



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN  
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2016/12/20  
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2017/06/29  
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2018/06/21  
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2016/053563  
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2017/109373  
(30) **Priorité/Priority:** 2015/12/21 (FR1562929)

(51) **Cl.Int./Int.Cl.** **C04B 35/591** (2006.01),  
**C04B 35/56** (2006.01), **C04B 35/573** (2006.01),  
**C04B 35/58** (2006.01), **C04B 35/622** (2006.01),  
**C04B 35/628** (2006.01), **C04B 35/80** (2006.01)

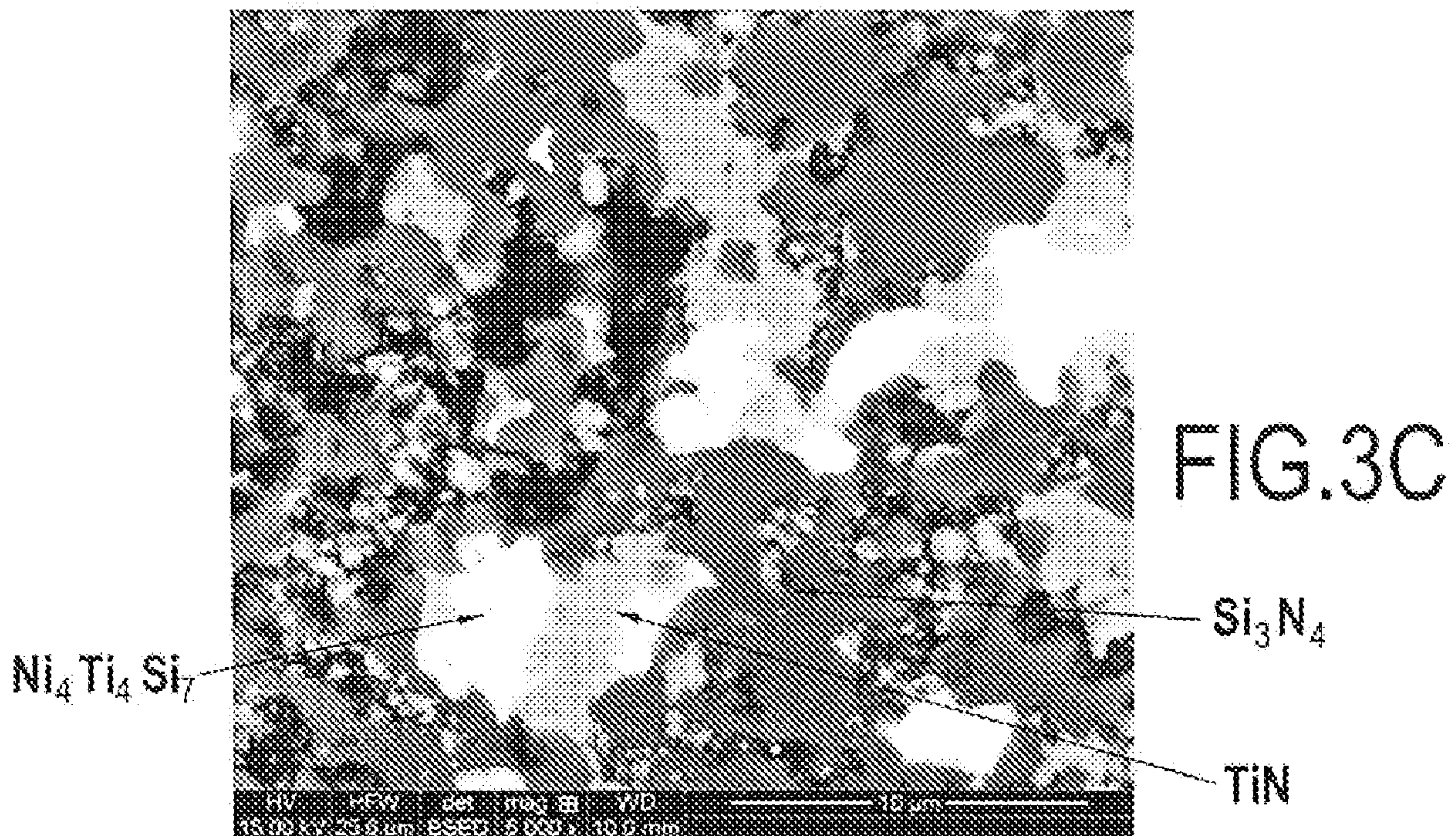
(71) **Demandeurs/Applicants:**  
SAFRAN CERAMICS, FR;  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE, FR

(72) **Inventeurs/Inventors:**  
MAILLE, LAURENCE, FR;  
ROGER, JEROME, FR;  
LE PETITCORPS, YANN, FR;  
REIGNIER, BERNARD, FR

(74) **Agent:** GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) **Titre : PROCÉDE DE FABRICATION D'UNE CERAMIQUE A PARTIR D'UNE REACTION CHIMIQUE**

(54) **Title: METHOD FOR PRODUCING A CERAMIC FROM A CHEMICAL REACTION**



(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau céramique, le procédé comportant l'étape suivante : formation d'un matériau céramique par mise en oeuvre d'une première réaction chimique au moins entre une première poudre d'un composé intermétallique et une phase gazeuse réactive, une phase liquide étant présente autour des grains de la première poudre durant la première réaction chimique, ladite phase liquide étant obtenue à partir d'une deuxième poudre d'un composé métallique par fusion de la deuxième poudre ou suite à une deuxième réaction chimique entre au moins un élément de la première poudre et au moins un élément métallique de la deuxième poudre, une température de travail suffisamment faible pour éviter la fusion de la première poudre étant imposée durant la formation du matériau céramique.



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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international

WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale

**WO 2017/109373 A1**(43) Date de la publication internationale  
29 juin 2017 (29.06.2017)

(51) Classification internationale des brevets :

*C04B 35/591* (2006.01)      *C04B 35/58* (2006.01)  
*C04B 35/622* (2006.01)      *C04B 35/56* (2006.01)  
*C04B 35/628* (2006.01)      *C04B 35/573* (2006.01)  
*C04B 35/80* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2016/053563

(22) Date de dépôt international :

20 décembre 2016 (20.12.2016)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1562929      21 décembre 2015 (21.12.2015)      FR

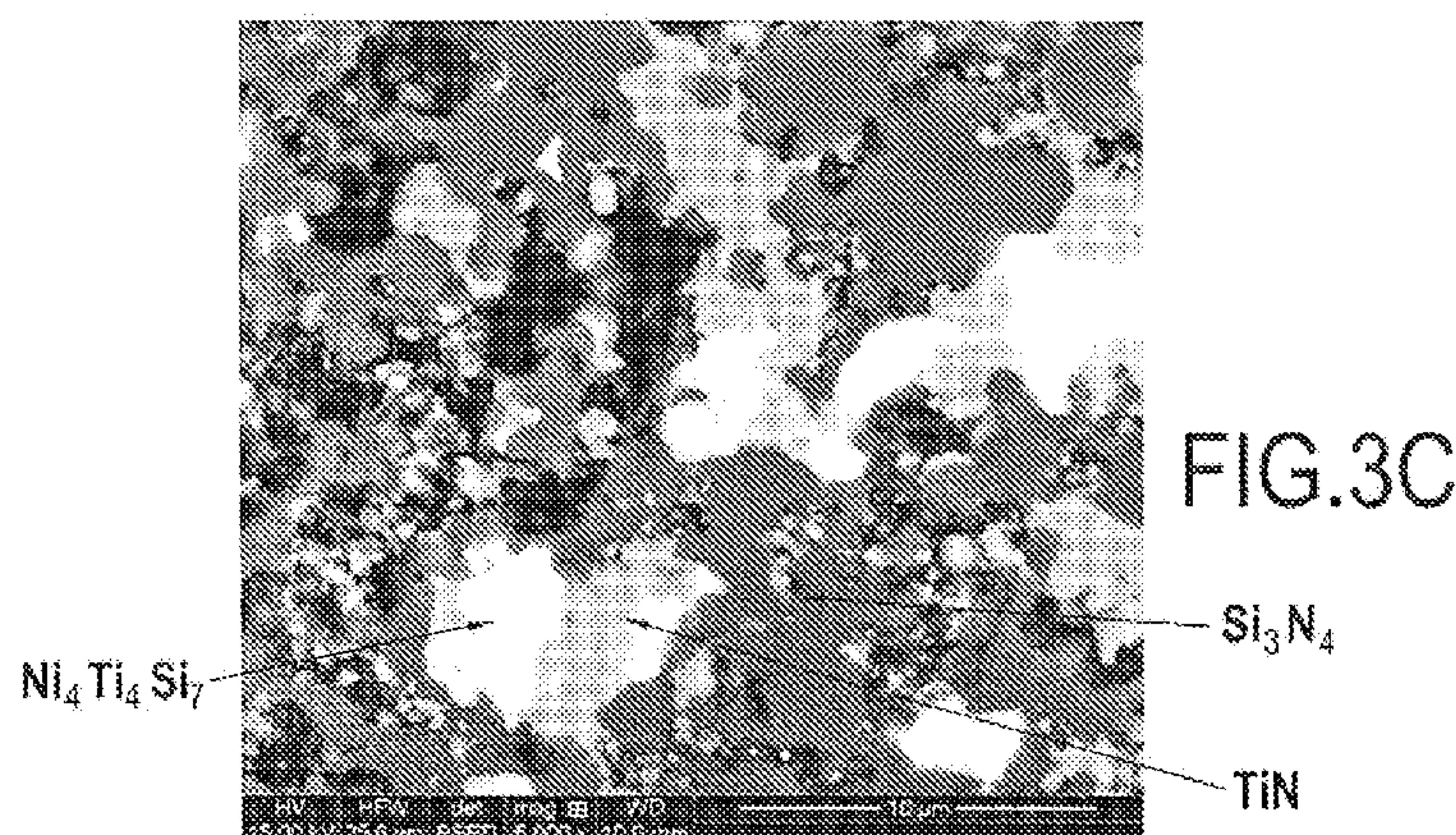
(71) Déposants : **SAFRAN CERAMICS** [FR/FR]; rue de Tou-  
ban, Les Cinq Chemins, 33185 Le Haillan (FR). **CENTRE**  
**NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
[FR/FR]; 3 rue Michel Ange, 75016 Paris (FR).(72) Inventeurs : **MAILLE, Laurence**; 38 Allée des Sey-  
chelles, 33600 Pessac (FR). **ROGER, Jérôme**; 39 Avenue  
Roger Chaumet, 33600 Pessac (FR). **LE PETITCORPS,**  
**Yann**; 3 rue Fernand Buisson, 33850 Leognan (FR). **REI-**  
**GNIER, Bernard**; Château Malard, 33370 Pompignac  
(FR).(74) Mandataires : **LAIK, Eric** et al.; Cabinet Beau de Lomé-  
nie, 158 rue de l'Université, 75340 Paris Cedex 07 (FR).(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, CZ, DE, DJ, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,  
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,  
MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY,  
TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,  
ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,  
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, 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))

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING A CERAMIC FROM A CHEMICAL REACTION

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE CÉRAMIQUE A PARTIR D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

(57) Abstract : The invention concerns a method for producing a ceramic material, the method comprising the following step: for-  
ming a ceramic material by implementing a first chemical reaction at least between a first powder of an intermetallic compound and  
a reactive gas phase, a liquid phase being present around the grains of the first powder during the first chemical reaction, said liquid  
phase being obtained from a second powder of a metal compound by melting the second powder or following a second chemical  
reaction between at least one element of the first powder and at least one metal element of the second powder, a working temperature  
low enough to prevent the first powder from melting being imposed during the formation of the ceramic material.(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau céramique, le procédé comportant l'étape suivante : for-  
mation d'un matériau céramique

[Suite sur la page suivante]

**WO 2017/109373 A1**

---

par mise en œuvre d'une première réaction chimique au moins entre une première poudre d'un composé intermétallique et une phase gazeuse réactive, une phase liquide étant présente autour des grains de la première poudre durant la première réaction chimique, ladite phase liquide étant obtenue à partir d'une deuxième poudre d'un composé métallique par fusion de la deuxième poudre ou suite à une deuxième réaction chimique entre au moins un élément de la première poudre et au moins un élément métallique de la deuxième poudre, une température de travail suffisamment faible pour éviter la fusion de la première poudre étant imposée durant la formation du matériau céramique.



## **Procédé de fabrication d'une céramique à partir d'une réaction chimique**

### Arrière-plan de l'invention

5 L'invention concerne des procédés de fabrication de matériaux céramiques ainsi que des produits pouvant être obtenus par mise en œuvre de tels procédés.

