



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

| | | |
|--|---|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : C04B 35/80, 35/628 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 98/23555 (43) Date de publication internationale: 4 juin 1998 (04.06.98) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02148 (22) Date de dépôt international: 28 novembre 1997 (28.11.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/14604 28 novembre 1996 (28.11.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOCIÉTÉ NATIONALE D'ÉTUDE ET DE CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION (SNECMA) [FR/FR]; 2, boulevard du Général Martial Valin, F-75015 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GOUJARD, Stéphane [FR/FR]; 11, allée Paul Doumer, F-33700 Mérignac (FR). CAILLAUD, Alain [FR/FR]; 57, les Peupliers, F-33880 Saint Caprais de Bordeaux (FR). BERTRAND, Sébastien [FR/FR]; "Les Rivachauds", F-24520 Cours de Pile (FR). PAILLER, René [FR/FR]; 29, allée de la Lande, F-33610 Cestas (FR). CHARVET, Jean-Luc [FR/FR]; 104, route des Graves, F-33650 Cabanac (FR). (74) Mandataires: JOLY, Jean-Jacques etc.; Cabinet Beau de Loménie, 158, rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex 07 (FR). | (81) Etats désignés: CA, JP, RU, UA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> | |

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL WITH CERAMIC MATRIX AND SiC FIBER REINFORCEMENT, METHOD FOR MAKING SAME

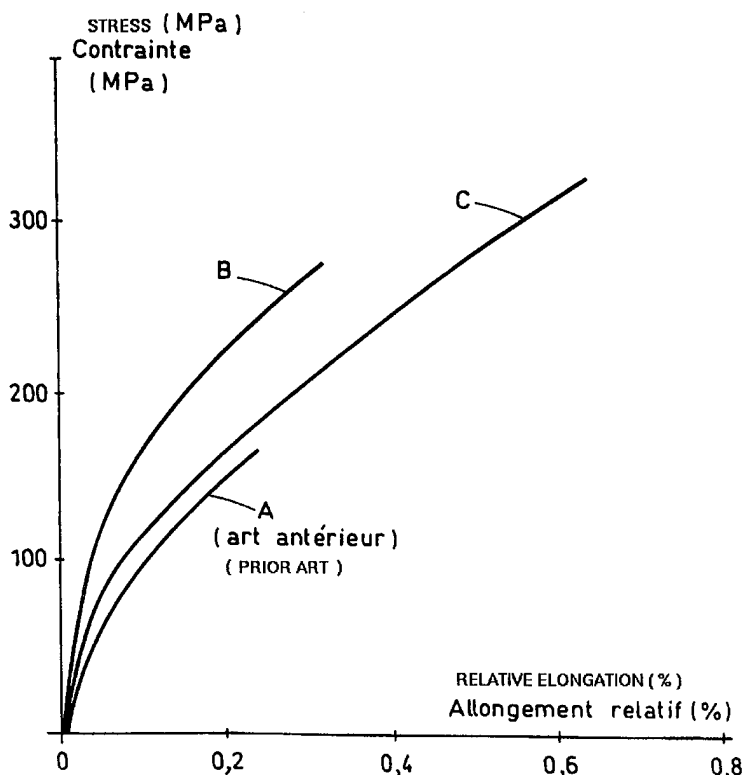
(54) Titre: MATERIAU COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE ET RENFORT EN FIBRES SiC ET PROCEDE POUR SA FABRICATION

(57) Abstract

The material consists of a textile reinforcement of fibers made up essentially of silicon carbide, and an interphase layer between the reinforcing fibers and the matrix. The reinforcing fibers are long fibers which contain less than 5 % at. of residual oxygen and have a modulus higher than 250 GPa, the interphase layer is strongly bound to the fibers and to the matrix such that the shearing strength inside the interphase layer and at the fiber-interphase and interphase-matrix is greater than that inside the matrix.

(57) Abrégé

Le matériau comprend un renfort fibreux en fibres constituées essentiellement de carbure de silicium, et une couche d'interphase entre les fibres du renfort et la matrice. Les fibres de renfort sont des fibres longues qui contiennent moins de 5 % at. d'oxygène résiduel et ont un module supérieur à 250 GPa, et la couche d'interphase est fortement liée aux fibres et à la matrice de sorte que les résistances à la rupture par cisaillement au sein de la couche d'interphase et au niveau des liaisons fibres-interphase et interphase-matrice sont supérieures à celles rencontrées au sein de la matrice.



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.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Brésil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CM | Cameroun | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

**Matériau composite à matrice céramique et renfort en fibres SiC et
procédé pour sa fabrication**

5 La présente invention concerne les matériaux composites à matrice céramique, et plus particulièrement les matériaux composites comprenant un renfort fibreux en fibres constituées essentiellement de carbure de silicium (SiC), et une couche d'interphase entre les fibres du renfort et la matrice céramique.

