(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 589 855**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **85 16609**

(51) Int Cl⁴ : C 04 B 35/80.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 8 novembre 1985.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande** : BOPI « Brevets » n° 20 du 15 mai 1987.

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

(71) **Demandeur(s)** : *Société anonyme dite : SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION.* — FR.

(72) **Inventeur(s)** : Marie-Joëlle Lalande et Louis Héraud.

(73) **Titulaire(s)** :

(74) **Mandataire(s)** : Cabinet Beau de Loménie.

(54) Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite réfractaire-réfractaire.

(57) Pour former une pièce en matériau composite dans lequel la matrice est à base d'un composé chimique réfractaire susceptible d'être obtenu par réaction chimique entre différents composants sous l'effet d'un traitement thermique, le procédé comprend les étapes qui consistent à :

— imprégner un renfort fibreux avec un mélange qui contient tous lesdits composants dont l'un au moins est sous forme d'une poudre mélangée à une résine,

— mettre en forme le renfort imprégné,

— dégrader thermiquement la résine du mélange d'imprégnation pour libérer lesdits composants, et

— réaliser un traitement thermique à une température suffisante pour permettre la formation de la matrice réfractaire par réaction in situ entre lesdits composants.

FR 2 589 855 - A1

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

PROCEDE DE FABRICATION D'UNE PIECE EN MATERIAU COMPOSITE REFRACTAIRE-REFRACTAIRE

La présente invention concerne les matériaux composites réfractaires-réfractaires, et plus particulièrement les matériaux de ce type comprenant un renfort en fibres réfractaires et une matrice à base d'un composé chimique réfractaire.

Par fibres réfractaires, on entend ici des fibres par exemple en carbure de silicium, carbone, nitrure de silicium, alumine, alumine-silice, nitrure de bore, ... tandis que, par matrices à base de composé réfractaire, on entend ici des matrices à base par exemple de carbure, nitrure, siliciure,...

Les matériaux composites réfractaires-réfractaires sont notamment utilisables pour la réalisation de pièces soumises à des contraintes thermo-mécaniques importantes (protections thermiques, éléments de tuyères, disques de freins, pièces de moteur Diesel et à turbine...).

Pour de telles applications, il est bien connu d'utiliser des composites carbone-carbone constitués d'un renfort en fibres de carbone et d'une matrice déposée sur les fibres par exemple par infiltration en phase vapeur (CVI).

Dans certains cas, il a été proposé de remplacer le carbone de la matrice, et, éventuellement, des fibres, par un matériau réfractaire, notamment par un matériau présentant une meilleure tenue mécanique et une meilleure résistance à l'oxydation aux températures élevées. Ainsi, le brevet français No 2 401 888 propose un procédé d'infiltration d'un renfort en fibres de carbone par une matrice de carbure de silicium et le brevet européen No 0 032 087 mentionne un composite SiC-SiC (renfort en fibres de carbure de silicium et matrice en carbure de silicium infiltré en phase vapeur). Il a aussi été proposé de réaliser des composites avec une matrice à base d'un ou plusieurs oxydes. Ainsi, le brevet européen No 0 085 601 décrit un procédé de densification d'une préforme réfractaire fibreuse par infiltration chimique en phase vapeur d'un oxyde tel que l'alumine ou la zircone. Par ailleurs, le brevet du Royaume-Uni No 1 353 384

décrit de son côté la réalisation d'un composite de type zircone-zircone par imprégnation d'une structure en fibres de zircone par une solution contenant un sel de zirconium et une suspension d'oxyde réfractaire suivie d'un traitement thermique à une température suffisante pour transformer le sel de zirconium en zircone. Toutefois, ce dernier procédé, même avec des cycles répétés imprégnation-traitement thermique conduit à une matrice aux caractéristiques mécaniques médiocres et comportant une porosité résiduelle importante.

La présente invention a pour but de fournir un procédé permettant la réalisation de composites réfractaires-réfractaires dans lesquels la matrice est un composé chimique mis en place de façon plus rapide et plus économique que par l'infiltration en phase vapeur, tout en assurant une réduction substantielle de la porosité initiale du renfort fibreux et en procurant un matériau présentant de bonnes propriétés mécaniques.

