

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 09.07.19.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 15.01.21 Bulletin 21/02.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : SAFRAN CERAMICS Société Ano-  
nyme — FR.

72 Inventeur(s) : GOJJARD Stéphane Roger André et  
BERDOYES Inès.

73 Titulaire(s) : SAFRAN CERAMICS Société Anonyme.

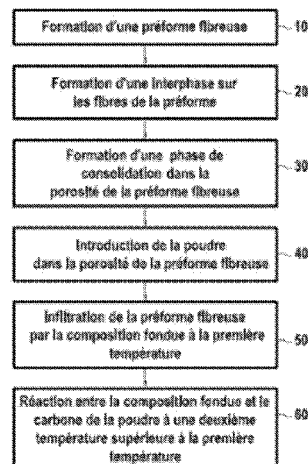
74 Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

54 Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice de carbure de silicium.

57 Procédé de fabrication d'une pièce en matériau  
composite à matrice de carbure de silicium

La présente invention concerne la fabrication d'une  
pièce matériau composite à matrice de carbure de silicium  
comprenant une première étape d'infiltration d'une préforme  
fibreuse chargée d'une poudre carbonée enrobée par du  
carbure de silicium, puis une deuxième étape de montée en  
température de sorte à faire réagir la composition infiltrée  
avec le carbone de la poudre.

Figure pour l'abrégié : Fig. 1.



## Description

### **Titre de l'invention : Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice de carbure de silicium**

#### **Domaine technique**

[0001] L'invention concerne un procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice céramique (« Ceramic Matrix Composite » ; « CMC ») dans lequel la matrice est formée par infiltration d'une composition à base de silicium à l'état fondu (« Melt-Infiltration » ; « MI »).

#### **Technique antérieure**

[0002] Un domaine d'application de l'invention est la réalisation de pièces destinées à être exposées en service à des températures élevées, notamment dans des domaines aéronautique et spatial, en particulier des pièces de parties chaudes de turbomachines aéronautiques, étant noté que l'invention peut être appliquée dans d'autres domaines, par exemple dans le domaine des turbines à gaz industrielles.

[0003] Les matériaux composites CMC possèdent de bonnes propriétés thermostructurales, c'est-à-dire des propriétés mécaniques élevées qui les rendent aptes à constituer des pièces structurales, et la capacité de conserver ces propriétés à hautes températures. L'utilisation de matériaux CMC à la place de matériaux métalliques pour des pièces exposées en service à des températures élevées a donc été préconisée, d'autant que ces matériaux présentent une masse volumique sensiblement plus faible que les matériaux métalliques auxquels ils se substituent.

[0004] Un procédé de fabrication de pièces en CMC consiste à réaliser une préforme tissée multicouche à partir de fibres de carbure de silicium à faire un dépôt d'interphase de nitrure de bore BN par infiltration chimique en phase vapeur (« Chemical Vapor Infiltration » ; « CVI ») puis une première densification à partir de carbure de silicium obtenu par CVI. Ensuite, une poudre de carbure de silicium est introduite dans la préforme et on infiltre la préforme ainsi chargée de la poudre par du silicium fondu ou par un alliage de silicium fondu. Le silicium ou l'alliage de silicium monte par capillarité et vient coloniser la porosité. On peut obtenir un matériau dont la porosité finale résiduelle est très faible (classiquement inférieure à 2%). En revanche, le matériau obtenu contient un pourcentage relativement important de silicium libre (classiquement de 14% à 20 %) car ce silicium n'a pas réagi ou a très peu réagi avec la poudre de carbure de silicium. La pièce obtenue présente des propriétés satisfaisantes à haute température mais dans l'optique d'une utilisation à très haute température, pour des températures proches de 1480°C, cette pièce peut présenter des limitations.

[0005] Afin de réduire le silicium libre des solutions ont été proposées en chargeant la

préforme avec une poudre comprenant un mélange de grains de carbure de silicium et de grains de carbone. On recherche dans cette solution que le silicium réagisse avec les grains de carbone de sorte à former du carbure de silicium et à diminuer le taux de silicium libre. Toutefois, une infiltration complète n'est pas toujours obtenue avec un tel mélange de poudres car durant l'infiltration la réaction du silicium fondu avec le carbone solide peut conduire à un bouchage prématuré de la porosité et donc à une limitation de l'infiltration. D'autre part, il peut se produire une ségrégation entre les grains de poudre de carbure de silicium et de carbone qui conduit à des zones riches en carbure de silicium ou en carbone alors que la situation la plus favorable est un mélange homogène de poudre de carbone et de carbure de silicium.

[0006] Il est donc souhaitable de disposer d'un procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite par infiltration à l'état fondu qui permette de réduire le taux de silicium libre tout en conservant une faible porosité résiduelle dans la pièce obtenue.

