



**HAL**  
open science

# Matériaux composites à matrice nanostructurée dans les systèmes Si-B-C-Ti et Si-B-C-N

Nicolas Eberling-Fux

► **To cite this version:**

Nicolas Eberling-Fux. Matériaux composites à matrice nanostructurée dans les systèmes Si-B-C-Ti et Si-B-C-N. Physique [physics]. Université Bordeaux 1, 2006. Français. NNT: . tel-03610595

**HAL Id: tel-03610595**

**<https://hal.science/tel-03610595>**

Submitted on 16 Mar 2022

**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.

N° d'ordre : 3235

# THÈSE

PRESENTEE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I**

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Nicolas EBERLING-FUX**

Ingénieur ENSICAEN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

---

**MATERIAUX COMPOSITES A MATRICE NANOSTRUCTUREE  
DANS LES SYSTEMES Si-B-C-Ti ET Si-B-C-N**

---

Soutenue le : 10/11/2006

Après avis de :

**MM.** A. FOISSY, Professeur (Université de Franche-Comté, Besançon)  
Y. BIENVENU, Professeur (Ecole des Mines de Paris)

**Rapporteurs**

Devant la commission d'examen formée de :

**MM** J.M. HEINTZ  
S. BERTRAND  
Y. BIENVENU  
A. FOISSY  
P. CHEREAU  
A. GUETTE  
R. PAILLER

**Président du jury  
Rapporteur**







---

## Remerciements

---

*"Je me suis laissé accaparé par ma tâche et, à l'heure de partir, je regrette d'avoir négligé les gens qui m'accompagnaient. Mais ce n'est pas moi qui ai décidé. Les équations ne me laissaient aucune échappatoire. "*

Hari Seldon,

**L'aube de Fondation**, Isaac Asimov

Heureusement, ce portrait du chercheur et à fortiori du doctorant en sciences chimiques est un peu exagéré. En effet, dans mon cas, on ne peut pas dire que seules les équations ne me laissaient aucune échappatoire. Je ne pense pas non plus avoir négligé trop de personnes; enfin, pas plus qu'à l'accoutumé.

Si une thèse reste avant tout un travail personnel, il faut reconnaître que cette période permet également de mettre en avant et de développer diverses relations sur le plan scientifique et humain. De nombreuses personnes m'ont soutenu, conseillé et encouragé durant mon périple de trois ans et je tiens à les en remercier.

Tout d'abord et n'ayons pas peur de le dire, je tiens à remercier mes parents pour leur soutien moral sans faille et les longues discussions sur absolument tous les sujets, excepté celui de cette thèse. Restons encore dans le cadre de la famille pour saluer ma bien chère sœur. Surtout reste la même en toute circonstance.

Dans un cadre plus formel, je tiens à remercier Alain Guette, directeur du LCTS, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire mais également pour ses opinions et ses conseils tout au long de la thèse. Il est dommage que ces discussions aient été trop rares à mon sens en raison de la charge de directeur du LCTS occupé par monsieur Guette.

Je tiens ensuite à grandement remercier mon directeur de thèse pendant ces 3 années à savoir René Pailler. Son entrain, son expérience et ses nombreuses (trop nombreuses ?) idées ont permis de m'aiguiller et de faire avancer favorablement le sujet. Mon investissement n'en a été que meilleur. Je le remercie également pour le temps qu'il a accordé à corriger l'ensemble des papiers que j'ai pu écrire; ça n'a visiblement pas dû être facile tous les jours.

---

Je n'oublie pas mes autres correcteurs attitrés pour le mémoire de thèse que sont Laurence Maillé et Yann Lepetitcorps ainsi qu'Alain Guette. Je les remercie profondément pour leur apport indéniable à la qualité de ce mémoire autant sur le plan de la forme que du fond. Les discussions qui ont découlé de ces corrections ont été très fructueuses pour moi et m'ont permis de mieux valoriser mon travail.

Je voudrais également remercier Yann Lepetitcorps pour sa contribution dans l'utilisation de plusieurs moyens de caractérisation présent à l'ICMCB. A ce titre, je tiens à remercier Michel Lahaye et Christine Labrugère du Cecama pour l'ensemble des caractérisations en spectrométrie d'électrons Auger, en microsonde X et en spectrométrie de photoélectrons X qu'ils ont pu réaliser pour moi, et des discussions qui en ont souvent découlées.

Un grand merci à Jean Gali du CEMES à Toulouse pour m'avoir fait découvrir le monde du procédé du frittage flash et m'avoir permis de réaliser plusieurs expériences sur mes matériaux.

Je n'oublie pas également les différents techniciens et assistants techniques qui m'ont beaucoup aidé durant ces 3 années : François Mollet, Muriel Alrivie et Bruno Humez mais aussi Georges Saquet et Vincent Couroneau.

Je remercie également les autres membres du laboratoire pour leur disponibilité, leur compagnie et leur apport scientifique et technique. Je pense notamment à Georges Chollon toujours prêt à fournir son aide et à discuter sur différentes problématiques ou encore à Marie Paul Kovacs et Marie Anne Dourges pour leur discussion sur les divers aspects de la vie du laboratoire. Je n'omettrai pas non plus notre cher administrateur informatique Thierry Malard qui aura eu le mérite de m'avoir procuré, 6 mois avant la fin de la thèse, un ordinateur digne de ce nom.

Il faut maintenant remercier le partenaire industriel Snecma Propulsion Solide pour son apport technique, scientifique et financier. Le fait de pouvoir côtoyer à la fois le monde de la recherche et le monde industriel dont les objectifs et aspirations sont parfois divergents m'a beaucoup apporté. Je tiens en particulier à remercier mes ingénieurs de suivi Sébastien Bertrand et Eric Philippe dont les discussions constructives et les conseils avisés ont permis de faire avancer le projet au stade actuel.

---

Je pense également aux acteurs des antennes CEA et Snecma Propulsion Solide du LCTS notamment au travers de Marie Paul Kovacs (CEA) ; Christian Robinbrosse (Snecma Propulsion Solide) ou Hervé Plaisantin (Snecma Propulsion Solide), toujours disponible pour répondre aux différentes questions que je pouvais me poser. Je n'oublie pas également la DGA qui a financé mon poste pendant ces trois ans, et sans qui l'ensemble de ce projet serait resté du domaine de l'imaginaire.

Maintenant et c'est à mon sens le plus important, je tiens à remercier l'ensemble du groupement des thésards et stagiaires que j'ai pu rencontré durant ces trois années. La bonne ambiance régnant au laboratoire ainsi que sa réussite leur doit beaucoup. Je les remercie pour les bons moments partagés, les discussions sur tout et n'importe quoi, ainsi que pour leur collaboration d'un point de vue plus scientifique et technique. Je ne les oublierai pas.

