

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 10.01.94.

30 Priorité : 11.01.93 US 2935.

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 13.07.94 Bulletin 94/28.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY — US.

72 Inventeur(s) : Weaver Billy L., Stinton David P. et McLaughlin Jerry C.

73 Titulaire(s) :

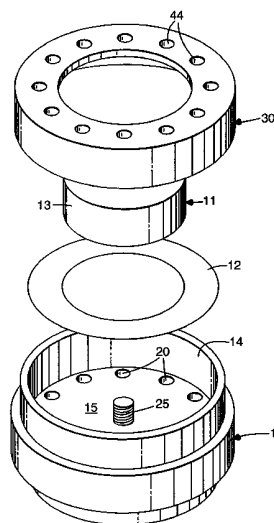
74 Mandataire : Cabinet Regimbeau Martin Schrimpf Warcoin Ahner.

54 Procédé de fabrication d'un composite céramique modifié.

57 L'invention concerne un procédé de fabrication d'un article en composite céramique-céramique mis en forme par moulage d'un composite céramique-céramique.

On moule un composite céramique-céramique contenant des premières fibres céramiques et un revêtement de carbure de silicium et/ou de nitrure de silicium sur un article composite céramique-céramique mis en forme et contenant des secondes fibres céramiques et un revêtement de carbure de silicium et/ou de nitrure de silicium en opérant dans un four d'infiltration par dépôt chimique en phase vapeur.

Des articles en composite céramique-céramique ainsi fabriqués sont utilisables comme tubes de brûleurs, comme échangeurs de chaleur, comme organes de dispersion de flammes et comme autres éléments de fours.



5

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un article en composite céramique-céramique mis en forme et modifié. Le composite mis en forme et modifié est utilisable pour des tubes de brûleurs
10 radiants chauffés au gaz, pour des échangeurs de chaleur, pour des éléments de dispersion de flammes et pour d'autres éléments de foyers.

Il est connu dans l'art antérieur des procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) pour produire des
15 composites céramique-céramique où une matrice en céramique est déposée sur un réseau de fibres en céramique. Des procédé de ce genre sont basés sur le dépôt de produits chimiques à partir d'une phase gazeuse. Typiquement, un tel dépôt est produit du fait que des
20 réactifs gazeux entrent en contact avec un substrat fibreux chauffé.

Un exemple d'un composite céramique-céramique disponible dans le commerce qui a été produit par des procédés CVD conventionnels est vendu sous la désignation
25 commerciale "SICONEX FIBER REINFORCED CERAMIC COMPOSITE" par la Société MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY (3M). Une préparation de ce composite céramique, qui contient des fibres céramiques d'aluminoborosilicate, une couche carbonée et une couche de carbure de silicium,
30 consiste typiquement à tresser, tisser ou enrouler en **filaments des fibres céramiques d'aluminoborosilicate** à la forme du composite (par exemple un tube), ou bien en variante à mettre à la forme désirée la nappe céramique d'aluminoborosilicate. La fibre céramique mise en forme
35 est traitée avant ou après la mise en forme avec une

résine phénolique qui est cuite pour produire un article rendu rigide. L'article rendu rigide est chauffé dans une chambre mise sous vide de telle sorte que la résine phénolique cuite soit soumise à une carbonisation.

5 L'article est ensuite revêtu de carbure de silicium par un processus de dépôt chimique en phase vapeur en opérant à des températures comprises entre environ 900°C et environ 1200°C de façon à former un revêtement de carbure de silicium qui est semi-perméable et chimiquement

10 résistant. Le composite céramique rigide résultant est utilisable à des températures élevées dans des environnements corrosifs.

Un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) pour la préparation de composites céramique-céramique a été décrit dans le brevet des Etats-Unis n° 4

15 580 524 (Lackey, Jr. Et al.).

Sommaire de l'invention

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un composite céramique-céramique mis en

20 forme et modifié, le procédé comprenant les étapes consistant à :

- (a) réaliser un ensemble à chambre de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) contenant une forme fibreuse comprenant une (des) première(s)

25 fibre(s) céramique(s) adjacente(s) à au moins une partie d'une surface d'un article en composite céramique-céramique mis en forme, l'article en composite céramique-céramique mis en forme comprenant une (des) seconde(s) fibre(s)

30 céramique(s) ayant une surface qui est disponible pour un revêtement, et un premier revêtement comprenant du carbure de silicium, du nitrure de silicium ou une combinaison de ces substances recouvrant au moins partiellement la

35 surface qui est disponible pour un revêtement,

la forme fibreuse comportant des premier et second côtés (de préférence opposés) et l'ensemble comprenant des moyens pour établir un gradient thermique entre les premier et second côtés de la forme fibreuse ; et

5 (b) établir un gradient thermique entre les premier et second côtés de la forme fibreuse de telle sorte qu'il y ait une zone chaude et une zone **froide, infiltrer et déposer, par dépôt**

10 chimique en phase vapeur, du carbure de silicium, du nitrure de silicium, ou une combinaison desdites substances, sur au moins une partie de la surface de la (des) première(s) fibre(s) céramique(s) et assurer leur dépôt sur

15 au moins une partie de la surface de l'article en composite céramique-céramique mis en forme, de telle sorte que l'infiltration du carbure de silicium, du nitrure de silicium ou de leur combinaison s'effectue de la zone chaude vers la

20 zone froide de la forme fibreuse.

De préférence, l'article en composite céramique-céramique mis en forme comprend en outre une couche se composant d'une matière carbonée interposée entre la surface de la (des) seconde(s) fibre(s) céramique(s)

25 disponible pour un revêtement et le premier revêtement de carbure de silicium et/ou de nitrure de silicium. Selon un autre aspect, le procédé comprend en outre de préférence l'étape consistant à former une couche contenant de la matière carbonée sur au moins une partie

30 de la surface de la (des) première(s) fibre(s) avant le dépôt du second revêtement comprenant du carbure de silicium et/ou du nitrure de silicium.

Typiquement, l'article en composite céramique-céramique mis en forme et modifié qui est fabriqué par le

35 procédé de la présente invention comprend :

- (i) un article en composite céramique-céramique mis en forme comprenant une (des) première(s) fibre(s) céramique(s) comportant une surface qui est disponible pour un revêtement et un premier revêtement comprenant du carbure de silicium, du nitrure de silicium ou une combinaison desdites substances recouvrant au moins partiellement la surface qui est disponible pour un revêtement ; et,
- (ii) formé sur au moins une partie de la surface de l'article en composite céramique-céramique mis en forme, un composite en céramique comprenant une matrice d'une (des) fibre(s) céramique(s) comportant une surface qui est disponible pour un revêtement ainsi qu'un second revêtement comprenant du carbure de silicium, du nitrure de silicium ou une combinaison desdites substances déposé sur la surface de la (des) seconde(s) fibre(s).