10 Les matériaux composites à matrice céramique sont utilisés dans diverses applications, par exemple dans les domaines aéronautique et spatial, où sont exploitées leurs propriétés thermostructurales, c'est-à-dire leur capacité à constituer des éléments de structure en raison de leur tenue mécanique, notamment en flexion, en traction et aux chocs, bien supérieure
15 à celle des céramiques massives, et leur capacité à conserver ces propriétés mécaniques jusqu'à des températures élevées pouvant atteindre 1500°C ou plus.

 La réalisation de matériaux composites thermostructuraux avec une interphase entre fibres et matrice est connue notamment des documents
20 US-A-4 752 503 et US-A-5 026 604. L'interphase utilisée est en carbone pyrolytique (PyC) ou nitrure de bore (BN) et a une structure anisotrope de type lamellaire, ou en feuillets, afin de favoriser la déviation de fissures apparaissant dans la matrice céramique, pour éviter que ces fissures parviennent aux fibres et entraînent une destruction prématurée du
25 matériau par rupture des fibres du renfort fibreux.

 Dans des matériaux composites à matrice céramique, la fissuration de la matrice est quasi inévitable, dès la fabrication, en raison des différences de dilatation thermique entre le renfort et la matrice.

 L'utilisation d'une interphase lamellaire qui établit une liaison
30 relativement faible entre les fibres et la matrice est donc avantageuse pour allonger la durée de vie du matériau en créant des zones de déviation de fissures dans lesquelles les contraintes à fond de fissure peuvent se dissiper par décohésion localisée de la microstructure lamellaire de l'interphase.

35 Toutefois, dans des conditions d'utilisation sous atmosphère oxydante et à température élevée, la propagation des fissures jusqu'à l'interphase offre des voies d'accès à l'oxygène. Il se produit alors une

oxydation de l'interphase PyC ou BN, voire de la fibre sous-jacente qui conduit à une modification des liaisons fibres-matrice et, progressivement, à un endommagement et à la rupture du matériau.

Des solutions ont été proposées pour empêcher ou au moins retarder l'accès de l'oxygène à l'interphase entre fibres et matrice, notamment en colmatant des fissures apparaissant au sein de la matrice, ou en freinant la propagation des fissures dans la matrice.

Ainsi, il est bien connu d'introduire dans la matrice un composé capable de cicatriser les fissures par formation d'un verre. Le composé est choisi pour que le verre puisse colmater les fissures, et empêcher le passage de l'oxygène, par passage à l'état pâteux aux températures d'utilisation du matériau composite. A titre d'exemple, il pourra être fait référence au document US-A-5 246 736 qui décrit la réalisation d'au moins une phase de la matrice par un système ternaire Si-B-C capable de former un verre, notamment de type borosilicate, ayant des propriétés auto-cicatrisantes, et au document WO-A-96/30317 qui décrit la formation d'une matrice auto-cicatrisante.

Par ailleurs, le document US-A-5 079 639 décrit un matériau composite à ténacité améliorée par séquençage de la matrice de sorte que des zones de déviation de fissures sont engendrées au sein de la matrice empêchant les fissures de progresser directement jusqu'à l'interphase.

Les procédés utilisant une phase auto-cicatrisante sont efficaces dans une plage de température limitée où la propriété d'auto-cicatrisation est présente, tandis que les procédés utilisant une matrice séquençée retardent la propagation des fissures mais ne les empêchent pas d'atteindre l'interphase.

Aussi, la présente invention a-t-elle pour but de fournir un matériau composite à matrice céramique et fibres essentiellement SiC présentant des propriétés améliorées en empêchant plus efficacement les fissures d'atteindre la couche d'interphase entre fibres et matrice.

Ce but est atteint du fait que les fibres de renfort sont des fibres longues qui contiennent moins de 5% at. d'oxygène résiduel et ont un module supérieur à 250 GPa, et la couche d'interphase est fortement liée aux fibres et à la matrice de sorte que les résistances à la rupture par cisaillement au sein de la couche d'interphase et au niveau des liaisons fibres-interphase et interphase-matrice sont supérieures à celles rencontrées au sein de la matrice.

Des caractéristiques remarquables de l'invention résident dans la présence d'une interphase capable d'assurer une liaison forte avec les fibres et la matrice et dans le choix de fibres capables de préserver et supporter une telle liaison forte avec l'interphase.

5 Par liaison forte, on entend ici l'existence au sein de la couche d'interphase et au niveau des interfaces entre l'interphase et les fibres et entre l'interphase et la matrice, de résistances à la rupture en cisaillement supérieures à celle pouvant être rencontrée au sein de la matrice.

10 Il a été constaté qu'une liaison forte peut notamment être obtenue avec une couche d'interphase en un matériau dont la microstructure est peu anisotrope. Par microstructure peu anisotrope, on entend ici une microstructure présentant des domaines anisotropes de petites dimensions (de préférence inférieures à 15 nanomètres) qui sont dispersés dans un fond quasi isotrope ou qui sont juxtaposés suivant des directions aléatoires.

15 Des exemples de matériaux susceptibles de convenir pour la couche d'interphase sont le nitrure de bore ou le carbone pyrolytique qui sont formés par infiltration chimique en phase vapeur dans des conditions opératoires leur conférant une microstructure peu anisotrope.