Je décerne une dédicace spéciale à Nicolas Marraud avec qui j'ai collaboré pendant 6 mois sur mon sujet de thèse. Sa bonne humeur, ses compétences scientifiques et lego technique ainsi que nos discussions animées ont porté leur fruit et permis l'avancée de ce projet.

Je tiens à remercier également l'équipe de foot du LCTS qui pour la première fois depuis longtemps a su faire briller le laboratoire sur un plan sportif et pas seulement scientifique.

Enfin, pour clôturer cette cérémonie des remerciements, j'exprime ma gratitude à la petite congrégation d'anciens élèves de l'ENSICAEN faisant partie du LCTS ou de Snecma Propulsion Solide pour nos petites soirées entre amis et les discussions qui y ont été abordées. Je pense notamment à Hervé Plaisantin, Magali Rollin, Sophie Desmoulins, François et Sophie Abbé, Denis Servolle, Caroline Louchet, Gaëlle Farizi et Pierre Olry.





---

## GLOSSAIRE - NOMENCLATURE

---

### **Composites :**

*CMC* : Composite à Matrice Céramique

*CMO* : Composite à Matrice Organique

*CMM* : Composite à Matrice Métallique

$C_f / SiC$ ,  $C / SiC$ ,  $C-SiC$  : Composite à fibres de carbone et matrice carbure de silicium

$SiC_f / SiC$ ,  $SiC-SiC$  : Composite à fibres et matrice en carbure de silicium

$C_f / Si-B-C-X$  : Composite à fibres de carbone et matrice dans le système Si-B-C-X

$C_f (Y, e) / SiC$  : Composite à fibres de carbone et matrice carbure de silicium présentant une interphase de nature X et d'épaisseur e

### **Éléments et Composés :**

*SiC* : Carbure de silicium

*TiC* : Carbure de titane

*ZrC* : Carbure de zirconium

*Ti* : Titane

*Ti6Al4V* : Alliage de titane

*Si* : Silicium

*Zr* : Zirconium

*TiB*,  $TiB_2$  : Borure de titane

$ZrB_2$  : Borure de zirconium

$TiSi_2$ ,  $Ti_5Si_3$  : Siliciures de titane

$ZrSi$ ,  $ZrSi_2$  : Siliciures de zirconium

$Ti_3SiC_2$  : Composé ternaire, phase MAX

*BN* : Nitrure de bore

$B_4C$  : Carbure de bore

$B_2O_3$  : Oxyde de bore

$SiO_2$  : Silice

*AlN* : Nitrure d'aluminium

$Al_2O_3$  : Alumine

$Y_2O_3$  : Oxyde d'yttrium

**Préformes et Interphases :**

*GC09* : Préforme carbonée Guipex GC09

*GC01* : Préforme carbonée GC01

*RVG 2000* : Feutre carbone

*PyC* : Pyrocarbone (interphase)

*PyC-SiC* : Pyrocarbone – Carbure de Silicium (interphase séquencée)

*e* : épaisseur d'interphase la plus fine utilisée durant l'étude

**Dispersants :**

*PEI* : Polyéthylène Imine

*PVB* : Polyvinyl Butyral

*AlCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O* : Chlorure d'Aluminium Hexahydraté

**Procédés de caractérisation :**

*DRX* : Diffraction de Rayons X

*XPS* : Spectrométrie de Photoélectrons X

*MEB* : Microscopie Electronique à Balayage

*MO* : Microscopie Optique

*BET* : Méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller)

**Procédés d'élaboration :**

*CVD* : Chemical Vapor Deposition

*CVI* : Chemical Vapor Infiltration

*I-CVI* : Isostatic (Isobar) Chemical Vapor Infiltration

*PIP* : Polymer Infiltration and Pyrolysis

*NITE* : Nano Infiltration Transient Eutectoid

*EPD* : ElectroPhoretic Deposition

*EPI* : ElectroPhoretic Impregnation

*SPS* : Spark Plasma Sintering

*RMI* : Reactive Melt Infiltration

*EPI / SPS* : Procédé combinant une imprégnation EPI suivi d'une densification par SPS de composites

*EPI / RMI* : Procédé combinant une imprégnation EPI suivi d'une densification par RMI de composites

### **Paramètres Mécaniques et Physico-Chimiques:**

$\zeta$  : Potentiel Zeta

$\kappa$  : Paramètre de Debye

$a$  : Rayon des particules céramiques

$\eta$  : Viscosité de la suspension

$I$  : Force ionique de la suspension

$E$  : Champ électrique appliqué

$\epsilon_r$  : Constante diélectrique relative

$\epsilon_0$  : Permittivité du vide

$\mu$  : Mobilité électrophorétique

$V_A$  : Energie d'attraction liée aux forces de Van der Waals

$V_R$  : Energie de répulsion liée aux forces de répulsion électrostatique

$V_T$  : Energie totale d'interaction

$V_{Tmax}$  : Maximum de l'énergie totale d'interaction caractérisant le niveau de répulsion entre deux particules

$\tau$  : Taux de remplissage des préformes

$\theta$  : Angle de mouillage

$\theta_0$  : Angle de contact initial

$d_x$  : Densité du matériau X

$\alpha$  : Coefficient de dilatation thermique

$\sigma_R$  : Contrainte à rupture du matériau

$H_V$  : Dureté Vickers

$K_{IC}$  : Ténacité du matériau



---

# Table des matières

---

## Table des matières

---

<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>1. Synthèse bibliographique et mise en place du sujet</b>	
<b>1.1 Les composites à matrice céramique : cadre et applications</b>	<b>5</b>
<b>1.2 Des céramiques monolithiques avancées aux composites thermostructuraux à matrice céramique</b>	<b>8</b>
<b>1.3 Constituants d'un composite à matrice céramique</b>	<b>10</b>
1.3.1 L'architecture fibreuse	10
1.3.2 La matrice céramique	14
1.3.3 Le rôle de l'interphase	16
<b>1.4 Les voies d'élaboration des composites à matrice céramique</b>	<b>19</b>
1.4.1 Voie gazeuse	19
1.4.2 Voie liquide	21
1.4.3 Voie céramique	22
1.4.4 Mise en place d'un nouveau procédé d'élaboration	23
1.4.4.1 <i>Imprégnation d'une structure fibreuse par électrophorèse (EPI) à partir de suspensions de poudres céramiques nanométriques</i>	24
1.4.4.2 <i>Densification du composite préimprégné par RMI ou frittage flash (SPS)</i>	26
<b>1.5 Renforts fibreux utilisés</b>	<b>30</b>
<b>1.6 Définition de la matrice à élaborer</b>	<b>33</b>
1.6.1 Choix des constituants de base de la matrice	33
1.6.2 Intérêts des systèmes Si-B-C-Ti et Si-B-C-N	34
1.6.2.1 <i>Description des systèmes Si-B-C-Ti et Si-B-C-N</i>	34
1.6.2.2 <i>La phase déviatrice de fissure <math>Ti_3SiC_2</math></i>	36
1.6.3 Apport de la nanostructure	38
<b>1.7 Conclusion</b>	<b>39</b>

