

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 3 juillet 1990.

30 Priorité : US, 3 juillet 1989, n° 375.164.

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPi « Brevets » n° 1 du 4 janvier 1991.

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION. — US.

72 Inventeur(s) : John J. Brennan ; Francis S. Galasso ; Richard D. Veltri ; David A. Condit.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : Cabinet Michel Bruder, Conseil en brevets.

54 Procédé de production d'un article en matériau composite, composé essentiellement de fibres revêtues de carbone dans une matrice de carbure de silicium.

57 La présente invention concerne un procédé de production d'un article en matériau composite, ledit article étant composé essentiellement de fibres revêtues de carbone dans une matrice de carbure de silicium.

Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) mise en place d'une ébauche essentiellement fibreuse dans le réacteur;

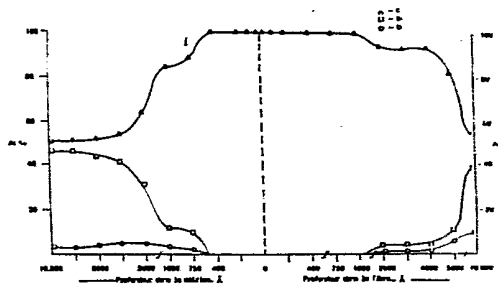
b) établissement et maintien d'une atmosphère gazeuse à basse pression dans le réacteur;

c) établissement d'un gradient de température en travers de l'ébauche fibreuse;

d) balayage du réacteur à l'aide d'un gaz rare ou noble avant l'introduction des gaz réactifs;

e) introduction du gaz réactif dans le réacteur avec un gaz vecteur dans un rapport d'environ 1 à 3.

Le gaz rare ou noble induisant la formation d'une intercouche de carbone entre les fibres et la matrice de carbure de silicium par introduction du réactif et des gaz réactif et vecteur dans le système du réacteur.



La présente invention a trait à la constitution de matériaux composites céramiques par dépôts chimiques sous vapeur et de façon plus spécifique au procédé pour obtenir une intercouche de carbone entre une matrice de carbure de silicium et les fibres dans le matériau composite.

Le besoin en matériaux résistants à haute température a stimulé le développement de fibres armant des matériaux composites céramiques, ce qui constitue actuellement une technique connue d'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux céramiques. Quelques-uns des procédés utilisés pour créer de tels matériaux composites consistent à : (1) comprimer de la poudre dans une ébauche fibreuse, et (2) chauffer jusqu'à constituer un verre à basse viscosité, comprimer, et ensuite faire cristalliser le verre. Cependant ces techniques de fabrication présentent des problèmes tels que la rupture des fibres due aux hautes pressions dans le premier cas et un écoulement de verre à haute température dans le dernier cas écoulement dû au verre restant du fait d'une cristallisation incomplète, ces deux phénomènes affaiblissant le matériau composite.

Le dépôt chimique sous vapeur (DCV), également connu sous la dénomination infiltration chimique sous vapeur (ICV) lorsqu'elle est employée pour fabriquer des matériaux composites, a été utilisé pour constituer une matrice céramique dans une ébauche fibreuse, fournissant ainsi une solution possible à ces problèmes. Cependant dans le procédé DCV, apparaît un problème de vides dans le matériau composite (brevet des Etats-Unis d'Amérique N°3226194 inclus ici à titre de référence décrivant un procédé de dépôt chimique sous vapeur pour appliquer des revêtements de

carbure de silicium). On a trouvé que le dépôt s'effectuait à la surface de l'ébauche fibreuse en assurant une étanchéité de la surface et la rendant éventuellement imperméable aux gaz réactifs de sorte que cela inhibe la formation d'une
5 matrice exempte de vides dans l'ébauche. L'utilisation d'un gradient de température qui induit le dépôt séquentiel, de la surface d'ébauche fibreuse la plus chaude à la plus froide, aide à éliminer les vides dans la matrice.

