



HAL
open science

Le Composite Idéal à Fibres et Matrice (Oxyde) : Comment Concilier des Qualités Physiques et Chimiques Contradictaires ?

Philippe Colomban, Gwenaël Gouadec

► **To cite this version:**

Philippe Colomban, Gwenaël Gouadec. Le Composite Idéal à Fibres et Matrice (Oxyde) : Comment Concilier des Qualités Physiques et Chimiques Contradictaires ?. *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, 2005, 30 [6], pp.673-688. hal-00120372

HAL Id: hal-00120372

<https://hal.science/hal-00120372>

Submitted on 14 Dec 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Version anglaise dans *Annales de Chimie – Sciences des Matériaux*, 30 [6](2005) 673-688.

LE COMPOSITE IDEAL A FIBRE ET MATRICE (OXYDE) : COMMENT CONCILIER DES QUALITES PHYSIQUES ET CHIMIQUES CONTRADICTOIRE ?

THE IDEAL CERAMIC FIBER/OXIDE MATRIX COMPOSITE : HOW TO CONCILIATE ANTAGONIST PHYSICAL AND CHEMICAL REQUIREMENTS ?

Philippe COLOMBAN, Gwénael GOUADEC

Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité, UMR 7075 CNRS & Université P. et M. Curie, 2 rue Henri Dunant, F 94320 Thiais, France

Abstract : Starting with a short historical introduction, this paper deals with the search for the best materials to be used in ceramic composites. The reinforcement and oxide matrix must satisfy multiple - and often antagonist - requirements in terms of physical (failure resistance, damage tolerance) and chemical (thermal stability, corrosion resistance) properties. The best compromise is obtained by "control" of the interface or, if none forms "naturally", by specific coatings. We will illustrate the choice process with some examples (among which Lithium AluminoSilicate (LAS) composites) showing how "out of factory" short-term (airspace or military applications) and long term (civil air transportation, energy plants) specifications lead to different choices, the latter demanding careful assessment of corrosion issues.

Résumé : Le composite céramique idéal à matrice oxyde, ou comment concilier des critères physiques et chimiques contradictoires. A partir d'une brève histoire des composites céramiques, après avoir défini les contraintes physiques et chimiques que doivent satisfaire idéalement le renfort et sa matrice céramique oxyde, nous discutons, au travers de quelques exemples dont les Lithium Alumino-Silicates (LAS) des critères contradictoires, physiques et chimiques, de sélection des 3 matériaux constitutifs d'un composite: les fibres, la matrice et la zone interfaciale fibre-matrice, que cette dernière soit créée "naturellement" lors de la synthèse ou bien volontairement par un dépôt spécifique. Les implications résultant du choix des matériaux aussi bien sur le plan des propriétés mécaniques (résistance à la rupture, tolérance aux dommages) que sur celui des propriétés chimiques (stabilité thermique et chimique, tenue à la corrosion) sont analysées afin d'explicitier les stratégies menant à un compromis optimal aussi bien pour les caractéristiques "sortie de fabrication" que pour celles prenant en compte des utilisations "courtes" (domaine spatial ou militaire) ou "longues" (aviation civile, énergie) pour lesquelles les problèmes de tenue à la corrosion deviennent déterminants.

Reprints : Philippe COLOMBAN, LADIR, UMR 7075 CNRS & Université Pierre et Marie Curie, 2 rue Henri Dunant, F 94320 Thiais, France.

1. CONCEPTS ET HISTOIRE

Il est nécessaire de rappeler certains concepts fondamentaux avant d'aborder les critères physiques et chimiques que doit satisfaire un composite. On peut définir une céramique comme un matériau généralement fritté dont la matière, inorganique, est liée par des liaisons chimiques iono-covalentes, ce matériau étant obtenu par une cuisson sans fusion complète. Les liaisons ioniques, covalentes ou iono-covalentes à la base du matériau céramique étant « binaires » (à l'opposé du caractère collectif des liaisons métalliques), lorsqu'un effort dépasse localement la force de liaison, elle se rompt et ce phénomène peut se propager de proche en proche conduisant à une rupture fragile, quasi instantanée et donc à un faible travail de rupture [1]. De plus, une céramique étant une assemblée de grains (mais aussi de défauts), chaque objet céramique est unique et la plupart de ses propriétés, en particulier mécaniques, ne peuvent être décrites que statistiquement [2]. Aussi très tôt le potier essaya de concilier les avantages et inconvénients résultants des caractéristiques particulières chimiques et physiques des céramiques. Les liaisons iono-covalentes sont des liaisons très fortes ce qui confère une grande dureté mais nécessite une cuisson à haute température. Dès les temps anciens deux voies antagonistes ont été poursuivies et tout « l'art » du céramiste a consisté à approcher le meilleur compromis : i) faire que la céramique soit la plus solide possible ou ii) éviter les propagations dramatiques de fissures. La première voie conduit à réaliser des céramiques sans porosité, dont la composition assure des liaisons très fortes, très covalentes (pas de clivage) quelles que soient les directions, comme les porcelaines en céramique traditionnelle [3]; la seconde voie recherche des matériaux multiphasés contenant une seconde phase particulière, comme les grès mais aussi les terres cuites où grains durs de quartz ou pores ralentissent la propagation des fissures.

La préparation de composites, même à fibres longues n'est pas, contrairement à l'opinion commune, une invention moderne.

Une céramique étant en quelque sorte une roche synthétique, l'analyse des microstructures de certaines céramiques montre une microstructure particulière pouvant être associée à celle d'un composite : par exemple dans une belle porcelaine de longues aiguilles de mullite emprisonnent la seconde phase vitreuse et permettent ainsi d'éviter la déformation de la pièce à haute température malgré la forte proportion de phase liquide [3].

A ma connaissance le plus ancien et véritable composite fut « inventé » à l'Age du Fer, en Corse en utilisant des fibres naturelles d'amiante (asbestos), roche commune dans le Nord-est de l'île [4,5]. La première étude sur ce type de composite à fibre longue fut faite en 1838-39 par Alexandre Brongniart, un des premiers savants céramistes, auteur du fameux traité sur la porcelaine et Directeur de la Manufacture de Sèvres. Les premiers témoins de ces poteries renforcées avec des fibres longues d'amiante sont datés de l'Age du Fer et de nombreuses fouilles de sites postérieurs au Moyen-Age ont donné des témoins de ce type de production. Au lendemain de la seconde guerre mondiale des céramiques renforcées à l'amiante étaient encore produites par les potières du Nord-Est de la Corse : selon les villages elles utilisaient un mélange de $\frac{3}{4}$ d'une terre rouge, noire ou blanche et d' $\frac{1}{4}$ de fibres d'amiante ; les fibres d'amiante étaient séparées sans être brisées à l'aide d'un galet rond, mélangées à la pâte crue, malaxée à la main ou foulée au pied et l'objet était cuit à relativement basse température (600-700°C ?) dans les fours du village pour donner des récipients pour la cuisson des aliments ou des ustensiles de cuisson : réchauds, grilloirs, bassinoires, etc. Légers, résilients, à texture poreuse (sans doute étanchéifiés lors des cuissons par les résidus de graisse, du miel ou du lait) ces récipients généralement noirs étaient parfaits pour des usages domestiques où la résistance aux chocs thermiques et mécaniques était une qualité recherchée. A ces anciens potiers se posaient déjà les questions du compromis entre la préservation de la qualité de la fibre et de son incorporation dans la meilleure matrice pour l'application visée.

Ce mémoire n'a pas la prétention de tenter une revue exhaustive ; nous essayerons seulement au travers de quelques exemples de discuter des problématiques posées par la nécessité de trouver un compromis entre des critères contradictoires maximisant les propriétés chimiques ou physiques des composites, critères interdépendants via la cristallographie.

2. LES QUALITES D'UN COMPOSITE IDEAL

Un composite est constitué d'un renfort (généralement fibreux et dans cette revue nous ne considérerons que ce type) pour maximiser les propriétés mécaniques et la tolérance aux dommages et une matrice pour protéger (chimiquement) les renforts, assurer le transfert de charge et donner forme à la pièce. En fait l'effet composite découle en tout premier lieu des extraordinaires propriétés mécaniques des fibres (de carbone, de SiC, de mullite, etc.). L'implication de certains critères physiques et chimiques est évidente mais nous verrons que d'autres, importants, sont implicites et leur non-consideration a mené à de graves déboires. Le premier de ces critères est l'homogénéité et la quasi absence de défaut des fibres, qualités qui découlent de leur faible diamètre et de leur mode particulier de synthèse à partir de précurseurs chimiques, liquides, généralement hybrides, à base de groupements minéraux et "organiques" et en particulier riches en hydrogène [6-8]. Ce type de synthèse chimique permet une céramisation « douce », le départ de l'hydrogène étant généralement progressif. Il est en outre possible d'arrêter la transformation à un état microstructural optimal (nanométrique) combinant une forte densité de liaisons (c'est à dire déjà cristallin, la densité de liaisons étant toujours plus faible dans la phase amorphe) et une grande homogénéité (l'homogénéité étant maximale pour un composé amorphe où n'existent ni joints de grains, ni seconde phase) [6,8-10]. La céramisation par élimination de l'hydrogène, de par la grande diffusivité de cet élément facilite cet achèvement contrôlé d'un état « nanométrique » entre le cristallin et l'amorphe et limite les inévitables gradients entre le cœur et la surface de l'objet céramique.