### **Exposé de l'invention**

[0007] L'invention vise, selon un premier aspect, un procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice de carbure de silicium, comprenant au moins :

- l'infiltration d'une préforme fibreuse avec une composition fondue comprenant majoritairement en masse du silicium, une première température étant imposée durant l'infiltration et une poudre étant présente dans la porosité de ladite préforme, ladite poudre comprenant des grains formés d'un noyau de carbone ou de carbone dopé au bore enrobé par un revêtement de carbure de silicium, ladite première température étant suffisamment faible pour éviter la réaction de la composition fondue avec le noyau des grains de la poudre, et

- la soumission de la préforme ainsi infiltrée à une deuxième température supérieure à la première température et suffisante pour permettre la réaction de la composition fondue avec le noyau des grains de la poudre et former ainsi du carbure de silicium.

[0008] Par « composition fondue comprenant majoritairement en masse du silicium », il faut comprendre que la teneur massique en silicium dans la composition fondue est supérieure ou égale à 50%, par exemple supérieure ou égale à 75%, voire à 90%.

[0009] L'invention propose un procédé de fabrication permettant de limiter le taux de silicium libre tout en conservant une faible porosité résiduelle dans la pièce obtenue.

[0010] Le procédé comprend une première étape d'infiltration de la préforme fibreuse durant laquelle la première température est imposée. Cette étape permet la colonisation de la porosité de la préforme fibreuse contenant la poudre par la composition fondue sans que celle-ci n'interagisse avec la poudre, c'est-à-dire sans que celle-ci ne réagisse avec le noyau carboné des grains. La première température imposée durant cette première étape d'infiltration est supérieure à la température de fusion de la composition fondue

tout en restant suffisamment faible pour éviter l'interaction entre la composition fondue et la poudre. En effet, si une température trop élevée est imposée, la composition fondue pénètre au travers du revêtement de carbure de silicium ou ce revêtement se décompose, ce qui conduit à la réaction entre le silicium de la composition fondue et le carbone du noyau des grains.

- [0011] La première température est choisie en fonction des caractéristiques du revêtement de carbure de silicium employé, à savoir du caractère stoechiométrique ou non du revêtement, de son caractère cristallin ou amorphe et de son épaisseur. Plus le revêtement de carbure de silicium est fin, plus la première température doit être limitée afin d'éviter la réaction entre la composition fondue et le noyau carboné des grains de la poudre. Plus le carbure de silicium présente un écart élevé à une composition stoechiométrique, plus la première température doit être limitée afin d'éviter cette réaction. Plus le carbure de silicium présente un caractère amorphe (c'est-à-dire une faible taille de cristallites de carbure de silicium), plus la première température doit être faible afin d'éviter la réaction.
- [0012] Par conséquent durant la première phase d'infiltration, la première température est choisie suffisamment faible, compte-tenu des caractéristiques du revêtement de carbure de silicium des grains mis en œuvre, afin de garantir que ce revêtement permette la protection du noyau carboné des grains de la composition fondue et évite une mise en contact entre le silicium de la composition fondue et le noyau carboné. On évite ainsi tout risque de colmater prématurément la porosité durant l'infiltration par réaction entre le silicium fondu et le carbone solide – ce qui permet d'obtenir une infiltration complète et donc une faible porosité résiduelle dans la pièce finie.
- [0013] Une fois la première étape d'infiltration terminée, la température à laquelle est soumise la préforme infiltrée est ensuite augmentée de la première température jusqu'à la deuxième température. La température est ainsi augmentée jusqu'à permettre la pénétration de la composition fondue au travers du revêtement de carbure de silicium ou la décomposition de ce revêtement afin de mettre en contact le silicium de la composition fondue avec le noyau carboné des grains de la poudre. La réaction chimique entre ces deux éléments est ainsi permise et conduit à la formation de carbure de silicium en consommant le silicium liquide et permet d'obtenir une pièce avec un taux de silicium libre réduit.
- [0014] La suite décrit différents exemples selon l'invention concernant chacun un revêtement de carbure de silicium des grains de la poudre ayant des caractéristiques particulières et indique pour chacun de ces exemples les plages de travail pour les première et deuxième températures.
- [0015] Dans un exemple de réalisation, les grains de la poudre présentent un revêtement de carbure de silicium ayant :

