

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
09 janvier 2025 (09.01.2025)



(10) Numéro de publication internationale
WO 2025/008587 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C04B 35/573 (2006.01) C04B 35/80 (2006.01)
C04B 35/628 (2006.01)

; c/o SAFRAN, Centre d'Excellence Propriété Intellectuelle, Rond-Point René Ravaud-Réau, 77550 MOISSY-CRAMAYEL (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2024/050856

(74) Mandataire : LAÏK, Eric et al. ; CABINET BEAU DE LOMENIE, 158 Rue de l'Université, 75340 PARIS CEDEX 07 (FR).

(22) Date de dépôt international :
28 juin 2024 (28.06.2024)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2307191 06 juillet 2023 (06.07.2023) FR

(71) Déposant : SAFRAN CERAMICS [FR/FR] ; RUE DE TOUBAN, LES CINQ CHEMINS, 33185 LE HAILLAN (FR).

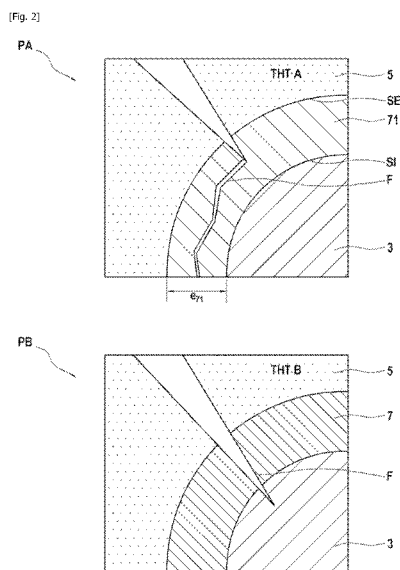
(72) Inventeurs : COSSOU, Benjamin ; c/o SAFRAN, Centre d'Excellence Propriété Intellectuelle, Rond-Point René Ravaud-Réau, 77550 MOISSY-CRAMAYEL (FR). DEL-CAMP, Adrien ; c/o SAFRAN, Centre d'Excellence Propriété Intellectuelle, Rond-Point René Ravaud-Réau, 77550 MOISSY-CRAMAYEL (FR). DENNEULIN, Sébastien

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING A PART MADE OF COMPOSITE MATERIAL

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UNE PIECE EN MATERIAU COMPOSITE



(57) Abstract: The invention relates to a method for manufacturing a part (PA) made of a ceramic matrix composite material, the method comprising: - obtaining a fibre preform of the part to be obtained, the preform comprising ceramic or carbon yarns (3) coated with an interphase comprising at least one layer (71) made of boron nitride; - heat treating the at least one layer of boron nitride, after obtaining the preform, by applying a treatment temperature of between 1050°C and 1250°C for a treatment period of between 0.25 hours and 5 hours; and - densifying the preform, after the heat treatment, with the ceramic matrix (5). Drawing_references_to_be_translated

(57) Abrégé : 14 Abrégé L'invention concerne un procédé de fabrication d'une pièce (PA) en matériau composite à matrice céramique, comprenant : - l'obtention d'une préforme fibreuse de la pièce à obtenir comprenant des fils (3) en céramique ou en carbone revêtus d'une interphase comprenant au moins une couche (71) en nitrure de bore, - un traitement thermique de ladite au moins une couche en nitrure de bore, après l'obtention de la préforme, par application d'une température de traitement comprise entre 1050°C et 1250°C pendant une durée de traitement comprise entre 0,25 heure et 5 heures, et - la densification de la préforme, après le traitement thermique, par la matrice (5) céramique. Figure pour l'abrégé : Fig. 2.

TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

Description

Titre de l'invention : Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite

5

Domaine Technique

[0001] Le présent exposé concerne un procédé de fabrication d'une pièce en
10 matériau composite à matrice céramique (« Ceramic Matrix Composite » ; « CMC »),
par exemple à matrice de carbure de silicium, ayant une tolérance aux dommages
améliorée.

Technique antérieure

15 [0002] Les matériaux composites à matrice céramique supportent des températures
allant de 600°C à 1400°C. De par leur meilleure résistance aux hautes températures,
les CMC nécessitent moins de refroidissement. Ce refroidissement étant
traditionnellement issu d'un prélèvement dans le compresseur qui impacte le
rendement de la turbomachine, les matériaux CMC permettent donc d'améliorer le
20 rendement moteur ce qui réduit la consommation de carburant. Par ailleurs, leur
utilisation contribue à optimiser les performances des turbomachines notamment par
la baisse de la masse globale de la turbomachine qui contribue encore à une
diminution de la consommation de carburant et donc à la réduction significative des
émissions polluantes.

25 [0003] Les pièces en CMC peuvent être fabriquées par formation d'une matrice de
pré-densification en carbure de silicium dans la porosité d'une préforme fibreuse,
suivie d'une introduction de particules de carbure de silicium et d'une siliciuration.
Cette méthode permet d'obtenir une matrice Si-SiC totalement dense de haut
module et un composite à haute limite de linéarité. Dans la gamme évoquée, les fils
30 sont initialement recouverts d'une interphase de nitrure de bore (BN) amorphe qui
joue le rôle de fusible mécanique, principalement au moyen d'une déliaison fibre/BN
permettant la consommation de l'énergie de fissuration et la déviation des fissures
de la matrice pour éviter qu'elles n'atteignent le renfort fibreux. On connaît en
particulier FR 2 995 892 qui divulgue la réalisation d'un traitement thermique de

stabilisation du nitrure de bore de l'interphase à une température supérieure à 1300°C et au moins égale à la température maximale rencontrée ensuite jusqu'à achèvement de la densification. Ce traitement fige la structure du nitrure de bore et limite sa réactivité vis-à-vis de l'air ambiant. Ce traitement est également susceptible

5 de renforcer la liaison avec la fibre et de densifier le revêtement.

[0004]Cependant, le comportement à rupture (allongement à rupture) des pièces obtenues par les techniques connues peut être variable, diminuant ainsi la zone de tolérance aux dommages du matériau.