Ce but est atteint grâce à un procédé du type comportant la densification d'un renfort en fibres réfractaires par une matrice à base d'un composé chimique réfractaire susceptible d'être obtenu par réaction chimique entre différents composants sous l'effet d'un traitement thermique, ce procédé comprenant, conformément à l'invention, les étapes qui consistent à :

- imprégner un renfort fibreux avec un mélange qui contient tous lesdits composants dont l'un au moins est sous forme d'une poudre mélangée à une résine,
- mettre en forme le renfort imprégné,
- dégrader thermiquement la résine du mélange d'imprégnation pour libérer lesdits composants, et
- réaliser un traitement thermique à une température suffisante pour permettre la formation de la matrice réfractaire par réaction in situ entre lesdits composants.

Ainsi, selon le procédé conforme à l'invention, une préforme est d'abord réalisée au moyen du renfort fibreux associé à divers ingrédients servant simultanément de matrice provisoireet de précurseur de la matrice réfractaire, celle-ci étant formée,

lors d'un traitement thermique ultérieur, par réaction in situ entre des composants tous préexistants dans la matrice provisoire.

Les fibres réfractaires constituant le renfort fibreux sont choisies parmi les fibres actuellement connues, par exemple les fibres de SiC, C, Si_3N_4, Al_2O_3, Al_2O_3-SiO_2, BN, ... Le matériau des fibres de renfort sera choisi en fonction de la matrice réfractaire recherchée pour ne pas réagir avec les constituants de celle-ci lors de la formation de la matrice. Le renfort fibreux est formé à partir de fibres continues ou de structures bidimensionnelles telles que tissus ou feutres qui peuvent être utilisées en continu ou après découpe.

Lorsque la matrice réfractaire doit être un composé du carbone, la résine du mélange d'imprégnation est choisie parmi les résines ayant un taux de coke non nul, c'est-à-dire celles donnant du carbone par dégradation thermique, telles que les résines phénoliques, furaniques et époxydes. Le ou chaque autre composant devant réagir avec le carbone pour former la matrice désirée est sous forme de poudre mélangée à la résine précurseur du carbone.

Selon un autre mode de mise en oeuvre du procédé, la résine du mélange d'imprégnation est choisie parmi les résines thermofugitives, c'est-à-dire ne donnant pas de résidu après dégradation thermique, telles que les polyméthylméthacrylates ou alcools polyvinyliques. Ces résines ayant un taux de coke nul sont notamment utilisables lorsque la présence de carbone est inutile ou incompatible avec la réaction de formation de la matrice recherchée. Les composants de la matrice sont tous alors introduits sous forme de poudres dans la résine.

La ou les poudres du mélange d'imprégnation sont choisies en fonction de la nature de la matrice réfractaire recherchée. Par exemple, lorsque la matrice à former est un carbure, la poudre du mélange d'imprégnation est constituée par l'élément chimique donnant le carbure souhaité par réaction avec le carbone obtenu par dégradation thermique de la résine. Dans d'autres cas, parexemple lorsque la matrice à former est un siliciure, les poudres du mélange d'imprégnation sont constituées

par du silicium et par l'élément chimique donnant le siliciure souhaité par réaction avec le silicium après dégradation totale de la résine.

Il est possible d'introduire dans le mélange d'imprégnation des poudres réfractaires ne réagissant pas, par exemple de la poudre de carbure de silicium dans le cas d'élaboration d'une matrice à base de carbure de silicium, afin d'obtenir un composite à porosité relativement faible. On pourra aussi introduire des poudres de nature différente de celle de la matrice afin de modifier les propriétés, par exemple thermiques, électriques, ou de tenue à l'oxydation du composite.

D'une façon générale, la ou les poudres introduites dans le mélange d'imprégnation sont aussi fines que possible, par exemple de granulométrie inférieure à 25 microns.

