

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 141 164**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **22 10914**

⑤① Int Cl⁸ : **C 04 B 35/577 (2023.01)**, C 04 B 35/80, B 28 B 1/30,
C 04 B 35/622, C 04 B 41/50

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ **PREFORME FIBREUSE ET SON PROCEDE DE FABRICATION POUR REALISER UNE
PIECE EN MATERIAU COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE.**

②② **Date de dépôt** : 21.10.22.

③⑦ **Priorité** :

④③ **Date de mise à la disposition du public
de la demande** : 26.04.24 Bulletin 24/17.

④⑤ **Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention** : 04.10.24 Bulletin 24/40.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de
recherche** :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑦ **Références à d'autres documents nationaux
apparentés** :

○ **Demande(s) d'extension** :

⑦① **Demandeur(s)** : SAFRAN CERAMICS SA — FR.

⑦② **Inventeur(s)** : THIBAUD, Simon Lucien René,
HENNE, Jean-François, DELCAMP, Adrien,
FERNANDEZ, Manon et COSSOU, Benjamin.

⑦③ **Titulaire(s)** : SAFRAN CERAMICS SA.

⑦④ **Mandataire(s)** : GEVERS & ORES.

FR 3 141 164 - B1



Description

Titre de l'invention : PREFORME FIBREUSE ET SON PROCÉDE DE FABRICATION POUR REALISER UNE PIECE EN MATERIAU COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE

Domaine technique

[0001] L'invention se rapporte au domaine général de la fabrication des pièces en matériau composite à matrice céramique, notamment à base de carbure de silicium. Plus particulièrement, l'invention concerne une préforme fibreuse pour réaliser une pièce en matériau composite à matrice céramique. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une telle préforme fibreuse et d'une telle pièce en matériau composite à matrice céramique.

Arrière-plan technique

- [0002] Les matériaux composites à matrice céramique (CMC) possèdent de bonnes propriétés thermo-structurales, c'est-à-dire des propriétés mécaniques élevées qui les rendent aptes à constituer des pièces structurales et la capacité de conserver ces propriétés à hautes températures (notamment jusqu'à 1200°C et même au-delà) et dans un environnement oxydant.
- [0003] L'utilisation de matériaux CMC à la place de matériaux métalliques, est avantageuse dans le domaine aéronautique, telle que dans les turbomachines d'aéronef. En effet, ces matériaux CMC sont relativement légers par rapport aux matériaux métalliques et sont propres à une utilisation à plus haute température que ces derniers.
- [0004] De manière générale, un matériau CMC est une matrice céramique dans laquelle des fibres (ou filaments) en céramiques sont incorporées. Le matériau CMC peut être à base de carbure, tel que des fibres de carbure de silicium (SiC) ou des fibres de carbone (C) qui peuvent être renforcées par une matrice de carbure de silicium, ou tout autre renfort fibreux céramique non oxyde avec une matrice céramique non oxyde.
- [0005] Un procédé de fabrication de matériaux CMC, notamment renforcés par des fibres de carbure de silicium, comprend la réalisation d'une préforme fibreuse dont la forme est voisine de celle de la pièce à fabriquer, suivi de la densification de cette préforme fibreuse par une matrice.
- [0006] La [Fig.1] représente un exemple de procédé de réalisation d'une pièce en matériau CMC. Pour cela, le procédé comprend les étapes suivantes :
- (a) réalisation d'un renfort fibreux 2 comportant des fibres 20 de carbure de silicium,
 - (b) revêtement des fibres 20 du renfort fibreux par une couche d'interphase 3,
 - (c) formation d'une couche dite pré-densifiée 4 de carbure de silicium sur la couche d'interphase 3 par infiltration chimique en phase vapeur (désignée également par le

terme anglais « Chemical Vapor Infiltration » CVI) pour former une préforme fibreuse 1,

(e) incorporation d'une poudre de carbure de silicium, dans la porosité de la préforme fibreuse 1,

(f) densification de la préforme fibreuse 1 obtenue à l'étape (e) par infiltration à l'état fondu d'une matrice céramique 6 (désignée également par le terme anglais « Melt Infiltration » MI), notamment avec du silicium liquide, pour former la pièce en matériau CMC.

- [0007] La préforme fibreuse 1 formée à l'étape (c) comprend donc :
- le renfort fibreux 2 comportant des fibres 20 à base de carbure de silicium,
 - la couche d'interphase 3 entourant une surface 22 de la fibre 20,
 - la couche pré-densifiée 4 enrobant au moins partiellement la couche d'interphase 3.
- [0008] La couche d'interphase 3 peut être à base de nitrure de bore (BN). La couche d'interphase 3 revêtant les fibres 20 permet d'optimiser la liaison entre les fibres 20 et la matrice 6 de la pièce en matériau CMC. En effet, cette couche d'interphase 3 permet d'avoir une liaison suffisante pour assurer un transfert au renfort fibreux des sollicitations mécaniques auxquelles la pièce en matériau CMC est soumise. La couche d'interphase 3 permet ainsi de dévier les fissures générées au sein de la matrice 6.
- [0009] Le carbure de silicium de la couche pré-densifiée 4 a une microstructure composée de grains qui grandissent selon une direction privilégiée pendant le dépôt CVI jusqu'à former une microstructure colonnaire de carbure de silicium. Dans une telle microstructure colonnaire, la plus grande dimension des grains est leur dimension radiale, c'est-à-dire celle s'étendant entre la fibre 20 et la surface externe de la couche pré-densifiée 4. Cette couche pré-densifiée 4 permet de protéger également les fibres 20 et la couche d'interphase 3 en les consolidant suivant une forme prédéfinie par un premier niveau de densification.
- [0010] L'incorporation de la poudre 5 de carbure de silicium permet de limiter la réactivité du silicium liquide sur la couche pré-densifiée 4 lors de l'étape (f). Le mélange de poudre 5 permet également de fractionner la porosité de la préforme fibreuse 1 pour faciliter la montée capillaire du silicium liquide dans cette préforme fibreuse 1 lors de l'étape (f).
- [0011] Enfin, la technique d'infiltration à l'état fondu apporte un second niveau de densification pour boucher la porosité de la préforme fibreuse 1. L'étape (f) permet de densifier et de former la pièce en matériau CMC, tout en protégeant également les fibres 20 et la matrice 6.
- [0012] Bien que l'interaction chimique entre le silicium liquide et la couche pré-densifiée 4 est limitée (notamment par les étapes (c) et (e)), le procédé décrit ci-dessus n'est pas pleinement satisfaisant. En effet, même en présence de la poudre 5 de carbure de