---

## **2. Elaboration de composites à matrice céramique par la voie Imprégnation Par Electrophorèse / Frittage Flash ou Imprégnation Par Electrophorèse / Infiltration Réactive par un Métal à partir de suspensions à base de poudres de SiC**

<b>2.1</b>	<b>Contexte</b>	<b>43</b>
<b>2.2</b>	<b>Mise en suspensions des poudres céramiques nanométriques</b>	<b>44</b>
2.2.1	Choix des systèmes solvant - dispersant	44
2.2.2	Etude de stabilité des suspensions de SiC	48
2.2.3	Comparaison des données expérimentales à la théorie DLVO	53
2.2.4	Mélanges SiC-B <sub>4</sub> C et SiC-BN	56
<b>2.3</b>	<b>Imprégnation par électrophorèse</b>	<b>57</b>
2.3.1	Influence de la concentration en poudres céramiques sur l'imprégnation	58
2.3.2	Modèle qualitatif mettant en évidence les phénomènes physico-chimiques conduisant aux observations expérimentales	62
2.3.3	Influence de la texture de la préforme sur l'imprégnation	64
2.3.4	Imprégnation par des mélanges de SiC-B <sub>4</sub> C et SiC-BN	66
2.3.5	Influence d'une consolidation par CVI de la préforme avant EPI	68
<b>2.4</b>	<b>Densification du matériau par électrophorèse après imprégnation</b>	<b>71</b>
2.4.1	Frittage Flash (Spark Plasma Sintering, SPS) : systèmes SiC-B <sub>4</sub> C et SiC-BN	71
2.4.2	Reactive Melt Infiltration (RMI) : système SiC-B <sub>4</sub> C	81
2.4.2.1	<i>RMI avec Ti<sub>(l)</sub> et alliages de titane</i>	82
2.4.2.2	<i>Apport de RMI successives Ti<sub>(l)</sub> puis Si<sub>(l)</sub> dans la conception de la matrice</i>	96
<b>2.5</b>	<b>Caractérisations mécaniques des matériaux élaborés</b>	<b>100</b>
2.5.1	Composites élaborés par le procédé EPI / SPS	100
2.5.1.1	<i>Dureté, tolérance aux dommages et résistance à la propagation de fissures des matrices frittées par SPS</i>	101
2.5.1.2	<i>Flexion 3 points sur C<sub>f</sub> /SiC-B<sub>4</sub>C et C<sub>f</sub> / SiC-BN</i>	105
2.5.2	Composites élaborés par le procédé EPI / RMI	108
2.5.2.1	<i>Flexion 3 points sur composite après RMI Ti<sub>(l)</sub> puis RMI Si<sub>(l)</sub></i>	108
2.5.2.2	<i>Traction sur composite après RMI Ti<sub>(l)</sub> puis RMI Si<sub>(l)</sub></i>	111
<b>2.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>115</b>



---

### **3. Elaboration de composites à matrice céramique par la voie Imprégnation Par Electrophorèse / Infiltration Réactive par un Métal à partir de suspensions à base de poudres de TiC**

<b>3.1</b>	<b>Contexte</b>	<b>119</b>
<b>3.2</b>	<b>Mise en suspensions des poudres céramiques nanométriques</b>	<b>120</b>
3.2.1	Choix du système solvant - dispersant	120
3.2.2	Traitements acides des poudres	123
3.2.3	Etude de la stabilité des suspensions de TiC	128
3.2.4	Comparaison des données expérimentales à la théorie DLVO	133
<b>3.3</b>	<b>Imprégnation par électrophorèse</b>	<b>136</b>
3.3.1	Imprégnation des suspensions de TiC et des mélanges TiC- B <sub>4</sub> C	136
3.3.2	Influence d'une consolidation par CVI de la préforme avant EPI	140
<b>3.4</b>	<b>Densification du matériau par RMI</b>	<b>143</b>
3.4.1	Etude de la matrice <b>Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> / SiC</b>	<b>144</b>
3.4.1.1	<i>Validation de la réaction : <math>3 \text{TiC} + 2 \text{Si} \rightarrow \text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{SiC}</math></i>	<b>146</b>
3.4.1.2	<i>Dureté, tolérance aux dommages et résistance à la propagation de fissure des matrices réalisées</i>	<b>150</b>
3.4.2	Densification des composites imprégnés par électrophorèse	<b>155</b>
3.4.2.1	<i>RMI de Si<sub>(l)</sub></i>	<b>156</b>
3.4.2.2	<i>Apport de RMI successives avec Si<sub>(l)</sub> puis Ti<sub>(l)</sub> dans la conception de la matrice</i>	<b>161</b>
<b>3.5</b>	<b>Problèmes rencontrés et comparaison avec le système à base de SiC</b>	<b>164</b>
<b>3.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>167</b>
	<b>Conclusion Générale</b>	<b>169</b>

**Annexes**

<b>Annexe 1</b> Bases théoriques expliquant les phénomènes physico-chimiques intervenant lors de la mise en suspension de poudres	<b>188</b>
<b>Annexe 2</b> Définition du potentiel $\zeta$	<b>192</b>
<b>Annexe 3</b> Détermination du potentiel $\zeta$	<b>194</b>
<b>Annexe 4</b> Influence de la concentration en particules sur la stabilisation d'un point de vue électrostatique de la suspension	<b>198</b>
<b>Annexe 5</b> Consolidation de composite $C_f / SiC-B_4C$ par CVI SiC	<b>200</b>
<b>Annexe 6</b> RMI de zirconium sur composites $C_f / SiC-B_4C$ imprégnés par EPI	<b>204</b>
<b>Annexe 7</b> Conformation des chaînes de PEI	<b>208</b>

**Projets d'article et proceedings**

**Projet d'article 1** Electrophoretic Impregnation of 3D woven carbon fibre preforms from nanoscale single SiC and mixture SiC + B<sub>4</sub>C powders suspensions, and densification of the composite material

**Projet d'article 2** Elaboration of  $C_f / SiC-B_4C$  and  $C_f / SiC-BN$  composites from 3D woven carbon preforms impregnated by electrophoresis from nanoscale SiC + B<sub>4</sub>C and SiC + BN powders suspensions, and densified using Spark Plasma Sintering

**Projet d'article 3** Electrophoretic impregnation of 3D woven carbon fibre preforms from single nanoscale TiC and mix TiC + B<sub>4</sub>C powders suspensions

**Projet d'article 4** Synthesis of  $C_f / Si-B-C-Ti$  composites by reactive melt infiltration using 3D woven carbon fibres preforms impregnated by electrophoresis from nanoscale single TiC and mix TiC + B<sub>4</sub>C powders suspensions

**Proceeding 1** Impregnation of 3D woven carbon fibre preforms by electrophoretic deposition of single and mix of non oxide ceramic nanoscale powders, and densification of the composite material

**Proceeding 2** Elaboration de composites  $C_f/SiC$  à partir de préformes carbonées 3D imprégnées par électrophorèse à partir de mélanges de nanopoudres SiC - aides au frittage, puis densifiées par frittage flash



---

# Introduction Générale

### Introduction Générale

---

Alliant légèreté, performance mécanique et durabilité, les matériaux composites connaissent un large succès et couvrent un nombre d'applications de plus en plus important, des produits de grande diffusion aux composants à haute valeur ajoutée pour les secteurs aéronautique et spatial. Malgré tout, le marché des matériaux composites en termes de production ou de chiffre d'affaires est encore loin de supplanter celui des métaux. Dans ce contexte, le marché des matériaux composites hautes performances se distingue principalement en terme d'innovation technologique, tout particulièrement dans les domaines aéronautiques et spatiaux.