- [0016] - une composition stoechiométrique avec une teneur atomique en silicium de 50% et une teneur atomique en carbone de 50%,
- [0017] - une épaisseur moyenne comprise entre 20 nm et 100 nm, et
- [0018] - une taille moyenne de cristallites de carbure de silicium comprise entre 8 nm et 20 nm,
- [0019] et la première température est inférieure ou égale à 1450°C, et la deuxième température supérieure ou égale à 1460°C.
- [0020] Sauf mention contraire, une dimension moyenne (épaisseur ou taille) désigne la dimension donnée par la distribution granulométrique statistique à la moitié de la population. La taille moyenne des grains correspond ainsi à la taille D50 des grains et l'épaisseur moyenne du revêtement à l'épaisseur médiane du revêtement sur les différents grains.
- [0021] La taille moyenne des cristallites de carbure de silicium peut être déterminée à partir du résultat d'un essai de diffractométrie aux rayons X (DRX) par application de la formule de Scherrer. La formule de Scherrer est la suivante :  $t_{\text{moy}} = 0,9\lambda / [\varepsilon \cdot \cos(2\theta/2)]$  où  $t_{\text{moy}}$  est la taille moyenne des cristallites de carbure de silicium,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $\varepsilon$  est la largeur à mi-hauteur d'une raie relative au carbure de silicium mesurée en radians et  $2\theta$  est la position du sommet de cette raie sur le diffractogramme en degrés (°). Dans les cas particuliers où la loi de Scherrer risque de fournir des résultats approximatifs, par exemple lorsqu'il y a un recouvrement significatif entre deux raies voisines, il est possible d'utiliser la méthode de Rietveld. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon puis à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental. Ces étapes peuvent être réalisées à l'aide de logiciels spécifiques tels que FullProf, TOPAS, MAUD et FAULTS.
- [0022] En variante, les grains de la poudre présentent un revêtement de carbure de silicium ayant :
- [0023] - une composition quasi-stoechiométrique avec une teneur atomique en silicium différente de 50% et comprise entre 49% et 51% et une teneur atomique en carbone différente de 50% et comprise entre 51% et 49%,
- [0024] - une épaisseur moyenne comprise entre 30 nm et 120 nm, et
- [0025] - une taille moyenne de cristallites de carbure de silicium comprise entre 5 nm et 15 nm,
- [0026] et la première température est inférieure ou égale à 1440°C, et la deuxième température supérieure ou égale à 1450°C.
- [0027] En variante encore, les grains de la poudre présentent un revêtement de carbure de silicium ayant :

- [0028] - une composition non-stoechiométrique avec une teneur atomique en silicium comprise entre 45% et 49% ou entre 51% et 55%, et une teneur atomique en carbone comprise entre 51% et 55% ou entre 45% et 49%,
- [0029] - une épaisseur moyenne comprise entre 40 nm et 150 nm, et
- [0030] - une taille moyenne de cristallites de carbure de silicium comprise entre 3 nm et 10 nm,
- [0031] et la première température est inférieure ou égale à 1430°C, et la deuxième température supérieure ou égale à 1440°C.
- [0032] Dans un exemple de réalisation, la préforme fibreuse comprend des fibres de carbure de silicium présentant une teneur en oxygène inférieure ou égale à 1% en pourcentage atomique.

### **Brève description des dessins**

- [0033] [fig.1] La figure 1 est un ordinogramme illustrant les différentes étapes d'un exemple de procédé selon l'invention.
- [0034] [fig.2] La figure 2 illustre schématiquement un grain d'une poudre pouvant être utilisée dans le cadre de l'invention.
- [0035] [fig.3] La figure 3 illustre un exemple d'évolution de la température pouvant être mise en œuvre dans le cadre de l'invention.

### **Description des modes de réalisation**

- [0036] Dans un premier temps, une préforme fibreuse est formée (étape 10). Cette préforme fibreuse est destinée à former le renfort fibreux de la pièce à obtenir. La préforme fibreuse peut comprendre des fibres de carbure de silicium ayant par exemple une teneur en oxygène inférieure ou égale à 1% en pourcentage atomique. Les fibres utilisées peuvent être des fibres de carbure de silicium (SiC) fournies sous la dénomination « Hi-Nicalon » ou « Hi-Nicalon-S » par la société japonaise Nippon Carbon ou « Tyranno SA3 » par la société UBE. La préforme peut, en variante ou en combinaison, comporter des fibres de carbone.
- [0037] La préforme fibreuse peut être obtenue par tissage tridimensionnel entre une pluralité de couches de fils de chaîne et une pluralité de couches de fils de trame. Le tissage tridimensionnel réalisé peut être un tissage à armure « interlock », c'est-à-dire une armure de tissage dans laquelle chaque couche de fils de trame lie plusieurs couches de fils de chaîne avec tous les fils d'une même colonne de trame ayant le même mouvement dans le plan de l'armure.
- [0038] Différents modes de tissage utilisables sont décrits dans le document WO 2006/136755.
- [0039] La préforme fibreuse peut encore être obtenue par assemblage d'une pluralité de textures fibreuses. Dans ce cas, les textures fibreuses peuvent être liées entre elles, par

exemple par couture. Les textures fibreuses peuvent notamment être chacune obtenue à partir d'une couche ou d'un empilement de plusieurs couches de :

- tissu unidimensionnel (UD),
- tissu bidimensionnel (2D),
- tresse,
- tricot,
- feutre,
- nappe unidirectionnelle (UD) de fils ou câbles ou nappes multidirectionnelle (nD)

obtenue par superposition de plusieurs nappes UD dans des directions différentes et liaison des nappes UD entre elles par exemple par couture, ou par agent de liaison chimique.