On connaît des procédés de densification de préformes fibreuses par infiltration chimique en phase vapeur (« CVI » : « Chemical Vapor Infiltration »). Ce type de procédé consiste à infiltrer un mélange gazeux contenant l'ensemble des éléments formant le matériau au sein d'une préforme poreuse en vue de sa densification. Ce type de procédé est par exemple décrit dans la demande FR 2 784 695. L'infiltration chimique en phase vapeur dérive de la technique de dépôt chimique en phase vapeur (« CVD » : « Chemical Vapor Deposition ») et possède une cinétique de dépôt constante au cours du temps. C'est une méthode conférant de bonnes propriétés au matériau. Cependant, pour obtenir une matrice de CMC homogène en évitant le bouchage prématuré de la périphérie de la préforme, il peut être nécessaire de travailler à basse pression et relativement basse température ( $\leq 1100^{\circ}\text{C}$ ) afin de ralentir les cinétiques de croissance. Ceci peut entraîner une durée de fabrication importante des pièces en CMC et rendre le procédé coûteux. Des usinages peuvent être nécessaires afin de ré-ouvrir la porosité de périphérie et permettre un accès des gaz à cœur. Toutefois, la densification matricielle peut être stoppée lorsque la porosité atteint une valeur proche de 10% à 15% du fait de la présence de macropores.

On connaît aussi la voie barbotine ou céramique ou sol-gel qui consiste à imprégner les préformes fibreuses par une barbotine ou un sol (mélange de particules de céramique de dimension sub-micrométrique, d'ajouts de frittage et de solvants liquides) puis à sécher et à fritter l'ensemble à  $1600-1800^{\circ}\text{C}$  sous pression. Un tel procédé est par exemple décrit dans EP 0675091 et dans la publication J. Magnant, L. Maillé, R. Pailler, J-C. Ichard, A. Guette, F. Rebillat, E. Philippe. "Carbon fiber/reaction-bonded carbide matrix for composite materials – Manufacture and characterization", J. Europ. Ceram. Soc. 32 (16) 2012, p. 4497-4505. Cependant, l'élaboration de xérogels de carbone peut mettre

en œuvre des produits classés CMR, ce qui peut rendre difficile la production industrielle.

Les différentes voies connues peuvent soit être utilisées indépendamment, soit combinées entre elles pour former des procédés hybrides. On détaille dans la suite quelques exemples de procédés hybrides.

On connaît des procédés hybrides barbotine/CVI combinant la voie barbotine (sans ajouts de frittage) et la voie gazeuse. Après imprégnation de la préforme fibreuse par la barbotine, l'infiltration par CVI classique du composite cru peut ensuite permettre de densifier la matrice. Cependant la grande compacité d'une poudre (sub)micrométrique agglomérée est un frein à sa bonne infiltration. Le cœur du cru se densifie mal en raison de la fermeture prématurée de la porosité en périphérie du cru. Les espèces réactives parviennent difficilement dans les petits pores et leur concentration diminue très rapidement de la périphérie vers le cœur ce qui y ralentit fortement, puis empêche la croissance de la couche de consolidation. Tang et al. (S.F. Tang, J.Y. Deng, S.J. Wang, W.C. Liu, K. Yang "Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites" Materials Science and Engineering A 465 (2007) 1-7) ont néanmoins réalisé des composites à partir de compacts crus de poudres micrométriques de  $ZrB_2$ , SiC, HfC et TaC consolidées par CVI de pyrocarbone. Dans ce cas, la phase matricielle continue est en pyrocarbone. En remplaçant la CVI classique par la CVI pulsée, il est possible de consolider des poudres micrométriques (4-5  $\mu m$ ) formant un compact cru d'épaisseur millimétrique (N. K Sugiyama and Y Ohsawa "Consolidation of  $Si_3N_4$  powder-preform by infiltration of BN using the pulse CVI process" Journal of materials science letters 7 (1988) 1221-1224). La purge et le remplissage du compact cru permettent d'abaisser périodiquement le gradient de concentration naturel des espèces gazeuses entre cœur et périphérie. Mais la faisabilité n'a pas été rapportée pour des poudres sub-micrométriques et le procédé semble difficilement industrialisable.

Un procédé hybride barbotine/résine précéramique permet d'élaborer une matrice à partir d'une poudre imprégnée et d'une résine précéramique (Peter Greil, Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics, J. Europ. Ceram. Soc. 18 1998 p. 1905-1914).



L'augmentation volumique de la poudre permet de compenser en partie le retrait volumique de la résine lors de la pyrolyse.

Des travaux ont été menés récemment (Matrices nanostructurées élaborées par voie liquide : application aux composites à matrice céramique, Thèse 4323 Université Bordeaux 1, 2011 et L. Maillé, M.A. Dourges, S. Le Ber, P. Weisbecker, F. Teyssandier, Y. Le Petitcorps, R. Pailler, "Study of the nitridation process of  $\text{TiSi}_2$  powder", Applied surface science 260 (2012) 29-31) afin d'élaborer une matrice par expansion volumique en faisant réagir une poudre, imprégnée au sein de la préforme, avec un gaz. Le système étudié jusqu'à présent est la nitruration d'une poudre de  $\text{TiSi}_2$  par du diazote à pression normale qui permet un gain volumique parmi les plus important de l'ordre de 60%. Dans ces travaux, l'objectif concernait l'élaboration d'une matrice à bas coût en utilisant des fibres Nicalon® instables au-delà de 1100°C et une température de traitement inférieure ou égale à 1100°C a été mise en œuvre lors de la nitruration. Ces travaux ont mis en évidence que, dans ces conditions, la nitruration de la poudre est relativement lente et incomplète. Le problème concerne la nitruration du silicium en raison d'une cinétique de conversion lente.

Il existe donc un besoin pour disposer de nouveaux procédés de fabrication de matériaux céramiques à bas coût, utilisables à l'échelle industrielle et dans lesquels une température de traitement relativement basse peut être mise en œuvre.

En particulier, il existe un besoin pour disposer de nouveaux procédés de densification de préformes fibreuses, utilisables à l'échelle industrielle et présentant un coût et une température de mise en œuvre relativement faibles.

Il existe aussi un besoin pour disposer de nouveaux procédés de fabrication de matériaux céramiques à bas coût dans lesquelles la réaction chimique mise en œuvre est complète.

Il existe aussi un besoin pour disposer de nouveaux procédés de fabrication de matériaux céramiques dans lesquels les matériaux obtenus sont sensiblement dépourvus de silicium libre résiduel.

Il existe encore un besoin pour disposer de nouveaux matériaux céramiques présentant des propriétés mécaniques satisfaisantes ainsi qu'une microstructure homogène.

## 5 Objet et résumé de l'invention

A cet effet, l'invention propose, selon un premier aspect, un procédé de fabrication d'un matériau céramique, le procédé comportant l'étape suivante :

- 10 - formation d'un matériau céramique par mise en œuvre d'une première réaction chimique au moins entre une première poudre d'un disiliciure métallique et une phase gazeuse réactive, une phase liquide obtenue à partir d'une deuxième poudre étant présente autour des grains de la première poudre durant la première réaction chimique, une température de travail suffisamment faible pour éviter la fusion de la première poudre étant imposée durant la formation du matériau céramique et l'une des deux caractéristiques suivantes étant vérifiée :

- 15
  - la deuxième poudre est une poudre de nickel et la phase liquide est obtenue suite à une deuxième réaction chimique entre au moins un élément de la première poudre et le nickel de la
- 20
  - la deuxième poudre est une poudre d'un alliage d'aluminium et de silicium et la phase liquide est obtenue par fusion dudit alliage d'aluminium et de silicium.

Un disiliciure métallique est un composé de formule chimique  
25  $MSi_2$  où M désigne un élément métallique, M peut par exemple être un métal de transition. La première poudre peut, par exemple, être une poudre de  $TiSi_2$ , une poudre de  $CrSi_2$ , une poudre de  $ZrSi_2$  ou une poudre de  $VSi_2$ .

Dans l'invention, la deuxième poudre favorise la réaction entre  
30 la phase gazeuse réactive et la première poudre. Durant la première réaction chimique, il y a expansion volumique de la première poudre par formation d'une ou plusieurs nouvelles phases (nitrures, oxydes, carbures,...) générant ainsi le matériau céramique. La mise en œuvre d'une deuxième poudre selon l'invention permettant l'obtention de la  
35 phase liquide durant la première réaction chimique va avantageusement permettre d'accélérer la cinétique de la première réaction chimique en

favorisant une diffusion plus importante des réactifs et, par conséquent, une croissance cristalline rapide des produits de réaction. L'utilisation d'une telle deuxième poudre constitue une astuce permettant d'accélérer la première réaction chimique malgré la mise en œuvre d'une température de travail relativement basse. Cela permet avantageusement de disposer d'un procédé de fabrication d'un matériau céramique présentant un coût de mise en œuvre réduit tout en permettant la réalisation d'une réaction chimique relativement rapide. L'invention peut, en outre, avantageusement permettre de former une ou plusieurs phases thermiquement stables et d'obtenir une réaction chimique complète. Par ailleurs, le matériau céramique formé peut ne pas présenter de renfort particulaire dispersé en son sein.

Dans le cas où la phase liquide est formée par fusion d'un alliage d'aluminium et de silicium, ledit alliage d'aluminium et de silicium est choisi de manière à présenter une température de fusion suffisamment basse pour former une phase liquide à la température de travail. Pour cela, une fois la nature chimique de la première poudre, de la phase gazeuse réactive et la température de travail choisies, il suffit de sélectionner un alliage d'aluminium et de silicium ayant une température de fusion suffisamment basse pour obtenir une phase liquide durant la première réaction chimique. Un tel exemple de réalisation correspond, par exemple, au système  $ZrSi_2$  / alliage AS 13 détaillé plus bas. Dans le cas où la phase liquide est formée par fusion d'un alliage d'aluminium et de silicium, la fusion dudit alliage peut se produire lors du traitement de la première poudre par la phase gazeuse réactive ou lors d'un traitement thermique préliminaire réalisé avant le début de la première réaction chimique.

Lorsque la phase liquide est formée suite à la deuxième réaction chimique, il peut y avoir réaction chimique directement entre la première poudre et la deuxième poudre de nickel. Dans ce cas, un mélange comportant la première poudre et la deuxième poudre de nickel est obtenu avant la première réaction chimique. En variante, la deuxième poudre de nickel est d'abord fondue pour former du nickel fondu puis la première poudre est imprégnée par le nickel fondu de manière à réaliser la deuxième réaction chimique et former la phase liquide.



Lorsque la phase liquide est formée suite à la deuxième réaction chimique, la phase liquide comporte au moins un élément de la première poudre et du nickel. Dans ce cas, la phase liquide peut être obtenue suite à une réaction chimique entre au moins le silicium de la première poudre et le nickel de la deuxième poudre. Auquel cas, la phase liquide peut comporter au moins du nickel et du silicium. La phase liquide peut encore être obtenue suite à une réaction chimique entre le silicium de la première poudre, l'élément métallique M de la première poudre et le nickel de la deuxième poudre. Auquel cas, la phase liquide peut comporter au moins du nickel, l'élément métallique M et du silicium. Par exemple, pour le système correspondant à une première poudre de  $\text{TiSi}_2$  et une deuxième poudre de nickel, la phase liquide comporte au moins du silicium, du nickel et du titane.

Dans le cas où la phase liquide est formée suite à la deuxième réaction chimique, le nickel constituant la deuxième poudre, lorsque associé à au moins un autre élément de la première poudre, forme un système dont le diagramme de phase montre la formation d'une phase liquide à la température de travail. Par exemple, pour le système correspondant à une première poudre de  $\text{TiSi}_2$  et une deuxième poudre de nickel, le diagramme de phase binaire du système Ni-Si montre la formation d'une phase liquide dès  $956^\circ\text{C}$  (voir figure 1) et le diagramme de phase ternaire du système Ni-Ti-Si à  $1100^\circ\text{C}$  montre aussi la possibilité de former une phase liquide (voir figure 2). Ainsi, par exemple à une température de travail de  $1100^\circ\text{C}$ , il sera possible d'utiliser une deuxième poudre de nickel avec une première poudre de  $\text{TiSi}_2$  et d'obtenir ainsi la présence de la phase liquide durant la première réaction chimique. Les diagrammes de phases permettent aussi d'identifier pour chaque système d'intérêt les teneurs relatives en constituants nécessaires pour obtenir la phase liquide lorsque celle-ci est formée suite à la deuxième réaction chimique.

Dans le cas où la phase liquide est formée suite à la deuxième réaction chimique, le nickel de la deuxième poudre peut, lorsque associé au silicium, former un système dont le diagramme de phase montre la formation d'une phase liquide à la température de travail.

Dans le cas où la phase liquide est formée suite à la deuxième réaction chimique, le nickel de la deuxième poudre peut, lorsque associé à

l'élément métallique de la première poudre, former un système dont le diagramme de phase montre la formation d'une phase liquide à la température de travail.

5 De préférence, la première poudre peut être une poudre de  $\text{TiSi}_2$  et la deuxième poudre peut être une poudre de nickel. Dans ce système, la phase liquide est obtenue suite à la mise en œuvre de la deuxième réaction chimique.