Un autre obstacle à surmonter était celui des
10 ruptures de fragilité dues à la forte liaison entre les fibres et la matrice. Afin d'obtenir une interface fibre-matrice que l'on désire plus faible, on a inséré une fine intercouche de carbone. L'intercouche de carbone permet à l'énergie d'être absorbée, ce qui a pour résultat d'émousser
15 ou de dévier les craquelures par opposition aux ruptures dues à la fragilité. Un procédé pour obtenir une intercouche de carbone consiste à préenduire les fibres avec une fine couche de carbone pyrolytique, en infiltrant l'ébauche fibreuse avec du propylène dans des conditions isothermiques
20 dans lesquelles le propylène se décompose, de façon caractéristique, à environ 1100°C. Une fois complétée la constitution de la couche de carbone, on infiltre l'ébauche avec du carbure de silicium pour constituer la matrice ("Fiber-Reinforced SiC Composites with Improved Mechanical
25 Properties", Am. Cerm. Soc. Bull., 66[2] 368(1987)). Cependant, la couche de carbone ainsi formée est difficile à maîtriser (épaisseur) et est souvent trop épaisse.

Un but de la présente invention est d'améliorer la
résistance à la rupture d'un matériau composite céramique en
30 utilisant une seule opération pour introduire une matrice de

carbure de silicium et une intercouche de carbone sur une ébauché fibreuse.

La présente invention a pour objet un procédé pour constituer une matrice de carbure de silicium et une
5 intercouche de carbone dans une ébauche fibreuse et en une seule opération. On place une ébauche fibreuse dans un réacteur dont les conditions physiques dans la chambre sont maintenues à basse pression. Tandis que l'on chauffe l'ébauche fibreuse, en créant à travers elle un gradient
10 thermique, on balaye le réacteur avec un gaz rare (ou gaz noble). On introduit du méthyldichlorosilane (MDS) dans le réacteur sous forme de vapeur saturée, à l'aide d'un gaz vecteur, et l'on forme une couche initiale de carbone autour des fibres, ce qui est suivi par le dépôt du carbure de
15 silicium. Le dépôt du carbure de silicium se produit à partir de la surface chaude vers la surface plus froide de l'ébauche fibreuse. La formation de la couche de carbone semble résulter d'une haute concentration initiale du gaz rare dans le système. L'intercouche de carbone augmente la résistance à
20 la rupture du matériau composite.

Les caractéristiques et avantages ci-dessus et d'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lumière de la description suivante et des dessins d'accompagnement.

25 La figure 1A représente les surfaces de rupture de matériaux composites à fibres "Nextel 480" (marque déposée)/matrice de verre 1723, avec une intercouche de carbone.

La figure 1B représente les surfaces de rupture de
30 matériaux composites à fibres "Nextel 480"/matrice de verre

1723 sans intercouche de carbone.

La figure 2 représente un profil de profondeur par balayage d'Auger de la chimie interfaciale du matériau composite fibres "Nicalon" (marque déposée) carbure de silicium/carbure de silicium déposé chimiquement sous vapeur, préparé en utilisant un flux d'argon;

La figure 3 est un profil de profondeur par balayage d'Auger de la chimie interfaciale d'un matériau composite de fibres "Nextel 440" (marque déposée)/carbure de silicium déposé chimiquement sous vapeur, préparé en utilisant un flux d'argon.

La figure 4 est un profil de profondeur par balayage d'Auger de la chimie interfaciale d'un matériau composite de fibre de carbure de silicium "Nicalon"/carbure de silicium déposé chimiquement sous vapeur, préparé en utilisant un flux d'hydrogène (art antérieur).

