

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 29.06.92.

⑬ Priorité :

⑭ Date de la mise à disposition du public de la demande : 31.12.93 Bulletin 93/52.

⑮ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑯ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑰ Demandeur(s) : AEROSPATIALE Société Nationale Industrielle — FR.

⑱ Inventeur(s) : Renard Pierre.

⑲ Titulaire(s) :

⑳ Mandataire : Brevatome.

② Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice intermétallique.

③ Pour fabriquer une pièce en matériau composite dont la matrice est formée d'un composé défini ou intermétallique possédant une réaction eutectique ou péritectique à basse température, tel que le composé Ti Al (γ), on dépose sur des mèches de fibres étalées, sous forme de poudre, les éléments métalliques tels que Ti et Al contenus dans ce composé, dans des proportions égales à celles des fractions volumiques de ces éléments dans le composé. Le dépôt est avantageusement réalisé à froid, par un dépôt physique en phase vapeur du type pulvérisation cathodique magnétron. Après avoir réalisé un empilement de mèches de fibres étalées et métallisées, on soumet cet empilement à un compactage sous relativement faible pression (par exemple, 10 à 30 MPa), à une température légèrement supérieure à la température de formation du composé (par exemple, 660°C à 740°C). Enfin, on soumet l'empilement à un traitement thermique (par exemple à au moins 950°C), afin d'assurer la transformation complète des éléments métalliques.

FR 2 692 829 - A1



PROCEDE DE FABRICATION D'UNE PIECE EN MATERIAU
COMPOSITE A MATRICE INTERMETALLIQUE.

DESCRIPTION

L'invention concerne un procédé permettant de
5 fabriquer une pièce en matériau composite à matrice intermétallique, à partir de mèches de fibres étalées.

Les matériaux composites à matrice intermétallique sont des matériaux comportant une armature de fibres réfractaires telles que des fibres de carbone, de carbure
10 de silicium, etc. et une matrice formée d'un composé défini ou intermétallique, c'est-à-dire d'un alliage métallique qui se comporte comme un métal pur à l'égard des éléments métalliques contenus dans cet alliage. L'invention concerne plus précisément la fabrication d'une pièce en
15 matériau composite dont la matrice est formée d'un composé défini ou intermétallique possédant une réaction eutectique ou péritectique à basse température, tel qu'un aluminiumure (TiAl, NiAl, etc.), un siliciure (MoSi, etc.) ou un bérylliure.

20 Un premier procédé connu pour fabriquer des pièces en matériau composite à matrice intermétallique consiste à comprimer à chaud un empilement formé alternativement de fibres de gros diamètre et de feuillets réalisés dans l'alliage métallique de la matrice que l'on
25 désire réaliser. Cette technique est décrite notamment dans les documents US-A-4 816 347 et US-A-4 896 815. Dans certains des exemples décrits, les fibres sont préalablement revêtues d'un composé intermétallique tel qu'un aluminiumure de titane, par exemple par dépôt chimique en phase
30 vapeur ou par dépôt physique en phase vapeur.

Cependant, l'industrialisation d'un tel procédé pose des problèmes sérieux. En effet, le compactage d'un tel empilement impose une montée en pression d'environ 10^8 Pa, seulement supportable par des fibres de relativement
35 grand diamètre (environ 100 μ m), à des températures

de l'ordre de 1200°C, ce qui ne peut être obtenu qu'au moyen d'outillages très performants et très coûteux. De plus, ce procédé suppose la réalisation de feuillards minces (environ 0,1 mm d'épaisseur) en alliage bimétallique, ce qui est actuellement très difficile à obtenir pour les alliages concernés.

Un autre procédé connu pour fabriquer une pièce en matériau composite à matrice intermétallique consiste à placer les fibres directement dans un bain matriciel contenant l'alliage à l'état liquide, afin que cet alliage pénètre entre les fibres par infiltration.

Cependant, l'industrialisation de ce procédé pose également des problèmes, notamment par le fait que la mouillabilité des fibres par la matrice intermétallique à l'état liquide ne facilite pas l'infiltration de cette matrice entre les fibres.

L'invention a précisément pour objet un nouveau procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice intermétallique, autorisant une mise en œuvre industrielle plus aisée que les procédés connus, notamment par le fait qu'il ne nécessite pas une montée en température et en pression très élevée.