10 **Exposé de l'invention**

[0005]La présente invention concerne, selon un premier mode de réalisation, un procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice céramique, comprenant :

- l'obtention d'une préforme fibreuse de la pièce à obtenir comprenant des fils en
- 15 céramique ou en carbone revêtus d'une interphase comprenant au moins une couche en nitrure de bore,
- un traitement thermique de ladite au moins une couche en nitrure de bore, après l'obtention de la préforme, par application d'une température de traitement comprise entre 1050°C et 1250°C pendant une durée de traitement comprise entre 0,25 heure
- 20 et 5 heures, et
- la densification de la préforme, après le traitement thermique, par la matrice céramique.

[0006]Ce cas correspond à un traitement thermique réalisé sur la préforme fibreuse déjà formée et dont les fils sont revêtus de l'interphase de nitrure de bore.

25 [0007]La présente invention concerne, selon un deuxième mode de réalisation, un procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice céramique, comprenant :

- l'obtention de fils en céramique ou en carbone revêtus d'une interphase comprenant au moins une couche en nitrure de bore,
- 30 - un traitement thermique de ladite au moins une couche en nitrure de bore sur les fils par application d'une température de traitement comprise entre 1050°C et 1250°C pendant une durée de traitement comprise entre 0,25 heure et 5 heures,

- la réalisation d'une préforme fibreuse de la pièce à obtenir à partir des fils ainsi revêtus, après le traitement thermique, comprenant la formation d'une ébauche fibreuse par mise en œuvre d'une ou plusieurs opérations textiles, et la mise en forme de cette ébauche, et

- 5 - la densification de la préforme ainsi réalisée par la matrice céramique.

[0008]Ce cas correspond à un traitement thermique réalisé au stade fil, avant formation de la préforme fibreuse.

[0009]Les inventeurs ont constaté que la variabilité de comportement mécanique observée était liée au fonctionnement de l'interphase entre les fibres et la matrice.

- 10 Dans les premier et deuxième modes de réalisation décrits ci-dessus, le traitement thermique mis en œuvre permet de favoriser des fissurations intra-BN et non plus à l'interface fibre/BN comme habituellement. L'invention est remarquable par l'emploi de ce traitement thermique qui permet de diminuer la force de liaison interfaciale fibre/matrice et permet d'augmenter le potentiel de déviation des fissures avant
- 15 qu'elles n'atteignent le renfort fibreux, ce qui permet de réduire la variabilité du comportement à rupture observée. Ce traitement thermique, réalisé dans des conditions de durée et de température maîtrisées, permet de finement contrôler la force de la liaison fibre/matrice en gardant une liaison suffisamment forte qui participe à l'obtention des propriétés mécaniques souhaitées pour la pièce en évitant
- 20 ainsi que la déliaison ne se déclenche trop tôt et n'abaisse le niveau de contrainte à rupture du composite, tout en étant suffisamment faible pour réduire le risque de rupture fragile. Le traitement thermique modéré permet d'accommoder l'énergie de liaison chimique entre la couche de BN et la couche de matrice qui vient ensuite la recouvrir, ces bénéfices sont conservés même si une température plus élevée est
- 25 mise en œuvre dans la suite de la densification. On pourra néanmoins privilégier l'application d'une température ne dépassant pas la température de traitement au moins lors de la formation de la portion de la matrice céramique située du côté, par exemple au contact, de ladite au moins une couche en nitrure de bore.

- [0010]Le BN présente en outre l'avantage de s'oxyder pour former un oxyde liquide
- 30 B_2O_3 qui fait office de barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène, empêchant l'atmosphère environnante d'affecter le renfort fibreux.

[0011] Dans un exemple de réalisation, la température de traitement est comprise entre 1150°C et 1250°C.

[0012] Une telle température de traitement permet d'améliorer davantage encore le comportement à rupture de la pièce.

5 [0013] Dans un exemple de réalisation, la durée de traitement est comprise entre 1 heure et 2 heures.

[0014] Une telle caractéristique participe à améliorer davantage encore le comportement à rupture de la pièce tout en maîtrisant la durée du cycle de fabrication.

10 [0015] Dans un exemple de réalisation, l'interphase comprend une première et une deuxième couches en nitrure de bore, la deuxième couche recouvrant la première couche, et dans lequel :

- le traitement thermique est réalisé après la formation des première et deuxième couches, et

15 - un traitement thermique préliminaire de stabilisation est réalisé après la formation de la première couche et avant la formation de la deuxième couche en imposant une température supérieure à 1300°C et au moins égale à la température maximale rencontrée ensuite jusqu'à achèvement de la densification de la préforme par la matrice pendant une durée comprise entre 0,25 heure et 5 heures.

20 [0016] Une telle caractéristique correspond à une architecture d'interphase multicouches dont la première couche, située entre les fibres et la deuxième couche, a subi un traitement thermique de stabilisation conforme à FR 2 995 892, et la deuxième couche a subi le traitement thermique de modulation de la liaison fibre/matrice décrit plus haut. Dans ce cas, les fissures sont localisées dans la

25 deuxième couche de BN, avec conservation de la première couche de BN autour de la fibre de sorte à améliorer davantage encore la protection des fibres.

[0017] Dans un exemple de réalisation, la densification comprend au moins la formation, par infiltration chimique en phase vapeur, d'une phase de matrice en carbure de silicium recouvrant ladite au moins une couche en nitrure de bore.

30 [0018] Une telle caractéristique permet avantageusement de protéger le nitrure de bore de l'oxydation à l'air par le carbure de silicium de la matrice.

[0019] En particulier, la densification peut en outre comprendre :

- l'introduction de particules de carbure de silicium, éventuellement additionnées de particules de carbone dans la porosité résiduelle de la préforme densifiée par la phase de matrice en carbure de silicium, et

- 5 - la formation d'une deuxième phase de matrice en Si-SiC recouvrant la phase de matrice en carbure de silicium par infiltration de silicium ou d'un alliage de silicium après introduction des particules.

[0020] Une telle caractéristique permet avantageusement permet d'obtenir une matrice Si-SiC totalement dense de haut module et un composite à haute limite de
10 linéarité.

