



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C04B 41/89, 41/86</p>	A1	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 93/13033 (43) Date de publication internationale: 8 juillet 1993 (08.07.93)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/01245 (22) Date de dépôt international: 30 décembre 1992 (30.12.92) (30) Données relatives à la priorité: 91/16321 30 décembre 1991 (30.12.91) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION [FR/FR]; 24, rue Salomon-de-Rothschild, F-92150 Suresnes (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : TAWIL, Henri [FR/FR]; Nouveau Longchamp, 34, avenue Léon-Blum, F-33110 Le Bouscat (FR). BERNARD, Xavier [FR/FR]; Domaine de la Bourgade, ARSAC, F-33460 Margaux (FR). CAVALIER, Jean-Claude [FR/FR]; Chemin Molinier-Louens, F-33290 Le Pian Medoc (FR).</p>		<p>(74) Mandataires: JOLY, Jean-Jacques etc. ; Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, F-75008 Paris (FR). (81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR PROTECTING PRODUCTS MADE OF COMPOSITE MATERIAL CONTAINING CARBON AGAINST OXYDATION, AND PRODUCTS OBTAINED BY SAID PROCESS</p>		
<p>(54) Titre: PROCEDE POUR LA PROTECTION CONTRE L'OXYDATION DE PRODUITS EN MATERIAU COMPOSITE CONTENANT DU CARBONE, ET PRODUITS OBTENUS PAR LE PROCEDE</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>A process comprises the formation, at the surface of the product to be protected, of at least one external coating comprised of a composition containing essentially a mixture of phosphates, silica and alumina belonging to a system $P_2O_5-SiO_2-Al_2O_3$, and, after drying, heat treatment at a temperature at least sufficient to transform the external coating into an insoluble cement capable of forming a self-cicatrizing invert silica glass. The external coating is formed by spraying with a gun or by brush application of a liquid suspension containing said mixture of phosphates, silica and alumina. Prior to the formation of the external coating, the product may be impregnated internally, in the open residual porosity of the composite material, with a liquid solution of sodium and potassium phosphates.</p>		
<p>(57) Abrégé</p>		
<p>Le procédé comprend la formation, en surface du produit à protéger, d'au moins un revêtement externe constitué par une composition contenant principalement un mélange de phosphates, de silice et d'alumine appartenant à un système $P_2O_5-SiO_2-Al_2O_3$, et, après séchage, la réalisation d'un traitement thermique à une température au moins suffisante pour transformer le revêtement externe en un ciment insoluble susceptible de former un verre inverse de silice auto-cicatrisant. Le revêtement externe est formé par pistoletage ou application au pinceau d'une suspension liquide contenant ledit mélange de phosphates, de silice et d'alumine. Préalablement à la formation du revêtement externe, le produit peut être imprégné à cœur, au sein de la porosité résiduelle ouverte du matériau composite, par une solution liquide de phosphates de sodium et de potassium.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	GN	Guinée	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	PL	Pologne
BJ	Bénin	IE	Irlande	PT	Portugal
BR	Brsil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SK	République slovaque
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Allemagne	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DK	Danemark	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
ES	Espagne	MN	Mongolie	VN	Viet Nam
FI	Finlande				

Procédé pour la protection contre l'oxydation de produits en matériau composite contenant du carbone, et produits obtenus par le procédé

La présente invention concerne la protection anti-oxydation de produits en matériau composite contenant du carbone.

5 Les matériaux composites dits thermostrostructuraux sont utilisés pour la réalisation de pièces devant montrer un bon comportement thermomécanique, en particulier dans les domaines spatial, aéronautique et du freinage. Ces matériaux sont formés par un renfort fibreux réfractaire, par exemple en carbone ou en céramique, densifié par une matrice, par exemple également en carbone ou en

10 céramique.

Pour des applications impliquant un séjour des pièces à température élevée en milieu oxydant, les composites à matrice céramique peuvent être préférés aux composites à matrice carbone en raison de la mauvaise tenue du carbone à l'oxydation.

15 Une protection anti-oxydation reste toutefois nécessaire pour les composites à matrice céramique lorsque ceux-ci contiennent du carbone. Il en est ainsi dans le cas de composites de type carbone-céramique dont le renfort fibreux est en carbone tels que les composites C-SiC (carbone -carbure de silicium). Il en est également ainsi dans le cas de composites de type céramique-céramique, par

20 exemple SiC-SiC (carbure de silicium - carbure de silicium) comprenant une couche d'interphase en carbone entre les fibres et la matrice comme décrit dans le document FR-A-2 567 874.

La protection anti-oxydation des composites thermostrostructuraux a donné lieu à de nombreux travaux.

25 Une solution connue consiste à former sur la pièce en matériau composite un revêtement résistant à l'usure et à l'oxydation, généralement un revêtement en carbure de silicium (SiC) réalisé par dépôt chimique en phase vapeur.

Il est toutefois en pratique impossible de réaliser un tel revêtement

30 externe sans qu'apparaissent des défauts soit au moment de la fabrication (défauts en forme de trous d'épingle), soit au cours de l'utilisation du produit (fissuration). Le matériau composite n'est alors pas parfaitement isolé du milieu oxydant ambiant.