Conformément à l'invention, ce résultat est obtenu au moyen d'un procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite, dont la matrice est un composé intermétallique, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

- dépôt, sur des mèches de fibres étalées, de poudres de chacun des éléments métalliques aptes à former le composé intermétallique, à une température inférieure à une température de formation de ce composé et dans des proportions élémentaires égales à celles des fractions volumiques de ces éléments métalliques dans le composé intermétallique ;
- superposition des mèches de fibres étalées revêtues desdites poudres ;

- compactage des mèches superposées ;
- traitement thermique des mèches superposées compactées, à une température supérieure à la température de formation du composé intermétallique.

5 Dans ce procédé, au lieu de déposer directement le composé intermétallique sur les nappes de fibres, on dépose sous forme de poudre les éléments métalliques destinés à former ce composé dans les proportions souhaitées, ce qui permet de diminuer la température et la pression
10 de compactage, en profitant du fait que le composé intermétallique possède une réaction eutectique ou péritectique à basse température. Ce composé intermétallique n'est obtenu que lors du traitement thermique final, au cours duquel la température est là encore limitée à un niveau
15 relativement faible par rapport aux procédés de l'art antérieur, ce qui permet de limiter les réactions de la matrice avec la fibre, par diffusion du composé intermétallique dans le matériau constituant les fibres.

Etant donné que les pressions mises en œuvre
20 lors du compactage restent modérées, le dépôt d'une couche mince de poudre de chacun des éléments métalliques sur des mèches de fibres étalées devient possible. Par conséquent, l'utilisation de feuillards métalliques difficiles à réaliser peut être évitée.

25 Avantageusement, le dépôt des éléments métalliques en poudre sur les mèches de fibres étalées s'effectue à froid, par dépôt physique en phase vapeur, à partir d'au moins une cible comprenant ces éléments métalliques dans les proportions souhaitées. De préférence, cette
30 cible comprend également au moins un agent de compactage et un catalyseur facilitant la formation du composé intermétallique.

Bien que les étapes de compactage et de traitement thermique puissent être réalisées séparément, elles
35 sont avantageusement réalisées sans interruption, en main-

tenant les mèches superposées à une pression de compactage sensiblement constante et en soumettant ces mèches superposées à un cycle thermique comprenant, pendant l'étape de compactage, un premier palier à une température au moins égale à la température de formation du composé intermétallique et, pendant l'étape de traitement thermique, un deuxième palier à une température sensiblement supérieure à celle du premier palier.

L'invention s'applique avantageusement à la fabrication d'une pièce en matériau composite dont la matrice intermétallique est formée du composé Ti Al (γ). Dans ce cas, on dépose sur les mèches de fibres étalées au moins les éléments métalliques Ti et Al dans des proportions respectives voisines de 45 % et de 50 %. Les restants sont de préférence constitués par du bore qui constitue à la fois un agent de compactage et un catalyseur de la formation du composé Ti Al (γ).

Dans ce cas, la pression de compactage est comprise entre environ 10 MPa et environ 30 MPa, le premier palier étant situé à une température comprise entre environ 660°C et environ 740°C et le deuxième palier étant au moins égal à environ 950°C.

Un exemple de mise en œuvre du procédé de fabrication selon l'invention va à présent être décrit, à titre d'exemple non limitatif, en se référant au dessin annexé, dans lequel la figure unique représente les évolutions de la température T (en °C) et de la pression P (en MPa) en fonction du temps t (en min) au cours des étapes successives de compactage et de traitement thermique des mèches de fibres étalées, revêtues des éléments métalliques en poudre et superposés.

Les fibres réfractaires telles que des fibres de carbone utilisées dans la fabrication des matériaux composites à matrice intermétallique se présentent sous la forme de mèches de fibres étalées, enroulées avec une

feuille intercalaire, par exemple en aluminium, sur une bobine de stockage.

La première étape du procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice intermétallique conforme à l'invention consiste à déposer sous forme de poudre sur les mèches de fibres étalées destinées à former l'armature de la pièce une couche mince de chacun des éléments métalliques destinés à former la matrice intermétallique de la pièce, à une température suffisamment basse pour que les éléments métalliques déposés sur les fibres ne réagissent pas entre eux. En outre, ce dépôt est réalisé de telle sorte que les proportions de chacun des éléments métalliques déposés sur les fibres soient égales à celles des fractions volumiques de ces éléments métalliques dans le composé intermétallique de la matrice de la pièce à réaliser.