[0021] Dans un exemple de réalisation, la préforme fibreuse présente un tissage tridimensionnel.

[0022] Une telle caractéristique permet d'améliorer davantage encore les propriétés mécaniques de la pièce en utilisant un renfort indélaminable.

- 15 [0023] Dans un exemple de réalisation, les fils sont en carbure de silicium et au moins une partie de la matrice est en carbure de silicium.

Brève description des dessins

- [Fig. 1] La figure 1 représente une succession d'étapes d'un procédé de fabrication
20 d'une pièce en matériau composite à matrice céramique selon le premier mode de réalisation de l'invention.

- [Fig. 2] La figure 2 représente, de manière schématique et partielle, une comparaison de la propagation des fissures entre une architecture obtenue par mise en œuvre de l'invention et une architecture obtenue par mise en œuvre d'une
25 technique hors invention.

[Fig. 3] La figure 3 représente, de manière schématique et partielle, une variante d'architecture pouvant être obtenue par mise en œuvre de l'invention.

- [Fig. 4] La figure 4 représente une succession d'étapes d'un procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice céramique selon le deuxième mode de
30 réalisation de l'invention.

[Fig. 5] La figure 5 est un résultat d'essai comparant les performances de pièces

obtenues dans le cadre de l'invention avec celles de pièces obtenues par des techniques hors invention.

Description des modes de réalisation

5 [0024] L'invention est à présent décrite au moyen de figures, présentes à but descriptif pour illustrer certains modes de réalisation de l'invention et qui ne doivent pas être interprétées comme limitant cette dernière.

[0025] La figure 1 correspond à une succession d'étapes possibles dans le cadre du premier mode de réalisation où le traitement thermique est effectué après réalisation
10 de la préforme fibreuse.

[0026] Une préforme fibreuse comprenant des fils en céramique ou en carbone revêtus d'une interphase comprenant au moins une couche en nitrure de bore peut être obtenue de différentes manières, conformément aux étapes alternatives E10 et E11 qui vont être décrites. La préforme fibreuse est destinée à former le renfort de
15 la pièce à obtenir.

[0027] Dans l'étape E10 la préforme fibreuse est d'abord formée puis l'interphase est formée dans la porosité de celle-ci.

[0028] La préforme est réalisée par des techniques connues en soi par formation d'une ébauche fibreuse par mise en œuvre d'une ou plusieurs opérations textiles,
20 suivie d'une mise en forme de cette ébauche. Selon un exemple, l'ébauche fibreuse peut être obtenue par tissage tridimensionnel, c'est-à-dire un mode de tissage par lequel certains au moins des fils de chaîne lient des fils de trame sur plusieurs couches de trame. Le tissage tridimensionnel peut par exemple être à armure « interlock », c'est-à-dire un tissage dans lequel chaque couche de fils de chaîne lie
25 une pluralité de couches de fils de trame, avec tous les fils d'une même colonne de chaîne ayant le même mouvement dans le plan de l'armure. Les rôles des chaînes et trames peuvent être inversés, et cette inversion doit être considérée également comme étant couverte par les revendications. L'utilisation d'autres types de tissage 3D ne sort bien entendu pas du cadre de l'invention. Diverses techniques de tissage
30 convenables sont décrites dans le document WO 2006/136755. Il est aussi possible de partir de textures fibreuses telles que des tissus bidimensionnels ou des nappes unidirectionnelles, et d'obtenir l'ébauche par drapage de telles textures fibreuses sur

une forme. Ces textures peuvent éventuellement être liées entre elles par exemple par couture ou implantation de fils pour former l'ébauche.

[0029] Les fils peuvent être en carbure de silicium. Des exemples de fils en carbure de silicium utilisables peuvent être des fils commercialisés sous la référence «

- 5 Nicalon », « Hi-Nicalon », « Hi-Nicalon-S » ou Tyranno SA3 de la société UBE Industries. Les fils céramiques peuvent présenter une teneur en oxygène inférieure ou égale à 1% en pourcentage atomique. Les fils « Hi-Nicalon-S », par exemple, présentent une telle caractéristique.

- [0030] L'ébauche est ensuite mise en forme dans un outillage de conformation de
10 manière connue en soi, de sorte à obtenir la préforme fibreuse qui présente sensiblement la forme et les dimensions de la pièce à obtenir.

- [0031] Après formation de la préforme, les fils de cette dernière peuvent être revêtus d'une interphase comprenant au moins une couche en nitrure de bore, en mettant en œuvre des techniques connues en soi. D'une manière générale, la couche ou les
15 couches de nitrure de bore de l'interphase peuvent être formées par infiltration chimique en phase vapeur à partir d'un mélange de BCl_3 et de NH_3 , en imposant une température inférieure ou égale à 800°C , par exemple comprise entre 650°C et 800°C , et une pression inférieure ou égale à 5 kPa, par exemple comprise entre 0,2 kPa et 5 kPa.

- 20 [0032] Dans l'étape E11, l'interphase est d'abord formée sur les fils puis la préforme fibreuse est obtenue de la même manière que décrit plus haut. Dans ce cas, le revêtement des fils par l'interphase peut être effectué par dépôt chimique en phase vapeur (« Chemical Vapor Deposition » ; « CVD »), avec par exemple transport en continu des fils au travers d'une chambre de traitement. Cette réalisation peut être
25 mise en œuvre à l'aide de techniques connues en soi et l'on peut par exemple se référer au document FR 3 044 022. Les conditions en termes de précurseur, pression et température pour déposer le nitrure de bore restent telles que décrites plus haut.

- [0033] Après réalisation de l'étape E10 ou E11, on effectue un traitement thermique de ladite au moins une couche en nitrure de bore par application d'une température
30 de traitement comprise entre 1050°C et 1250°C pendant une durée de traitement comprise entre 0,25 heure et 5 heures (étape E20). La température de traitement peut être comprise entre 1100°C et 1250°C , par exemple entre 1150°C et 1250°C ,

par exemple entre 1175°C et 1225°C, voire entre 1190°C et 1210°C ou encore entre 1100°C et 1200°C. La durée de traitement peut être comprise entre 1 heure et 5 heures, par exemple entre 1 heure et 2 heures, ou encore entre 0,25 heure et 2 heures. Le traitement thermique peut être effectué sous atmosphère neutre, par exemple sous argon ou azote. En variante ou en combinaison, le traitement thermique peut être réalisé sous vide, par exemple à une pression inférieure ou égale à 400 mbar. Le traitement thermique est initié une fois le dépôt de l'interphase terminé. Il est distinct du traitement thermique imposé lors de la formation de l'interphase.