20 Comme indiqué plus haut, il est essentiel que les fibres utilisées permettent de préserver le caractère fort de la liaison avec l'interphase et supportent cette liaison forte.

25 C'est pourquoi les fibres utilisées sont des fibres essentiellement SiC contenant peu d'oxygène résiduel, typiquement moins de 5% at., et de préférence moins de 1% at., de façon à ne pas polluer la composition et/ou la microstructure de l'interphase par migration significative à l'intérieur de celle-ci d'oxygène résiduel contenu dans les fibres.

30 En outre, afin d'être capables de supporter une liaison forte avec la matrice, notamment afin d'éviter des dé-liaisons dues à des différences de dilatation d'origine thermique entre fibres et interphase, les fibres utilisées sont des fibres longues qui présentent une dilatation radiale telle que l'interphase soit préférentiellement en compression entre les fibres et la matrice.

Par fibres longues, on entend ici des fibres dont la longueur moyenne est supérieure à 10 cm.

35 Des fibres essentiellement SiC répondant à ces exigences sont notamment les fibres commercialisées sous la dénomination "Hi-Nicalon" par la société japonaise Nippon Carbon. L'utilisation de telles fibres pour

former des composites unidirectionnels à matrice en nitrure de silicium Si_3N_4 est décrite dans un article de A. Kamiya et al. paru dans "Journal of the Ceramic Society of Japan, International Edition" Vol. 102 No 10, octobre 1994 sous le titre "Mechanical Properties of Unidirectional HI-NICALON
5 Fiber Reinforced Si_3N_4 Matrix Composites". La matrice Si_3N_4 est obtenue par imprégnation au moyen d'une composition contenant une résine organique précurseur et de la poudre de Si_3N_4 , puis pressage à chaud. Toutefois, l'auteur indique qu'une liaison forte entre fibres et matrice est alors obtenue en l'absence d'interphase, et que cela peut être évité en
10 utilisant des fibres revêtues de carbone. A l'opposé, dans le matériau conforme à l'invention, l'interphase est sélectionnée pour assurer une liaison forte entre fibres et matrice.

De préférence, lors de l'élaboration d'un matériau composite conforme à l'invention, les fibres peuvent être soumises à un pré-traitement
15 afin de favoriser la pérennité de la liaison forte avec la couche d'interphase.

Un tel pré-traitement est par exemple de nature chimique et consiste à immerger la texture fibreuse destinée à former le renfort, voire le renfort déjà élaboré, dans un bain acide afin d'éliminer de la silice présente éventuellement sur les fibres. Un tel traitement est connu en soi et décrit
20 dans le document US-A-5 071 679.

Un autre pré-traitement réalisable sur les fibres est un traitement thermique destiné à stabiliser la fibre dimensionnellement afin d'éviter une possible dé-liaison par dilatation thermique différentielle trop importante entre fibres et couche d'interphase. Ce pré-traitement thermique est plus
25 particulièrement souhaitable lorsque la couche d'interphase est en carbone pyrolytique plus anisotrope, c'est-à-dire avec des domaines anisotropes dont les dimensions peuvent dépasser 15 nanomètres. Il est de préférence réalisé à une température supérieure à 1250 °C, par exemple environ égale à 1300°C, sous atmosphère neutre, telle qu'une atmosphère d'argon pur.

30 Des exemples particuliers de mise en oeuvre de l'invention seront décrits ci-après. Référence sera faite au dessin annexé, sur lequel :

– la Figure unique montre des courbes représentant la relation entre contrainte et déformation lors d'essais de traction sur des éprouvettes en matériaux selon l'invention et en un matériau de l'art antérieur ;

Pour réaliser une pièce en matériau composite à matrice céramique selon l'invention, on élabore d'abord une préforme constituant le renfort fibreux du matériau composite.

La préforme est par exemple élaborée à partir d'une texture de base en fibres essentiellement SiC possédant les propriétés requises, c'est-à-dire :

- des fibres longues ayant une longueur moyenne supérieure à 10 cm, de préférence supérieure à 20 cm.
- des fibres ayant un module supérieur à 250 GPa, de préférence supérieur à 270 GPa, et
- des fibres contenant moins de 5% at. de préférence moins de 1% at., d'oxygène résiduel.

La texture de base peut être un fil, un câble, une tresse, un tissu, une nappe de fils ou câbles unidirectionnelle ou un complexe formé de plusieurs nappes unidirectionnelles superposées avec des directions différentes.

Lorsqu'un pré-traitement thermique des fibres doit être réalisé, il est effectué de préférence sur la texture de base, avant élaboration de la préforme. Lorsqu'un pré-traitement chimique de la surface des fibres doit être réalisé par immersion dans un bain acide, il peut être effectué sur la texture de base, avant élaboration de la préforme, ou sur la préforme déjà élaborée.

Selon la forme de la pièce en matériau composite à réaliser, la préforme est élaborée en empilant plusieurs strates de texture de base à plat, ou en nappant plusieurs strates de texture de base sur une forme, ou en disposant des strates de texture de base dans un outillage permettant de donner la forme voulue à la préforme, ou encore par bobinage en spires superposées ou non.