Le fait de prévoir une fine intercouche de carbone entre les fibres et la matrice de carbure de silicium élimine les ruptures de fragilité qui constituent un obstacle majeur dans l'optimisation de la résistance à la rupture dans les matériaux composites en carbure de silicium déposé chimiquement sous vapeur. Une intercouche de carbone empêche une liaison forte entre les fibres et la matrice, permettant à l'énergie d'être absorbée en émoussant ou en déviant des craquelures, ce qui a pour résultat la saillie ou le détachement de fibres à la rupture. Les figures 1A et 1B montrent les résultats d'essais de rupture pour un matériau composite à matrice de verre à fibres revêtues (figure 1A) et pour un matériau composite à matrice de verre sans fibres revêtues (figure 1B). Le matériau composite à fibres non

revêtues présente une surface de rupture de fragilité d'apparence douce (figure 1B) tandis que le matériau composite à fibres revêtues (figure 1A) présente des saillies ou détachements significatifs de fibres (indiquant la 5 résistance) à la surface de rupture.

Diverses fibres peuvent être utilisées dans ce procédé telles que les fibres connues sous le nom de "Nextel", produites par 3M Co., St. Paul, MN, et sous le nom de "Nicalon", fil de carbure de silicium produit par Nippon 10 Carbon Co., Tokyo, Japon. Il a été trouvé que le "Nicalon" était particulièrement adéquat dans cette application.

Le méthylchlorosilane s'est révélé être un gaz réactif particulièrement adéquat pour le dépôt de carbure de silicium du fait de sa haute pression de vapeur (point 15 d'ébullition = 41,5°C). On notera que l'on peut utiliser le méthyltrichlorosilane (MTS). Cependant le méthyltrichlorosilane a une pression de vapeur plus faible (point d'ébullition = 66,4°C) qui peut poser un problème de condensation dans la canalisation d'entrée du réacteur. Le 20 gaz réactif est conduit au réacteur sous sa forme saturée grâce à un gaz vecteur, dans ce cas l'hydrogène (H₂), dans un rapport respectif d'environ 1 à 3.

Avant l'introduction du gaz réactif, on chauffe le réacteur pour créer un gradient thermique à travers l'ébauche 25 fibreuse et on balaye avec un gaz rare ou noble. Quant le méthylchlorosilane est introduit dans le système, le gaz rare ou noble interfère avec le dépôt initial de carbure de silicium ce qui provoque la formation d'une couche de carbone et d'une interface mixte carbone/carbure de silicium entre le 30 carbone et le carbure de silicium. L'argon (Ar) s'est révélé

être adéquat pour cette application.

Les figures 2 et 3 représentent respectivement des profils de profondeurs par balayage d'Auger des matériaux composites préparés en utilisant un balayage d'argon d'une part avec des fibres "Nicalon" et d'autre part avec des fibres "Nextel 440". Les profils révèlent la présence d'une intercouche de carbure d'épaisseur régulière à l'interface fibres/matrice. La figure 4 représente un profil d'Auger d'un matériau composite fabriqué en utilisant un balayage d'hydrogène par opposition à l'argon, et cela ne met pas en évidence l'intercouche de carbone désirée à l'interface fibres/matrice.

Le carbure de silicium se dépose alors progressivement depuis la surface la plus chaude de l'ébauche fibreuse jusqu'à la plus froide, ce qui résulte du gradient thermique. Ce dépôt séquentiel aide à l'élimination de vides possibles dans la matrice.

Cette invention va être expliquée de façon plus claire en se référant aux exemples illustratifs suivants :

20

EXEMPLE 1

On peut utiliser le processus suivant pour préparer un matériau composite du type "Nicalon"/matrice de carbure de silicium avec une intercouche de carbone.

1. Un mandrin/compensateur de graphite ATJ, de 3,75cm de diamètre et de 12,5cm de long, est bobiné avec de la fibre "Nicalon" et est chargé dans un réacteur à balayage horizontal, de 5,7cm de diamètre et de 38,0cm de long.

30

2. On fait le vide dans le réacteur à balayage et

on maintient une pression subatmosphérique tandis que l'on balaye avec de l'argon à un débit de $1600\text{cm}^3/\text{minute}$ dans le réacteur jusqu'à l'introduction du méthylchlorosilane.

3. Le mandrin de graphite est chauffé par induction jusqu'à 1080°C , en créant un gradient thermique en travers de l'ébauche fibreuse entre le mandrin de graphite et le chemisage à eau dont la température n'excède jamais approximativement 35°C , et une couche de gaz intervenant.