Pour remédier à ces défauts, il a été proposé de réaliser un revêtement

35 supplémentaire en un matériau tel qu'un verre de type silicate, borate ou

borosilicate qui, par son passage à l'état pâteux à partir d'une certaine température, vient colmater les trous et fissures du revêtement SiC.

Une autre solution connue consiste à procurer une protection de type interne par dépôt de bore en phase vapeur au sein de la porosité résiduelle du matériau composite, comme décrit dans le brevet US 4 582 751. En effet, le renfort fibreux du matériau composite a une porosité initiale qui, en pratique, n'est qu'incomplètement obturée par le matériau de la matrice. Il subsiste une porosité accessible non seulement en surface, mais aussi au sein du matériau, permettant la formation d'une protection interne.

Une protection anti-oxydation de type interne pour un matériau de friction en composite C-C (carbone-carbone) est aussi décrite dans le document JP-A-63/023.036. La protection interne est obtenue par imprégnation par une solution aqueuse de phosphate d'aluminium et le chauffage à 700° C en atmosphère non oxydante.

L'utilisation du phosphate d'aluminium pour la formation d'un revêtement protecteur contre l'oxydation est bien connue. Ainsi, le document GB-A-812 740 divulgue déjà un procédé de protection de graphite contre l'oxydation par du dioxyde de carbone, en particulier pour du graphite utilisé comme modérateur dans un réacteur nucléaire refroidi au dioxyde de carbone, utilisant une composition de revêtement sous forme d'un ciment réfractaire contenant de la poudre de graphite et un liant dérivé d'une solution de phosphate d'aluminium additionnée de kaolin, silice, alumine et/ou autres oxydes réfractaires.

Enfin, dans le but d'améliorer encore la protection contre l'oxydation, il est proposé dans le document FR-A-2 640 619 de réaliser une protection interne par imprégnation de la porosité résiduelle du matériau composite par une solution liquide d'un silicate alcalin. L'imprégnation est suivie par une phase de séchage puis une phase de traitement thermique qui a un effet de nappage pour former sur les surfaces des pores ouverts du matériau composite un revêtement de protection interne constituant un résidu réfractaire inoxydable et autocicatrisant. Le matériau composite comportant la protection interne peut être muni d'un revêtement de protection externe réfractaire en particulier en carbure de silicium. Le revêtement externe est formé à la surface du produit ainsi que dans la porosité résiduelle ouverte, au moins à proximité de la surface, amenant ainsi un effet de blocage de la protection interne.

L'invention a pour but de fournir un nouveau procédé d'obtention d'une protection anti-oxydation au moyen d'une composition qui laisse un résidu

réfractaire inoxydable présentant les caractéristiques requises, notamment d'auto-cicatrisation. Par auto-cicatrisation, on entend ici la faculté qu'a le résidu réfractaire de former une protection exempte de défaut du fait de son ramollissement dans un certain domaine de température. L'invention a aussi pour
5 but de fournir une protection anti-oxydation insensible à l'eau.

Ce but est atteint, conformément à l'invention, du fait que l'on forme sur la surface céramique d'un produit en matériau composite à protéger, un revêtement externe à partir d'une composition contenant principalement un mélange de phosphates, de silice et d'alumine appartenant à un système $P_2O_5 - SiO_2 -$
10 Al_2O_3 , et, après séchage, l'on réalise un traitement thermique à une température au moins suffisante pour transformer le revêtement externe en un ciment insoluble susceptible de former ensuite un verre auto-cicatrisant.

La composition formée essentiellement du mélange de phosphates, d'alumine et de silice est mise en place sur une surface externe céramique du
15 matériau composite. Dans le cas d'un matériau composite à matrice céramique, cette surface externe est formée par la partie superficielle de la matrice. Il en est de même dans le cas d'un matériau composite à matrice mixte carbone/céramique, la phase céramique de la matrice étant à l'extérieur. Dans le cas d'un matériau composite à matrice carbone, il est nécessaire de former préalablement une couche
20 de revêtement externe en céramique, par exemple en carbure de silicium.

Le revêtement externe est avantageusement formé par pistoletage ou par application au pinceau de la composition en suspension dans un liquide tel que l'eau. Il est donc aisé à mettre en oeuvre et pénètre facilement dans la porosité de surface du produit, ce qui favorise l'ancrage de la protection externe.

25 Après transformation du revêtement externe en ciment, le produit peut rester en l'état, le ciment procurant une protection efficace. L'invention vise aussi un tel produit en matériau composite protégé. La transformation du ciment en un verre auto-cicatrisant se produit alors pendant l'utilisation du produit lorsque la température à laquelle il est exposé atteint le point de ramollissement.

30 Il est toutefois envisageable de transformer le ciment en verre déjà au stade de fabrication du produit.

On notera, à la différence du revêtement décrit dans le document GB-A-812 740 déjà cité, que le revêtement externe est ici un ciment destiné à former un verre, et non pas un ciment réfractaire qui ne doit pas normalement subir
35 de transformation jusqu'à sa température d'utilisation.