2.1. Une interface idéale

L'effet composite consiste en la propriété de conférer à un matériau une rupture non-fragile, dissipative alors qu'il est constitué de plusieurs matériaux ayant, seuls, intrinsèquement une rupture fragile [1]. Cette remarquable transformation résulte de la réalisation d'une liaison fibre-matrice particulière, suffisamment « forte » et solidaire pour permettre les transferts de charge ou la dissipation d'énergie par frottement entre matrice et fibres, mais assez « faible » pour être capable d'être une zone "clivable", « piégeant » toute fissure arrivant par la matrice jouant le rôle de « fusible mécanique » [11] : dans une céramique une fissure se propage si l'intensité de contrainte en pointe fissure est supérieure à une valeur limite (ce qui à l'échelle locale correspond à un dépassement de l'énergie de rupture de la liaison chimique). Arrivant à l'interface matrice-renfort, si la liaison est faible, ou le clivage facile, la surface en pointe de fissure augmente brusquement (par exemple elle est multipliée au moins par la circonférence de la fibre) et de ce fait l'intensité de contrainte en pointe de fissure chute brutalement en dessous de la valeur limite de propagation. Tout renfort qui impose un tel effet (particule dure ou pore) peut avoir le même intérêt. Nous verrons plus loin que les dilatations respectives des phases mais aussi des facteurs comme l'anisotropie structurale des matériaux utilisés (clivage facile), y compris comme interphase fibre-matrice sont aussi des paramètres importants.

2.2. Une résistance maximale (dans toutes ou certaines directions)

Un des avantages dus à l'incorporation de renforts résulte de leur bien meilleure résistance mécanique. Nous avons vu que cette propriété découle de leur grande homogénéité (absence de joints de grains ou structure nano-cristalline) et de leur mode de synthèse particulier, méthodes sol-gel,

transformation à partir de précurseurs liquides (polymères, sol-gel, etc...) [7,8], mais aussi de leur faible dimension (diamètre de fibre ~8 à 15 μm) [6] qui maximise la proportion de matière près de la surface, la qualité du matériau céramique y étant toujours meilleure (attraction et élimination des défauts en surface sous l'effet des gradients de diffusion [2]). Il est aussi important que quelles que soient les directions, la densité de liaisons fortes soit maximale ce qui écarte les composés à structures peu denses, amorphe ou cristallin. On trouve là un premier couple de critères contradictoires : une phase amorphe est plus homogène que les phases cristallines de même composition mais possède une densité de liaisons plus faible. Une structure cristalline nanométrique est souvent le meilleur compromis entre ces deux critères. Vis à vis du critère de stabilité thermo-chimique l'état nanométrique est par contre défavorable (plus la taille des grains est faible, plus grande sera la surface des interfaces et donc la réactivité) [10].

2.3. Une insensibilité aux cyclages thermiques

Les composites céramiques doivent subir des cycles thermiques de grande amplitude. Les matériaux à faible coefficient de dilatation sont donc considérés, avec raison, comme les mieux appropriés. Il convient alors de se poser la question suivante : quels sont les critères cristallographiques qui conduisent à une faible dilatation thermique ?

La dilatation d'un objet a pour origine la dilatation de ses composants, c'est à dire pour chacune des directions de l'espace celles de la chaîne de liaisons chimiques entre les limites physiques de l'objet. La dilatation d'une liaison chimique a pour origine l'anharmonicité du potentiel de la liaison chimique [12,13]. De façon grossière on peut dire que plus le potentiel des liaisons chimiques sera profond, c'est à dire plus on restera loin de la dissociation de la liaison – c'est à dire du point de fusion – plus faible sera cette anharmonicité. Le coefficient de dilatation est d'abord en premier lieu « fixé » par la nature des liaisons chimiques, par la composition du matériau. On peut ainsi prédire à partir de la composition « en oxydes » la dilatation d'un silicate vitreux en affectant certains coefficients aux teneurs en SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , etc. [10]. C'est pourquoi nombre de céramiques, matériaux très réfractaires, ont des coefficients compris entre 40 et 80 $10^{-7} / ^\circ\text{C}$ alors que celles des métaux, moins réfractaires, dépasse généralement 100 $10^{-7} / ^\circ\text{C}$. Une structure très anisotrope conduira à des différences selon les directions [13] qui seront moyennées dans une céramique polycristalline à répartition aléatoire des grains.

Certains composés présentent cependant des dilatations beaucoup plus faibles, voire nulles ou négatives sur un large intervalle de température. Quelle est la raison de ce comportement ? Ces composés sont formés d'entités iono-covalentes bien individualisées (par exemple les tétraèdres XO_4 de silicates et phosphates) formant une structure à l'architecture aérée, permettant que l'allongement inévitable des liaisons chimiques soit compensé par une rotation ou une déformation de l'entité, limitant ou même contrebalançant l'allongement des liaisons [13-19]. Ce comportement n'est que temporaire et il vient une température (croissante et/ou décroissante) où la stabilité de l'édifice est remise en cause ; alors un changement de phase survient, voire une cristallisation si le composé était amorphe, avec un rattrapage « violent » de la non-dilatation macroscopique. La transition α - β du quartz est un exemple bien connu. La silice vitreuse peut aussi être considérée comme un exemple. D'autres aluminosilicates (β -eucryptite, spodumène, [18]) ou phosphosilicates (Nasicon, [15-17]) offrent un tel comportement sur des gammes de température « intéressantes » pour les applications thermostructurales (aéronautiques mais aussi énergétiques dans les turbines ou les futurs réacteurs de fusion), couvrant l'intervalle allant de la température ambiante jusqu'à 500 ou 1000 $^\circ\text{C}$. Malheureusement ce caractère aéré de la structure de ces matériaux, bénéfique du point de vue de l'expansion thermique, implique plusieurs conséquences dont certaines très néfastes. Dans une structure aérée les ions susceptibles d'être mobiles, peuvent diffuser facilement (faible énergie d'activation) et rapidement (coefficient de diffusion élevé) [20-25]. Les ions concernés sont ceux au caractère le plus ionique (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Sr^{++} , ...)[21,22], ou des espèces protoniques [20,23,25]

particulièrement mobiles conférant au matériau de remarquables propriétés d'échange et de conduction ionique, deux propriétés pouvant être soit favorables (formation d'une bonne interface fibre-matrice par réaction avec certaines fibres de SiC, [25,26]), soit très défavorables (haute corrosivité, [25]).

Notons que les propriétés ferroélectriques en introduisant des corrélations Coulombiennes à longue distance peuvent stabiliser une structure aérée mais le réarrangement structural sera alors d'autant plus brutal que le domaine de température de stabilisation aura été large et cette stabilisation pourra être cassée par des dopants.

En outre, de par la forme très asymétrique des potentiels des liaisons chimiques iono-covalentes qui rend une céramique beaucoup plus résistante en compression qu'en tension, il est important que le matériau présentant la résistance mécanique la plus modeste (la matrice polycristalline, de surcroît toujours poreuse pour les composites à renfort 3D) soit maintenu en compression sur toute la gamme des efforts appliqués ou à défaut sur une grande partie. Cela impose que le coefficient de dilatation du matériau de la matrice soit significativement plus faible (~20-30%) que celui des renforts et donc un composé ayant une structure aérée.

2.4. Une protection des fibres contre les agressions

La matrice doit pouvoir être mise en forme selon la géométrie que demande la pièce, avec l'orientation nécessaire des renforts fibreux, tout en protégeant ceux-ci des agressions physiques et chimiques pendant tout le fonctionnement du composite. L'élaboration ne doit pas dégrader les fibres [29]. Pour un certain nombre d'applications le renfort fibreux doit supporter des efforts selon différentes directions. Cela conduit à empiler des nappes selon les directions correspondantes (0° , 45° , 90° , etc.) et si possible à développer un lien dans la direction d'empilement ou à utiliser des préformes déjà constituées, feutres ou tissus. Du fait de la grande rigidité d'une céramique, la mise en œuvre des fibres nécessite de très faibles diamètres pour leur manipulation, typiquement entre 5 et 15 μm selon les modules d'Young [6]. Ces fibres sont associées en fils comptant plusieurs centaines à plusieurs milliers de fibres. L'incorporation de la matrice au travers de ces interstices inter-fils (~50-500 μm) et inter-fibres (typiquement 1/10 des diamètres, Figure 1, soit ~1 μm ou moins) est donc une opération difficile qui nécessite un précurseur gazeux (méthode lente, peu adaptée aux pièces épaisses et applicable à des compositions "simples"), liquide (précurseurs ou une suspension de poudre ultrafine [34-37]). La conversion en matière céramique de ces précurseurs a bien sûr toujours un rendement toujours très inférieur à 1 avec des précurseurs gazeux mais même avec des précurseurs liquides ce rendement approche au mieux 0.5 que ce soit avec des barbotines à base de poudres ultrafines [33,36,37] qu'avec des précurseurs organométalliques ou sol-gel [31-34]. Ceci génère un fort différentiel entre le volume occupé par le précurseur et le volume après céramisation. De plus comme la structure constituée par les fibres se comporte comme un invariant géométrique (Figure 2), différentes stratégies ont dû être développées pour obtenir un frittage sans retrait (« net shape sintering » [8,9,30-33,36]) ou pour reporter le retrait dans des régions et selon des directions particulières « pré-preg route » [30,32]). Soulignons que les pores et les fissures limitent l'efficacité protectrice de la matrice. Aussi diverses solutions d'enrobage, de protection voire d'auto-cicatrisation des surfaces ont été recherchées [11,38-40] dans la continuité des travaux sur la protection des composites C/C [41].