4. On poursuit la cuisson du système pendant 15 10 minutes.

5. Le mélange de méthylchlorosilane et d'hydrogène est admis dans le réacteur par l'intermédiaire d'une vanne doseuse à un débit constant de $65,4\text{cm}^3$ par minute, $15,4\text{cm}^3$ par minute de méthylchlorosilane et $50,0\text{cm}^3$ 15 par minute d'hydrogène, tandis que simultanément l'on arrête le débit d'argon et que l'on maintient l'évaporateur à 150 kPa et le condenseur à 11°C .

6. Le temps de fonctionnement totalise 100 heures en utilisant des cycles de processus d'imprégnation de 6 à 8 20 heures. Ces cycles sont basés sur un jour de travail moyen, les étapes du procédé numérotées 2 à 6 étant répétées journalièrement jusqu'à ce que le temps total de fonctionnement soit complètement terminé.

La figure 2 représente un profil de profondeur par 25 balayage d'Auger des résultats d'essais menés dans les conditions ci-dessus. La courbe 1 montre clairement la présence d'une épaisseur (approximativement 6000 angstroms) d'intercouche de carbone à l'interface fibres/matrice.

EXEMPLE 2

On suit les spécifications présentées dans l'exemple 1 tandis que l'on remplace les fibres de "Nicalon" (étape 1) 5 par un tissu régulier de "Nextel 440".

La figure .3 représente le profil de profondeur par balayage d'Auger correspondant aux résultats des tests de l'exemple 2. La courbe 10 révèle la présence d'une intercouche de carbone d'environ 3000 angstroems à 10 l'interface fibres/matrice.

Bien que cette invention ait été montrée décrite en se référant à ces modes de réalisation détaillés, l'homme de l'art comprendra que l'on peut apporter différentes modifications de forme et de détails sans se départir de 15 l'esprit et du cadre de la présente invention.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé de production d'un article en matériau composite, ledit article étant composé essentiellement de fibres revêtues de carbone dans une matrice de carbure de silicium, en utilisant un ensemble réacteur pour dépôt chimique sous vapeur, ledit ensemble présentant des moyens pour introduire un gaz rare ou noble et des gaz réactifs, des moyens pour établir un gradient de température, et des moyens pour maintenir une atmosphère gazeuse à basse pression, 10 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a. mise en place d'une ébauche essentiellement fibreuse dans le réacteur;
 - b. établissement et maintien d'une atmosphère gazeuse à basse pression dans le réacteur;
 - 15 c. établissement d'un gradient de température en travers de l'ébauche fibreuse;
 - d. balayage du réacteur à l'aide d'un gaz rare ou noble avant l'introduction des gaz réactifs;
 - e. introduction du gaz réactif dans le réacteur 20 avec un gaz vecteur dans un rapport d'environ 1 à 3;
- le gaz rare ou noble induisant la formation d'une intercouche de carbone entre les fibres et la matrice de carbure de silicium par 25 introduction du réactif et des gaz réactif et et vecteur dans le système du réacteur.

2.- Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on utilise l'argon comme gaz rare ou noble.

3.- Procédé selon la revendication 1 caractérisé en 30 ce qu'on utilise le méthyldichlorosilane (MDS) comme gaz

réactif.

4.- Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on utilise l'hydrogène comme gaz vecteur.

5 destinées à être noyées dans une matrice, dans lequel on place les fibres dans un ensemble réacteur à dépôt chimique sous vapeur en utilisant le méthyldichlorosilane (MDS) comme gaz réactif et l'hydrogène (H_2) comme gaz vecteur, caractérisé en ce qu'on balaye le réacteur à l'aide d'un gaz rare ou noble avant l'admission du mélange méthyldichlorosilane/hydrogène, le balayage de gaz rare ou noble induisant, lors de l'introduction du mélange méthyldichlorosilane/hydrogène, la formation d'une couche de carbone initiale autour des fibres.