Pour des applications se déroulant dans des conditions sévères d'environnement (températures de 600°C à 1400°C sous air), les composites à matrice céramique (CMCs) commencent à s'imposer comme des matériaux de choix. Association d'un renfort fibreux, d'une matrice céramique et une interphase s'interposant entre fibres et matrice, ces matériaux au comportement non fragile présentent des performances inégalées en terme de résistance structurale, faible densité et fatigue thermomécanique.

En particulier, dans la conception de pièces aéronautiques fonctionnant entre 600°C et 1000°C tels que les volets externes ou internes en sortie des turboréacteurs d'avion, les CMCs à renfort carbone ou carbure de silicium et matrice à base de carbure de silicium sont les plus prometteurs.

Principalement centrés sur des applications militaires, l'ouverture au secteur aéronautique civile impose une baisse des coûts relativement importants de ces matériaux. Dans ce contexte, les CMCs à renfort fibreux carboné et matrice à base de carbure de silicium présentent le meilleur rapport coût / performance. Cependant, ces composites sont caractérisés par une durée de vie limitée liée à un endommagement précoce du matériau, lequel est dû à une déformation à rupture faible de la matrice et à la présence de fissures matricielles facilitant les phénomènes d'oxydation.

De plus, bien que les fibres de carbone présentent d'excellentes propriétés thermomécaniques, elles sont sensibles à l'oxydation dès 450°C.

A ce titre, d'importants efforts doivent être fournis pour améliorer les propriétés de la matrice en terme de protection des fibres et des interphases contre les agressions de l'environnement extérieur (oxydation, corrosion), ainsi qu'en terme de limitation de l'endommagement par fissuration.

Parmi les solutions envisagées, l'élaboration d'une matrice non conventionnelle nano-microstructurée combinant un mélange homogène de phases réfractaires, phases borées pour assurer l'autocicatrisation matricielle (formation d'un verre protecteur  $B_2O_3$  pour combler les fissures dès  $600^\circ C$ ) et phases à caractère déviateur de fissures (composés lamellaires), a été retenue au niveau du laboratoire. Dans cet objectif, le système Si-B-C-X (ou X = Ti ou N) a retenu notre attention.

Dans un souci de rapidité et de réduction des coûts mais aussi de faisabilité, le procédé industriel d'infiltration chimique en phase vapeur (CVI), développé au sein de Snecma Propulsion Solide depuis plusieurs dizaines d'années, n'a pas été retenu.

Une voie innovante d'élaboration hybride, alliant efficacité, fiabilité et rapidité de mise en oeuvre a été privilégiée et mise en place à partir de préformes fibreuses en carbone (2D ou 3D, texture sèche ou consolidée avec une interphase). Ce procédé d'élaboration se divise en trois grandes étapes :

- une étape de mise en suspensions de poudres ou mélange de poudres céramiques nanométriques suivant deux systèmes à savoir les suspensions à base de poudres de SiC et les suspensions à base de poudres de TiC,
- une étape d'imprégnation des préformes fibreuses par électrophorèse (EPI) à partir des suspensions réalisées,
- une étape de densification du matériau composite préimprégné par voie réactive, à partir de la technique d'infiltration réactive par un métal (RMI), ou par voie non réactive, à partir du procédé de frittage flash ou spark plasma sintering (SPS).

**Cette étude traite de l'élaboration de CMCs à matrice nanostructurée dans le système Si-B-C-X à partir des procédés hybrides d'élaboration EPI / SPS ou EPI / RMI, puis en leurs caractérisations.**

Une amélioration des propriétés de la matrice est attendue, d'une part avec une limitation de la fissuration matricielle et une augmentation de la tolérance aux dommages et de la déformation à rupture ; d'autre part, une amélioration de l'étanchéité du matériau par rapport aux composites élaborés par CVI est concevable.

A terme, en contrôlant les interactions à l'interface fibres / matrice, une amélioration de la durée de vie du matériau peut être envisagée.

Ce mémoire se divisera en trois parties.

Dans un premier chapitre à caractère bibliographique, les principales techniques d'élaboration des composites à matrice céramique à base de SiC seront abordées pour déboucher sur la mise en place du sujet d'étude avec une présentation détaillée des procédés hybrides développés dans le cadre de cette thèse. Les poudres céramiques nanométriques et les renforts carbonés servant de base à l'édifice seront ensuite décrits. Les matrices multiphasées, si possible nanostructurées envisagées dans les systèmes Si-B-C-Ti et Si-B-C-N seront enfin exposées ainsi que leurs intérêts.

Dans un deuxième chapitre, l'élaboration et la caractérisation physico-chimique, morphologique et mécanique des matériaux composites à partir de suspensions à base de poudres de SiC nanométriques seront détaillées. Ce chapitre décrira notamment les différentes étapes d'élaboration du matériau à travers la formulation et la vérification de plusieurs hypothèses de travail, l'étude et l'optimisation des différents paramètres clefs du procédé mixte. Ce protocole sera suivi de la mise en suspensions des poudres céramiques à la densification du composite par SPS ou RMI. Les composites élaborés seront confrontés à différents essais de validation afin d'établir leur conformité par rapport au cahier des charges qui a été fixé.

Dans un troisième chapitre, le même type d'approche sera transposé dans le cas de CMCs élaborés en utilisant le procédé EPI / RMI à partir de suspensions à base de poudres de TiC.

Les différents problèmes rencontrés seront exposés et une comparaison entre les matériaux obtenus à partir de suspensions de poudres SiC et de poudres de TiC sera réalisée.

En parallèle et en complément des différents résultats et études présentés tout au long des différents chapitres, des projets de publication et des communications réalisées dans le cadre de conférences internationales seront exposés à la fin de ce mémoire.





