

(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
31 août 2006 (31.08.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/090087 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C04B 35/571 (2006.01) **C04B 41/52** (2006.01)
C04B 35/80 (2006.01) **C04B 35/628** (2006.01)
C04B 41/45 (2006.01) **C04B 41/50** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2006/050157

(22) Date de dépôt international :

22 février 2006 (22.02.2006)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0501826 23 février 2005 (23.02.2005) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :

SNECMA PROPULSION SOLIDE [FR/FR]; Le Haillan
Les Cinq Chemins, F-33187 Le Haillan Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PHILIPPE,**

Eric [FR/FR]; 20 Avenue Victoria, F-33700 Merignac (FR). **BERTRAND, Sébastien** [FR/FR]; 15 Domaine De Larosa, F-33480 Moulis-en-medoc (FR). **BOUIL-LON, Eric** [FR/FR]; 63 Rue Bourbaki, F-33400 Talence (FR). **CAILLAUD, Alain** [FR/FR]; 57 Les Peupliers, F-33880 Saint Caprais De Bordeaux (FR). **ICHARD, Jean-christophe** [FR/FR]; 34 Rue Bir-hakeim, Residence Giacometti, Batiment C - Appartement 352, F-33700 Merignac (FR). **BAGAT, Robert** [FR/FR]; 11 Route Du Poteau Vert, F-33340 Valeyrac (FR).

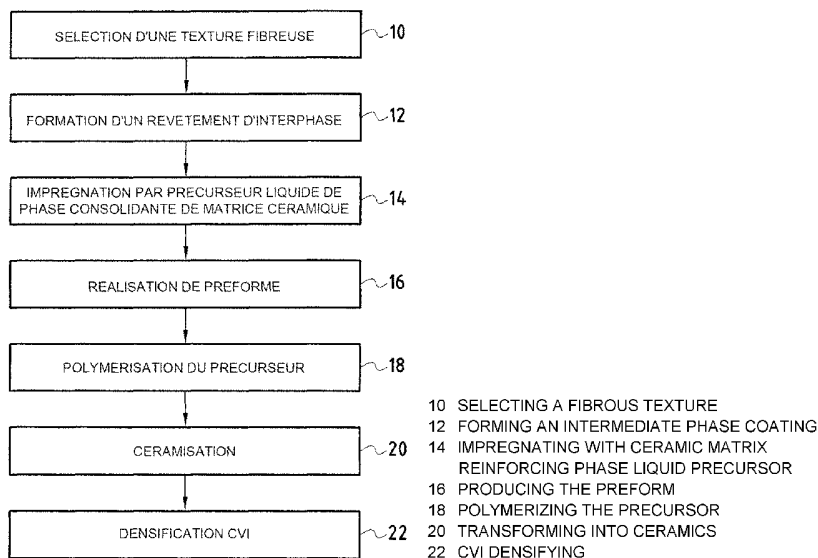
(74) Mandataires : **JOLY, Jean-jacques** etc.; Cabinet Beau De Lomenie, 158 Rue De L'universite, F-75340 Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MAKING A PART OF COMPOSITE MATERIAL WITH CERAMIC MATRIX AND RESULTING PART

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE PIECE EN MATERIAU COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE ET PIECE AINSI OBTENUE



(57) Abstract: The invention concerns a method whereby an intermediate phase coating is formed by chemical vapour infiltration (CVI) on the fibers constituting a fibrous preform, the intermediate phase coating comprising at least one internal embrittlement relief layer of the composite material, in contact with the fibers, and an external adherence layer with the ceramic matrix. The fibrous preform is then maintained in its shape with the fibers provided with an intermediate phase coating, and reinforced by being impregnated with a liquid composition containing a ceramic precursor, and transformation of the precursor into a reinforcing phase of ceramic matrix. The reinforced preform is then densified by a complementary ceramic matrix phase. No maintenance tools are required for forming the intermediate phase coating by CVI or for densifying after reinforcement by liquid process.

[Suite sur la page suivante]

WO 2006/090087 A1



MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : Un revêtement d'interphase est formé par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur les fibres constitutives d'une préforme fibreuse, le revêtement d'interphase comportant au moins une couche interne de défragilisation du matériau composite, au contact des fibres, et une couche externe d'adhérence avec la matrice céramique. La préforme fibreuse est ensuite maintenue dans sa forme avec les fibres munies du revêtement d'interphase, et consolidée par imprégnation par une composition liquide contenant un précurseur de céramique, et transformation du précurseur en une phase consolidante de matrice céramique. La préforme consolidée est ensuite densifiée par une phase complémentaire de matrice céramique. Aucun outillage de maintien n'est nécessaire pour la formation du revêtement d'interphase par CVI ou pour la densification après consolidation par voie liquide.