Eventuellement, la forme fibreuse peut en outre comporter du verre pour hautes températures (c'est-à-dire d'environ 1200°C ou plus), une matière céramique cristalline ou des microsphères verre-céramique.

Dans cette demande de brevet :

"fibre(s)", utilisé ici, signifie une fibre ou des fibres ;

"carboné" signifie une matrice ou un revêtement en carbone dans lequel sensiblement tout le carbone est amorphe ;

"dépôt de carbone" signifie la décomposition d'un composé contenant du carbone (par exemple du propylène) pour former une matière carbonée sur une surface ;

"fibres coupées" se rapporte à des fibres céramiques continues qui ont été coupées à des longueurs

d'environ 0,1 cm ou plus (de préférence rentrant dans la gamme comprise entre environ 0,3 et environ 0,5 cm) ; et

"dense" signifie une matière céramique qui a une densité correspondant à au moins 75% de la densité théorique (de préférence à au moins 95% de la densité théorique).

Des articles en composite céramique-céramique mis en forme et modifiés préparés par le procédé de la présente invention sont utilisables comme des tubes de brûleurs radiants alimentés en gaz, des échangeurs de chaleur, des organes de dispersion de flammes et d'autres éléments de fours (par exemple des articles de fours qui doivent être fixés ou boulonnés sur une paroi de four).

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mis en évidence dans la suite de la description, donnée à titre d'exemple non limitatif, en référence aux dessins annexés dans lesquels :

La Figure 1 est une vue en coupe d'un four d'infiltration par vapeur chimique qui est chargé avec un article à mettre en forme, le four étant agencé pour un dépôt de carbure de silicium, de nitrure de silicium ou d'une combinaison desdites substances.

La Figure 2 est une vue en perspective éclatée d'un ensemble de moule préféré utilisé dans le procédé de la présente invention.

La Figure 3 est une vue en coupe d'un four chargé avec un article à mettre en forme, le four étant agencé pour un dépôt de matière carbonée.

Les premières et secondes fibres céramiques peuvent être identiques ou différentes. De préférence, les premières et secondes fibres céramiques sont indépendamment des fibres d'alumine, des fibres d'aluminosilicate, des fibres d'aluminoborosilicate, des fibres de carbure de silicium, des fibres de nitrure de silicium, des fibres de carbone ou des combinaisons

desdites fibres. Les fibres le plus préférées sont des fibres d'aluminoborosilicate. De préférence, les premières et les secondes fibres céramiques sont identiques, du fait que l'utilisation de fibres
5 identiques a tendance à réduire au minimum les problèmes de non-concordance de dilatations thermiques.

De préférence, les fibres céramiques ont un diamètre rentrant dans la gamme comprise entre environ 5 et environ 100 micromètres. Des fibres ayant des
10 diamètres sensiblement supérieurs à environ 100 micromètres ne sont typiquement pas aussi résistantes que des fibres rentrant dans la gamme préférée et ont tendance à être difficiles à tisser, à tresser ou à mettre en oeuvre autrement jusqu'à une forme désirée.
15 Plus avantageusement, les fibres ont un diamètre rentrant dans la gamme compris entre environ 5 et environ 50 micromètres. Plus avantageusement, les fibres ont un diamètre rentrant dans la gamme comprise entre environ 7 et environ 15 micromètres.

20 Selon un autre aspect, les premières et les secondes fibres ont de préférence une résistance à la **traction** d'une valeur moyenne supérieure à environ 700 MPa. Plus avantageusement, la valeur moyenne de la résistance à la **traction** des fibres est supérieure à
25 environ 1200 MPa, de préférence elle est supérieure à environ 1800 MPa, et le plus avantageusement **possible** elle est supérieure à environ 2100 MPa.

Des procédés de fabrication de fibres d'alumine appropriés sont connus dans l'art antérieur et
30 comprennent le procédé décrit dans le brevet des Etats-Unis n° 4 954 462 (Wood et al.). Des fibres d'alumine **préférées** sont disponibles dans le commerce sous la désignation "NEXTEL 610" auprès de la Société 3M de St. Paul, Minnesota.

35 Des fibres d'aluminosilicate appropriées sont

décrites dans le brevet des Etats-Unis n° 4 047 965 (Karst et al.). De préférence, les fibres d'aluminosilicate contiennent de l'oxyde d'aluminium en quantité comprise entre environ 67 et environ 77% en poids et de l'oxyde de silicium en quantité comprise entre environ 33 et environ 23% en poids, les pourcentages étant calculés sur une base d'oxyde théorique comme respectivement Al_2O_3 et SiO_2 et en relation avec le poids total des fibres d'aluminosilicate. Des fibres d'aluminosilicate préférées sont disponibles dans le commerce sous la désignation "NEXTEL 550" auprès de la Société 3M.

Des fibres d'aluminoborosilicate appropriées sont décrites dans le brevet des Etats-Unis n° 3 795 524 (Sowman). De préférence, les fibres d'aluminoborosilicate contiennent de l'oxyde d'aluminium en quantité comprise entre environ 55 et environ 75 % en poids, de l'oxyde de silicium en quantité comprise entre moins de 45 et plus de zéro (de préférence moins de 44 et plus de zéro) pourcents en poids, et de l'oxyde de bore en quantité comprise entre moins de 25 et plus de zéro (de préférence entre environ 1 et environ 5) pourcents en poids, les pourcentages étant calculés sur une base d'oxydes théoriques comme respectivement Al_2O_3 , SiO_2 et B_2O_3 et en relation avec le poids total des fibres d'aluminoborosilicate. Des fibres d'aluminoborosilicate préférées sont disponibles dans le commerce sous les désignations "NEXTEL 312", "NEXTEL 440" et "NEXTEL 480" auprès de la Société 3M.

Des fibres de carbure de silicium sont disponibles dans le commerce, par exemple, sous la désignation "NICALON" auprès de la Société "Nippon Carbon", Japon ou "Dow Corning" de Midland, Minnesota.

Des fibres de nitrure de silicium sont disponibles auprès de la Société "Toren Energy

International Corp." de New York, New York.

Des fibres d'oxyde céramique sont typiquement disponibles en étant groupées ensemble sous la forme d'un fil. Un tel fil d'oxyde céramique contient typiquement
5 entre environ 780 et environ 7800 fibres d'oxyde céramique individuelles et il a généralement un diamètre rentrant dans la gamme comprise entre environ 0,2 et environ 1,5 mm. Des diamètres de fils rentrant dans les gammes précitées ont typiquement des qualités textiles
10 supérieures à celles de fils ayant des diamètres sortant desdites gammes. Un fil d'oxyde céramique peut être soumis à un retordage.