10 Un tel système est particulièrement avantageux en raison de l'existence d'un point de fusion bas au sein du système Ni-Si comme expliqué plus haut. Ce système peut, en outre, avantageusement permettre d'obtenir une conversion totale et un matériau céramique présentant des propriétés mécaniques satisfaisantes ainsi qu'une microstructure homogène. En outre, la réaction de la première poudre et de la phase gazeuse réactive est avantageusement facilitée par la mise en œuvre d'une deuxième poudre de nickel qui permet d'obtenir une phase  
15 liquide riche en silicium autour des grains aidant à la diffusion des espèces réactives.

La phase gazeuse réactive employée dans ce système peut, par exemple, comporter l'élément N, par exemple comporter du  $\text{N}_2$ . On obtient ainsi un matériau comportant essentiellement (i.e. pour plus de 90% en  
20 masse) du  $\text{TiN}$ , du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et du  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ . Le gain en volume suite à la première réaction chimique peut être supérieur ou égal à 40%, par exemple être de 50% environ. Par ailleurs, la formation du composé  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$  est avantageuse dans la mesure où ce composé est un composé réfractaire et anti-oxydant.  
25

Dans un exemple de réalisation, la quantité de matière de la première poudre peut, avant le début de la première réaction chimique, être supérieure à la quantité de matière de la deuxième poudre.

30 Par « quantité de matière », il faut comprendre la quantité de matière mesurée en mole (mol).

Cette dernière caractéristique signifie que, avant le début de la première réaction chimique, la première poudre est mise en œuvre en une fraction atomique supérieure à la fraction atomique de la deuxième poudre.

35 On peut avoir avant le début de la première réaction chimique :



- un rapport (quantité de matière de la première poudre)/(quantité de matière de la première poudre + quantité de matière de la deuxième poudre) supérieur à 82,5% et inférieur à 92,5%, et

5                   - un rapport (quantité de matière de la deuxième poudre)/(quantité de matière de la première poudre + quantité de matière de la deuxième poudre) supérieur à 7,5 % et inférieur à 17,5 %.

10                   Le rapport (quantité de matière de la première poudre)/(quantité de matière de la première poudre + quantité de matière de la deuxième poudre) peut, avant le début de la première réaction chimique, être compris entre 85% et 90%.

15                   Le rapport (quantité de matière de la deuxième poudre)/(quantité de matière de la première poudre + quantité de matière de la deuxième poudre) peut, avant le début de la première réaction chimique, être compris entre 10 % et 15 %.

De tels rapports relatifs aux quantités de première et deuxième poudres utilisées peuvent, en particulier, être valables dans le cas où la première poudre est une poudre de  $\text{TiSi}_2$  et la deuxième poudre une poudre de nickel.

20                   En variante, la première poudre peut être une poudre de  $\text{CrSi}_2$  et la deuxième poudre peut être une poudre de nickel. En variante, la première poudre peut être une poudre de  $\text{VSi}_2$  et la deuxième poudre peut être une poudre de nickel. Dans ces deux derniers systèmes, la phase liquide est obtenue suite à la mise en œuvre de la deuxième réaction chimique.

25                   La phase gazeuse réactive employée dans ces deux derniers systèmes peut, par exemple, comporter l'élément N ou l'élément C, la phase gazeuse pouvant par exemple comporter du  $\text{N}_2$  ou du  $\text{CH}_4$ .

30                   Dans un exemple de réalisation, la deuxième poudre peut être une poudre d'un alliage  $\text{AlSi}_{13}$  (alliage d'aluminium et de silicium comprenant sensiblement 13% en masse de silicium).

35                   De préférence, la première poudre peut être une poudre de  $\text{ZrSi}_2$  et la deuxième poudre peut être une poudre d'un alliage d'aluminium et de silicium, la deuxième poudre peut, par exemple, dans ce cas être une poudre d'un alliage  $\text{AlSi}_{13}$  ( $\text{AlSi}_{13}$ ).

Ce système peut avantageusement permettre d'obtenir une conversion totale et un matériau céramique présentant des propriétés mécaniques satisfaisantes ainsi qu'une microstructure homogène. En outre, la réaction de la première poudre et de la phase gazeuse réactive est avantageusement facilitée par la mise en œuvre de la deuxième poudre de l'alliage AS13 qui permet d'obtenir la phase liquide autour des grains aidant à la diffusion des espèces réactives.

Comme mentionné plus haut, dans le cas où la première poudre est une poudre de  $\text{ZrSi}_2$  et la deuxième poudre est une poudre de l'alliage AS13, la phase liquide est formée par fusion de l'alliage AS13. L'alliage AS13 présente un point de fusion de  $577^\circ\text{C}$ .

La phase gazeuse réactive employée dans ce système peut, par exemple, comporter l'élément N, par exemple du  $\text{N}_2$ .

En variante, la première poudre peut être une poudre de  $\text{VSi}_2$  et la deuxième poudre peut être une poudre de l'alliage AS13. Dans ce dernier cas, la phase liquide est aussi formée par fusion de l'alliage AS13.

La phase gazeuse réactive employée dans ce système peut, par exemple, comporter l'élément N ou l'élément C, la phase gazeuse pouvant par exemple comporter du  $\text{N}_2$  ou du  $\text{CH}_4$ .

Comme évoqué plus haut, la phase gazeuse réactive peut comporter l'élément N ou l'élément C. Lorsque la phase gazeuse comprend l'élément N, la première réaction chimique est une réaction de nitruration. Lorsque la phase gazeuse comprend l'élément C, la première réaction chimique est une réaction de carburation. Dans un exemple de réalisation, la phase gazeuse réactive peut comporter l'un au moins des gaz suivants :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , un hydrocarbure gazeux, par exemple  $\text{CH}_4$ , ou le tétraméthylsilane ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ). L'hydrocarbure gazeux et le tétraméthylsilane peuvent permettre de réaliser une carburation.

Avantageusement, le matériau céramique formé peut présenter une teneur massique en silicium libre résiduel inférieure ou égale à 1%.

Ce seuil de 1% correspond au seuil en dessous duquel le silicium libre résiduel ne peut être détecté dans le matériau céramique par diffraction aux rayons X (DRX).

Dans un exemple de réalisation, la température de travail peut être inférieure ou égale à  $1150^\circ\text{C}$ , voire à  $1100^\circ\text{C}$ . La mise en œuvre de



telles valeurs de température peut être avantageuse par exemple lorsque l'on cherche à former une matrice céramique par mise en œuvre d'un procédé selon l'invention et que le renfort fibreux comporte des fibres Si-C-O, comme des fibres Nicalon®, de telles températures évitant la dégradation de ces fibres. Toutefois, l'invention n'est pas limitée à la mise en œuvre de telles valeurs de température de travail.

Dans un exemple de réalisation, la première réaction chimique peut être effectuée sous une pression comprise entre 3 mbar (millibar) et 10 bars. Cette pression peut par exemple être comprise entre 3 mbar et la pression normale (1,01325 bar) ou en variante être comprise entre la pression normale et 10 bars.

Dans un exemple de réalisation, notamment lorsque l'on cherche à former une matrice céramique par mise en œuvre du procédé selon l'invention, la taille moyenne des grains de chacune des première et deuxième poudres mises en œuvre peut être inférieure ou égale à 1 µm.

Sauf mention contraire, par « taille moyenne », on désigne la dimension donnée par la distribution granulométrique statistique à la moitié de la population, dite D50.

La présente invention vise également un procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice céramique, le procédé comportant l'étape suivante :

- formation d'une matrice céramique dans la porosité d'une préforme fibreuse, la matrice céramique étant formée par mise en œuvre d'un procédé tel que décrit plus haut. La matrice céramique est dans ce cas formée suite à la première réaction chimique.

Dans ce cas, la mise en œuvre de l'invention est particulièrement avantageuse dans la mesure où elle permet d'élaborer la matrice céramique à une température relativement basse (par exemple inférieure ou égale à 1100°C) et ainsi de disposer d'un procédé n'endommageant pas les fibres du renfort fibreux, ni le revêtement d'interphase éventuellement présent, tout en comblant la porosité dudit renfort fibreux du fait de la réalisation d'une réaction chimique expansive. On peut ainsi avantageusement obtenir un matériau composite à matrice céramique présentant une porosité très faible. En outre, lorsque l'invention est mise en œuvre pour former une matrice céramique, elle permet avantageusement d'élaborer une matrice dense, homogène, par exemple

en nitrure, carbure, borure ou oxyde par mise en œuvre d'un procédé de coût relativement faible.

Dans un exemple de réalisation, la préforme fibreuse peut comporter une pluralité de fibres céramiques et/ou de fibres de carbone.

5 Les fibres céramiques peuvent comporter des fibres de type nitrure, des fibres de type carbure, par exemple de carbure de silicium, des fibres de type oxyde et des mélanges de telles fibres. Les fibres de carbure de silicium peuvent par exemple comporter de l'oxygène et être des fibres Si-C-O.

10 Dans un exemple de réalisation, les fibres de la préforme fibreuse peuvent être revêtues d'un revêtement d'interphase.

Le revêtement d'interphase peut comporter, notamment consister en, du PyC, du BC ou du BN.

15 L'invention n'est toutefois pas limitée à la formation d'une matrice céramique dans la porosité d'une préforme fibreuse.

En effet, la présente invention vise également un procédé de fabrication d'une pièce revêtue sur sa surface d'un revêtement en matériau céramique comportant une étape de formation dudit revêtement à la surface de la pièce par mise en œuvre d'un procédé tel que décrit plus haut. Le revêtement est dans ce cas formé suite à la première réaction chimique.

Dans ce cas, la pièce peut être en matériau composite, par exemple en matériau composite à matrice céramique.

25 Le revêtement ainsi obtenu peut former une barrière environnementale permettant par exemple de protéger la pièce contre l'oxydation. Le revêtement peut encore former une barrière thermique ou un revêtement lissant permettant de lisser la surface de la pièce sous-jacente.

30 La présente invention vise également un procédé de fabrication d'un bloc d'un matériau céramique comportant une étape de formation dudit bloc par mise en œuvre d'un procédé tel que décrit plus haut. Le bloc est dans ce cas formé suite à la première réaction chimique. Le bloc ainsi formé peut être de toute forme.

35 La présente invention vise également un procédé de fabrication d'une turbomachine comportant une étape de fabrication d'un élément de turbomachine au moins par mise en œuvre d'un procédé tel que décrit



plus haut puis une étape d'assemblage dudit élément ainsi fabriqué à un ou plusieurs autres éléments afin d'obtenir la turbomachine.

5 Une telle turbomachine peut faire partie intégrante d'un moteur aéronautique. L'élément de turbomachine visé plus haut peut, par exemple, constituer un arrière corps de turbomachine, par exemple un arrière-corps de moteur aéronautique.

La présente invention vise également un matériau céramique comportant essentiellement du TiN, du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et du Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>7</sub> et présentant une teneur massique en silicium libre résiduel inférieure ou égale à 1%.

10 Ce matériau peut être obtenu par mise en œuvre d'un procédé tel que décrit plus haut.

La présente invention vise également une pièce en matériau composite à matrice céramique comportant :

- un renfort fibreux, et
- 15 - une matrice présente dans la porosité du renfort fibreux, la matrice comportant un matériau céramique tel que défini plus haut.

La présente invention vise également une turbomachine comportant un tel matériau céramique et/ou une telle pièce en matériau composite à matrice céramique.

20 La présente invention vise également un moteur aéronautique comportant un tel matériau céramique et/ou une telle pièce en matériau composite à matrice céramique.

#### Brève description des dessins

25 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description suivante, en référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 représente le diagramme de phase binaire du système Ni-Si,
- 30 - la figure 2 représente le diagramme de phase ternaire à 1100°C du système Ni-Si-Ti,
- les figures 3A à 3C sont des photographies d'un matériau céramique obtenu après mise en œuvre d'un procédé selon l'invention,
- la figure 4 est un diagramme DRX d'un matériau céramique
- 35 obtenu après mise en œuvre d'un procédé selon l'invention,

- les figures 5A à 5C sont des photographies montrant, après mise en œuvre d'un procédé selon l'invention pour former une matrice céramique, les fibres d'une préforme fibreuse, l'interphase et la matrice formée,
- 5                   - les figures 6A et 6B sont des photographies d'un matériau céramique obtenu après mise en œuvre d'un procédé selon l'invention,
- les figures 7A et 7B sont des photographies d'un matériau céramique obtenu après mise en œuvre d'un procédé hors invention, et
- la figure 8 montre des mesures d'analyse
- 10 thermogravimétrique comparant les résultats obtenus entre des procédés selon l'invention et des procédés hors invention.