[0034] La figure 2 illustre schématiquement l'effet de l'invention par rapport à une solution mettant en œuvre un traitement thermique à température plus élevée hors invention.

[0035] La pièce PA obtenue par mise en œuvre d'un procédé selon l'invention et illustrée à la figure 2 comprend un renfort fibreux en fils 3 en céramique ou en carbone, une matrice 5 en céramique qui densifie le renfort et une interphase, ici sous la forme d'une seule couche 71 de nitrure de bore, intercalée entre les fils 3 et la matrice 5. Une surface interne SI de la couche 71 est au contact des fils 3, et une surface externe SE, opposée à la surface interne SI, est au contact de la matrice 5.

[0036] L'interphase a une fonction de défragilisation et joue un rôle de fusible mécanique en permettant de dévier les fissures F se propageant en direction des fils 3, comme illustré à la figure 2. Cela améliore ainsi la durée de vie du matériau. La couche 71 présente la particularité d'avoir subi un traitement thermique, noté THT A, selon l'étape E20 qui a été décrite plus haut. De la sorte, une fissuration intra-BN est favorisée, comme illustré, ce qui permet de protéger les fils 3. A titre illustratif, l'épaisseur e_{71} de la couche 71 peut être supérieure ou égale à 50 nm, par exemple être comprise entre 50 nm et 1000 nm, par exemple comprise entre 200 nm et 600 nm. D'une manière générale, les techniques de dépôts en phase vapeur (dépôt chimique en phase vapeur ou infiltration chimique en phase vapeur) permettent d'obtenir des couches d'épaisseur uniforme sur les fibres. La matrice 5 est ensuite formée directement après le traitement thermique THT A.

[0037] La pièce PB associée fabriquée par un procédé hors invention mettant en œuvre un traitement thermique THT B à une température supérieure, par exemple

de 1400°C, conduit à la stabilisation de la couche 7 de nitrure de bore, ce qui peut limiter le comportement à rupture comme illustré en autorisant davantage une propagation des fissures F jusqu'aux fils 3.

[0038] La figure 3 représente une pièce PC présentant une interphase alternative

5 obtenue par mise en œuvre d'une variante de procédé selon l'invention. Selon cet exemple, l'interphase comprend plusieurs couches, ici une première couche 7 de BN stabilisé ayant subi le traitement thermique THT B qui est située du côté des fils 3, par exemple à leur contact, et une deuxième couche 71 de BN ayant subi le traitement THT A de sorte à favoriser la déviation intra-BN. La deuxième couche 71
10 recouvre la première couche 7. La deuxième couche 71 peut être au contact de la première couche 7. La deuxième couche 71 peut être au contact de la matrice 5. L'épaisseur e_7 de la première couche 7 peut être supérieure ou égale à 50 nm. La première couche 7 peut avoir subi un traitement thermique préliminaire de stabilisation en imposant une température supérieure à 1300°C et au moins égale à
15 la température maximale rencontrée ensuite jusqu'à achèvement de la densification de la préforme par la matrice pendant une durée comprise entre 0,25 heure et 5 heures, par exemple comprise entre 1 heure et 2 heures. La température du traitement thermique préliminaire peut être supérieure ou égale à 1400°C. La couche 71 est formée directement après le traitement thermique préliminaire, puis le
20 traitement thermique THT A décrit plus haut est réalisé. La matrice 5 est ensuite formée directement après le traitement thermique THT A.

[0039] La suite aborde la formation de la matrice en céramique (étape E30), après le traitement thermique. La formation de la matrice fait appel à des techniques connues en soi. La formation de la matrice est initiée une fois le traitement
25 thermique terminé. Il n'y a pas d'introduction du matériau de matrice durant le traitement thermique.

[0040] On peut d'abord former une phase de matrice de consolidation sur l'interphase, au contact de celle-ci. Ce dépôt peut être réalisé par infiltration chimique en phase vapeur. Une température imposée lors de la formation de la
30 phase de matrice de consolidation peut être inférieure ou égale à 1050°C et, plus généralement, ne pas dépasser la température de traitement. La phase de consolidation peut être en carbure de silicium. L'épaisseur de la phase de

consolidation est suffisante pour consolider la préforme fibreuse, c'est-à-dire pour lier ensemble suffisamment les fils afin de permettre à la préforme d'être manipulée tout en conservant sa forme sans l'assistance d'un outillage de maintien.

[0041] La préforme consolidée peut ensuite être retirée de son outillage de

5 conformation et une matrice de pré-densification en carbure de silicium peut être déposée sur la phase de consolidation, par exemple par infiltration chimique en phase vapeur.

[0042] Après formation de la matrice de pré-densification, on peut introduire une barbotine dans la porosité résiduelle de la préforme qui comprend des particules de carbure de silicium, éventuellement additionnées de particules de carbone, puis
10 procéder à une infiltration par du silicium ou par un alliage de silicium à l'état fondu afin d'obtenir une phase de matrice Si-SiC. La phase de matrice Si-SiC forme une matrice de densification venant recouvrir, étant ici au contact, de la matrice de pré-densification.

15 [0043] On vient de décrire un exemple de gamme possible pour la fabrication de la matrice mais la personne du métier reconnaîtra que des variantes sont possibles sans sortir du cadre de l'invention. Par exemple, la matrice peut être formée en tout ou partie par une technique d'infiltration de polymère et de pyrolyse (« Polymer Infiltration and Pyrolysis » ; « PIP »), ou intégralement par infiltration chimique en
20 phase vapeur.

