

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 83 02570

⑭ Composite alumine-alumine et son procédé de fabrication.

⑮ Classification internationale (Int. Cl.³). C 04 B 35/10, 35/76.

⑯ Date de dépôt..... 17 février 1983.

⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée : US, 22 février 1982, n° 350.776.

⑳ Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 34 du 26-8-1983.

㉑ Déposant : GENERAL ELECTRIC COMPANY. — US.

㉒ Invention de : James Patrick Brazel.

㉓ Titulaire : *idem* ㉑

㉔ Mandataire : Alain Catherine, GETSCO,
42, av. Montaigne, 75008 Paris.

La présente invention concerne d'une manière générale des matériaux composites et plus particulièrement un composite alumine-alumine.

L'alumine (oxyde d'aluminium) Al_2O_3 est une céramique bien connue qui est utilisée dans des applications exigeant l'isolation électrique et/ou un fonctionnement à haute température. Lorsqu'elle est fabriquée sous une forme polycristalline comprimée à chaud elle possède des propriétés mécaniques suffisamment bonnes pour servir de composant structural dans des applications telles que des fournitures de laboratoire, des soles de four et des isolateurs de tubes à vide de haute puissance. On l'a également employée, en utilisant un dessin soigné, comme une fenêtre d'antenne de missile ou radome.

On a utilisé des monocristaux de saphir (alumine cristalline) comme vitres de chars cuirassés à cause de la transparence de ce cristal aux parties visibles du spectre électromagnétique, ainsi que sa dureté élevée qui assure une protection contre les armes à feu de petit calibre.

Ces deux formes familières des céramiques d'alumine, polycristalline et monocristalline (saphir) souffrent de deux limitations pour leur plus large utilisation dans des applications structurales où il peut se créer de forts gradients de température dans les pièces fabriquées à partir de ces formes d'alumine :

1 - Ce sont des céramiques fragiles, c'est-à-dire, qu'elles se brisent à des niveaux très faibles de déformation,

typiquement inférieurs à 0,1%. Ainsi bien qu'elles puissent avoir des résistances intrinsèques à la traction élevées elles se brisent à de faibles valeurs de déformation et le produit intégré de leur contrainte-déformation ou "intensité de contraintes" est faible.

2. A cause du coefficient de dilatation thermique relativement élevé de l'alumine ($2,39 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ contre $0,28 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ pour la silice fondue), il apparaît de fortes déformations thermiques dans les structures d'alumine dans lesquelles existent des gradients de température. La faible aptitude à la déformation les rend donc très sensibles à la rupture par choc thermique.

Par le passé, on a décrit des structures qui devaient résoudre le problème de la mauvaise résistance aux chocs mécaniques et thermiques des corps d'alumine. Dans le brevet des EUA 4092194 un fil de fibres d'oxyde réfractaire, qui peut être de l'alumine- α , est enroulé sur un noyau tubulaire. Un revêtement est disposé sur le tube bobiné et cuit pour former une matrice d'oxyde réfractaire. On a décrit différentes approches pour la fabrication de la matrice. Dans une approche, on utilise un précurseur d'oxyde réfractaire tel que de l'alumine hydratée pour former le revêtement qui est cuit. Dans une autre approche, on utilise pour le revêtement une solution aqueuse, suspension, dispersion, barbotine, émulsion, etc.. qui contient des particules d'un ou plusieurs oxydes ou compositions d'oxydes, que l'on cuit. La technique du brevet précédent est cependant quelque peu limitée dans son utilité car les fibres ne sont orientées que dans deux directions de base.

On a également décrit dans le brevet des EUA 4 252 588 des structures à trois directions (3D) et plus qui sont fabriquées à partir de matériaux en fibres. Le matériau décrit dans ce brevet est cependant un carbone qui ne convient pas pour remplacer dans de nombreux cas les céramiques à base d'oxydes.

Le brevet des EUA n° 4 268 562 décrit un composite

qui utilise des fibres d'alumine dans une matrice de verre. On fabrique une structure à deux directions en réunissant des couches de fibres revêtues.

La présente invention a donc pour but :

- 5 - de fournir une structure alumine-alumine comportant un renforcement de fibres dans au moins trois directions;
- de fournir une structure alumine-alumine à trois directions qui peut être usinée à la configuration voulue;
- 10 - de fournir une structure alumine-alumine résistante à la rupture par dilatation thermique ou choc mécanique;
- de fournir un composite alumine-alumine ayant des caractéristiques de déformation mécanique améliorées;
- de fournir un composite alumine-alumine ayant une qualité diélectrique élevée (résistance électrique élevée)
- 15 pour une utilisation comme isolateur électrique, y compris comme fenêtre de transmission pour radar.

