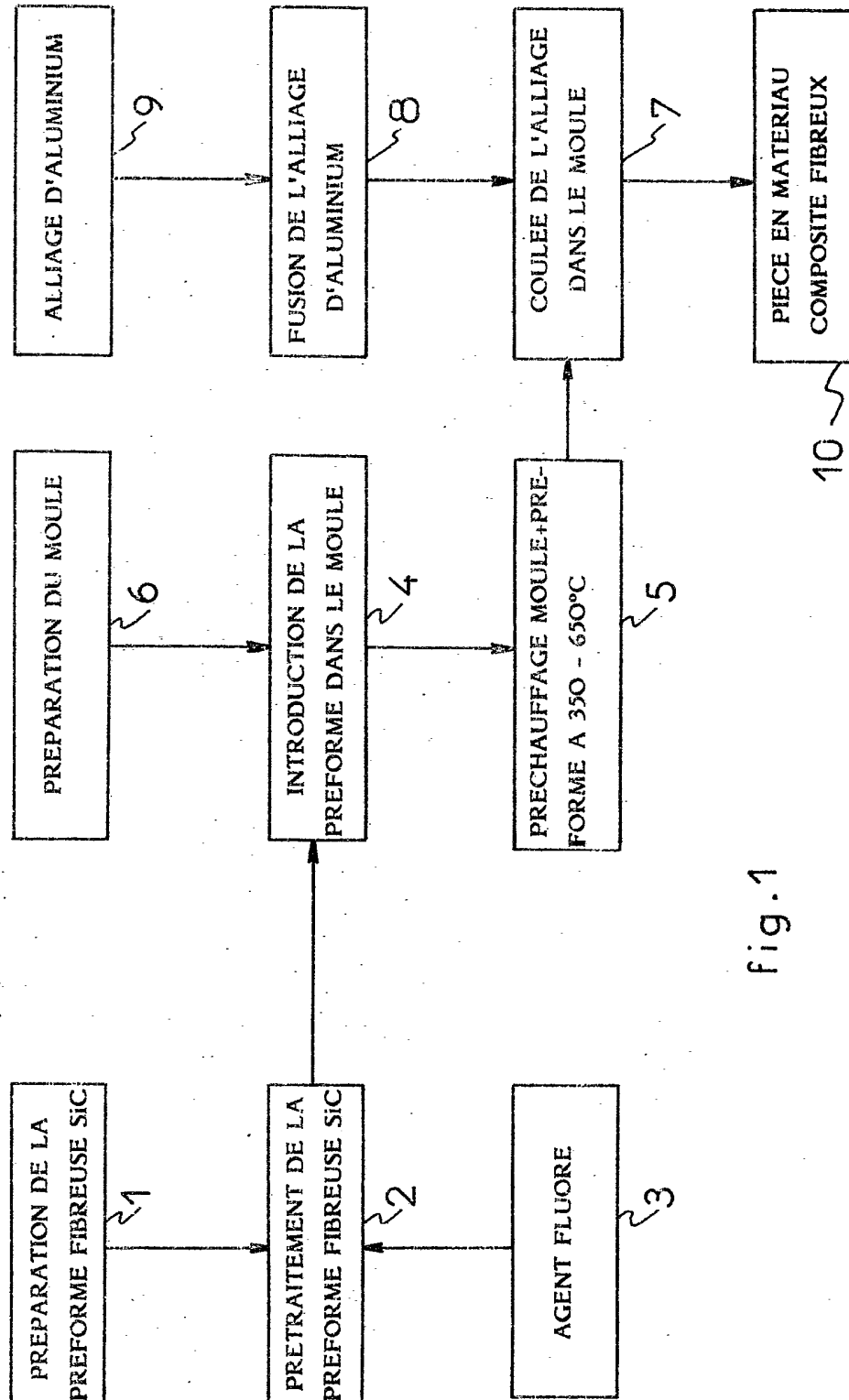


fig.1