[0044] La variante de la figure 4 concerne le deuxième mode de réalisation dans lequel le traitement thermique est effectué avant réalisation de la préforme fibreuse. Dans ce cas, l'interphase est d'abord formée sur les fils (étape E12) comme décrit dans le cadre de l'étape E11 évoquée ci-dessus, puis le traitement thermique est
25 réalisé (étape E200) sur fils avec des conditions similaires à celles décrites ci-dessus pour l'étape E20. On forme ensuite la préforme fibreuse de la même manière que décrit plus haut dans le cas de la figure 1 (étape E14), puis cette préforme est densifiée (étape E300) en mettant en œuvre des conditions similaires à celles de l'étape E30.

30 [0045] La figure 5 présente une synthèse de résultats expérimentaux obtenus par les inventeurs en faisant subir à l'interphase de nitrure de bore différents traitements thermiques (cas des courbes A-1100, A-1200 et B-1400) ou en omettant le

traitement thermique (cas de la courbe C). Pour chacune de ces expérimentations, des éprouvettes en matériau composite ont été réalisées de la manière suivante :

- tissage tridimensionnel d'une préforme à partir de fils de carbure de silicium,
- formation d'une couche d'interphase de BN par CVI dans la porosité de la

5 préforme,

- réalisation d'un traitement thermique de l'interphase BN à 1100°C (essai A-1100 selon l'invention), 1200°C (essai A-1200 selon l'invention) ou 1400°C (essai B-1400 hors invention), la durée de chacun des traitements thermiques était de 2 heures, ou omission de ce traitement thermique (essai C hors invention),

10 - formation d'une première partie de la matrice en carbure de silicium par CVI sur l'interphase après le traitement thermique, et

- formation d'une deuxième partie de la matrice en Si-SiC par siliciuration après introduction d'une barbotine de SiC, après formation de la première partie de la matrice.

15 [0046] La figure 5 montre que les éprouvettes obtenues par mise en œuvre de l'invention (courbes A-1100 et A-1200) présentent un comportement à rupture fortement amélioré par rapport à la réalisation d'un traitement thermique à une température de 1400°C (courbe B-1400), ou à l'absence de traitement thermique (courbe C). En particulier, la contrainte et la déformation à rupture sont augmentées

20 par la mise en œuvre de l'invention. Le traitement thermique à 1200°C fournit des résultats encore meilleurs que celui à 1100°C. En outre, l'invention permet de garder un domaine élastique proche de celui obtenu avec le traitement thermique à 1400°C. Les résultats présentés à la figure 5 correspondent à une moyenne effectuée sur plusieurs éprouvettes prises sur une même plaque.

25 [0047] D'une manière générale, la pièce 1 peut être une pièce de turbine de moteur d'aéronef. A titre d'exemple, la pièce 1 peut être un anneau de turbine ou un secteur d'anneau de turbine, une aube mobile, une aube fixe, une paroi de chambre de combustion, un distributeur ou une partie d'un distributeur.

[0048] L'expression « comprise entre ... et ... » doit être comprise comme incluant les

30 bornes.

Revendications

[Revendication 1] Procédé de fabrication d'une pièce (PA ; PC) en matériau composite à matrice céramique, comprenant :

- 5 - l'obtention (E10 ; E11) d'une préforme fibreuse de la pièce à obtenir comprenant des fils (3) en céramique ou en carbone revêtus d'une interphase comprenant au moins une couche (71) en nitrure de bore formée par infiltration chimique en phase vapeur,
- un traitement thermique (E20) de ladite au moins une couche en nitrure de bore,
- 10 après l'obtention de la préforme, par application d'une température de traitement comprise entre 1175°C et 1225°C pendant une durée de traitement comprise entre 0,25 heure et 5 heures, et
- la densification (E30) de la préforme, après le traitement thermique, par la matrice (5) céramique.

15 [Revendication 2] Procédé de fabrication d'une pièce (PA ; PC) en matériau composite à matrice céramique, comprenant :

- l'obtention (E12) de fils (3) en céramique ou en carbone revêtus d'une interphase comprenant au moins une couche (71) en nitrure de bore, le revêtement des fils par l'interphase étant effectué par dépôt chimique en phase vapeur,
- 20 - un traitement thermique (E200) de ladite au moins une couche en nitrure de bore sur les fils par application d'une température de traitement comprise entre 1175°C et 1225°C pendant une durée de traitement comprise entre 0,25 heure et 5 heures,
- la réalisation d'une préforme fibreuse (E14) de la pièce à obtenir à partir des fils ainsi revêtus, après le traitement thermique, comprenant la formation d'une ébauche
- 25 fibreuse par mise en œuvre d'une ou plusieurs opérations textiles, et la mise en forme de cette ébauche, et
- la densification (E300) de la préforme ainsi réalisée par la matrice (5) céramique.

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la durée de traitement est comprise entre 1 heure et 2 heures.

30 [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'interphase comprend une première (7) et une deuxième (71) couches en nitrure de bore, la deuxième couche recouvrant la première couche, et dans lequel :

- le traitement thermique (E20 ; E200) est réalisé après la formation des première et deuxième couches, et

35 - un traitement thermique préliminaire de stabilisation est réalisé après la formation de la première couche et avant la formation de la deuxième couche en imposant une température supérieure à 1300°C et au moins égale à la température maximale rencontrée ensuite jusqu'à achèvement de la densification de la préforme par la matrice (5) pendant une durée comprise entre 0,25 heure et 5 heures.

40 [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la densification (E30 ; E300) comprend au moins la formation, par infiltration chimique en phase vapeur, d'une phase de matrice (5) en carbure de silicium recouvrant ladite au moins une couche (71) en nitrure de bore.