Les quantités de poudres introduites dans les mélanges d'imprégnation et destinées à réagir pour former la matrice réfractaire sont déterminées de façon à obtenir des rapports stoechiométriques pour les composants de la matrice.

L'addition de la ou des poudres à la résine est réalisée de manière à obtenir un mélange aussi homogène que possible.

L'imprégnation du renfort fibreux se fait par immersion dans un bain constitué par le mélange d'imprégnation. Avec un renfort fibreux sous forme de tissu, feutre ou fil, l'immersion peut être réalisée en continu avec essorage pour régler le taux d'imprégnation à la valeur désirée.

Le renfort fibreux imprégné est ensuite utilisé pour réaliser une préforme proche de la pièce à fabriquer. A cet effet, le renfort fibreux imprégné est découpé, mis en place dans un moule et moulé sous pression à une température suffisante pour provoquer le durcissement de la résine afin de former une matrice provisoire.

L'étape suivante consiste dans la dégradation thermique de la résine. Ce traitement est fonction de la résine utilisée. Les conditions à respecter pour les cycles de dégradation thermique sont connues de l'homme de l'art ; divers exemples sont donnés

plus loin.

La dégradation thermique de la résine est suivie de la formation de la matrice réfractaire au sein de la préforme par réaction chimique entre ses composants sous l'effet de la chaleur. Pour des raisons d'homogénéité de la matrice, de limitation des contraintes internes au sein des composites et de non dégradation des renforts fibreux, il est préférable de réaliser une réaction lente, non violente, en maintenant une température aussi faible que possible tout en restant compatible avec une vitesse de réaction satisfaisant aux impératifs économiques des fabrications industrielles.

Les réactions de type diffusionnel sont celles qui conviennent le mieux. Il a en effet été vérifié que, dans ces conditions, les préformes moulées conservent leur forme et leurs dimensions initiales.

Les opérations de dégradation thermique de la résine et de formation de la matrice réfractaire peuvent être réalisées successivement au cours d'une seule opération de traitement thermique.

Le matériau composite obtenu après formation de la matrice réfractaire présente une porosité relativement élevée, mais peut être utilisé en l'état car, comme le montrent les exemples ci-après, il possède des propriétés mécaniques non négligeables et son pouvoir isolant est élevé.

La densification de ce matériau composite poreux par un matériau réfractaire, du type céramique, peut être poursuivie en utilisant des procédés de densification classiques, pour obtenir un composite plus dense ayant des propriétés différentes.

Cette densification est réalisable par réimprégnation par une résine précurseur de céramique suivie de traitement thermique de dégradation.

Il est également possible d'effectuer la densification par infiltration chimique en phase vapeur.

Différents exemples de mise en oeuvre du procédé selon l'invention seront maintenant décrits.

Exemple 1

On a imprégné un tissu de carbure de silicium avec un mélange de résine phénolique et de poudre de silicium dont le diamètre était au maximum égal à 25 microns. Le mélange déposé représentait 51 % en poids de l'imprégné. La composition de ce mélange était la suivante : 53 % en poids de résine et 47 % en poids de poudre Si.

Ces pourcentages ont été calculés -compte-tenu du taux de carbone de la résine utilisée- de façon à obtenir après traitement de dégradation thermique, un rapport C-Si stoechiométrique pour la formation de SiC. Des strates d'imprégné de 100 x 100 mm ont été découpées et empilées pour un moulage sous pression, qui a été réalisé dans les conditions suivantes :

- 30 minutes à 130 °C,
- montée de 130 à 200 °C à la vitesse de 2 °C/minute,
- 20 minutes à 200 °C,
- refroidissement libre sous presse.

La pression de moulage était égale à 100 bars. L'épaisseur de la plaque moulée était égale à 10 mm. Le taux volumique de fibre dans la plaque était égal à 39 %.

La dégradation thermique de la résine et la formation de la matrice SiC ont été réalisées en un seul traitement thermique appliqué à la plaque moulée :

- montée de l'ambiante à 1150 °C à la vitesse de 300 °C/heure,
- 30 heures à 1150 °C,
- refroidissement libre en four.