Sur la base de considérations de compactage, les microsphères choisies sur option ont de préférence un
15 diamètre inférieur à environ 100 micromètres. De préférence, les microsphères ont un diamètre inférieur à environ 50 micromètres et plus avantageusement compris entre environ 10 et environ 15 micromètres. Des microsphères cristallines appropriées peuvent être
20 préparées comme cela a été décrit dans le brevet des Etats-Unis n° 5 077 241 (Moh et al.). Des microsphères en verre-céramique (par exemple en aluminosilicate) sont disponibles dans le commerce par exemple sous la désignation "EXTENDOSPHERES" auprès de la Société "PQ
25 Corp." de Valley Forge, PA. Des perles en verre, en céramique cristalline ou en verre-céramique peuvent être utilisées en plus ou à la place des microsphères.

L'article en composite céramique-céramique mis en forme sur lequel le composite céramique-céramique est
30 moulé peut être préparé en utilisant des techniques conventionnelles connues dans l'art antérieur. Typiquement, un tel composite céramique-céramique est mis en forme par pressage, par tricotage ou par tissage du fil à la forme désirée (par exemple un tube creux) ; par
35 pressage ou par tissage du fil sous la forme d'une toile

ou d'un tissu et par mise en forme de la toile jusqu'à une forme désirée (par exemple un tube creux, une feuille (notamment une feuille plane, une feuille convexe ou une feuille ondulée), ou bien une tige massive) ; ou bien par
5 enroulement du fil ou de la fibre autour d'un mandrin (par exemple en enroulant en hélice ou en enroulant en croix le fil ou la fibre autour d'un mandrin). Le fil mis en forme est ensuite revêtu de carbure de silicium et/ou de nitrure de silicium par un processus de dépôt chimique
10 en phase vapeur, en opérant typiquement à une température rentrant dans la gamme comprise entre environ 900 et environ 1200°C de façon à créer un revêtement semi-perméable et chimiquement résistant.

De préférence, le fil ou la (les) fibre(s) mis
15 en forme sont traités avant ou après la mise en forme, mais avant le dépôt du carbure de silicium ou du nitrure de silicium, avec une résine phénolique qui est cuite pour produire un article rendu rigide. L'article rendu rigide est ensuite chauffé dans une chambre mise sous
20 vide de telle sorte que la résine phénolique cuite soit carbonisée. De préférence, la température de carbonisation rentre dans la gamme comprise entre environ 400 et environ 600°C et elle est plus avantageusement comprise entre environ 450 et environ 500°C. Le carbure
25 de silicium et/ou le nitrure de silicium est ensuite déposé sur la matière carbonisée.

Un autre article en composite céramique-céramique mis en forme comprenant une (des) fibre(s) d'oxyde céramique, un premier revêtement constitué d'une
30 matrice carbonée contenant des particules de nitrure de bore en contact avec la ou les fibres, et un second revêtement contenant du carbure de silicium a été décrit dans la demande de brevet européen portant le numéro de série 92.114133.9.

35 La (les) première(s) fibre(s) peuvent se

présenter sous la forme d'un tissu (tissé ou intissé) de fibres coupées, ou bien sous les deux formes. Des fibres céramiques coupées peuvent être préparées, par exemple, en coupant une fibre ou un fil céramique, la coupe étant
5 faite en utilisant un outil de coupe de mèche de verre classique (disponible dans le commerce par exemple sous la désignation "MODEL 90 GLASS ROVING CUTTER" auprès de la Société "Finn & Fram, Inc.", de Pacoima, CA) ou bien en utilisant des ciseaux. De préférence, les fibres
10 coupées ont une longueur rentrant dans la gamme comprise entre environ 1 et environ 5 mm, et plus avantageusement, elles ont une longueur d'environ 3 mm.

Le procédé de la présente invention consiste à mouler un composite en céramique-céramique
15 comprenant une (des) première(s) fibre(s) céramique(s) et un revêtement de carbure de silicium et/ou de nitrure de silicium sur un article en composite céramique-céramique mis en forme et comprenant une (des) seconde(s) fibre(s) céramique(s) et un revêtement de carbure de silicium
20 et/ou de nitrure de silicium dans un four d'infiltration opérant par dépôt chimique en phase vapeur avec gradient thermique et écoulement forcé.

Les Figures 1 et 2 représentent un ensemble de four préféré 10 pour la mise en oeuvre du procédé de la
25 présente invention. Des fibres céramiques coupées et/ou des disques en tissu céramique empilés (c'est-à-dire une forme fibreuse) 12 (les disques en tissu céramique représentés) sont disposés dans un puits circulaire 14 d'un support 16 en graphite. Un article 48 en composite
30 céramique-céramique mis en forme est poussé dans et maintenu contre la forme fibreuse 12 (comportant une partie supérieure 17 et une partie intérieure 19) dans le support 16 en graphite et il dépasse supérieurement du haut du support 16 en graphite. Un organe d'espacement 16
35 est vissé sur le goujon 25. Une feuille 23 en graphite

est mise en place entre l'article 48 en composite céramique-céramique mis en forme et la surface 13 du support 11.

Un anneau 30 de retenue ventilé comportant des
5 trous 44 est maintenu sur le support 16 en graphite au moyen de broches de retenue 38 en graphite. Une pellicule 40 en graphite est disposée entre l'anneau de retenue ventilé 30 et le tube de décharge 22. De l'eau est mise en circulation dans une partie inférieure gainée du
10 support 18 pour refroidir la surface 36. L'eau pénètre par l'intermédiaire des tubes 32 et 34. Une isolation thermique est assurée par l'isolation 46 (par exemple en graphite). De la chaleur est appliquée à la partie supérieure 17 de la forme fibreuse 12 au moyen d'un
15 organe cylindrique de chauffage en graphite 24 qui est disposé à l'extérieur et autour du tube de décharge 22.

Des gaz réactifs (par exemple du méthyltrichlorosilane (MTS) et de l'hydrogène) sont injectés dans la forme fibreuse 12 par l'intermédiaire
20 d'un tube 26 de canalisation de gaz s'étendant à travers un support circulaire 18 et communiquant avec le support en graphite 16 par l'intermédiaire d'une ouverture 42. L'ouverture 42 communique avec la forme fibreuse 12 par l'intermédiaire d'une ouverture 20 prévue dans le fond 21
25 du support 16 en graphite. Les gaz réactifs s'écoulent à travers la forme fibreuse 12 et, quand celle-ci est suffisamment chauffée (c'est-à-dire jusqu'à 1200°C, cette température étant mesurée par un pyromètre optique) à proximité de la partie supérieure 17 de la forme fibreuse
30 12, la réaction pour dépôt chimique en phase vapeur se produit. Il en résulte que les fibres céramiques de la forme fibreuse 12 sont revêtues et entourées par le produit de réaction de façon à former une matrice du composite en céramique-céramique. Plus la température est
35 élevée, plus le dépôt est rapide. L'infiltration par le

produit de réaction se produit progressivement depuis la partie supérieure 17 de la forme fibreuse 12 vers la base 19. Des feuilles 28 en graphite sont utilisées pour sceller la partie inférieure gainée du support circulaire 18 sur le support 16 en graphite et pour obliger les gaz réactifs à s'écouler jusque dans la forme fibreuse 12. Les gaz s'écoulent à travers la forme fibreuse 12 et forment des dépôts lorsqu'ils atteignent la surface chaude. Les gaz s'échappent en pénétrant dans la chambre 50.