Titre de l'invention

Procédé de fabrication de pièce en matériau composite à matrice
céramique et pièce ainsi obtenue.

5

Arrière plan de l'invention

L'invention concerne la fabrication de pièces en matériau composite
à matrice céramique (matériau CMC).

10 Les matériaux CMC sont généralement utilisés pour des pièces
devant présenter un bon comportement mécanique jusqu'à des
températures élevées, typiquement 1200 °C et même au-delà, dans un
environnement oxydant.

15 Des applications des matériaux CMC se trouvent dans les domaines
aéronautique et spatial, par exemple pour des pièces structurales
exposées à un flux de gaz chaud dans des moteurs aéronautiques.

20 Les matériaux CMC sont formés d'un substrat de renfort fibreux
densifié par une matrice céramique. Le substrat peut être en fibres de
carbone ou en fibres céramiques, telles que des fibres en carbure
(typiquement carbure de silicium SiC), nitrure ou oxyde réfractaire.

25 Un procédé de réalisation de matériau CMC est décrit dans le
document US 4 752 503. Selon ce procédé connu, un revêtement
d'interphase est formé sur les fibres afin d'optimiser la liaison entre fibres
et matrice, c'est-à-dire avoir une liaison suffisante pour assurer un
transfert au renfort fibreux des sollicitations mécaniques auxquelles le
matériau est soumis, mais une liaison pas trop forte pour ne pas rendre le
matériau fragile, une forte liaison favorisant la propagation de fissures de
la matrice céramique à travers les fibres, donc une dégradation du renfort
fibreux. L'interphase est typiquement en carbone pyrolytique (PyC) ou
30 nitrure de bore (BN). L'interphase peut aussi être formée par une
succession de couches élémentaires PyC (ou BN) et SiC favorisant la
déviation de fissures, comme décrit dans un article de R. Naslain et al.
paru dans Journal of Solid State Chemistry, Academic Press USA, Vol. 117,
N° 2 (2004-2), p. 449-456.

35 Un processus couramment utilisé pour la densification du substrat
de renfort fibreux d'un matériau CMC est l'infiltration chimique en phase

gazeuse, ou phase vapeur (CVI). Une phase gazeuse réactionnelle est introduite dans un four où règnent des conditions de pression et température aptes à favoriser la diffusion de la phase gazeuse au sein de la porosité du renfort fibreux et la formation de la matrice par dépôt sur
5 les fibres du renfort d'un matériau produit par la décomposition d'un constituant de la phase gazeuse réactionnelle ou par la réaction entre plusieurs constituants de celle-ci.

Un autre processus connu pour la densification d'un substrat poreux par une matrice céramique est la densification par voie liquide. Le substrat
10 est imprégné par une composition à l'état liquide contenant un précurseur du matériau céramique de la matrice, par exemple un précurseur sous forme d'une résine. La transformation du précurseur est réalisée par traitement thermique produisant le matériau céramique de la matrice. Un tel processus par voie liquide mis en œuvre sur une texture fibreuse dont
15 les fibres sont revêtues d'une interphase en nitrure de bore est décrit dans le document EP 0 549 224.

Le substrat de renfort fibreux est réalisé sous forme d'une préforme dont la forme correspond à celle d'une pièce à réaliser. La préforme fibreuse est obtenue à partir de texture(s) fibreuse(s) telle(s) que,
20 notamment, des textures unidirectionnelles, fils, câbles, tissus, ou des textures bidimensionnelles, nappes unidirectionnelles ou multidirectionnelles, ou des feutres, par des procédés tels que bobinage, tissage bi- ou tri-dimensionnel, tressage, drapage (superposition de strates de textures bidimensionnelles sur une forme), superposition de strates de
25 texture bidimensionnelle et liaison entre elles par aiguilletage, couture, ou autre.

Afin de conserver la forme souhaitée à la préforme fibreuse lors de la densification, notamment lorsque la pièce à fabriquer est de forme complexe, il est nécessaire d'avoir recours à un outillage de maintien. Un
30 tel outillage représente un encombrement et une inertie thermique importants dans un four de CVI. Aussi, la densification d'une préforme par une matrice céramique obtenue par CVI est-elle réalisée en deux étapes. Une première étape de consolidation est réalisée pour déposer une phase consolidante de matrice céramique afin de lier entre elles les fibres de la
35 préforme de façon suffisante pour que la préforme conserve sa forme

sans l'aide d'outillage. Après consolidation, la préforme est retirée de l'outillage et la densification est poursuivie dans une deuxième étape.

