

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 729 659

②1 N° d'enregistrement national : **91 06020**

⑤1 Int Cl[®] : C 04 B 41/85, C 03 C 25/02, C 23 C 4/16

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.05.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 26.07.96 Bulletin 96/30.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : STORER JONATHAN G.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : CABINET FEDIT LORIOT.

⑤4 FIBRES REVETUES.

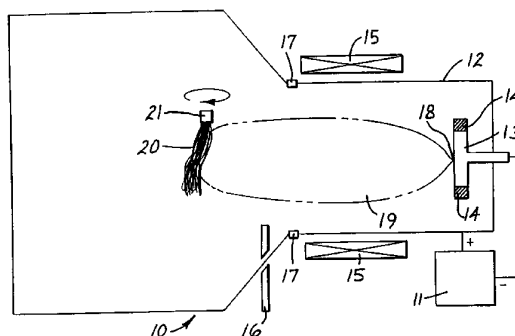
⑤7 La fibre enrobée comprend une fibre céramique, mé-
tallique ou en carbone présentant sur elle un enrobage en
un métal réfractaire ou une matière céramique à base mé-
tallique, l'enrobage étant pratiquement uniforme et possé-
dant une morphologie qui est à grain fin et est pratique-
ment exempte de lacunes.

Le procédé d'enrobage de ces fibres, en faisceaux ou
mèches continus, consiste:

(a) à appliquer sur une cathode métallique un courant
suffisant pour former un plasma d'atomes et d'ions de la
matière de cette cathode,

(b) à disposer les fibres sur le trajet du plasma, ce
plasma faisant ondoyer les fibres, et

(c) à faire se condenser ce plasma sur les fibres de façon
à former un enrobage métallique réfractaire ou céramique
à base métallique.



FR 2 729 659 - A1



Fibre enrobée et procédé d'obtention de celle-ci

La présente invention concerne les fibres céramiques ou en carbone enrobées de métaux réfractaires ou de céramiques à base métallique, ainsi qu'un procédé de réalisation de telles fibres enrobées.

On utilise de plus en plus des fibres à hautes performances en tant que renforcement pour des composites à matrice en matière plastique, métal, céramique ou carbone. Le rôle des fibres dans un composite est de lui ajouter de la résistance mécanique et d'augmenter son module d'élasticité. Le degré de ténacité obtenu est fortement affecté par la liaison existant entre les fibres et la matrice. Si des produits de réaction fragiles sont formés dans la zone située entre les fibres et la matrice, les propriétés mécaniques en souffrent souvent.

Les plus exigeantes de ces applications sont celles impliquant des températures élevées de fabrication et de fonctionnement. Dans de tels cas, la matrice est une matière soit céramique, soit métallique. Pour réaliser des composites à matrice métallique, on peut par exemple utiliser un traitement de renforcement. A des températures élevées de traitement (habituellement à environ 80% du point de fusion de la matière de la matrice) et à des pressions élevées de traitement (habituellement comprises entre 5 000 et 40 000 livres/pouce carré, soit entre 34,5 et 276 MPa), on fait s'écouler autour des fibres la matière métallique formant la matrice, réalisant ainsi l'article composite. A ces températures élevées, il peut se produire des réactions fibre-matrice nuisibles. Dans de tels environnements, la matrice peut réagir chimiquement avec des parties de la fibre ou les dissoudre. Bien que, dans certains cas, la réaction chimique puisse être avantageuse, elle conduit habituellement à des réductions de résistance mécanique et de ténacité. Dans de nombreux cas, ces problèmes de température élevée peuvent être résolus en appliquant des enrobages isolants sur les fibres avant qu'elles ne soient noyées dans la matrice.

Un procédé bien connu d'application de tels enrobages isolants sur des fibres est constitué par le dépôt en phase gazeuse par voie chimique (abréviation CVD en anglais). Le brevet US-A-4 343 836 (Newkirk et autres) décrit par exemple de longs tronçons de fils multifilament, céramiques ou métalliques, ou encore en carbone ou en graphite, enrobés d'au moins un métal réfractaire choisi parmi le tantale, le niobium, le molybdène, le tungstène et le rhénium. On enrobe les fibres en faisant

réagir un halogénure volatil du métal d'enrobage avec de l'hydrogène en présence du fil qu'on tire d'une manière continue à travers une chambre d'enrobage à une température suffisamment élevée pour que la réaction se déroule, mais inférieure à 1 100°C environ, et à une pression réduite
5 inférieure à 300 torrs environ, puis en séparant le fil enrobé des produits réagissants gazeux et des produits de réaction gazeux avant de laisser refroidir ce fil enrobé.

Le brevet US-A-4 581 289 (Dietrich et autres) décrit un faisceau de fibres superconductrices qui comprend de multiples fibres de support enrobées d'une couche superconductrice en un composé de niobium
10 choisi parmi l'oxycarbonitrure de niobium et le carbonitrure de niobium de formule générale $NbC_xN_yO_z$ dans laquelle $x + y + z$ est égal ou inférieur à 1. Il est indiqué que la couche superconductrice en composé de niobium possède une structure B1 à grain fin, ayant une taille moyenne de
15 grain comprise entre 3 et 50 nm, qu'elle présente une épaisseur de couche comprise entre 100 et 2 000 nm et qu'elle comporte des inclusions de matière isolante réparties uniformément entre les grains de composé de niobium de structure B1. On peut réaliser l'enrobage des fibres par un procédé chimique tel qu'un procédé chimique par voie humide ou un procédé
20 CVD. Lorsque les fibres doivent être enrobées par un procédé physique tel que la pulvérisation cathodique réactive, le faisceau de fibres de support doit être étalé sous la forme d'un ruban de fibres de support dans lequel les fibres sont pratiquement parallèles et sont disposées côte-à-côte dans un seul plan.

Le brevet DE-A-3 706 218 (Weisweiler et autres) décrit l'enrobage de multiples faisceaux individuels de fibres au moyen d'une mince couche protégeant la surface et favorisant l'adhérence, en carbure de silicium ou en un polymère obtenu par polymérisation de plasma. Le dépôt de cette couche superficielle s'effectue par pulvérisation cathodique
30 haute fréquence ou polymérisation de plasma haute fréquence. Comme substrat pour le dépôt, on utilise des matières formées de fibres en carbone, carbure de silicium, bore, acier, verre et polymère et présentant jusqu'à plusieurs milliers de filaments élémentaires. Pendant l'enrobage, ces filaments élémentaires se trouvent chargés, ce qui provoque entre eux une
35 répulsion mutuelle qui permet l'application d'un enrobage continu dont l'homogénéité de l'épaisseur est améliorée.