La couche d'interphase est déposée sur les fibres au sein de la préforme par infiltration chimique en phase vapeur. A cet effet, la préforme, éventuellement maintenue dans un outillage, est introduite dans une enceinte d'infiltration où une phase gazeuse est admise qui, dans des conditions de température et de pression prédéterminées, diffuse au sein de la préforme et forme un dépôt sur les fibres par décomposition d'un de ses constituants ou réaction entre plusieurs constituants.

Pour obtenir une couche d'interphase en nitrure de bore (BN) peu anisotrope, on peut utiliser une phase gazeuse constituée de façon connue

par un mélange de trichlorure de bore BCl_3 , d'ammoniac NH_3 et de gaz hydrogène H_2 . La température dans l'enceinte d'infiltration est comprise entre 650 °C et 900 °C, de préférence voisine de 700°C et la pression est comprise entre 0,1 kPa et 3 kPa, de préférence voisine de 1,3 kPa.

- 5 L'infiltration est poursuivie jusqu'à atteindre l'épaisseur désirée pour l'interphase BN, cette épaisseur étant généralement comprise entre 0,1 μm et 1 μm , de préférence entre 0,1 μm et 0,25 μm .

- Pour obtenir une couche d'interphase en carbone pyrolytique (PyC) peu anisotrope, on peut utiliser une phase gazeuse constituée par exemple
10 par du méthane ou un mélange contenant du méthane et un gaz inerte tel que de l'azote. La température dans l'enceinte d'infiltration est comprise entre 900°C et 1000°C, de préférence voisine de 1000°C et la pression est comprise entre 0,1 kPa et 3 kPa, de préférence voisine de 1,5 kPa. L'infiltration est poursuivie jusqu'à atteindre l'épaisseur désirée pour
15 l'interphase PyC, cette épaisseur étant généralement comprise entre 0,1 μm et 1 μm , de préférence entre 0,1 μm et 0,25 μm .

- L'infiltration chimique en phase vapeur peut être conduite de façon continue ou pulsée. Dans le premier cas, la phase gazeuse réactionnelle est admise à une extrémité de l'enceinte et les gaz résiduels sont extraits à
20 l'extrémité opposée, de façon continue, en maintenant dans l'enceinte la pression voulue.

- En mode pulsé, les couches élémentaires d'interphase sont formées au cours de cycles consécutifs. Chaque cycle comprend une première partie, au cours de laquelle la phase gazeuse réactionnelle est
25 admise dans l'enceinte et maintenue dans celle-ci jusqu'à obtention d'une couche élémentaire, et une deuxième partie au cours de laquelle les gaz résiduels sont évacués de l'enceinte par pompage ou par balayage par un gaz neutre. La durée de la première partie de cycle est choisie en fonction de l'épaisseur de couche élémentaire désirée ; cette durée peut être limitée
30 à quelques secondes ou quelques dizaines de secondes, afin de produire une couche élémentaire d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre, c'est-à-dire inférieure à 10 nanomètres. La durée de la deuxième partie de cycle n'excède normalement pas une ou plusieurs secondes.

- La réalisation de l'interphase par séquençage nanométrique, c'est-à-dire en réalisant une séquence de couches élémentaires ayant une
35 épaisseur de l'ordre du nanomètre, présente l'avantage de conduire à une interphase ayant une microtexture et une épaisseur bien définies. En effet,

au cours de chaque cycle, les conditions opératoires établies, notamment la limitation du temps de séjour, permettent de contrôler précisément la microtexture et l'épaisseur de la couche élémentaire déposée. Une possible évolution de la microtexture, telle qu'elle peut être observée lorsque
5 l'interphase est réalisée en une seule opération d'infiltration chimique en phase vapeur, est ainsi évitée.

On notera en outre que le temps total de formation de l'interphase reste relativement court, même lorsque plusieurs dizaines de cycles sont nécessaires, car les cycles ont une durée brève et peuvent se succéder
10 sans interruption.

La réalisation d'une interphase par séquençage nanométrique est connue dans son principe du document WO-A-95/09136, mais dans le cadre de la réalisation d'une interphase lamellaire, des couches élémentaires nanométriques de différentes natures étant formées. La
15 réalisation d'une interphase PyC par séquençage nanométrique est décrite aussi dans le document EP-A-0 630 926, mais aussi dans le cadre de la réalisation d'une interphase lamellaire.

Après formation de l'interphase, la préforme est densifiée par la matrice céramique afin d'obtenir la pièce désirée.

20 De préférence, la densification est réalisée par infiltration chimique en phase vapeur.

La matrice céramique est par exemple une matrice en carbure ou nitrure capable de développer une liaison forte avec l'interphase. Des matériaux céramiques convenant à cet effet sont notamment le carbure de
25 silicium SiC, ainsi que le carbure de bore B₄C et un système ternaire silicium-bore-carbone Si-B-C capables de conférer des propriétés auto-cicatrisantes à la matrice.