Le dépôt des éléments métalliques en poudre sur les mèches de fibres étalées, ou la métallisation de ces mèches, peut être effectué par toute technique permettant de réaliser un dépôt en couche mince sans exiger une élévation de température conduisant à la fusion des poudres.

A cet effet, on utilisera de préférence une technique de dépôt à froid tel qu'un dépôt physique en phase vapeur ou PVD (de l'anglais "Physical Vapor Deposition"), par pulvérisation cathodique magnétron. Pour mettre en œuvre cette technique de dépôt sur des mèches de fibres étalées, on utilisera avantageusement une installation de métallisation telle que celle qui est décrite dans le document FR-A-2 667 616.

Cette technique de dépôt physique en phase vapeur, par pulvérisation cathodique magnétron, est une technique bien connue qui consiste, dans ce cas particulier, à faire défiler la mèche de fibres étalées verticalement sous vide entre deux cathodes magnétron tournantes placées de part et d'autre de la mèche en défilement ver-

tical. Plus précisément, chacune des cathodes magnétron comprend une partie centrale fixe autour de laquelle tourne à vitesse constante une cible comprenant, dans les proportions volumiques souhaitées, chacun des éléments métalliques à déposer sur les fibres. A ces éléments métalliques est généralement ajouté, dans une faible proportion (par exemple environ 5 %) au moins un troisième élément destiné à servir d'agent de compactage lors d'une étape de compactage ultérieure, et de catalyseur de la réaction des éléments métalliques lors de la formation ultérieure du composé intermétallique.

Il est rappelé que la technique de pulvérisation cathodique en courant continu consiste à appliquer entre une anode et une cathode un champ électrique intense qui a pour effet d'ioniser un gaz à basse pression, tel que de l'argon. Les ions positifs de gaz bombardent la cathode, qui sert de cible, ce qui a pour effet de détacher de celle-ci des groupes d'atomes, qui passent ensuite dans la phase gazeuse et se déposent sur le substrat défilant devant la cathode.

Dans les systèmes magnétrons, un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique précité est ajouté. Les électrons suivent alors un chemin hélicoïdal, ce qui augmente la probabilité de collision ionisante et, par conséquent, le nombre d'ions positifs de gaz formés et le rendement du système.

Comme on l'a mentionné précédemment, le dépôt des éléments métalliques en poudre sur les mèches de fibres étalées, ou la métallisation de ces mèches, peut être effectué par d'autres méthodes telles que des techniques de dépôt physique en phase vapeur par évaporation ou au canon à électron et des techniques de codépôt des différents éléments métalliques en poudre au chalumeau, à une température suffisamment faible pour éviter la fusion des poudres.

Lorsque les mèches de fibres étalées ont été métallisées de la manière qui vient d'être décrite, elles sont superposées par drapage dans un moule présentant une forme complémentaire de celle de la pièce à réaliser.

5 Au cours, de cette opération de drapage, on prend soin, d'une manière classique dans la fabrication des pièces en matériau composite, d'orienter les fibres formant les différentes couches dans des directions préétablies, qui dépendent essentiellement des contraintes mécaniques qui
10 seront appliquées à la pièce au cours de son utilisation.

Lorsque cette opération de drapage est terminée, un dispositif d'application de pression tel qu'une presse est associé au moule afin d'exercer sur l'empilement formé par les différentes couches de mèches de fibres étalées
15 une pression de compactage visant à réduire autant que possible la porosité de la pièce. Pour faciliter le compactage, l'ensemble constitué par la presse, le moule et les différentes couches de mèches superposées qu'il contient, est placé dans un four permettant d'élever la
20 température lors du compactage à une valeur correspondant à une réaction eutectique ou péritectique à basse température des éléments métalliques déposés sur les fibres. De préférence, l'élévation de température lors de cette étape de compactage excède de quelques dizaines de degrés la
25 température correspondant à cette réaction eutectique ou péritectique, afin de casser la barrière d'oxyde qui s'est alors formée à la surface des éléments métalliques en poudre déposés sur les mèches de fibres étalées. La durée de cette étape de compactage peut être, par exemple, d'en-
30 viron 1 heure.