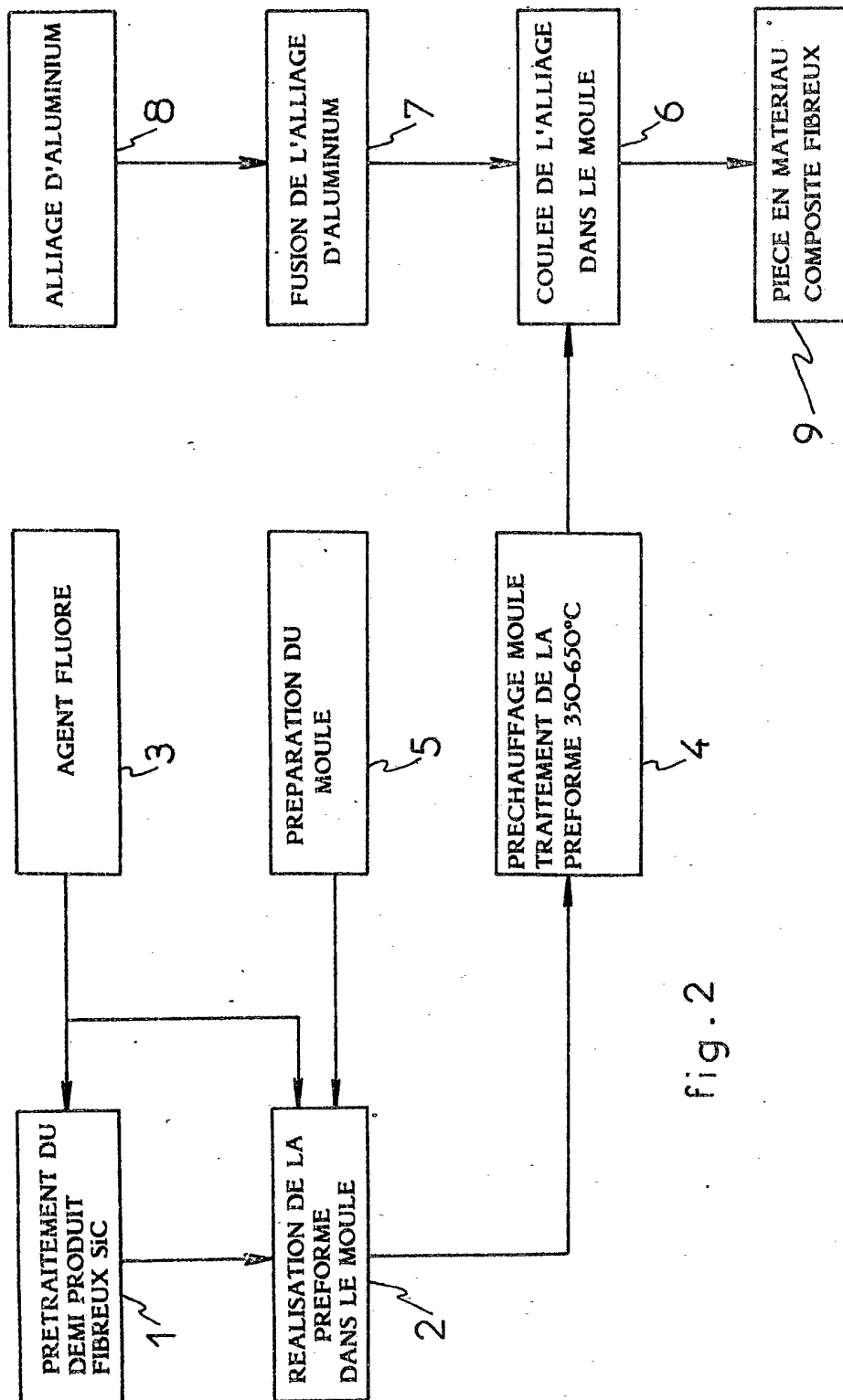


fig. 2