Un avantage du procédé selon l'invention tient au fait que le revêtement de protection externe ainsi réalisé est insoluble dans l'eau.

Outre le mélange de phosphates, de silice et d'alumine, et l'eau, la composition peut en outre comprendre divers oxydes réfractaires, notamment des oxydes alcalins, tels que oxyde de sodium, oxyde de potassium, de l'oxyde de bore et des oxydes métalliques tel que l'oxyde de zinc. L'ajout de certains oxydes, notamment d'alcalino-terreux permet d'ajuster la plage de température à l'intérieur de laquelle le verre formé par la protection externe présente un état visqueux apte à assurer la fonction d'auto-cicatrisation.

Le mélange de phosphates, de silice et d'alumine ($P_2O_5 - SiO_2 - Al_2O_3$) représente la partie principale de la composition du revêtement, de préférence entre 50 % et 90 % en poids de cette composition. Dans ce mélange, P_2O_5 est de préférence majoritaire par rapport à $SiO_2 + Al_2O_3$, le rapport en poids entre P_2O_5 et $SiO_2 + Al_2O_3$ étant compris par exemple entre 1 et 1,3. De préférence encore, les quantités en poids entre ces trois principaux constituants sont telles que le rapport entre SiO_2 et Al_2O_3 est compris entre 0,6 et 1, le rapport entre SiO_2 et P_2O_5 est compris entre 0,35 et 0,45 et le rapport entre Al_2O_3 et P_2O_5 est compris entre 0,40 et 0,55. Bien que minoritaire dans le verre auto-cicatrisant obtenu par exposition à la chaleur, c'est SiO_2 qui impose le système vitreux ; on obtient donc ce que l'on appelle un verre inverse de silice. Par rapport aux verres de phosphates connus, un verre de silice en protection externe a un comportement amélioré en raison de sa plus grande stabilité en température et de la moindre sensibilité à l'humidité.

Les différents oxydes ajoutés représentent de préférence entre 10 % et 50 % en poids de la composition, dont entre 10 % et 30 % en poids d'oxydes alcalins.

La quantité d'eau ajoutée est ajustée en fonction de la viscosité désirée pour l'utilisation de la suspension.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre de l'invention, avant formation du revêtement externe de protection anti-oxydation, il est réalisé une imprégnation du produit à coeur, au sein de la porosité résiduelle ouverte du matériau composite, par une solution liquide d'au moins un phosphate alcalin. Après séchage, un traitement thermique effectué à une température suffisante permet de napper les surfaces des pores ouverts du matériau composite par un revêtement de protection interne réfractaire, inoxydable et auto-cicatrisant. Ce traitement thermique de nappage (vitrification) peut être effectué immédiatement après imprégnation du

produit et séchage, avant formation du revêtement externe. Il est également possible de former le revêtement externe après imprégnation et séchage du produit, sans traitement thermique intermédiaire, le nappage des surfaces des pores étant réalisé par traitement thermique après formation du revêtement externe.

5 Avantageusement, l'imprégnation à coeur est effectuée par une solution liquide de phosphates de sodium et de potassium, ce qui, après le traitement thermique de nappage, donne une protection interne peu sensible à l'eau. En outre, cette protection interne a une température de ramollissement relativement peu élevée, ce qui accroît l'efficacité de la protection globale dans une plage de
10 température allant d'environ 400° C à environ 600° C.

Dans la solution utilisée pour l'imprégnation à coeur du produit, les quantités respectives de phosphate de sodium et de phosphate de potassium sont dans une proportion comprise de préférence entre 4/1 et 2/1. La quantité d'eau ajoutée est ajustée en fonction de la viscosité désirée pour l'utilisation de la
15 solution.

L'imprégnation est réalisée au moins d'abord sous vide par immersion du produit dans un bain de la solution liquide de phosphates, à l'intérieur d'une enceinte dans laquelle règne une pression réduite, par exemple environ 30 torrs (4.10^3 N/m^2). L'immersion est poursuivie pendant plusieurs dizaines de minutes,
20 par exemple environ 1 heure. La phase d'imprégnation sous vide peut être suivie d'une phase d'imprégnation sous pression visant à parfaire l'incorporation de la solution à coeur du produit, au sein de la porosité accessible du matériau composite.

L'efficacité de la protection anti-oxydation apportée par le procédé conforme à l'invention est montrée par les exemples décrits ci-après.
25

Il sera fait référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 montre l'évolution de la variation de masse relative de matériaux composites en fonction du nombre de cycles de vieillissement sous air à température élevée auxquels les matériaux sont soumis, et
30 - les figures 2 et 3 illustrent les variations de contraintes appliquées à des pièces en matériau composite soumises à des tests de tenue à l'oxydation à température élevée sous sollicitation mécanique.