### Exemples

#### Exemple 1 (invention)

- 15                   Les figures 3A à 3C sont des photographies montrant le matériau obtenu après conversion d'un échantillon de composition initiale 90% at.  $\text{TiSi}_2$  + 10% at. Ni par traitement sous pression normale de  $\text{N}_2$  à 1100°C pendant 40 heures. Les phases présentes à l'issue du traitement sont  $\text{TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$  (voir figure 4). Il est à noter l'absence de  $\text{TiSi}_2$
- 20 résiduel et de silicium libre à l'issue du traitement. Cette réaction s'accompagne d'un gain volumique de l'ordre de 50%.

- Les figures 5B et 5C sont des photographies montrant notamment une matrice obtenue par conversion d'une poudre infiltrée ( $d_{50} = 300\text{nm}$ ) de composition initiale 90% at.  $\text{TiSi}_2$  + 10% at. Ni traitée sous
- 25 pression normale de  $\text{N}_2$  à 1100°C pendant 40 heures au sein d'une préforme fibreuse. Les phases formées sont identiques à celles présentées ci-dessus ( $\text{TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ ). Aucune réaction n'est observable entre la poudre et les fibres Nicalon® revêtues d'une interphase PyC/SiC.

- De même, la figure 5A montre aussi l'absence de réaction entre
- 30 la poudre et les fibres revêtues d'une interphase lorsqu'une préforme de fibres de carbone revêtues d'une interphase PyC est traitée dans les mêmes conditions opératoires.

- L'absence de réactivité, de la phase liquide notamment, est imputable à l'atmosphère d'azote qui tend à privilégier la nitruration. On
- 35 obtient donc une pièce dans laquelle les fibres ainsi que l'interphase ne sont pas dégradées par la nitruration ainsi qu'une matrice dense et rigide



ayant une microstructure homogène. On note aussi une bonne adhésion interphase / matrice.

5 Les figures 6A et 6B montrent des photographies des matrices céramiques obtenues après mise en œuvre d'un autre exemple de procédé selon l'invention mettant en œuvre une teneur atomique initiale en nickel dans le mélange de 12,5%. On obtient un matériau dur, dense et homogène ne comportant que du TiN, du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et du Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>. Dans cet exemple, le Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>7</sub> est présent en une teneur molaire égale à 2%, une teneur massique égale à 14%, et une teneur volumique égale à 10%.

10 On répertorie dans le tableau 1 ci-dessous les résultats obtenu en utilisant un système TiSi<sub>2</sub>+Ni à 1100°C/40h/N<sub>2</sub> à diverses teneurs en nickel.

Taux de nickel	Gain de volume théorique	Prise en masse		Teneur en azote		Ni <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> Si <sub>7</sub>	TiN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si libre	TiSi <sub>2</sub>	NiSi/ NiSi <sub>2</sub>
(% mol)	(%)	(%)		(%)							
		Exp. (±2)	Th.	Exp. (±5)	Th.						
10	50,8	37,7	41,8	48	51,5	X	X	X			
12,5	48,6	38,1	39,7	50	50,4	X	X	X			
15	46,4	36,3	37,7	50	49,2	X	X	X			

Tableau 1

15

Ces exemples de réalisation conduisent à une réaction complète avec formation de TiN + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>. On note aussi l'absence d'impuretés telles que le silicium libre, TiSi<sub>2</sub> ou NiSi/NiSi<sub>2</sub>.

20

#### Exemple 2 (comparatif)

Les résultats obtenus par un procédé selon l'invention ont été comparés avec ceux obtenus par un procédé hors invention dans lequel la deuxième poudre n'est pas utilisée. Le procédé hors invention d'obtention du matériau composite utilisé dans cet exemple comparatif est détaillé ci-dessous :

25

- imprégnation de la poudre de TiSi<sub>2</sub> au sein d'une préforme fibreuse,

- traitement thermique sous diazote : réaction de nitruration afin de former du TiN et du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

5 Afin d'éviter la dégradation des fibres SiC (Nicalon®) de la préforme, la température de traitement est limitée à 1100°C. Les résultats obtenus pour l'essai hors invention à une température de réaction de 1100°C sont donnés aux figures 7A et 7B. Les inventeurs ont observé qu'à cette température, la réaction de nitruration était lente et incomplète car la formation de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  peut être relativement difficile à des températures inférieures ou égales à 1100°C. On obtient un gain volumique plus faible et l'on note la présence de silicium métallique mécaniquement et chimiquement indésirable.

La figure 8 montre des mesures d'analyse thermogravimétrique (ATG) obtenues après traitement à 1100°C par du  $\text{N}_2$  :

- 15 - d'un mélange (100-x)  $\text{TiSi}_2$  + x% at. Ni avec x= 10; 12,5 et 15% at. de nickel (invention), ou
- de  $\text{TiSi}_2$  seul : sans mise en œuvre d'une deuxième poudre ni formation d'une phase liquide (hors invention).

On voit que les exemples selon l'invention permettent de promouvoir la nitruration du silicium à une température relativement faible de 1100°C. La nitruration du silicium est facilitée par la présence de la deuxième poudre de nickel qui permet d'obtenir une phase liquide riche en silicium autour des grains. L'ajout de nickel modifie et accroît beaucoup la transformation par rapport aux systèmes sans nickel.

### 25 Exemple 3 (comparatif)

Le procédé hors invention utilisé dans cet exemple comparatif correspond à un procédé de nitruration dans lequel la poudre de nickel utilisable dans le cadre de l'invention est remplacée par une poudre de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Plus précisément, le présent essai comparatif évalue l'influence d'un ajout de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  à raison de 1% en volume comme enseigné dans la publication Zhang et al. (« *Influence of 1 vol%  $\text{Ni}_3\text{Al}$  addition on sintering and mechanical properties of reaction-bonded  $\text{Si}_3\text{N}_4$*  », Journal of the European Ceramic Society 15 (1995) 1065-1070) sur la réaction de nitruration du silicium.

35 Une pastille comprenant un mélange d'une poudre de silicium et de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  présent à raison de 1% en volume a été obtenue. Cette pastille



présentait un diamètre de 10 mm et une épaisseur de 3 mm. Cette pastille à été traitée par du N<sub>2</sub> en imposant une température de 1100°C comme dans les exemples 1 et 2 ci-dessus. Les résultats suivants ont été obtenus après 30 heures de traitement :

- 5                   - teneur massique en silicium résiduel : 86,8% environ,  
                  - teneur massique en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>α : 11,6%, et  
                  - teneur massique en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>β : 1,6%.

Les teneurs massiques ont été déterminées par diffraction aux rayons X.

- 10               On constate qu'en mettant en œuvre du Ni<sub>3</sub>Al dans des proportions telles qu'enseignées dans la publication Zhang et *al.* citée plus haut et en imposant une température de travail relativement faible de 1100°C, le degré d'avancement de la réaction de nitruration est significativement plus faible que celui obtenu par ajout d'une poudre de nickel conformément à l'exemple 1 selon l'invention.
- 15

#### Exemple 4

Des pastilles de ZrSi<sub>2</sub> ont été nitrurées pendant 40 heures sous pression normale de diazote à une température de 1100°C.

- 20               Lorsque 10%at. de nickel sont ajoutés au mélange, les phases majoritaires sont, après 40 heures de nitruration, ZrN et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La présence de ZrSi<sub>2</sub>, ZrNi<sub>2</sub>Si et NiZr est observée minoritairement. La présence de silicium libre n'a pas été mise en évidence.

- 25               Sans ajout de nickel (hors invention), les phases majoritaires sont ZrN et ZrSi<sub>2</sub> après 40 heures de nitruration. Le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est détecté mais constitue une phase minoritaire. Du silicium libre est également détecté.

L'ajout de nickel facilite donc la nitruration du disiliciure métallique ZrSi<sub>2</sub> même à une température de travail relativement faible de 1100°C.

30

#### Exemple 5

Des pastilles de ZrSi<sub>2</sub> ont été nitrurées pendant 40 heures sous pression normale de diazote à une température de 1100°C.

- 35               Lorsqu'une poudre d'un alliage AS13 est ajoutée à raison de 10%at., les phases majoritaires sont, après 40 heures de nitruration, ZrN,

$\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{ZrSi}_2$ . La présence de silicium libre en quantité minime est observée.

5 Sans ajout de cette poudre de AS13, les phases majoritaires sont, après 40 heures de nitruration,  $\text{ZrN}$  et  $\text{ZrSi}_2$ , du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est observé minoritairement. Du silicium libre est également détecté.

L'ajout d'un alliage d'aluminium et de silicium facilite donc la nitruration du disiliciure métallique  $\text{ZrSi}_2$  même à une température de travail relativement faible de  $1100^\circ\text{C}$ .

10 Exemple 6

Des pastilles de  $\text{VSi}_2$  ont été nitrurées pendant 40 heures sous pression normale de diazote à une température de  $1100^\circ\text{C}$ .

15 Lorsqu'une poudre d'un alliage AS13 est ajoutée à raison de 10%at., les phases majoritaires sont, après 40 heures de nitruration,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{VN}$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La présence de  $\text{V}_{4,75}\text{Si}_3\text{N}_{0,58}$  est également observée en quantité minime.

Sans ajout de cette poudre de AS13, la phase majoritaire est, après 40 heures de nitruration,  $\text{VSi}_2$ .  $\text{VN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{V}_{4,75}\text{Si}_3\text{N}_{0,58}$  sont minoritaires.

20 L'ajout d'un alliage d'aluminium et de silicium facilite donc la nitruration du disiliciure métallique  $\text{VSi}_2$  même à une température de travail relativement faible de  $1100^\circ\text{C}$ .

Exemple 7

25 La possibilité de réaliser la carburation d'un mélange  $\text{TiSi}_2$  + 10%at. Ni à  $1100^\circ\text{C}$  sous pression normale de méthane a été évaluée par simulation par le logiciel ThermoCalc. Les résultats de simulation ont montrés la formation de  $\text{SiC}$ ,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  et  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$  et l'absence de silicium résiduel ou de  $\text{TiSi}_2$ .

30

L'expression « compris(e) entre ... et ... » doit se comprendre comme incluant les bornes.



## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un matériau céramique, le procédé comportant l'étape suivante :

- 5                   -       formation d'un matériau céramique par mise en œuvre d'une première réaction chimique au moins entre une première poudre d'un disiliciure métallique et une phase gazeuse réactive, une phase liquide obtenue à partir d'une deuxième poudre étant présente autour des grains de la première poudre durant la première réaction chimique, une
- 10 température de travail suffisamment faible pour éviter la fusion de la première poudre étant imposée durant la formation du matériau céramique, et l'une des deux caractéristiques suivantes étant vérifiée :
- la deuxième poudre est une poudre de nickel et la phase liquide est obtenue suite à une deuxième réaction chimique entre

15 au moins un élément de la première poudre et le nickel de la deuxième poudre, ou

  - la deuxième poudre est une poudre d'un alliage d'aluminium et de silicium et la phase liquide est obtenue par fusion dudit alliage d'aluminium et de silicium.

20

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la première poudre est une poudre de  $\text{TiSi}_2$ , une poudre de  $\text{CrSi}_2$ , une poudre de  $\text{ZrSi}_2$  ou une poudre de  $\text{VSi}_2$ .

25

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la première poudre est une poudre de  $\text{TiSi}_2$  et la deuxième poudre est une poudre de nickel.

30

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la première poudre est une poudre de  $\text{ZrSi}_2$  et la deuxième poudre est une poudre d'un alliage d'aluminium et de silicium.

35

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 et 4, caractérisé en ce que la deuxième poudre est une poudre d'un alliage d'aluminium et de silicium  $\text{AlSi13}$  comprenant sensiblement 13% en masse de silicium.

5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, avant le début de la première réaction chimique, la quantité de matière de la première poudre est supérieure à la quantité de matière de la deuxième poudre.

10 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que, avant le début de la première réaction chimique, les conditions suivantes sont vérifiées :

15 - le rapport (quantité de matière de la première poudre)/(quantité de matière de la première poudre + quantité de matière de la deuxième poudre) est supérieur à 82,5% et inférieur à 92,5%, et

- le rapport (quantité de matière de la deuxième poudre)/(quantité de matière de la première poudre + quantité de matière de la deuxième poudre) est supérieur à 7,5 % et inférieur à 17,5 %.

20 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la première réaction chimique est une réaction de nitruration, la phase gazeuse réactive comprenant l'élément N.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la première réaction chimique est une réaction de carburation, la phase gazeuse réactive comprenant l'élément C.

25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la phase gazeuse réactive comporte l'un au moins des gaz suivants :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , un hydrocarbure gazeux ou le tétraméthylsilane.

30 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la température de travail est inférieure ou égale à 1150°C.

35 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la première réaction chimique est effectuée sous une pression comprise entre 3 mbar et 10 bars.



5 13. Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice céramique mettant en œuvre un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 et comportant une étape de formation de la matrice céramique dans la porosité d'une préforme fibreuse par réalisation de la première réaction chimique.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la préforme fibreuse comprend des fibres céramiques Si-C-O.

10 15. Procédé de fabrication d'un bloc d'un matériau céramique mettant en œuvre un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 et comportant une étape de formation dudit bloc par réalisation de la première réaction chimique.