Bien que le support 18 soit de préférence réalisé par usinage de graphite, il peut également être formé d'un métal ou d'une matière céramique. Le graphite est préféré à cause de sa capacité d'utilisation à de hautes températures et de sa facilité d'usinage. Comme matériaux céramiques et métaux appropriés, on peut utiliser ceux qui peuvent être usinés ou autrement mis en forme et qui peuvent résister dans l'environnement de mise en oeuvre du procédé de la présente invention.

De préférence, on met en place dans le support 16 d'abord le tissu céramique 12 puis la ou les fibres coupées 12. Le tube 48 en composite céramique-céramique mis en forme est ensuite disposé dans le support 16. Des fibres coupées additionnelles 12 sont disposées autour du tube 48 dans le support 16 et ensuite on met en place le tissu céramique 12.

Une matière constituée d'une feuille de graphite anisotrope (disponible dans le commerce par exemple sous la désignation "GRAFOIL" auprès de la Société "Union Carbide Corp." de Cleveland, OH) est de préférence utilisée pour recouvrir le fond 15 du support 16. En outre, une matière sous forme d'une feuille de graphite anisotrope est de préférence placée autour de l'organe d'espacement 11. Cette matière de revêtement facilite l'enlèvement de la pièce finie et également elle réduit

au minimum la quantité de gaz pouvant s'échapper à travers les parois d'un support en graphite. En outre, la mauvaise conductibilité thermique de la feuille de graphite contribue à augmenter le gradient thermique dans le support.

Eventuellement, les fibres contenues dans le support (c'est-à-dire les premières fibres) peuvent ensuite être traitées avec un gaz déposant du carbone, par exemple un hydrocarbure (par exemple du polypropylène, du méthane ou de l'éthane), qui se décompose à des températures élevées pour déposer une couche carbonée sur les fibres se trouvant dans le support. Bien que cela ne soit pas essentiel dans la fabrication de la pièce, une couche carbonée est généralement préférée du fait qu'on estime qu'une couche d'interface contenant du carbone améliore les propriétés du composite intervenant dans l'article en composite céramique-céramique résultant.

Eventuellement, du nitrure de bore peut être déposé, par exemple, par dépôt chimique en phase vapeur à partir de trichlorure de bore et d'ammoniac sur et/ou dans le revêtement contenant la matière carbonée.

Du fait qu'il est désiré d'avoir une couche relativement mince de carbone sur les premières fibres et que le procédé de dépôt avec gradient thermique favorise la formation d'une couche relativement épaisse, l'interface carbonée est de préférence déposée dans un processus isotherme et avec pression réduite par opposition à un processus avec gradient thermique. L'ensemble de four représenté sur les Figures 1 et 2 peut être modifié comme indiqué sur la Figure 3 pour un dépôt de carbone. Spécifiquement, l'ensemble de four 9 est réalisé en disposant un organe d'espacement (de préférence un organe d'espacement en graphite) 52 sur le haut du support 18. Le support 16 est ensuite mis en

place sur le haut de l'organe d'espacement 52. L'organe d'espacement 52 comporte en son centre un trou 54 permettant à des gaz de s'écouler vers le haut du support 52 vers le support 16. Un dépôt de carbone peut être
5 formé en chauffant le four jusqu'à environ 1100°C et en faisant passer un écoulement de gaz précurseur de carbone (par exemple (a) propylène, méthane, ou propane et (b) argon ou azote) dans le support 16. De la matière carbonée déposée sur les fibres de cette manière a typiquement
10 une épaisseur comprise entre environ 0,1 et 0,7 micromètre.

En variante, on peut déposer de la matière carbonée sur les premières fibres en les traitant avec une résine phénolique, en assurant la cuisson de la
15 résine, puis en produisant un chauffage dans une chambre mise sous vide de telle sorte que la résine cuite soit carbonisée. Une température appropriée de carbonisation est comprise entre environ 400 et environ 600°C, de préférence entre environ 450 et environ 500°C.

20 Un dépôt ou une infiltration de carbure de silicium et/ou de nitrure de silicium peut être produit en utilisant le procédé général décrit dans le brevet des Etats-Unis n° 4 580 524 (Lackey et al.). La forme fibreuse à infiltrer est maintenue dans un appareil,
25 comme celui représenté sur les Figures 1 et 2, qui assure un chauffage sur une face de la forme et qui assure un refroidissement par eau sur la face opposée et les bords extérieurs de la forme fibreuse. L'écoulement de gaz réactifs est dirigé dans la forme fibreuse sur la face
30 froide. L'écoulement de gaz réactifs progresse à travers la forme fibreuse et commence à réagir et produire un dépôt sur la zone chaude. Du fait du gradient thermique établi dans l'épaisseur de la forme fibreuse, le dépôt du carbure de silicium et/ou du nitrure de silicium se
35 produit progressivement depuis la zone chaude jusqu'à la

zone froide et les bords extérieurs. Du fait de cette infiltration progressive, les gaz continuent à s'écouler dans la forme fibreuse. Cette infiltration se poursuit jusqu'à ce que tous les trajets que peuvent suivre les gaz soient remplis. Les gaz qui n'ont pas réagi s'échappent de l'article en composite céramique-céramique mis en forme en passant par des orifices de sortie prévus dans le haut du support et/ou, si le support est poreux (par exemple des supports en graphite qui ont tendance à être poreux), à travers les parois latérales poreuses du support pour s'échapper par l'intermédiaire du système de décharge.

De préférence, pendant l'infiltration et le dépôt du carbure de silicium, du nitrure de silicium ou d'une combinaison desdites substances, la zone chaude est soumise à une température rentrant dans la gamme comprise entre environ 1050 et environ 1300°C. Plus avantageusement, la température de la zone chaude rentre dans la gamme comprise entre environ 1150 et environ 1250°C. De préférence, pendant l'infiltration et le dépôt du carbure de silicium, du nitrure de silicium ou d'une combinaison desdites substances, la zone froide se trouve à une température rentrant dans la gamme comprise entre environ 700 et environ 800°C (plus avantageusement d'environ 750°C) au début de l'infiltration et du dépôt et elle est comprise entre environ 900 et environ 950°C (plus avantageusement d'environ 925°C) à la fin du processus.

Il est connu dans l'art antérieur des précurseurs appropriés pour le carbure de silicium et le nitrure de silicium en vue du dépôt chimique en phase vapeur, notamment le méthyltrichlorosilane (MTS) et l'hydrogène comme précurseurs pour le carbure de silicium et l'ammoniac, le tétrachlorure de silicium et l'hydrogène comme précurseurs pour le nitrure de silicium.