silicium, une corrosion de la couche pré-densifiée 4 par le silicium liquide peut être observée de manière aléatoire sur la couche pré-densifiée. Cette corrosion est principalement observée aux joints de grains de la couche pré-densifiée et se propage le long de ces derniers. Du fait de la microstructure colonnaire de la couche pré-densifiée, et de la propagation préférentielle le long des joints de grains, la corrosion peut conduire à la formation de crevasses s'étendant dans la direction radiale de la fibre, c'est-à-dire allant de la surface libre de la couche pré-densifiée jusqu'à la fibre du renfort fibreux. La présence de telles crevasses peut altérer les propriétés mécaniques et la durée de vie de la pièce en matériau CMC.

[0013] Ces crevasses sont désignées par des flèches sur la [Fig.2]. Elles expliquent une dégradation profonde sur la couche pré-densifiée jusqu'à la couche d'interphase. Le silicium liquide peut s'infiltrer entre les colonnes de la couche pré-densifiée. Par conséquent, le dépôt de la couche pré-densifiée sur la couche d'interphase peut avoir une efficacité limitée pour protéger cette couche d'interphase lors de l'infiltration par le silicium liquide ou fondu.

[0014] Il existe donc un besoin d'optimiser la fabrication de pièce en matériau CMC en limitant la réactivité du silicium liquide vis-à-vis du carbure de silicium déposé par CVI préalablement à l'opération de densification par MI.

Résumé de l'invention

[0015] La présente invention propose une solution simple, efficace et économique aux inconvénients précités de l'art antérieur.

[0016] À cet effet, l'invention concerne une préforme fibreuse pour la réalisation d'une pièce en matériau composite à matrice céramique, la préforme fibreuse comprenant :

- un renfort fibreux comportant des fibres à base de carbure de silicium,
- une couche d'interphase s'étendant autour d'une surface de chacune desdites fibres à base de carbure de silicium, préférentiellement la couche d'interphase étant à base de nitrure de bore,
- une couche pré-densifiée comprenant du carbure de silicium, située sur la couche d'interphase et présentant une microstructure colonnaire, ladite couche pré-densifiée présentant une épaisseur comprise entre 3 μm et 20 μm .

[0017] Selon l'invention, la préforme fibreuse comprend en outre une couche sacrificielle située sur ladite couche pré-densifiée, ladite couche sacrificielle comprenant du carbure de silicium présentant des grains d'une taille moyenne comprise entre 0,1 μm et 0,5 μm .

[0018] On entend par préforme fibreuse, une pièce intermédiaire de réalisation d'une pièce en matériau CMC. Cette préforme fibreuse peut être dite « pré-densifiée » puisqu'elle présente un premier niveau de densification. En effet, la préforme fibreuse comprend

une couche pré-densifiée par une phase de pré-densification en carbure de silicium déposées par CVI.

- [0019] La préforme fibreuse selon l'invention présente comme principal avantage de renforcer de manière significative la protection de la couche pré-densifiée, de la couche d'interphase et du renfort fibreux contre l'attaque du silicium liquide lors de la réalisation de cette préforme fibreuse.
- [0020] Pour cela, la préforme fibreuse comprend une couche sacrificielle en carbure de silicium sur la couche pré-densifiée de façon à ce que cette couche sacrificielle, formant une surface externe de la préforme fibreuse, bloque la dégradation de la couche pré-densifiée (et la couche d'interphase et la fibre) par le silicium liquide.
- [0021] Par le terme « sacrificiel », il est entendu une portion (ou une zone) de cette couche sacrificielle qui est non fonctionnelle et donc configurée pour être dégradée en premier par le silicium liquide.
- [0022] En particulier, la couche sacrificielle présente une taille de grains de carbure de silicium plus faible que la taille de la microstructure colonnaire de la couche pré-densifiée. Ceci permet de former une microstructure à grains fins de la couche sacrificielle par rapport à la microstructure colonnaire de la couche pré-densifiée. La couche sacrificielle est donc enrichie en carbone (par rapport à la couche pré-densifiée). En effet, la petite taille des grains de la couche sacrificielle permet d'augmenter la surface de joint de grains dans cette couche sacrificielle, dont le carbone peut réagir avec le silicium liquide et la couche sacrificielle préserve ainsi la couche sous-jacente (à savoir la couche pré-densifiée) de la réactivité du silicium liquide. Par ailleurs, la microstructure en grains fins du carbure de silicium de la couche sacrificielle permet de créer une tortuosité (c'est-à-dire un chemin tortueux/sinueux, sous forme de labyrinthe) de façon à limiter l'infiltration et la propagation du silicium liquide vers les couches sous la couche sacrificielle. Par conséquent, la préforme fibreuse selon l'invention présente une très bonne résistance à la réactivité chimique du silicium liquide et améliore les performances mécaniques de la pièce en matériau CMC à réaliser à partir de cette préforme fibreuse.
- [0023] La préforme fibreuse peut comprendre une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prises isolément les unes des autres ou en combinaison les unes avec les autres :
- [0024] - ladite au moins une couche sacrificielle présente une densité de grains supérieure à celle de la couche pré-densifiée d'un facteur compris entre 20 à 40 ;
- [0025] - ladite au moins une couche sacrificielle présente une épaisseur comprise entre 1 et 4 μm ;
- [0026] - plusieurs couches sacrificielles sont superposées les unes aux autres et s'étendent sur ladite couche pré-densifiée, le nombre de ces couches sacrificielles étant au plus de

cinq ;