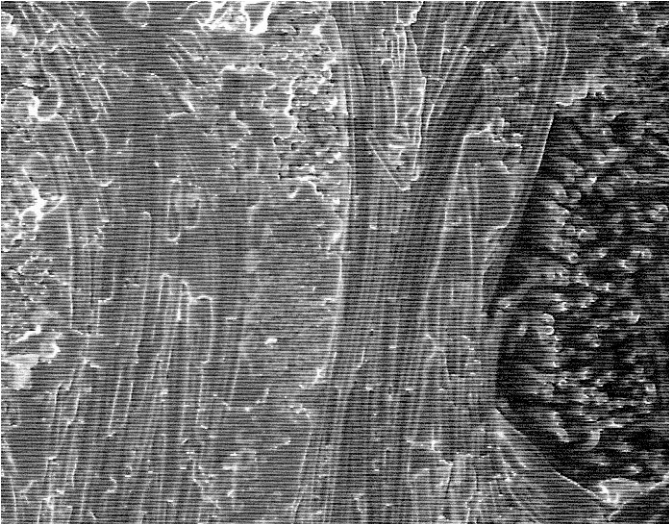


Figure 1 : Le remplissage de l'espace entre fibres d'un toron à l'intérieur d'une préforme fibreuse nécessite d'amener la matière ou son précurseur aux travers d'interstices (sub)microniques, ce qui génèrent souvent des manques de matière (haut de la figure); ici fibre de carbone dont le diamètre est $< 10 \mu\text{m}$ ce qui impose d'amener la matière au travers d'interstices de $\sim 0.5 \mu\text{m}$.

3. LES CRITERES DE CHOIX D'UN BON COUPLE FIBRE-MATRICE : EXAMEN DE QUELQUES CAS

Les matériaux constitutifs d'un composite à fibres longues doivent satisfaire à des critères mécaniques, chimiques et économiques.

3.1. Critères mécaniques

Les critères de choix, spécifiques à chaque élément, sont directs, liés à la composition (résistance à la rupture aux températures d'utilisation, module d'Young et coefficient de dilatation) ou indirects, liés au process (diamètre des fibres, taux et géométrie de la localisation des fibres, porosité). A cela s'ajoute le caractère de l'interface fibre-matrice (seuil de décollement, contrainte de frottement, stabilité) qui définit le travail de rupture et son caractère dissipatif [42]. La matrice ayant une résistance mécanique 3 à 10 fois plus faible que les fibres, l'optimisation impose de choisir une matrice ayant un coefficient de dilatation thermique 20 à 30 % inférieur à celui des fibres afin que l'effort soit toujours supporté par les fibres. C'est pourquoi après les premiers essais faits en utilisant du pyrex comme matrice, le choix se porta sur des verres et vitraux-céramiques à base d'aluminosilicate de lithium (les LAS, des compositions du diagramme $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, souvent contenant une seconde phase amorphe (vitro-céramiques))) dont les bas coefficients de dilatation, la bonne réfractarité et les conditions de mise en œuvre, connues, "rassuraient" les concepteurs [43] du fait d'autres utilisations: plus le coefficient de dilatation est faible par rapport à celui des fibres ($\sim 30 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), plus grand sera l'intervalle de température où la matrice restera comprimée par les fibres – ce qui évite la formation de fissures - et donc permettra de maintenir l'intégrité des hautes propriétés mécaniques du composite : la résistance pouvait atteindre les valeurs maximales prévisibles, à savoir le produit du volume de fibres dans la direction d'application de l'effort x la résistance en traction des fibres. En outre il était possible de provoquer la cristallisation du verre initial [44] et d'améliorer ainsi la résistance mécanique de ces LAS.

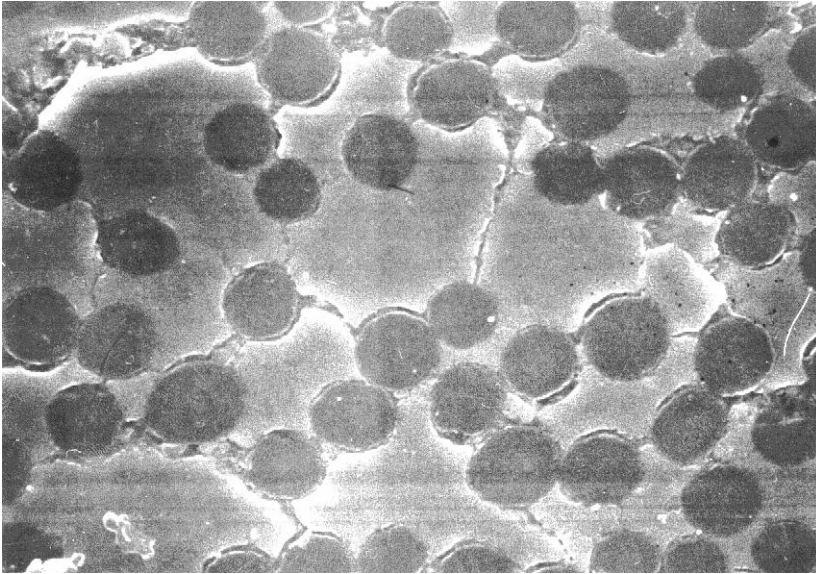


Figure 2 : Exemple de fissuration matricielle provoquée par la densification de la matrice à l'intérieur d'une structure fibreuse restant invariante géométriquement.

3.2. Critères chimiques et de process

Ces critères concernent la mise en œuvre (possibilité d'amener la matière de la façon la plus efficace possible entre les fibres) et le contrôle de la réaction fibre matrice qui ne doit pas conduire à la formation d'un collage fibre matrice. Il faut ensuite que la matrice conserve durablement cette qualité dans toute la gamme de température de travail et pour toute la vie de la pièce. Disponible sous forme de précurseur amorphe (poudre de verre), les compositions de type LAS présentent l'avantage de pouvoir être « injectées » à l'état fondu à une température compatible avec l'usage de moules en graphite. En outre les poudres fines étaient stables, prenaient peu l'humidité et pouvaient être manipulées sans problème de toxicité et injectées à faible viscosité avec un rendement volumique de "densification" proche de 1. Par chance pouvons nous dire, nous verrons que la réaction entre les matrices LAS et la première génération de fibres SiC, plus particulièrement la NLM Nicalon (Nippon Carbon, Japon), riche en carbone et en oxygène, du fait d'une réaction avec les ions alcalins de la matrice LAS pour donner une interface de carbone parfaitement glissante [43].

3.3. Critères économiques

Nous n'aborderons pas les critères économiques, mais rappelons que les fibres, en particulier certains grades nécessitant, soit des recuits particuliers, soit des dépôts CVD, sont très onéreuses, plusieurs fois le prix d'une fibre céramique « standard ». Les nécessités de manipuler les poudres ou précurseurs en milieu contrôlé (exempt d'eau, exempt d'oxygène, etc.) ou les problèmes de toxicité, d'inflammabilité sont à considérer attentivement.

3.4. Les bonnes raisons d'un mauvais choix : le LAS

Pourquoi de nombreux laboratoires "sérieux" se sont lancés dans la solution LAS (et ses variantes)-fibres SiC alors que dans la littérature toutes les données sur l'instabilité chimique de ce couple dans les atmosphères de combustion étaient disponibles dans la littérature ? Nous tenterons de répondre à cette question afin de dégager quelques règles méthodologiques pour le futur.

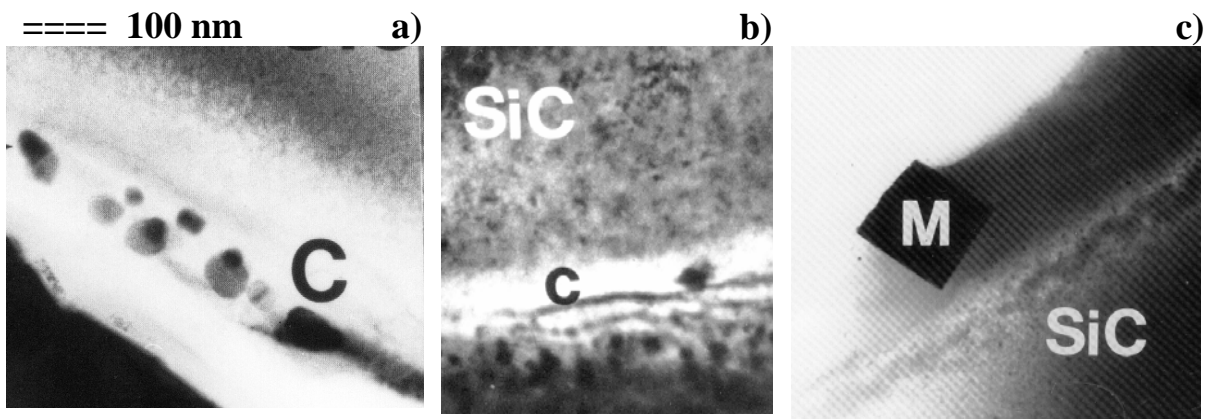


Figure 3 : Microphotographies des interfaces SiC Nicalon NLM202 (Nippon Carbon, Japon) avec des matrices de type a) LAS, b) CAS et c) mullite "vitreuse" (le carré noir est un cristal de mullite). Noter dans les cas a) et b) la présence d'une interphase de carbone, apparaissant en blanc et son absence en c); la fibre SiC est au-dessus, les matrices, en bas. Reproduit avec l'autorisation des Editions de Physique, © 1993, *J. Physique C-7*, 1937, ibidem 1941.