Comme le fera apparaître clairement l'exemple décrit par la suite, cette opération de compactage se traduit par des montées en pression et en température qui restent très modérées par rapport aux techniques de l'art
35 antérieur nécessitant de comprimer à chaud un empilement

comprenant alternativement des feuillards métalliques et des fibres de gros diamètre. Par conséquent, sa mise en œuvre industrielle peut être envisagée sans difficulté à l'aide d'outillages classiques relativement peu coûteux.

5 Lorsque le compactage de l'empilement est terminé, on procède ensuite à un traitement thermique visant à transformer tous les éléments métalliques en poudre déposés sur les mèches de fibres étalées en un composé intermétallique obtenu en faisant réagir ces éléments
10 entre eux par une élévation de température. Ainsi, la température de l'empilement peut atteindre au cours de ce traitement thermique une valeur excédant la température de la réaction eutectique ou péritectique des éléments métalliques entre eux d'environ 300°C. Cette température
15 est choisie pour être suffisamment élevée pour garantir la transformation complète des éléments métalliques déposés sur les mèches de fibres sous la forme du composé intermétallique désiré, tout en restant suffisamment basse pour limiter la diffusion du composé intermétallique dans
20 les fibres, qui tend à réduire la tenue mécanique de ces dernières.

Bien que l'étape de traitement thermique qui vient d'être décrite puisse être effectuée séparément de l'étape de compactage, ces deux étapes s'effectuent de
25 préférence à la suite l'une de l'autre en maintenant l'empilement sous pression à l'aide de la presse, en laissant l'ensemble dans le four et en élevant la température jusqu'à la valeur choisie pour effectuer le traitement thermique sans redescendre en température après l'étape de
30 compactage.

Un exemple de mise en œuvre du procédé de fabrication selon l'invention va à présent être décrit, dans le cas où la pièce en matériau composite que l'on désire réaliser comprend des fibres de carbone et une matrice
35 intermétallique formée par le composé Ti Al (γ).

Pour réaliser une telle pièce, on procède tout d'abord au dépôt des éléments métalliques Ti et Al sous forme de poudre sur des mèches de fibres étalées en effectuant un dépôt physique en phase vapeur par la technique
5 de pulvérisation cathodique magnétron, à partir d'une cible comprenant les éléments Ti et Al, ainsi qu'environ 5 % d'un élément B constituant à la fois un agent de compactage et un catalyseur de la réaction des éléments Ti et Al permettant de former le composé intermétallique
10 Ti Al (γ).

Sur la cible utilisée lors de cette étape de dépôt ou de métallisation, les éléments métalliques Ti et Al se trouvent dans des proportions volumiques élémentaires sensiblement égales à celles des fractions volumi-
15 ques de ces éléments métalliques dans le composé intermétallique Ti Al. Plus précisément, la cible utilisée comprend alors, en plus d'environ 5 % de B, environ 45 % de Ti et environ 50 % d'Al.

Lorsque le dépôt ou la métallisation est terminé, chacune des fibres des mèches étalées est enrobée de
20 la quantité de matériau métallique correspondant à la fraction volumique du matériau composite à réaliser, dans les proportions élémentaires correspondant à l'aluminiure de titane destiné à former la matrice de ce matériau.

25 On drape ensuite dans un moule, sous la forme de couches superposées, des mèches de fibres étalées et métallisées, de façon à former un empilement.

Enfin, on procède sans interruption successive-
ment aux étapes de compactage et de traitement thermique
30 en soumettant cet empilement à l'action d'une presse et en plaçant l'ensemble formé par la presse, le moule et l'empilement dans un four.

Comme l'illustre la courbe P sur la figure unique, la pression appliquée dans ce cas sur l'empilement
35 lors du compactage et du traitement thermique ultérieur

est une pression constante d'environ 20 MPa. Plus généralement, une pression comprise entre environ 10 MPa et environ 30 MPa peut être appliquée pendant ces deux étapes successives.

5 Comme l'illustre la courbe T sur la figure unique, l'étape de compactage de l'empilement consiste à amener la température régnant dans le four à un premier palier de température situé dans l'exemple représenté à 735°C. Plus généralement, ce premier palier de température
10 doit être au moins égal à la température de réaction péritectique des éléments Ti et Al, qui est d'environ 660°C, tout en restant de préférence à une valeur inférieure à environ 740°C afin de casser la barrière d'oxyde formée sur les éléments métalliques en poudre déposés sur
15 les fibres.