- [0027] -- la microstructure colonnaire de la couche pré-densifiée présente des grains de SiC sous forme cylindrique ayant préférentiellement une hauteur qui est supérieure ou égale à 3 μm et/ou une largeur comprise entre 0,2 μm et 1 μm ;
- [0028] -- la couche pré-densifiée présente une épaisseur comprise entre 10 et 20 μm .
- [0029] L'invention concerne également une pièce en matériau composite à matrice céramique comprenant une préforme fibreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, et une matrice céramique densifiée, ladite matrice céramique étant de préférence à base de carbure de silicium.
- [0030] La pièce en matériau CMC peut être une pièce d'une turbomachine, en particulier d'aéronef. A titre d'exemple, cette pièce de turbomachine est une aube d'une turbine ou d'un compresseur de la turbomachine, une paroi annulaire d'une chambre de combustion de la turbomachine, etc.
- [0031] L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une préforme fibreuse selon l'une des particularités de l'invention. Cette préforme fibreuse est destinée à réaliser une pièce en matériau composite à matrice céramique selon l'invention. Ce procédé comprend les étapes consistant à :
- (a) obtenir le renfort fibreux comportant des fibres à base de carbure de silicium,
 - (b) former la couche d'interphase sur chacune des surfaces des fibres à base de carbure de silicium,
 - (c) former la couche pré-densifiée sur ladite couche d'interphase par infiltration chimique en phase vapeur (CVI), pour obtenir ladite préforme fibreuse, et
 - (d) déposer au moins une couche sacrificielle à base de carbure de silicium sur ladite couche pré-densifiée obtenue à l'étape (c) par infiltration chimique en phase vapeur (CVI).
- [0032] Tel que mentionné précédemment, la couche sacrificielle enrobant la couche pré-densifiée de la préforme fibreuse permettent de bloquer la dégradation de la couche pré-densifiée par le silicium liquide. Pour cela, un ou plusieurs paramètres du dépôt CVI du carbure de silicium peut être modifié pour passer d'une microstructure colonnaire des grains de carbure de silicium de la couche pré-densifiée à une microstructure cristallisée des grains de carbure de silicium de la couche sacrificielle. Le procédé d'obtention de la préforme fibreuse de l'invention permet ainsi d'atteindre l'objectif mentionné ci-dessus en modifiant les paramètres d'une étape existante de dépôt CVI du procédé de fabrication d'une pièce en matériau CMC.
- [0033] En fin de l'étape (c) et de l'étape (d), la préforme fibreuse est dite « pré-densifiée » car un premier niveau de densification ou de pré-densification en carbure de silicium déposé par CVI est réalisé.
- [0034] Le procédé de fabrication de la préforme fibreuse peut comprendre une ou plusieurs

des caractéristiques suivantes, prises isolément les unes des autres ou en combinaison les unes avec les autres :

- [0035] - l'infiltration chimique en phase vapeur de l'étape (c) est réalisée par un premier mélange gazeux comprenant du méthyltrichlorosilane (MTS) et du dihydrogène (H_2), dans un rapport de volume de dihydrogène sur du méthyltrichlorosilane compris entre 5 et 15, à une première pression comprise entre 70 mbar et 150 mbar et une première durée comprise entre 10 heures et 30 heures,
- et l'infiltration chimique en phase vapeur de l'étape (d) est réalisée par un second mélange gazeux comprenant du méthyltrichlorosilane (MTS) et du dihydrogène (H_2) à une seconde pression identique à la première pression et une seconde durée comprise entre 30 minutes et 3 heures ;
- [0036] - l'étape (d) comprend au moins deux cycles successifs, préférentiellement entre deux et dix cycles, chacun des cycles ayant une durée comprise entre 3 et 18 minutes, et
- dans lequel le second mélange gazeux présente la même proportion 50/50 en volume du méthyltrichlorosilane (MTS) et du dihydrogène (H_2) que le premier mélange gazeux, et les première et seconde pressions sont identiques ;
- [0037] - à l'étape (d), le second mélange gazeux comprend une proportion de méthyltrichlorosilane (MTS) supérieure à celle du dihydrogène (H_2), préférentiellement la proportion de méthyltrichlorosilane (CH_3Cl_3Si) et de dihydrogène (H_2) est comprise entre 70/30 et 85/15 en volume, et
- dans lequel les première et seconde pressions prédéterminées sont identiques ;
- [0038] - le procédé comprend une étape (e) d'incorporation d'un mélange de poudres céramiques, préférentiellement de carbure de silicium, dans ladite préforme fibreuse obtenue à l'étape (d).
- [0039] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice céramique selon l'invention. Ce procédé comprend les étapes (a) à (e) du procédé de fabrication d'une préforme fibreuse décrit ci-dessus, et une étape (f) de densification de ladite préforme fibreuse obtenue à l'étape (e) par infiltration d'une matrice céramique en fusion pour former ladite pièce en matériau composite à matrice céramique.
- [0040] Préférentiellement, la matrice céramique est à base de silicium liquide.
- [0041] En fin de l'étape (f), la préforme fibreuse est dite « densifiée » par la matrice céramique car un second niveau de densification avec du silicium est réalisé par l'infiltration MI.