5 Toutefois, le processus CVI est lent et la consolidation des préformes par un tel processus représente une durée assez longue, avec la présence d'outillages de maintien dans le four qui engendre les inconvénients précités (encombrement et inertie thermique). De plus après consolidation, les préformes doivent être refroidies, extraites du four pour retirer les outillages de maintien, puis réintroduites dans le four et portées à nouveau à la température souhaitée pour la poursuite de la densification, ce qui implique de nombreuses manipulations.

10 Il a été proposé dans un article de A. Ortona et al. paru dans Fusion Engineering and Design, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Pays-Bas, Vol. 51-52 (2000), p. 159-163, de réaliser une pièce en matériau composite de type SiC-SiC (renfort fibreux et matrice en SiC) par un procédé comportant :

- la formation par un processus CVI d'une interphase carbone sur les fibres SiC d'une préforme fibreuse maintenue dans un outillage,
- puis la formation par un processus CVI d'une première phase de matrice consolidante en SiC au sein de la préforme fibreuse toujours maintenue dans un outillage,
- 20 - et la formation par un processus voie liquide (infiltration par polymère et pyrolyse) d'une phase de matrice SiC complétant la densification de la préforme.

25 Le document US 2003/0162647 divulgue quant à lui un procédé comprenant la formation d'une préforme fibreuse en fibres SiC qui est mise en forme par imprégnation par une résine phénolique et traitement thermique. Après formation d'une interphase en carbone par CVI, il est procédé à la formation d'une première phase de matrice SiC par CVI, à la formation d'une deuxième phase de matrice SiC par voie liquide et à un dépôt final de SiC par CVI qui obture les fissures de la deuxième phase de matrice et forme un revêtement SiC.

30 Un procédé similaire avec formation d'une interphase carbone par CVI, d'une première phase de matrice SiC par CVI, d'une deuxième phase de matrice SiC par voie liquide et d'un dépôt de SiC par CVI pour étanchéification du matériau composite est décrit dans EP 1 277 716.

35

On retrouve dans les documents précités le recours à un processus CVI pour former une première phase de matrice SiC, après formation d'un revêtement d'interphase sur les fibres, avec les inconvénients mentionnés plus haut des processus CVI.

5

Objet et résumé de l'invention

L'invention a pour but de remédier à ces inconvénients et propose à cet effet un procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite
10 comprenant un renfort fibreux densifié par une matrice céramique, le procédé comportant :

- la formation, sur les fibres constitutives du renfort fibreux, d'un revêtement d'interphase, par infiltration chimique en phase vapeur, le revêtement d'interphase comportant au moins une couche interne de
15 défragilisation du matériau composite, au contact des fibres, et une couche externe d'adhérence avec la matrice céramique,

- la mise en forme d'une préforme fibreuse pour constituer le renfort fibreux de la pièce en matériau composite, et le maintien de la préforme fibreuse dans sa forme avec les fibres munies du revêtement
20 d'interphase,

- la consolidation de la préforme maintenue dans sa forme par densification partielle par une phase consolidante de matrice céramique liant les fibres entre elles pour permettre à la préforme consolidée de conserver seule sa forme sans assistance d'un outillage de maintien, la
25 consolidation étant réalisée par imprégnation de la préforme fibreuse par une composition liquide contenant un précurseur du matériau de la phase consolidante de matrice céramique, et transformation du précurseur en céramique, et

- la poursuite de la densification de la préforme consolidée par
30 une phase complémentaire de matrice céramique.

L'invention est remarquable par la combinaison d'une réalisation de la consolidation de la préforme fibreuse par voie liquide et de la formation d'une interphase avec une couche interne assurant une liaison non trop forte avec les fibres et une couche externe assurant une bonne liaison
35 avec la matrice. La consolidation par voie liquide fait appel à des

techniques classiques d'imprégnation par une composition liquide qui sont aisées et rapides à mettre en œuvre.

5 Bien que la technique de consolidation de préforme fibreuse par voie liquide soit connue en elle-même, dans le cas de la formation d'une phase consolidante en carbone, la déposante a observé que cette technique ne peut être mise en œuvre de la même façon avec une composition liquide précurseur de céramique. En effet, dans le cas d'une préforme en fibres de carbone (ou revêtues de carbone), il n'y a pas adhérence du précurseur de céramique sur les fibres ce qui conduit à une
10 absence de liaison fibres-matrice et affecte la tenue mécanique aux efforts. Au contraire, dans le cas d'une préforme en fibres céramiques, l'adhérence est très forte et conduit à une trop forte liaison fibres-matrice qui rend le matériau fragile. La formation d'une interphase spécifique permet de résoudre cette difficulté.

15 Avantageusement, la préforme fibreuse est réalisée par mise en forme d'une texture fibreuse et le revêtement d'interphase est formé sur les fibres constitutives de la texture fibreuse, avant réalisation de la préforme, voire même avant formation de la texture fibreuse. La formation du revêtement d'interphase par un processus CVI ne nécessite alors pas
20 l'utilisation d'outillage de maintien, un tel outillage n'étant le cas échéant requis que pour la consolidation par voie liquide.