De préférence, les premières et les secondes fibres sont chacune revêtues de la même composition de carbure de silicium et de nitrure de silicium, du fait que l'utilisation de la même composition pour le revêtement a tendance à réduire au minimum les problèmes posés par des différences de dilatation thermique.

Après infiltration, le support est sorti du four et il est usiné pour dégager l'article en composite céramique-céramique résultant. L'article en composite céramique-céramique résultant peut subir un usinage si une mise en forme additionnelle est nécessaire.

La ou les premières fibres contiennent approximativement quarante pourcents en volume du composite céramique-céramique mis en forme, bien que, ce pourcentage puisse varier entre environ 20 et environ 60% en volume ou plus. La ou les fibres de la forme fibreuse ne doivent pas être compactées d'une façon suffisamment dense pour qu'il devienne difficile de faire passer du gaz à travers elles. Pour l'ensemble de four représenté sur les Figures 1 et 2, la pression nécessaire pour faire passer les gaz réactifs à travers la forme fibreuse au début du processus est typiquement comprise entre environ 760 et environ 800 Torrs (de préférence entre environ 760 et environ 785 Torrs). A mesure que le dépôt progresse, la pression augmente. La réaction est arrêtée (c'est-à-dire que l'écoulement de gaz réactifs est arrêté) quand la pression atteint une valeur comprise entre environ 1200 et environ 1300 Torrs.

Le procédé de la présente invention établit une bonne liaison entre les premières fibres et le composite en céramique-céramique mis en forme. Cela signifie que des tentatives pour détacher par rupture le composite céramique-céramique moulé du composite en céramique-céramique mis en forme produit typiquement une cassure dans l'article en composite céramique-céramique mis en

forme et non dans l'interface entre le composite moulé et le composite mis en forme.

Des objets et avantages de cette invention sont encore mis en évidence dans l'exemple suivant mais les
5 matières particulières, et leurs quantités, indiquées dans l'exemple ainsi que d'autres conditions et détails, ne doivent pas être considérés comme limitant cette invention. Toutes les parties et pourcentages sont indiquées en poids, sauf avis contraire.

10 EXEMPLE 1

L'exemple 1 concerne la formation d'une collerette à une extrémité d'un tube en composite céramique-céramique en utilisant le procédé de la présente invention.

15 Une matière de manchonnage en tissu à base d'aluminoborosilicate d'un diamètre de 5 cm (tissu armure) , disponible dans le commerce sous la désignation "NEXTEL 312 AF-14" auprès de la Société 3M, St. Paul, MN), découpée à une longueur de 10 cm, a été disposée sur
20 un mandrin de 5 cm. Le manchonnage en tissu a été découpé de telle sorte que les bords du tissu soient lisses et soient droits à une extrémité. Un évasement de 0,32 cm a été formé à l'autre extrémité du manchon en tissu en écartant le tissu de l'extrémité du mandrin pour former
25 une lèvre.

Le manchon en tissu a été saturé avec une solution de résine phénolique préparée en diluant une résine phénolique à base d'eau (disponible dans le commerce sous la désignation "BKUA-2370-UCAR" auprès de
30 la Société "Union Carbide" de Danbury, CT) dans du méthanol dans une proportion d'une partie de résine pour 19 parties de méthanol. Pour obtenir un dépôt uniforme de la solution de résine, on a fait tourner le manchon en tissu tout en versant sur lui la solution de résine. Le
35 manchon en tissu revêtu de résine a été séché à l'air

pendant environ 30 minutes, cela étant suivi par une cuisson de 30 minutes dans un four conventionnel à environ 200°C. Le manchon en tissu revêtu de résine et cuit a été enlevé du mandrin et il a été ensuite suspendu à une plaque en graphite et comportant en son centre un trou de 5,7 cm de diamètre pour suspendre le tube. Le tube suspendu a été ensuite introduit dans un four tubulaire classique en quartz pour dépôt chimique en phase vapeur. Le four tubulaire avait un diamètre d'environ 20,3 cm et une longueur d'environ 61 cm. On a fait passer de l'hydrogène gazeux dans le tube en quartz pendant que le tube était chauffé en haute fréquence jusqu'à environ 1100°C afin de produire une carbonisation de la résine cuite. Le programme de chauffage a été le suivant :

| <u>Température</u> | <u>Temps de chauffage,</u> <u>minutes</u> |
|--|--|
| de la température ambiante (environ 25°C) | 18 |
| jusqu'à 250°C | |
| 250°C à 450°C | 20 |
| 450°C à 1100°C | 45 |

25

A environ 1100°C, l'écoulement d'hydrogène gazeux a été remplacé par un écoulement d'hydrogène gazeux ayant barboté dans du méthyltrichlorosilane (MTS). Des sous-produits et des gaz n'ayant pas réagi sont sortis à l'extrémité du tube opposée à celle par laquelle le précurseur a été introduit. Le gaz sortant a passé à travers le système de pompage sous vide et ensuite à travers un système de lavage. La pression dans le tube en quartz pendant la réaction du précurseur de carbure de silicium a été d'environ 25 Torr. Le débit du

35

gaz précurseur utilisé a été d'environ 1,5 litre par minute de MTS et d'environ 1,5 litre par minute d'hydrogène gazeux.

La durée de l'opération de dépôt de carbure de silicium a été d'environ 10 heures. La teneur moyenne en carbure de silicium du tube en composite céramique-céramique préparé de cette manière a été d'environ 64% en poids, cette valeur étant basée sur le poids total du tube.

Pour former une collerette à l'extrémité du tube en composite céramique-céramique, on a utilisé un ensemble de four tel que celui représenté sur les Figures 1 et 2. Le support 16 a été usiné à partir de graphite (disponible à la Société "Great Lakes Carbon Corporation", Briarcliff Manor, NY). Une feuille de graphite anisotrope d'une épaisseur de 0,08 cm (disponible dans le commerce sous la désignation "GRAFOIL" auprès de "Union Carbide Corp.", Cleveland, OH) a été découpée sous forme d'un disque de 7,6 cm de diamètre, comportant en son centre un trou d'un diamètre de 0,95 cm. Le disque en graphite a été collé sur le fond de la cavité prévue dans le support 16 en graphite en utilisant un mince film d'un adhésif de graphite (disponible dans le commerce sous la désignation "GRAPHI-BOND, GRADE 551-R", auprès de la Société "Aremco Products, Inc.", de Ossining, NY). La prise de l'adhésif de graphite a nécessité environ 10 minutes. Des trous d'un diamètre de 0,48 cm ont été ensuite découpés dans la feuille de graphite en correspondance aux trous prévus dans le support 16, comme indiqué sur les Figures 1 et 2. L'organe d'espacement 11 en graphite a été ensuite vissé sur le montant 25 du support 16 de façon à créer une cavité torique qui a servi de moule pour la mise en forme des fibres sur le tube en composite céramique-céramique. La feuille de graphite 23 a été appliquée sur la surface

13 de l'organe d'espacement 11 en utilisant un adhésif de graphite ("GRAPHI-BOND, GRADE 551-R").