Brèves description des figures

- [0042] La présente invention sera mieux comprise et d'autres détails, caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la des-

cription d'un exemple non limitatif qui suit, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- [0043] la [Fig.1] représente schématiquement un procédé de fabrication d'un matériau CMC selon l'art antérieur,
- [0044] la [Fig.2] représente la réactivité du silicium liquide sur une couche pré-densifiée de carbure de silicium du matériau CMC obtenu par le procédé de la [Fig.1],
- [0045] la [Fig.3] est une représentation schématique partielle d'une préforme fibreuse pré-densifiée selon l'invention,
- [0046] la [Fig.4] est une vue agrandie de la [Fig.3],
- [0047] la [Fig.5] représente la réactivité du silicium liquide sur une couche sacrificielle de la préforme fibreuse pré-densifiée de la [Fig.3],
- [0048] la [Fig.6] représente schématiquement en blocs les étapes de d'un procédé de fabrication d'une pièce en matériau CMC selon l'invention.
- [0049] Les éléments ayant les mêmes fonctions dans les différentes mises en œuvre ont les mêmes références dans les figures.

Description détaillée de l'invention

- [0050] Les figures 1 et 2 ont été décrites dans l'arrière-plan technique de la présente invention et illustrent une préforme fibreuse pour réaliser une pièce en matériau composite à matrice céramique (CMC), notamment renforcée en carbure de silicium (SiC), et son procédé de fabrication selon l'art antérieur.
- [0051] On se réfère aux figures 3 et 4 qui illustrent une préforme fibreuse 1 pour la réalisation d'une pièce en matériau CMC 10.
- [0052] La préforme fibreuse 1 selon l'invention comprend :
 - un renfort fibreux 2,
 - au moins une couche d'interphase 3,
 - au moins une couche pré-densifiée 4, et
 - au moins une couche sacrificielle 7.
- [0053] Le renfort fibreux 2 peut comporter des fibres 20 céramiques. Par exemple, les fibres 20 peuvent comprendre majoritairement du carbure de silicium (ci-après désigné par SiC) ou des fibres céramiques non oxydes. On peut utiliser des fibres SiC commercialisées sous la dénomination « Hi-Nicalon S ». Il est possible en variante d'utiliser des fibres de carbone.
- [0054] Le renfort fibreux 2 peut être sous forme d'une texture unidirectionnelle (1D) telle qu'un fil ou une mèche, ou d'une texture bidirectionnelle (2D) telle qu'un tissu ou une nappe unidirectionnelle ou multidirectionnelle, ou encore sous forme d'une texture tridimensionnelle (3D) telle qu'un feutre, un tissu ou un tricot ; ou même une texture 3D formée par bobinage ou drapage de textures 1D ou 2D. De préférence, le renfort

fibreux présente une structure déformable.

- [0055] La couche d'interphase 3 s'étend autour d'une surface 22 de chacune des fibres 20. Dit autrement, la couche d'interphase 3 enrobe chaque fibre 20 du renfort fibreux. Tel que mentionné précédemment, cette couche d'interphase permet d'optimiser la liaison entre les fibres 20 et une matrice 6 de la pièce en matériau CMC et de dévier des fissures (pouvant être générées au sein de la matrice 6) qui se propageraient vers les fibres 20.
- [0056] Préférentiellement, la couche d'interphase 3 est à base de nitrure de bore (BN). Le nitrure de bore permet d'obtenir une bonne tenue à l'oxydation et peut être facilement mis en œuvre.
- [0057] Avantageusement, la couche d'interphase 3 présente une épaisseur comprise entre 100 nm et 700 nm, préférentiellement entre 250 nm et 500 nm.
- [0058] La couche pré-densifiée 4 s'étend sur la couche d'interphase 3. Ainsi, la couche d'interphase 3 est intercalée entre la fibre 20 et la couche pré-densifiée 4. La couche pré-densifiée 4 peut être en céramique, tel que le SiC notamment lorsque les fibres 20 sont en SiC ou en carbone.
- [0059] Cette couche pré-densifiée 4 présente une microstructure colonnaire composée notamment de grains de SiC.
- [0060] La microstructure colonnaire s'entend, au sens habituel du domaine cristallographique, comme une microstructure dans laquelle les grains ont une forme cylindrique, c'est-à-dire dont une direction est plus grande que les deux autres. Dans la présente demande, la direction la plus grande des grains de la microstructure colonnaire s'étend dans une direction radiale de la fibre 20 vers la couche pré-densifiée 4.
- [0061] Une telle microstructure colonnaire peut être le résultat d'un procédé de CVI qui sera décrit plus bas, et notamment de la croissance des grains selon une direction cristallographique privilégiée.
- [0062] Pour assurer que la microstructure puisse être colonnaire, il est préférable que la couche pré-densifiée 4 ait une épaisseur supérieure ou égale à 3 μm .
- [0063] Ainsi, les grains de SiC sous forme cylindrique de la couche pré-densifiée 4 peuvent présenter une hauteur (selon la direction radiale) supérieure ou égale à 3 μm . Ces grains de SiC sous forme cylindrique peuvent présenter une largeur comprise entre 0,2 μm et 1 μm .
- [0064] Avantageusement, la couche pré-densifiée 4 présente une épaisseur comprise entre 3 μm et 20 μm . Cette plage de valeurs permet d'obtenir une couche pré-densifiée avec une microstructure colonnaire. De préférence, l'épaisseur de la couche pré-densifiée est comprise entre 10 μm et 20 μm .
- [0065] La couche sacrificielle 7 est située sur la couche pré-densifiée 4 et de préférence est directement au contact de celle-ci. La couche sacrificielle 7 peut être en céramique, tel

que le SiC notamment lorsque la couche pré-densifiée 4 est en SiC.