[0040] Dans le cas d'un empilement de plusieurs couches, celles-ci sont liées entre elles par exemple par couture, ou par implantation de fils ou d'éléments rigides.

[0041] Une fois la préforme formée, une interphase de défragilisation peut être formée sur les fibres de la préforme (étape 20).

[0042] De façon connue, un traitement de surface des fibres préalablement à la formation de l'interphase est de préférence réalisé pour éliminer l'ensimage et une couche superficielle d'oxyde tel que de la silice  $\text{SiO}_2$  présents sur les fibres. L'interphase peut être formée par CVI. L'interphase peut être monocouche ou multicouches. L'interphase peut comporter une ou plusieurs couches de carbone pyrolytique (PyC), de nitrure de bore (BN), ou de carbone dopé au bore, noté BC (le carbone dopé au bore présentant une teneur atomique en bore comprise entre 5% et 20%, le reste étant du carbone). L'épaisseur de l'interphase peut être supérieure ou égale à 10 nm et par exemple être comprise entre 10 nm et 1000 nm. Bien entendu, on ne sort pas du cadre de l'invention lorsque l'interphase est formée sur les fibres avant formation de la préforme.

[0043] Une phase de consolidation comprenant du carbure de silicium peut ensuite être formée dans la porosité de la préforme fibreuse de manière connue en soi (étape 30). La phase de consolidation peut être formée par infiltration chimique en phase vapeur. La phase de consolidation peut comprendre du carbure de silicium, et par exemple comprendre uniquement du carbure de silicium. En variante, la phase de consolidation peut comporter, en plus du carbure de silicium, un matériau auto-cicatrisant. On peut choisir un matériau autocicatrisant contenant du bore, par exemple un système ternaire Si-B-C ou du carbure de bore  $\text{B}_4\text{C}$  capable de former, en présence d'oxygène, un verre de type borosilicate ayant des propriétés autocicatrisantes. L'épaisseur du dépôt de la phase de consolidation peut être supérieure ou égale à 500 nm, par exemple comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 30  $\mu\text{m}$ . La couche externe de la phase de consolidation (la plus éloignée des fibres) est avantageusement en carbure de silicium afin de constituer une barrière de réaction entre les fibres sous-jacentes et la composition de silicium fondue in-

troduite ultérieurement.

- [0044] L'épaisseur de la phase de consolidation est suffisante pour consolider la préforme fibreuse, c'est-à-dire pour lier entre elles les fibres de la préforme de façon suffisante pour que la préforme puisse être manipulée en conservant sa forme sans assistance d'outillage de maintien. Après cette consolidation, la préforme reste poreuse, la porosité initiale n'étant par exemple comblée que pour une partie minoritaire par l'interphase et la phase de consolidation.
- [0045] La poudre de grains enrobés de carbure de silicium est ensuite introduite dans la porosité de la préforme fibreuse consolidée (étape 40). Pour ce faire, la préforme consolidée est imprégnée par une barbotine contenant la poudre en suspension dans un milieu liquide, par exemple de l'eau, un dispersant et une base. La poudre peut être retenue dans la préforme par filtration ou par décantation éventuellement avec l'aide d'une pression et/ou d'une dépression. On utilise de préférence une poudre formée de grains de dimension moyenne (D50) inférieure ou égale à 5  $\mu\text{m}$ , voire inférieure ou égale à 1  $\mu\text{m}$ . La poudre peut typiquement remplir de 40% à 65%, par exemple de 45% à 55%, de la porosité restant dans le matériau après l'étape de consolidation. A titre illustratif, cela peut représenter de 12% à 25% de la porosité initiale de la préforme fibreuse.
- [0046] La poudre mise en œuvre est formée par une pluralité de grains 100 tel qu'illustrés à la figure 2. Les grains 100 comprennent chacun un noyau 102, ou cœur, en carbone ou en carbone dopé au bore. Comme dans le cas de l'interphase plus haut, le carbone dopé au bore présente une teneur atomique en bore comprise entre 5% et 20%, le reste étant du carbone. Les grains 100 comprennent chacun en outre un revêtement 104 de carbure de silicium encapsulant le noyau 102. Le revêtement 104 forme une couche continue de carbure de silicium autour du noyau 102. Le revêtement 104 est au contact du noyau 102. Le revêtement 104 définit la surface externe S1 du grain 100. L'épaisseur  $e$  du revêtement 104 et la taille  $t$  du grain 100 sont en outre schématisées sur la figure 2. Le revêtement de carbure de silicium des grains peut présenter une teneur atomique en silicium comprise entre 45% et 55% et une teneur atomique en carbone comprise entre 45% et 55% en complément à 100%.
- [0047] Le revêtement des grains peut présenter une taille moyenne de cristallites de carbure de silicium inférieure ou égale à 40 nanomètres, par exemple inférieure ou égale à 20 nanomètres, par exemple inférieure ou égale à 15 nanomètres, voire inférieure ou égale à 10 nanomètres. La taille moyenne de cristallites de carbure de silicium dans le revêtement 104 peut être supérieure ou égale à 3 nanomètres, par exemple supérieure ou égale à 5 nanomètres, et par exemple être comprise entre 3 nanomètres et 40 nanomètres, par exemple comprise entre 3 nanomètres et 20 nanomètres. Cette taille moyenne des cristallites de carbure de silicium peut être comprise entre 5 nanomètres