Des anneaux ayant un diamètre extérieur de 7,6 cm et un diamètre intérieur de 5,1 cm ont été découpés dans un tissu en aluminoborosilicate (tissu armure, "NEXTEL 312 AF14"). Vingt-cinq des anneaux précités ont été enfilés dans la cavité et ont été comprimés pour être solidement maintenus en place. Une mince couche de fibres d'aluminosilicate coupées ("NEXTEL 312"), préparées par découpage d'un fil en longueur de 0,1 à 0,5 cm à l'aide de ciseaux, ont été placées dans la cavité.

Le tube en composite céramique-céramique a été placé dans le puits circulaire 14 de telle sorte que le petit évasement prévu à l'extrémité soit appliqué contre la couche de fibres coupées. Une seconde couche de fibres coupées a été mise en place sur la partie supérieure de l'évasement. Trente couches d'anneaux en tissu d'aluminoborosilicate ("NEXTEL 312 AF14") ont été ensuite placés dans la cavité. Un anneau de retenue en graphite, comportant des trous d'évent, a été ensuite placé sur le support 16 en graphite et poussé vers le bas de façon à comprimer les fibres dans le puits circulaire 14. Une quantité totale de 40,8 grammes de matière en aluminoborosilicate (c'est-à-dire des fibres coupées et des anneaux de tissu) a été placée dans le puits circulaire 14. Chaque anneau en aluminoborosilicate a été tourné successivement d'environ 30°C en référence au fil de chaîne.

En considérant la Figure 3, un organe d'espacement 52 en graphite a été mis en place sur le support 18. L'ensemble comprenant le support en graphite (c'est-à-dire le support en graphite 16, le tube en composite 48 et la forme fibreuse 12) a été mis en place sur l'organe d'espacement 52 en graphite. La fonction de l'organe d'espacement 52 en graphite a été d'éliminer le

gradient thermique de l'ensemble comportant le support en graphite, en permettant au dépôt de se produire de façon isothermique. A une température de dépôt de 1100°C, à une pression de 15 Torr et avec un débit d'argon de 1400
5 cm³/minute et un débit de propylène (C₃H₆) de 40 cm³/minute, de la matière carbonée a été déposée sur la forme fibreuse 12 par décomposition du propylène. L'opération de dépôt de carbone a été effectuée pendant 4,4 heures. Une quantité totale de 5,9 grammes de carbone
10 a été déposée sur la forme fibreuse, ce qui équivaut, en supposant un dépôt uniforme, à la création d'une couche d'une épaisseur de 0,4 micromètre sur chaque fibre.

L'ensemble comportant le support en graphite a été sorti du four et l'organe d'espacement 52 en graphite
15 a été enlevé. L'ensemble comportant le support en graphite a été ensuite mis en place sur le support 18. Le support en graphite 16 et le support 18 ont été mis en place dans le four et boulonnés en position, comme indiqué sur la Figure 1. On a utilisé un tube de décharge
20 22 en graphite pour appliquer solidement le support 16 en graphite sur le support 18.

Après que l'ensemble comportant le support en graphite a été mis en place, on a augmenté la température de la surface supérieure 31 de l'anneau de retenue 30 en
25 graphite de la température ambiante jusqu'à environ 1200°C à l'aide de l'organe de chauffage par résistance (en graphite) 24. La température de sortie de l'eau hors de la partie 36 refroidie par eau du support 18 a été d'environ 75°C. Après la stabilisation de la température
30 sur la surface supérieure 31 de l'anneau de retenue 30, l'écoulement de gaz réactifs a commencé. Les débits ont été les suivants : méthyltrichlorosilane (MTS) 64 cm³/minute et hydrogène 630cm³/minute. Le dépôt a été réalisé à la pression atmosphérique (c'est-à-dire que le
35 système était mis en communication avec l'atmosphère). La

pression nécessaire pour maintenir ce débit à travers le support à mesure que s'effectuait le dépôt (c'est-à-dire à travers toutes les fibres du support en graphite) a été contrôlée. On a estimé que la densification était
5 complète lorsque la pression nécessaire pour refouler 64 cm³/minute de MTS et 630 cm³/minute de H₂ a dépassé 1270 Torrs. Cette augmentation de la contre-pression a indiqué qu'il restait très peu de trajets pour le passage des gaz réactifs entre les fibres. On a fait cesser le dépôt en
10 arrêtant l'écoulement de gaz et en coupant l'alimentation en courant des éléments de chauffage. La durée du dépôt a été de 19 heures. Environ 70 grammes de carbure de silicium ont été déposés sur les fibres dans les supports en graphite.

15 Le four est devenu suffisamment froid au bout d'environ 4 heures pour que l'ensemble comportant le support en graphite soit sorti du four. Le support en graphite a été enlevé par usinage du composite en céramique résultant. Les premières fibres céramiques,
20 maintenant infiltrées de carbure de silicium, étaient solidement liées au tube en composite.

Différentes modifications et variantes de cette invention deviendront évidentes pour les spécialistes de ce domaine sans sortir du cadre de cette invention et il
25 va de soi que cette invention n'est pas limitée aux réalisations qui ont été décrites et représentées ici à titre d'illustrations.

* * *

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un article en composite céramique-céramique mis en forme et modifié, comprenant les étapes consistant à :

- 5 (a) réaliser un ensemble à chambre de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) contenant une forme fibreuse comprenant une (des) première(s) fibre(s) céramique(s) adjacente(s) à au moins une partie d'une surface d'un article en composite céramique-céramique mis en forme, l'article en composite céramique-céramique mis en forme comprenant une (des) seconde(s) fibre(s) céramique(s) ayant une surface qui est disponible pour un revêtement, et un premier revêtement comprenant du carbure de silicium, du nitrure de silicium ou une combinaison de ces substances recouvrant au moins partiellement la surface qui est disponible pour un revêtement, la forme fibreuse comportant des premier et second côtés (de préférence opposés) et l'ensemble comprenant des moyens pour établir un gradient thermique entre les premier et second côtés de la forme fibreuse ; et
- 10 20 25 30 35 (b) établir un gradient thermique entre les premier et second côtés de la forme fibreuse de telle sorte qu'il y ait une zone chaude et une zone froide infiltrer et déposer, par dépôt chimique en phase vapeur, du carbure de silicium, du nitrure de silicium, ou une combinaison desdites substances, sur au moins une partie de la surface de la (des) première(s) fibre(s) céramique(s) et assurer leur dépôt sur au moins une partie de la surface de l'article en composite céramique-céramique mis en forme, de telle sorte que l'infiltration du carbure de silicium, du nitrure de silicium ou de leur combinaison s'effectue de la zone chaude vers la

zone froide de la forme fibreuse.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit article en composite céramique-céramique mis en forme comprend en outre une couche contenant une
5 matière carbonée interposée entre ladite surface de la (des) seconde(s) fibre(s) disponible(s) pour un revêtement et ledit revêtement de carbure de silicium, de nitrure de silicium ou une combinaison desdites substances.