Après ce dernier traitement, la plaque avait un aspect correct, elle n'était pas clivée ni fissurée.

La caractérisation de la plaque a donné les résultats suivants :

- densité : 1,80,
- porosité : 35 % volumique,
- résistance en flexion : 120 MPa,
- module d'élasticité : 56 GPa,

- diffusivité thermique perpendiculairement à la stratification :

$1,2.10^{-6} m^2.s^{-1}$ à l'ambiante et $0,65.10^{-6} m^2.s^{-1}$ de 700 à 1250 °C.

- conductivité thermique : 1,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$.
- résistance au cisaillement interlaminaire : 10 MPa.
- chaleur spécifique : 0,75 $J.g^{-1}.K^{-1}$.
- chocs thermiques répétés au chalumeau oxyacétylénique : pas d'apparition de clivage ni de fissuration sur le morceau de plaque ayant servi pour l'essai.

Exemple 2

Un rouleau de fibre de SiC continue a été imprégné avec un mélange de résine époxyde, chargée de poudre de silicium dont le diamètre moyen était égal à 2 microns.

Après passage dans le bain d'imprégnation, la fibre passe dans un four d'étuvage durant 20 minutes à 120 °C.

Après étuvage, la fibre imprégnée contient 46 % en poids de mélange de résine et poudre Si. Ce mélange est constitué de 68 % en poids de résine et 32 % en poids de poudre.

Cette fibre imprégnée a ensuite été coupée en éléments de longueur égale à 5 mm. Le compound ainsi obtenu a été moulé sous presse dans un moule poinçon-matrice en forme de soupape de moteur d'environ 15 cm de hauteur.

Le cycle de moulage adopté était le suivant :

- 30 minutes à 140 °C,
- montée de 140 à 180 °C à la vitesse de 0,5 °C/minute,
- trois heures à 180 °C,
- refroidissement libre sous presse.

La pression de moulage était égale à 70 bars. Le taux volumique de fibre dans la pièce était égal à 42 %.

Le traitement adopté pour la dégradation thermique de la résine était le suivant :

- montée de l'ambiante à 350 °C à la vitesse de 50 °C/heure,
- une heure à 350 °C,

- montée de 350 °C à 600 °C à la vitesse de 50 °C/heure,
- une heure à 600 °C,
- refroidissement libre en four.

Le traitement à haute température adopté était le suivant :

- montée de l'ambiante à 1150 °C à la vitesse de 300 °C/heure,
- 30 heures à 1150 °C,
- refroidissement libre en four.

Après ce traitement, la pièce avait un aspect satisfaisant, elle n'était ni clivée, ni fissurée et n'avait pas subi de variations dimensionnelles appréciables. Sa densité était égale à 1,35 et sa porosité à 53 % en volume.

Cette pièce a ensuite été densifiée sans problème particulier, par dépôt chimique en phase gazeuse de SiC, jusqu'à une densité égale à 2,4.

Exemple 3

On a imprégné un tissu de carbure de silicium avec un mélange de résine époxyde et de poudre de silicium. Le tissu imprégné a ensuite été placé 10 minutes à 120 °C dans une étuve. Les pourcentages de résine et de poudre de silicium sur le tissu, étaient respectivement égaux à 65 et 35 % en poids.

L'imprégné a ensuite été découpé en strates de 150 x 150 mm, et les strates ont été empilées sous presse pour moulage dans les conditions suivantes :

- 45 minutes à 140 °C,
- montée de 140 à 180 °C à la vitesse de 1 °C/minute,
- une heure à 180 °C,
- montée de 180 à 250 °C à la vitesse de 0,5 °C/minute,
- une heure à 250 °C,
- descente de 250 °C à l'ambiante, à la vitesse de 3 °C/minute.

Les cycles de traitement de dégradation thermique de la résine, puis de traitement à haute température, qui ont été ensuite appliqués à la plaque, l'ont été en adoptant les mêmes conditions qu'indiquées dans l'exemple 2. En fin de traitement la

plaque ne présentait pas de défauts.