Les exemples ci-après concernent tous des produits en matériaux composites à matrice céramique, et plus précisément à matrice SiC, lesquels sont plus particulièrement destinés à des utilisations à températures relativement
35 élevées qui constituent un domaine privilégié d'application du procédé conforme à

l'invention. De tels matériaux présentent généralement une porosité ouverte résiduelle de l'ordre de 10 % en volume.

Exemple 1

Un produit en matériau composite de type C-SiC est réalisé par mise en oeuvre d'un procédé comprenant les étapes suivantes :

- formation d'une préforme, ou structure de renfort fibreux, par empilement de couches de tissu en fibres de carbone,
- infiltration en phase vapeur d'un revêtement intermédiaire de pyrocarbone sur les fibres des couches de tissus maintenues dans un outillage, et
- infiltration en phase vapeur d'une matrice de carbure de silicium au sein de la porosité de la préforme munie du revêtement d'interphase pyrocarbone.

Un tel procédé est décrit en détail dans le brevet FR 84 11591 (publication No 2 567 874).

Le produit est soumis à un traitement de protection anti-oxydation comprenant une première phase d'imprégnation sous vide au moyen d'une solution liquide de phosphates de sodium et de potassium comprenant 30 % de phosphate de sodium, et 10 % en poids de phosphate de potassium, le reste étant de l'eau. L'imprégnation est réalisée par immersion du produit dans un bain de cette solution sous une pression d'environ 30 torrs (4.10^3 N/m^2) pendant environ 1 heure. Après retour à la pression atmosphérique, égouttage et séchage, le produit est soumis à un traitement thermique de plusieurs heures en atmosphère neutre (N_2), consistant en une élévation progressive de la température jusqu'à une valeur comprise entre 350°C et 950°C , suivie d'un palier à cette température, avant retour à la température ambiante, de manière à réaliser un "nappage" (vitrification) du revêtement interne et à le rendre peu sensible à l'eau.

Conformément à l'invention, un revêtement externe de protection anti-oxydation est ensuite formé par pistoletage ou application au pinceau d'une composition liquide contenant un mélange de phosphates, de silice et d'alumine en suspension dans l'eau. En l'espèce, la composition comprend en outre divers oxydes et est constituée par 35 % en poids de P_2O_5 , 30 % en poids de silico-alumineux, 20 % en poids d'oxydes alcalins, 2 % en poids d'oxyde de bore B_2O_3 , 6 % en poids d'oxydes métalliques et 7 % d'eau (quantité d'eau contenue dans la composition à l'état initial et qui peut être mesurée par perte au feu).

Après séchage du produit à 100°C , celui-ci est soumis à un traitement thermique intermédiaire à une température d'environ 250°C pendant 1 h., ce qui donne naissance à un revêtement externe sous forme de ciment insoluble dans

l'eau. Le ciment est obtenu par condensation des chaînes polyphosphatées et non par des liaisons hydrauliques pures. Ce revêtement externe est solidement ancré dans la porosité de surface du produit, l'application par pistoletage ou au pinceau et le caractère liquide de la composition ayant favorisé la pénétration de celle-ci dans la porosité de surface.

Bien que le produit soit utilisable en l'état, il est procédé dans cet exemple à un traitement thermique supplémentaire à une température plus élevée, comprise entre 800° C et 1000° C (par exemple environ égale à 900° C), et en atmosphère neutre (par exemple sous azote), pour provoquer la fusion du ciment et sa transformation en un verre auto-cicatrisant. On notera qu'il est possible d'atteindre directement ce stade, sans étape intermédiaire de traitement thermique modéré.

Le produit en matériau composite ainsi obtenu comprend une protection interne, nappant la surface des pores internes initialement accessibles dans le matériau composite, et une protection externe nappant la surface du produit.

Des échantillons du produit protégé ont été soumis à des cycles successifs de vieillissement à l'air comprenant chacun une élévation de la température jusqu'à 600° C, le maintien à cette température pendant 4 heures, une diminution de la température jusqu'à 450° C, le maintien à cette température pendant 18 heures, et le retour à température ambiante (cycle C).

La courbe I de la figure 1 illustre la variation de la perte de masse mesurée sur les échantillons en fonction du nombre de cycles de vieillissement subis, les échantillons ayant été placés dans de l'eau bouillante pendant 1 heure avant cycles de vieillissement sous air.

Des échantillons de produit muni seulement de la protection interne ont été placés dans l'eau bouillante pendant 1 heure puis soumis aux mêmes cycles C de vieillissement sous air. La courbe II de la figure 1 illustre la variation de la perte de masse mesurée en fonction du nombre de cycles.

Exemple 2

Il est procédé comme dans l'exemple 1 à l'exception de la formation de la protection interne.

Des échantillons du produit obtenu, muni seulement de la protection externe sont soumis au même test de vieillissement cyclique (cycles C) que dans l'exemple 1.

La courbe III de la figure 1 illustre la variation de la perte de masse mesurée sur les échantillons du produit tel qu'obtenu, en fonction du nombre de

cycles de vieillissement. Les mêmes résultats sont obtenus que les échantillons aient été ou non placés dans de l'eau bouillante pendant 1 heure avant vieillissement cyclique, ce que montre l'insensibilité à l'eau de la protection externe.