15 16. Procédé de fabrication d'une pièce revêtue sur sa surface d'un revêtement en matériau céramique mettant en œuvre un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 et comportant une étape de formation dudit revêtement à la surface de la pièce par réalisation de la première réaction chimique.

20 17. Procédé de fabrication d'une turbomachine comportant une étape de fabrication d'un élément de turbomachine au moins par mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 puis une étape d'assemblage dudit élément ainsi fabriqué à un ou plusieurs autres éléments afin d'obtenir la turbomachine.

25

18. Matériau céramique comportant essentiellement du TiN, du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et du  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$  et présentant une teneur massique en silicium libre résiduel inférieure ou égale à 1%.

30 19. Pièce en matériau composite à matrice céramique comportant :  
- un renfort fibreux, et  
- une matrice présente dans la porosité du renfort fibreux, la matrice comportant un matériau céramique selon la revendication 18.

35

20. Turbomachine comportant un matériau céramique selon la revendication 18 et/ou une pièce selon la revendication 19.



Figure 1: Diagramme de phase T (°C) vs. Fraction molaire Si pour le système Ni-Si. Le diagramme illustre les courbes de liquidus, solidus et solvus, ainsi que les domaines de stabilité des phases cristallines. Les températures clés indiquées sont 1450°C (point de fusion de Ni), 1146°C, 1280°C, 975°C, 956°C et 995°C. Les phases identifiées sont (Ni), Ni<sub>3</sub>Si-β<sub>1</sub>, β<sub>2</sub>, β<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Si-γ, Ni<sub>2</sub>Si-δ, Ni<sub>2</sub>Si-ε<sub>2</sub>, NiSi, NiSi<sub>2</sub> et Liquide.