15 6.- Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que l'on utilise l'argon comme gaz rare ou noble.

planche I/IV

FIG.1A

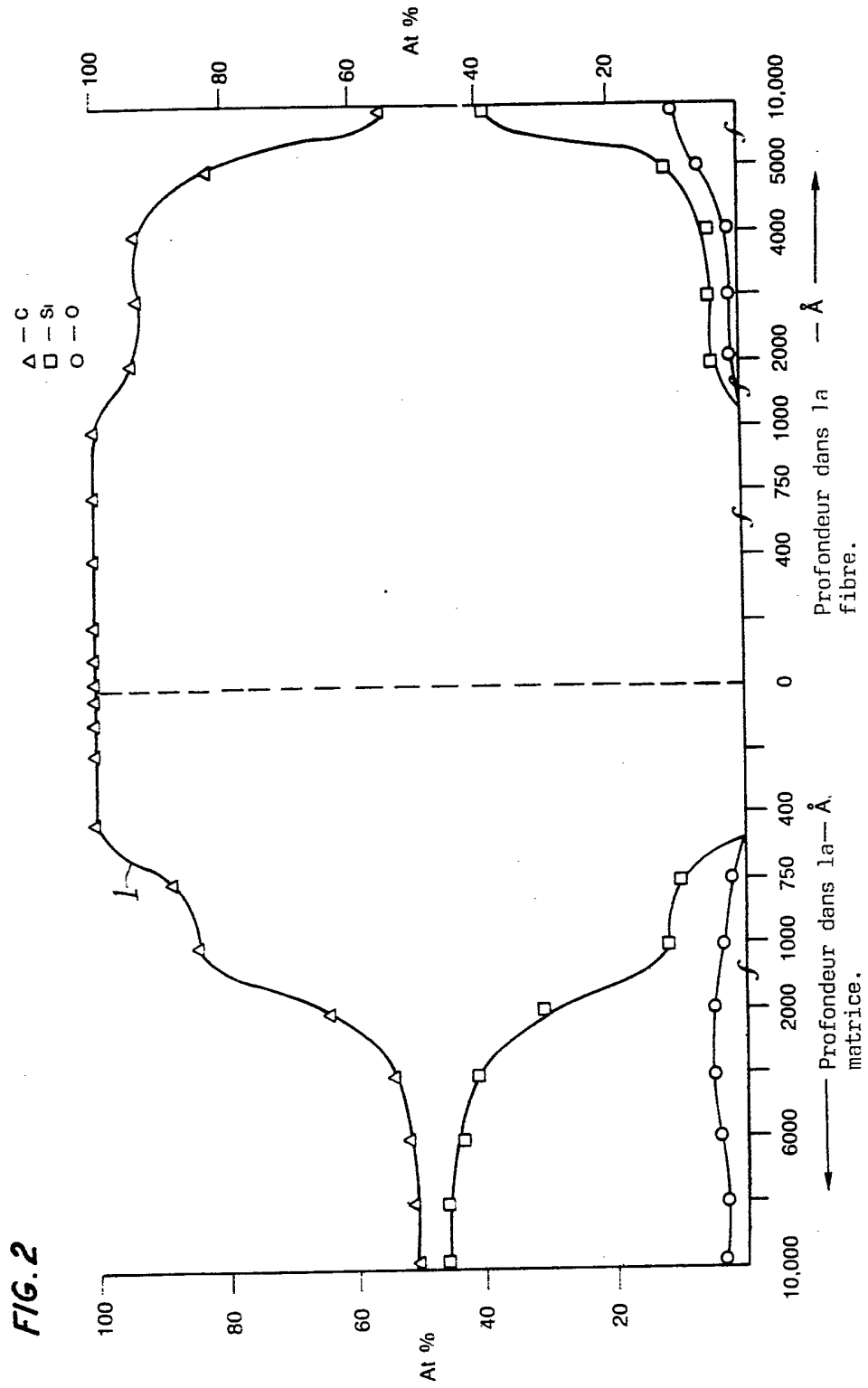


500 X

FIG.1B



500 X



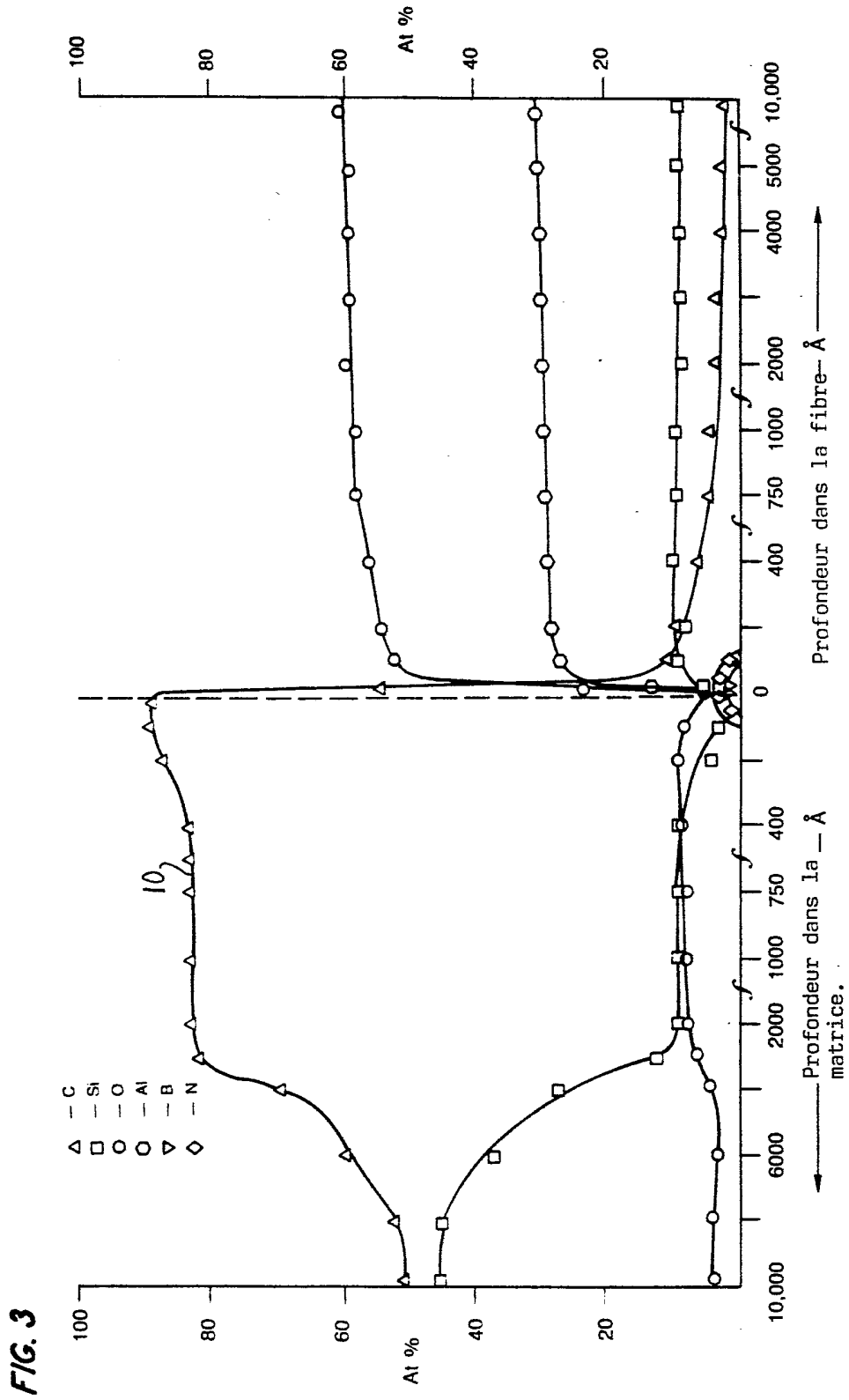


planche IV/IV