[Revendication 6] Procédé selon la revendication 5, dans lequel la densification
45 (E30 ; E300) comprend en outre :

- l'introduction de particules de carbure de silicium, éventuellement additionnées de particules de carbone dans la porosité résiduelle de la préforme densifiée par la phase de matrice en carbure de silicium, et

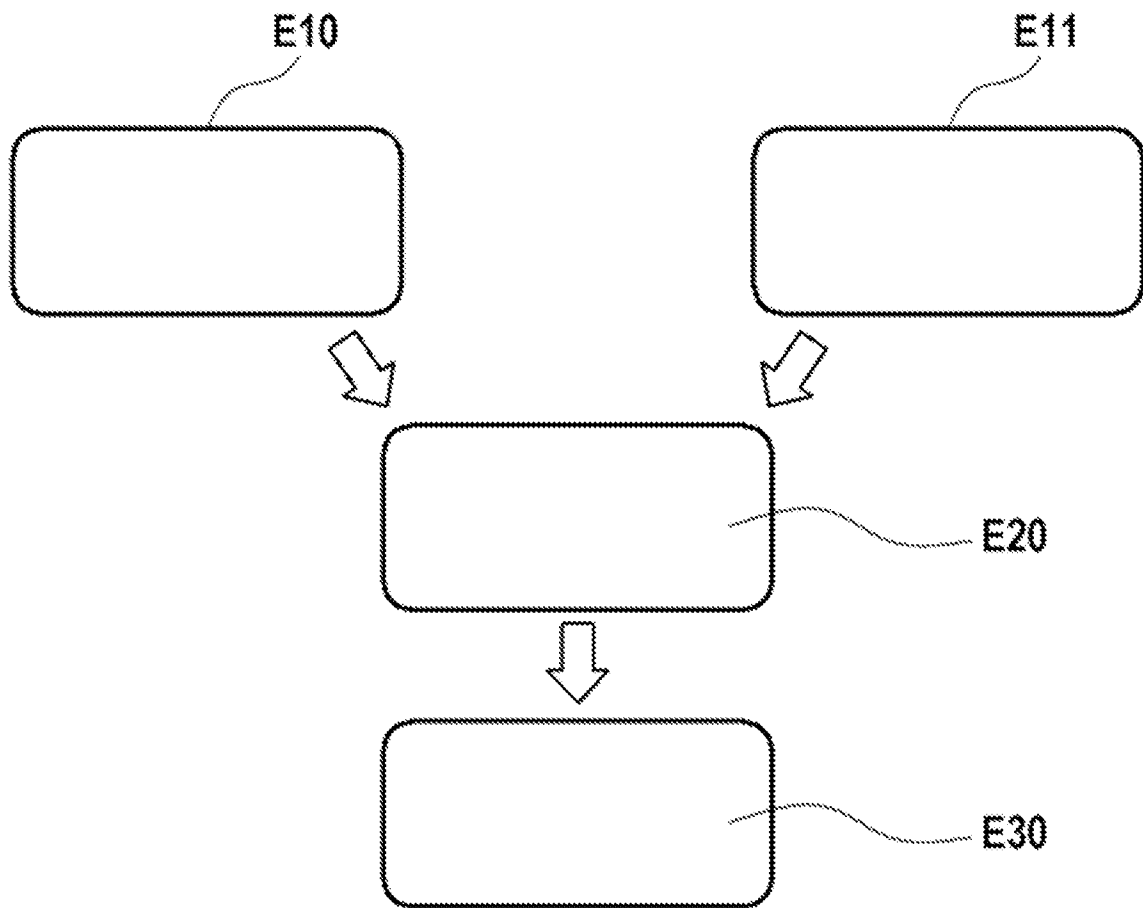
50 - la formation d'une deuxième phase de matrice en Si-SiC recouvrant la phase de matrice en carbure de silicium par infiltration de silicium ou d'un alliage de silicium après introduction des particules.

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la préforme fibreuse présente un tissage tridimensionnel.