L'épaisseur du revêtement d'interphase formé sur les fibres est de préférence inférieure à 100 nm. On peut ainsi conserver une bonne déformabilité.

25 Selon une particularité du procédé, la couche interne du revêtement d'interphase est en un matériau choisi parmi le carbone pyrolytique PyC, le nitrure de bore BN et du carbone dopé au bore, ou BC. L'utilisation de BC est préférée car il est moins sensible à l'oxydation que PyC et plus aisé à mettre en œuvre que BN.

30 La couche externe du revêtement d'interphase est de préférence en un matériau céramique semblable à celui de la phase consolidante de matrice.

L'imprégnation de la préforme fibreuse peut être réalisée par une composition liquide contenant une résine précurseur du matériau
35 céramique de la phase consolidante de matrice.

Selon un autre de ses aspects, l'invention vise aussi une pièce en matériau CMC telle qu'elle peut être obtenue par le procédé défini ci-avant.

- 5 Selon l'invention, une pièce en matériau CMC comportant un renfort fibreux densifié par une matrice céramique, avec un revêtement d'interphase formé sur les fibres du renfort, est caractérisée en ce que
- le revêtement d'interphase a une épaisseur inférieure à 100 nm et comporte au moins une couche interne de défragilisation du matériau composite, au contact des fibres, et une couche externe
 - 10 d'adhérence avec la matrice céramique, et
 - la matrice céramique comprend, au contact du revêtement d'interphase, une phase de matrice interne sous forme d'un produit de céramisation d'un précurseur du matériau céramique de la phase de matrice interne, et au moins une phase de matrice externe sous
 - 15 forme d'un dépôt obtenu par infiltration chimique en phase vapeur.

Les fibres du renfort fibreux peuvent être en un matériau choisi parmi le carbone et les céramiques.

20 Brève description des figures

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description faite ci-après en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 montre l'enchaînement des étapes de réalisation d'une pièce en matériau CMC selon un mode de mise en œuvre de
- 25 l'invention ; et
- la figure 2 est une microphotographie d'une fibre SiC munie d'un revêtement d'interphase.

30 Description détaillée de modes de réalisation

Une première étape 10 du procédé de la figure 1 consiste à sélectionner une texture fibreuse destinée, après mise en forme ultérieure, à constituer le renfort fibreux d'une pièce en matériau CMC à réaliser.

35 Les fibres de la texture peuvent être en carbone ou en céramique. Le procédé selon l'invention vise plus particulièrement l'utilisation de fibres

céramiques, notamment des fibres constituées essentiellement par du carbure de silicium SiC ou autre matériau réfractaire tel qu'un oxyde, par exemple alumine ou silice.

La texture fibreuse utilisée peut être sous forme d'une texture unidirectionnelle (1D) telle que fil, câble, mèche, ou d'une texture bidimensionnelle (2D), telle que tissu, nappe unidirectionnelle ou multidirectionnelle, tricot, tresse, ou d'une texture tridimensionnelle (3D) telle qu'un feutre, un tissu, tricot ou tresse tridimensionnel ou une texture 3D formée par bobinage ou drapage de textures 1D ou 2D. Dans tous les cas, la texture fibreuse est une texture déformable.

Dans une deuxième étape 12, un revêtement d'interphase est formé sur les fibres de la texture fibreuse par un processus d'infiltration chimique en phase vapeur. Le revêtement d'interphase formé comprend :

- une couche interne formée sur la surface des fibres et en un matériau de défragilisation du matériau CMC à réaliser, c'est-à-dire un matériau permettant une liaison pas trop forte entre la matrice du matériau CMC et les fibres pour faire en sorte qu'une fissure se propageant dans la matrice voit son énergie dissipée dans la couche de défragilisation et ne se propage pas à travers les fibres, et
- une couche externe formée sur la couche interne et en un matériau céramique permettant une bonne adhérence avec la phase externe de matrice céramique du matériau CMC avec laquelle elle est en contact.

Le matériau de la couche interne est notamment choisi parmi PyC, BN et BC, de préférence BC du fait de sa bonne tenue à l'oxydation et de sa facilité de mise en oeuvre. Les processus CVI de formation de couches de PyC, BN et BC sont bien connus. On pourra se référer par exemple aux documents US 4 752 503 et US 6 068 930.

Le matériau de la couche externe est choisi de manière à être compatible (c'est-à-dire ne pas réagir chimiquement) avec la phase interne de la matrice céramique du matériau CMC et à bien adhérer à celle-ci. On choisira de préférence un matériau de même nature que celui de cette phase interne de matrice céramique. Ainsi, lorsque la phase interne de matrice céramique est en SiC, la couche externe du revêtement d'interphase est également en SiC. Les processus CVI de formation de

couches SiC sont bien connus. On pourra se référer aux documents FR 2 401 888 et US 5 738 908.