20 Selon l'invention, des fibres multifilaments d'alumine- α sont agencées en une préforme à trois directions ou plus. On infiltre la préforme avec un sol d'alumine et on chauffe pour former une matrice d'alumine autour des fibres et entre les filaments.

La suite de la description se réfère aux figures annexées qui représentent, respectivement :

25 Figure 1, une vue schématique d'une préforme de fibres d'alumine, et

 Figure 2 une coupe d'une partie d'une structure pleine selon l'invention.

30 Dans la présente description le terme "direction" concernant des fibres, ou des fibres temporairement rigidifiées en tiges, désigne l'orientation des fibres ou tiges en des points discrets dans le composite. Ainsi un composite tridirectionnel (3D) aura normalement des fibres ou tiges orientées dans les directions x, y et z, ces orientations étant utilisées dans leur sens habituel. Les directions des

35 fibres du composite recouvrent également de légers écarts par

rapport à une orientation parfaite. Par exemple, le terme 3D recouvre également une structure dans laquelle un corps conique peut avoir fabriqué sur lui un composite alumine-alumine ou fabriqué pour s'y ajuster, de sorte qu'une direction peut
5 être circulaire, une seconde parallèle aux génératrices du cône et la troisième perpendiculaire aux génératrices du cône. Considéré en un point quelconque ce léger écart par rapport à trois directions mutuellement orthogonales n'est pas apparent.

Il est aussi envisagé que les fibres dans deux directions ou plus peuvent être tissées.

On peut obtenir des fibres de filaments d'alumine- α dans le commerce, par exemple, auprès de E.I. Dupont de Nemours Inc sous la désignation de Fibres FP. Ces fibres sont décrites dans le brevet des EUA n° 4 268 562 mentionné ci-dessus. Ces
15 fibres sont classiquement fournies par le fournisseur avec un apprêt acrylique ou "ensimage" pour faciliter leur manipulation générale. Dans le but d'améliorer la formation d'une préforme multidirectionnelle (3D, 4D ou plus), on réalise une imprégnation supplémentaire de résine pour plus complètement
20 consolider la fibre. On peut, plus tard, totalement enlever cette résine (dans la mesure où les propriétés électriques ne sont pas affectées par du carbone résiduel) par pyrolyse au cours d'une étape dans la densification du composite. Les fibres revêtues sont tirées à travers une filière pour enlever
25 l'excès de résine et laisser une tige rigidifiée de section droite uniforme, soit ronde, carrée, rectangulaire, hexagonale ou autre, avec des filaments uniformément et étroitement rassemblés dans la tige.

Comme le montre la figure 1, un premier ensemble de tiges 10 est placé dans une base 12. La base 12 est un gabarit utilisé pour la fabrication qui comporte des trous pour recevoir des tiges 10. Ces trous sont disposés de sorte qu'un
30 second ensemble de tiges 14, et un troisième ensemble de tiges 16, peuvent être étroitement disposés entre des tiges 10. Il est évident que la figure 1 qui montre 16 tiges dans chaque
35

ensemble n'est qu'illustrative du procédé de fabrication. Par exemple, une structure selon l'invention peut utiliser un total d'environ 10 000 tiges disposées dans trois directions.

5 On réalise la structure de la figure 1 aussi serrée que possible en forçant les diverses rangées fermement en position. La structure ainsi formée est appelée une préforme.

On infiltre ensuite la préforme avec le précurseur de la matrice du composite. Dans une forme recommandée, on
10 utilise un sol aqueux d'alumine comme bain dans lequel on immerge la préforme. (Le sol est une suspension colloïdale d'alumine dans l'eau). On enlève l'eau dans une chambre sous vide et on chauffe ensuite à environ 90°C pendant approximativement 4 heures pour sécher complètement la préforme. On
15 chauffe ensuite à 800°C pendant 16 heures pour consolider la matrice d'alumine dans l'état physique recommandé, c'est-à-dire, une morphologie vitreuse avec une légère teneur en alumine-gamma. Dans cette forme la matrice de la céramique d'alumine a pour objet de conférer l'interaction de cisaillement inter-
20 fibre voulue au composite. Plus particulièrement, une température de cuisson beaucoup plus basse produit une interaction fibre-matrice insuffisante; une température beaucoup plus élevée produit une déformation et une résistance mécanique plus faible et finalement une fragilisation.