---

# **Chapitre 1**

Synthèse bibliographique  
et  
mise en place du sujet

---

## Chapitre 1

### Synthèse bibliographique et mise en place du sujet

#### Sommaire

---

<b>1.1 Les composites à matrice céramique :</b>	<b>5</b>
<b>1.2 Des céramiques monolithiques avancées aux composites thermostructuraux à matrice céramique</b>	<b>8</b>
<b>1.3 Constituants d'un composite à matrice céramique</b>	<b>10</b>
1.3.1 L'architecture fibreuse	10
1.3.2 La matrice céramique	14
1.3.3 Le rôle de l'interphase	16
<b>1.4 Les voies d'élaboration des composites à matrice céramique</b>	<b>19</b>
1.4.1 Voie gazeuse	19
1.4.2 Voie liquide	21
1.4.3 Voie céramique	22
1.4.4 Mise en place d'un nouveau procédé d'élaboration	23
1.4.4.1 <i>Imprégnation d'une structure fibreuse par électrophorèse (EPI) à partir de suspensions de poudres céramiques nanométriques</i>	24
1.4.4.2 <i>Densification du composite préimprégné par RMI ou frittage flash (SPS)</i>	26
<b>1.5 Renforts fibreux utilisés</b>	<b>30</b>
<b>1.6 Définition de la matrice à élaborer</b>	<b>33</b>
1.6.1 Choix des constituants de base de la matrice	33
1.6.2 Intérêts des systèmes Si-B-C-Ti et Si-B-C-N	34
1.6.2.1 <i>Description des systèmes Si-B-C-Ti et Si-B-C-N</i>	34
1.6.2.2 <i>La phase déviatrice de fissure <math>Ti_3SiC_2</math></i>	36
1.6.3 Apport de la nanostructure	38
<b>1.7 Conclusion</b>	<b>39</b>

Ce chapitre traite des composites à matrice céramique (CMCs) en rappelant succinctement leurs propriétés et applications. L'utilisation du renfort et d'une interphase dans le but d'augmenter la ténacité du matériau et sa résistance aux chocs thermiques par rapport aux céramiques monolithiques est également présentée. La mise en place d'un procédé d'élaboration hybride de CMCs, rapide, efficace et économique par rapport aux procédés couramment rencontrés est ensuite exposée. Ce procédé hybride consiste en la combinaison d'une imprégnation de préformes fibreuses par électrophorèse à partir de suspensions de poudres nanométriques puis en la densification du matériau par infiltration réactive d'un métal fondu ("reactive melt infiltration", RMI) ou par frittage flash (spark plasma sintering, SPS). L'utilisation d'une telle voie d'élaboration implique la définition au préalable des différents éléments qui vont constituer le composite, du choix du renfort fibreux aux phases matricielles.

### **1.1 Les composites à matrice céramique :**

De manière générale, un matériau composite est la combinaison d'au moins deux matériaux distincts. Cette association a pour vocation d'améliorer les propriétés comportementales du matériau final par rapport à chaque élément constitutif pris séparément.

Les composites à matrices céramiques représentent une gamme de matériaux thermostructuraux à haute valeur ajoutée pour des applications principalement aéronautiques et spatiales.

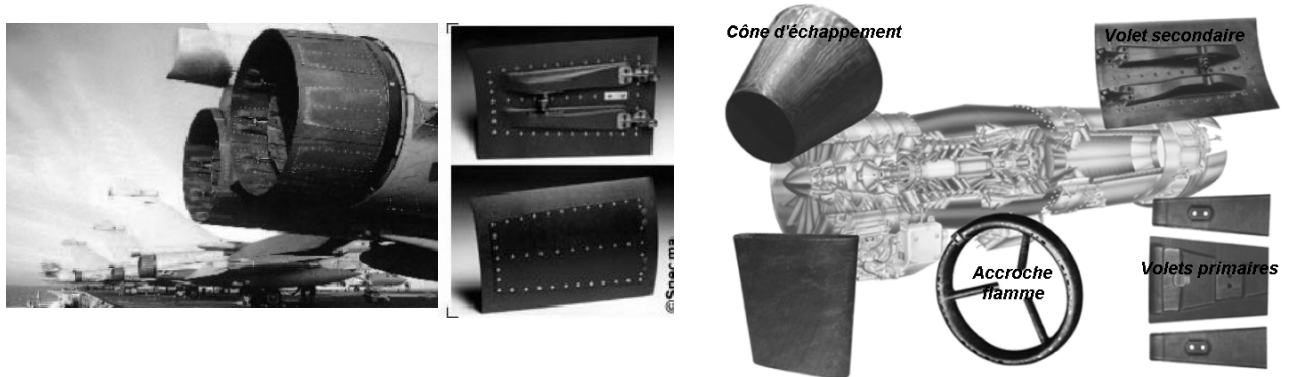
Les CMCs se présentent sous la forme d'un arrangement hétérogène 2D ou 3D de fibres longues de carbone ou de céramique formant l'architecture du matériau (renfort), et dont la cohésion est maintenue par une matrice céramique. A l'interface fibre – matrice, une couche continue d'un matériau à structure souvent lamellaire appelée interphase est déposée in-situ pour moduler la cohésion fibre / matrice et les propriétés du matériau [R. Naslain, 1979], [R. Naslain *et al.*, 2003], [R. Naslain, 2005].

Dans le cadre d'applications aéronautiques à moyennes et à hautes températures (600°C – 1400°C) dans des conditions sévères d'environnements (oxydation, corrosion), les CMCs à renfort fibreux de carbone ou de carbure de silicium présentant une matrice à base de carbure de silicium se sont révélés les plus prometteurs et les mieux adaptés d'un point de vue propriétés, compatibilité et industrialisation [A. Mühlratzer, 1999], [M.H. Van de Voorde *et al.*, 1996], [R. Naslain *et al.*, 2003], [R. Naslain *et al.*, 2005]. En effet, ces matériaux allient des propriétés thermomécaniques intéressantes à une faible densité, une bonne réfractarité et une excellente résistance à l'oxydation [R. Naslain *et al.*, 2003], [H. Mei *et al.*, 2006].