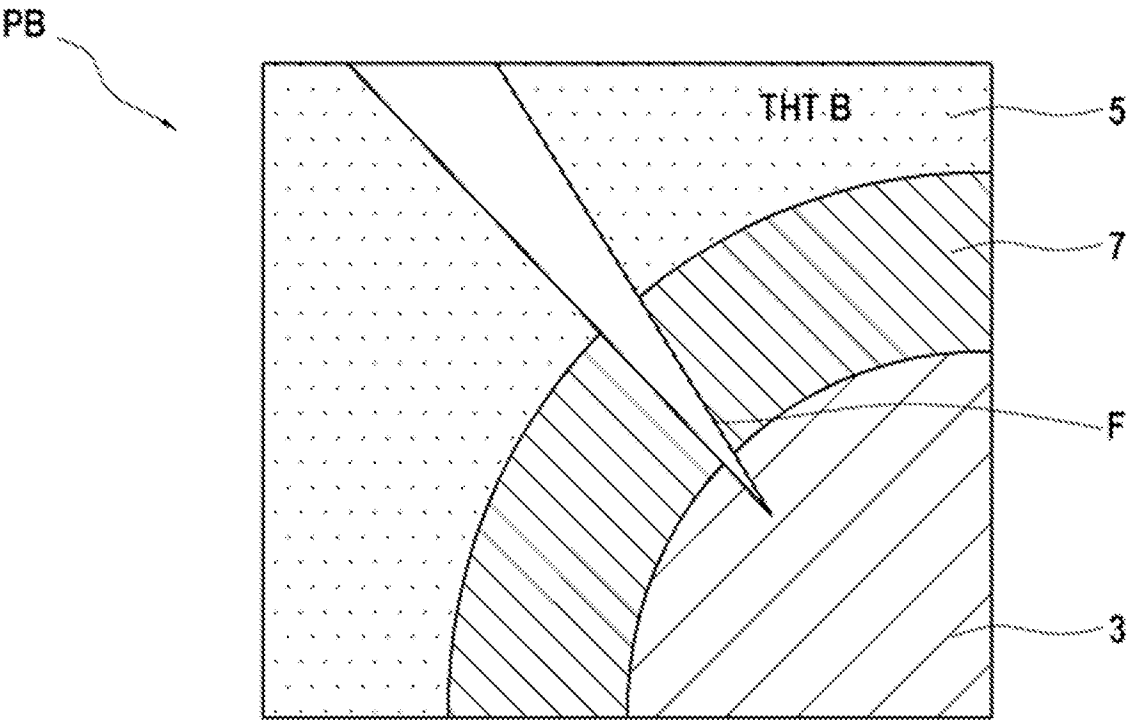
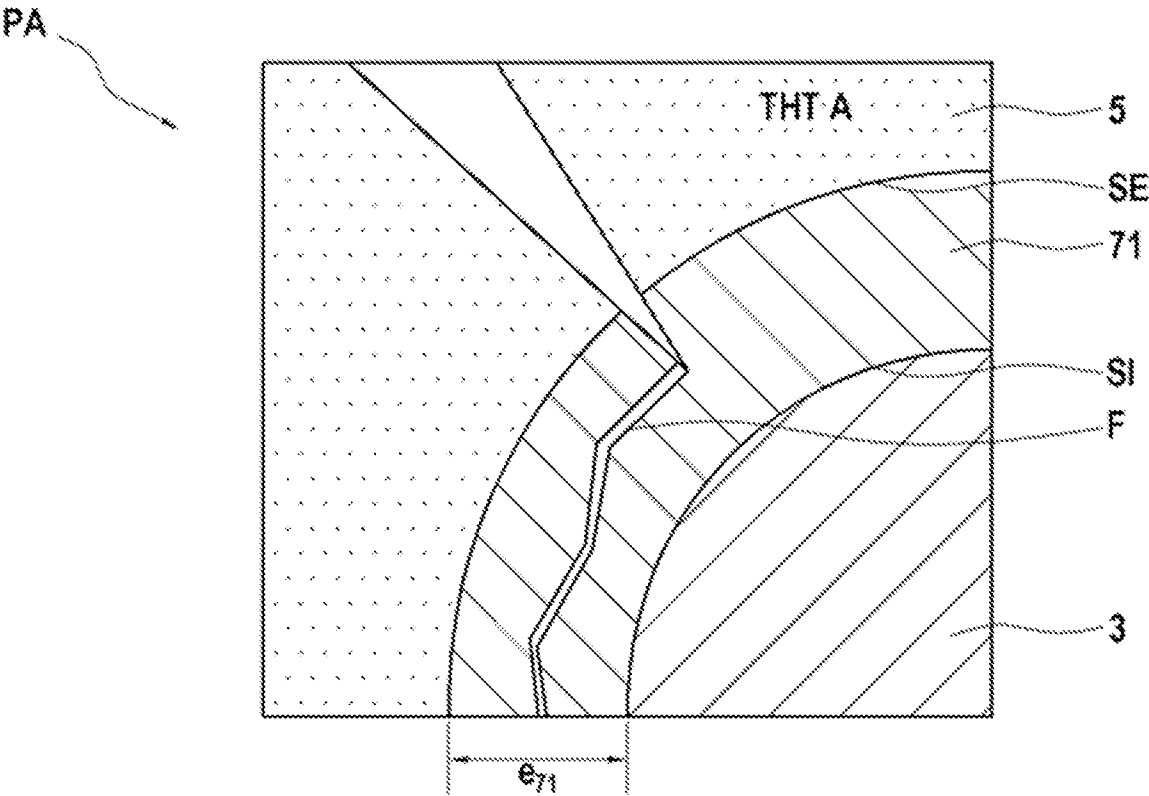
[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans
55 lequel les fils (3) sont en carbure de silicium et au moins une partie de la matrice (5) est en carbure de silicium.

⋮

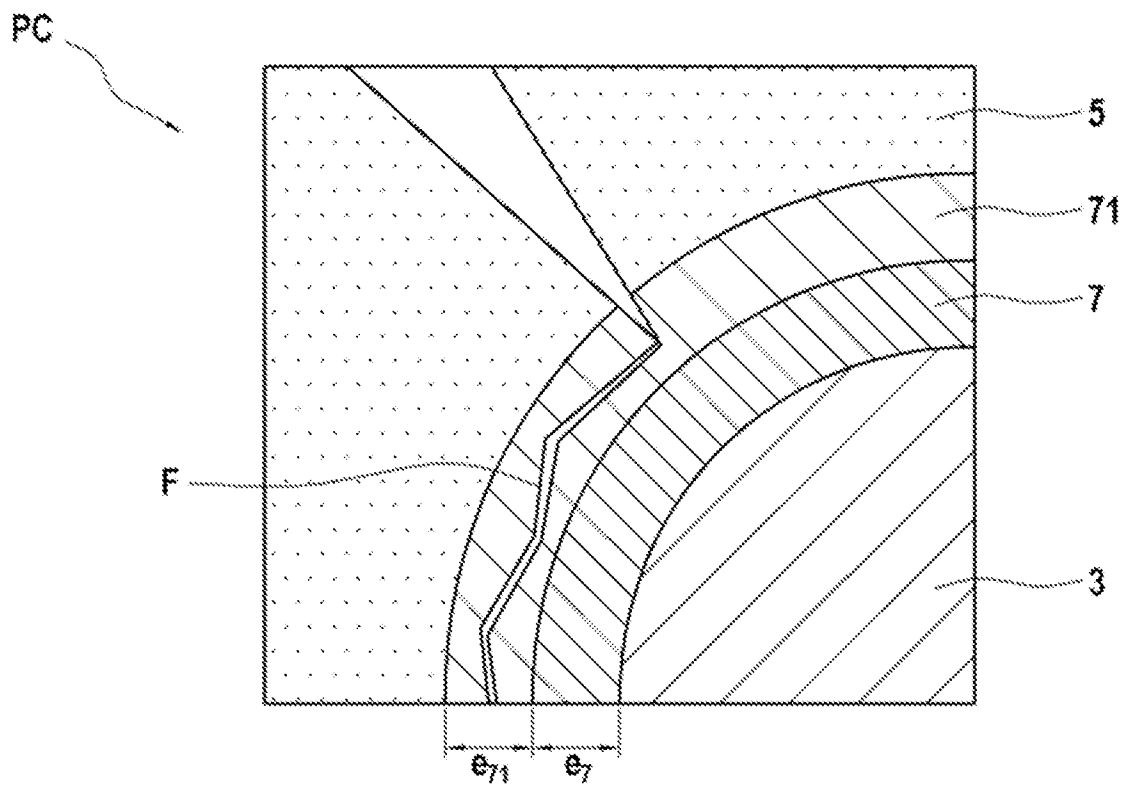
[Fig. 1]