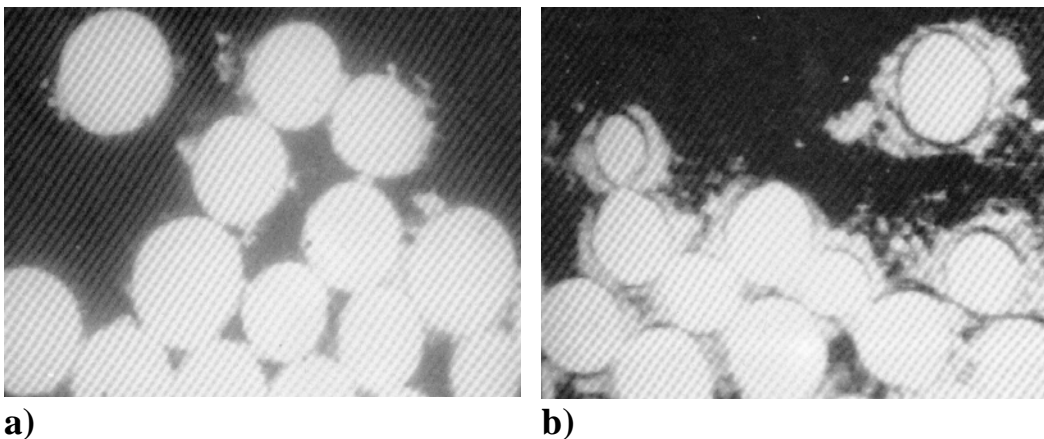


Figure 4 : Images EDX de la concentration en élément Si pour des sections de composites fibres SiC Nicalon NLM202-matrice Al_2TiO_5 préparés par pressage à chaud à 1270°C (a) et 1350°C (b). Noter la diffusion importante des atomes de silicium en b). Diamètre des fibres $\sim 12 \mu\text{m}$. Reproduit avec l'autorisation de l'AMAC, Proc. 8^{ème} Journées Nationales sur les Composites, JNC'8, 16-18 novembre 1992, Palaiseau, O. Allix, J.P. Favre et P. Ladevèze eds., AMAC, Paris (1992) p. 253-264.

Quelles étaient les avantages des vitrocéramiques à base d'aluminosilicate de lithium?

Plusieurs variétés d'aluminosilicates de lithium (β eucryptite, β spodumene, etc...) existent, toute scédoulant de la variabilité des structures de la silice (quartz, keatite, cristobalite,...) le remplacement de certains atomes de silicium (Si^{4+}) par des aluminium (Al^{3+}) étant compensé par l'incorporation d'ions lithium (Li^+) ou d'autres espèces (Mg^{2+} , P^{5+} , etc.). Ces substitutions (solutions solides entre LiAlSiO_4 et $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ et homologues contenant Mg^{++} , Ti^{4+} , P^{5+}) font disparaître certains ponts Si-O-Si et de ce fait la température de fusion de la silice et la viscosité à la fusion chutent fortement ce qui permet une mise en œuvre par injection de verre fondu entre 1200-1450°C [43,45]. En introduisant un certain désordre ces substitutions bloquent les changements de phases des différentes sortes de silice au prix d'un certain désordre structural. Comme toutes ces structures sont "aérées", la dilatation thermique incontournable des liaisons chimiques est « compensée » par les possibilités de modifier les angles de liaison et le

coefficient de dilatation macroscopique reste très faible voire peut être négatif pour certaines directions structurales sur un grand intervalle de température [18]. La cristallisation facile et contrôlable sous forme vitrocéramique, avec des tailles de cristallites suffisamment petites pour si besoin garder une certaine transparence optique était un avantage supplémentaire mis à profit dans d'autres applications : miroirs de télescopes, table et ustensiles de cuisson, etc..

Le couple fibres Nicalon SiC-matrice aluminosilicate de lithium semblait parfait et de très bonnes propriétés mécaniques étaient effectivement obtenues [31,43,45].

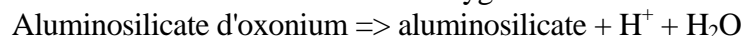
Ces aluminosilicates de lithium présentaient une seconde qualité: l'interface formée lors de l'injection de cette matrice étaient un bon fusible mécanique du fait de la formation d'une couche de carbone (Figure 3). Si de nombreuses études furent faites pour caractériser ces interfaces, ce n'est que lors d'un travail pour l'élaboration de composites céramiques à conductivité contrôlée dans le domaine des microondes (application pour la furtivité de certains missiles [9,28] c'est à dire des applications nécessitant la compréhension et le contrôle des paramètres réglant la conductivité des matériaux) que les mécanismes de formation de cette interface de carbone furent compris. En comparant les diffusions se produisant entre la fibre SiC NLM 202 Nicalon et différentes matrices, matrices soit contenant des alcalins ou des alcalinoterreux (celsian (BAS), anorthite (CAS), Nasicon ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) [26-28,46]), soit exemptes d'alcalin (mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) [35]) ou exempte de silice (Al_2TiO_5 [27]) il fut possible de mettre en évidence deux phénomènes importants : i) l'exodiffusion du silicium de la fibre vers la matrice, la diffusion du sodium dans la fibre conduisant à une déstabilisation de l'oxycarbure et de SiC pour donner l'interface de carbone, cette diffusion étant très sensible aux hétérogénéités de textures et de compositions des fibres Nicalon [25,28] (Figures 4 & 5).

3.5. Pourquoi ces bonnes raisons étaient mauvaises: la tenue à la corrosion

Si les premiers composites étaient destinés à des usages en milieu "ultra propre" (satellites) ou pour des durées de vie très courtes (fusées, missiles) où le dimensionnement tient compte de la vitesse de dégradation, de nouvelles applications (turbines aéronautiques militaires ou civiles, éléments et filtres de four de traitement d'ordures ménagères ou de gazéification du charbon, etc.) imposaient de satisfaire à des conditions plus sévères (séquences corrosives lors des cycles de montée/descente en puissance des turbines, milieu marin agressif pour les appareils militaires embarqués sur porte-avions) et à des durées de vie beaucoup plus longues de plusieurs centaines d'heures à plusieurs dizaines de milliers d'heures ! La tenue à l'oxydation et la résistance aux éléments corrosifs résultants selon les cas de l'atmosphère (eau, NO_x et protons), des impuretés des kérosènes (Na, sulfates, vanadium) et de l'air marin (Na^+ , Cl^-) devenaient des critères importants [25].

Or les structures aérées sont de remarquables échangeurs ioniques et la mobilité des ions y est élevée [20,22]. De nombreux travaux avaient d'ailleurs été publiés depuis les années 50 et 60 sur les substitutions Li^+/H^+ dans les aluminosilicates de lithium [47-50] ou dans des structures plus ou moins similaires [51-53]. Le remplacement de certains ions Li^+ par des protons avaient deux conséquences :

1. Le domaine de stabilité thermique se réduisait car le proton en quittant le site occupé par les ions lithium pour diffuser dans la structure induisant des changements de volume de la maille cristallographique et donc des contraintes ou même des fissurations macroscopiques (Figure 6).
2. Les protons se combinent avec certains ions oxygène



[54] donnant des composés stables jusqu'à près de 900°C (remarquable pour des composés protonés), mais leur départ déstabilise tout l'édifice iono-covalent et entraîne une ruine de la céramique.

Dans les années 70 des tests d'une certaine ampleur avaient été faits avec ce type de matériaux sous forme monolithique (sans renfort fibreux) dans des turbines et brûleurs et leur rapide dégradation bien établie et amplement décrite dans la littérature[49-50]. Néanmoins cela ne fut pas considéré ou (in)volontairement (?) ignoré.