et 40 nanomètres, par exemple comprise entre 5 nanomètres et 20 nanomètres.

[0048] L'épaisseur  $\underline{e}$  moyenne du revêtement 104 des grains peut par exemple être inférieure ou égale à 150 nm, par exemple inférieure ou égale à 100 nm, par exemple inférieure ou égale à 50 nm. L'épaisseur  $\underline{e}$  moyenne du revêtement 104 des grains peut par exemple être supérieure ou égale à 1 nm, par exemple supérieure ou égale à 5 nm. L'épaisseur  $\underline{e}$  moyenne du revêtement 104 des grains peut être comprise entre 1 nm et 150 nm, par exemple comprise entre 1 nm et 100 nm, par exemple comprise entre 1 nm et 50 nm. L'épaisseur  $\underline{e}$  moyenne du revêtement 104 des grains peut être comprise entre 5 nm et 150 nm, par exemple comprise entre 5 nm et 100 nm, par exemple comprise entre 5 nm et 50 nm.

[0049] On vient de décrire différentes caractéristiques qui peuvent être vérifiées par les grains 100 de la poudre. On va maintenant fournir des détails sur la fabrication de ces grains 100.

[0050] Les grains formant de la poudre peuvent être formés par traitement d'une poudre de carbone, ou de carbone dopé au bore, par dépôt chimique en phase vapeur (« Chemical Vapor Deposition » ; « CVD ») de carbure de silicium en lit fluidisé. Selon les conditions opératoires mises en œuvre, on peut contrôler la stoechiométrie et la taille moyenne des cristallites. La durée du dépôt permet quant à elle d'ajuster l'épaisseur du revêtement – plus la durée est importante plus l'épaisseur du revêtement est importante.

[0051] Selon un exemple, 10 grammes d'une poudre de grains de carbone a pu être revêtue de la manière suivante. Les grains de poudre de carbone avaient une taille moyenne comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$ . La poudre de carbone a été placée dans un réacteur de diamètre 50 mm et de hauteur 1000 mm.

[0052] Les caractéristiques de la phase gazeuse mise en œuvre étaient les suivantes, la phase gazeuse comprenait un mélange d'argon (gaz porteur), de MTS et d'hydrogène :

- gaz porteur argon : débit de 1000 à 4000 centimètres cubes standard par minute préférentiellement 2000 centimètres cubes standard par minute,
- gaz MTS (méthyltrichlorosilane) : débit de 100 à 200 centimètres cubes standard par minute, préférentiellement de 150 centimètres cubes standard par minute,
- gaz hydrogène : débit de 600 à 1000 centimètres cubes standard par minute, préférentiellement de 800 centimètres cubes standard par minute.

[0053] La température de dépôt était comprise entre 900°C et 1000°C, préférentiellement de 950°C. La pression dans le réacteur était comprise entre 300 et 600 millibars, préférentiellement de 450 millibars. L'épaisseur déposée est fonction de la durée du traitement. A titre d'exemple, une durée d'une heure a permis de déposer une épaisseur d'environ 100 nanomètres.