25 Le cycle d'infiltration, séchage et cuisson est répété jusqu'à ce qu'on ait obtenu la densification voulue. Nominale-
ment, on obtient des masses volumiques apparentes de 1,9 g/cm³ ou plus.

30 On peut manipuler le corps composite consolidé selon des techniques classiques pour les céramiques, en ce qui concerne l'expédition, le stockage et les considérations d'environnement. On peut l'usiner en formes structurales en utilisant des outils de carbure et des techniques d'atelier classiques, bien qu'on recommande des forêts de diamant pour
35 des considérations d'usure de l'outil. Dans la réalisation

recommandée on obtient une résistance axiale à la traction de $6,89 \text{ daN/mm}^2$, un module d'Young de $2757,6 \text{ daN/mm}^2$ ou plus une aptitude à la déformation en traction de 0,2% ou plus.

5 La figure 2 représente une coupe partielle d'une structure à trois directions après sa densification. Le matériau de la matrice 18 est situé non seulement dans le vide intersticiel entre les fibres carrées 20, 22 et 24, mais également entre les filaments qui composent les fibres. On note-
10 ra que les fibres ont été formées pour avoir une section droite carrée et que certains vides apparaissent dans le matériau de la matrice.

RENDICATIONS

1. Composite alumine-alumine caractérisé en ce qu'il comprend :

- un ensemble de fibres d'alumine (20, 22, 24) agencées parallèlement à au moins trois directions axiales;
- chacune de ces fibres comportant un ensemble de filaments d'alumine dans une matrice d'alumine; et
- cet ensemble de fibres étant de plus contenu dans une matrice d'alumine (18).

10 2. Composite alumine-alumine caractérisé en ce qu'il comprend :

- un ensemble de fibres d'alumine (20, 22, 24) orienté suivant au moins trois directions selon un motif régulier, les fibres orientées dans une direction étant disposées adjacentes à des fibres orientées dans au moins deux autres directions;
- une matrice d'alumine (18) enveloppant ces fibres et interposée entre les filaments formant ces fibres;
- ces fibres étant d'une forme polycristalline d'alumine; et la matrice étant une combinaison d'alumine de formes vitreuse et gamma.

3. Composite alumine-alumine selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que les fibres sont en alumine- α .

25 4. Composite alumine-alumine selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la matrice est de façon prédominante d'une forme d'alumine non cristalline.

5. Composite alumine-alumine selon la revendication 2 caractérisé en ce qu'une des directions est circulaire.

30 6. Composite alumine-alumine selon la revendication 2 caractérisé en ce que les fibres sont multifilaments.

7. Procédé de fabrication d'un composite alumine-alumine à trois directions caractérisé en ce qu'il consiste à :

- assembler un ensemble de fibres d'alumine en une préforme dans laquelle les fibres ont au moins trois directions; et

35

-former une matrice d'alumine sur cette préforme par des cycles répétés de :

- a) infiltration avec un sol d'alumine, et
- b) chauffage de la préforme infiltrée.

5 8. Procédé de fabrication d'un composite alumine-alumine caractérisé en ce qu'il consiste à :

- former un ensemble de tiges rigidifiées d'alumine en revêtant une fibre comportant un grand nombre de filaments d'alumine- α avec un liant temporaire, étirer ces tiges à travers une filière, et sécher le liant;

10 - assembler ces tiges rigidifiées en une préforme dans laquelle ces tiges sont disposées suivant un agencement parallèle à au moins trois directions;

- enlever le liant temporaire par pyrolyse; et

15 - former une matrice d'alumine sur cette préforme par des cycles répétés de :

- a) infiltration avec un sol d'alumine
- b) séchage pour enlever le liquide, et
- c) cuisson de la structure

20 9. Procédé de fabrication d'un composite alumine-alumine caractérisé en ce qu'il consiste à :

- former un ensemble de tiges rigidifiées d'alumine en revêtant une fibre comportant un grand nombre de filaments d'alumine- α avec une résine acrylique, étirer ces tiges à travers une filière, et sécher la résine;

25 - assembler ces tiges rigidifiées en une préforme dans laquelle ces tiges sont disposées suivant un agencement parallèle à au moins trois directions;

- enlever le liant temporaire par pyrolyse; et

30 - former une matrice d'alumine sur cette préforme par des cycles répétés de :

- a) infiltration avec une solution aqueuse d'alumine colloïdale,
- b) séchage pour enlever l'eau, et
- c) cuisson de la structure.

35 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9 caractérisé en ce que les fibres sont en alumine- α .

PLANCHE UNIQUE

