(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 675 141**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **91 04304**

(51) Int Cl[5] : C 04 B 35/80, 35/56

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 09.04.91.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 16.10.92 Bulletin 92/42.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION Société anonyme* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** Robin-Brosse Christian, Rocher Jean-Philippe et Naslain Roger.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Cabinet Beau de Loménie.

(54) Matériau composite à matrice céramique avec interphase lamellaire entre fibres de renfort réfractaires et matrice, et procédé pour sa fabrication.

(57) L'interphase lamellaire est essentiellement constituée par un carbure de silicium et de titane "Ti_3SiC_2" qui est formé sur les fibres du renfort de préférence par infiltration chimique en phase vapeur.

FR 2 675 141 - A1

Matériau composite à matrice céramique avec interphase lamellaire entre fibres de renfort réfractaires et matrice, et procédé pour sa fabrication.

La présente invention concerne les matériaux composites à matrice céramique comprenant un renfort fibreux constitué de fibres réfractaires et densifié par la matrice céramique.

Plus particulièrement, l'invention concerne des matériaux composites de ce type dans lesquels une couche intermédiaire, ou interphase, est formée entre les fibres du renfort et la matrice céramique.

Dans un matériau composite à renfort fibreux, l'obtention de résistance en traction élevée demande en principe une liaison relativement forte entre les fibres du renfort et la matrice afin d'assurer une bonne transmission au renfort des efforts appliqués au matériau. Or, par sa nature, une matrice céramique a une faible résistance aux chocs et une grande sensibilité à l'entaille. L'obtention d'un matériau composite à matrice céramique peu sensible aux chocs et à la propagation des fissures demande alors en principe une liaison relativement faible entre les fibres et la matrice, faute de quoi une fissure atteignant une fibre après s'être propagée dans la matrice continue sa propagation dans la fibre et la rompt.

Pour résoudre ce dilemme, il a été proposé dans le document EP-A-0 172 082 de former entre les fibres du renfort et la matrice une couche intermédiaire en un matériau à structure lamellaire. Cette couche intermédiaire, ou interphase, adhère aux fibres et à la matrice et assure ainsi la transmission des efforts entre la matrice et le renfort fibreux. Toutefois, du fait de sa nature lamellaire, l'interphase présente une capacité de déformation en cisaillement permettant une relaxation des contraintes à fond de fissure lorsqu'une fissure, s'étant propagée à travers la matrice, atteint l'interphase. Si le niveau de contrainte à fond de fissure est inférieur à la contrainte à rupture locale de l'interphase, la fissure est arrêtée. Sinon, la fissure se propage (avec absorption de l'énergie de fissuration), mais cette fissure, compte tenu des

propriétés anisotropes de l'interphase, peut être déviée et se propager sans induire nécessairement la rupture de la fibre adjacente à l'interphase.

Dans le document EP-A-0 172 082, le concept d'interphase lamellaire est mis en oeuvre, avec de très bons résultats, au moyen de pyrocarbone ou de nitrure de bore.

Toutefois, pour des applications à températures élevées, le pyrocarbone et le nitrure de bore présentent un inconvénient consistant dans leur faible résistance à l'oxydation.

Aussi, la présente invention a-t-elle pour but de proposer un matériau composite à matrice céramique muni d'une nouvelle interphase lamellaire ayant une tenue améliorée à l'oxydation aux températures élevées.

Ce but est atteint du fait que, conformément à l'invention, l'interphase lamellaire entre fibres du renfort et matrice céramique est constituée d'un carbure de silicium et de titane contenant majoritairement le composé Ti_3SiC_2, que l'on appellera par la suite "Ti_3SiC_2".

Dans l'interphase lamellaire, le composé ternaire "Ti_3SiC_2" peut être associé à des composés tels que carbure de titane ou siliciures de titane, présents en tant qu'espèces minoritaires.

L'invention a aussi pour but de fournir un procédé permettant la formation de cette interphase lamellaire "Ti_3SiC_2".

Le carbure de titane et de silicium "Ti_3SiC_2" a une structure en "feuillets" très anisotrope lui conférant les qualités mécaniques nécessaires pour constituer une interphase lamellaire.

En outre, "Ti_3SiC_2" peut supporter des hautes températures jusqu'à 1 000°C en milieu oxydant sans dégradation substantielle. Ainsi, dans le cas d'un matériau composite dont le renfort et la matrice sont en un matériau, tel qu'une céramique, résistant à l'oxydation, l'utilisation d'une interphase en "Ti_3SiC_2" peut permettre d'éviter l'adjonction d'une protection antioxydation pour des températures d'utilisation n'excédant pas 1 000°C environ. Il en est ainsi, en particulier, pour un matériau

composite de type SiC/SiC (fibres du renfort et matrice essentiellement en carbure de silicium).