[0054] On peut à la place du procédé en lit fluidisé mettre en œuvre une technique voie

liquide pour former le revêtement de carbure de silicium. Selon cette technique, une poudre de carbone ou de carbone dopé au bore est tout d'abord dispersée dans une phase liquide comprenant un solvant contenant éventuellement un surfactant. Le solvant peut être polaire ou non-polaire. Le solvant peut par exemple comporter au moins un alcool, tel que l'éthanol, le 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, un mélange de ces composés. Le surfactant peut être anionique, cationique ou non-ionique. Le surfactant peut par exemple comporter l'un au moins de : la polyvinylpyrrolidone (PVP), le polyvinylalcool (PVA), le polyéthylène oxyde (PEO), le polypropylène oxyde (PPO), ou les composés à base de diol acétylénique. Un précurseur contenant du silicium est ensuite ajouté au solvant dans lequel la poudre a été dispersée. On peut par exemple utiliser de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) en tant que précurseur. On réalise ensuite un traitement thermique permettant de sécher la poudre et de former un revêtement de silice à la surface des noyaux de carbone ou de carbone dopé au bore. Le revêtement de carbure de silicium est alors obtenu par traitement de carburation du revêtement de silice en le soumettant à une atmosphère contenant du carbone. On pourrait en variante réaliser un traitement à haute température pour former le revêtement de carbure de silicium par réaction entre la silice et le carbone de la poudre.

[0055] Une fois la poudre introduite dans la préforme et avant infiltration par la composition fondue, on peut réaliser un traitement thermique de désoxydation de la poudre. Ce traitement thermique de désoxydation peut être réalisé sous pression réduite. Le traitement thermique de désoxydation peut être réalisé à une température comprise entre 1250°C et 1400°C. La poudre de silicium ou d'alliage de silicium destinée à former la composition fondue peut aussi être soumise à ce traitement thermique de désoxydation.

[0056] On réalise ensuite l'infiltration de la préforme fibreuse par la composition fondue à la première température (étape 50 à la figure 1). Comme indiqué plus haut, la composition fondue comprend majoritairement en masse du silicium fondu. Cette composition peut correspondre à du silicium fondu seul ou un alliage de silicium à l'état fondu lequel contient en outre un ou plusieurs autres éléments tels que du titane, du molybdène, du bore, du fer ou du niobium. La teneur massique en silicium dans la composition fondue peut être supérieure ou égale à 75%, par exemple à 90%. La préforme contenant la poudre est alors totalement imprégnée par la composition fondue après l'infiltration. La composition fondue infiltre la porosité de la préforme fibreuse et vient autour des grains de la poudre. Comme évoqué plus haut, l'infiltration est réalisée à une première température qui est suffisante pour faire fondre la composition fondue mais qui n'est pas trop élevée pour éviter une réaction entre le silicium de la composition fondue et le carbone des grains de la poudre et ainsi éviter tout

risque de bouchage prématuré de la porosité. La première température est choisie en fonction des caractéristiques du revêtement 104 de carbure de silicium des grains 100 comme indiqué plus haut. La première température peut être inférieure ou égale à 1450°C, par exemple inférieure ou égale à 1440°C, voire inférieure ou égale à 1430°C.

[0057] Une fois l'infiltration de la préforme terminée, une étape de montée en température est ensuite réalisée de sorte à permettre la réaction chimique du silicium de la composition fondue avec le noyau carboné des grains de la poudre (étape 60 à la figure 1). Comme indiqué plus haut, la température est alors augmentée de sorte à fissurer ou décomposer le revêtement 104 de carbure de silicium des grains 100 et permettre la mise en contact du silicium de la composition fondue avec le noyau carboné des grains. La deuxième température dépend aussi des caractéristiques du revêtement 104 de carbure de silicium employé mais peut toutefois demeurer inférieure ou égale à 1550°C. La deuxième température peut être d'au moins 10°C supérieure à la première température.

[0058] La durée pendant laquelle la préforme infiltrée est soumise à la deuxième température peut être supérieure ou égale à 10 minutes, par exemple supérieure ou égale à 30 minutes. Cette durée peut être inférieure ou égale à 90 minutes. Cette durée peut par exemple être comprise entre 10 minutes et 90 minutes, par exemple entre 30 minutes et 90 minutes.

[0059] On a représenté à la figure 3 dans un diagramme temps-température, une succession d'étapes qui peut être mise en œuvre dans le cadre de l'invention. Une fois la préforme chargée de la poudre, on peut d'abord réaliser une étape de désoxydation de la poudre (étape E0) à une température T0 telle que décrite plus haut. On peut ensuite augmenter la température jusqu'à un palier à la première température T1 telle que décrite plus haut et réaliser, à cette première température T1, l'infiltration de la préforme par la composition fondue (étape E1). Une fois l'infiltration terminée, on peut ensuite à nouveau augmenter la température jusqu'à un palier à la deuxième température T2 telle que décrite plus haut et réaliser, à cette deuxième température T2, la réaction entre le silicium de la composition fondue et le carbone des grains (étape E2).