La matrice céramique peut comporter une seule phase céramique ou plusieurs phases différentes. Un exemple de matrice céramique
30 séquencée formée de plusieurs phases différentes est une matrice comprenant des phases SiC alternant avec des phases B₄C ou Si-B-C comme décrit dans le document WO-A-96/30317, mais avec ou sans carbone libre en excès dans les phases B₄C et/ou Si-B-C comme prévu dans ce document. Avec une telle matrice séquencée, il est avantageux de
35 réaliser une interphase en nitrure de bore (BN) et une première phase de matrice SiC au contact de l'interphase, ce qui permet de développer une très forte liaison interphase/matrice BN/SiC. C'est alors au niveau des

liaisons inter-matrice SiC/B₄C ou SiC/Si-B-C que se produisent des décohésions ou déviations de fissures, ces liaisons étant moins fortes qu'aux interfaces fibres SiC/interphase BN et interphase BN/phase SiC. On notera que ceci reste vrai même lorsque la première phase de matrice au
5 contact de l'interphase BN est une phase SiC, ou une autre phase céramique, par exemple B₄C.

Exemple 1

Des strates bidimensionnelles de tissu formé de fibres
10 essentiellement SiC produites par la société japonaise Nippon Carbon sous la dénomination "Hi-Nicalon" sont empilées jusqu'à atteindre une préforme d'épaisseur égale à 2,5 mm. La préforme est pré-traitée par immersion dans un bain acide, comme décrit dans le document US-A-5 071 679. Une interphase de nitrure de bore BN est formée par infiltration chimique en
15 phase vapeur à partir d'une phase gazeuse contenant un mélange de chlorure de bore BCl₃, d'ammoniac NH₃ et de gaz d'hydrogène H₂. L'infiltration est réalisée en continu à une température de 700°C et sous une pression de 1,3 kPa, conduisant à une interphase BN quasi isotrope. L'épaisseur de l'interphase est d'environ 0,15 µm en moyenne. Enfin, la
20 préforme munie de l'interphase est densifiée par une matrice en carbure de silicium SiC par infiltration chimique en phase vapeur à partir d'une phase gazeuse contenant du méthyltrichlorosilane (CH₃ Si Cl₃) et du gaz hydrogène (H₂), à une température comprise entre 1000°C et 1030°C et sous une pression comprise entre 7 kPa et 12 kPa, par exemple en utilisant
25 le procédé décrit dans le document WO-A-95/16803. Une éprouvette est usinée dans le matériau composite obtenu SiC/BN/SiC et est soumise à un essai en traction à température ambiante et sous air. La courbe B de la Figure 1 montre la relation entre la contrainte exercée et l'allongement mesuré. La rupture se produit sous une contrainte de 290 MPa avec un
30 allongement relatif de 0,33%.

Un examen au microscope électronique à balayage montre que les fibres de la préforme ne présentent aucune trace d'agression par les gaz précurseurs utilisés pour la formation de l'interphase BN. Aucune trace de fissuration ou de décohésion n'est décelée au niveau de l'interphase BN ou
35 des interfaces BN/fibres et BN/matrice, mais des fissures intra-matrice sont mises en évidence démontrant au sein de celle-ci l'existence de zones présentant une résistance au cisaillement plus faible. Un examen au TEM

montre que le BN de l'interphase est constitué de petits domaines anisotropes non orientés inclus dans une phase relativement isotrope, ce qui lui confère globalement une microstructure peu anisotrope.

Une autre éprouvette du matériau composite obtenu SiC/BN/SiC est soumise à un essai de fatigue en traction sous air à 600°C, l'essai consistant à appliquer une contrainte variant de 0 à 200 MPa à une fréquence de 20 Hz. La durée de vie constatée est de 44 h.

Exemple comparatif n° 1

On réalise un matériau composite à matrice SiC comme décrit dans l'Exemple 1, mais en remplaçant les fibres "Hi-Nicalon" par des fibres de type "Nicalon NL 200" également produites par la société japonaise Nippon Carbon, et en formant une interphase BN de microstructure peu anisotrope. Les fibres "Nicalon NL 200" se différencient des fibres "Hi-Nicalon", notamment par une teneur en oxygène résiduel assez élevée (environ 13% at.) et un module plus faible (environ 220 GPa). L'interphase BN est réalisée par infiltration chimique en phase vapeur à partir d'une même phase gazeuse et dans les mêmes conditions opératoires. L'infiltration est poursuivie jusqu'à obtenir une interphase d'épaisseur moyenne égale à environ 0,15 μm .

Après densification par la matrice SiC, un essai en traction est effectué à température ambiante sur une éprouvette du matériau SiC/BN/SiC obtenu. La courbe A de la Figure 1 montre la relation entre contrainte exercée et allongement relatif. La rupture se produit sous une contrainte de 180 MPa avec un allongement relatif de 0,25%.

Une autre éprouvette est soumise à un essai de fatigue en traction sous air à 600°C. Avec une contrainte variant de 0 à seulement 120 MPa à une fréquence de 20 Hz, la rupture de l'éprouvette est constatée au bout de 10 h.