 Comme l'illustre la figure unique, cette étape de compactage de l'empilement dure environ 1 heure et se décompose en environ 35 mn de montée en température et environ 25 mn de maintien de la température au palier de
20 735°C dans l'exemple décrit.

 Ensuite, le traitement thermique de l'empilement est immédiatement amorcé en élevant progressivement la température régnant dans le four jusqu'à un second palier d'environ 977°C dans l'exemple représenté. Comme on l'a
25 déjà mentionné, l'empilement est toujours maintenu sous pression au cours de ce traitement thermique.

 Le second palier de température atteint lors du traitement thermique est choisi de façon à être suffisamment élevé pour que la totalité des éléments Ti et Al
30 réagisse pour former le composé Ti Al, tout en restant aussi basse que possible afin de limiter, comme on l'a déjà indiqué, la diffusion du composé Ti Al dans les fibres. Ce résultat peut être obtenu de façon générale, dans le cas du composé Ti Al, en élevant la température à une
35 valeur au moins égale à environ 950°C et qui peut attein-

dre ou légèrement dépasser environ 1000°C.

La description qui précède fait apparaître clairement que le procédé de fabrication conforme à l'invention autorise une industrialisation plus aisée que les
5 procédés existants, par le fait qu'il peut être mis en œuvre à l'aide d'outillages classiques et relativement peu coûteux. Bien entendu, son application n'est pas limitée aux cas des matériaux composites formés de fibres de carbone et d'une matrice en aluminiure de titane mais peut
10 s'appliquer à tous les matériaux composites comprenant des fibres réfractaires noyées dans une matrice formée d'un composé défini ou intermétallique possédant une réaction eutectique ou péritectique à basse température, tel qu'un aluminiure (par exemple Ti Al, Ni Al, etc.) un sili-
15 ciure (MoSi) ou un bérylliure.

REVENDECATIONS

1. Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite, dont la matrice est un composé intermétallique, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes
5 suivantes :

- dépôt, sur des mèches de fibres étalées, de poudres de chacun des éléments métalliques aptes à former le composé intermétallique à une température inférieure à une température de formation de ce composé et dans des proportions
10 élémentaires égales à celles des fractions volumiques de ces éléments métalliques dans le composé intermétallique ;
- superposition des mèches de fibres étalées revêtues desdites poudres ;
- 15 - compactage des mèches superposées ;
- traitement thermique des mèches superposées compactées, à une température supérieure à la température de formation du composé intermétallique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
20 par le fait qu'on réalise l'étape de dépôt à froid, par dépôt physique en phase vapeur, à partir d'au moins une cible comprenant lesdits éléments métalliques.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que la cible comprend aussi au moins un agent
25 de compactage et un catalyseur facilitant la formation du composé intermétallique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les étapes de compactage et de traitement thermique sont réalisées
30 sans interruption, en maintenant les mèches superposées à une pression de compactage sensiblement constante et en soumettant ces mèches superposées à un cycle thermique comprenant, pendant l'étape de compactage, un premier palier à une température au moins égale à la température
35 de formation du composé intermétallique et, pendant l'éta-