5 A titre de comparaison, la courbe IV de la figure 1 illustre la variation de perte de masse mesurée sur des échantillons du produit en matériau composite de départ dépourvu de protection anti-oxydation.

La figure 1 illustre l'excellente efficacité de la protection anti-oxydation apportée par le revêtement externe associé au revêtement interne (courbe I).

10

Exemple 3

Un produit en matériau composite C-SiC est réalisé comme décrit dans l'exemple 1 avec protection interne et protection externe contre l'oxydation. Après immersion dans l'eau bouillante pendant 1 heure, la tenue du produit à l'oxydation est évaluée par un test de vieillissement à l'air effectué sur des éprouvettes soumises à une contrainte en flexion 4 points, sous une charge de 150 MPa, pour des durées de 100 ou 200 heures et sous une température de 450° C ou 600° C. La valeur résiduelle, après vieillissement, de la résistance en flexion R_F est ensuite mesurée à température ambiante.

20 Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau I. Est également indiquée la valeur initiale de résistance en flexion à température ambiante du produit non protégé. A titre de comparaison, le même test effectué sur une éprouvette du produit en matériau composite non protégé a conduit à la rupture de l'éprouvette au bout de 40 heures.

25

Tableau I

Protection interne	Protection externe	Vieillissement sous air sous contrainte			Observation	R_F (MPa)
		T (°C)	Contrainte (MPa)	Durée (h)		
non	non	----	----	----		270
non	non	450	150	40	rupture	----
oui	oui	450	150	100	pas de rupture	260
oui	oui	450	150	200	pas de rupture	260
oui	oui	600	150	100	pas de rupture	260

Du tableau I, il ressort à l'évidence l'efficacité de la protection anti-oxydation.

Exemple 4

Un produit en matériau composite C-SiC est réalisé comme décrit dans l'exemple 1 avec protection interne et externe contre l'oxydation.

La tenue du produit à l'oxydation est évaluée par un test d'oxydation à l'air effectué sur des éprouvettes soumises à des sollicitations mécaniques cycliques à une température de 450° C, 600° C ou 680° C, et pour différents nombres de cycles. Les cycles consistent en l'application d'une contrainte en traction de 100 MPa alternée avec une contrainte en compression de 100 MPa, à l'exception d'un essai où le cycle comprend l'application d'une contrainte en traction de 15 MPa suivie d'une autre contrainte en traction de 150 MPa. La fréquence des cycles est de 2 Hz ou 9 Hz. La valeur résiduelle, après vieillissement, de la résistance en traction R_T est ensuite mesurée après retour à la température ambiante.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II. Est également indiquée la valeur initiale de résistance en traction à température ambiante du produit non protégé. A titre de comparaison, le même test a été effectué sur une éprouvette du produit en matériau composite muni d'une protection interne et d'une protection externe comme décrit dans le document FR-A-2 640 619. La rupture de l'éprouvette a été observée au bout de 2.10^4 cycles.

Tableau II

Protection interne	Protection externe	Oxydation sous sollicitation mécanique				Observation	R_T (MPa)
		T(°C)	Contrainte traction (+) compression (-)	Fréquence (Hz)	Nombre de cycles		
non	non						350
selon FR-A-2 640 619		600	+100 MPa -100 MPa	2	2.10^4	rupture	-----
oui	oui	450	+100 MPa -100 MPa	2	5.10^5	pas de rupture	340
oui	oui	600	+100 MPa -100 MPa	2	$1,6.10^5$	pas de rupture	340
oui	oui	680	+ 100 MPa - 100 MPa	9	10^6	pas de rupture	350
oui	oui	450	+ 15 MPa +150 MPa	9	10^6	pas de rupture	360

Le tableau II, comme le tableau I, témoigne de l'efficacité de la protection anti-oxydation réalisée.

Exemple 5

Un produit en matériau composite SiC-SiC à interphase pyrocarbone est réalisé par mise en oeuvre d'un procédé comprenant les étapes suivantes :

5 - formation d'une préforme, ou structure de renfort fibreuse, par empilement de couches de tissu en fibres essentiellement en carbure de silicium telles que les fibres commercialisées sous la dénomination "Nicalon" par la société japonaise Nippon Carbon Co.,

10 - infiltration en phase vapeur d'un revêtement intermédiaire d'interphase en pyrocarbone sur les fibres de la préforme maintenue dans un outillage, et
- infiltration en phase vapeur d'une matrice de carbure de silicium au sein de la porosité de la préforme munie du revêtement d'interphase en pyrocarbone.

15 Le produit est ensuite soumis à un traitement de protection contre l'oxydation comme décrit dans l'exemple 1 (protection interne et protection externe).

20 La tenue du produit à l'oxydation est évaluée par des tests d'oxydation à l'air effectués sur des éprouvettes soumises à des cycles de fatigue en fluage (cycle A) ou en traction (cycle B) à des températures de 500° C ou 850° C pour différents nombres de cycles. La valeur résiduelle de la résistance en traction R_T est ensuite mesurée à température ambiante.