[0060] En lien avec l'exemple illustré à la figure 1, on a ainsi décrit un procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice céramique qui comporte au moins les étapes suivantes :

[0061] - formation d'une préforme fibreuse,

[0062] - introduction de la poudre dans la porosité de la préforme fibreuse, et

[0063] - infiltration de la préforme fibreuse chargée par la poudre avec une composition fondue comprenant majoritairement en masse du silicium, une matrice de carbure de silicium étant formée dans la porosité de la préforme fibreuse durant l'infiltration afin d'obtenir la pièce en matériau composite.

[0064] Une interphase et/ou une phase de consolidation peuvent être formées sur les fibres

après formation de la préforme et avant introduction de la poudre comme évoqué plus haut.

[0065] En variante, le procédé de fabrication de la pièce peut comporter au moins les étapes suivantes :

[0066] - formation d'une préforme fibreuse par assemblage d'une pluralité de textures fibreuses, la poudre étant présente dans la porosité desdites textures, et

[0067] - infiltration de la préforme fibreuse ainsi obtenue avec une composition fondue comprenant majoritairement en masse du silicium, une matrice en carbure de silicium étant formée dans la porosité de la préforme fibreuse durant l'infiltration afin d'obtenir la pièce en matériau composite.

[0068] Les expressions « compris(e) entre ... et ... » et « de ... à ... » doivent se comprendre comme incluant les bornes.

## Revendications

- [Revendication 1] Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice de carbure de silicium, comprenant au moins :
- l'infiltration (50) d'une préforme fibreuse avec une composition fondue comprenant majoritairement en masse du silicium, une première température (T1) étant imposée durant l'infiltration et une poudre étant présente dans la porosité de ladite préforme, ladite poudre comprenant des grains (100) formés d'un noyau (102) de carbone ou de carbone dopé au bore enrobé par un revêtement (104) de carbure de silicium, ladite première température étant suffisamment faible pour éviter la réaction de la composition fondue avec le noyau des grains de la poudre, et
  - la soumission de la préforme ainsi infiltrée à une deuxième température (T2) supérieure à la première température et suffisante pour permettre la réaction de la composition fondue avec le noyau des grains de la poudre et former ainsi du carbure de silicium (60).
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel les grains (100) de la poudre présentent un revêtement (104) de carbure de silicium ayant :
- une composition stoechiométrique avec une teneur atomique en silicium de 50% et une teneur atomique en carbone de 50%,
  - une épaisseur ( $e$ ) moyenne comprise entre 20 nm et 100 nm, et
  - une taille moyenne de cristallites de carbure de silicium comprise entre 8 nm et 20 nm,
- et dans lequel la première température est inférieure ou égale à 1450°C, et la deuxième température supérieure ou égale à 1460°C.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1, dans lequel les grains (100) de la poudre présentent un revêtement (104) de carbure de silicium ayant :
- une composition quasi-stoechiométrique avec une teneur atomique en silicium différente de 50% et comprise entre 49% et 51% et une teneur atomique en carbone différente de 50% et comprise entre 51% et 49%,
  - une épaisseur moyenne comprise entre 30 nm et 120 nm, et
  - une taille moyenne de cristallites de carbure de silicium comprise entre 5 nm et 15 nm,
- et la première température est inférieure ou égale à 1440°C, et la deuxième température supérieure ou égale à 1450°C.
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 1, dans lequel les grains (100) de la poudre présentent un revêtement (104) de carbure de silicium ayant :

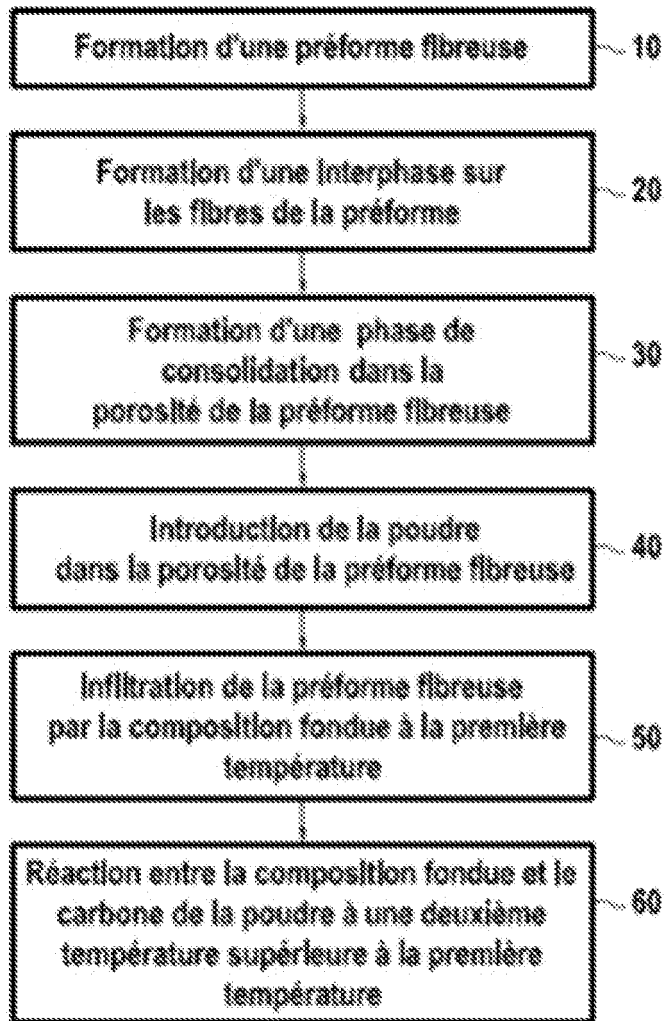
- une composition non-stoechiométrique avec une teneur atomique en silicium comprise entre 45% et 49% ou entre 51% et 55%, et une teneur atomique en carbone comprise entre 51% et 55% ou entre 45% et 49%,
- une épaisseur ( $e$ ) moyenne comprise entre 40 nm et 150 nm, et
- une taille moyenne de cristallites de carbure de silicium comprise entre 3 nm et 10 nm,