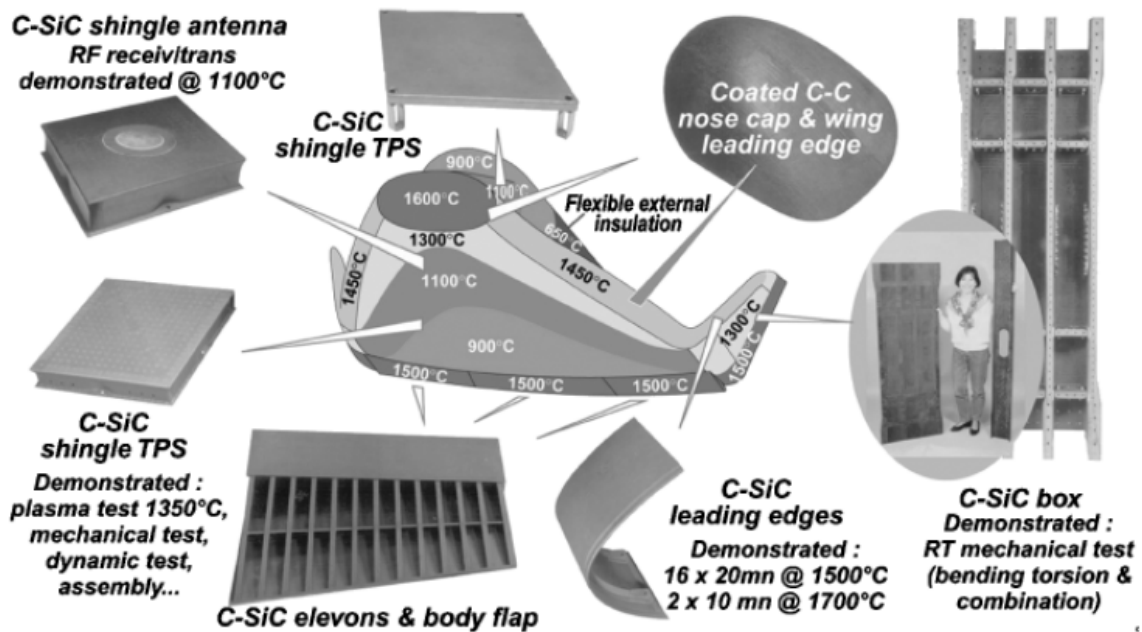
Ces matériaux sont appelés à être utilisés pour la conception de diverses pièces pour navettes spatiales ou pour moteurs aéronautiques (militaires et civils) [R. Naslain, 1979], [F. Lamouroux *et al.*, 1993], [J.C. Cavalier *et al.*, 1989], [R. Naslain *et al.*, 2003], [R. Naslain *et al.*, 2005], [F. Christin, 2001], [F. Christin, 2005]. Dans ce dernier cas, l'objectif tend vers une céramisation des moteurs avec, à terme, le remplacement des superalliages, à base de nickel ou de cobalt, beaucoup plus lourd (densité de 8 – 8,5) et présentant une température de fusion autour de 1300°C [J.P. Bailon *et al.*, 2000]. Ces matériaux nécessitent par ailleurs la mise au point de système de refroidissement pour leur utilisation dans les parties les plus chaudes des moteurs [R. Naslain *et al.*, 2003], [R. Naslain *et al.*, 2005]. A titre d'exemple, actuellement, dans un turboréacteur, la température des gaz de combustion se situe à 1000°C - 1100°C faute de matériaux plus adéquats, ce qui limite le rendement des moteurs [J.P. Bailon *et al.*, 2000]. L'utilisation de CMCs (matrice base SiC) plus réfractaires et plus légers permettraient une augmentation de la température maximale dans le turboréacteur, améliorant ainsi le rendement du moteur et diminuant, par conséquent, les émissions polluantes.

Les figures 1-1 et 1-2 présentent diverses applications effectives ou potentielles de ces CMCs à matrice base SiC respectivement dans les domaines aéronautique et spatial [F. Christin, 2001], [F. Christin, 2005], [R. Naslain *et al.*, 2003]. Dans le cadre aéronautique, les applications actuelles, en partie chaude ou froide des moteurs, restent presque exclusivement militaires (ex : volets froids pour le turboréacteur M88-2 du rafale). En effet, le coût des pièces reste encore élevé et la durée de vie de ces matériaux doit être améliorée pour des applications civiles.

Dans le cadre spatial, les CMCs présentant une matrice à base de SiC ont déjà été validés comme des candidats très prometteurs pour les structures chaudes d'engins spatiaux comme illustrées figure 1-2, avec la réalisation de prototypes s'inscrivant dans le cadre du projet européen de navette spatiale Hermès développée il y a quelques années [F. Christin, 2001], [F. Christin, 2005], [R. Naslain *et al.*, 2003].



**Figure 1-1:** Pièces en composite à matrice céramique à base de SiC (renfort fibreux carboné ou SiC) pour applications aéronautiques au niveau des turboréacteurs (domaine militaire principalement) [F. Christin, 2001], [F. Christin, 2005]



**Figure 1-2:** Pièces en composite à matrice céramique à base de SiC (renfort fibreux carboné) pour applications spatiales au niveau du système de protection thermique de navettes spatiales (projet Hermès développé il y a plusieurs années) [F. Christin, 2001], [F. Christin, 2005]

## 1.2 Des céramiques monolithiques avancées aux composites thermostructuraux à matrice céramique :

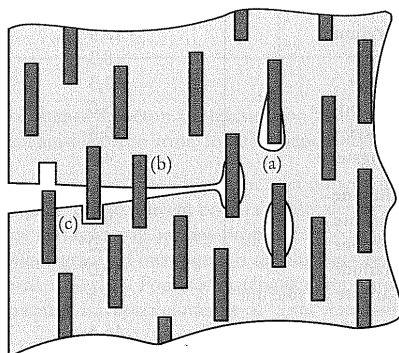
Les céramiques techniques combinent des propriétés de faible densité, résistance à haute température et stabilité environnementale (inertie chimique dans de nombreux milieux). Elles possèdent en général une dureté et une rigidité importante ainsi qu'une température de fusion élevée. Elles conservent des propriétés mécaniques acceptables jusqu'à des températures considérables (de l'ordre de 1400°C à 1500 °C pour certains carbures) [J.P. Bailon *et al.*, 2000]. Enfin, elles sont généralement caractérisées par une conductibilité thermique faible (bonne isolation thermique). Des céramiques à base de SiC, par exemple, présentent également une résistance à l'oxydation remarquable [B. Schneider, 1995].

Cependant, ces céramiques monolithiques sont intrinsèquement fragiles et peu fiables. Elles sont caractérisées par une faible tolérance aux dommages et une faible ténacité  $K_{IC}$  (entre 2 et 5 MPa.m<sup>-1/2</sup>) pouvant conduire à des ruptures catastrophiques lors de leur utilisation comme composants structuraux [M. Dupeux, 2004], [M.H. Van de Voorde *et al.*, 1996], [J.P. Bailon *et al.*, 2000], [R. Naslain *et al.*, 2003]. En effet, les céramiques sont des matériaux développant des liaisons principalement à caractère covalent ou ionique (oxydes). Elles ne présentent pas ou peu de système de glissement et aucune déformation plastique à température modérée. De plus, ces composés présentent des défauts de surface et de fabrication (impuretés, hétérogénéité) qui représentent des lieux de concentration de contraintes fragilisant encore le matériau et impliquant une grande dispersion des propriétés telles que la résistance à rupture [S. Bertrand, 1998], [J.P. Bailon *et al.*, 2000], [R. Labbens, 1980].