FIG.2



2/6

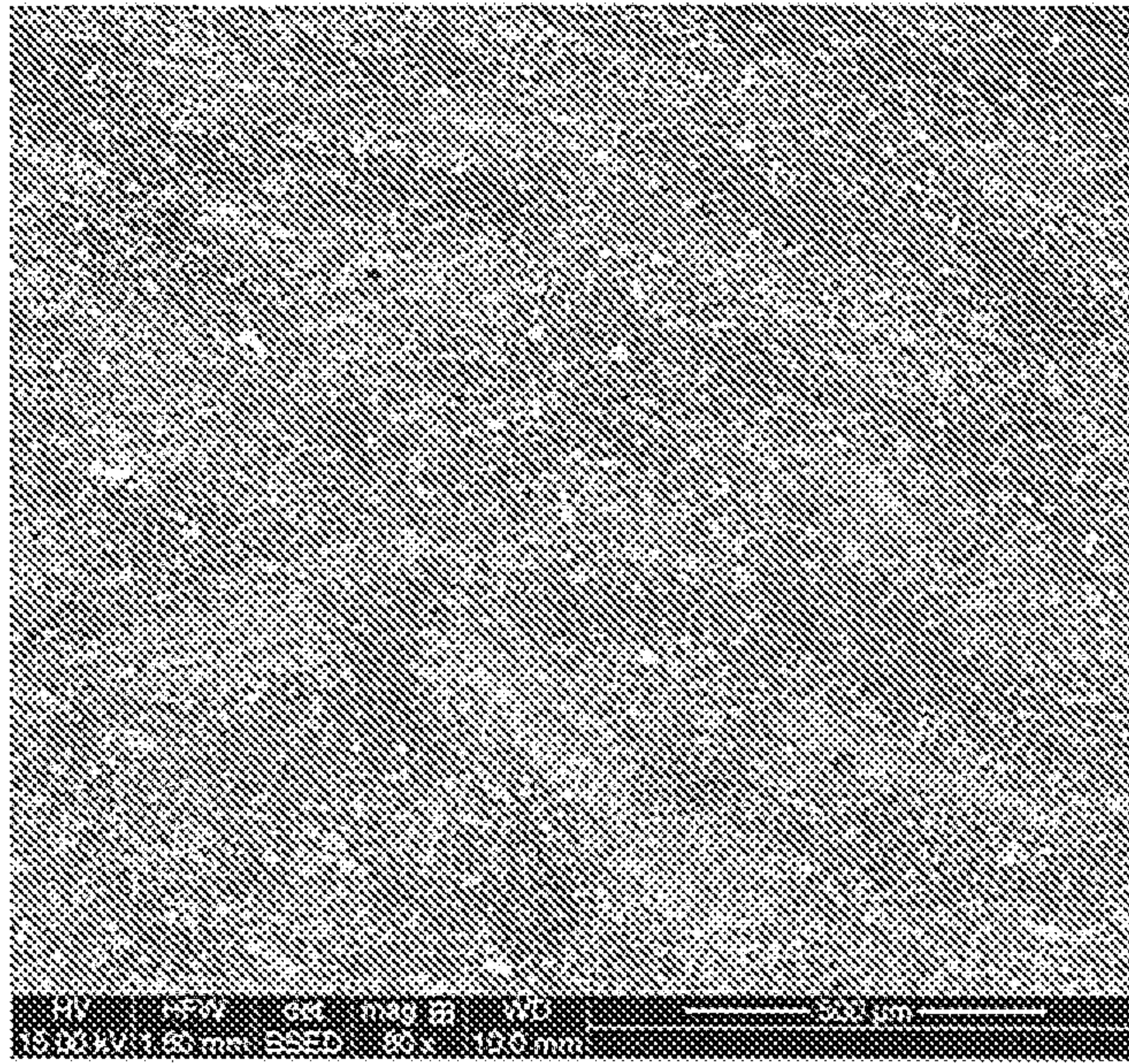


FIG.3A

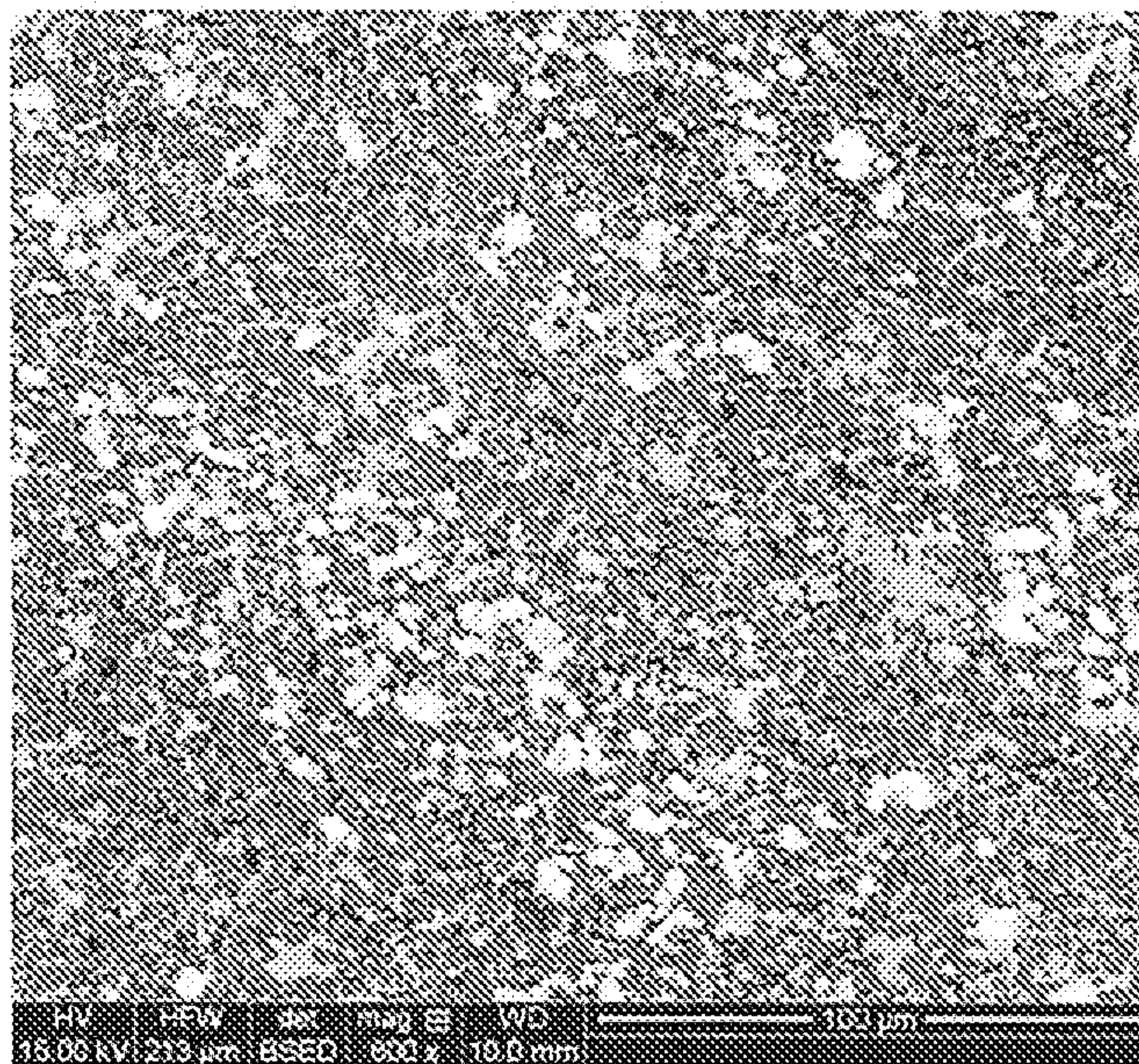


FIG.3B

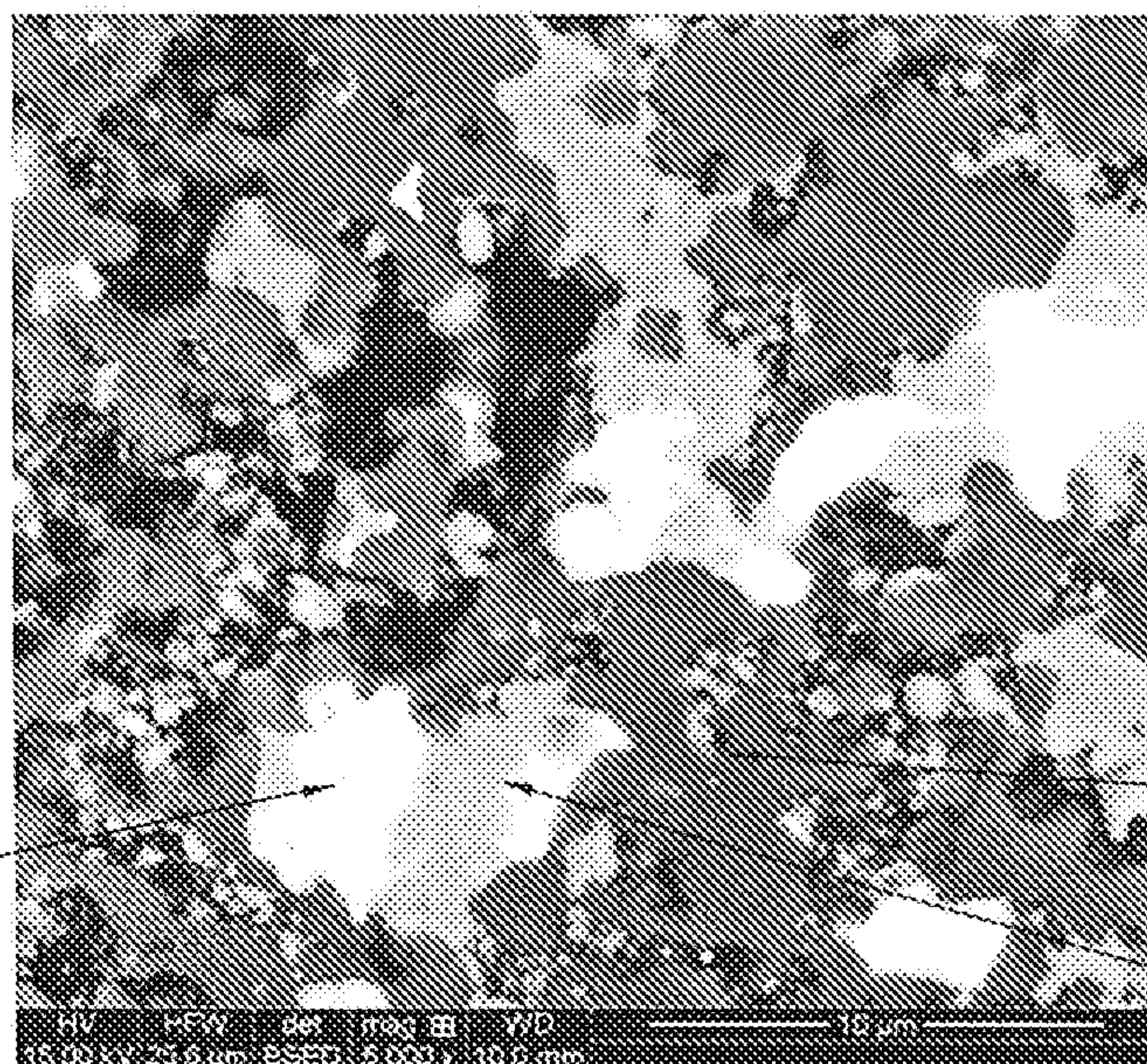
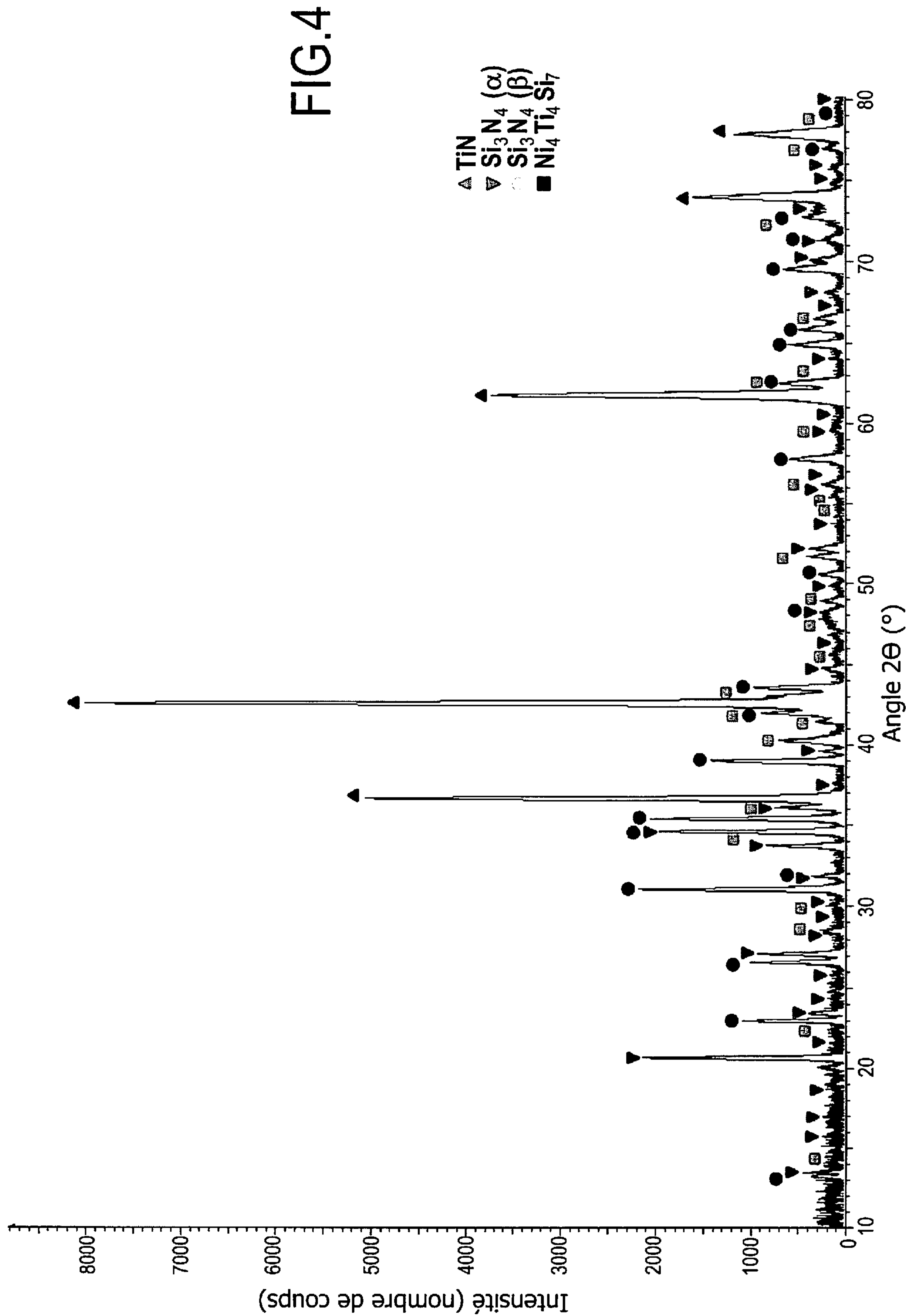