- [0066] La couche sacrificielle 7 comportant du SiC présente des grains d'une taille moyenne comprise entre 0,1 μm et 0,5 μm .
- [0067] La couche sacrificielle 7 peut présenter une densité de grains (SiC) qui est supérieure à une densité de grains (SiC) de la couche pré-densifiée 4. A titre d'exemple, la densité de grains de la couche sacrificielle 7 est supérieure d'un facteur compris entre 20 et 40 par rapport à celle de la couche pré-densifiée 4. Ceci permet notamment d'obtenir une microstructure à grains fins de la couche sacrificielle 7 par rapport à la microstructure colonnaire de la couche pré-densifiée 4.
- [0068] De plus, la densité de grains SiC de la couche sacrificielle 7 qui est supérieure à celle de la couche pré-densifiée 4, peut permettre de former des grains SiC micro-structurés 70 de la couche sacrificielle 7 en comparaison des grains SiC colonnaires 42 de la couche pré-densifiée 4, tels qu'illustrés schématiquement sur la [Fig.4]. La couche sacrificielle 7 présente ainsi une surface de joint de grains fins plus importante par rapport à celle de la couche pré-densifiée, pour que le silicium liquide réagisse préférentiellement avec la couche sacrificielle 7 et que la couche pré-densifiée 4 soit donc préservée de l'attaque par le silicium liquide.
- [0069] La couche sacrificielle 7 peut avoir une épaisseur représentant entre 5% et 20% de l'épaisseur de la couche pré-densifiée 4.
- [0070] Avantagement, l'épaisseur de la couche sacrificielle 7 est comprise entre 1 μm et 4 μm . Préférentiellement, l'épaisseur de la couche sacrificielle est comprise entre 1 μm et 2 μm . Ceci permet de renforcer une surface de joint de grains fins pour que le silicium liquide réagisse avec le carbone de la couche sacrificielle 7.
- [0071] La préforme fibreuse 1 peut comprendre plusieurs couches sacrificielles 7 superposées les unes aux autres et s'étendant sur la couche pré-densifiée 4. Le nombre de ces couches sacrificielles 7 peut être au plus de cinq. Ceci permet d'augmenter la surface de couche sacrificielle et bloquer davantage l'attaque du silicium liquide sur la couche pré-densifiée. Sur l'exemple des figures 3 et 4, une seule couche sacrificielle 7 enrobe la couche pré-densifiée 4.
- [0072] La [Fig.5] illustre un exemple de la préforme fibreuse 1 selon l'invention, dans laquelle on peut observer une dégradation de la couche sacrificielle 7 alors que la couche pré-densifiée 4 (ainsi que la couche d'interphase 4 et les fibres 20) restent intactes. L'attaque de cette couche sacrificielle 7 par le silicium liquide est repérée par des flèches sur la [Fig.5]. Puisque la [Fig.5] illustre qu'aucune fissure ne se propage dans la couche pré-densifiée 4, contrairement à celles de l'art antérieur ([Fig.2]), il peut être conclu qu'une couche sacrificielle 7 permet de protéger la couche pré-densifiée 4 d'une attaque par le silicium liquide lors du procédé de réalisation de la pièce en matériau CMC.

- [0073] L'invention concerne également une pièce en matériau CMC 10 comportant la préforme fibreuse 1 décrite ci-dessus en référence aux figures 3 à 5, et une matrice 6 céramique densifiée.
- [0074] La pièce 10 peut être une pièce d'une turbomachine en particuliers d'aéronef. A titre d'exemple, cette pièce de turbomachine est une aube d'une turbine ou d'un compresseur de la turbomachine, une paroi annulaire d'une chambre de combustion de la turbomachine, etc.
- [0075] Avantagement, la matrice 6 est à base de carbure de silicium notamment lorsque les fibres 20 sont en SiC ou en carbone.
- [0076] En référence à la [Fig.6], la présente demande va maintenant décrire un exemple de procédé de fabrication de la préforme fibreuse 1 et également de la pièce en matériau CMC 10.
- [0077] Le procédé de fabrication de la préforme fibreuse 1 comprend les étapes consistant à :
- (a) obtenir le renfort fibreux 2 comportant des fibres 20 à base de SiC,
 - (b) former la couche d'interphase 3 sur chacune des surfaces 22 des fibres 20 à base de SiC,
 - (c) former la couche pré-densifiée 4 à base de SiC sur la couche d'interphase 3 par infiltration chimique en phase vapeur (CVI), et
 - (d) déposer au moins une couche sacrificielle 7 à base de SiC sur la couche pré-densifiée 4 de l'étape (c) par infiltration chimique en phase vapeur (CVI), pour obtenir la préforme fibreuse 1 notamment qui est partiellement pré-densifiée.
- [0078] Le renfort fibreux 2 à l'étape (a) peut avoir une forme voisine de celle de la pièce à fabriquer. Tel que décrit précédemment, le renfort fibreux 2 peut être obtenu par tissage multicouches ou 3D à partir de fils ou mèches. Il est possible aussi de partir d'une texture 2D, telle qu'un tissu ou une nappe de fils ou de mèches, pour former des strates qui seront ensuite drapées sur une forme et éventuellement liées entre elles par exemple par couture ou implantation de fils.
- [0079] A titre d'exemple, la couche d'interphase 3 peut être déposée également par infiltration chimique en phase vapeur (CVI).
- [0080] La technique de dépôt CVI est bien connue. On pourra se référer par exemple au document FR-A1-2 742 433.
- [0081] Le dépôt CVI de l'étape (c) peut être réalisé à partir d'un premier mélange gazeux comprenant du méthyltrichlorosilane (MTS) et du dihydrogène (H₂) comme espèces réactives. Le rapport de volume de dihydrogène sur le méthyltrichlorosilane peut être compris entre 5 et 15. Pour réaliser le dépôt CVI de la couche pré-densifiée 4, au moins un des paramètres ci-dessous peut être choisi :
- une première pression comprise entre 70 mbar et 150 mbar,