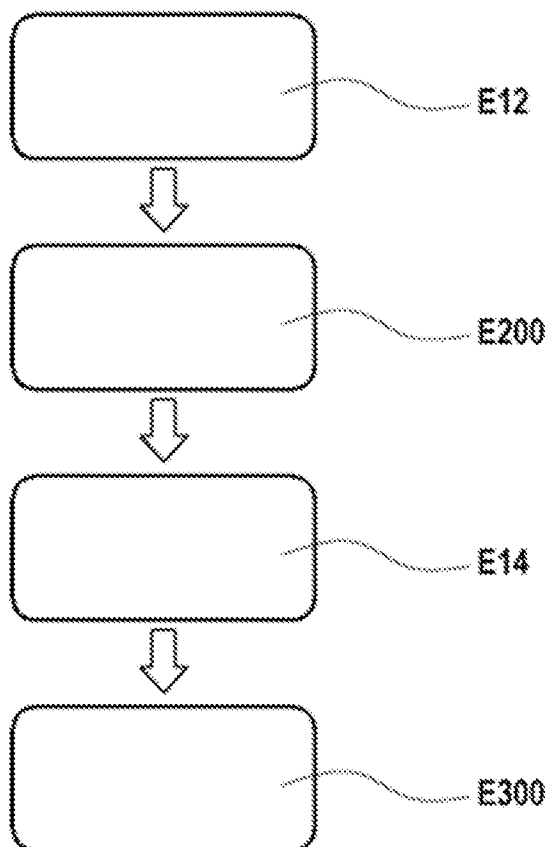
[Fig. 2]



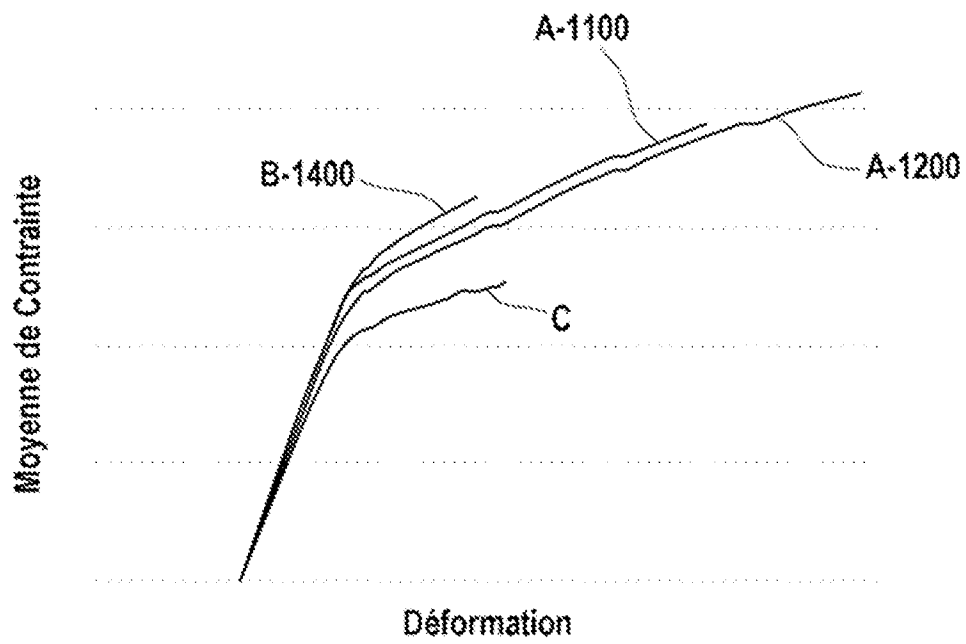
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2024/050856

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C04B 35/573**(2006.01)i; **C04B 35/628**(2006.01)i; **C04B 35/80**(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 3106829 A1 (VANDENBULCKE LIONEL GERARD [FR]; VANDENBULCKE MATHIEU PIERRE [FR]) 06 August 2021 (2021-08-06) claims; examples 1-3	1-8
A	CN 109592987 B (HUNAN SHIXIN NEW MAT CO LTD) 19 November 2021 (2021-11-19) claim 1; examples 1,2	1-8
A	CN 108642871 A (XIAN CHAOMA TECH CO LTD) 12 October 2018 (2018-10-12) claim 1; examples 2-5	1-8
A	CN 116199519 A (SHANGHAI INST CERAMICS CAS) 02 June 2023 (2023-06-02) claims 1,4,7	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

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

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

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 September 2024

Date of mailing of the international search report

20 September 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Sow, Eve

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2024/050856

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
FR	3106829	A1	06 August 2021	CN	115515914	A	23 December 2022
				FR	3106829	A1	06 August 2021
				WO	2021156549	A1	12 August 2021
CN	109592987	B	19 November 2021	NONE			
CN	108642871	A	12 October 2018	NONE			
CN	116199519	A	02 June 2023	NONE			

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C04B35/573 C04B35/628 C04B35/80 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C04B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO- Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 3 106 829 A1 (VANDENBULCKE LIONEL GERARD [FR]; VANDENBULCKE MATHIEU PIERRE [FR]) 6 août 2021 (2021-08-06) revendications; exemples 1-3 -----	1 - 8
A	CN 109 592 987 B (HUNAN SHIXIN NEW MAT CO LTD) 19 novembre 2021 (2021-11-19) revendication 1; exemples 1,2 -----	1 - 8
A	CN 108 642 871 A (XIAN CHAOMA TECH CO LTD) 12 octobre 2018 (2018-10-12) revendication 1; exemples 2-5 -----	1 - 8
A	CN 116 199 519 A (SHANGHAI INST CERAMICS CAS) 2 juin 2023 (2023-06-02) revendications 1,4,7 -----	1 - 8
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 4 septembre 2024		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20/09/2024
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Sow, Eve

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2024/050856

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3106829	A1	06-08-2021	CN 115515914 A	23-12-2022
			FR 3106829 A1	06-08-2021
			WO 2021156549 A1	12-08-2021

CN 109592987	B	19-11-2021	AUCUN	

CN 108642871	A	12-10-2018	AUCUN	

CN 116199519	A	02-06-2023	AUCUN	