La caractérisation réalisée sur une partie de la plaque, a donné les résultats suivants :

- densité : 1,4,
- porosité : 45 % volumique,
- résistance en flexion : 80 MPa,
- module d'élasticité : 40 GPa,
- diffusivité thermique : $0,72.10^{-6} m^2.s^{-1}$ à l'ambiante et $0,5.10^{6} m^2.s^{-1}$ à 800 °C,
- conductivité thermique : $0,76\ W.m^{-1}.K^{1}$,
- chocs thermiques répétés au chalumeau oxyacétylénique : pas d'apparition de clivage ni de fissuration.

La partie restante de la plaque a subi une densification par dépôt chimique en phase vapeur de SiC. La reprise en poids a été égale à 30 % en seulement 80 heures d'infiltration.

Exemple 4

On a imprégné un tissu d'alumine avec un mélange de méthylméthacrylate et de poudres de molybdène et de silicium. Le méthylméthacrylate était dissous dans le trichloréthylène a raison de 1 partie de méthylméthacrylate pour 18,33 parties de trichloréthylène.

Les pourcentages de poudres dans le mélange étaient de 63,2 % en poids de poudre de molybdène pour 36,8 % en poids de poudre de silicium. Ces poudres représentaient 25,6 % en poids du mélange d'imprégnation.

Le tissu imprégné a été étuvé durant cinq minutes à 80 °C avant découpe sous forme de strates de 100 x 100 mm.

Les conditions adoptées pour le moulage sous presse ont été les suivantes :

- 30 minutes à 160 °C, sous une pression de 10 bars.

La plaque moulée a ensuite été traitée en adoptant le cycle suivant :

- montée de l'ambiante à 1450 °C à la vitesse de 300 °C/heure,
- 10 minutes à 1450 °C,

- refroidissement libre en four.

Après ce traitement, la plaque avait un aspect correct, elle n'était ni clivée, ni fissurée.

Un examen RX, sur un prélèvement de la plaque, a montré que la matrice du composite était bien constituée de $MoSi_2$, comme souhaité.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite réfractaire-réfractaire comportant la densification d'un renfort en fibres réfractaire par une matrice à base d'un composé chimique réfractaire susceptible d'être obtenu par réaction chimique entre différents composants sous l'effet d'un traitement thermique,
procédé caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à :

- imprégner un renfort fibreux avec un mélange qui contient tous lesdits composants dont l'un au moins est sous forme d'une poudre mélangée à une résine,
- mettre en forme le renfort imprégné,
- dégrader thermiquement la résine du mélange d'imprégnation pour libérer lesdits composants, et
- réaliser un traitement thermique à une température suffisante pour permettre la formation de la matrice réfractaire par réaction in situ entre lesdits composants.

2. Procédé selon la revendication 1 pour fabriquer une pièce en matériau composite réfractaire-réfractaire dont la matrice est à base d'un composé du carbone, caractérisé en ce que la résine du mélange d'imprégnation est choisie parmi celle donnant du carbone par dégradation thermique.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la composition du mélange d'imprégnation est déterminée, compte-tenu du taux de carbone de la résine, pour obtenir après dégradation thermique de celle-ci un rapport stoechiométrique entre le carbone obtenu et le ou les autres composants en poudre mélangés à la résine.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que le mélange d'imprégnation est constitué d'une résine donnant du carbone par dégradation thermique et de poudre de silicium.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que la résine est choisie parmi les résines

phénoliques, furaniques et époxydes.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine du mélange d'imprégnation est thermofugitive, lesdits composants étant sous forme de poudres mélangées à la résine.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la résine est choisie parmi les polyméthylméthacrylates et alcools polyvinyliques.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la ou les poudres introduites dans le mélange d'imprégnation ont des dimensions comprises entre 0 et 25 microns.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le mélange d'imprégnation contient en outre au moins un matériau réfractaire sous forme de poudre ne réagissant pas avec lesdits composants.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la dégradation thermique et la formation de la matrice réfractaire sont réalisées au cours d'une même opération de traitement thermique.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire de densification après la formation de la matrice réfractaire.