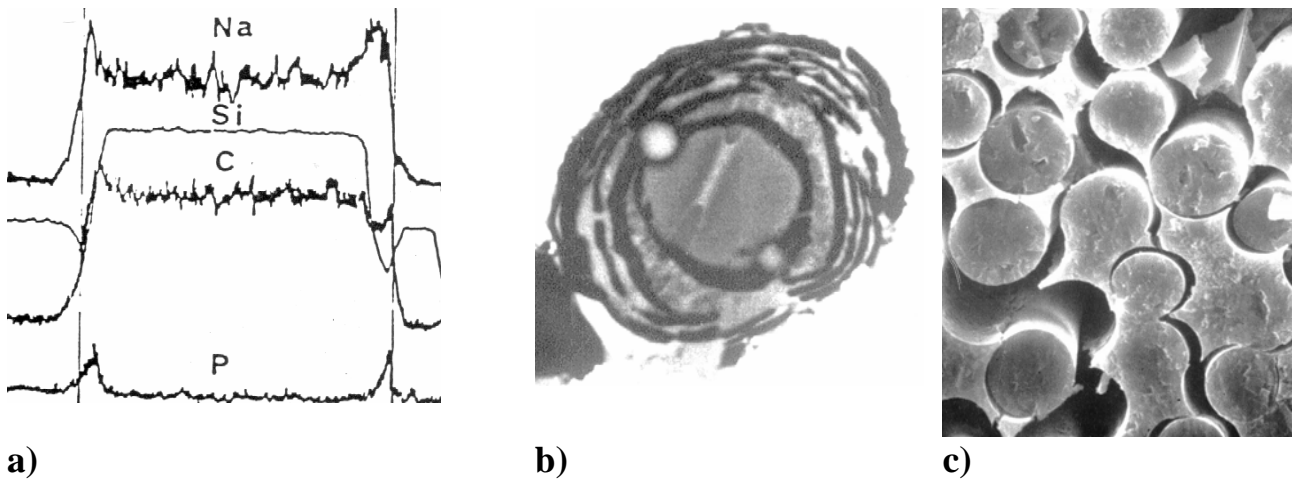


Figure 5 : Profils EDX de concentration des éléments Na, Si, C et P au travers d'une fibre Nicalon NLM 202 dans une matrice riche en sodium (a); noter l'interface de carbone enrichie en sodium et phosphore se formant à l'interface fibre-matrice. Dans certains cas la réaction permet de visualiser l'hétérogénéité de réactivité (c.a.d. de composition) des fibres. La bonne dé-cohésion fibre-matrice de ce type d'interface est montrée sur une section polie d'un composite fibre SiC-matrice NASICON après rupture en flexion (d'après ref [28]).

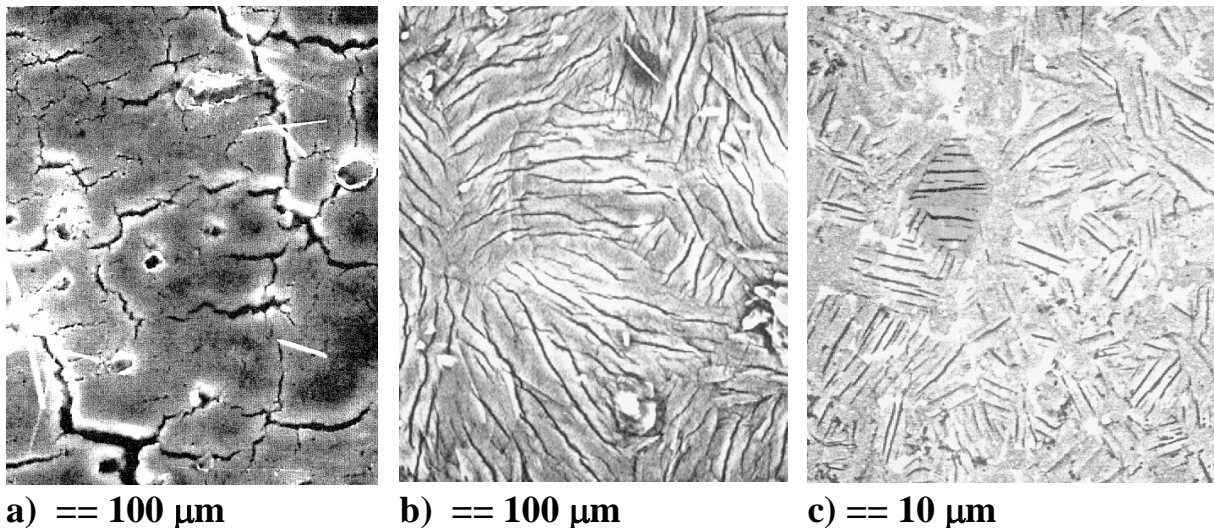


Figure 6 : Micrographies visualisant les fissures se produisant pour des sections polies de LAS (a) amorphe, c) cristallisé en β spodumène et b) état intermédiaire) après attaque pendant 0.5 h par H_2SO_4 concentré à ébullition, traitement simulant bien l'attaque par les protons pendant un cycle de combustion d'une turbine.

4. LA RECHERCHE D'UN COMPROMIS

Deux types de réponses furent explorées, toutes deux recherchant à bloquer la diffusion ionique (bien que la formulation de l'objectif n'est jamais été explicite par les acteurs!) et ainsi les possibilités de dégradation du fait de cet échange ionique: la première fut de limiter la diffusion par un effet de topologie en privilégiant des structures amorphes (le chemin de diffusion est allongé pour une phase amorphe, et comme le montre la Figure 7, la stabilité est améliorée) [33], la seconde de substituer les ions lithium par des ions plus gros, moins mobiles (calcium, strontium et baryum pour donner les CAS

et BAS [46,55,56]) ou incorporer des ions comme Mg^{2+} conduisant à des structures découlant de la cordiérite où la diffusion ionique est rendue difficile du fait de la perte de la structure en canaux [31].

La Figure 6 compare les microstructures de sections polies de différents aluminosilicates de lithium, amorphe, cristallisé et dans un état intermédiaire après attaque par de l'acide sulfurique à ébullition, condition permettant un échange rapide Li^+/H^+ et mimant bien les conditions de condensation de sels fondus se produisant à haute température pendant les cycles de montée en régime et d'arrêt des turbines aéronautiques. La contraction des paramètres de la maille cristalline de l'aluminosilicate de lithium induit une fissuration-clivage des grains. Au contraire, dans le matériau amorphe de même composition, la fissuration est irrégulière, quasi-fractale. En effet, les structures cristallines LAS possèdent des "chemins" de diffusion pour les ions Li^+ de type unidimensionnel (canaux) qui se connectent très mal lorsque la structure devient amorphe. Les fissurations observées visualisent à une échelle macroscopique la connectivité des chemins nanométriques d'échange ionique. Un matériau intermédiaire peut être obtenu présentant un compromis. La comparaison des pertes de masse en fonction de la température (Figure 7) de LAS à l'état amorphe et cristallisé (soit sous la forme β eucryptite ou la forme β spodumène) visualise bien la plus grande réactivité des phases cristallines.

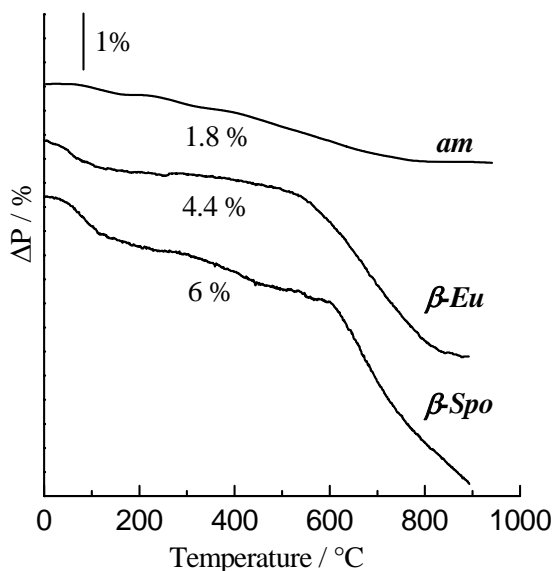


Figure 7 : Comparaison des pertes de masse de différent aluminosilicates de lithium échangés dans H_2SO_4 concentré à ébullition dues aux départ des espèces protoniques substituées par échange ionique à une partie des ions lithium pour un monolithe de LAS sous forme amorphe (am), β – eucryptite (β -Eu) et β -spodumène (β -Spo). Le matériau sera d'autant plus stable qu'il n'incorporera pas d'espèces protoniques et donc que sa perte de masse sera faible.

L'autre démarche de remplacer le lithium par des ions plus gros diffusant plus lentement, limitant ainsi la réactivité du matériau conduisit au BAS, l'aluminosilicate de baryum, un tectosilicate de la famille des feldspaths [55,56]. D'autres problèmes se posèrent car la structure se formant de façon préférentielle n'est pas le tectosilicate recherché, mais un silicate lamellaire ayant une structure défavorable, trop anisotrope pour donner de bonnes propriétés mécaniques. Une substitution partielle par du strontium ainsi que des voies de synthèse particulières et des dopages permirent, en partie, de surmonter cet inconvénient.