Les brevets US-A-3 625 848 et US-A-3 836 451 (Snaper) décrivent

un procédé et un appareil de dépôt par arc cathodique. Ce procédé consiste à émettre un faisceau de particules constituées d'atomes et d'ions de la matière source, chaque particule possédant une énergie cinétique comprise entre environ 10 et 100 électrons-volts. Les particules
5 sont déposées sur un objet de façon à enrober ce dernier d'un mince film de la matière source. Il est prévu un canon à faisceau qui comporte une anode et une cathode et qui est alimenté par un courant dont l'intensité est telle qu'elle provoque une décharge en arc entre l'anode et la cathode de façon à émettre le faisceau.

10 La présente invention a pour objet une fibre enrobée, caractérisée en ce qu'elle comprend une fibre céramique, métallique ou en carbone présentant sur elle un enrobage en un métal réfractaire ou une matière céramique à base métallique, l'enrobage étant pratiquement uniforme et possédant une morphologie qui est à grain fin et est pratique-
15 ment exempte de lacunes. Les enrobages sont ainsi très adhérents, sont en général cristallins et sont aussi stoechiométriques lorsqu'on utilise les techniques de dépôt réactif.

L'invention a aussi pour objet un procédé d'enrobage de fibres céramiques, métalliques ou en carbone, en faisceaux ou mèches continus, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur une cathode métallique
20 un courant suffisant pour former un plasma d'atomes et d'ions de la matière de cette cathode, à disposer les fibres sur le trajet du plasma, ce plasma faisant ondoyer les fibres, et à faire se condenser ce plasma sur les fibres de façon à former un enrobage métallique réfractaire ou
25 céramique à base métallique.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description qui va suivre, à titre d'exemples non limitatifs et en regard des dessins annexés sur lesquels :

les figures 1 et 2 sont des vues de côté et en coupe d'un appa-
30 reil convenant pour être utilisé dans la présente invention,

la figure 3 est une microphotographie, au microscope électronique à balayage et au grossissement 12 100, d'une fibre enrobée conforme à la présente invention,

la figure 4 est une microphotographie, au microscope électronique à transmission et au grossissement 100 000, de la fibre enrobée de la
35 figure 3,

la figure 5 est une microphotographie, au microscope électroni-

que à transmission et au grossissement 50 000, d'une fibre enrobée conforme à la technique antérieure, préparée en utilisant une pulvérisation haute-fréquence,

la figure 6 est une microphotographie, au microscope électronique à balayage et au grossissement 6 000, d'une fibre enrobée conforme à la présente invention,

la figure 7 est une microphotographie, au microscope électronique à balayage et au grossissement 7 500, d'une fibre enrobée conforme à la présente invention,

la figure 8 est une microphotographie, au microscope électronique à transmission et au grossissement 100 000, d'une fibre enrobée conforme à la présente invention,

la figure 9 est une microphotographie, au microscope électronique à transmission et au grossissement 50 000, d'une fibre enrobée conforme à la technique antérieure, préparée en utilisant un procédé de dépôt en phase gazeuse par voie chimique, et

la figure 10 est une microphotographie, au microscope électronique à balayage et au grossissement 25 300, d'une fibre enrobée conforme à la présente invention.

Comme matières fibreuses utilisables dans la présente invention, on peut citer le carbone et des fibres céramiques telles que par exemple des fibres d'alumine, d'alumine-silice, d'alumine-oxyde de bore-silice, de bore, de diborure de titane, de tungstène, de carbure de silicium, de nitrure de silicium, de nitrure de bore et d'Inconel (marque de commerce). Des fibres particulièrement préférées sont les fibres d'alpha-alumine et des fibres continues alumine-oxyde de bore-silice Nextel (marque de commerce), disponibles auprès de 3M Company. La matière fibreuse peut se présenter sous la forme d'une mèche ayant une longueur finie ou sous forme continue, chaque mèche contenant de quelques filaments à un grand nombre de filaments. D'une manière générale, le diamètre des fibres est compris entre environ 5 et 150 micromètres, de préférence entre 50 et 50 micromètres et, mieux, entre 5 et 30 micromètres.

Comme métaux réfractaires ou céramiques à base métallique utilisables pour constituer les enrobages isolants/interphase dans la présente invention, on peut citer par exemple le molybdène, le tantale, le tungstène et le niobium, les oxydes d'aluminium, d'yttrium, de zirconium, d'hafnium, de gadolinium, de titane, d'erbium et d'autres métaux

des terres rares, et les carbures de tantale, de tungstène, de niobium, de zirconium, d'hafnium et de titane. De préférence, on applique le métal réfractaire ou la céramique à base métallique de façon à obtenir une épaisseur d'enrobage d'environ 20 à 500 nanomètres et, mieux, d'environ
5 50 à 300 nanomètres.

On peut appliquer l'enrobage sur la matière fibreuse en utilisant un procédé de dépôt par arc cathodique. Un appareil utilisable pour un tel dépôt dans des applications discontinues est représenté à la figure 1. Une chambre sous vide 10 contient une cathode 13 formée d'une
10 matière conductrice au moyen de laquelle la fibre doit être enrobée, cette cathode 13 étant entourée par un anneau de confinement 14. Une anode 12 forme une partie de la chambre 10. Un courant est fourni par une source de courant à haute intensité 11 de façon à faire se produire une décharge en arc entre l'anode 12 et la cathode 13 et à faire se former un
15 plasma 19 à partir de cette cathode 13. Ce plasma 19 est dirigé au moyen d'un solénoïde magnétique 15 et se dépose sur une mèche de fibres 20 en rotation qui est maintenue dans un mors 21. Une bague isolante 17 sépare l'anode 12 de la partie de la chambre sous vide 10 dans laquelle la mèche de fibres est suspendue. D'une manière facultative, un gaz réactif et/ou
20 un gaz inerte peuvent être introduits par un tube 16.

