

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 634 497 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**17.11.1999 Bulletin 1999/46**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C22C 32/00**

(21) Numéro de dépôt: **94401585.8**

(22) Date de dépôt: **08.07.1994**

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

Mit Siliziumkarbidteilchen verstärktes Verbundmaterial mit intermetallischer Matrix vom A1Ni-Typ

Composite material with intermetallic matrix of the A1Ni-type reinforced by silicon carbide particles

(84) Etats contractants désignés:  
**DE GB IT**

(30) Priorité: **12.07.1993 FR 9308557**

(43) Date de publication de la demande:  
**18.01.1995 Bulletin 1995/03**

(73) Titulaire: **AEROSPATIALE Société Nationale Industrielle**  
**75781 Paris Cédex 16 (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Abiven, Henri**  
F-78250 Oinville (FR)
- **Colin, Christophe**  
F-69100 Villeurbanne (FR)
- **Bouix, Jean**  
F-69007 Lyon (FR)
- **Macari, Michel**  
F-69720 Saint Laurent de Mure (FR)
- **Viala, Jean-Claude**  
F-69100 Villeurbanne (FR)

(74) Mandataire: **Des Termes, Monique**  
**c/o Société de Protection des Inventions**  
**3, rue du Docteur Lanceraux**  
**75008 Paris (FR)**

(56) Documents cités:

- **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'**
- **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**
- **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' & MATER. RES. SOC. SYMP. PROC., 213(HIGH-TEMP. ORDERED INTERMET. ALLOYS 4), 1045-50, 1991**
- **NISHIYAMA ET AL: "Fabrication and Mechanical Properties of Cf/NiAl and SiCw/NiAl Composites", 6TH CONF. PROC. JP-US COMPOSITE MATERIAL 1993, , , Vol. , no. , pages 417 à 424**

**EP 0 634 497 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

**[0001]** 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.

**[0002]** 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.

**[0003]** 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.

**[0004]** 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 TiB<sub>2</sub> 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. Vincenzi (Editor) Elsevier Science Publishers B.V., 1991.

**[0005]** Toutefois, les matériaux renforcés avec TiB<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 TiB<sub>2</sub>, cette diminution de la résistance à l'oxydation est due à la présence des particules de TiB<sub>2</sub> qui s'oxydent plus rapidement que le composé intermétallique AlNi ; dans le cas du renfort en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en raison de la faible liaison interfaciale.

**[0006]** 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.

**[0007]** 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.

**[0008]** Le document "Fabrication and Mechanical Properties of Cf/NiAl and SiCw/NiAl Composites", (Nishiyama et al), 6TH CONF. PROC. JP-US COMPOSITE MATERIAL 1993, pages 417 à 424 divulgue la réalisation d'un matériau composite comprenant une matrice du type AlNi et un renfort formé de particules de carbure de silicium SiC dispersées dans la matrice.

**[0009]** 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.

**[0010]** Selon l'invention, le matériau composite comprend une matrice constituée principalement d'un composé intermétallique du type AlNi comprenant 43 à 63% en atomes de nickel et 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, ledit matériau composite comprenant de 10 à 60% en volume de particules de SiC.

**[0011]** 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.

**[0012]** 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 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> ou du carbone, alors que du silicium passe en solution solide dans le composé intermétallique.

**[0013]** 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.

**[0014]** Généralement, cette quantité de silicium est de 2 à 11% en atomes pour des matériaux devant résister à des températures de 1000°C.

**[0015]** 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.

**[0016]** 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/TiB<sub>2</sub>, tout en conservant l'excellente résistance à l'oxydation des composés intermétalliques de type AlNi non renforcés.

**[0017]** 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.

**[0018]** 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.

**[0019]** 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.

**[0020]** 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.

**[0021]** Généralement, le matériau composite comprend de 10 à 60% en volume de particules de SiC.

**[0022]** 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.

**[0023]** 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.

**[0024]** 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.

**[0025]** 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.

**[0026]** 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.

**[0027]** Le matériau composite de l'invention peut être préparé par des procédés classiques de métallurgie des poudres ou de fonderie. Étant 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.

**[0028]** 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.

**[0029]** 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.

**[0030]** 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.

**[0031]** 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.

**[0032]** 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.

**[0033]** 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.

**[0034]** 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.

**[0035]** 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.

**[0036]** 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.

**[0037]** 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.

**[0038]** 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.

**[0039]** 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.

**[0040]** En effet, cette zone interfaciale a un coefficient de dilatation moyen intermédiaire entre celui des particules ( $4 \text{ à } 5.10^{-6}K^{-1}$ ) et celui de la matrice ( $13 \text{ à } 15.10^{-6}K^{-1}$ ), 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.

**[0041]** 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.

**[0042]** 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.

**[0043]** 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.

**[0044]** 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.

**[0045]** 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.

**[0046]** 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.

**[0047]** 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.

**[0048]** 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.

**[0049]** 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.

**[0050]** 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.

**[0051]** 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.

**[0052]** D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples

suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

### **Exemple 1.**

**[0053]** 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.

**[0054]** 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%.

**[0055]** 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.

**[0056]** La composition en atomes % de cette matrice est alors :

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

**[0057]** 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.**

[0058] 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.

[0059] 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.

[0060] 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  $\mu$ 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.

[0061] Ce matériau est chimiquement inerte à 1150°C.

**Exemple 3.**

[0062] 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 $\mu$ 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 $\mu$ m.

[0063] 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 détritragage par évaporation d'aluminium, on réalise la compression sous atmosphère d'argon.

[0064] 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 $\mu$ m et la composition finale de la matrice est la suivante :

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

[0065] Malgré l'atmosphère d'argon, on remarque une perte d'aluminium.