- une première température comprise entre 900°C et 1100°C, et
 - une première durée comprise entre 10 heures et 30 heures.
- [0082] Le dépôt CVI de l'étape (d) peut être réalisé à partir d'un second mélange gazeux comprenant du méthyltrichlorosilane (MTS) et du dihydrogène (H₂).
- [0083] Pour le dépôt CVI de la couche ou des couches sacrificielles 7, au moins un des paramètres ci-dessous peut être :
- une seconde pression comprise entre 70 mbar et 150 mbar,
 - une seconde température comprise entre 900°C et 1100°C, et
 - une seconde durée comprise entre 30 minutes et 3 heures.
- [0084] Selon un premier mode de réalisation, le dépôt CVI de l'étape (d) est réalisé en mode classique. Pour cela, le dépôt CVI peut être réalisé par un arrêt volontaire de l'approvisionnement en débit de gaz réactif (à savoir le MTS), puis un nouvel envoi du gaz réactif par exemple pour une durée comprise entre 30 minutes et 3 heures.
- [0085] Le second mélange gazeux comprend une proportion de méthyltrichlorosilane supérieure à celle du dihydrogène. Préférentiellement, la proportion de méthyltrichlorosilane et de dihydrogène est comprise entre 70/30 et 85/15 en volume. Cette proportion permet notamment d'obtenir la taille et/ou la densité de grains SiC précitée(s) de la couche sacrificielle 7. Ces proportions permettent avantageusement de générer un excès en carbone dans la couche sacrificielle.
- [0086] Les première et seconde pressions peuvent être identiques.
- [0087] Selon un second mode de réalisation, le dépôt CVI de l'étape (d) est réalisé en mode pulsé. Le mode pulsé peut être réalisé par de multiples arrêts et renvois de gaz de réactif sur un intervalle de durée prédéterminée (tel que de 30 minutes à 3 heures) pour réaliser la couche sacrificielle. Ce mode pulsé permet notamment d'augmenter la concentration de microstructure de grains fins SiC dans la couche sacrificielle 7. De plus, le mode pulsé permet de contrôler de façon précise la microstructure des dépôts de couches sacrificielles formées. A cet effet et de manière non limitative, le renfort fibreux 1 est placé dans une enceinte (non illustrée sur les figures) où sont établies les conditions de température et de pression précitées. Un volume de la phase gazeuse réactionnelle donnant le dépôt de la couche sacrificielle 7 est admis dans l'enceinte et y séjourne pendant la durée précitée, avant évacuation des espèces gazeuses de l'enceinte et introduction d'un nouveau volume de phase gazeuse. Le cycle comprenant l'introduction de la phase gazeuse dans l'enceinte, le séjour de la phase gazeuse à l'intérieur de l'enceinte et l'évacuation des espèces gazeuses hors de l'enceinte est répété le nombre de fois nécessaire pour atteindre l'épaisseur de dépôt de couche sacrificielle voulue.
- [0088] L'étape (d) peut comprendre au moins deux cycles successifs, préférentiellement entre deux et dix cycles. Chacun des cycles peut avoir une durée comprise entre 3 et 18

minutes.

- [0089] Le second mélange gazeux peut avoir la même proportion 50/50 en volume du méthyltrichlorosilane et du dihydrogène que le premier mélange gazeux.
- [0090] Les première et seconde pressions peuvent être identiques.
- [0091] En référence à la [Fig.6], le procédé peut comprendre une étape (e) d'incorporation d'une poudre 5 dans la préforme fibreuse 1 obtenue à l'étape (d). Préférentiellement, la poudre 5 peut être une poudre de carbure de silicium SiC.
- [0092] La préforme fibreuse 1, issue de l'étape (d) ou de l'étape (e), partiellement densifiée et poreuse, peut poursuivre la densification par un processus de type MI. Pour cela, une étape (f) de densification de cette préforme fibreuse 1 consolidée peut être réalisée en l'imprégnant par une matrice céramique 6 liquide ou fondu pour former ainsi la pièce en matériau CMC 10. Préférentiellement, la matrice 6 est à base de carbure de silicium.

Revendications

- [Revendication 1] Préforme fibreuse (1) pour la réalisation d'une pièce (10) en matériau composite à matrice céramique, la préforme fibreuse (1) comprenant :
- un renfort fibreux (2) comportant des fibres (20) à base de carbure de silicium (SiC),
 - une couche d'interphase (3) s'étendant autour d'une surface de chacune desdites fibres (20) à base de carbure de silicium, préférentiellement la couche d'interphase (3) étant à base de nitrure de bore (BN),
 - une couche pré-densifiée (4) comprenant du carbure de silicium (SiC), située sur la couche d'interphase (3) et présentant une microstructure colonnaire, ladite couche pré-densifiée (4) présentant une épaisseur comprise entre 3 μm et 20 μm ,
- la préforme fibreuse (1) étant caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une couche sacrificielle (7) située sur ladite couche pré-densifiée (4), ladite couche sacrificielle (7) comprenant du carbure de silicium présentant des grains d'une taille moyenne comprise entre 0,1 μm et 0,5 μm .
- [Revendication 2] Préforme fibreuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite au moins une couche sacrificielle (7) présente une densité de grains supérieure à celle de la couche pré-densifiée (4) d'un facteur compris entre 20 à 40.
- [Revendication 3] Préforme fibreuse selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite au moins une couche sacrificielle (7) présente une épaisseur comprise entre 1 et 4 μm .
- [Revendication 4] Préforme fibreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que plusieurs couches sacrificielles (7) sont superposées les unes aux autres et s'étendent sur ladite couche pré-densifiée (4), le nombre de ces couches sacrificielles (7) étant au plus de cinq.
- [Revendication 5] Pièce en matériau composite à matrice céramique comprenant une préforme fibreuse (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, et une matrice céramique (6) densifiée, ladite matrice céramique (6) étant de préférence à base de carbure de silicium (SiC).
- [Revendication 6] Procédé de fabrication d'une préforme fibreuse (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, cette préforme fibreuse (1) étant destinée à réaliser une pièce (10) en matériau composite à matrice

céramique selon la revendication 5, le procédé comprenant les étapes consistant à :