25 Comme le montre la figure 2, le cycle A de fatigue mécanique en fluage comprend l'application d'une contrainte en traction de 150 MPa pendant une durée de 90 s, la contrainte croissant de la valeur 0 à la valeur 150 MPa de façon uniforme au début du cycle pendant 15 s et décroissant en fin de cycle de façon uniforme jusqu'à la valeur 0 en 15 s également.

Comme le montre la figure 3, le cycle B de fatigue mécanique en traction consiste en l'application d'une "impulsion" de contrainte en traction de valeur maximale égale à 150 MPa, la fréquence des cycles étant de 20 Hz.

30 Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III. Est également indiquée la valeur initiale de la résistance en traction mesurée sur un échantillon du produit non protégé. A titre de comparaison, des mêmes tests effectués sur des éprouvettes du produit protégé selon le procédé du document FR-A-2 640 619 ont conduit à des ruptures au bout de 50 cycles A, à 850° C, de 100 cycles A, à 550° C et de 10^3 cycles B à 850° C.

Tableau III

Protection interne	Protection externe	Oxydation sous sollicitation mécanique				Observation	R _T (MPa)
		Cycle	T (°C)	Nombre de cycles	Durée (h)		
non	non	-----	-----	-----	-----	-----	200
	selon FR-A-2 640 619	A	550	100	3	rupture	-----
	selon FR-A-2 640 619	A	850	50	1,5	rupture	-----
oui	oui	A	550	2700	87	pas de rupture	200
oui	oui	A	850	2700	87	pas de rupture	200
	selon FR-A-2 640 619	B	850	10 ³	0,01	rupture	-----
oui	oui	B	850	1,7.10 ⁶	23	pas de rupture	200

Exemple 6

- 5 Dans le but d'évaluer la plage d'efficacité de la protection anti-oxydation telle que définie dans les exemples précédents, un produit en matériau composite SiC-SiC est réalisé comme dans l'exemple 5. Il est muni d'une protection anti-oxydation interne comme dans l'exemple 1 et d'une protection
- 10 externe formée par application de deux couches au pinceau ou par pistoletage. La première couche est réalisée à partir de la solution d'imprégnation (solution liquide de phosphates de sodium et de potassium) utilisée pour la protection interne. La
- 15 deuxième couche est réalisée à partir de la composition formée principalement d'un mélange de phosphates, de silice et d'alumine, utilisée pour réaliser la protection externe dans l'exemple 1. L'épaisseur totale des deux couches est comprise entre 50 et 100 microns

La tenue du produit ainsi protégé est évaluée par un test d'oxydation à l'air effectué sur des éprouvettes soumises à des cycles de fatigue identiques au cycle A de l'exemple 5 (figure 2), à des températures de 450° C et 1100° C pour différents nombres de cycles. La valeur résiduelle de la résistance en traction R_T est ensuite mesurée à température ambiante sur les éprouvettes non rompues.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau IV. A titre de comparaison, un même test effectué à 450° C sur une éprouvette du produit protégé selon le procédé du document FR-A-2 640 619 a conduit à la rupture de

l'éprouvette au bout de 400 cycles ; à 1100° C, la rupture se produit au bout de 150 cycles.

Tableau IV

5

Protection interne	Protection externe	Oxydation sous sollicitation mécanique				Observation	R _T (MPa)
		Cycle	T (°C)	Nombre de cycles	Durée (h)		
non	non					-----	200
selon FR-A-2 640 619		A	450	400	12	rupture	-----
oui	oui	A	450	2700	87	pas de rupture	200
selon FR-A-2 640 619		A	1100	150	4,5	rupture	-----
oui	oui	A	1100	1720	55	rupture	-----

Les tableaux III et IV montrent l'efficacité de la protection contre l'oxydation sur des produits en matériau composite SiC-SiC à interphase pyrocarbone.

10

La dernière ligne du tableau IV indique une rupture de l'éprouvette de produit protégé. Toutefois, cette rupture se produit sous une température très élevée et pour un nombre de cycles supérieur d'un facteur 10 en comparaison avec le produit protégé selon le document FR-A-2 640 619.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la protection anti-oxydation d'un produit en matériau composite comprenant du carbone et présentant une surface céramique, au moyen
5 d'au moins une composition liquide susceptible de laisser un résidu réfractaire inoxydable et auto-cicatrisant, procédé caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes qui consistent à :
- former sur la surface céramique du produit au moins un revêtement externe par une composition contenant principalement un mélange de phosphates,
10 de silice et d'alumine appartenant à un système $P_2O_5 - SiO_2 - Al_2O_3$, et
 - après séchage, réaliser un traitement thermique à une température au moins suffisante pour transformer le revêtement externe en un ciment insoluble susceptible de former un verre auto-cicatrisant.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le revêtement
15 externe est formé par pistoletage d'une suspension liquide contenant ledit mélange de phosphates, de silice et d'alumine.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le revêtement externe est formé par application au pinceau d'une suspension liquide contenant ledit mélange de phosphates, de silice et d'alumine.
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, dans le mélange de phosphates, de silice et d'alumine, le rapport en poids entre SiO_2 et P_2O_5 est compris entre 0,35 et 0,45, le rapport en poids entre Al_2O_3 et P_2O_5 est compris entre 0,40 et 0,55 et le rapport en poids entre SiO_2 et Al_2O_3 est compris entre 0,6 et 1.
- 25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la composition contient en outre des oxydes réfractaires.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le traitement thermique est poursuivi à une température supérieure pour transformer le ciment insoluble en verre auto-cicatrisant.
- 30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé à une température suffisante pour transformer le revêtement externe en verre auto-cicatrisant.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend, préalablement à la formation du revêtement externe, une
35 étape qui consiste à imprégner le produit à coeur, au sein de la porosité résiduelle