Un autre appareil utilisable pour un tel procédé de dépôt, mais en vue d'un fonctionnement continu, est représenté à la figure 2. Une chambre sous vide 30 contient une cathode 33 formée de la matière conductrice au moyen de laquelle la fibre doit être enrobée, cette cathode 33
25 étant maintenue à l'intérieur d'une bague de confinement 34. Une anode 32 forme une partie de la chambre 30. Un courant est appliqué à partir d'une source de courant à haute intensité 31 de façon à faire se produire une décharge en arc entre l'anode 32 et la cathode 33 et à faire se former un plasma 39 à partir de cette cathode 33. Ce plasma 39 est dirigé au moyen
30 d'un solénoïde magnétique 35 et se dépose sur des fibres continues 40 qui sont fournies, à partir d'une bobine 41, sur des rouleaux 42 et 43 à boucles suspendues, pour revenir sur une bobine réceptrice 44. Un anneau isolant 37 sépare l'anode 32 de la partie de la chambre sous vide 30 dans laquelle la mèche de fibres est mise en boucles suspendues. D'une manière
35 facultative, un gaz réactif ou un gaz inerte peut être introduit par un tube 36.

Comme gaz inertes qu'on peut utiliser dans la présente inven-

tion, on peut citer l'argon, le krypton, le xénon, l'hélium et d'autres gaz appartenant aux groupe VIII de la classification périodique qui sont chimiquement inertes dans un environnement de plasma. L'utilisation de tels gaz favorise en général le développement d'une décharge plus stable à partir de la cathode. On préfère en général l'argon en raison de son prix et de sa disponibilité.

Comme gaz réactifs qu'on peut utiliser dans la présente invention, on peut citer l'oxygène, l'azote, l'ammoniac, des hydrocarbures et des gaz contenant du bore, tels que le diborane et la borazine.

Lorsque la matière conductrice de la cathode est reliée à la source de courant à haute intensité, des arcs se forment sur la surface de la cathode. Les arcs formés sont constitués par de petites zones lumineuses qui sont très mobiles et se déplacent rapidement au-dessus de la surface de la cathode. En raison de la densité élevée de courant contenue en chaque point, il se produit une ébullition rapide de la matière de la cathode qui forme un plasma d'atomes et d'ions de cette matière, cette dernière se déposant sur les fibres. La densité de courant en chaque point peut atteindre dix millions d'ampères par centimètre carré et cela conduit à l'ionisation de la plus grande partie de la vapeur émise.

L'énergie élevée d'activation et la fluence élevée des ions dans le plasma d'arc cathodique permettent de maîtriser la morphologie du dépôt et son aptitude à former des enrobages très denses. Les enrobages ont une structure à grain fin et en colonnes, la taille des grains étant de préférence comprise entre environ 5 et 75 nm et, mieux, entre 15 et 25 nm. Ces enrobages sont totalement denses, c'est-à-dire sans lacunes notables ni à l'intérieur des colonnes, ni entre celles-ci. L'expression "sans lacunes notables" utilisée ici correspond à une lacune visible pour 0,5 micromètre carré de surface, plus particulièrement lorsqu'on observe une microphotographie au microscope électronique à transmission et au grossissement 200 000. Une lacune visible a en général une taille d'environ 5 nm ou plus.

L'énergie élevée d'activation et la fluence élevée des ions font aussi ondoyer la mèche de fibres vers l'extérieur et font se séparer les fibres les unes des autres, ce qui permet le dépôt d'enrobages pratiquement uniformes, c'est-à-dire présentant, par rapport à la moyenne et à la fois en longueur et en section transversale, une déviation qui est inférieure à 80%, de préférence inférieure à 50% et, mieux, inférieure à

30%. Par ailleurs, la nature fluctuante du vent ionique, qui est due à la nature aléatoire du mouvement de l'arc sur la cathode, entraîne une agitation de la mèche de fibres qui provoque une séparation supplémentaire des fibres élémentaires.

5 Une adhérence excellente des enrobages sur la matière fibreuse résulte du procédé de dépôt à l'arc cathodique, étant donné que les ions à haute énergie présents dans le plasma entraînent une liaison interatomique énergétique, avec une certaine interdiffusion des enrobages et des fibres. Cette excellente adhérence est mise en évidence par une absence
10 d'écaillage à partir de la ligne de rupture lorsqu'on rompt une fibre enrobée.

 Le dépôt réactif de composés est possible en utilisant l'arc cathodique et en ajoutant simplement le gaz réactif dans la chambre d'enrobage. C'est ainsi par exemple que l'utilisation d'une cathode en
15 yttrium et d'une petite quantité d'oxygène dans la chambre entraîne un dépôt d'oxyde d'yttrium. On peut ainsi déposer des matières non conductrices en utilisant un arc cathodique. Les composés de dépôt réactif sont stoechiométriques et en général cristallins, à condition que suffisamment de gaz réactif soit fourni au système.

20 Les enrobages présents sur les fibres de la présente invention trouvent par exemple une utilisation en tant que couches protectrices servant à maîtriser la corrosion ou à maîtriser l'érosion, en tant que barrières de diffusion, agents de mouillage et couches interphase servant à maîtriser les propriétés mécaniques des composites préparés à partir de
25 ces fibres.

 Des matières fibreuses à enrobage isolant, conformes à l'invention, sont utiles pour rendre tenaces des matrices organiques et non organiques obtenues à partir de métaux, céramiques, verres, carbone et polymères. Ces enrobages isolants peuvent améliorer le mouillage des
30 matières fibreuses par la matrice, établir une résistance d'adhérence favorable entre les matières fibreuses et la matrice afin de rendre le composite encore plus tenace, empêcher une réaction chimique entre les matières fibreuses et la matrice et empêcher une dissolution de ces matières fibreuses dans cette matrice.

35 Les exemples non limitatifs suivants sont présentés dans le but de décrire et illustrer encore l'invention. Dans ces exemples, les caractéristiques des fibres enrobées ont été déterminées en utilisant les

méthodes suivantes.

On a utilisé le microscope électronique à transmission (MET) pour déterminer la structure des cristaux et des grains des enrobages et pour démontrer la présence de lacunes à l'intérieur de ces enrobages. On a noyé un certain nombre de courts tronçons des fibres enrobées, dont les caractéristiques sont à déterminer, dans de la colle colloïdale au carbone, provenant de Ted Pella, Inc., Redding, Californie (USA), se présentant sous la forme d'un disque de faible épaisseur et d'un diamètre de 0,118 pouce (3 mm). On a alors aminci ce disque dans une petite zone au moyen d'un double cylindre ionique Gatan Model 600, jusqu'à ce qu'un trou à bord biseauté aminci ait été réalisé dans le disque fibre/carbone. Au moyen d'un microscope électronique à transmission Jeol 200CX, on a alors réalisé des images de zones situées à proximité de ce bord biseauté, de façon à trouver une fibre enrobée montrant à la fois la fibre et l'enro-

15 bage.