Dans ce contexte, l'addition d'un renfort fibreux dans une matrice céramique va permettre d'améliorer considérablement la faible ténacité de la matrice tout en conservant la rigidité intrinsèquement élevée du matériau. La résistance aux chocs thermiques devrait être également augmentée [J.P. Bailon *et al.*, 2000], [M.H. Van de Voorde *et al.*, 1996]. L'utilisation de renforts tissés à fibres longues par rapport à l'insertion de fibres courtes dans la matrice apporte une amélioration plus significative des propriétés du matériau.

Plus précisément, l'amélioration considérable de la tolérance aux dommages et de la ténacité du matériau composite à fibres longues par rapport à la céramique monolithique constitue une conséquence du renfort associé à la présence d'une interphase entre fibres (F) et matrice (M) de manière à moduler et optimiser la liaison F/M [J.P. Bailon *et al.*, 2000], [R. Naslain *et al.*, 2003], [R. Naslain, 2005]. En effet, les CMCs (dont ceux à matrice à base de SiC) sont des composites dits inverses. La déformation à rupture de la matrice est inférieure à celle des fibres contrairement au cas des composites à matrice polymère (CMO) ou métallique (CMM) [R. Naslain, 2001]. Afin de développer un caractère non fragile, il est nécessaire de pouvoir contrôler la liaison F/M en la rendant suffisamment faible [J. Aveston *et al.*, 1971]. Sous contrainte mécanique, la matrice subit une multifissuration. La présence de l'interphase entre fibre et matrice va permettre la déviation de ces fissures aux interfaces F/M, évitant ainsi toute rupture catastrophique du matériau (matrice et fibres à caractère fragile). A terme, la charge est exclusivement supportée par les fibres avant rupture de ces dernières [R. Naslain, 2001], [J. Lamon, 2005].

L'amélioration de la ténacité du composite prend donc forme avec l'ajout de mécanismes dissipatifs d'énergie autres que les mécanismes intrinsèques de rupture de la matrice. Ce phénomène de microendommagements diffus dans tout le composite permet d'aboutir au comportement non fragile et élastique endommageable développé par les CMCs (à matrice à base de SiC) [R. Naslain, 2001], [J. Lamon, 2005], [J.P. Bailon *et al.*, 2000]. La figure 1-3 schématise le principe d'amélioration de la ténacité de ces matériaux à travers l'exemple d'un composite à fibres courtes.



#### Mécanismes dissipatifs d'énergie

- (a) Décohésion matrice – renfort avec diminution de la concentration locale des contraintes
- (b) Pontage des surfaces de la fissure par les fibres
- (c) Arrachement des fibres de la matrice

**Figure 1-3:** Principe d'amélioration de la ténacité d'une céramique : exemple d'un composite à matrice céramique renforcée par des fibres courtes [J.P. Bailon *et al.*, 2000]



Paradoxalement, bien que ce phénomène d'endommagement soit à l'origine du comportement non fragile de ces matériaux, les fissures multiples représentent en contrepartie des chemins d'accès privilégiés pour la diffusion de l'oxygène dans le composite jusque vers les interphases et les fibres sensibles à l'oxydation [R. Naslain, 2004].

### 1.3 Constituants d'un composite à matrice céramique

Les composites à matrice céramique sont des matériaux hétérogènes et anisotropes se présentant comme l'association de plusieurs constituants non miscibles :

- le renfort fibreux,
- la matrice céramique monophasée ou multiphasée,
- l'interphase.

#### 1.3.1 L'architecture fibreuse

Dans les matériaux composites à hautes performances, le renfort fibreux doit assurer la rigidité et la résistance à rupture du matériau ainsi que supporter l'essentiel de l'effort mécanique [R. Naslain, 1979], [M. Dupeux, 2004], [D. Gay, 1997]. Les matériaux constituant le renfort doivent remplir certaines conditions telles que :

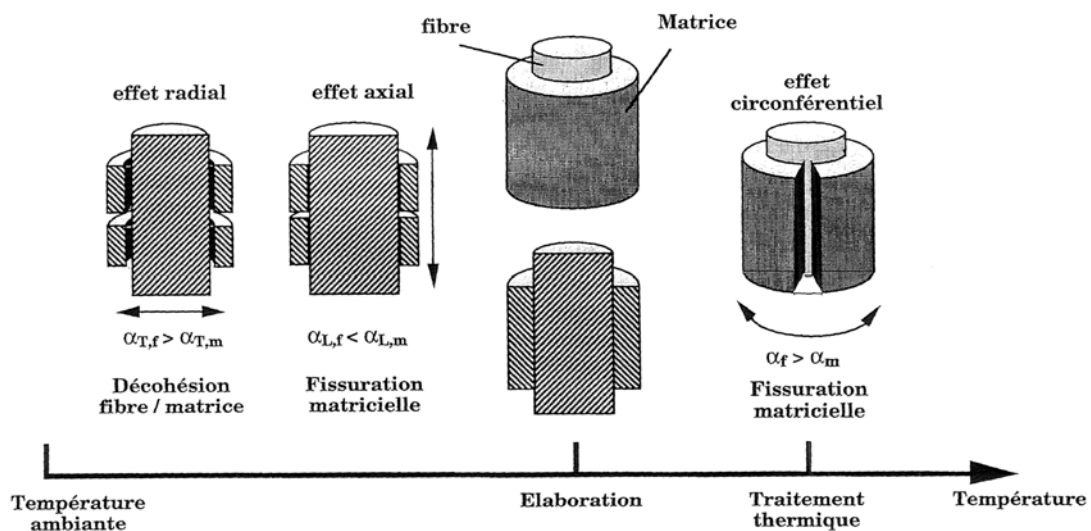
- posséder une rigidité et une résistance à la rupture aussi élevées que possible,
- démontrer une excellente tenue à la fatigue,
- être léger et stable thermiquement / chimiquement à moyenne ou haute température sous des conditions plus ou moins sévères d'environnement (oxydation, corrosion, ...),
- présenter des facilités de mise en forme et des prix attractifs.

Les matériaux de prédilection dans ce domaine correspondent à des solides covalents ou ionocovalents constitués d'atomes à faible numéro atomique, tels que le carbone, le carbure de silicium, l'alumine, la mullite, la zircone ... [R. Naslain, 1979], [R. Naslain, 2005].

Ce renfort doit être également compatible avec la matrice du composite sur plusieurs aspects :

- l'adhérence interfaciale renfort – matrice qui doit être suffisante et stable dans le temps,
- les propriétés mécaniques et thermiques.