Le revêtement d'interphase est formé sur la texture fibreuse à l'état libre. La texture fibreuse est placée dans un four d'infiltration CVI sans être maintenue dans un outillage et les couches interne et externe sont réalisées successivement, en modifiant la phase gazeuse introduite dans le four et en adaptant éventuellement les paramètres d'infiltration (tels que température, pression et temps de séjour de la phase gazeuse dans le four).

L'épaisseur totale du revêtement d'interphase doit être limitée pour que la texture fibreuse munie de ce revêtement ne soit pas consolidée et conserve une déformabilité suffisante pour être mise en forme et constituer une préforme d'une pièce en matériau CMC à réaliser.

Cette épaisseur est choisie de préférence inférieure à 100 nm.

L'épaisseur de la couche externe du revêtement d'interphase pourra être très faible, même limitée à quelques nm ou dixièmes de nm.

En variante, le revêtement d'interphase peut être formé sur les fibres ou éléments fibreux constitutifs de la texture fibreuse avant même la formation de celle-ci. Par exemple, dans le cas d'une texture fibreuse tissée, le revêtement d'interphase peut être formé sur les fils constitutifs de la texture fibreuse, avant tissage. L'épaisseur du revêtement d'interphase doit ici aussi être limitée, de préférence inférieure à 100 nm.

Après formation du revêtement d'interphase, la texture fibreuse est imprégnée par un précurseur liquide d'une phase interne consolidante de la matrice céramique du matériau CMC à réaliser (étape 14). Dans le cas d'une phase de matrice SiC, le précurseur liquide peut être une résine par exemple choisie parmi les polycarbosilanes, polycarbosilazanes ou polyhydrogénovinylsilanes. Des précurseurs liquides d'autres céramiques sont connus, par exemple des polyborazines précurseurs de BN ou des polysiloxanes précurseurs de Si-O-C.

L'imprégnation peut être réalisée par passage dans un bain de précurseur liquide éventuellement additionné d'un solvant. La quantité de précurseur liquide imprégnant la texture fibreuse est choisie suffisante pour, laisser une phase de matrice consolidante, c'est-à-dire une phase de matrice liant suffisamment entre elles les fibres de la texture fibreuse pour rigidifier celle-ci. Typiquement, la phase de matrice consolidante occupe

environ 5% à 8% du volume de la porosité accessible de la texture fibreuse munie du revêtement d'interphase.

5 Après imprégnation, la texture fibreuse est mise en forme pour obtenir une préforme, ou ébauche, dont la forme correspond à celle de la pièce en matériau CMC à réaliser (étape 16). Cette mise en forme peut être réalisée par bobinage ou drapage sur un mandrin ou une forme et maintien de la préforme dans la forme voulue si nécessaire au moyen d'un outillage.

10 En variante, l'étape de mise en forme peut être réalisée avec la texture fibreuse munie du revêtement d'interphase mais non imprégnée par le précurseur liquide de la phase de matrice consolidante. La préforme ainsi obtenue est maintenue en forme dans un outillage formant moule dans lequel la quantité voulue de précurseur liquide est injectée, par un processus semblable aux processus d'injection de résine de type RTM
15 (« Resin Transfer Moulding ») bien connus.

 Le précurseur liquide sous forme de résine est polymérisé, la texture fibreuse étant maintenue si nécessaire dans son outillage (étape 18). La polymérisation est réalisée à une température qui dépend de la résine utilisée, mais à laquelle un outillage métallique peut être utilisé.

20 La transformation du précurseur polymérisé en céramique (ou céramisation) est réalisée de façon classique par traitement thermique de la préforme imprégnée sans outillage (étape 20). Le traitement thermique est réalisé typiquement à une température de 800°C à 1500°C dans le cas d'un précurseur de SiC, selon la nature des fibres utilisées.

25 La densification de la préforme consolidée est ensuite poursuivie par CVI (étape 22). La matrice formée par CVI peut être de même nature que la phase consolidante ou de nature différente. On pourra notamment réaliser la phase finale de densification par une matrice de type Si-B-C ou une matrice auto-cicatrisante comprenant des phases alternées Si-B-C et
30 B₄C comme décrit dans les documents US 5 246 736, US 5 965 266 et US 6 291 058.

 On obtient ainsi une pièce en matériau CMC défragilisée dont la fabrication ne nécessite pas le dépôt d'un revêtement d'interphase ou d'une phase consolidante par un processus CVI avec maintien dans un
35 outillage.

Exemple 1

On a utilisé une texture fibreuse constituée par un tissu multicouches (30) de fils en fibres essentiellement en SiC fournis sous la référence « Hi-Nicalon » par la société japonaise Nippon Carbon, les fibres étant réunies par un filament de guipage en PVA (alcool polyvinylique). Un revêtement d'interphase BC/SiC (couche interne en BC et couche externe en SiC) a été formé sur les fibres par un processus CVI. L'épaisseur du revêtement d'interphase était d'environ 50 nm, les couches de BC et de SiC ayant sensiblement la même épaisseur. La microphotographie de la figure 2 montre le revêtement d'interphase formé sur une fibre SiC.

La texture fibreuse munie du revêtement d'interphase a été imprégnée par passage dans un bain contenant une résine polycarbosilazane, précurseur de SiC, en solution dans du xylène, puis essorage, de manière à laisser sur les fibres une quantité de résine représentant environ 40% en masse par rapport à la masse de la texture munie du revêtement d'interphase.

Une strate de texture fibreuse imprégnée a été maintenue en forme de plaque dans un outillage métallique lors de la polymérisation du précurseur réalisée à environ 200°C.

La transformation du précurseur polymérisé en SiC a été réalisée hors outillage par traitement thermique à une température d'environ 1000°C. Le SiC ainsi obtenu a réalisé une bonne consolidation de la préforme et représentait environ 12% en volume par rapport au volume apparent de préforme consolidée.

La préforme consolidée a ensuite été densifiée par une matrice de type Si-B-C par un processus CVI.

Une éprouvette du matériau CMC obtenu a été soumise à un essai en fatigue traction/traction à 500°C sous une contrainte de 80 MPa $\pm$ 20 MPa à une fréquence de 20 Hz. La rupture de l'éprouvette est intervenue au bout de 240 h, montrant une bonne résistance thermo-mécanique du matériau CMC.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite comprenant un renfort fibreux densifié par une matrice céramique, le
5 procédé comportant :

- la formation, sur les fibres constitutives du renfort fibreux, d'un revêtement d'interphase, par infiltration chimique en phase vapeur, le revêtement d'interphase comportant au moins une couche interne de défragilisation du matériau composite, au contact des fibres, et une
10 couche externe d'adhérence avec la matrice céramique,

- la mise en forme d'une préforme fibreuse pour constituer le renfort fibreux de la pièce en matériau composite, et le maintien de la préforme fibreuse dans sa forme avec les fibres munies du revêtement d'interphase,

- 15 • la consolidation de la préforme maintenue dans sa forme par densification partielle par une phase consolidante de matrice céramique liant les fibres entre elles pour permettre à la préforme consolidée de conserver seule sa forme sans assistance d'un outillage de maintien, la consolidation étant réalisée par imprégnation de la préforme fibreuse par
20 une composition liquide contenant un précurseur du matériau de la phase consolidante de matrice céramique, et transformation du précurseur en céramique, et

- la poursuite de la densification de la préforme consolidée par une phase complémentaire de matrice céramique.

25

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la préforme fibreuse est réalisée par mise en forme d'une texture fibreuse, caractérisé en ce que le revêtement d'interphase est formé sur les fibres de la texture fibreuse, avant réalisation de la préforme.

30

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le revêtement d'interphase est formé sur les fibres constitutives de la texture fibreuse avant formation de celle-ci.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'épaisseur du revêtement d'interphase formé sur les
35 fibres est inférieure à 100 nm.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche interne du revêtement d'interphase est en un matériau choisi parmi le carbone pyrolytique, le nitrure de bore BN et le carbone dopé au bore BC.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la couche externe du revêtement d'interphase est en un matériau céramique semblable à celui de la phase consolidante de matrice.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la consolidation de la préforme comprend l'imprégnation par une composition liquide contenant une résine précurseur du matériau céramique de la phase consolidante de matrice.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la densification de la préforme consolidée par une phase complémentaire de matrice céramique est réalisée par infiltration chimique en phase vapeur.

9. Pièce en matériau composite à matrice céramique comportant un renfort fibreux densifié par une matrice céramique, avec un revêtement d'interphase formé sur les fibres du renfort, caractérisée en ce que

- le revêtement d'interphase a une épaisseur inférieure à 100 nm et comporte au moins une couche interne de défragilisation du matériau composite, au contact des fibres, et une couche externe d'adhérence avec la matrice céramique, et
- la matrice céramique comprend, au contact du revêtement d'interphase, une phase de matrice interne sous forme d'un produit de céramisation d'un précurseur du matériau céramique de la première phase de matrice, et au moins une phase de matrice externe sous forme d'un dépôt obtenu par infiltration chimique en phase vapeur.

10. Pièce selon la revendication 9, caractérisée en ce que la couche interne du revêtement d'interphase est en un matériau choisi parmi le carbone pyrolytique, le nitrure de bore BN et le carbone dopé au bore BC.

5

11. Pièce selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisée en ce que la couche interne du matériau d'interphase est en carbone dopé au bore BC.

10

12. Pièce selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée en ce que les fibres du renfort fibreux sont en un matériau choisi parmi le carbone et les céramiques.

1/1

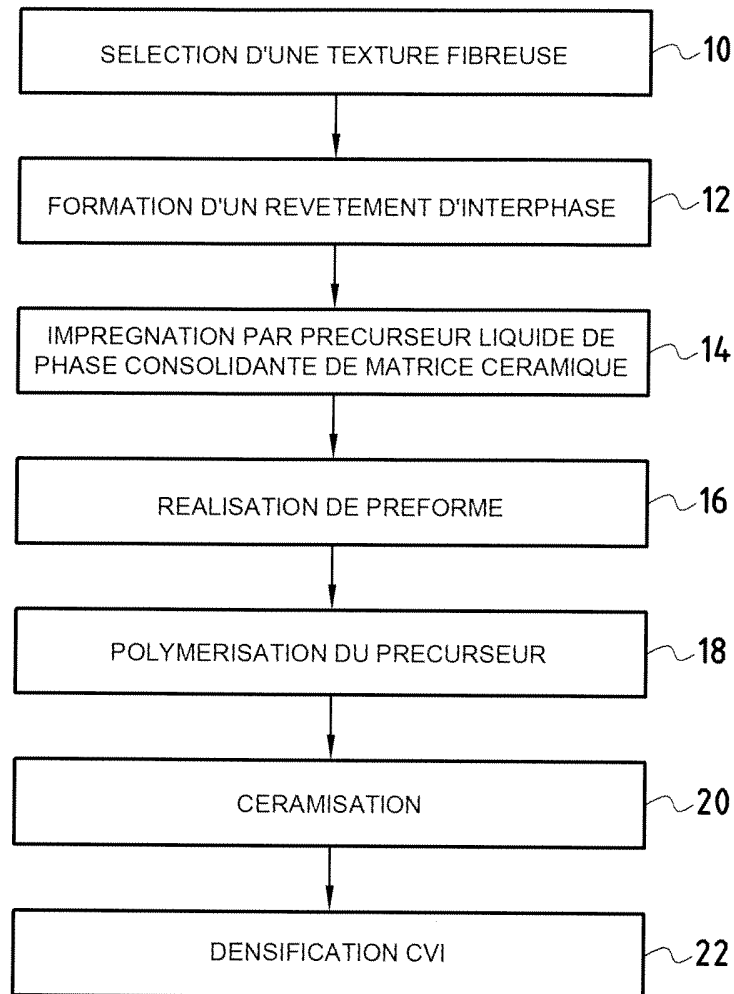


FIG.1

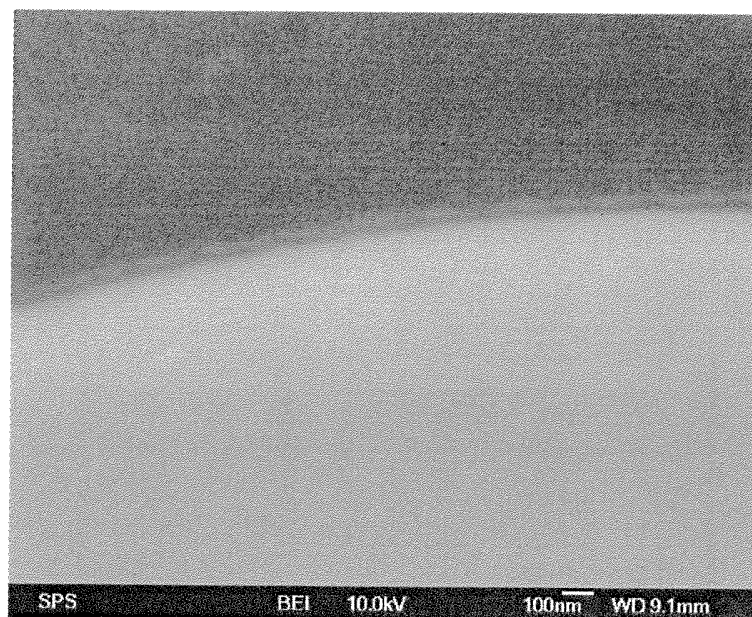


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2006/050157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B35/571 C04B35/80 C04B41/45 C04B41/52 C04B35/628
C04B41/50

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ORTONA A ET AL: "SiC-SiCf CMC manufacturing by hybrid CVI-PIP techniques: process optimisation" FUSION ENGINEERING AND DESIGN, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 51-52, November 2000 (2000-11), pages 159-163, XP004315159 ISSN: 0920-3796	1,2,5-8
Y	the whole document	3-5,9,10,12
X	US 2003/162647 A1 (MUHLRATZER AUGUST) 28 August 2003 (2003-08-28) paragraphs [0023] - [0037]	1,5-8
A	EP 0 549 224 A (DOW CORNING CORPORATION) 30 June 1993 (1993-06-30) example 8	1-12
	----- -/-	

☒ 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 document 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

23 June 2006

Date of mailing of the international search report

05/07/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Raming, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2006/050157

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 277 716 A (ISHIKAWAJIMA-HARIMA HEAVY INDUSTRIES CO., LTD) 22 January 2003 (2003-01-22) paragraphs [0020] - [0025]; figure 1 -----	1-12
Y	NASLAIN R ET AL: "Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace applications" JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY ACADEMIC PRESS USA, vol. 177, no. 2, February 2004 (2004-02), pages 449-456, XP002353467 ISSN: 0022-4596 the whole document -----	5
Y	US 5 738 951 A (GOUJARD ET AL) 14 April 1998 (1998-04-14) column 3, lines 15-21 column 5, lines 50-67 column 12, line 33 - line 45; example 1 -----	3,4,9, 10,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2006/050157

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003162647 A1	28-08-2003	DE 10204860 A1 EP 1338583 A1	14-08-2003 27-08-2003
EP 0549224 A	30-06-1993	CA 2084243 A1 DE 69231416 D1 DE 69231416 T2 JP 5254965 A	21-06-1993 12-10-2000 19-04-2001 05-10-1993
EP 1277716 A	22-01-2003	CA 2378915 A1 JP 2003020287 A US 2003008067 A1	04-01-2003 24-01-2003 09-01-2003
US 5738951 A	14-04-1998	CA 2171535 A1 DE 69423969 D1 DE 69423969 T2 EP 0721438 A1 FR 2710635 A1 WO 9509136 A1 JP 9502960 T JP 3175834 B2 RU 2137732 C1	06-04-1995 18-05-2000 07-12-2000 17-07-1996 07-04-1995 06-04-1995 25-03-1997 11-06-2001 20-09-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/050157

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C04B35/571 C04B35/80 C04B41/45 C04B41/52 C04B35/628
C04B41/50

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, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	ORTONA A ET AL: "SiC-SiCf CMC manufacturing by hybrid CVI-PIP techniques: process optimisation" FUSION ENGINEERING AND DESIGN, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 51-52, novembre 2000 (2000-11), pages 159-163, XP004315159 ISSN: 0920-3796	1, 2, 5-8
Y	le document en entier	3-5, 9, 10, 12
X	US 2003/162647 A1 (MUHLRATZER AUGUST) 28 août 2003 (2003-08-28) alinéas [0023] - [0037]	1, 5-8
A	EP 0 549 224 A (DOW CORNING CORPORATION) 30 juin 1993 (1993-06-30) exemple 8	1-12
	----- -/--	

☒ 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

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 juin 2006

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/07/2006

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Raming, T

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/050157

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 277 716 A (ISHIKAWAJIMA-HARIMA HEAVY INDUSTRIES CO., LTD) 22 janvier 2003 (2003-01-22) alinéas [0020] - [0025]; figure 1 -----	1-12
Y	NASLAIN R ET AL: "Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace applications" JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY ACADEMIC PRESS USA, vol. 177, no. 2, février 2004 (2004-02), pages 449-456, XP002353467 ISSN: 0022-4596 le document en entier -----	5
Y	US 5 738 951 A (GOUJARD ET AL) 14 avril 1998 (1998-04-14) colonne 3, ligne 15-21 colonne 5, ligne 50-67 colonne 12, ligne 33 - ligne 45; exemple 1 -----	3,4,9, 10,12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2006/050157

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003162647 A1	28-08-2003	DE 10204860 A1 EP 1338583 A1	14-08-2003 27-08-2003
EP 0549224 A	30-06-1993	CA 2084243 A1 DE 69231416 D1 DE 69231416 T2 JP 5254965 A	21-06-1993 12-10-2000 19-04-2001 05-10-1993
EP 1277716 A	22-01-2003	CA 2378915 A1 JP 2003020287 A US 2003008067 A1	04-01-2003 24-01-2003 09-01-2003
US 5738951 A	14-04-1998	CA 2171535 A1 DE 69423969 D1 DE 69423969 T2 EP 0721438 A1 FR 2710635 A1 WO 9509136 A1 JP 9502960 T JP 3175834 B2 RU 2137732 C1	06-04-1995 18-05-2000 07-12-2000 17-07-1996 07-04-1995 06-04-1995 25-03-1997 11-06-2001 20-09-1999