On a utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) pour déterminer la morphologie des enrobages. La préparation d'échantillons utilisée pour l'analyse MEB dépendait de la matière enrobée.

Lorsque la matière fibreuse était constituée par des fibres d'alpha-alumine qui, d'une manière typique, ont un diamètre de 8 à 30 micromètres et qui ont une section transversale circulaire, on a utilisé la méthode qui suit. Sur une barre MEB en aluminium standard et au moyen d'un ruban adhésif double-face, on a fixé une section, d'une longueur de 0,25 pouce (0,64 cm), de la mèche de fibres enrobées, celle-ci contenant d'une manière typique plusieurs milliers de filaments. On a laissé les extrémités des filaments pendre sur le bord de la barre. En utilisant des ciseaux, on a sectionné sur les extrémités de la mèche ainsi pendante une longueur supplémentaire de 0,0625 pouce (0,16 cm). On a déposé par-dessus la barre et les filaments un enrobage supplémentaire de 90 angströms d'or-palladium et on les a introduits dans le MEB. Pour réaliser des images des extrémités des fibres et des enrobages appliqués, on a utilisé un MEB modèle JSM-35C, provenant de JEOL, Tokyo (Japon) ou un MEB modèle 240, provenant de Cambridge Instruments Ltd., Cambridge (Grande-Bretagne).

30

Pour des fibres de carbone ou des fibres Nextel 480 qui ont un diamètre de 5 à 12 micromètres, on a utilisé une technique MEB différente. En utilisant une époxy Epo-Kwick de Buehler, Inc., Lake Bluff,

35

Illinois (USA), on a emboîté une section d'une mèche multifilament enrobée, d'une longueur de 0,25 pouce (0,64 cm), dans une barre d'un diamètre de 1 pouce (2,54 cm) et d'une longueur de 0,5 pouce (1,27 cm). Au moyen d'abrasifs diamant, on a poli la surface de la barre ainsi noyée, avec ses extrémités de filament, jusqu'à une grosseur de grain de 0,5 micromètre. On a alors soumis la barre à une attaque, pendant 15 minutes et à 350 watts, dans un appareil d'attaque au plasma d'oxygène, du type à cylindre, modèle MICRO-RIE, provenant de Technics, Dublin, Californie (USA). On a alors déposé sur la barre ainsi produite un surenrobage de 90 angströms d'or-palladium, puis on l'a observée.

On a utilisé la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la phase cristalline des enrobages. On a broyé un certain nombre de courts tronçons de fibre enrobée en utilisant un mortier et un broyeur en carbure de bore. On a introduit la fibre et l'enrobage ainsi broyés dans un capillaire en verre d'un diamètre de 0,25 mm et d'une épaisseur de paroi de 0,002 mm. On a monté le capillaire ainsi rempli dans un appareil photographique à poudre Debye-Scherrer, provenant de General Electric Co., et on l'a exposé à des rayons X K-alpha cuivre émis par une source de rayons X modèle 3, provenant également de General Electric, fonctionnant à 40 kilovolts et 20 milliampères pendant une heure, pendant qu'on réalisait sur film photographique des images du motif de rayons X diffractés. On a utilisé un vernier pour mesurer la position des lignes de diffraction et on a procédé à une comparaison avec des motifs publiés de diffraction des rayons X sur poudre, afin d'obtenir les constantes de réseau et les identités de phase.

On a utilisé la microscopie optique (MO) pour déterminer de manière qualitative la qualité de l'enrobage présent sur une fibre transparente. En immergeant les fibres enrobées dans une huile qui a un indice optique de réfraction coïncidant avec celui de la fibre, puis en observant les fibres, imprégnées d'huile, en utilisant une lumière polarisée par prismes croisés et sous un microscope optique à grossissement 1 100, les fibres enrobées sont rendues presque invisibles et les enrobages se manifestent sous la forme de deux lignes parallèles. En utilisant cette technique, on peut observer l'uniformité de l'enrobage sur toute la longueur des fibres. Les fibres sont rendues invisibles à l'aide de cette technique, mais l'enrobage possède un indice de réfraction qui ne coïncide pas et il est clairement visible sous la forme de deux lignes bril-

lantes. On détermine l'uniformité de l'enrobage le long de la fibre en observant la largeur de ces lignes.

Pour les exemples 1 et 8, on a préparé des fibres d'alpha-alumine de la manière qui suit :

5 On a préparé une solution de formo-acétate d'aluminium, de composition $\text{Al}(\text{OH})_{1,8}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{0,6}(\text{O}_2\text{CH}_3)_{0,6}$, en faisant digérer une poudre d'aluminium, dans des conditions de reflux, dans une solution acide acétique-acide formique. Dans un ballon à fond rond de 1 000 ml, on a introduit 516,8 g d'eau déminéralisée, 44,6 ml d'acide acétique glacial
10 et 33,1 ml d'acide formique concentré. On a porté la solution à ébullition à gros bouillons et on a ajouté 34,9 g de poudre métallique d'aluminium au mélange d'acide carboxylique en ébullition, en trois portions d'à peu près 12 g chacune et sur une période de deux heures. Il en est résulté une réaction exothermique après l'addition initiale et on a modéré la
15 vitesse de la réaction en ajoutant de temps en temps de l'eau déminéralisée à la température ambiante. La digestion s'est poursuivie pendant 10 heures, puis on a refroidi la solution, légèrement trouble, et on l'a filtrée sur un papier filtre Whatman n° 54 et un papier filtre Whatman n° 5. L'analyse gravimétrique a permis de déterminer une valeur de 9,25%
20 pour le pourcentage de matières solides.

 On a préparé une solution de nitrate de fer en dissolvant 19,73 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans 800 ml d'eau déminéralisée. On a ensuite dissous 9,40 g de NH_4HCO_3 dans 150 g d'eau et on a ajouté lentement le tout à la solution de nitrate de fer, agitée rapidement, sur une période de 5
25 minutes. On a alors agité la solution et élevé sa température (température maximale 80°C) et on l'a dialysée en faisant passer de l'eau déminéralisée à travers un tube de dialyse qui était immergé dans la solution de fer hydrolysée. On a interrompu le chauffage après 40 minutes, mais on a procédé à la dialyse jusqu'au lendemain. La dispersion finale a été de
30 0,39% en poids d'équivalent fer.