Le matériau SiC/BN/SiC de l'Exemple 1 non seulement apporte une protection accrue de l'interphase et des fibres de renfort vis-à-vis de l'oxygène du milieu ambiant, mais présente une contrainte à rupture sensiblement plus élevée, en comparaison avec le matériau de l'art antérieur.

Exemple 2

On procède comme dans l'Exemple 1, mais en remplaçant la matrice SiC par une matrice auto-cicatrisante semblable à celle décrite dans le document WO-A-96/30317, c'est-à-dire comprenant la séquence suivante :

- (A) une première phase SiC au contact de l'interphase BN,
- (B) une phase de carbure de bore contenant du carbone non lié en excès (B_4C+C),
- (C) une phase SiC,
- 10 (D) une phase B_4C+C ,
- (E) une phase SiC,
- (F) une phase d'un système ternaire Si-B-C contenant du carbone en excès non lié à Si ou B ($Si-B-C+C$),
- (G) une phase SiC,
- 15 (H) une phase Si-B-C+C, et
- (I) une phase SiC.

Le pourcentage massique de carbone libre dans les phases (B), (D), (F) et (H) est égal respectivement à 26%, 20%, 15% et 8%.

Les phases SiC sont réalisées par infiltration chimique en phase vapeur comme dans l'Exemple 1.

Les phases B_4C+C sont réalisées par infiltration chimique en phase vapeur à partir d'une phase gazeuse comprenant BCl_3 , un hydrocarbure précurseur de C tel que le méthane (CH_4) et H_2 , à une température comprise entre 800°C et 1150°C et sous une pression comprise entre 0,1 kPa et 50 kPa. Le pourcentage massique de carbone libre en excès dans la phase B_4C+C obtenue est commandé en sélectionnant les proportions des précurseurs BCl_3 , CH_4 et H_2 .

Les phases Si-B-C+C sont réalisées par infiltration chimique en phase vapeur à partir d'une phase gazeuse comprenant CH_3SiCl_3 , BCl_3 et H_2 , à une température comprise entre 800°C et 1150°C et sous une pression comprise entre 0,1 kPa et 50 kPa. Le pourcentage massique de carbone libre en excès dans la phase Si-B-C+C obtenue est commandé en sélectionnant les proportions des précurseurs CH_3SiCl_3 , BCl_3 , CH_4 et H_2 .

Une éprouvette du matériau composite obtenu est soumise à un essai en traction à température ambiante. La courbe C de la Figure 1 montre la relation entre la contrainte exercée et l'allongement relatif mesuré.

La rupture se produit sous une contrainte de 332 MPa avec un allongement relatif de 0,62%.

Un examen au microscope électronique à balayage montre l'absence de fissurations ou décohésions au niveau de l'interphase BN.

5 Deux autres éprouvettes du matériau obtenu sont soumises à des essais de fatigue en traction sous air respectivement à 600°C et 1200°C, chaque essai consistant à appliquer une contrainte variant de 0 à 200 MPa à une fréquence de 20 Hz. A 600°C, la durée de vie est supérieure à 100 h et à 1200°C elle est d'environ 30 h.

10 Ces résultats sont à comparer à ceux déjà indiqués obtenus avec une éprouvette du matériau selon l'exemple comparatif n° 1

REVENDICATIONS

1. Matériau composite à matrice céramique comprenant un renfort fibreux en fibres constituées essentiellement de carbure de silicium, et une
5 couche d'interphase entre les fibres du renfort et la matrice,

caractérisé en ce que les fibres de renfort sont des fibres longues qui contiennent moins de 5% at. d'oxygène résiduel et ont un module supérieur à 250 GPa, et la couche d'interphase est fortement liée aux fibres et à la matrice de sorte que les résistances à la rupture par cisaillement au
10 sein de la couche d'interphase et au niveau des liaisons fibres-interphase et interphase-matrice sont supérieures à celles rencontrées au sein de la matrice.

2. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que les fibres du renfort contiennent moins de 1% at. d'oxygène résiduel.

3. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'interphase est constituée par du nitrure de bore peu anisotrope.

4. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'interphase est constituée par du carbone
20 pyrolytique peu anisotrope.

5. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la matrice comprend au moins une phase de carbure de silicium.