10 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre l'étape consistant à former une couche contenant une matière carbonée sur au moins une partie de la (des) première(s) fibre(s) avant le dépôt dudit revêtement de carbure de silicium, de
15 nitrure de silicium ou d'une combinaison desdites substances.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit article en composite céramique-céramique mis en forme comprend en outre une couche contenant une
20 matière carbonée, interposée entre ladite surface de la (des) seconde(s) fibre(s) disponible pour un revêtement et ledit revêtement de carbure de silicium, de nitrure de silicium ou d'une combinaison desdites substances, et en ce que ledit procédé comprend en outre l'étape
25 consistant à former une couche contenant une matière carbonée sur au moins une partie de la (des) première(s) fibre(s) avant le dépôt dudit revêtement de carbure de silicium, de nitrure de silicium ou d'une combinaison desdites substances.

30 5. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que lesdites première(s) et seconde(s) fibre(s) céramique(s) sont choisies indépendamment dans le groupe comprenant une (des) fibre(s) d'alumine, une (des) fibre(s)
35 d'aluminosilicate, une (des) fibre(s)

d'aluminoborosilicate, une (des) fibre(s) de carbone, une (des) fibre(s) de carbure de silicium, et des combinaisons desdites substances.

5 6. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite (lesdites) fibre(s) céramique(s) de (b) comprend des fibres céramiques coupées.

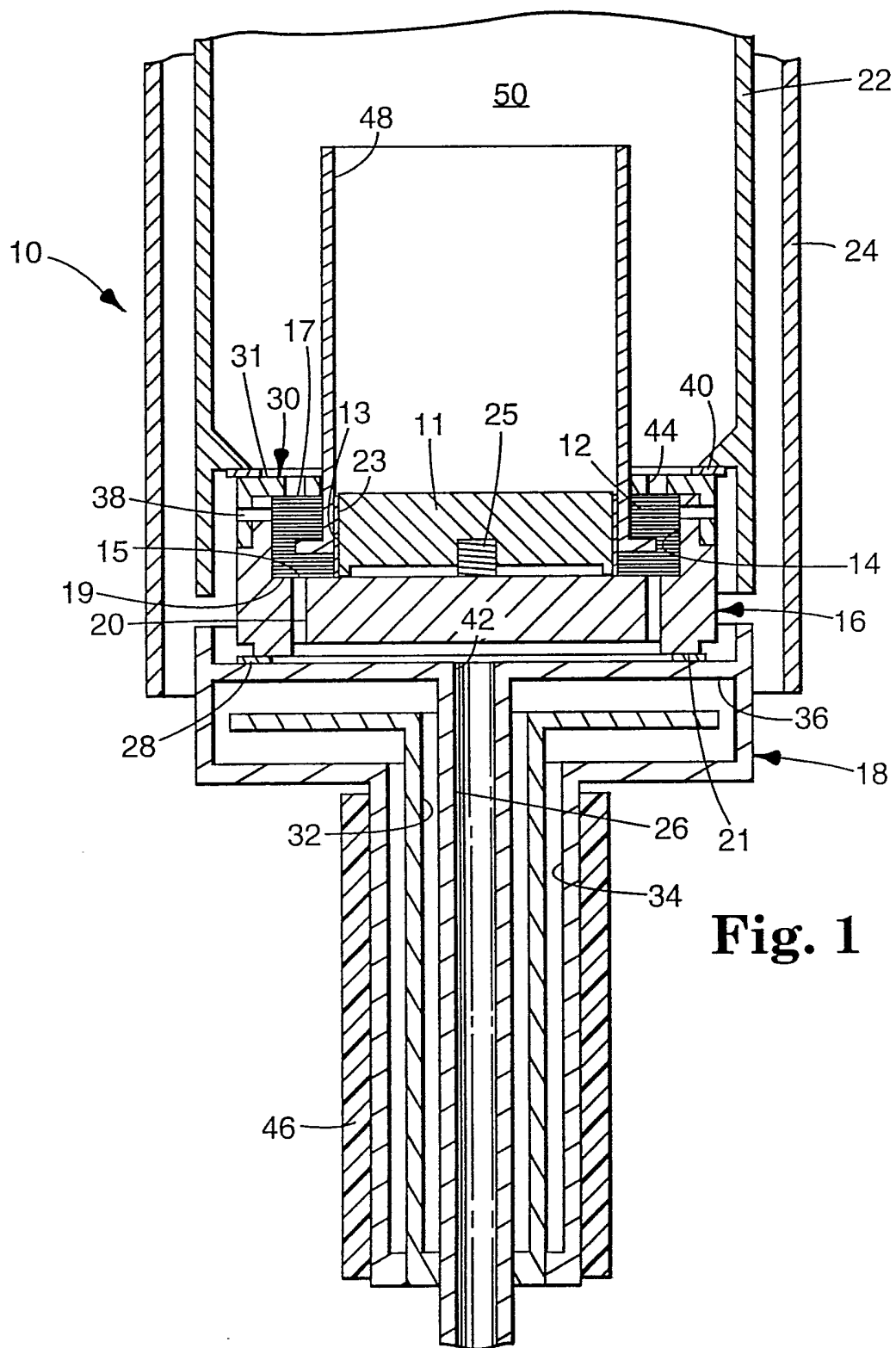
10 7. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le temps total de dépôt dudit revêtement comprenant du carbure de silicium est inférieur à environ cinquante heures.