**Exemple 4.**

[0066] 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 $\mu$ m, et présentant la composition suivante :

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

[0067] Les trichites de carbure de silicium sont de la variété bêta-cubique et leur dimension extrême est de 0,2 à 5 $\mu$ 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.

[0068] 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.

[0069] 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.**

[0070] 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 ato-

mes de Al et 50% en atomes de Ni), ayant une granulométrie de 5 à 10µm. Les particules de carbure de silicium ont également une dimension moyenne de 5 à 10µm 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.

**[0071]** 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.

**[0072]** 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 comprenant 43 à 63 % en atomes de nickel et 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, ledit matériau composite comprenant 10 à 60 % en volume de particules de SiC.
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 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 particule de SiC.
6. Matériau Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que

le composé intermétallique de type AlNi constituant la matrice comprend de 50 à 63% en atomes de nickel et en ce qu'il est majoritairement constitué d'une phase ayant la structure B2.

- 5
7. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, 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.
- 10
8. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la matrice comprend en outre de 0,5 à 2% en volume d'alumine et/ou de fer.
- 15
9. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé intermétallique de type AlNi contient de 2 à 11% en atomes de silicium.
- 20
10. Procédé de fabrication d'un matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, 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.
- 25
- 30
11. Procédé de fabrication d'un matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, 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.
- 35

### Patentansprüche

- 40
1. Verbundmaterial, das eine hauptsächlich aus einer intermetallischen Verbindung vom Typ AlNi bestehende, 43 bis 63 Atom-% Nickel umfassende und in fester Lösung 1,5 bis 30 Atom-% Silicium enthaltende Matrix und eine aus Partikeln von Siliciumcarbid SiC, die in dieser Matrix dispergiert sind, gebildete Verstärkung umfaßt, wobei das genannte Verbundmaterial 10 bis 60 Vol.-% SiC-Partikeln enthält.
- 45
- 50
2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die SiC-Partikeln in Form von Körnern, Einkristall-Plättchen und/oder Faserkristallen (Whiskern) vorliegen.
- 55
3. Material nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Siliciumcarbid in einer Kristallform vorliegt, die den alpha-hexagona-

len und/oder beta-kubischen Varietäten entspricht.

4. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die SiC-Partikeln in Richtung ihrer größten Ausdehnung eine mittlere Größe von 1 bis 100 µm haben.
5. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Dimension der SiC-Partikeln 5 bis 50 µm beträgt und daß das Verbundmaterial 10 bis 30 Vol.-% SiC-Partikeln enthält.
6. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die intermetallische Verbindung vom Typ AlNi, die die Matrix bildet, 50 bis 63 Atom-% Nickel umfaßt und daß sie mehrheitlich aus einer Phase besteht, die die Struktur B2 hat.
7. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die SiC-Partikeln an der Grenzfläche zwischen Matrix und Partikeln von einer zweiphasigen Übergangszone umgeben sind, die aus einer Dispersion von freiem Kohlenstoff in der Matrix besteht.
8. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix ferner 0,5 bis 2 Vol.-% Aluminiumoxid oder Eisen enthält.
9. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die intermetallische Verbindung vom Typ AlNi 2 bis 11 Atom-% Silicium enthält.
10. Herstellungsverfahren für ein Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus einem Pulver einer intermetallischen Verbindung AlNi und aus SiC-Partikeln in fester Phase einer Verdichtung in der Wärme unterzieht.
11. Herstellungsverfahren für ein Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es darin besteht, SiC-Partikeln in einer Matrix von AlNi, die Silicium enthält oder nicht enthält, bei einer solchen Temperatur zu dispergieren, daß die Matrix im flüssigen Zustand ist und daß die SiC-Partikeln im festen Zustand bleiben.

#### Claims

1. Composite material comprising a matrix mainly constituted by an intermetallic compound of the AlNi type containing 43 to 63 atom % silicon, and a re-

inforcement formed from silicon carbide (SiC) particles dispersed in said matrix, said composite material containing 10 to 60 vol.% of SiC particles.

2. Material according to claim 1, characterized in that the SiC particles are in the form of grains, monocrystalline platelets and/or whiskers.
3. Material according to either of the claims 1 and 2, characterized in that the silicon carbide is in crystalline form corresponding to the alpha-hexagonal and/or beta-cubic types.
4. Material according to any one of the claims 1 to 3, characterized in that the SiC particles have an average size, in accordance with their largest dimension of 1 to 100 µm.
5. Composite material according to any one of the claims 1 to 4, characterized in that the mean dimension of the SiC particles is 5 to 50 µm and that the composite material contains 10 to 30 vol.% SiC particles.
6. Composite material according to any one of the claims 1 to 5, characterized in that the AlNi-type intermetallic compound constituting the matrix comprises 50 to 63 atom % nickel and in that it is largely constituted by a phase having the B2 structure.
7. Composite material according to any one of the claims 1 to 6, characterized in that the SiC particles are surrounded, at the matrix-particle interface, by a two-phase transition zone constituted a free carbon dispersion in the matrix.
8. Composite material according to any one of the claims 1 to 7, characterized in that the matrix also comprises 0.5 to 2 vol.% alumina and/or iron.
9. Composite material according to any one of the claims 1 to 8, characterized in that the AlNi-type intermetallic compound contains 2 to 11 atom % silicon.
10. Process for the production of a composite material according to any one of the claims 1 to 9, characterized in that a mixture of a powder of an AlNi intermetallic compound and SiC particles is subject to hot densification in the solid phase.
11. Process for the production of a composite material according to any one of the claims 1 to 9, characterized in that it consists of dispersing SiC particles into an AlNi matrix, which may or may not contain silicon, at a temperature such that the matrix is in the liquid state and that the SiC particles remain in the solid state.