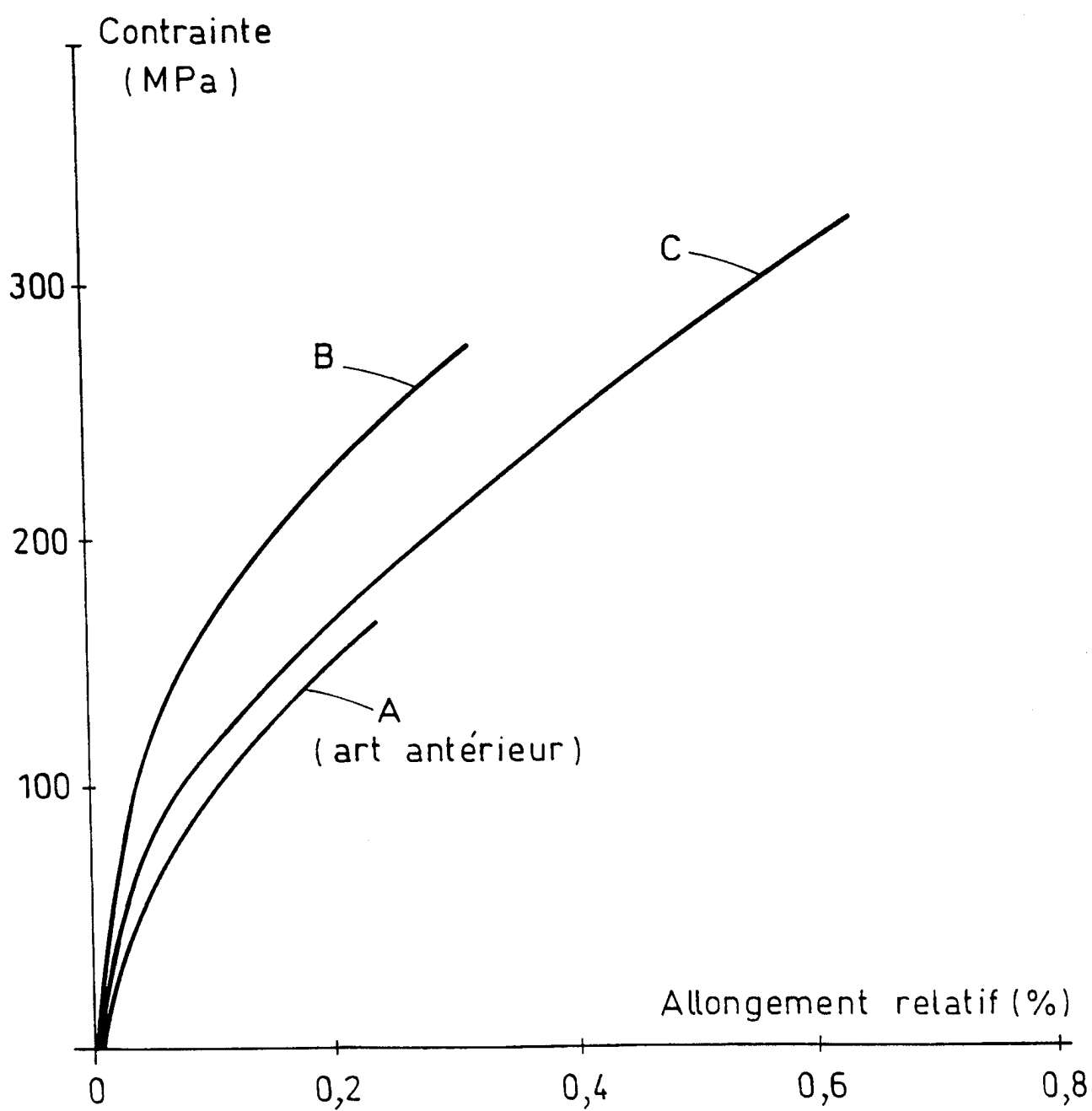
6. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la matrice est une matrice séquencée comprenant plusieurs phases céramique, et la résistance à la rupture par cisaillement entre phases de matrice est inférieure à celles entre fibres et interphase et entre interphase et matrice.

7. Matériau composite selon la revendication 6, caractérisé en ce
30 que la matrice comprend plusieurs phases choisies parmi le carbure de silicium, le carbure de bore, et un système ternaire silicium-bore-carbone.

8. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la matrice est une matrice séquencée comprenant plusieurs phases céramique, la couche d'interphase est en nitrure de bore et la première phase de matrice au contact de l'interphase
35 est en carbure de silicium.

9. Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice céramique, comprenant l'élaboration d'une préforme fibreuse en fibres constituées essentiellement de carbure de silicium, la formation d'une couche d'interphase sur les fibres, et la densification de la préforme munie de la couche d'interphase par la matrice céramique, caractérisé en ce que l'on élabore la préforme à partir de fibres contenant moins de 5% at. d'oxygène et ayant un module supérieur à 250 GPa, et l'on forme sur les fibres une couche d'interphase peu anisotrope par infiltration chimique en phase vapeur, avant densification par la matrice céramique.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on élabore la préforme à partir de fibres contenant moins de 1% at. d'oxygène.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que l'on forme sur les fibres une couche d'interphase en nitrure de bore.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que l'on forme sur les fibres une couche d'interphase en carbone pyrolytique.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que l'on forme la couche d'interphase par séquençage nanométrique.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que, avant formation de la couche d'interphase, on réalise un traitement thermique des fibres de la préforme à une température supérieure à 1250°C et sous atmosphère neutre.
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé sous atmosphère d'argon.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 15, caractérisé en ce que, avant formation de la couche d'interphase, on réalise un traitement chimique de la surface des fibres par immersion dans un bain acide.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 16, caractérisé en ce que la densification de la préforme munie de la couche d'interphase est réalisée par infiltration chimique en phase vapeur.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/02148

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C04B35/80 C04B35/628

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)