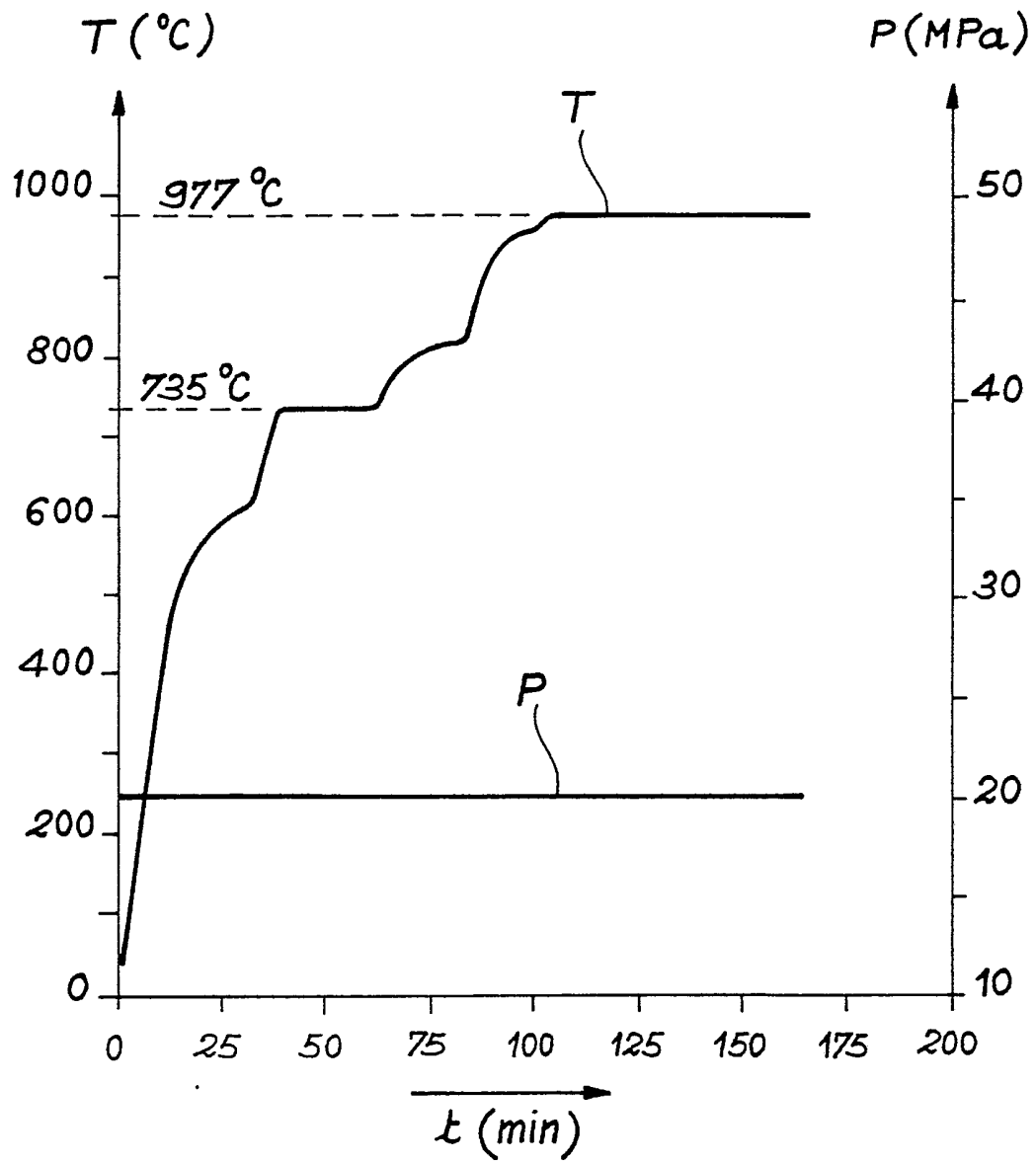
pe de traitement thermique, un deuxième palier à une température sensiblement supérieure à celle du premier palier.

5 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que, la matrice intermétallique du matériau à fabriquer étant le composé Ti Al (γ), on dépose sur les mèches de fibres étalées au moins les éléments Ti et Al.

10 6. Procédé selon les revendications 3 et 5, combinées, caractérisé par le fait qu'on dépose aussi sur la mèche de fibres étalées l'élément B qui constitue un agent de compactage et un catalyseur de la formation du composé Ti Al (γ).

15 7. Procédé selon la revendication 4, combinée avec l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisé par le fait que la pression de compactage est comprise entre environ 10 MPa et environ 30 MPa, le premier palier étant situé à une température comprise entre environ 660°C et environ 740°C et le deuxième palier étant
20 au moins égal à environ 950°C.

1/1



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9207962
FA 476518

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR-A-2 141 145 (UNION CARBIDE CORP) * page 4, ligne 7 - page 5, ligne 24; revendications 1,6,8; exemple 1 *	1-7
A	EP-A-0 360 468 (TEXAS INSTRUMENTS INC) * revendications 1-15 *	1-7
A	US-A-4 847 044 (A.K.GHOSH) * revendications 1-2; exemples 2,4,6 *	1-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 120 (M-1096)25 Mars 1991 & JP-A-30 10 834 (KOBE STEEL) 18 Janvier 1991 * abrégé *	1,5-6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4, no. 22 (C-074)23 Février 1980 & JP-A-54 162 690 (TOHO RAYON CO) 24 Décembre 1979 * abrégé *	2
A	FR-A-2 437 296 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY) * page 10, ligne 28 - ligne 36; revendications 1-2,8-9 *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C22C C23C
Date d'achèvement de la recherche 11 MARS 1993		Examineur SCHRUEERS H.J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		