4. 1. La recherche d'interfaces alternatives au carbone

L'évolution vers des fibres SiC et des matrices plus stables conduit à la perte de la propriété « naturelle » de formation d'une interface de carbone par simple réaction fibre-matrice du fait d'une

déstabilisation de la phase oxycarbure de ces fibres par les ions alcalins et de la diffusion de la silice à l'extérieur de la fibre SiC [26,27]. Cette dernière propriété reste d'ailleurs peu considérée dans la littérature, comme d'ailleurs tous les problèmes d'inter-diffusion d'éléments communs entre une fibre et la matrice environnante. Des recherches furent lancées pour trouver des remplaçants à cette interface « naturelle » de carbone, interface d'ailleurs très instable au delà de 700°C en présence d'oxygène : l'isotype du graphite BN [11,57] fut le premier substitut mais d'autres matériaux très réfractaires [58] et donc inertes sont étudiés. D'autres solutions furent tentées : i) remplacer l'interface par une interphase "inerte", ne réagissant pas avec la fibre (soit du fait de sa réfractarité – intrinsèque comme la zircone- [8,59], ou en développant un frittage à une température suffisamment basse pour éviter une réaction [29,30], ii) par une interphase pouvant rester poreuse, multifissurée, lamellaire [59,60] ou même laissant un vide après élimination d'une interphase instable [61]. Nous n'aborderons pas tous ces cas, traités par une autre contribution de ce numéro [62] ou ayant fait l'objet d'une récente mise au point [63]. Nous discuterons que du premier cas qui illustre bien le caractère contradictoire des exigences chimiques et mécaniques.

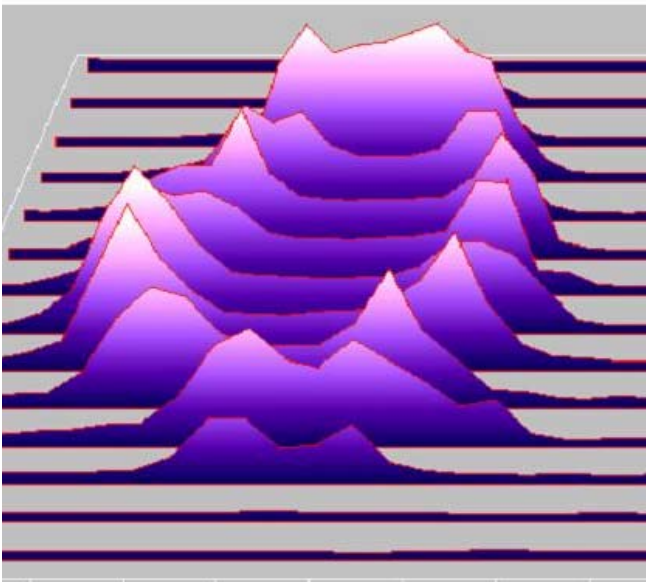


Figure 8 : Image Raman montrant l'extension de la réaction d'une interphase de BN déposée sur une fibre mixte SiC-Si₃N₄ (section ~14 x 8 μm²) avec la matrice BAS [64] : le dépôt de BN initialement de 0.4 μm a réagit sur une épaisseur de plusieurs microns. Reproduit avec l'autorisation de l'American Ceramic Society © 2002, *Ceram. Trans.* 135, 205.

Le nitrure de bore BN présentent une grande similarité cristalochimique avec les différentes formes de carbone, développant des phases équivalentes, amorphe, diamant (BN cubique) et graphite (BN hexagonal). La fissuration, le clivage des phases non cubiques sont très faciles, qualités indispensables pour obtenir un bon composé d'interface. Alors que le carbone est oxydé rapidement dès 650-700°C, entraînant une détérioration complète des composites à interface de carbone, le nitrure de bore supporte des température plus élevées de près de 200°C. Néanmoins son oxydation donne un oxyde (B₂O₃) régissant fortement avec tous les oxydes à des températures inférieures à celles de la combustion du carbone. BN réagit aussi directement avec une matrice oxyde donnant un flux très agressif qui rend l'interface fibre-matrice collante. La figure 8 montre un exemple de réaction entre le dépôt de BN d'une fibre à base de SiC et Si₃N₄ dans une matrice de type BAS [64]. En outre l'oxyde de bore est soluble dans l'eau. Il est clair que malgré les astucieuses stratégies développées par des interfaces complexes à base de C et BN, interfaces dites auto-cicatrisantes [11], que ce type de solutions

bien adapté aux applications assez courtes ne peut donner des systèmes ayant les durées de vie requises pour satisfaire les exigences demandées par les futures normes anti-pollution du transport aérien civil.

4.2. Les composites « tout-oxyde »

L'impossibilité de construire des systèmes fibre-matrice intrinsèquement stables du point de vue chimique dans les atmosphères corrosives des turbines avec les matériaux optimisés pour les applications de courte durées ou en atmosphère propre impose de recourir aux matériaux dont la stabilité thermochimique est bien établie : alumine, mullite, zircone, ... (voir les mises au points [62,63]). Plusieurs pistes ont été ou restent à l'étude: i) conserver les fibres SiC en les associant à des matrices oxydes avec une interphase appropriée [8,9,27], ii) utiliser des fibres oxydes et concevoir un système "tout-oxyde" (Figure 9) [59]. Les critères de mécanique incitent à choisir des fibres à moyenne dilatation (la mullite par exemple) et des matrices ayant bonne résistance mécanique comme l'alumine ou la mullite. La difficulté consiste à ne pas dégrader l'état nanométrique des fibres et à éviter le collage fibre-matrice. Des résultats très positifs ont été obtenus avec des interfaces spécifiques, en particulier à base de zircone [59-63]. Les filières sol-gel permettent un certains compromis entre ces exigences contradictoires [8,29,59,62,63].

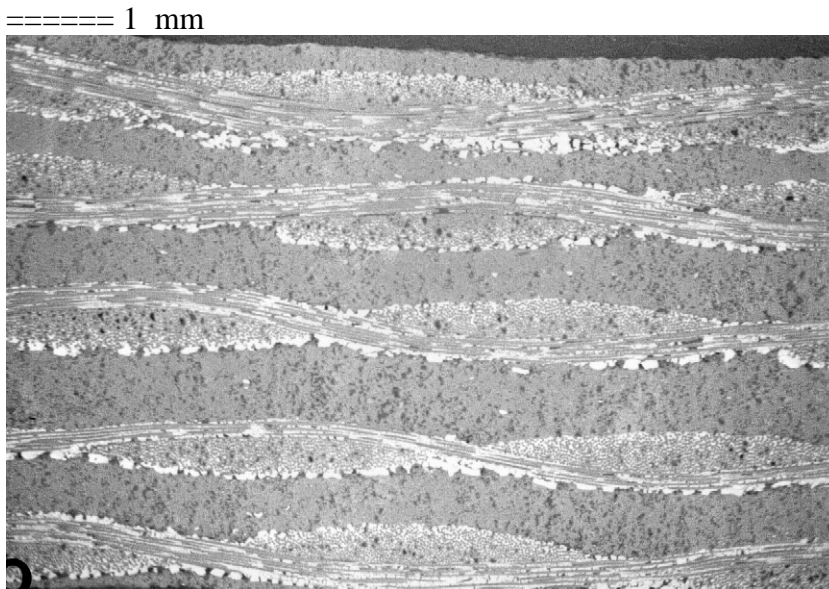


Figure 9 : Composite tout oxyde associant des couches de taffetas de fibres d'alumine (Almax), une interphase en zircone poreuse et une matrice de mullite.

4.3. Les fibres

La recherche d'un compromis entre propriétés mécaniques et stabilité chimique pour des fibres obéit aux mêmes contraintes que pour les matrices et l'optimum est obtenu pour les matériaux homogènes, nanométriques [6]. La connaissance des gradients de composition, de la distribution des tailles de grains et des réactivités vis à vis des milieux corrosifs est alors nécessaire et de nouvelles méthodes spécifiques non-destructives ont du être développées [10,65,66] pour pallier l'inconvénient, que pendant longtemps seule la microscopie électronique en transmission, méthode délicate, longue – et coûteuse- permettait d'obtenir des informations [6]. La figure 10 donne un exemple avec les images Raman de la distribution de la seconde phase de carbone dans une fibre SiC et de la visualisation du "gradient de cuisson" de la fibre au travers de la mesure du degré d'aromaticité du carbone. Si une certaine teneur en seconde phase de carbone est favorable pour les propriétés mécaniques (limitation du

grossissement des grains) cela augmente la réactivité et donc diminue la tenue aux atmosphères agressives [65-66].

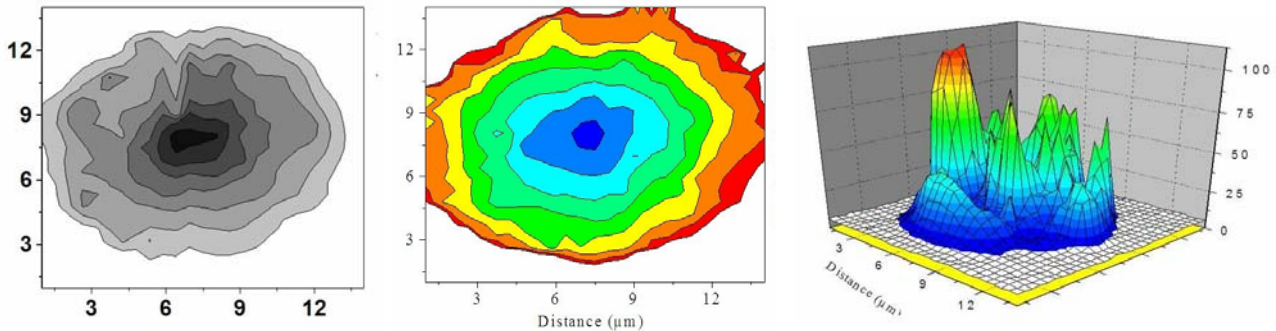


Figure 10: Images Raman montrant (a) l'hétérogénéité de concentration en seconde phase de carbone (concentration maximale au cœur) et (b) la différence d'aromaticité du carbone (faible aromaticité au cœur) au travers d'une section d'une fibre SiC SA3 (Ube Industry, Japon); L'image Rayleigh en c) montre l'implication des ces hétérogénéités sur la corrosivité par des sels alcalins. Reproduit avec l'autorisation de Wiley (C) 2003, *Spectroscopy Europe* 15, 8.