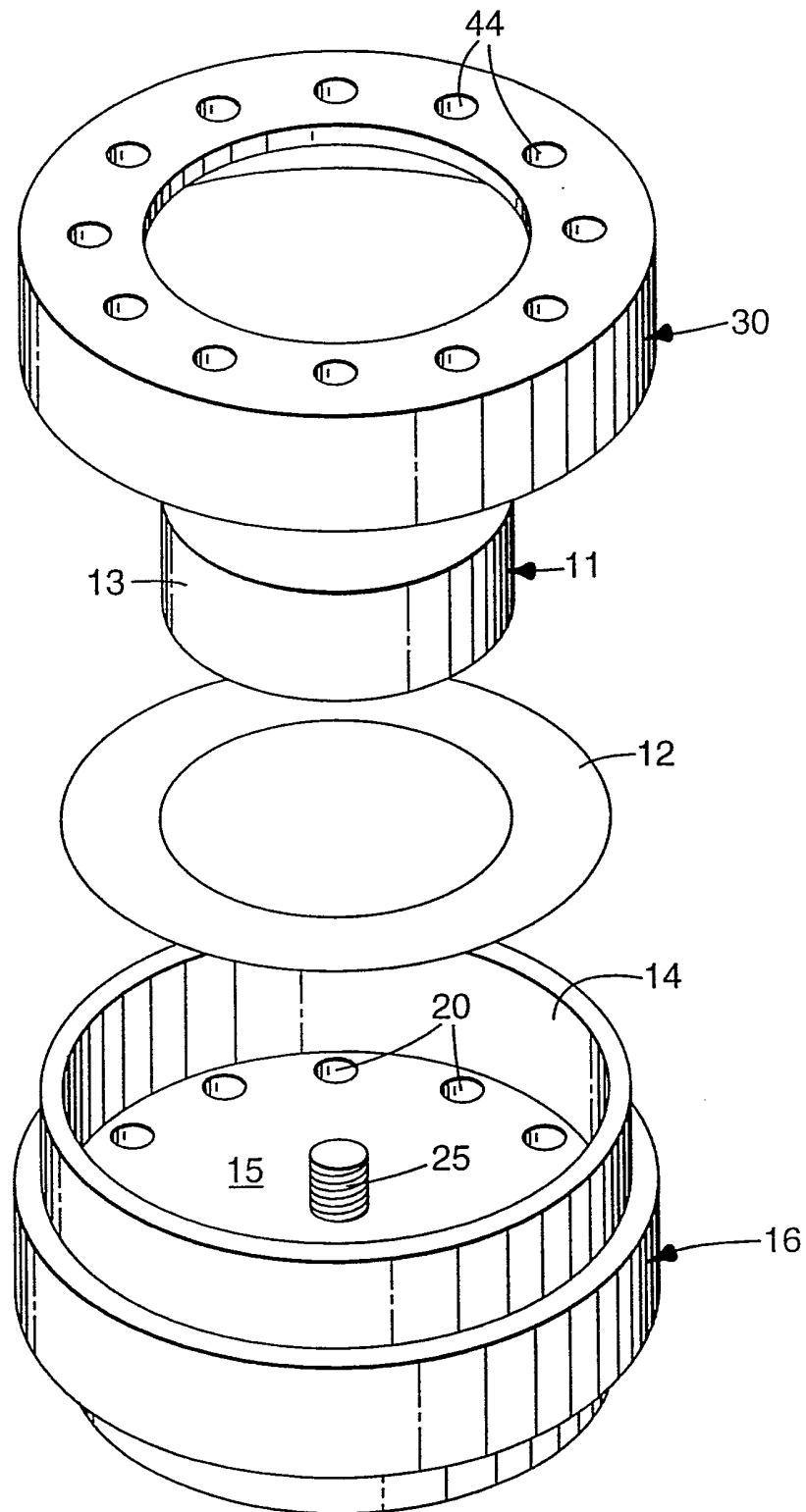
15 8. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit revêtement de carbure de silicium, de nitrure de silicium ou d'une combinaison desdites substances est distribué uniformément dans ladite matrice de ladite (desdites) seconde(s) fibre(s) céramique(s).

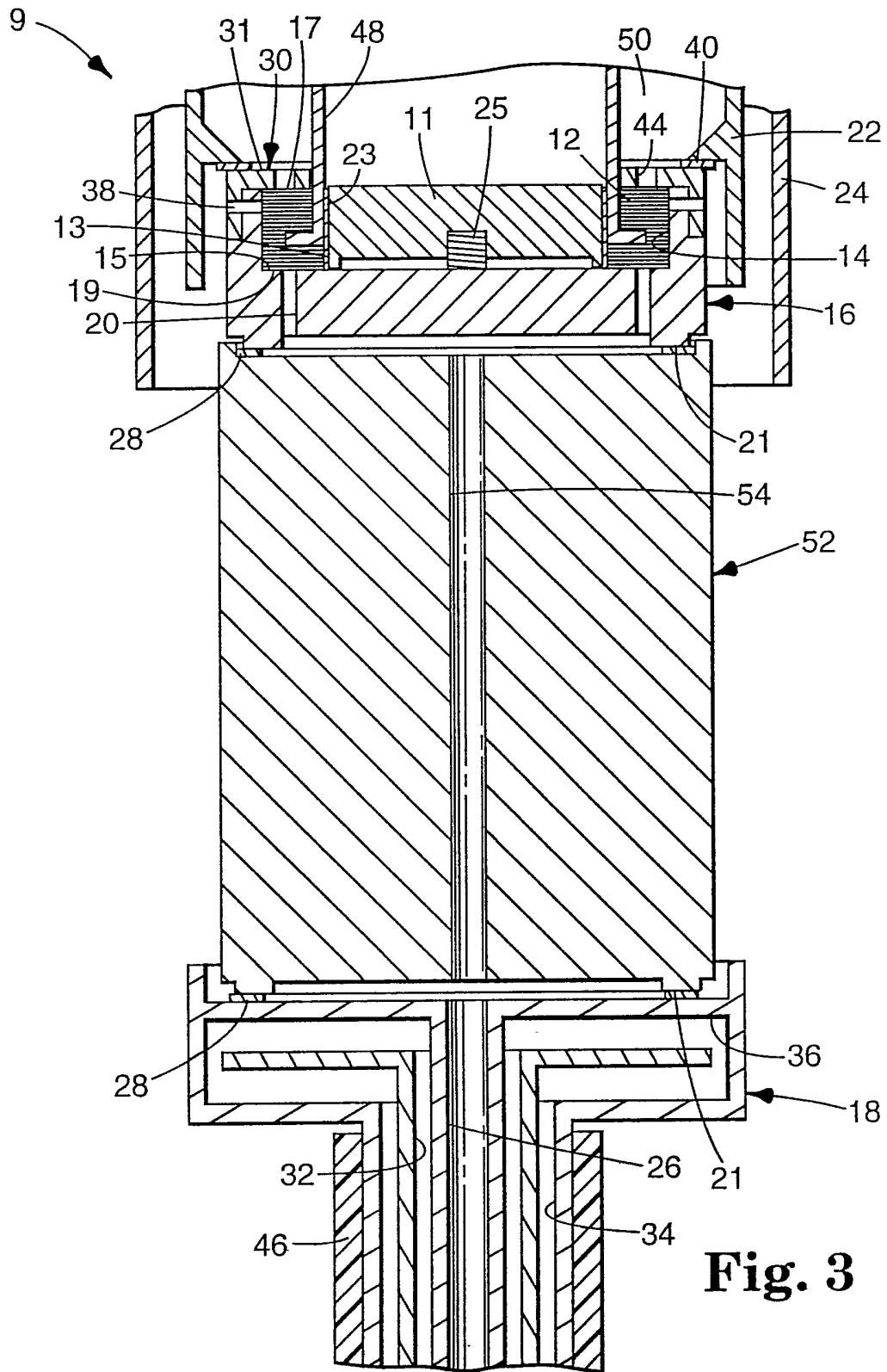
20 9. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit composite en céramique de (b) est dense.

10. Un article fabriqué par le procédé selon une quelconque des revendications 1 à 9.

* * *



**Fig. 2**

**Fig. 3**