- (a) obtenir le renfort fibreux (2) comportant des fibres (20) à base de carbure de silicium,
- (b) former la couche d'interphase (3) sur chacune des surfaces (22) des fibres (20) à base de carbure de silicium,
- (c) former la couche pré-densifiée (4) sur ladite couche d'interphase (3) par infiltration chimique en phase vapeur (CVI), et
- (d) déposer au moins une couche sacrificielle (7) à base de carbure de silicium sur ladite couche pré-densifiée (4) obtenue à l'étape (c) par infiltration chimique en phase vapeur (CVI), pour obtenir ladite préforme fibreuse (1).

[Revendication 7]

Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'infiltration chimique en phase vapeur de l'étape (c) est réalisée par un premier mélange gazeux comprenant du méthyltrichlorosilane (MTS) et du dihydrogène (H_2), dans un rapport de volume de dihydrogène sur du méthyltrichlorosilane compris entre 5 et 15, à une première pression comprise entre 70 mbar et 150 mbar et une première durée comprise entre 10 heures et 30 heures, et l'infiltration chimique en phase vapeur de l'étape (d) est réalisée par un second mélange gazeux comprenant du méthyltrichlorosilane (MTS) et du dihydrogène (H_2) à une seconde pression identique à la première pression et une seconde durée comprise entre 30 minutes et 3 heures.

[Revendication 8]

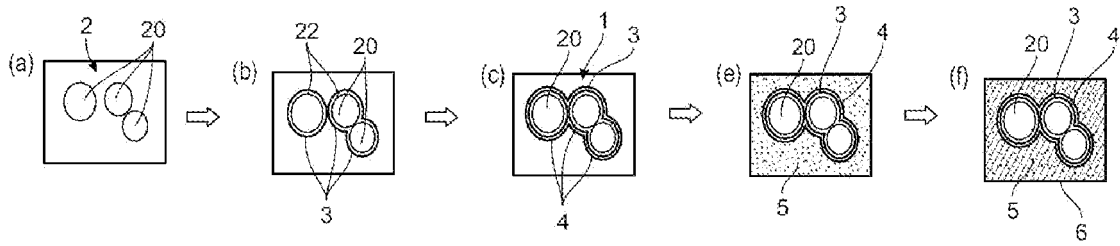
Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'étape (d) comprend au moins deux cycles successifs, préférentiellement entre deux et dix cycles, chacun des cycles ayant une durée comprise entre 3 et 18 minutes, et dans lequel le second mélange gazeux présente la même proportion 50/50 en volume du méthyltrichlorosilane (MTS) et du dihydrogène (H_2) que le premier mélange gazeux, et les première et seconde pressions sont identiques.

[Revendication 9]

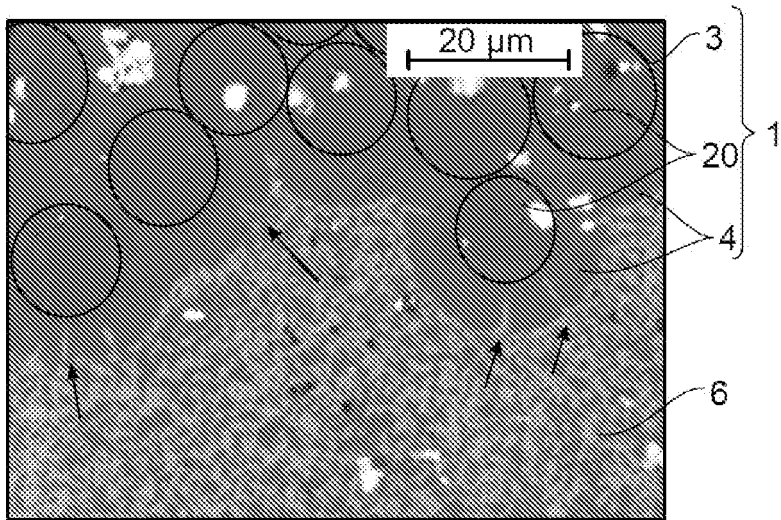
Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que, à l'étape (d), le second mélange gazeux comprend une proportion de méthyltrichlorosilane (MTS) supérieure à celle du dihydrogène (H_2), préférentiellement la proportion de méthyltrichlorosilane (CH_3Cl_3Si) et de dihydrogène (H_2) est comprise entre 70/30 et 85/15 en volume, et dans lequel les première et seconde pressions prédéterminées sont identiques.

- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend une étape (e) d'incorporation d'un mélange de poudres (4) céramiques, préférentiellement de carbure de silicium, dans ladite préforme fibreuse (1) obtenue à l'étape (d).
- [Revendication 11] Procédé de fabrication d'une pièce (10) en matériau composite à matrice céramique selon la revendication 5, le procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes (a) à (e) du procédé de fabrication d'une préforme fibreuse (1) selon la revendication 10, et une étape (f) de densification de ladite préforme fibreuse (1) obtenue à l'étape (e) par infiltration d'une matrice céramique (6) en fusion, préférentiellement à base de silicium, pour former ladite pièce (10) en matériau composite à matrice céramique.