IPC 6 C04B

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 practical, 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. |
|------------|---|-----------------------|
| X | AKIRA KAMIYA ET AL: "MECHANICAL PROPERTIES OF UNIDIRECTIONAL HI-NICALON FIBER-REINFORCED SI3N4 MATRIX COMPOSITES" JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN, INTERNATIONAL EDITION, vol. 102, no. 10, 1 October 1994, pages 959-962, XP000495870 cited in the application "Introduction" "Results and Discussion: 3.2, Composite using Carbon Coated HI-NICALON." | 1, 2, 4, 9, 10, 12 |
| Y | | 6, 7, 13, 16, 17 |
| A | see the whole document ----- -/-- | 14, 15 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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
- "P" 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

25 February 1998

Date of mailing of the international search report

06/03/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/02148

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | WO 96 13472 A (ADVANCED CERAMICS CORP) 9 May 1996 see page 11, line 18 - line 20 see page 13, line 21 - page 15, line 10 --- | 1-3,5, 9-11 |
| Y | US 5 071 679 A (HERAUD LOUIS ET AL) 10 December 1991 cited in the application see example 1 --- | 16,17 |
| Y | US 5 246 736 A (GOUJARD STEPHANE R ET AL) 21 September 1993 cited in the application --- | 6,7 |
| A | see column 6, line 50 - column 8, line 40; figures 11,13 --- | 3-5,11, 12 |
| Y | WO 95 09136 A (EUROP PROPULSION ;GOUJARD STEPHANE (FR); DUPEL PASCAL (FR); PAILLE) 6 April 1995 cited in the application see the whole document ----- | 13 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/02148

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9613472 A | 09-05-96 | US 5593728 A | 14-01-97 |
| US 5071679 A | 10-12-91 | FR 2640258 A | 15-06-90 |
| | | DE 3915149 A | 11-04-91 |
| | | GB 2234238 A | 30-01-91 |
| | | SE 8901640 A | 14-09-90 |
| US 5246736 A | 21-09-93 | FR 2668477 A | 30-04-92 |
| | | CA 2054258 A | 27-04-92 |
| | | DE 69106835 D | 02-03-95 |
| | | DE 69106835 T | 19-10-95 |
| | | EP 0483009 A | 29-04-92 |
| | | JP 5070289 A | 23-03-93 |
| WO 9509136 A | 06-04-95 | FR 2710635 A | 07-04-95 |
| | | CA 2171535 A | 06-04-95 |
| | | EP 0721438 A | 17-07-96 |
| | | JP 9502960 T | 25-03-97 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der e Internationale No

PCT/FR 97/02148

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C04B35/80 C04B35/628

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X | AKIRA KAMIYA ET AL: "MECHANICAL PROPERTIES OF UNIDIRECTIONAL HI-NICALON FIBER-REINFORCED Si3N4 MATRIX COMPOSITES" JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN, INTERNATIONAL EDITION, vol. 102, no. 10, 1 octobre 1994, pages 959-962, XP000495870 cité dans la demande "Introduction" "Results and Discussion: 3.2, Composite using Carbon Coated HI-NICALON." | 1, 2, 4, 9, 10, 12 |
| Y | | 6, 7, 13, 16, 17 |
| A | voir le document en entier --- -/-- | 14, 15 |



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

25 février 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/03/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rosenberger, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: le Internationale No

PCT/FR 97/02148

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| X | WO 96 13472 A (ADVANCED CERAMICS CORP) 9 mai 1996 voir page 11, ligne 18 - ligne 20 voir page 13, ligne 21 - page 15, ligne 10 --- | 1-3,5, 9-11 |
| Y | US 5 071 679 A (HERAUD LOUIS ET AL) 10 décembre 1991 cité dans la demande voir exemple 1 --- | 16,17 |
| Y | US 5 246 736 A (GOUJARD STEPHANE R ET AL) 21 septembre 1993 cité dans la demande --- | 6,7 |
| A | voir colonne 6, ligne 50 - colonne 8, ligne 40; figures 11,13 --- | 3-5,11, 12 |
| Y | WO 95 09136 A (EUROP PROPULSION ;GOUJARD STEPHANE (FR); DUPEL PASCAL (FR); PAILLE) 6 avril 1995 cité dans la demande voir le document en entier ----- | 13 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Organisation internationale No

PCT/FR 97/02148

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 9613472 A | 09-05-96 | US 5593728 A | 14-01-97 |
| US 5071679 A | 10-12-91 | FR 2640258 A | 15-06-90 |
| | | DE 3915149 A | 11-04-91 |
| | | GB 2234238 A | 30-01-91 |
| | | SE 8901640 A | 14-09-90 |
| US 5246736 A | 21-09-93 | FR 2668477 A | 30-04-92 |
| | | CA 2054258 A | 27-04-92 |
| | | DE 69106835 D | 02-03-95 |
| | | DE 69106835 T | 19-10-95 |
| | | EP 0483009 A | 29-04-92 |
| | | JP 5070289 A | 23-03-93 |
| WO 9509136 A | 06-04-95 | FR 2710635 A | 07-04-95 |
| | | CA 2171535 A | 06-04-95 |
| | | EP 0721438 A | 17-07-96 |
| | | JP 9502960 T | 25-03-97 |