ouverte du matériau composite, par une solution liquide d'au moins un phosphate alcalin.

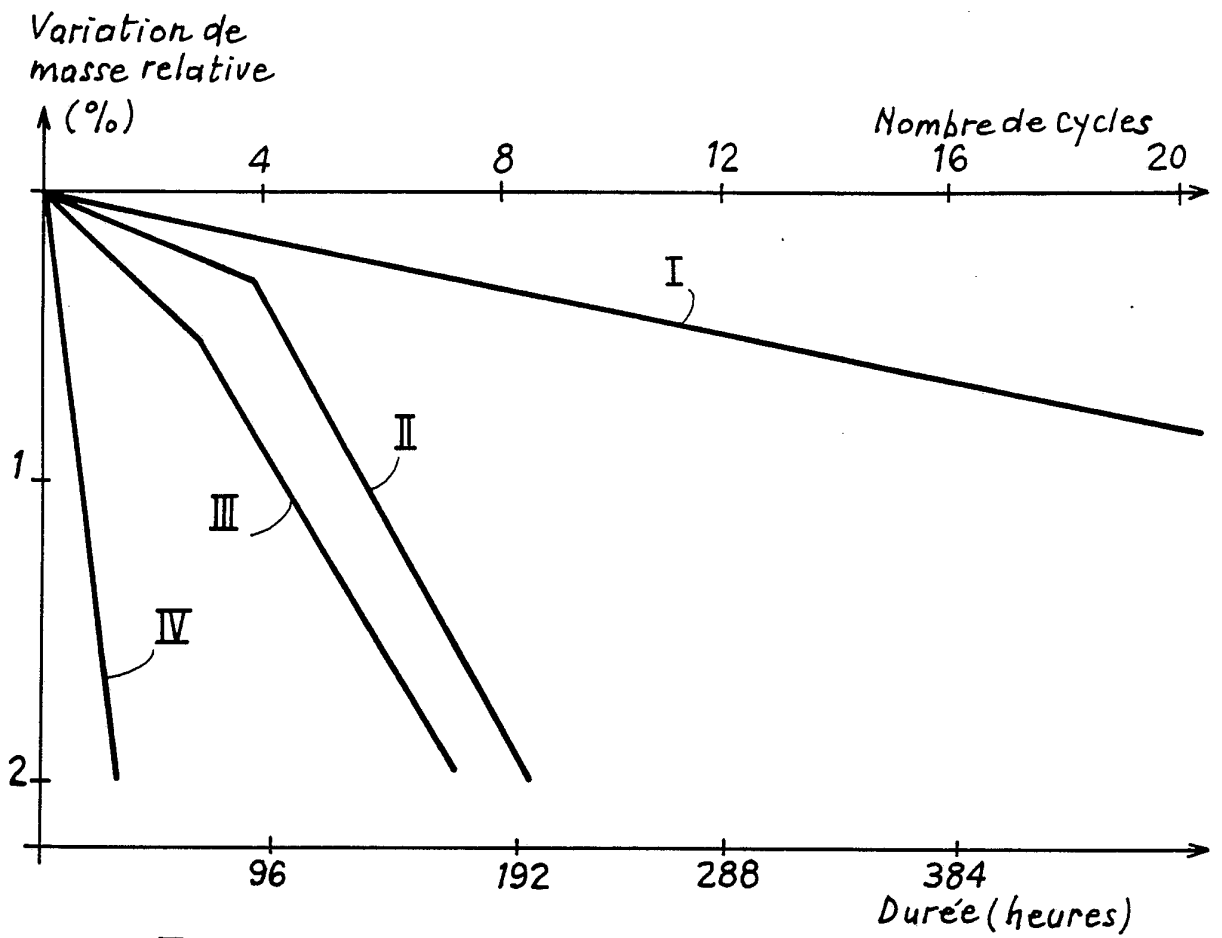
5 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend la réalisation d'un traitement thermique à une température suffisante pour que les surfaces des pores du matériau composite imprégné soient nappés par un revêtement de protection interne réfractaire, inoxydable et auto-cicatrisant.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que l'imprégnation du produit à coeur est effectuée par une solution liquide de phosphates de sodium et de potassium.