A titre de comparaison, le pyrocarbone de type laminaire et le nitrure de bore ont des températures limites d'utilisation en milieu oxydant respectivement égales à environ 400°C et 800°C.

Par rapport au pyrocarbone, "Ti_3SiC_2" présente donc l'avantage d'une possible utilisation en milieu oxydant à une température notablement plus élevée.

Par rapport au nitrure de bore, "Ti_3SiC_2" présente l'avantage de former, par oxydation, une phase vitreuse TiO_2-SiO_2 ayant de meilleures propriétés que la phase B_2O_3 formée par oxydation du nitrure de bore. En particulier, la phase TiO_2-SiO_2 a un meilleur comportement visqueux (moins "liquide") que B_2O_3 et peut donc assurer une fonction d'autocicatrisation vis-à-vis de fissures. De plus, la phase TiO_2-SiO_2 a une tension de vapeur plus faible que celle de B_2O_3 et est donc moins sujette à l'évaporation sous trèsfaible pression ; en outre, elle est moins sensible à l'humidité que B_2O_3. Par conséquent, pour certaines utilisatoins telles que dans des éléments de structure d'avions ou engins spatiaux subissant des échauffements importants dans l'atmosphère et exposés à de très faibles pressions à haute altitude, l'interphase "Ti_3SiC_2" confère au matériau composite un avantage particulier par rapport à l'interphase BN en raison du caractère autoprotecteur de la phase TiO_2-SiO_2, ce qui n'est pas le cas de B_2O_3.

Le domaine d'application de l'invention est préférentiellement celui des matériaux composites de type céramique/céramique, mais n'est pas limité à ce domaine. Il englobe aussi les matériaux composites à matrice céramique et à renfort en matériau réfractaire autre que céramique, par exemple à renfort en fibres de carbone. Dans ce dernier cas, une protection anti-oxydation est à l'évidence nécessaire pour protéger les fibres de renfort pour des utilisations en milieu oxydant à température élevée.

L'interphase "Ti_3SiC_2" doit entourer chaque fibre élémentaire. L'effet recherché est atteint dès lors que l'interphase lamellaire est présente de façon continue sur la surface de chaque fibre. L'épaisseur minimale de l'interphase "Ti_3SiC_2" peut donc

être très faible, c'est-à-dire de quelques dizaines de nanomètres, par exemple 50 nanomètres. L'interphase "Ti_3SiC_2" doit laisser les fibres substantiellement indépendantes, c'est-à-dire ne pas créer de pontages entre les fibres pour qu'elles remplissent au mieux leur fonction de renfort au sein de la matrice céramique. Aussi, l'épaisseur de l'interphase "Ti_3SiC_2" doit être limitée pour ne pas constituer en fait une première phase de matrice emprisonnant complètement le renfort. C'est pourquoi l'interphase "Ti_3SiC_2" a une épaisseur au plus de quelques microns, de préférence inférieure à 0,5 micron.

L'interphase lamellaire est de préférence formée par infiltration chimique en phase vapeur, technique qui permet de réaliser un revêtement continu et sensiblement uniforme sur chaque fibre élémentaire du renfort. La technique d'infiltration chimique en phase vapeur est bien connue. Elle consiste, dans des conditions de température et de pression déterminées, à amener au contact d'un substrat une phase gazeuse contenant des constituants qui, par réaction, donne le matériau à infiltrer au sein du substrat.

Un exemple de réalisation d'un matériau composite à matrice céramique muni d'une interphase lamellaire "Ti_3SiC_2" sera maintenant décrit.

Exemple

Une texture de renfort est réalisée par empilement à plat de strates de tissu essentiellement en carbure de silicium formé de fibres "Nicalon" de la société japonaise NIPPON CARBON, le taux volumique de fibres étant environ égal à 40 % (pourcentage du volume total apparent de la texture effectivement occupé par les fibres).

La texture de renfort SiC est placée dans un four d'infiltration chimique en phase vapeur où la température est portée à environ 1 000°C. Une phase gazeuse est admise dans le four, comprenant un mélange de dichlorosilane (SiH_2Cl_2), chlorure de titane ($TiCl_4$), propane (C_3H_8) et gaz hydrogène (H_2). La pression totale de la phase gazeuse dans le four est d'environ 5 kPa, les pressions partielles de SiH_2Cl_2, $TiCl_4$, C_3H_8 et H_2

étant environ égales à, respectivement, 1 kPa, 1,4 kPa, 0,8 kPa et 1,8 kPa.