5. CONCLUSIONS

Notre objectif était au travers de quelques exemples de formuler les stratégies et résultats des deux dernières décennies concernant l'identification des relations intrinsèques – et souvent contradictoires – entre propriétés mécaniques et chimiques et les solutions permettant d'approcher le moins mauvais compromis. Si le premier objectif est généralement de satisfaire à des propriétés thermomécaniques sur des échantillons « sortie de fabrication », les nécessités de durée de vie (plus longue est la durée de vie, plus un process cher pourra être utilisé) la nature des liaisons chimiques et leur organisation structurale doivent être considérées avec attention car elles déterminent non-seulement certains paramètres (thermo-)mécanique (résistance à la rupture, densité, coefficient d'expansion thermique, domaine de température/stabilité) et chimiques (réfractarité, inertie chimique) mais lient ces propriétés intrinsèquement aux travers des structures cristallines et de la nature des liaisons chimiques. Si pour des utilisations courtes il est possible de "tromper" la nature, les utilisations de longue durée rendent déterminant les critères chimiques. Aussi les travaux sur la tenue à long terme et en milieu corrosif deviennent plus nombreux et plus variés [67-72]. Les nécessités futures de diminuer fortement les émissions polluantes des moteurs d'avions *a priori* seulement possible par une augmentation des températures de travail et une diminution des flux d'air accessoires (refroidissement des pièces métalliques) des turbines rendent d'autant plus critique la recherche des meilleurs compromis entre critères physiques (mécanique) et chimiques (durée de vie) [73]. Parmi les stratégies de compromis, les tentatives faites de concevoir des composites à gradients de fonction [30,74] et à structure hiérarchique (double renforcement par fibres et particules [74] et/ou par contrôle des interfaces entre grains [75], en imitation de la nature [76] sont sans doute à poursuivre.

6. REMERCIEMENTS

Ce travail a été possible que grâce à l'expérience acquise au travers d'une longue collaboration avec le Dr M. Parlier (ONERA) et l'apport des Drs E. Mouchon, E. Bruneton, M. Wey, V. Vendange, S.

Karlin et M. Havel ainsi que de Mmes M. Menet et M.-H. Ritti et des équipes SNECMA(SEP) ainsi que le support de la DGA (Ministère de la Défense, France). Les Drs D. Michel et L. Mazerolles (CECM-CNRS) sont aussi vivement remerciés leur collaboration à une partie des travaux.

7. REFERENCES

1. K. K. Chawla, *Composite Materials, Science and Engineering*, 2nd Edition, .Springer, 1998, New York.
2. W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1976.
3. W.M Carty, Porcelain, raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behaviour, U., Serrapali, *J. Amer. Ceram. Soc.* **81** (1998) 3-20.
4. B. Mezzadri, « La Corse, poterie traditionnelle à l'amiante », *Revue de la Céramique et du Verre*, **26** (1986) 5-9.
5. I. Chiva, D. Ojalvo, « La poterie corse à l'amiante », *Arts et Traditions Populaires*, **7** [3-4] (1959) 203-227.
6. A. Bunsell et M.H. Berger, Eds, *Fine Ceramic Fibers*, Marcel Dekker Inc., 1999, New Yorks
7. Ph. Colomban, "Gel Technology in Ceramics, Glass-Ceramics and Ceramic-Ceramic Composites", *Ceramics International* **15** (1989) 23-50.
8. Ph. Colomban, « Micro/nanomicrostructure control and multiphase materials », ch. 12, *Chemical Synthesis of Ceramics*, 2nd Edition, S. Komarneni et B. Lee Eds, CRC Press, Boca Raton, FL, pp303-339.
9. Ph. Colomban, Sol-gel control of the micro/nanostructure of functional ceramic-ceramic and metal-ceramic composites, *J. Mater. Res.* **13** [4] (1998) 803-811.
10. Ph. Colomban, Raman analyses and "smart" imaging of nanophases and nanosized materials, *Spectroscopy Europe* **15** [6] (2003) 8-15.
11. R.R. Naslain, SiC-Matrix Composites: Non-brittle Ceramics for Thermo-Structural Application, *Int. J. Appl. Ceramic Techn* **2**[2] (2005) 75-84.
12. Ph. Colomban, Analysis of Strain and Stress in Ceramic, Polymer and Metal Matrix Composites by Raman Spectroscopy, *Advanced Engineering Materials* **4** [8] (2002) 535-42. *J. Phys. Chem. Solids* **45** [10], (1984).
13. N. Khosrovani, A.W. Sleight, Strong anisotropic thermal expansion in oxides, *Int. J. Inorganic Mater.* **1** (1999) 3-10.
14. J.M. Stevels, New light on the structure of glass, *Philips Technical Review*, **22** (1960) 300-311.
15. J.-P. Boilot, G. Collin et Ph. Colomban, NASICON and Related Compounds: a Review., *Progress in Solid Electrolytes*, CANMET, Energy, Mines and Resources, T.W. Wheat, A.Ahmad et A.K. Kuriakose Eds, Ottawa (1983) pp 91-122.
16. Ph. Colomban, E. Mouchon, Phase transition in thermal history and expansion of NASICON solid solution and lithium derivative ceramics and of SiC (mullite) fibers-NASICON composites, *Solid States Ionics* **73** (1994) 209-220

17. R.R. Roy, D.K. Agrawal, J. Alamo, R.A. Roy, A new structural family near-zero expansion ceramics, *Mater. Res. Bull.* **19**[4] (1984) 471-477.
18. G.-J. Sheu, J.-C. Chen, J.-Y. Shiu, C. Hu, Synthesis of negative thermal expansion TiO₂-doped LAS substrates, *Scripta Materiala* **53**[5] (2005) 577-580.
19. P.V. Kelsey, Jr., R.E. Schmunk, S.P. Henslee, Preliminary evaluation of beta-spodumene as a fusion reactor structural material, *J. Nuclear Mater.* **103** (1981) 145-148.
20. Ph. Colomban, *Proton Conductors*, ch 3 & 4, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
21. P. Hagenmuller, W. Van Gool, *Solid Electrolytes, General Principles, Characterization, Materials, Applications*. Academic Press, New York, 1978.
22. Y.F.Y. Yao, J.T. Kummer, Ionic exchanges, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29** (1967) 2453-2475.
23. T. Scanu, J. Gugliemi, Ph. Colomban, Ion exchange and hot corrosion of ceramic matrix composites : vibrational and microstructure study, *Solid State Ionics* **70/71** (1994) 109-120.
24. T. Scanu, Ph. Colomban, Corrosion of ceramic matrix composites, *J. Physique IV-C7* (1993) 1927-1930.
25. Ph. Colomban, The corrosion of ceramic matrix composites, *Materials Science Forum* **251/254**, Part 2 (1997) 835-846.
26. E. Mouchon, Ph. Colomban, Origin of the carbon-rich sliding interface in alkali containing-matrix / SiC fibre composites, *J. Physique IV-C7* (1993) 1941-1944.
27. E. Bruneton, Ph. Colomban, D. Michel, Carbon-free sliding interface in sol-gel processed SiC Nicalon fiber / refractory oxide matrix composites, *J. Physique IV-C7* (1993) 1937-1940. E. Bruneton, D. Michel, J.L. Pastol et Ph. Colomban, Diffusions et réactions interraciales dans des composites SiC/Al₂TiO₅ et SiC/Zircone, Proc. 8^{ème} Journées Nationales sur les Composites, JNC'8, 16-18 novembre 1992, Palaiseau, O. Allix, J.P. Favre et P. Ladevèze eds., AMAC, Paris (1992) p. 253-264.
28. E. Mouchon, Ph. Colomban, Microwave absorbent : preparation, mechanical properties and RF/microwave conductivity of SiC (and/or mullite) fibres reinforced NASICON matrix composites, *J. Materials Science* **31** (1996) 323-334.
29. S. Karlin, Ph. Colomban, Micro-Raman study of SiC fibre-oxide matrix reaction, *Composites Part B*, **29B** (1998) 41-50.
30. Ph. Colomban, Process for fabricating a ceramic matrix composite incorporating woven fibers and materials with different compositions and properties in the same composite, *Materials Tech.* **10** (1995) 89-103.
31. M. Parlier, Ph. Colomban, Composites à matrice céramique pour applications thermostructurales, *La Recherche Aérospatiale* **5/6** (1996) 457-469.
32. Ph. Colomban, M. Menet, E. Mouchon, C. Courtemanche, M. Parlier, Composites céramique-céramique multicouches élaborés en utilisant un précurseur d'interface et un précurseur de matrice *Brevet FR 2 672 283* (07/08/1992). EP 92400235.5., 79 30 804.
33. Ph. Colomban, M. Wey, Sol-gel control of the matrix net-shape sintering in 3D reinforced ceramic matrix composites, *J. Eur. Ceramic Soc.* **17** (12) (1997) 1475-1483. French Patent FR 9314467 (02/12/93), 2 713 222.