et dans lequel la première température est inférieure ou égale à 1430°C, et la deuxième température supérieure ou égale à 1440°C.

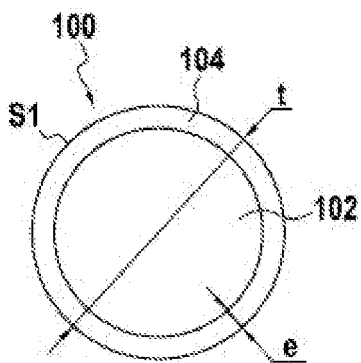
[Revendication 5]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la préforme fibreuse comprend des fibres de carbure de silicium présentant une teneur en oxygène inférieure ou égale à 1% en pourcentage atomique.

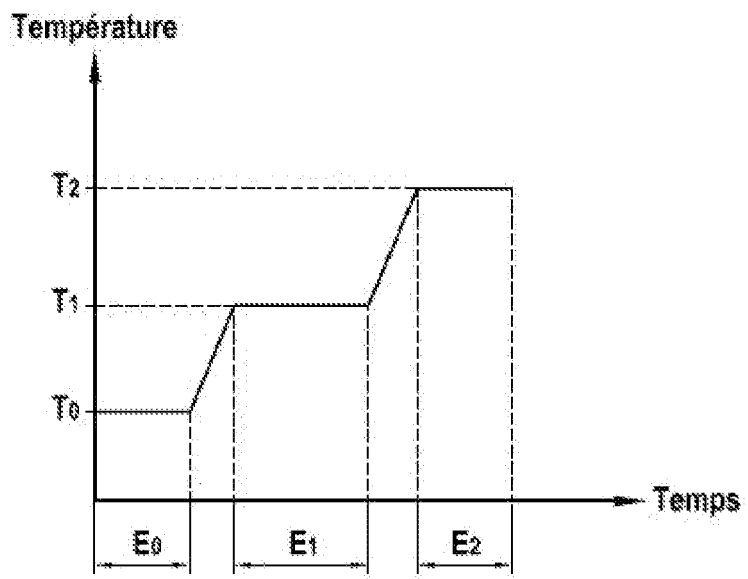
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]





**RAPPORT DE RECHERCHE  
 PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications  
 déposées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement  
nationalFA 871502  
FR 1907656

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	WO 2013/079853 A1 (HERAKLES [FR]) 6 juin 2013 (2013-06-06)	1,5	C04B35/565 C04B35/567
A	* figure 1 * * page 9, lignes 7-31 *	2-4	C04B35/573 B28B1/52
Y	EP 0 891 956 A2 (NGK INSULATORS LTD [JP]) 20 janvier 1999 (1999-01-20) * revendication 3; tableau 1 *	1,5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C04B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 mars 2020		Sow, Eve	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1907656 FA 871502**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **26-03-2020**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013079853 A1	06-06-2013	CN 103998396 A	20-08-2014
		EP 2785665 A1	08-10-2014
		FR 2983193 A1	31-05-2013
		JP 6155439 B2	05-07-2017
		JP 2015506892 A	05-03-2015
		KR 20140102204 A	21-08-2014
		US 2015008613 A1	08-01-2015
		WO 2013079853 A1	06-06-2013
-----			
EP 0891956 A2	20-01-1999	DE 69802748 T2	26-09-2002
		EP 0891956 A2	20-01-1999
		JP 4014254 B2	28-11-2007
		JP H1135376 A	09-02-1999
		US 6254974 B1	03-07-2001
		US 2001026868 A1	04-10-2001
-----			