 On a préparé un sol à filer en ajoutant 13,3 g de la solution de polymère de fer hydraté et 162 g de la solution de formo-acétate d'aluminium qu'on a soumis à une agitation rapide. On y a ajouté 2,5 g d'une solution d'acide lactique à 85%. Tout en maintenant une agitation
35 rapide, on a ajouté 0,52 g de silice colloïdale Nalco (marque de commerce) 2326 (taille de particule 50 angströms, ion ammonium stabilisé, 14,5% de SiO_2 , disponible auprès de Nalco Chemical Company). On a ajouté goutte

à goutte une quantité finale de 0,09 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 20 g d'eau de façon à obtenir une composition nominale d'oxyde $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\%$ d'équivalent fer + 0,5% de $\text{SiO}_2 + 0,1\%$ de MgO .

On a filé des fibres, on les a recueillies et porté leur température à 650°C dans l'air, cette élévation de température se faisant à raison de 150°C par heure. On a alors rapidement porté ces fibres, préchauffées, à 1 400°C dans l'air, dans un Four à Température Rapide CM (marque de commerce) (CM, Inc., Bloomfield, New-Jersey, USA) et on les a maintenues à cette température pendant 10 minutes afin de les convertir en alpha-alumine.

Exemple 1

On a fixé, sur une pince tournant à 45 tours par minute, et sans tension, une mèche de fibres d'alpha-alumine d'une longueur de 4 pouces (10,2 cm) et contenant 5 000 fibres environ, chaque fibre ayant un diamètre de 16 à 30 micromètres environ. On a placé la pince dans un appareil à arc cathodique du type à confinement au nitrure de bore Model 1 000, provenant de Metco Cat Arc, division de Perkin Elmer Corp., qui est représenté à la figure 1 et est analogue à celui décrit dans le brevet US-A-3 836 451 (Snaper) et qui comporte un solénoïde magnétique tel que décrit dans l'article de Gilmore et autres, "Pulsed Metallic-Plasma Generators", Proceeding of the IEEE, V. 60, n° 8, pages 977-991, qui est incorporé ici à titre de référence, d'une façon telle que la mèche de fibres soit à 10 pouces (25,4 cm) de la cathode. On a monté une cathode en yttrium d'un diamètre de 2,25 pouces (5,7 cm) et d'une épaisseur de 1 pouce (2,54 cm), provenant de Research Chemicals, Inc., Phoenix, Arizona (USA), sur un porte-cathode à refroidissement par eau qu'on a placé dans une chambre sous vide de l'appareil soumise à un cryopompage. Une fois qu'on a fait le vide dans la chambre sous vide jusqu'à 2×10^{-6} torrs, on a isolé la pompe à vide poussé et on a introduit dans la chambre un mélange formé d'argon à un débit de 15 cm^3/s et d'oxygène à un débit de 55 cm^3/s . La pression de la chambre était de 11,6 millitorrs. On a allumé un arc sur la surface de la cathode et on l'a réglé à 150 ampères sous 50 volts. Un solénoïde d'une longueur de 6 pouces (15,2 cm) fournissant un champ magnétique de 50 Gauss servait à canaliser le plasma d'yttrium jusqu'à la mèche de fibres. Au cours du dépôt de plasma, on a observé que la mèche de fibres s'ouvrait en ondoyant, ce qui permettait à chaque fibre élémentaire d'être enrobée. La durée totale de dépôt,

de l'allumage de l'arc à son extinction, était de 5 minutes.

La microphotographie MEB de cette fibre qui est présentée à la figure 3 prouve que l'enrobage a une fine structure en colonnes et possède une épaisseur pratiquement uniforme. Un examen plus détaillé en MEB a
5 révélé que toutes les fibres présentes dans la mèche étaient enrobées sous une épaisseur de 150 nm, avec une variation de 50 nm.

La microphotographie MET de cette fibre d'alpha-alumine qui est présentée à la figure 4 montre que l'enrobage est constitué par un enrobage d'oxyde d'yttrium à fine microstructure en colonnes, totalement
10 exempt de lacunes. Les colonnes avaient une largeur de 15 nm et se présentaient étroitement serrées, sans lacunes.

La MO a révélé que les fibres étaient uniformément enrobées dans le sens de la longueur, sous une épaisseur d'enrobage de 150 nm et avec une variation de 50 nm.

15 L'analyse DRX des fibres a montré que la seule phase présente dans l'enrobage était de l'oxyde d'yttrium cubique.

Exemple de comparaison 1A

On a utilisé la pulvérisation haute fréquence (HF) pour déposer de l'oxyde d'yttrium sur les mêmes fibres d'alpha-alumine que dans
20 l'exemple 1. Dans un système de pulvérisation Perkin Elmer Randex à cryo-pompasse, on a monté une cathode en oxyde d'yttrium à 99,9%, d'un diamètre de 4 pouces (10,2 cm), provenant de Cerac, Inc., Milwaukee, Wisconsin (USA). Sur cette cathode, on a appliqué 500 watts de courant HF à 13,56 MHz, avec un mélange d'argon Linde UHP Specialty additionné de 10% d'oxygène gazeux aux conditions ambiantes, et on a maintenu la pression de la
25 chambre à 10 millitorrs. On a monté les fibres parallèlement les unes aux autres dans un petit cadre métallique situé à une distance de 7,5 cm de la surface de la cathode et on a laissé se produire la pulvérisation pendant 150 minutes. On a alors provoqué une mise à l'air de la chambre et on a retourné le cadre de 180° par rapport à la cathode. On a à
30 nouveau fait s'établir les mêmes conditions que précédemment pour la chambre et on a poursuivi la pulvérisation pendant 130 minutes.

La microphotographie MET de la figure 5 montre que l'enrobage présente une microstructure grossière présentant une taille de grain
35 d'oxyde d'yttrium de 500 angströms et de nombreuses lacunes, d'une taille de 5 nm ou plus, situées entre les grains et sur toute l'étendue de la structure de l'enrobage.

L'analyse DRX des fibres a montré que l'enrobage était un mélange d'oxyde d'yttrium amorphe et d'oxyde d'yttrium cubique.

Exemple 2

En utilisant un appareil à arc cathodique tel que représenté à la figure 2, on a enrobé une mèche continue de fibres contenant environ 780 filaments de Nextel (marque de commerce) 480, disponible auprès de 3M Co., Saint Paul, Minnesota (USA). On a produit un plasma de la même manière que dans l'exemple 1, à la seule différence du fait que la vapeur était produite à partir d'une cathode en zirconium provenant de Phoenix Metallurgical, Inc., Houston, Texas (USA), que le courant d'arc était de 150 ampères, que le débit d'argon gazeux était de $37 \text{ cm}^3/\text{s}$, que le débit d'oxygène gazeux était de $44 \text{ cm}^3/\text{s}$ et que la pression de la chambre était de 30 millitorrs. On a enroulé la mèche autour de cylindres à boucles suspendues, chacun d'un diamètre de 1 pouce (2,54 cm), dont la distance, d'axe à axe, était de 8 pouces (20,3 cm). La mèche faisait ainsi sept passages à travers la vapeur ionisante, ce qui correspondait à un temps de séjour de 0,5 minute dans cette vapeur. On a observé que, pendant le dépôt du plasma, cette mèche de fibres s'ouvrait en ondoyant, ce qui permettait à chaque fibre individuelle d'être enrobée.

La MO a révélé que les fibres étaient uniformément enrobées dans le sens de la longueur.

L'analyse MEB des fibres a montré que toutes les fibres présentes dans la mèche étaient enrobées sous une épaisseur de 150 nm, avec une variation de 70 nm, et qu'elles présentaient une microstructure de fines colonnes, sans lacunes entre elles. Par l'expression "fines colonnes", on entend des colonnes d'un diamètre de 150 à 200 angströms. La microphotographie MEB de la figure 6 montre l'enrobage dense et uniforme d'oxyde de zirconium présent sur la fibre. On pense que les irrégularités présentes sur la partie inférieure de la fibre proviennent de la préparation de la barre.

Exemple 3

On a enrobé d'oxyde de zirconium des fibres de Nextel (marque de commerce) 480 en utilisant le mode opératoire exposé à l'exemple 2, à la seule différence du fait que le courant d'arc était de 150 ampères, que le débit d'argon gazeux était de $50 \text{ cm}^3/\text{s}$, que le débit d'oxygène était de $44 \text{ cm}^3/\text{s}$, que la pression de la chambre était de 24 millitorrs et que la durée d'enrobage était d'une minute.

La MO a révélé que les fibres étaient uniformément enrobées dans le sens de la longueur. La microphotographie MEB de la figure 7 montre que les fibres sont enrobées sous une épaisseur de 100 nm, avec une variation de 50 nm, et qu'elles possèdent une microstructure de fines colonnes, sans lacunes entre elles. Une analyse MEB supplémentaire a montré que toutes les fibres présentes dans la mèche étaient enrobées de la même manière que la fibre représentée à la figure 7. La MET a démontré la présence d'un enrobage dense et uniforme d'oxyde de zirconium sur la fibre.

10 Exemple 4

On a enrobé des fibres de Nextel (marque de commerce) 480 de la même manière qu'à l'exemple 2, à la seule différence du fait qu'on a remplacé la cathode en zirconium par une cathode en hafnium de qualité du commerce, provenant de Phoenix Metallurgical, que le débit d'argon gazeux était de 43 cm³/s, que le débit d'oxygène était de 45 cm³/s, que la pression de la chambre était de 28 millitorrs et que la durée d'enrobage était d'une minute, ce qui a permis de produire un enrobage dense de HfO₂ sur les fibres en Nextel 480.

La MO a révélé que les fibres étaient uniformément enrobées dans le sens de la longueur. L'analyse MEB des fibres a démontré que toutes les fibres présentes dans la mèche étaient enrobées sous une épaisseur de 100 nm, avec une variation de 50 nm, et qu'elles possédaient une microstructure de fines colonnes, sans lacunes entre elles.

Exemple 5

On a enrobé des fibres de Nextel (marque de commerce) 480 de la même manière qu'à l'exemple 2, à la seule différence du fait qu'on a remplacé la cathode en zirconium par une cathode en titane pur à 99,9%, provenant d'Industrial Titanium Corp., Northbrook, Illinois (USA), que le courant d'arc était de 150 ampères, qu'on n'utilisait pas d'écoulement d'argon gazeux, que de l'azote, à un débit de 44 cm³/s, remplaçait l'oxygène en tant que gaz réactif, que la pression de la chambre était de 11 millitorrs et que la durée d'enrobage était d'une minute, ce qui a permis de produire un enrobage de TiN sur les fibres.

Ainsi qu'on peut le voir d'après la microphotographie MET de la figure 8, la fibre comportait un enrobage de nitrure de titane à microstructure en fines colonnes, cet enrobage étant totalement exempt de lacunes. Les colonnes avaient une largeur de 150 angströms et se présen-

taient d'une manière étroitement serrée, sans lacunes. L'analyse MEB des fibres a démontré que toutes les fibres présentes dans la mèche étaient enrobées sous une épaisseur de 300 nm, avec une variation de 150 nm, qu'elles possédaient une microstructure en fines colonnes, sans lacunes entre elles. L'analyse DRX des fibres a montré que l'enrobage avait une structure cristalline cubique.

Exemple de comparaison 5A

On a appliqué un enrobage de TiN sur des fibres de Nextel (marque de commerce) 480 en utilisant un procédé CVD de la manière qui suit. En les tirant, on a fait passer les fibres de Nextel 480 dans un four tubulaire d'une longueur de 12 pouces (30,5 cm) et à 550°C. Les produits réagissants fournis à ce four étaient du tétrachlorure de titane à 32 cm³/s et de l'azote à 1 200 cm³/s, avec un véhicule gazeux formé d'hydrogène à 3 200 cm³/s.

Ainsi qu'on peut l'observer sur la microphotographie MET de la figure 9, les fibres avaient une structure équiaxe constituée de nombreuses lacunes d'une taille de 5 nm ou plus et situées entre des grains aciculaires. L'analyse MEB des fibres a démontré que l'enrobage possède une microstructure pelucheuse remplie de lacunes. L'analyse DRX des fibres a révélé que l'enrobage était du nitrure de titane tétragonal.

Exemple 6

On a enrobé des fibres de Nextel (marque de commerce) 480 de la même manière qu'à l'exemple 2, à la seule différence du fait qu'à la place de la cathode en zirconium, on a utilisé une cathode en aluminium pur à 99,9%, que le courant d'arc était de 50 ampères, que le débit d'argon gazeux était de 2 cm³/s, que le débit d'oxygène gazeux était de 30 cm³/s, que la pression de la chambre était de 10 millitorrs et que la durée d'enrobage était de 2 minutes, ce qui a permis de produire un enrobage dense d'Al₂O₃ sur les fibres de Nextel (marque de commerce) 480.

La MO a révélé que les fibres étaient uniformément enrobées dans le sens de la longueur. L'analyse MEB des fibres a démontré que toutes les fibres présentes dans la mèche étaient enrobées sous une épaisseur de 100 nm, avec une variation de 50 nm, et qu'elles possédaient une microstructure de fines colonnes, sans lacunes entre elles.

Exemple 7

On a enrobé des fibres de carbone (Thornel (marque de commerce) 3K type T300, disponible auprès d'Amoco Performance Products, Greenville,

Caroline du Sud (USA), d'une longueur de 10,2 cm et d'un diamètre de 7 micromètres) en utilisant le mode opératoire de l'exemple 1, à la seule différence du fait qu'à la place de la cathode en yttrium, on a utilisé une cathode en aluminium pur à 99,9%, que le courant d'arc était de 50 ampères, que le débit d'argon était de 2 cm³/s, que le débit d'oxygène était de 30,1 cm³/s, que la pression de la chambre était de 7,4 millitorrs et que la durée d'enrobage était de 4 minutes, ce qui a permis de produire un enrobage dense d'Al₂O₃ sur les fibres de carbone.

L'analyse MEB des fibres a démontré que toutes les fibres présentes dans la mèche étaient enrobées sous une épaisseur de 200 nm, avec une variation de 100 nm, et qu'elles possédaient une microstructure de fines colonnes, sans lacunes entre elles.

Exemple 8

On a enrobé des fibres d'aluminium, du type utilisé à l'exemple 1, de la même manière que dans cet exemple 1, à la seule différence du fait qu'on a utilisé une cathode en gadolinium pur à 99,9% provenant de Research Chemicals, Inc., que le courant d'arc était de 50 ampères, que le débit d'argon gazeux était de 2 cm³/s, que le débit d'oxygène était de 30,1 cm³/s, que la pression de la chambre était de 11 millitorrs et que la durée de séjour était de 2 minutes, ce qui a permis de produire un enrobage dense d'oxyde de gadolinium cubique sur les fibres d'alumine.

L'analyse MEB des fibres a démontré que toutes les fibres présentes dans la mèche étaient enrobées sous une épaisseur de 500 nm, avec une variation de 200 nm, et qu'elles possédaient une microstructure de fines colonnes, sans lacunes entre elles. L'analyse DRX des fibres a révélé un enrobage d'oxyde de gadolinium cubique.

Exemple 9

On a enrobé des fibres de Nextel (marque de commerce) 480 de la même manière qu'à l'exemple 2, en utilisant une cathode en zirconium de qualité du commerce, provenant de Phoenix Metallurgical, un courant d'arc de 150 ampères, pas d'apport d'argon, du méthane, sous un débit de 58,5 cm³/s, en tant que gaz réactif à la place de l'oxygène, une pression de la chambre de 16 millitorrs et une durée d'enrobage de 2 minutes, ce qui a permis de produire un enrobage dense de ZrC sur les fibres de Nextel (marque de commerce) 480.

L'analyse MEB des fibres a montré que toutes les fibres présentes dans la mèche étaient enrobées sous une épaisseur de 100 nm, avec une

variation de 50 nm, et qu'elles possédaient une microstructure de fines colonnes, sans lacunes entre elles. L'analyse DRX des fibres a révélé un enrobage de carbure de zirconium.

Exemple 10

5 On a enrobé des fibres de Nextel (marque de commerce) 480 de la même manière qu'à l'exemple 2, à la seule différence du fait qu'on a utilisé une cathode en molybdène pur à 99,9%, que le débit d'argon était de 15 cm³/s, qu'aucun gaz réactif n'était fourni à la chambre, que la pression de la chambre était de 10 millitorrs et que la durée d'enrobage
10 était de 2 minutes, ce qui a permis de produire des enrobages denses de Mo sur les fibres de Nextel (marque de commerce) 480.

L'analyse MEB des fibres a démontré que toutes les fibres présentes dans la mèche étaient enrobées sous une épaisseur de 100 nm, avec une variation de 50 nm, et qu'elles possédaient une microstructure de
15 fines colonnes, sans lacunes entre elles.

Exemple 11

On a enrobé des fibres de carbone (Thornel 3K type T300) en utilisant le mode opératoire de l'exemple 1, à la seule différence du fait qu'on a utilisé une cathode en molybdène pur à 99,9%, que le courant
20 d'arc était de 150 ampères, que le débit d'argon était de 15 cm³/s, qu'on n'utilisait pas d'apport d'oxygène, que la pression de la chambre était de 9,8 millitorrs et que la durée d'enrobage était de 4 minutes, ce qui a permis de produire un enrobage dense de Mo sur les fibres de carbone.

Ainsi qu'on peut le voir sur la microphotographie MEB de la
25 figure 10, l'enrobage présentait une microstructure de fines colonnes, sans lacunes entre elles. Une analyse MEB supplémentaire des fibres a révélé que toutes les fibres présentes dans la mèche étaient enrobées sous une épaisseur de 100 nm, avec une variation de 50 nm.

Exemple 12

30 On a enrobé des fibres de Nextel (marque de commerce) 480 de la même manière qu'à l'exemple 2, à la seule différence du fait qu'on a utilisé une cathode en tantale pur à 99,9%, que le courant d'arc était de 150 ampères, que le débit d'argon gazeux était de 15 cm³/s, qu'on n'utilisait pas d'apport d'oxygène, que la pression de la chambre était de 9,8
35 millitorrs et que la durée d'enrobage était de 2 minutes, ce qui a permis de produire des enrobages denses de Ta sur les fibres de Nextel (marque de commerce) 480.

L'analyse MEB des fibres a révélé que toutes les fibres présentes dans la mèche étaient enrobées sous une épaisseur de 100 nm, avec une variation de 50 nm, et qu'elles possédaient une microstructure de fines colonnes, sans lacunes entre elles.

5 Exemple 13

On a enrobé des fibres de carbone (Thornel (marque de commerce) 3K type T300) de la même manière qu'à l'exemple 1, à la seule différence du fait qu'on a utilisé une cathode en tantale pur à 99,9%, que le courant d'arc était de 150 ampères, que le débit d'argon gazeux était de 10 15,1 cm³/s, qu'on n'utilisait pas d'apport d'oxygène, que la pression de la chambre était de 9,8 millitorrs et que la durée d'enrobage était de 4 minutes, ce qui a permis de produire des enrobages denses de Ta sur les fibres de carbone.

L'analyse MEB des fibres a démontré que toutes les fibres présentes dans la mèche étaient enrobées sous une épaisseur de 100 nm, avec une variation de 50 nm, et qu'elles possédaient une microstructure de fines colonnes, sans lacunes entre elles.

REVENDEICATIONS

1. Fibre enrobée, caractérisée en ce qu'elle comprend une fibre
céramique, métallique ou en carbone présentant sur elle un enrobage en un
métal réfractaire ou une matière céramique à base métallique, l'enrobage
étant pratiquement uniforme et possédant une morphologie qui est à grain
5 fin et est pratiquement exempte de lacunes.

2. Fibre enrobée suivant la revendication 1, caractérisée en ce
que la fibre métallique est du tungstène ou de l'Inconel.

3. Fibre enrobée suivant la revendication 1, caractérisée en ce
que la fibre est de l'alumine, de l'alumine-silice, de l'alumine-oxyde de
10 bore-silice, du bore, du diborure de titane, du carbure de silicium, du
nitrure de silicium ou du nitrure de bore.

4. Fibre enrobée suivant la revendication 3, caractérisée en ce
que la fibre est de l'alpha-alumine ou de l'alumine-oxyde de bore-silice.

5. Fibre enrobée suivant la revendication 1, caractérisée en ce
15 que la fibre a un diamètre d'environ 5 à 150 micromètres.

6. Fibre enrobée suivant la revendication 1, caractérisée en ce
que la fibre a un diamètre de 5 à 50 micromètres.

7. Fibre enrobée suivant la revendication 1, caractérisée en ce
que l'enrobage est en molybdène, tantale, tungstène ou niobium, en un
20 oxyde d'aluminium, titane, zirconium, hafnium, yttrium, gadolinium,
erbium ou autre métal de terres rares, ou en un carbure de tantale,
tungstène, niobium, zirconium, hafnium ou titane.

8. Fibre enrobée suivant la revendication 1, caractérisée en ce
que l'enrobage a une épaisseur d'environ 20 à 500 nanomètres.

25 9. Fibre enrobée suivant la revendication 1, caractérisée en ce
que l'enrobage a une épaisseur d'environ 50 à 300 nanomètres.

10. Fibre enrobée suivant la revendication 1, caractérisée en
ce que l'enrobage a une taille de grain d'environ 5 à 75 nanomètres.

11. Fibre enrobée suivant la revendication 1, caractérisée en
30 ce que l'enrobage a une taille de grain d'environ 15 à 25 nanomètres.

12. Fibre enrobée suivant la revendication 1, caractérisée en
ce que l'enrobage comporte une lacune visible, ou moins, pour 0,5 micro-
mètre carré de surface, une lacune visible ayant une taille de 5 nano-
mètres ou plus.

35 13. Fibre enrobée suivant la revendication 1, caractérisée en
ce que la fibre est de l'alpha-alumine et en ce que l'enrobage est de

l'oxyde d'yttrium.

14. Procédé d'enrobage de fibres céramiques, métalliques ou en carbone, en faisceaux ou mèches continus, caractérisé en ce qu'il consiste :

5 (a) à appliquer sur une cathode métallique un courant suffisant pour former un plasma d'atomes et d'ions de la matière de cette cathode,

 (b) à disposer les fibres sur le trajet du plasma, ce plasma faisant ondoyer les fibres, et

 (c) à faire se condenser ce plasma sur les fibres de façon à
10 former un enrobage métallique réfractaire ou céramique à base métallique.

15. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce qu'il consiste en outre à fournir, pendant l'opération (a), un gaz qui est inerte vis-à-vis du plasma.

16. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce que
15 le gaz inerte est choisi parmi l'argon, le krypton, le xénon, l'hélium ou un élément du groupe VIII de la Classification Périodique.

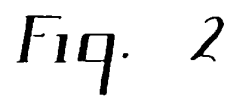
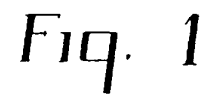
17. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce qu'il consiste à fournir en outre un gaz réactif pendant l'opération (a).

18. Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce que
20 le gaz réactif est l'oxygène, l'azote, l'ammoniac, un hydrocarbure ou un gaz contenant du bore.

19. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que la fibre métallique est en tungstène ou en Inconel.

20. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que
25 la fibre est de l'alumine, de l'alumine-silice, de l'alumine-oxyde de bore-silice, du bore, du diborure de titane, du carbure de silicium, du nitrure de silicium ou du nitrure de bore.

21. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que la fibre est de l'alpha-alumine ou de l'alumine-oxyde de bore-silice.



*Fig. 3**Fig. 4*



Fig. 5

Fig. 6



*Fig. 7**Fig. 8*

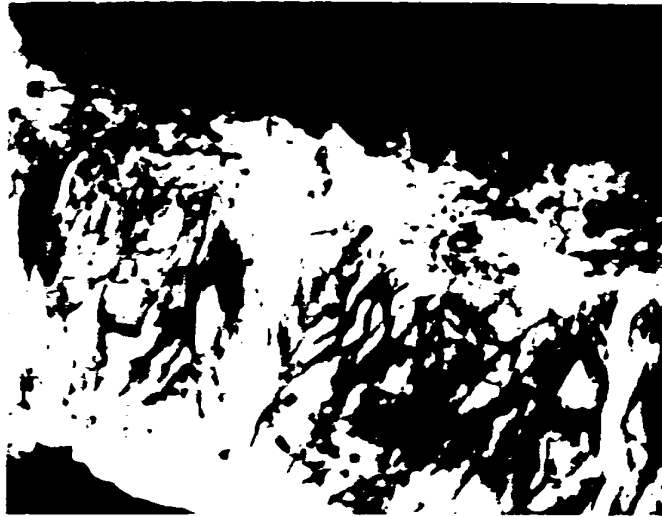


Fig. 9

Fig. 10