FIG.3C



3/6





4/6

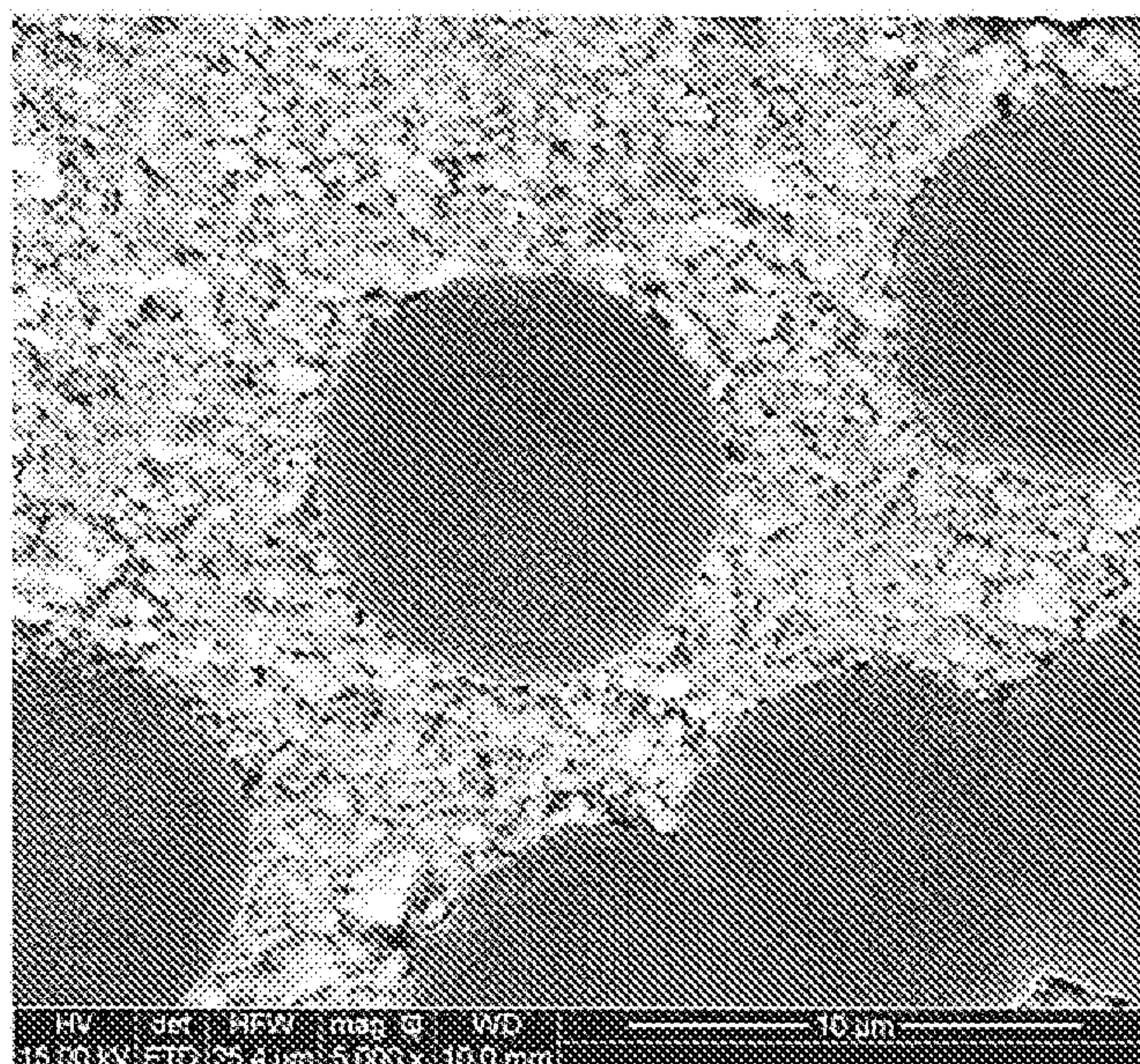


FIG.5A

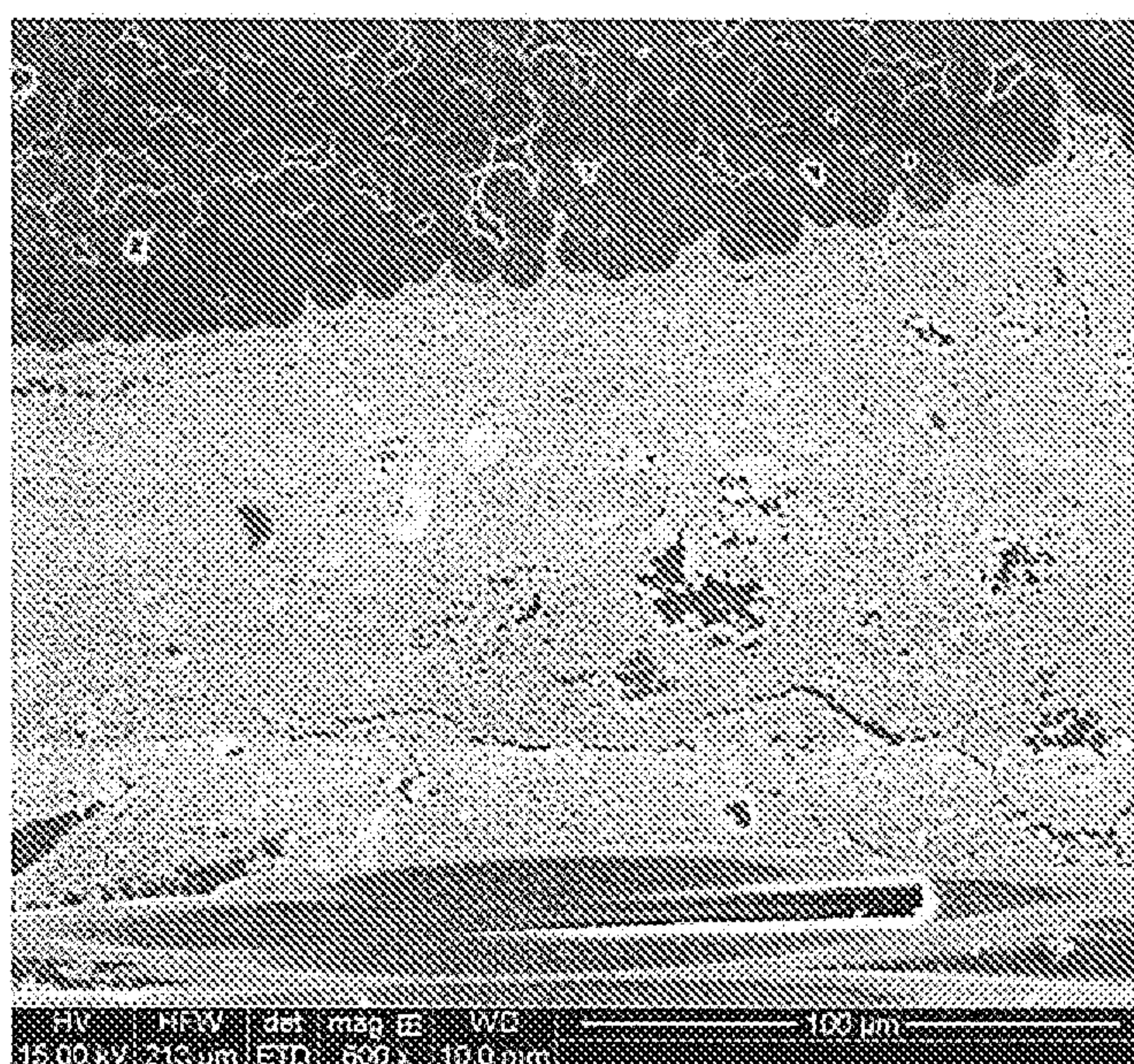


FIG.5B

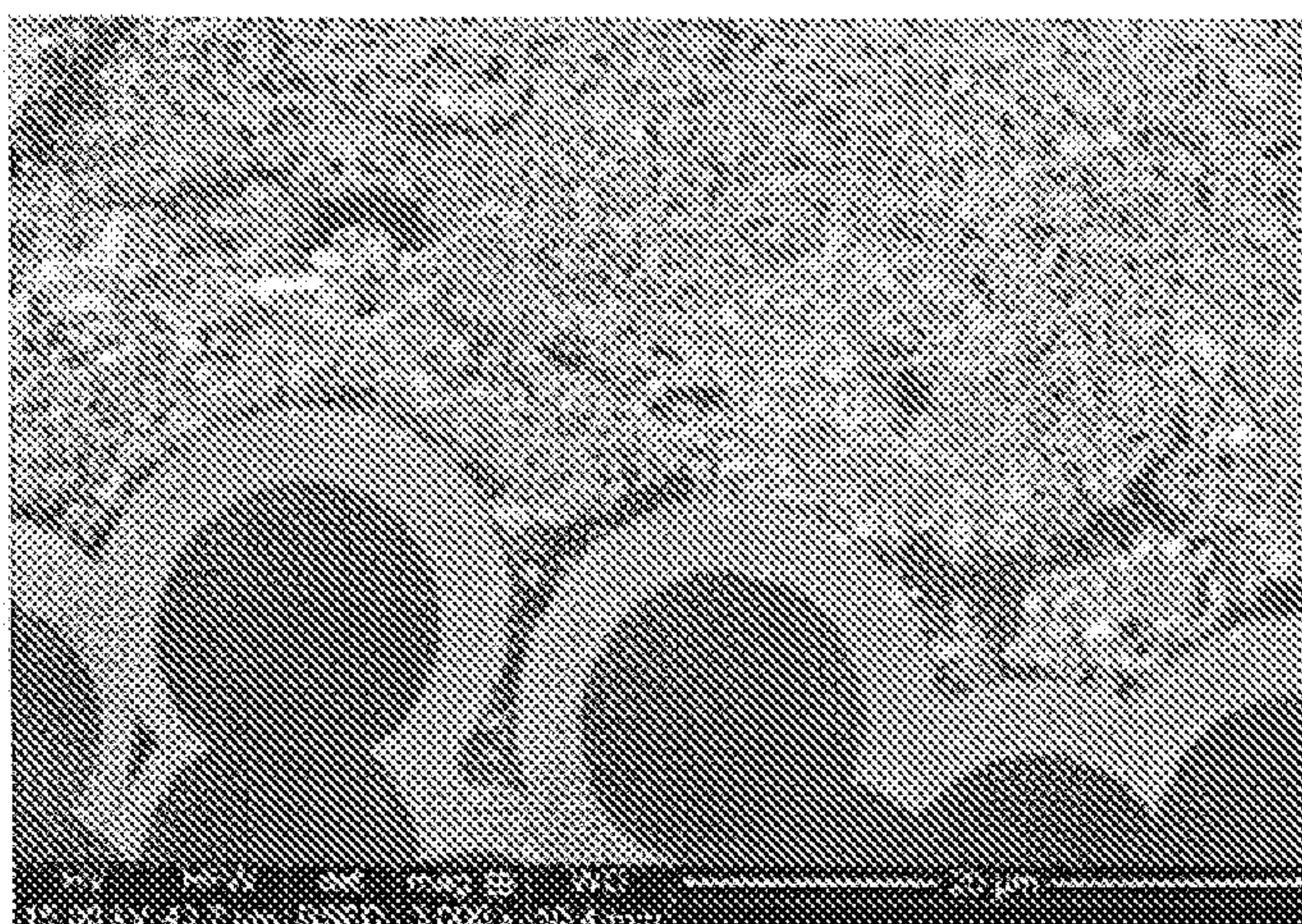


FIG.5C



5/6

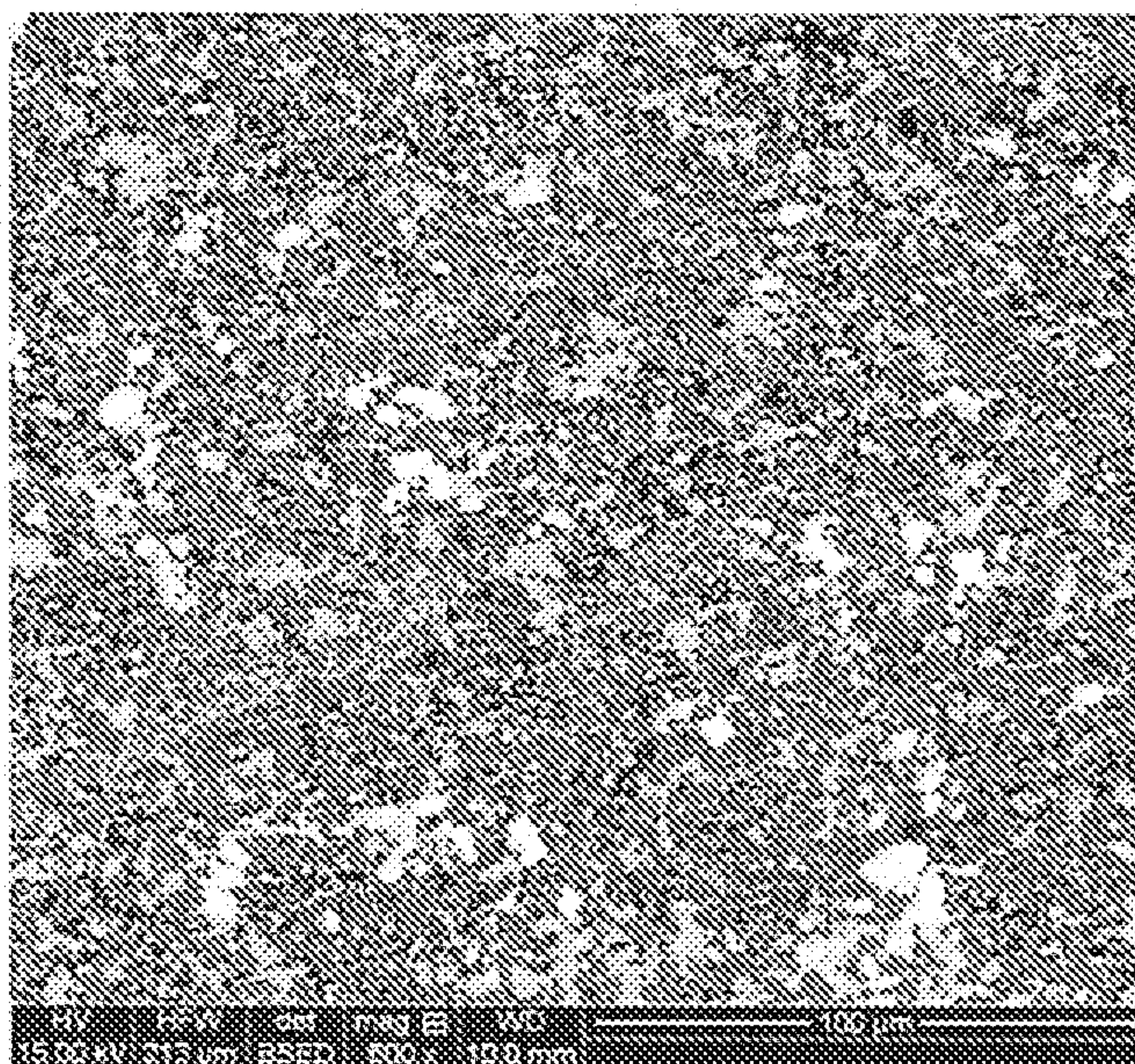


FIG.6A