Les constituants de la phase gazeuse réagissent entre eux pour donner le carbure de silicium et de titane "Ti_3SiC_2" recherché à partir du mécanisme réactionnel suivant :

$$3SiH_2Cl_2 + 9TiCl_4 + 2C_3H_8 + 7H_2 \longrightarrow 3Ti_3SiC_2 + 36HCl$$

Des espèces minoritaires autres que le composé ternaire Ti_3SiC_2 sont formées, notamment carbure de titane et siliciures de titane.

L'infiltration est poursuivie jusqu'à donner un revêtement de "Ti_3SiC_2" sur les fibres d'une épaisseur de 0,1 micron environ.

D'autres conditions d'infiltration pourraient être choisies, par exemple, en remplaçant le dichlorosilane par un autre composé contenant du silicium et du chlore, ou le propane par un autre hydrocarbure.

Après formation de l'interphase lamellaire, la texture de renfort ainsi revêtue est densifiée par du carbure de silicium. La densification peut être réalisée dans le même four d'infiltration, dans la continuité du dépôt de "Ti_3SiC_2", en adaptant la compositionde la phase gazeuse et les conditions de température et pression. De façon connue en soi, la matrice en carbure de silicium est formée par infiltration chimique en phase vapeur à une température d'environ 1 000°C à partir d'une phase gazeuse contenant un mélange de méthyltrichlorosilane (CH_3SiCl_3) et d'hydrogène (H_2), comme décrit dans le brevet français n° 2 401 888.

Des échantillons du matériau composite $SiC(Ti_3SiC_2)/SiC$ ainsi obtenu sont soumis à un essai de traction qui donne les résultats suivants :

$$R_T = 195 \text{ MPa}$$
$$\varepsilon_R = 0,22 \%$$
$$E = 189 \text{ GPa},$$

où R_T est la résistance à rupture en traction, ε_R le taux d'allongement à rupture et E le module d'élasticité.

Le matériau présente un comportement à rupture non fragile (présence de "pull out" ou déchaussement des fibres).

D'autres échantillons du matériau composite avec interphase "Ti_3SiC_2" subissent un traitement thermique à 1 000°C sous air pendant 20 heures. Aucune variation de poids, signe d'une oxydation substantielle, n'est observée.

A titre de comparaison, un même essai à rupture est réalisé sur des échantillons en matériau SiC/SiC obtenu comme précédemment à l'exclusion de la formation de l'interphase "Ti_3SiC_2". Les résultats obtenus sont :

$$R_T = 80 \text{ à } 100 \text{ MPa}$$
$$\varepsilon_R = 0{,}05 \%$$
$$E = 200 \text{ GPa}.$$

Le matériau présente un comportement à rupture fragile. Sa résistance à rupture en traction et son allongement à rupture sont bien inférieurs à ceux du matériau conforme à l'invention.

REVENDICATIONS

1. Matériau composite à matrice céramique et renfort en fibres réfractaires, comprenant une interphase lamellaire de relativement faible épaisseur entre les fibres du renfort et la matrice,
caractérisé en ce que l'interphase lamellaire est majoritairement en carbure de silicium et de titane "Ti_3SiC_2".

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur de l'interphase lamellaire est au moins égale à 0,05 micron.

3. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la matrice est essentiellement en carbure de silicium.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les fibres du renfort sont essentiellement en carbure de silicium.

5. Procédé pour la fabrication d'un matériau composite à matrice céramique et renfort en fibres réfractaires, comprenant la formation d'une interphase lamellaire de relativement faible épaisseur sur les fibres du renfort, par infiltration chimique en phase vapeur, avant densification par la matrice céramique,
caractérisé en ce que l'infiltration chimique en phase vapeur est réalisée avec une phase gazeuse donnant par réaction une interphase lamellaire majoritairement en carbure de silicium et de titane "Ti_3SiC_2".

6. Procéde selon la revendication 5, caractérisé en ce que la phase gazeuse comporte un mélange de dichlorosilane, de chlorure de titane, de propane et d'hydrogène.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

2675141

N° d'enregistrement national

FR 9104304
FA 461829

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
A	EP-A-0 256 828 (UBE IND., LTD.) * revendications 1-10 * ---	1-6
A	EP-A-0 380 375 (SOC. EUROP. DE PROPULSION) * revendications 10-14; figures 1,2,4 * -----	1-6

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

C04B
C23C

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
04 DECEMBRE 1991	LUETHE H.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)