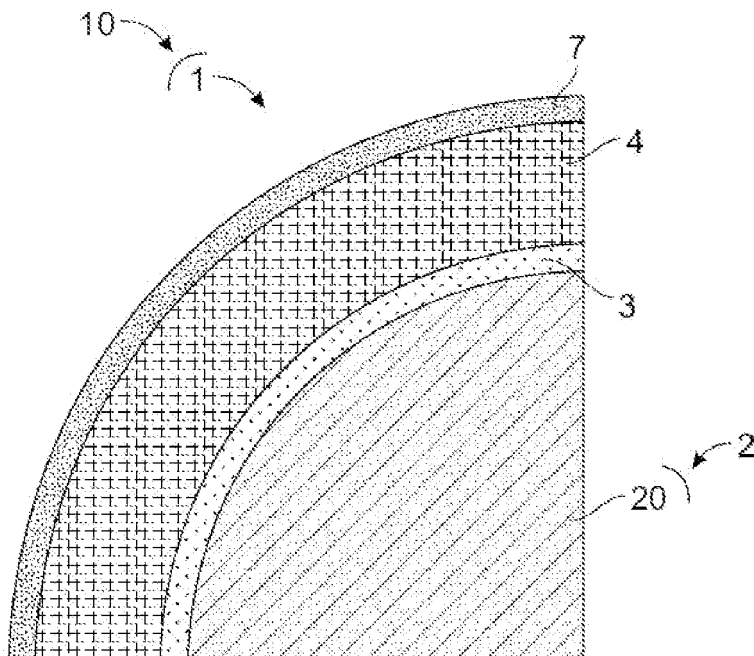
[Fig. 1]



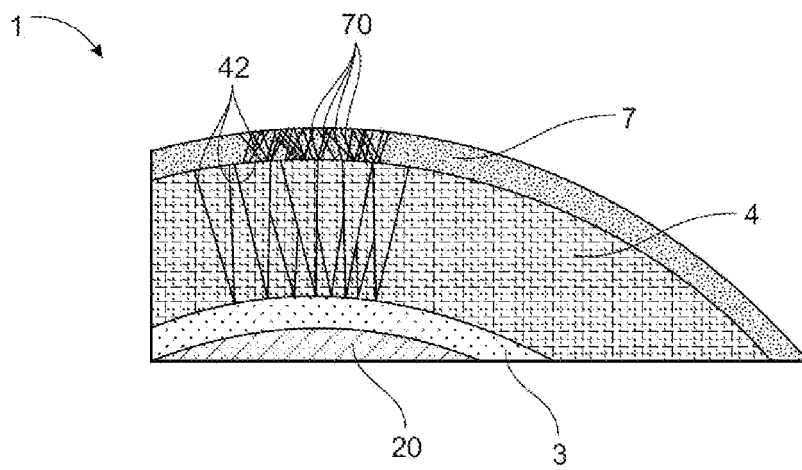
[Fig. 2]



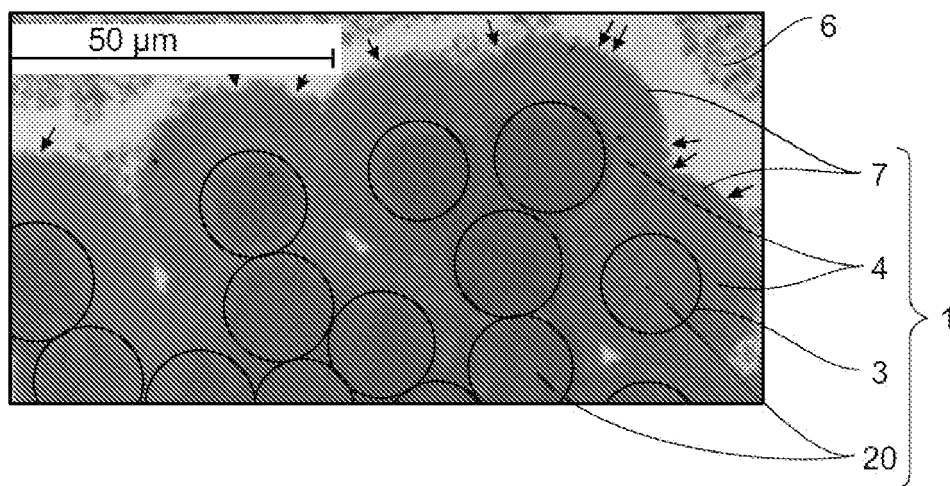
[Fig. 3]



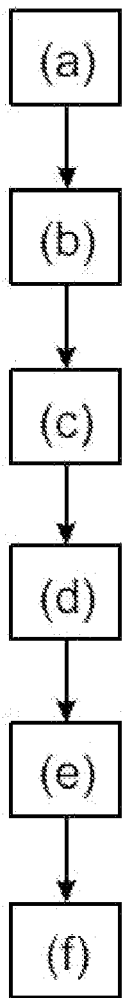
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

US 2016/107940 A1 (LAZUR ANDREW J [US] ET AL) 21 avril 2016 (2016-04-21)

US 2014/363663 A1 (LAMOUROUX FRANCK [FR] ET AL) 11 décembre 2014 (2014-12-11)

US 2016/159702 A1 (LAZUR ANDREW J [US]) 9 juin 2016 (2016-06-09)

US 8 039 053 B2 (SNECMA PROPULSION SOLIDE [FR]) 18 octobre 2011 (2011-10-18)

EP 3 957 619 A1 (ROLLS ROYCE HIGH TEMPERATURE COMPOSITES INC [US]) 23 février 2022 (2022-02-23)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT