(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 602 505**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **87 10274**

(51) Int Cl⁴ : C 04 B 35/58, 35/56, 35/80.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 21 juillet 1987.

(30) **Priorité :** US, 6 août 1986, n° 893 747.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** BOPI « Brevets » n° 6 du 12 février 1988.

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

(71) **Demandeur(s) :** *NORTON COMPANY.* — US.

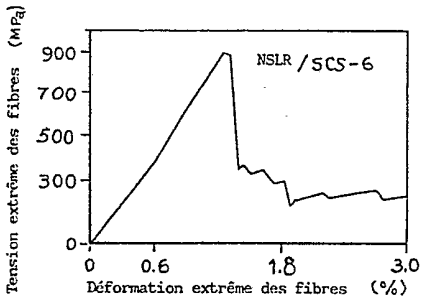
(72) **Inventeur(s) :** Normand D. Corbin, Stephen D. Hartline et George A. Rossetti Jr.

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

(74) **Mandataire(s) :** Cabinet Sauvage.

(54) Céramiques de nitrure de silicium à renforcement fibreux.

(57) Des composites très tenaces de fibres de carbure de silicium dans des matrices de nitrure de silicium sont obtenus en pré-revêtissant les fibres avec du carbure pyrolytique et en maîtrisant la nitruration ou tout autre procédé de formation de la matrice de nitrure de silicium de sorte qu'une épaisseur d'au moins 5 nanomètres de carbure reste dans le composite après sa formation. La rupture de ces composites est non catastrophique.



FR 2 602 505 - A1

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention concerne le domaine des composites céramiques constitués d'une phase continue, appelée indifféremment également "matrice", et d'une phase discontinue, appelée également indifféremment "renforcement". La phase discontinue se présente au moins principalement sous la forme de fibres allongées. De tels matériaux sont généralement présentés dans la technique considérée comme des composites renforcés par des fibres. L'invention concerne plus particulièrement des composites ayant une matrice formée principalement de nitrure de silicium et de fibres de renforcement formées principalement de carbure de silicium.

Comme la plupart des autres céramiques, le nitrure de silicium a en soi une faible ductilité, une faible extensibilité ou autre capacité à récupérer après une tension, de sorte que lorsqu'il est soumis même pendant un cours laps de temps à des tensions mécaniques excédant sa résistance, normalement il se brise. Les utilisations pratiques des objets en céramique les exposent généralement à des charges mécaniques discontinues et non uniformes, de telle sorte que la tension mécanique dans de petites zones de la céramique peut facilement excéder la résistance de la céramique même lorsque la tension globale est bien au-dessous de la valeur qui normalement conduirait à une rupture en essai de laboratoire. De fortes tensions dans de petites zones peuvent causer la formation de fissures, et du fait que les fissures elles-mêmes concentrent les tensions à leurs extrémités, une seule fissure initiale peut se propager tout au travers d'un objet un céramique, ce qui provoque sa rupture catastrophique. Bien que le terme "catastrophique" soit souvent utilisé de manière vague pour décrire la rupture de matériaux, dans le cadre de la présente demande, il est utilisé dans un sens plus précis, par référence à la mesure classique de la tension induite dans un matériau par une déformation mécanique. Pour la plupart des matériaux, y compris les céramiques, le rapport tension-déformation est linéaire pour de faibles déformations. L'augmentation de la déformation peut conduire à une valeur, dite déformation limite, pour

laquelle la vitesse d'augmentation de la tension avec la déformation croissante commence à tomber au-dessous de la valeur qu'elle avait pour de très faibles tensions. Pour des céramiques non renforcées classiques, la déformation limite coïncide avec la rupture de la céramique, de telle sorte que la tension tombe essentiellement à zéro. La rupture d'un corps est définie comme catastrophique dans le cadre de la présente demande si la tension sur le corps à une déformation 10 % supérieure à la déformation limite est inférieure à 20 % de la tension sur le corps à une déformation 2 % inférieure à la déformation limite.

Un procédé bien connu en termes généraux dans la technique considérée pour améliorer la stabilité mécanique de céramiques habituellement fragiles telles que le nitrure de silicium est le renforcement de la céramique avec des inclusions d'autres matériaux, souvent d'une autre céramique. De petites fibres céramiques ou d'autres particules, du fait qu'elles sont d'une cristallinité presque parfaite, sont habituellement plus résistantes et quelquefois plus résistantes aux chocs que des corps compacts, même avec la même composition céramique nominale, qui sont faites par des procédés pratiques classiques tels que le frittage de poudres ou la liaison par réaction. Le renforcement n'est pas nécessairement fait de particules ayant la même composition que la matrice, et souvent il est avantageux d'utiliser une composition différente pour certaines propriétés particulières dans lesquelles elle est supérieure à la matrice.

Dans certains cas, mais non dans tous, le renforcement, particulièrement avec de fortes fibres allongées, empêche la rupture catastrophique d'un composite, même dans des conditions dont on pourrait s'attendre qu'elles causent la rupture de la matrice du composite seul. Ce perfectionnement dans la résistance à la rupture provenant du renforcement par fibres est attribué fondamentalement à trois mécanismes généralement désignés par les termes suivants dans l'art antérieur : le transfert de charges, le pontage des fissures et la décohésion.

Jusqu'à ces derniers temps, la plupart des nouveaux types de composites renforcés par des fibres ont été faits par des chercheurs tentant d'améliorer la résistance ou la rigidité. Pour de tels objectifs, il est nécessaire de réaliser une forte liaison entre la matrice et les fibres de renforcement, de sorte que l'obtention de cette forte liaison a habituellement été le but. Par exemple, un perfectionnement dans le module de rupture de composites ayant une matrice de nitrure de silicium formée par frittage a été décrit par Yajima et al. dans le brevet US 4 158 687. Les fibres de carbure de silicium continues formées par un procédé spécial décrit dans le brevet US 4 100 233 ont été utilisées comme renforcement, et de la poudre de "polycarbosilane" a été ajoutée à la poudre de nitrure de silicium pour améliorer la liaison entre la matrice et les fibres. Par ces moyens, on a obtenu un corps composite contenant des fibres orientées unidirectionnellement avec un module de rupture (appelé dans ce cas "résistance à la flexion") de 610 MPa. Les composites formés sont présentés comme ayant une bonne résistance à l'oxydation, une bonne résistance à la corrosion, une bonne résistance à la chaleur et une résistance aux températures élevées, mais il n'est rien dit en ce qui concerne la nature de la rupture du composite.

Dans les composites renforcés par des fibres ayant une telle liaison serrée, comme illustré dans le brevet Yajima, les fissures résultant de tensions mécaniques concentrées dans la matrice ont tendance à se propager dans les fibres et à les fissurer tout aussi bien. Des chercheurs récents ont découvert qu'une telle propagation nuisible des fissures pouvait être évitée en entourant les fibres de renforcement d'une zone de déviation de fissures. Cette zone de déviation de fissures doit avoir des propriétés mécaniques qui font que la plupart des fissures qui se propagent dans la zone à partir de la matrice sont soit arrêtées, soit suivent un chemin qui les maintient à l'écart des fibres de renforcement.

Un des premiers chercheurs à reconnaître la valeur

possible du revêtement des fibres avec des revêtements faiblement liés apparaît être Warren, comme le montre la demande de brevet européenne n° 0 121 797 publiée le 17 octobre 1984. A la page 4, lignes 23-25, cette demande indique : "des liaisons médiocres entre les fibres et la matrice produisent des composites tenaces tandis que de bonnes liaisons fibres/matrice débouchent sur des matériaux fragiles et sensibles aux défectuosités". Dans la forme d'exécution dont on croit qu'elle est la plus pertinente à l'égard de la présente demande, la demande Warren enseigne la formation d'une rangée de fibres de carbone, le revêtement de ces fibres tandis qu'elles sont en rangée avec une couche de carbone pyrolytique, l'usinage du corps poreux résultant à la forme finale voulue, le sur-revêtement avec une couche de carbure de silicium déposée chimiquement en phase vapeur, le chauffage à environ 1482°C "pour obtenir la stabilité dimensionnelle entre le carbure de silicium/carbone pyrolytique et le substrat" et, finalement, le sur-revêtement avec du nitrure de silicium déposé chimiquement en phase vapeur.

Du fait que les fibres de carbone qui forment le substrat original sont disposées en rangée dans une structure de tissu, de feutre ou similaire avant le revêtement, le revêtement n'est pas uniforme autour des fibres, comme le montre clairement la figure 3 des dessins de la demande de brevet Warren : aux endroits où deux des fibres d'origine se touchent dans la rangée d'origine, le revêtement ne peut apparemment pas pénétrer entre elles.

La couche de carbone pyrolitique déposée selon les enseignements de Warren était si faiblement liée que les "fibres étaient libres de se déplacer à un degré différent depuis les systèmes de matrice carbone et/ou carbure de silicium".

Du fait de son faible coefficient de dilatation thermique, le nitrure de silicium a été longtemps considéré comme l'une des céramiques les plus attractives pour les utilisations dans des conditions demandant une résistance aux tensions thermiques. Cependant, la faible résistance mécani-

que aux chocs du carbure de silicium non renforcé dans pratiquement toutes les températures de service utiles et également sa faible résistance au fluage aux températures élevées restreignent sérieusement ses applications pratiques.

L'une des tentatives antérieures pour améliorer les propriétés du nitrure de silicium par l'inclusion dans ce dernier d'autres matériaux, a été décrite par Parr et al. dans le brevet US n° 3 222 438. Ce brevet enseigne l'inclusion de 5 à 10 % de poudre de carbure de silicium dans de la poudre de silicium métal destinée à être transformée en un corps céramique plein par traitement à l'azote gazeux à une température suffisamment élevée pour favoriser la transformation du silicium en son nitrure. Ce procédé, appelé liaison par réaction, produit des corps céramiques en nitrure de silicium cohérent ayant une résistance au fluage améliorée de manière sensible par rapport à ceux dépourvus d'addition de poudre de carbure de silicium. Les corps à cuire étaient formés à partir de poudre par pressage à froid dans une matrice, et il était recommandé de faire une addition d'alcool cétylique comme liant et lubrifiant pour la poudre avant la compression. La description de ce brevet recommande fortement, et toutes les revendications le spécifient, que la température de liaison réactive excède 1420°C, qui est le point de fusion du silicium, pendant une partie du cycle de liaison. Le module de rupture des corps composites formés n'est pas donné, étant simplement indiqué qu'il pouvait être "favorablement (sic) comparé à ceux déjà publiés par d'autres".

L'utilisation de fibres de carbure de silicium relativement courtes pour renforcer des céramiques a été décrite par Hough dans le brevet US n° 3 462 340. L'orientation des fibres par des forces mécaniques ou électrostatiques est présentée comme un avantage selon ce brevet, mais il n'est pas donné d'information quantitative au sujet des propriétés mécaniques des composites résultants. De plus, la matrice des composites décrits par ce brevet est limitée à des matériaux "pyrolytiques". Le terme "pyrolitique" n'est pas clairement

défini dans ce brevet mais il est apparemment limité à des matériaux ayant tous leurs éléments constitutifs chimiques dérivant d'une phase gazeuse en contact avec les filaments renforcateurs chauds et un substrat en forme de moule qui détermine la forme interne du corps à conformer. Aucune méthode n'est décrite ou suggérée dans ce brevet pour obtenir du nitrure de silicium comme produit "pyrolytique" selon cette définition.

Une utilisation des fibres très courtes de carbure de silicium pour renforcer des composites céramiques ayant une matrice de nitrure de silicium a été décrite par Komeya et al. dans le brevet US n° 3 833 389. Selon les enseignements de ce brevet, la matrice a été formée par frittage de poudre de nitrure de silicium plutôt que par nitruration d'une poudre de silicium métal, et la longueur maximale des inclusions de fibres de carbure de silicium était de 40 microns. Il était nécessaire qu'un composant de terre rare soit présent dans la matrice en plus du nitrure de silicium et le plus haut module de rupture (appelé "résistance à la rupture") était de 375 mégapascals (ci-après appelé MPa). Une publication beaucoup plus récente, P. Shalek et al. "Hot-pressed SiC Whisker/Si_3N_4 Matrix Composites", 65 American Ceramic Society Bulletin 351 (1986), utilisait également une poudre de nitrure de silicium pressée à chaud avec des "barbes" allongées de carbure de silicium comme renforcement, mais ces barbes n'ont toujours pas plus de 0,5 mm de long. L'utilisation de barbes de carbure de silicium dans d'autres matrices encore est enseignée dans le brevet US 4 543 345 du 24 septembre 1985, au nom de Wei (matrice d'alumine, de mullite ou de carbure de bore) et le brevet US n° 4 463 058 du 31 juillet 1984 au nom de Hood et al. (principalement des matrices métalliques).

Un composite avec un renforcement de fibres de carbure de silicium continues et orientées est décrit par Brennan et al. dans le brevet US 4 324 843. La matrice décrite par Brennan était une céramique cristalline préparée en chauffant une poudre vitreuse non cristalline de la même composition

chimique que la matrice voulue dans le composite. Cette description de la matrice paraît exclure le nitrure de silicium qui n'est pas décrit dans le brevet comme matériau possible pour la matrice. En fait, la revendication la plus large de ce brevet demande une matrice en alumino-silicate métallique ou en mélange de ceux-ci. Peut-être pour cette raison, le module de rupture le plus haut indiqué dans ce brevet pour l'un quelconque des produits est inférieur à 100 MPa.

Une autre variante microstructurelle de composites nitrure de silicium-carbure de silicium est décrite par Hatta et al. dans le brevet US 4 335 217. Selon ce brevet, ni les fibres, ni la poudre de carbure de silicium ou de nitrure de silicium ne sont utilisées comme constituants initiaux du composite. Au lieu de cela, on mélange un polymère pulvérulent contenant à la fois du silicium et du carbone avec de la poudre de silicium métal, on comprime puis on chauffe sous atmosphère d'azote. Le polymère se décompose progressivement à la chaleur pour donner le carbure de silicium, tandis que la poudre de silicium réagit avec l'azote pour former le nitrure de silicium. La composition du composite final est décrite comme "comprenant des cristaux de carbure de bêta-silicium, de nitrure d'alpha-silicium et de nitrure de bêta-silicium ... formant des textures inter-tissées de carbure de bêta-silicium parmi lesdits cristaux de nitrure d'alpha-silicium et de nitrure de bêta-silicium sans liaison chimique pour réaliser des micro-espaces ... pour l'absorption des tensions thermiques". Le plus haut module de rupture rapporté pour ces composites était de 265 MPa.

Dans ce brevet Hatta, il est fait aussi référence à des "systèmes composites SiC-Si_3N_4 classiques ... fabriqués par cuisson des mélanges de poudre de silicium avec ... des fibres de SiC dans une atmosphère d'azote gaz à une température supérieure à 1220°C". Il n'est pas donné d'autres détails, cependant, quant à la manière de préparer ces composites censés être classiques.

La plupart de la littérature autre que de brevets, dans

la domaine des composites de nitrure de silicium et de carbure de silicium qui, en termes généraux, couvrent les mêmes informations que les brevets indiqués ci-dessus, a été résumée par Fischbach et al. dans leur rapport final au Department of Energy sous les références Grants ET-78-G-01-3320 et DE-FG-01-78-ET-13389. Ces chercheurs ont trouvé que les types de fibres dont il est dit qu'elles ont été utilisées avec grand succès par Yajima dans le brevet US 4 158 657 n'étaient pas très satisfaisants en ce qui concerne leur liaison du fait de la tendance de l'intérieur de ces fibres à se séparer de la couche extérieure des fibres pendant la nitruration.

Des revêtements métalliques pour fibres de renforcement céramique sont décrites dans le brevet US 3 869 335 du 4 mars 1975 au nom de Siefert. On pense que ces revêtements sont efficaces du fait que la ductilité des métaux permet l'absorption de l'énergie de propagation des fissures par déformation du métal. Les composites ayant des fibres à revêtement métallique sont satisfaisantes pour des usages à des températures relativement basses, mais à des températures élevées, les revêtements métalliques peuvent fondre et donc affaiblir sérieusement le composite. Les matrices enseignées par Siefert étaient de verre, avec des possibilités d'utilisation à des températures plus faibles que les céramiques. Ainsi, pour les céramiques, la limitation de température, apportée par les revêtements métalliques sur les renforcements, est un inconvénient sérieux.

La demande de brevet US n° 700 246 déposée le 11 février 1985 par Rice enseigne l'utilisation de nitrure de bore comme revêtement pour fibres céramiques aux fins de produire une zone de déviation des fissures lorsque les fibres revêtues sont incorporées dans les composites. Il est spécifiquement question de carbure de silicium, d'alumine, de fibres de graphite et de silice, de carbure de silicium, de cordiérite, de mullite et d'oxyde de zirconium. Les résultats ont été très variables. La tenacité des composites de fibres de carbure de silicium dans des matrices de silice a été

considérablement accrue par un revêtement d'environ 0,1 micron de nitrure de bore, mais le même type de fibres revêtues employées dans de l'oxyde de zirconium ou de la cordiérite produit peu d'amélioration dans la tenacité du composite comparé avec des composites de fibres non revêtues.

Une raison de l'efficacité du nitrure de bore a été suggérée, et on trouve des informations pertinentes supplémentaires dans la demande de brevet européenne n° 0 172 082 déposée par la Société Européenne de Propulsion, publiée le 19 février 1986. Cette demande enseigne que le nitrure de bore appliqué sur des fibres par des réactions en phase gazeuse entre des gaz contenant du bore et de l'azote, ainsi que les revêtements de carbone produits par certains types de pyrolyse, est déposé sur les fibres sous forme lamellaire avec des liaisons relativement faibles entre les couches ou strates. Ainsi, une fissure qui pénètre dans le revêtement verra normalement sa direction de propagation changer si nécessaire, de telle sorte que la fissure se propagera le long d'une interface entre les couches du revêtement. Ces interfaces sont parallèles à la surface de la fibre de telle sorte que l'on empêche habituellement la fissure de pénétrer dans la fibre. Les fibres de carbone et de carbure de silicium dans les matrices de carbure de silicium sont spécifiquement décrites dans cette demande et il est suggéré d'autres matrices, tel que l'alumine formée par décomposition du butylate d'aluminium.

Les avantages de la zone de déviation de fissures autour des fibres de renforcement dans une matrice différente sont illustrés par John J. Brennan dans "Interfacial Characterization of Glass and Glass-ceramic Matrix/NICALON SiC Fiber Composites", dans un rapport présenté à la conférence sur les Tailoring Multiphase and Composite Ceramics, tenue à la Pennsylvania State University, 17-19 juillet 1985. Cette publication enseigne que certaines conditions de traitement conduisent à des composites dans lesquels une couche riche en carbone se forme autour des fibres de renforcement SiC, et la couche riche en carbone agit comme une zone de déviation de

fissures. De même, les avantages des revêtements en nitrure de bore sur les fibres de renforcement sont décrits par B. Bender et al. dans un article intitulé "Effect on Fiber Coatings and Composite Processing on Properties of Zirconia-Based Matrix SiC Fiber Composites", 65 American Ceramic Society Bulletin 363 (1986). Comme on peut s'y attendre d'après les titres de ces rapports, ni l'un ni l'autre n'enseigne d'utiliser le nitrure de silicium comme matrice.

J.W. Lucek et al. dans un article intitulé "Stability of Continuous SiC(-O) Reinforcing Elements in Reaction Bonded Silicon Nitride Process Environments", Metal Matrix, Carbon and Ceramic Matrix Composites, NASA Conference Publication n° 2406, pages 27-38 (1985), décrivent des matrices de nitrure de silicium renforcées avec des fibres de carbure de silicium ayant un diamètre d'environ 10-25 microns. Ces fibres SiC dérivaient de matériaux de départ formés de polymères d'organosilicium. Avec ces fibres de carbure de silicium, on n'a pas obtenu des composites fortement résistants et non fragiles. Lucek et al. ont rapporté, sur la base d'informations fournies par d'autres, que certaines des fibres qu'ils avaient utilisées avaient été pré-revêtues de nitrure de bore. Le fait que les fibres aient effectivement été revêtues a été mis en doute depuis le rapport original. Lucek et al., du fait des restrictions de sécurité gouvernementales qui leur avaient été imposées en contrepartie de la fourniture des fibres censées être revêtues, n'ont pas tenté de caractériser les composites qu'ils avaient préparés à un degré suffisant pour déterminer si le nitrure de bore, ou tout autre matériau, était effectivement présent autour des fibres de carbure de silicium dérivées des polymères (DP) qu'ils avaient utilisés, après que les composites aient été faits à partir des fibres censées être revêtues.

On sait que les fibres SiC DP sont sujettes à une certaine recristallisation, avec un retrait en volume concomitant, et à une volatilisation partielle, probablement précédée par une réaction chimique qui donne des produits volatils, lors du chauffage dans la gamme de température

nécessaire à la formation du nitrure de silicium lié par réaction (NSLR). Par opposition, les fibres de carbure de silicium soumises à un dépôt chimique en phase vapeur (DCV), également étudiées par Lucek et al., sont beaucoup moins sujettes à des modifications de leurs propriétés mécaniques avec la température.

Lucek et al. ont déterminé que la résistance à la traction de leurs fibres SiC DP censées être revêtues par du nitrure de bore s'est sensiblement moins dégradée après exposition des fibres à la température et à l'atmosphère de nitruration que la résistance à la traction de fibres similaires non revêtues. Cependant, ils ont en outre déterminé, par des tests de flexion des composites faits avec différentes fibres SiC, que (1) la résistance des composites NSLR renforcés avec les deux types de fibres SiC DP était sensiblement inférieure à celle des composites renforcés avec des fibres SiC DCV, (2) la résistance de tels composites faits avec les fibres DP censées être revêtues était même encore inférieure à celle de composites similaires ayant des fibres DP non revêtues et (3) la rupture sous traction des composites avec les deux types de fibres DP était essentiellement catastrophique. On peut présumer qu'une phase non identifiée du procédé de fabrication des fibres dans les composites détruit et/ou modifie les propriétés de tout revêtement porté par ces fibres, de sorte que lorsqu'il est lié dans la matrice NSLR, le revêtement n'agit plus efficacement pour dévier les fissures.

A l'heure actuelle, tant les fibres de carbure de silicium DCV que DP sont très coûteuses mais on pense que s'il se développait une demande significative, les fibres DP pourraient être faites à un coût de beaucoup inférieur à celui des fibres DCV. Il y a également des avantages fondamentaux au plus petit diamètre des fibres DP : les fibres les plus petites sont plus flexibles et plus souples, en particulier pour le renforcement de formes complexes qui demandent de la résistance dans plus d'une direction et qui ont des sections minces. Il est difficile en pratique

d'arranger une épaisseur unique de fibres dans un plan en une rangée qui donnera un renforcement sensiblement isotropique. Il est donc plus courant d'utiliser des fibres à l'intérieur d'une couche unique en rangées sensiblement parallèles et de superposer des couches de telles fibres avec différentes orientations pour obtenir des propriétés mécaniques sensiblement isotropiques. Naturellement, si l'on désire avoir un objet dont l'épaisseur est un peu supérieure à celle d'une couche de fibres DCV, un tel arrangement est impossible avec de telles fibres, mais il pourrait être obtenu avec des fibres DP dont le diamètre peut être inférieur au dixième de celui des fibres DCV. Les fibres DCV plus petites et plus souples peuvent également être plus facilement disposées avec des courbures aigües dans le composite voulu. D'un autre côté, la stabilité thermique fondamentalement supérieure des fibres de type DCV rend leur utilisation plus sûre dans les composites destinés à être utilisés à de hautes températures.

Pour ces raisons, il est avantageux d'apporter des composites NSLR forts et tenaces ayant des renforcements en fibres DP ou formés d'autres fibres SiC de petit diamètre, ainsi que des renforcements à l'aide de fibres plus grosses, et les composites des deux types peuvent être faits selon la présente invention.

Une généralisation qui apparaît clairement de l'art antérieur rappelé ci-dessus est que les propriétés des composites de nitrure de silicium et de carbure de silicium, comme celles des composites en général, sont très sensibles aux détails de la micro-structure du composite. (Une conclusion similaire est donnée dans le document Fischbach précédemment cité). Les détails micro-structuraux sont à leur tour sensibles aux caractéristiques chimiques et physiques des matières de départ et au procédé utilisé pour transformer lesdites matières de départ en un corps composite cohérent. Jusqu'à présent, on pouvait peu prévoir la tenacité mécanique des micro-structures composites nouvelles et différentes.

Les fibres de carbure de silicium ayant au moins 1 mm de long peuvent être utilisées plus avantageusement que les

fibres courtes pour renforcer les composites ayant une matrice de nitrure de silicium, en particulier une matrice formée par liaison par réaction. Les termes "fibres de carbure de silicium" ou "fibres SiC" ainsi que les variations grammaticales de ces termes, doivent être compris, dans le cadre de la présente demande, comme incluant tout matériau en forme fibreuse ayant au moins 55 % de ses atomes constitutifs formés de silicium et de carbone. Cela inclut expressement le type DP de fibres déjà décrit ci-dessus, qui sont connues pour être amorphes dans certaines conditions et pour contenir des quantités substantielles d'atomes d'oxygène et d'azote, et les fibres ayant un noyau en un quelconque autre matériau tel que le carbone.

Les fibres de silicium de grand diamètre, au moins égal à 140 microns, peuvent être utilisées avec des résultats au moins égaux à ceux obtenus avec les fibres de diamètre plus petit. Certains des composites ont un module de rupture supérieur à 550 MPa, un module de Young sous des efforts de déformation inférieurs à 300 MPa d'au moins 375 GPa, et un mode de rupture non catastrophique sous tension mécanique. Les modules des produits sont particulièrement élevés si des régions substantielles du composite produit contiennent des fibres longues qui sont sensiblement rectilignes et mutuellement parallèles, avec une orientation transversale à la ou aux directions du ou des plus grands efforts de déformation exercés sur le composite pendant sa durée de vie.

Au minimum, la résistance et le nombre de fibres individuelles dans la matrice doit être suffisamment grand pour que les fibres soient collectivement capables de supporter la charge sur le composite après la rupture de la matrice. Ainsi, si nécessaire, un transfert total de charge depuis la matrice vers les fibres peut se produire sans rupture mécanique due à une surcharge en traction. En termes mathématiques, si l_c est la charge maximale que le composite peut subir sans rupture de la matrice, v_f est la proportion de fibre dans la zone d'une coupe du composite transversale à l'application de la force, et t_f est la résistance à la

traction par unité de surface des fibres, dans ce cas le rapport l_c/v_f doit être inférieur ou égal à t_f. A des fins de sécurité, il est préférable que le rapport l_c/v_f soit sensiblement inférieur à t_f. Comme il ressort de la relation donnée ci-dessus, si la résistance totale du composite est augmentée et que l'on utilise des fibres ayant la même résistance à la traction, il peut être nécessaire d'augmenter la proportion de fibres pour satisfaire à ce critère. Par exemple, si le composite total a une rupture de la matrice en traction à 552 MPa et que la proportion de fibres n'est que de 30 %, il est nécessaire d'avoir une résistance à la traction de fibres d'au moins 1,84 GPa. Si la proportion de fibres est élevée à 60 %, des fibres ayant une résistance à la traction de 0,94 GPa conviendraient. La proportion de fibres doit normalement être comprise entre 20 et 80 % en volume dans les composites.

La résistance des composites selon l'invention à une rupture catastrophique peut être particulièrement accrue en prévoyant, dans le composite final, des zones de déviation des fissures entourant pratiquement toutes les fibres de renforcement. Une zone de déviation de fissures est une région ayant des propriétés mécaniques sensiblement différentes tant de celles de la matrice que de celles des fibres de renforcement. En général, la déviation des fissures se produit le plus efficacement dans les matériaux ayant des nouvelles surfaces potentielles qui peuvent être formées avec de moindres énergies que celles nécessaires pour former d'autres nouvelles surfaces possibles par cassure du matériau de la zone de déviation. Les surfaces dont la formation nécessite une telle plus faible énergie peuvent résulter de l'anisotropie d'énergie superficielle au sein des cristaux, des frontières de grains dans les matériaux polycristallins, ou d'autres phénomènes similaires.

La zone de déviation de fissures diffère souvent de composition chimique tant à l'égard des fibres de renforcement que de la matrice, mais une différence de morphologie pourrait également être suffisante. Une caractéristique que

l'on préfère tout particulièrement pour une zone de déviation de fissures est la présence d'au moins une surface de glissement préférée s'étendant selon une direction approximativement parallèle aux surfaces des fibres de renforcement. La surface de glissement préférée peut être, et elle est souvent, à l'interface ou au voisinage de l'interface de la zone de déviation de fissures et soit des fibres, soit de la matrice, par suite de phénomènes tels que des modifications de composition à l'interface, des différences de coefficient de dilatation thermique ou des différences morphologiques. Une telle surface de glissement interfaciale est considérée comme faisant partie de la zone de déviation de fissures dans le cadre de la présente demande.

Des exemples de matériaux adaptés à former des zones de déviation comprennent le carbone qui a été déposé chimiquement en phase vapeur (également appelé carbone pyrolytique), le nitrure de bore et les polytypes 2H(d), 27R, 16 H, 21R, 12H et 32H du système aluminium-azote-silicium-oxygène. Le carbone pyrolytique est particulièrement préféré.

Dans les dessins :

Les figures 1 à 3 comparent les courbes d'affaiblissement pour les composites de nitrure de silicium classiques liés par réaction et pour deux composites renforcés par des fibres selon l'invention ;

La figure 4 illustre l'aptitude supérieure de l'un des composites selon l'invention à supporter les déformations ;

La figure 5 montre le rapport atomique du silicium au carbone au voisinage des interfaces fibres-zones de déviation de fissures-matrice dans un composite caractéristique de l'invention.

Fibres de renforcement

Deux types efficaces de fibres de carbure de silicium pour faire les composites selon l'invention sont les qualités SCS-6 et SCS-2 disponibles auprès de AVCO Specialty Materials, Lowell, Massachusetts, avec un diamètre d'environ 140 microns. D'autres détails à propos de ces fibres sont donnés dans l'exemple 1. Des fibres ayant des caractéristiques

similaires peuvent être obtenues auprès d'autres fabricants. On pense que ces types de fibres donnent de meilleurs résultats que les fibres DP lorsque le cycle de nitruration est long car les fibres ont une meilleure résistance à la température, une réactivité relativement faible à la surface externe des fibres avec la matrice, et un revêtement carboné relativement épais sur les fibres. Ce revêtement, en particulier dans le cas du SCS-6 et des qualités similaires d'autres fabricants, est suffisamment épais pour qu'une quantité sensible de ce revêtement demeure même après de longs cycles de nitruration à des pressions inférieures à la pression atmosphérique, de sorte qu'il peut agir efficacement comme zone de déviation de fissures autour des fibres dans les composites finals préparés avec un telle longue liaison par réaction.

A la lumière des expériences passées avec les composites céramiques, il est surprenant de constater que des fibres ayant un tel grand diamètre, tel que 140 microns, ne paraissent pas se comporter comme des défauts limitant la résistance dans la structure du composite, en particulier lorsque l'on utilise de fortes charges en volume de telles fibres. Cela est particulièrement surprenant compte-tenu de la différence sensible des coefficients de dilatation thermique entre les fibres et la matrice. Il est également surprenant qu'une densification soigneuse de la matrice ne soit pas toujours nécessaire pour obtenir les propriétés voulues pour le composite, alors qu'avec d'autres composites, on préfère qu'il y ait une densification relativement élevée dans la matrice.

Lorsque l'on souhaite utiliser des fibres plus minces ou potentiellement moins coûteuse pour l'une quelconque des raisons indiquées plus haut, seules les fibres de carbure de silicium DP sont aujourd'hui facilement disponibles. Elles sont disponibles dans le commerce auprès de AVCO (indiqué ci-dessus), Dow Corning, UBE Ltd. du Japon, et Nippon Carbon Ltd., Tokyo Japon. Ces fibres ont des diamètres compris entre 10 et 20 microns.

Zones de déviation des fissures

Les zones de déviation des fissures sont de préférence créées par revêtement des fibres de renforcement avec du carbone pyrolytique selon le procédé enseigné par J. V. Marzik, "CVD Fibers", Proceedings of the Metal and Ceramic Matrix Composite Processing Conference, Vol. II, p. 39-65 (Conférence tenue au laboratoire Battelle de Colombus du 13 au 15 novembre 1984). On préfère normalement une épaisseur initiale d'au moins 1 micron mais la caractéristique la plus importante du revêtement est sa capacité à dévier les fissures après le traitement et non pas l'épaisseur initiale du revêtement.

Corps vert, élimination du liant et frittage

La disposition des fibres dans la forme voulue pour le composite final peut être effectuée par n'importe quel moyen classique dans la technique considérée. Lorsque l'on pense que le produit final doit être soumis à des tensions lors de son utilisation fondamentalement selon une direction unique, les fibres doivent être disposées, autant que cela est possible, transversalement à cette direction de telle sorte que la tension prévue aura à courber les fibres pour déformer le corps que ces fibres renforcent. Pour les applications où les tensions sont appliquées dans différentes directions, il peut être avantageux d'utiliser plusieurs couches, les fibres ayant une orientation parallèle dans chaque couche, mais une orientation différente d'une couche à l'autre. Dans de nombreux cas cependant il sera opportun d'utiliser des fibres ayant une longueur aussi petite qu'un millimètre avec une orientation relativement aléatoire.

De nombreuses structures de produits finals peuvent être efficacement assemblées à partir de "rubans" minces et plats contenant des fibres orientées. Pour faire de tels rubans, on fait supporter un nombre suffisant de fibres ou d'étoupes de fibres pour couvrir la largeur voulue par tout moyen mécanique approprié, en une monocouche, avec les fibres sensiblement rectilignes et parallèles entre elles. Cette rangée de fibres est supportée de quelque manière appropriée

pour qu'elle puisse être revêtue d'une bouillie de poudre de silicium et d'au moins un liant polymère dans un solvant convenable.

La poudre de silicium que l'on préfère est de qualité technique, avec une pureté nominale de 99 %, et une taille moyenne de particules d'environ 3 microns. (Un matériau convenable a été obtenu auprès de Elkem Metals Co., Marietta, Ohio). Bien que de nombreuses matériaux polymères naturels et synthétiques, tels que le poly(acétate de vinyle), des gommes végétales, etc., puissent également être utilisés comme liants polymères, celui que l'on préfère est un poly(vinyl-butyral) plastifié, commercialisé sous la marque Butvar 891 par Monsanto Chemical Co., Springfield, Massachusetts.

On a mélangé ensemble environ 33 parties en poids de silicium, 12 parties en poids de polymère (y compris le plastifiant), et 55 parties en poids d'un solvant convenable tel qu'un alcool. Le mélange a été appliqué en revêtement par n'importe quel moyen, telle qu'une application manuelle, une pulvérisation, un étalage au pinceau, une enduction en rideau, etc. sur la rangée préparée de fibres de carbure de silicium sur une profondeur suffisante pour recouvrir les fibres après séchage. La combinaison de fibres et de bouillie est séchée à environ 20°C pendant environ 2 heures à l'atmosphère ambiante, donnant un ruban cohérent souple depuis lequel le solvant a été sensiblement éliminé.

Les rubans ainsi obtenus peuvent être étalés par des moyens classiques pour prendre toute forme finale voulue. Pour faire des échantillons de composite à des fins d'essais, des longueurs convenables de rubans ainsi préparés ont été coupées, mises en pile les unes sur les autres, tout en conservant une direction commune d'orientation aux fibres dans les morceaux de ruban coupés, et ils ont été pressés mécaniquement selon une direction perpendiculaire au plan des segments de ruban dans la pile, de préférence sous une pression d'au moins 0,4, mais n'excédant pas 0,7, MPa et à une température d'environ 100°C. Dans un exemple classique, on a ainsi préparé des blocs comprimés de 50 mm de largeur,

50 mm de long et de 6-8 mm d'épaisseur.

Les blocs comprimés, ou autres corps de n'importe quelle forme, sont ensuite traités pour en éliminer le liant polymère qu'ils contiennent. De préférence, cela est effectué en chauffant les corps dans une atmosphère de gaz inerte avec une vitesse d'élévation de température d'environ 1250°C par heure pour obtenir une température finale d'environ 1250°C, le maintien à cette température pendant environ 15 minutes, puis le refroidissement par convexion naturelle à une vitesse estimée comprise entre 100 et 200°C par heure. Pendant le processus de chauffage, le débit d'écoulement du gaz inerte doit être maintenu à un volume suffisant pour entraîner tout produit de décomposition gazeux significatif formé et les corps doivent être maintenus sous pression. Par ce procédé, la teneur originelle en liant polymère est pratiquement intégralement éliminée des corps, mais du fait du frittage des particules de poudre de silicium, les corps restent cohérents.

Nitruration

Les corps débarrassés du liant sont transformés en leur forme céramique finale par chauffage des corps dans une atmosphère d'azote gaz ayant une pureté chimique d'au moins 99,998 %. De préférence, la nitruration est poursuivie aussi longtemps qu'il est nécessaire pour transformer pratiquement tout le silicium élémentaire contenu dans le corps en nitrure de silicium. Du fait que le silicium a un point de fusion beaucoup plus bas que le nitrure de silicium, la présence de silicium élémentaire résiduelle peut limiter l'utilisation à haute température des composites finals. On préfère une complète absence de silicium, telle que révélée par une analyse par diffraction des rayons X, analyse qui pourrait détecter une quantité aussi petite qu'un pour cent atomique.

Dans le procédé de formation du nitrure de silicium lié par réaction (NSLR) sans renforcement, lequel procédé a été établi depuis longtemps, il est devenu courant d'utiliser un cycle de nitruration prolongé pour augmenter au maximum la quantité de forme alpha-cristalline du nitrure de silicium

dans le produit final. On pensait que les cristaux de la forme alpha donnait un produit plus résistant que ceux de la forme bêta qui prédominent dans les produits préparés sous une pression de gaz azote plus élevée et avec des temps raccourcis de manière correspondante.

Le procédé de nitruration dit "à vitesse limitée" utilisé pour augmenter au maximum la quantité d'alpha Si_3N_4 dans le NSLR non renforcé peut être utilisé efficacement pour préparer les produits selon l'invention si l'on utilise des fibres de carbure de silicium ayant une stabilité convenable. Les fibres AVCO SCS-6 par exemple donneront des composites efficaces selon l'invention avec un procédé de nitruration à "vitesse limitée". Ce type de nitruration est normalement fait dans un four à vide à parois froides. Les échantillons de composite débarrassés du liant sont tout d'abord chauffés sous vide à une température d'environ 1100°C. On admet ensuite de l'hydrogène gazeux dans l'enceinte du four jusqu'à ce que la pression totale du four soit légèrement inférieure à une atmosphère. La température est ensuite accrue, tout d'abord à une vitesse d'environ 100°C par heure. Tandis que la température s'élève, la nitruration se fait à une vitesse plus rapide et elle commence à provoquer un abaissement de la pression dans le four tandis que l'azote est transformé en nitrure de silicium non volatil. La chute de pression est contrôlée par un détecteur et une valve à solénoïde commandée par le détecteur permet l'introduction supplémentaire d'azote gazeux dans le four seulement en quantité nécessaire pour maintenir la pression entre 0,3 et 0,7 atmosphère. Lorsque la consommation de l'azote est rapide, la vitesse d'augmentation de la température est grandement réduite de telle sorte qu'une réaction à peu près totale demande normalement de 30 à 48 heures. La température finale doit être limitée à un maximum de 1380°C, c'est-à-dire au-dessous du point de fusion du silicium.

Après la terminaison du traitement de nitruration, les corps céramiques composites sont de préférence refroidis à une vitesse n'excédant pas 200°C par heure. Le résultat final

est un corps céramique résistant aux chocs thermiques et mécaniques et convenant pour un service de longue durée à des températures allant jusqu'à environ 1200°C, au moins en atmosphère non oxydante. Ces composites contiennent 20 à 50 % en volume de filaments de carbure de silicium, et l'on pense que la densité du nitrure de silicium composant la matrice des composite est comprise entre environ 1,8 et 2,0 g/cm^3.

La supériorité des composites céramiques faits à partir de fibres SiC DCV selon l'invention par rapport aux composites classiques de l'art antérieur est mise en évidence par les résultats des essais de laboratoire classiques utilisant une géométrie d'essai à 4 points ou 3 points en flexion. (Le test à 4 points a été effectué avec un écart inférieur de 25 mm et un écart supérieur de 12 mm ; le test à 3 points a été effectué avec un rapport de l'écart inférieur à l'épaisseur du spécimen de 8:1 et une vitesse de déplacement constante de $8,5 \times 10^{-4}$ mm/sec.). Les spécimens testés ont montré une gamme de déformation élastique à la flexion pouvant aller jusqu'à 700 MPa, avec un module de Young allant de 380 à 420 GPa au travers de cette gamme de déformation. Le module moyen de rupture de plusieurs spécimens a été de 580 MPa, ce qui se situe sensiblement au-dessus de la plupart de ceux antérieurement rapportés. Enfin, le mécanisme de la rupture initiale d'élasticité n'est pas catastrophique. Avec tous les composites NSLR renforcés par SiC connus de la Demanderesse, la première réduction de la capacité à supporter des charges sous tension se traduit habituellement par une rupture totale avec les conséquences adverses évidentes pour l'intégrité de toutes structures composées de tels matériaux.

La portée et la diversité de l'invention pourront être davantage appréciées d'après les exemples suivants.

Exemple 1

Dans cette exemple, les fibres de carbure de silicium utilisées ont été obtenues auprès de AVCO Specialty Materials, Lowell, Massachusetts. Les fibres étaient constituées fondamentalement d'une gaine, d'environ 60 microns d'épais-

seur, de carbure de silicium déposé chimiquement en phase vapeur sur une fibre de carbone filamenteuse formant substrat d'un diamètre d'environ 20 microns. Les gaines SiC de ces fibres avaient des propriétés thermiques, chimiques et mécaniques plus proches de celles du carbure de silicium en vrac stoechiométrique que des fibres de carbure de silicium DP. La surface externe de ces fibres a ensuite été revêtue principalement de carbone pyrolytique ; le revêtement contenait probablement également un peu de carbure de silicium. Deux types de fibres désignés par SCS-6 et SCS-2 ont été utilisés pour cet exemple. La différence fondamentale entre ces deux types de fibres est l'épaisseur du revêtement de carbone qui leur est appliqué : environ 1 micron pour SCS-2 et 3 microns pour SCS-6. Les fibres ont été coupées en tronçons de 60 mm de longueur et disposées sur une bande support en film de polyéthylène sous la forme d'une couche unique, chaque fibre étant rectiligne et touchant sa ou ses fibres voisines sur pratiquement toute sa longueur. Ainsi, les fibres étaient sensiblement parallèles et alignées dans la même direction. La largeur totale de la rangée de fibres formée était d'environ 60 mm. Les extrémités des fibres ont été fixées à la bande de polyéthylène pour maintenir l'alignement des fibres pendant le revêtement et les autres traitements.

On a préparé un matériau de revêtement sous la forme d'une bouillie ayant la composition suivante, toutes les parties étant exprimées en poids :

2-propanol	49 parties
Poly(vinyl butyral)	6 parties
Benzylphtalate de butyle	6 parties
Eau distillée	6 parties
Silicium métal pulvérulent	33 parties

On a utilisé du silicium métal pulvérulent ayant une taille moyenne de particule d'environ 3 microns et une pureté d'environ 99 %, l'impureté principale étant constituée par 0,7 % de fer. La bouillie a été appliquée à la brosse sur la rangée précédemment préparée de fibres de carbone sur une

épaisseur d'environ 150 microns. La bouillie avait une viscosité suffisante pour rester sur les fibres. Après l'application de la bouillie sur une première face, le composite revêtu a été séché à environ 20°C pendant environ 2 heures. Il a ensuite été possible d'enlever le support de polyéthylène sans déranger l'alignement des fibres et, après l'enlèvement du support, la face de la rangée qui était initialement contre ledit film support a été revêtue à l'aide de la même bouillie sur une épaisseur d'environ 10 microns puis séchée dans les mêmes conditions que la première face. Le composite séché, revêtu sur ses deux faces, était souple et, dans la suite, il est appelé "ruban".

On a coupé des carrés de 50 mm de côté à partir de ce ruban. Environ 8 de ces carrés ont été empilés avec la direction des fibres demeurant la même dans tous les carrés et la pile a été ensuite comprimée à la température ambiante dans une matrice d'acier sous une pression d'environ 21 MPa. Le composite lié par polymère, formé par le premier pressage, a ensuite été transféré dans une matrice de pression à chaud en graphite et compacté davantage à 1250°C sous une pression de 21 MPa et sous une atmosphère de gaz argon en écoulement pendant environ 15 minutes. Ce second pressage à chaud a servi à fritter la matrice de silicium, à la pyrolyser et à chasser les composants formant le liant organique fugace : poly(vinyl butyral) et benzylphtalate de butyle. Le résultat de ce procédé a été un composite cohérent ayant une matrice de silicium métal et des fibres de carbure de silicium.

Le composite issu du second pressage a ensuite été mis à réagir pendant une période de 35 à 40 heures avec de l'azote de grande pureté par le procédé à vitesse limitée déjà décrit ci-dessus. Par suite de ce traitement, la matrice de silicium métallique a été sensiblement totalement transformée en nitrure de silicium, avec une augmentation en poids de 66,5 % et une augmentation en volume de 22 %. L'augmentation de volume est cependant absorbée par les pores de la matrice de silicium formant le composite, de sorte qu'il n'en résulte pas de modification dans ses dimensions externes pendant la

transformation en nitrure de silicium.

Le composite de nitrure de silicium a été tranché en échantillons pour essai le long de deux jeux de plans perpendiculaires dont chacun était parallèle à la direction des fibres de carbure de silicium incluses et les tranches ont été polies à une dimension de 3,18 x 3,18 x 50 mm avec une meule en diamant de 320. La densité apparente et les phases cristallines prédominantes ont été déterminées sur l'un de ces échantillons et trois autres ont été soumis à un essai de résistance à la flexion sur trois points comme indiqué plus haut. La moyenne des trois essais de flexion et les autres mesures ont été comparées avec celles obtenues sur du nitrure de silicium lié par réaction de grande qualité commerciale (NSLR) sans fibre de renforcement comme le montre le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

PROPRIETES MECANIQUES DU NSLR

	Sans fibre	Avec des fibres
Densité apparente :	2400 Kg/m^3	2410 Kg/m^3
Résistance maximale à la flexion :	275 MPa	supérieure à 600 MPa
Mode de rupture :	Catastrophique	Non-catastrophique
Phases principales dans la matrice :	alpha et bêta Si_3N_4	Idem gauche

---

Les courbes d'affaiblissement des trois types ont été représentés aux figures 1 à 3. La présence de la fibre de renforcement conduit à une plus grande résistance et à un travail accru de rupture. Les composites, à la différence du NSLR monolithique, peuvent supporter des charges substantielles après une rupture initiale de la matrice comme le montre la conservation de la tension significative des fibres après que les premiers déclins de ces tensions sous des déformations croissantes. La rupture non catastrophique d'un composite produit selon cet exemple est également démontrée à la figure 4 qui compare des photographies d'un composite selon l'invention pendant et après plusieurs efforts de flexion.

Le comportement des composites ayant un renforcement SCS-2, comme le montre la figure 1, est intermédiaire entre

les deux autres types de composite de cet exemple. Avec une déformation de fibre légèrement supérieure à 0,6 %, le composite renfermant le SCS-2 montre une rupture sensible bien que pas tout à fait catastrophique, tandis que le composite utilisant le SCS-6 ne subit pas de rupture au-dessous de 1,1 % de déformation.

La mesure par analyse Auger de fractions atomiques dans la zone de cassure des deux composites, comme le montre graphiquement la figure 5, établit que dans le composite renfermant SCS-2, il ne reste pas de carbone essentiellement pur autour des fibres tandis qu'il existe une telle zone dans le composite utilisant SCS-6. Apparemment, la couche plus mince de carbone dans les filaments SCS-2 a été détruite ou infiltrée par le silicium provenant de la matrice pendant la nitruration.

Dans les composites utilisant SCS-6 comme fibres de renforcement, la déstratification pendant la rupture se fait au voisinage du bord de la zone de carbone sensiblement pur présent dans ces composites. Cela est consistant avec l'efficacité attendue de ce carbone et/ou de ces interfaces avec les composants principaux du composite, comme zone de déviation de fissure.

Exemple 2

Cet exemple est le même en partie que l'exemple 1 qui utilisait les fibres SCS-6 excepté que la seconde opération de pression de cet exemple a été remplacée par une pression uniaxiale à 100°C d'environ 21 MPa dans un moule d'acier. La densité de ces composites était de 2540 kg/m^3 et la résistance à la flexion était supérieure à 875 MPa. Les conditions différentes de pression ont débouché sur des composites ayant une plus grande densité et une plus grande résistance à la flexion mais une plus faible tolérance à l'extension sans dommage significatif.

Diverses comparaisons des propriétés physiques des produits des exemples 1 et 2 et du nitrure de silicium lié par réaction classique, non renforcé, sont rapportées dans le tableau 2 ci-dessous. Les valeurs indiquées sont des moyennes

de deux ou trois spécimens. La "rupture" indiquée en tête de la seconde colonne du tableau est le point où l'on observe le premier abaissement de la tension des fibres avec la déformation croissante. Les échantillons de composite ne se sont jamais entièrement rompus, même avec une déformation de fibre atteignant 6 %, et ils ont conservé une fraction significative de leur résistance maximale même à de telles déformations élevées, comme cela ressort du tableau.

Le travail de rupture des composites indiqué dans le tableau 2 a été calculé à partir de la zone située sous la courbe charge-déplacement provenant de l'essai de flexion en 3 points décrit plus haut. Le travail de rupture est supérieur de plus d'un ordre de grandeur à celui des échantillons renforcés.

TABLEAU II

PROPRIETES DES COMPOSITES RENFERMANT DES FIBRES DCV

Produit provenant de l'exemple numéro	Pourcentage de déformation à la rupture	Tension maximale de flexion Giga-pascals	Travail de rupture Joules/cm^2	Pourcentage de résistance maximale conservée sous une déformation de 6 %
1(SCS-6)	$3,0_5$	0,64	9	5_4
1(SCS-2)	$3,_8$	0,9	10	3_1
2	1,9	0,48	4	21
Non renforcé	0,3	0,24	0,25	0

Bien que ces exemples concernent des rangées de fibres ou de filaments unidirectionnels, on doit comprendre que l'invention n'est pas limitée à une telle forme d'exécution.

Les composites préparés selon l'invention sont utiles dans toutes les applications actuelles du nitrure de silicium y compris, sans y être limité, aux gaines pour thermocouples, aux pieds de baguette pour la coulée en matrice sous pression réduite, aux creusets, aux joints d'étanchéité pour four et bouchons pour fonderies de métaux non ferreux, en particulier

l'aluminium ; aux tubes de dégazage et plaques de chemisage pour fonderies d'aluminium primaire ; aux appareils de montage de précision et dispositifs de fixation pour soudure, brasage et autres traitements thermiques pour la fabrication de composants électroniques et semi-conducteurs, joaillerie et autres objets métalliques ou en verre nécessitant un traitement thermique ; aux dispositifs de fixation résistant à l'usure pour dispositifs optiques, aux guidages de buse et support d'électrode pour usinage à électrodécharge, ou aux guidage et gabarit pour usinage électrochimique, buse de soudage et isolateur ; aux composants de pompes, vannes et récipients pour le traitement de produits chimiques corrosifs et de mélanges abrasifs, dents artificielles et bridges dentaires ; aux composants de moteurs pouvant fonctionner à des températures plus élevées que les moteurs ayant des chambres de combustion entièrement métalliques.

Les composites ayant du nitrure de silicium lié par réaction sont particulièrement utiles comme céramiques structurelles du fait de leur combinaison d'un faible poids avec une grande rigidité et un faible coefficient de dilatation thermique. Cette combinaison de propriétés convient particulièrement pour les structures devant être utilisées dans l'espace, où (1) l'absence d'oxygène élimine l'une des limitations majeures des NSLR dans les conditions terrestres, à savoir la sensibilité des NSLR à la dégradation oxydante à de hautes températures, (2) le faible poids est particulièrement intéressant du fait du coût de lancement de poids dans l'espace, et (3) un faible coefficient de dilatation thermique est particulièrement utile pour les structures exposées à la lumière du soleil sur un côté seulement.

Les composites de NSLR sont également utiles dans les applications électriques du fait de leur résistance et de leurs propriétés di-électriques, et comme matériaux de remplacement biologique du fait de leur résistance à la corrosion, de leur absence de toxicité et de leur capacité à bien se lier à des tissus animaux.

La résistance et la tenacité supérieures des corps composites selon l'invention les rend utiles dans des applications supplémentaires ne pouvant être remplies avec les corps de nitrure de silicium soumis à des ruptures catastrophiques.

REVENDICATIONS

1- Composite céramique comprenant des fibres de renforcement en carbure de silicium d'au moins 1 mm de long dans une matrice formée principalement de nitrure de silicium, caractérisé en ce que :

(a) les fibres de renforcement ont collectivement une résistance à la traction suffisante pour supporter la charge sur ledit composite à la limite de rupture de la matrice sans rupture en traction des fibres,

(b) une zone de déviation des fissures possédant des propriétés mécaniques sensiblement différentes de celles à la fois des fibres de renforcement et de la matrice occupe une partie prédominante de l'espace sur une épaisseur de 5 nanomètres autour des fibres de renforcement,

(c) les fibres de renforcement occupent collectivement de 20 à 80 % en volume du composite,

(d) le composite offre une rupture non catastrophique sous tension mécanique.

2- Composite selon la revendication 1, caractérisé en outre en ce que les zones de déviation de fissure sont constituées principalement d'un matériau dont la direction de glissement la plus probable sous tension est sensiblement parallèle à la surface desdites fibres de renforcement.

3- Composite selon la revendication 2, caractérisé en ce que lesdites zones de déviation de fissure sont formées principalement (a) du carbone (b) du nitrure de bore ou (c) du polytype 2H(d), 27R, 16H, 21R, 12H ou 32H du système aluminium-azote-silicium-oxygène.

4- Composite selon la revendication 3, dans lequel les zones de déviation de fissure sont formées principalement de carbone pyrolytique déposé en strates lamellaires.

5- Composite selon la revendication 4, dans lequel les fibres de renforcement ne représentent pas plus de 55 % en volume dudit composite, ont un diamètre de 125-150 microns et sont formées essentiellement de carbure de silicium déposé chimiquement en phase vapeur autour d'un noyau de carbone

filamenteux ayant un diamètre de 10 à 20 microns.

6- Composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel ladite matrice est principalement formée de nitrure de silicium lié par réaction.

FIG. 1

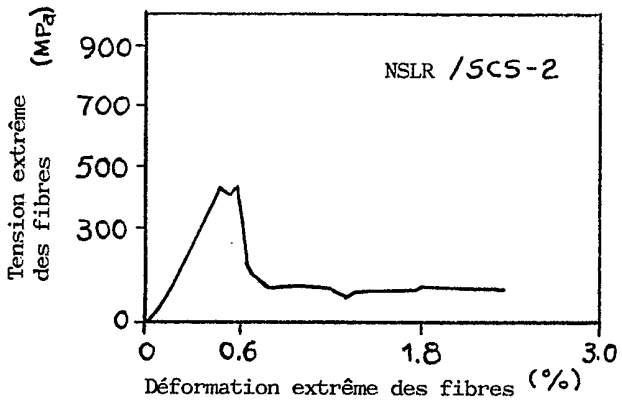


FIG. 2

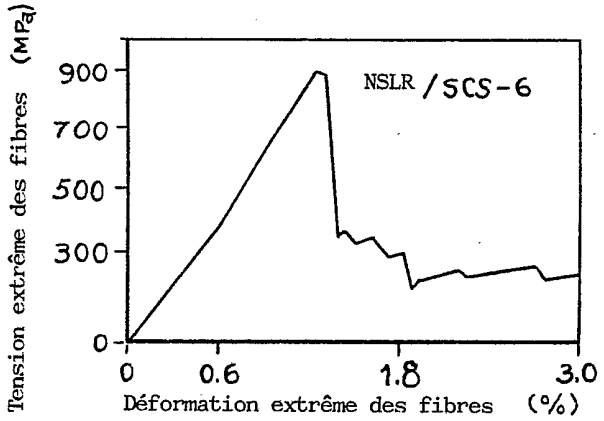


FIG. 3

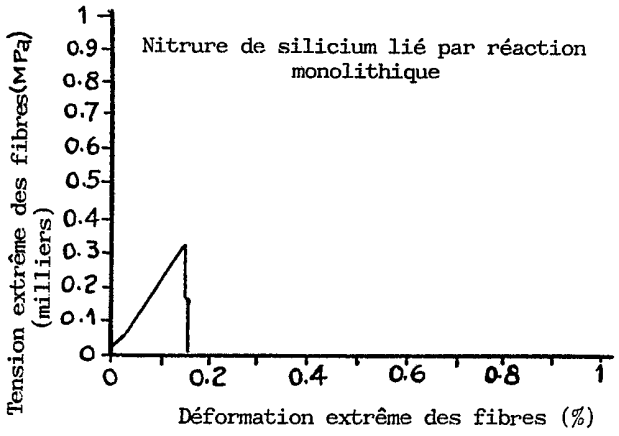
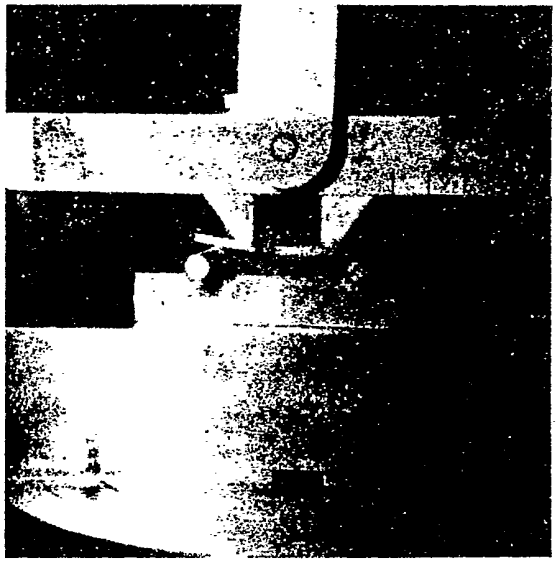
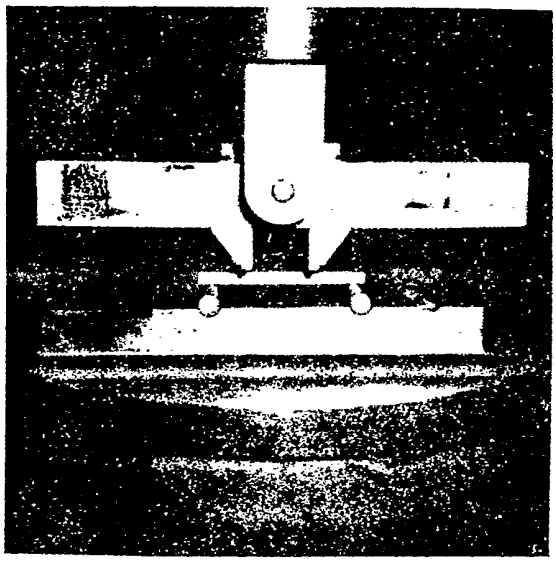


FIG.4



Bar 145.2003-
Déformation 4 points.



Bar 145.2003-1
Relâchement de la charge.

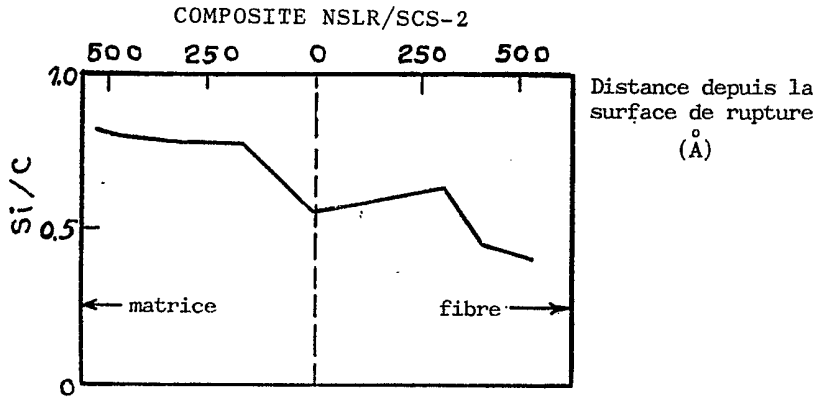

COMPOSITE NSLR/SCS-2
500
250
0
250
500
1.0
0.5
0
Si/C
matrice
fibre
Distance depuis la surface de rupture
(Å)

FIG. 5

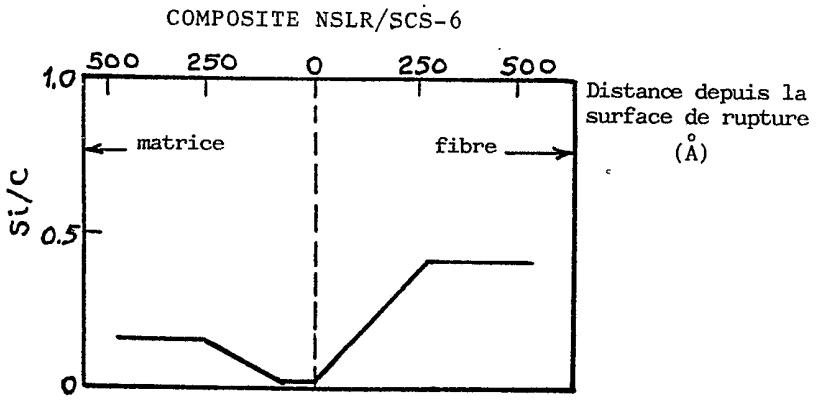

COMPOSITE NSLR/SCS-6
500
250
0
250
500
1.0
0.5
0
Si/C
matrice
fibre
Distance depuis la surface de rupture
(Å)

FIG. 6