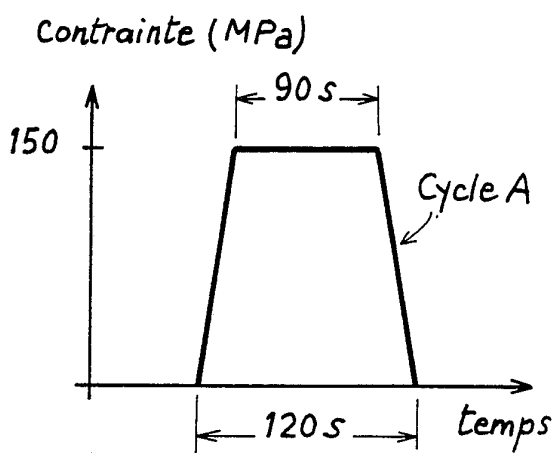
10 11. Produit en matériau composite contenant du carbone et protégé contre l'oxydation par un revêtement externe réfractaire et inoxydable, caractérisé en ce que le revêtement est constitué par un ciment insoluble dans l'eau formé à partir d'un mélange de phosphates, de silice et d'alumine.

15 12. Produit en matériau composite contenant du carbone et protégé contre l'oxydation par un revêtement externe vitreux auto-cicatrisant, caractérisé en ce que le revêtement est constitué par un verre inverse de silice formé à partir d'un mélange de phosphates, de silice et d'alumine.

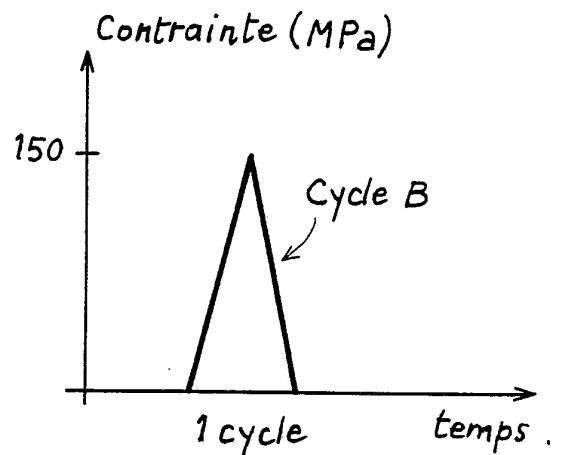
20 13. Produit en matériau composite selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une protection interne contre l'oxydation formée à partir d'un mélange de phosphates de sodium et de potassium.



Fig_1



Fig_2



Fig_3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/01245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵ C 04 B 41/89 C 04 B 41/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁵ C 04 B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Chemical Abstracts, volume 108, No 22, May 1988 (Columbus, Ohio, US) see page 311, abstract No 191634r, JP, A, 6323036 (SHOWA DENKYO K.K.) 30 January 1988, see abstract	1-3,5-7, 11-12
Y	GB, A, 812 740 (THE BRITISH THOMSON-HOUSTON CO., LTD) 29 April 1959, see page 1, line 27 - line 70; claims 1,3	1-3,5-7, 11-12
A		4
A	EP, A, 0 375 537 (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION) 27 June 1990, see abstract; claims 1-10; page 2, line 29 - line 52; example 4 (cited in the application)	1,8-13
A	WO, A, 8807506 (ALLIED-SIGNAL INC.) 6 October 1988, see page 2, line 8 - page 3, line 7; page 4, line 1 - page 5, line 4; page 11, line 12 - line 29; tabel 2	1,3,6-7, 9,11-12

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"T" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 April 1993 (22.04.93)

Date of mailing of the international search report

11 June 1993 (11.06.93)

Name and mailing address of the ISA

European Patent office
Facsimile No

Authorized officer:

Telephone No

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/01245

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Ceramic Engineering and Science Proceedings, volume 10, Nos 9-10, October 1989, US; G.PALAVIT et al. "Oxidation protective coating for polycrystalline carbon", page 1425 -----	1,3,5-7

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9201245

SA 69593

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 02/06/93. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A- 812740		None	

EP-A- 0375537	27-06-90	FR-A- 2640619	22-06-90
		CA-A- 2006048	20-06-90
		US-A- 5102698	07-04-92

WO-A- 8807506	06-10-88	US-A- 4837073	06-06-89

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie °	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
A	WO,A,8807506 (ALLIED-SIGNAL INC.) 6 octobre 1988, voir page 2, ligne 8 - page 3, ligne 7; page 4, ligne 1 - page 5, ligne 4; page 11, ligne 12 - ligne 29; tableau 2 ---	1,3,6-7 ,9,11-12
A	Ceramic Engineering and Science Proceedings, vol. 10, nos. 9-10, octobre 1989, US; G. PALAVIT et al.: "Oxidation protective coating for polycrystalline carbon", page 1425 -----	1,3,5-7

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9201245
SA 69593

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 02/06/93
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A- 812740		Aucun	
EP-A- 0375537	27-06-90	FR-A- 2640619 CA-A- 2006048 US-A- 5102698	22-06-90 20-06-90 07-04-92
WO-A- 8807506	06-10-88	US-A- 4837073	06-06-89

EPO FORM P0472