34. M. Parlier, M.H. Ritti, State of the art and perspectives for oxide/oxide composites, *Aerospace Science & Technology* **7** (2003) 211-221.
35. Ph. Colomban, E. Bruneton, J.L. Lagrange, E. Mouchon, Sol-gel mullite matrix-SiC and -mullite 2D woven fabrics composites with or without zirconia containing interphase. Elaboration and properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** (1996) 301-314.
36. D.C.C. Lam, F.F. Lange, Microstructural observations on constrained densification of alumina powder containing a periodic array of sapphire fibers, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** [7] (1994) 1976-1978.
37. E.H. Moore, C.A. Folsom, K.A. Keller, T. Mah, 3D composite fabrication through matrix slurry pressure infiltration, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **15** [4] (1994) 113-120.
38. R.S. Hay, E.E. Hermes, Sol-gel coating on continuous ceramic fibers, *Cer. Eng. Sci. Proc.* **11** [9-10] (1990) 1526-1532.
39. K. Nubian, B. Saruhan, B. Kanka, M. Schmucker, H. Schneider, K. Nubian, G. Wahl, Effect of interphase characteristics on long-term durability of oxide-based fibre-reinforced composites, *Composites Part A*, **32A** (2001) 1095-1103.
40. J.B. Davis, J.P.A. Lofvander, A.G. Evans, E. Bischoff, M.L. Emiliani, Fiber coating concepts for brittle matrix composites, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** [5] (1993) 1249-12157.
41. M.P. Bacos, Carbon-Carbon Composites : Oxidation Behaviour and Coating Protection, *J. Phys. IV*, **C7** [3] (1993) 1895-1904.
42. A.G. Evans, Perspectives in the development of high-toughness ceramics, *J. Amer. Ceram. Soc.* **73** (1990) 187-205.
43. J.J. Brennan, Glass and glass-ceramic matrix composites, in *Fiber Reinforced Ceramic Composites: Materials, Processing and Technology*, K.S. Mazdizyasn Ed., Noyes Publications, 1990, Park-Ridge, New Jersey, 222-259.
44. A.W.A. El-Shennawi, E.M.A. Hamzawy, G.A. Khater, A.A. Omar, Crystallization of some aluminosilicate glasses, *Ceramics Inter.* **27** [7] (2001) 725-730.
45. G. Larnac, J. Phallipou, M. Parlier, M.-H. Ritti, J. Jamet, Composition vitrocéramique Li-Al-Si-O et son procédé de fabrication, *Brevet Fr.* 2 655 327 (07/06/1991).
46. Ph. Colomban, N. Lapous, New sol-gel matrices of chemically stable composites BAS, NAS and CAS, *Composites Science and Technology* **56** (1996) 737-746.
47. R.B. Ellestad, K.M. Leute, Leaching of spodumene ores for lithium extract, *Brevet US* 2 516 109, 25/07/1950.
48. Y.I. Ostroushko, K.I. Filipova, L.A. Ignateva, Reaction of β spodumene with sulfuric acid, *Russ. J. Inorg. Chem.* **7**[2] (1962) 126-129.
49. D.G. Grossmann, J.G. Lanning, Aluminous keatite ceramic regenerators, *Ceram. Bull.* **56** (1977) 474-477.
50. G. Muller, M. Hoffman, R. Neef, Hydrogene substitution in lithium aluminosilicates, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 1779-1785.
51. R. Bianco, N. Jacobson, Corrosion of cordierite ceramics by sodium sulphate at 1000 C, *J. Mater. Sci.* **24** (1989) 2903-2910.
52. H. Saalfeld, H. Mathies, S.K. Datta, Water containing β aluminas, *Ber. Deutsch. Keram. Ges.* **45** (1968) 212-230.

53. Ph. Colomban, G. Lucazeau, R. Mercier, A. Novak, Vibrational spectra and structure of $H^+(H_2O)_n$ β alumina, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 5244-5251.
54. Ph. Colomban, Hydrogen bonding in hydrogen substituted lithium aluminosilicates, *J. Molecular Struct.* **270** (1992) 407-416.
55. N.P. Bansal, Solid State Synthesis and Properties of Monoclinic Celsian, *J. Mater. Sci.* **33**[19] (1998) 4711-4715.
56. D. Bahat, Kinetic Study on the Hexacelsian-Celsian Phase Transformation, *J. Mater. Sci.*, **5** (1970) 805-810.
57. R. Naslain, O. Dugne, A. Guette, J. Sevely, C. Robin-Brosse, J.P. Rocher, J. Cotteret, Boron nitride interphase in ceramic matrix composites, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** [10] (1991) 2482-2488.
58. K.K. Chawla, H. Liu, J. Janczak-Rusch, S. Sambasivan, Microstructure and properties of monazite ($LaPO_4$) coated saphikon fiber/alumina matrix composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 551-559.
59. E. Mouchon, Ph. Colomban, Oxide ceramic matrix-oxide fibers woven fabric composites exhibiting dissipative fracture behavior, *Composites* **26** (1995) 175-182.
60. M. Holmquist, R. Lundberg, O. Sudre, A.G. Razzil, L. Molliex, J. Benoit, J. Adlerborn, Alumina/alumina composite with a porous zirconia interphase – Processing, properties and component testing, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 599-606.
61. E. Boakye, R.S. Hay, M.D. Petry, T.A. Parthasarathy, Sol-gel Synthesis of Zircon-Carbon Precursors and coating of Nextel 720 fiber tows, *Ceram. Engn. Sci. Proc.* **20** [3] (1999) 165-172.
62. K.K. Keller, G. Jefferson, R.J. Kerans, Progress in oxide composites, *Ann. Chimie-Science des Matériaux* (ce volume).
63. R.A. Simon, Progress in Processing and Performance of Porous-Matrix Oxide/Oxide Composites, *Int. J. Appl. Ceramic Techn* **2**[2] (2005) 141-149.
64. Ph. Colomban, A. Attar, G. Gouadec, N.P. Bansal, Confocal Raman Imaging of (Uncoated/coated) HPZ Fibres Reinforcing Celsian Matrix Composites, Before and After Alkaline Corrosion, *Ceram. Trans.* **135** (2002) 205-215.
65. G. Gouadec, Ph. Colomban, N. P. Bansal, Raman Study of Hi-Nicalon Fiber Reinforced Celsian Composites. Part II: Residual Stress In The Fibers, *J. Amer. Ceram. Soc.* **84** [5] (2001) 1136-42
66. M. Havel, D. Baron, Ph. Colomban, Smart Raman/Rayleigh Imaging of Nanosized SiC Materials Using the Spatial Correlation Model, *J. Mater. Sci.* **39** [20] (2004) 6183-90.
67. Ph. Colomban, G. Gouadec, L. Mazerolles, Raman analysis of Materials Corrosion : The Example of SiC Fibres, *Materials & Corrosion* **53** (2002) 1-11.
68. M. Havel, Ph. Colomban, Skin/bulk nanostructure and corrosion of SiC based fibres. A surface Rayleigh and Raman study, *J. Raman Spectrosc.* **34** [10] (2003) 786-794.
69. T.A. Parthasarathy, A. C.A. Folsom, L.P. Zawada, Combined effect of exposure to salt (NaCl) water and oxidation of the strength of uncoated and BN-coated Nicalon fibers, *J. Amer. Ceram. Soc.* **81** [7] (1998) 1812-1818.

70. T.J. McMahon, Advanced hot-gas filter development, *Ceram. Engn. & Sci. Proc.* **21** [3] (2000) 47-56.
71. L.P. Zawada, J. Staehler, S.G. Steel, Consequence of intermittent exposure to moisture and salt fog on the high-temperature fatigue durability of several ceramic matrix composites, *J. Am. Ceram. Soc.* **86** [8] (2003) 1282-1291.
72. M. A. Mattoni, J.Y. Yang, C. G. Levi, F.W. Zok, Larry P. Zawada, Effects of Combustor Rig Exposure on a Porous-Matrix Oxide Composite, *Int. J. Appl. Ceramic Techn.* **2**[2] (2005) 133-140.
73. Ph. Colomban, Echanges ioniques, réactions fibre SiC-matrice silicatée et corrosion haute température des composites céramique et vitrocéramique, *Silicates Industriels*, **LXI** [7-8] (1996) 143-152.
74. Ph. Colomban, Sol-gel route to functional and hierarchical ceramic matrix composites, Proc. ICIM'96, ECSSM'96, Lyon'96, 3rd Int. Conference on Intelligent Materials, 3-5 june 1996, Lyon, *SPIE*, vol. **2779**, pp. 813-818, P.F. Gobin et J. Tatibouet eds.
75. J.L. Lagrange, Ph. Colomban, Double particle reinforcement of ceramic matrix composites prepared through a sol-gel route, *Composites Science and Technology* **58**[4] (1998) 653-658.
76. J. Vincent, Materials technology from nature, *Metals and Materials*, January, 1990, 7-11.