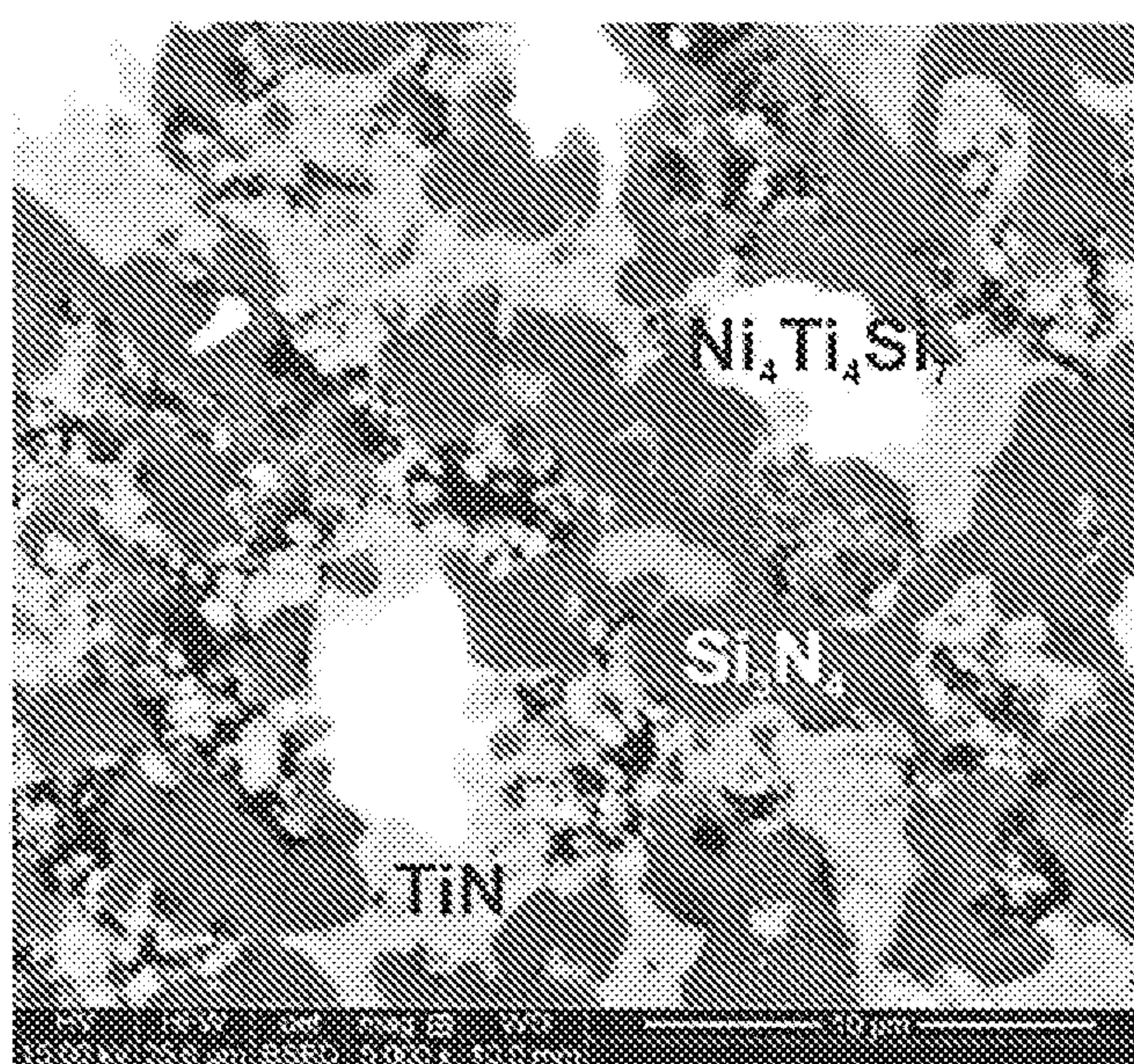


FIG.6B



6/6

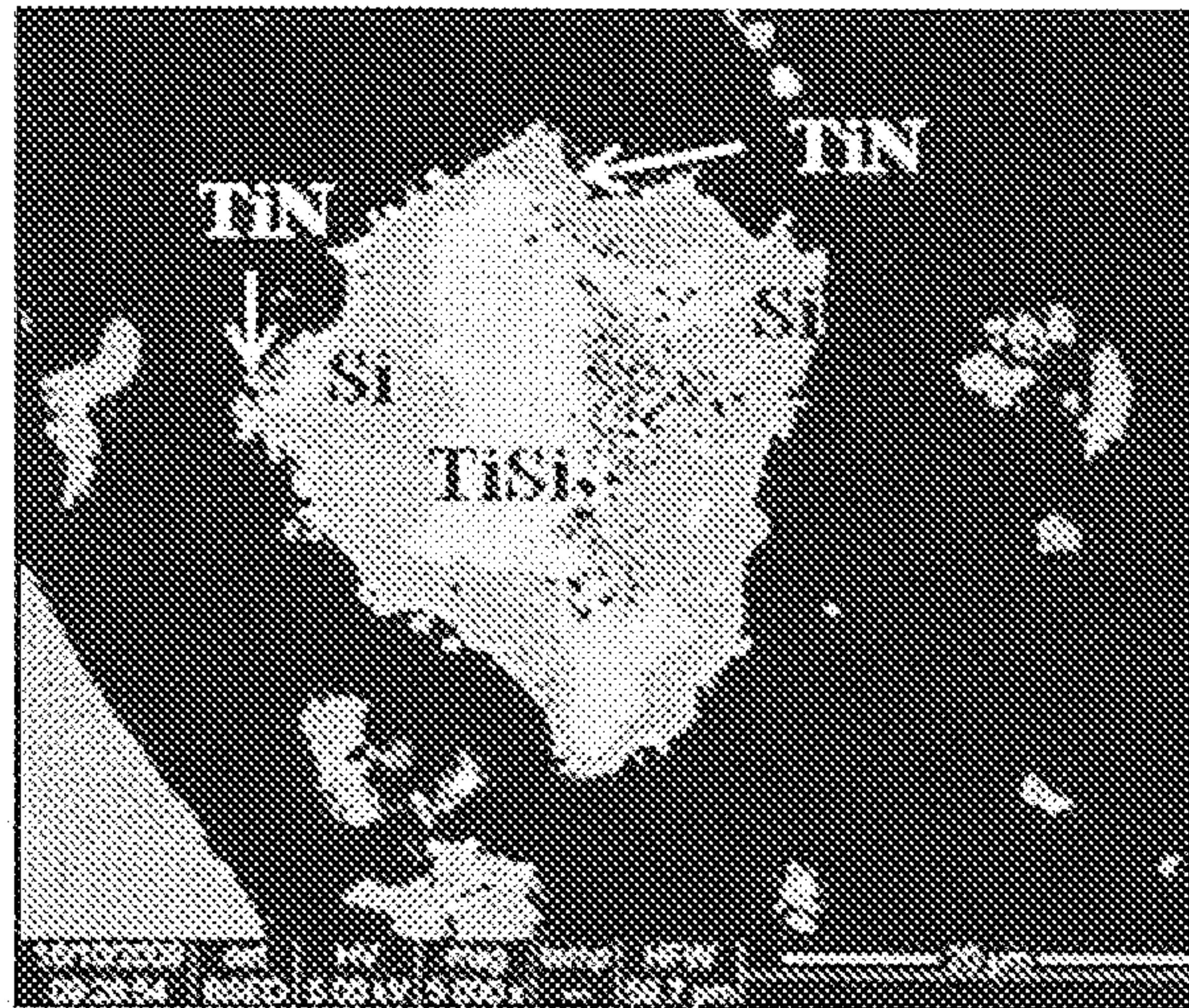


FIG.7A

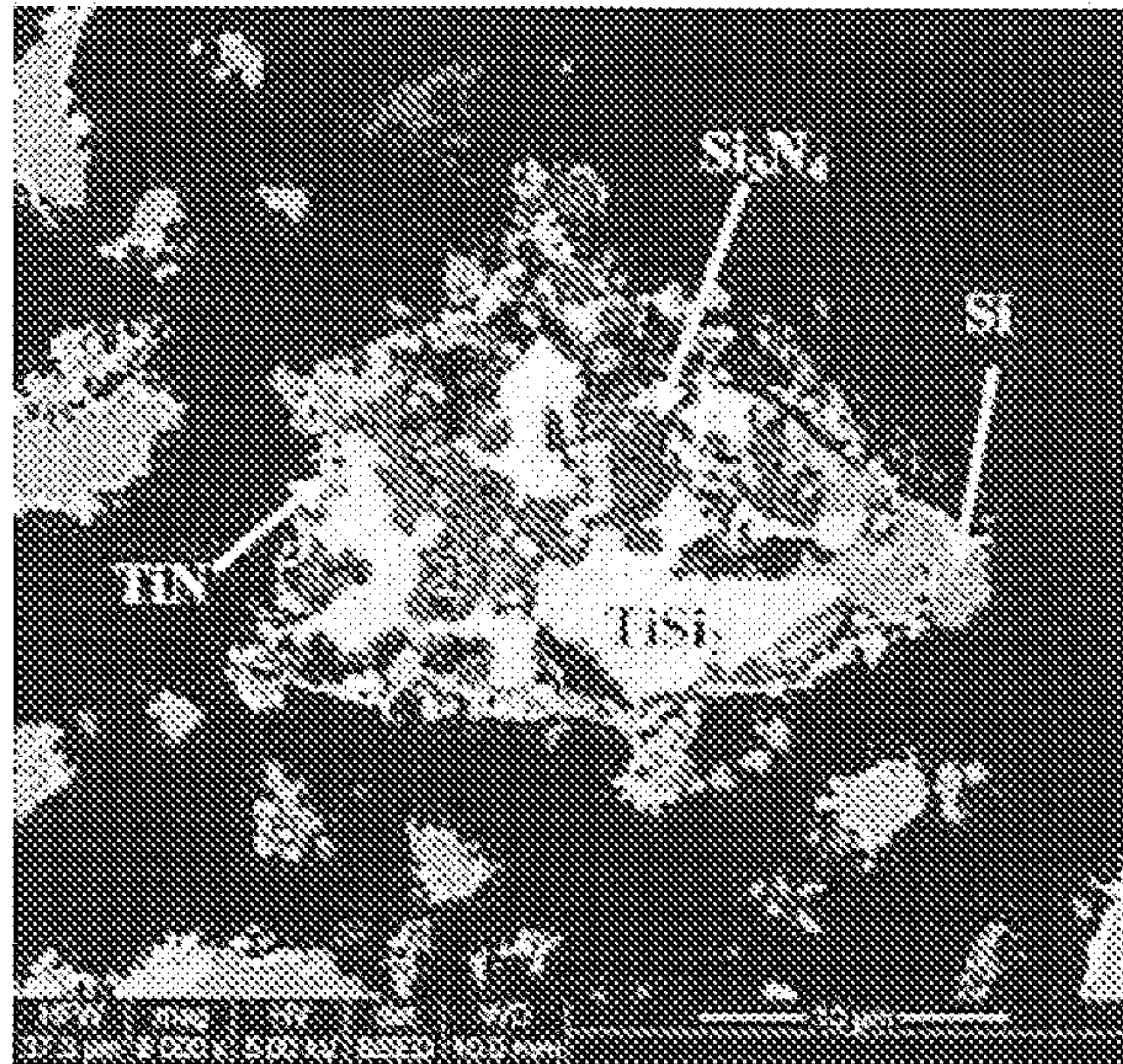


FIG.7B

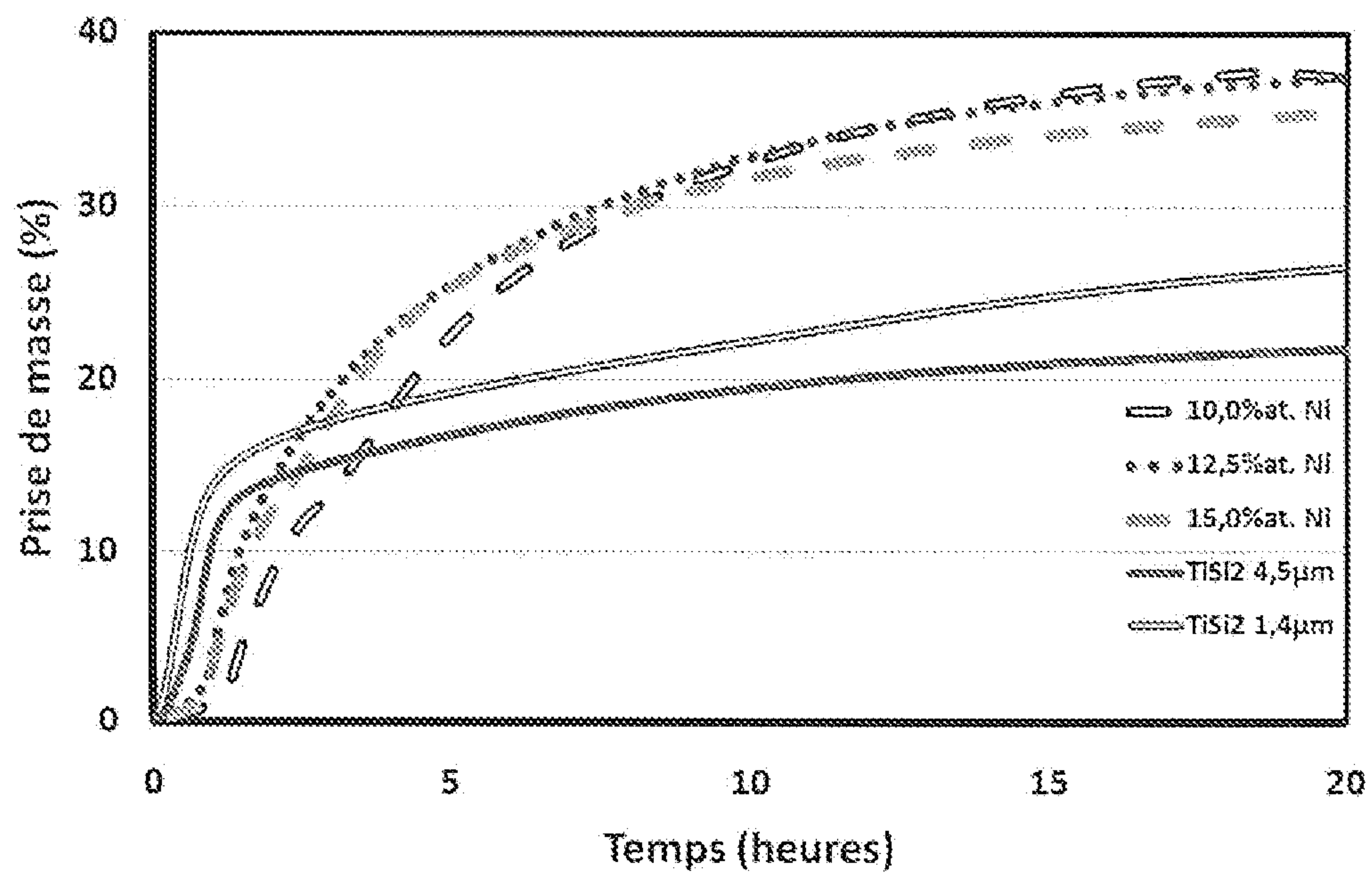


FIG.8



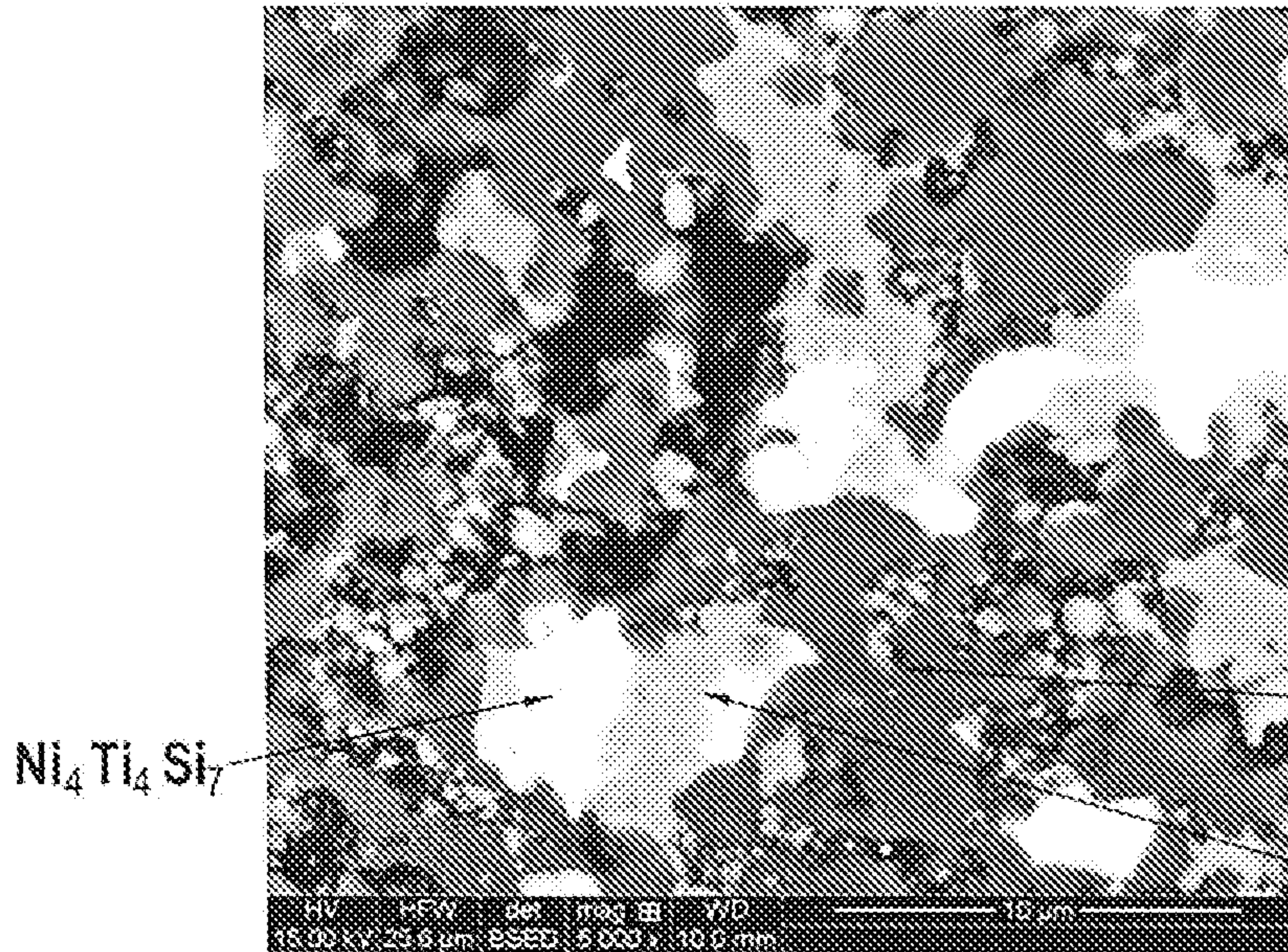


FIG.3C