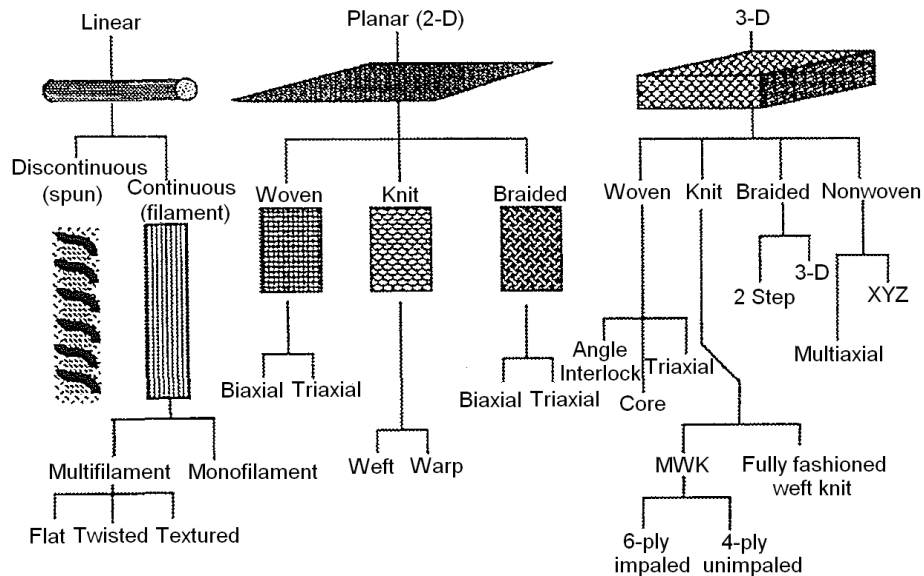
A titre d'exemple, fibre et matrice doivent présenter des coefficients de dilatation thermique voisins de manière à limiter au maximum les contraintes résiduelles d'origine thermique engendrées lors du refroidissement après élaboration du CMC (cf. § 1.4). De telles contraintes peuvent conduire à une multifissuration matricielle parasite qui peut affecter le début d'endommagement du matériau et qui constituera un chemin d'accès préférentiel pour les espèces oxydantes [S. Bertrand, 1998], [F. Lamouroux *et al.*, 1995], [J.L. Bobet, 1993], [Y. Ding *et al.*, 2005], [M.K. Brun *et al.*, 1988], [U.V. Desmukh *et al.*, 1988]. La figure 1-4 schématise ce phénomène [F. Lamouroux *et al.*, 1995].



**Figure 1-4:** Effets liés à la différence entre les coefficients de dilatation des fibres et de la matrice, notamment concernant la cohésion fibre / matrice [F. Lamouroux *et al.*, 1995].

Notons que dans le cas des matériaux à fibres de carbone et matrice carbure de silicium, la différence entre les coefficients de dilatation thermique de la matrice SiC et des fibres de carbone dans le sens de leur axe va engendrer cette fissuration matricielle qu'il est nécessaire de limiter.

Les différents types de renfort fibreux se distinguent par la géométrie des fibres (fibres courtes, fibres longues, ...), par leur disposition (assemblage 1D, feutres, tissage 2D ou 3D, structure aiguilletée 3D, ...) et par leur nature [M. Dupeux, 2004], [D. Gay, 1997], [F. Christin, 2005]. A titre d'illustration, la figure 1-5 présente une classification non exhaustive des architectures fibreuses pouvant être rencontrées.



**Figure 1-5: Classification non exhaustive des architectures fibreuses à structures linéaires, planes (2D) ou tridimensionnelles (préformes) [F.K. Ko, 1989]**

Pour des applications moyennes et hautes températures (600°C à 1400°C) dans des conditions sévères d'environnement, le registre le plus adéquat de fibres est celui des fibres de carbone, céramiques oxydes ou non oxydes [R. Naslain, 1979], [D. Gay, 1997]. Le tableau 1-1 présente un inventaire des avantages et inconvénients propres aux fibres les plus utilisées dans ce secteur des matériaux hautes performances.

Pour les applications considérées, les fibres doivent présenter des propriétés en température remarquables, des facilités à être tissées et une déformation à rupture la plus élevée possible. Pour la plupart des applications structurales, les fibres de carbone ou de carbure de silicium sont préférentiellement choisies malgré les problèmes de durée de vie en atmosphère oxydante que leur utilisation peut poser. Les fibres de carbone présentent l'avantage du coût et de leur excellente stabilité et conductivité thermique tandis que les fibres de SiC sont plus rigides et bien plus résistantes à l'oxydation [R. Naslain et al., 2003], [R. Naslain, 2005].

**Tableau 1-1 : Avantages et inconvénients de diverses fibres céramiques [R. Naslain et al., 2003], [R. Naslain, 2005]**

<i>Nature des fibres céramiques</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Oxydes (alumine, mullite, zirconie)	Inertes en atmosphère oxydante	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Chute des propriétés mécaniques à haute température</li> <li>* Croissance de grains et fluage au-delà de 1000°C</li> <li>* Isolantes thermiquement</li> <li>* Densités supérieures aux fibres C ou SiC</li> </ul>
Carbone	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Excellentes propriétés thermiques et mécaniques</li> <li>*Bonne conductivité thermique et électrique</li> <li>*Quantité importante sur une large gamme de caractéristiques (suivant les applications)</li> <li>*2 grands groupes : fibres haut module ou haute résistance</li> <li>*Faible coût (pour les fibres moyen module)</li> <li>*Faible densité (1,7 – 2.0)</li> <li>*Tissage aisé (pour les fibres moyen module)</li> </ul>	Sensibilité à l'oxydation dès 400°C
Carbure de silicium	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Très bonnes propriétés mécaniques à hautes températures</li> <li>*Faible densité (2,5 – 3,2)</li> <li>*Oxydation passive dès 800°C jusqu'à 1500°C (si la pression partielle en oxygène est supérieure à 100 Pa)</li> <li><u>*3 versions :</u></li> <li>Fibres <b>Si-C-O</b> (Nicalon, Tyranno Lox M ou ZMI)</li> <li>Fibres nanocrystalline sans oxygène <b>C-SiC</b> (Hi-Nicalon)</li> <li>Fibres de <b>SiC</b> stoechiométriques hautement cristallines (Hi-Nicalon S, TyrannoSA3 ou Sylramic)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Tissage d'autant plus difficile que la fibre est rigide et présente une faible déformation à rupture (cas des fibres de SiC pur)</li> <li>*Prix très élevé par rapport aux fibres de carbone</li> <li>*Stabilité thermique inférieure à celle des fibres de carbone</li> <li>*Faible conductivité électrique</li> <li>*Nécessité d'utiliser des procédés d'élaboration du composite peu contraignant en terme de température (au moins pour les fibres non pures)</li> </ul>

### 1.3.2 La matrice céramique non oxyde

La matrice céramique du composite sert de liant entre les fibres, protège le renfort fibreux du milieu extérieur et répartit la charge mécanique appliquée [M. Dupeux, 2004], [D. Gay *et al.*, 1997].

Suivant les applications, la matrice est composée soit de carbone, soit de matériaux à base de SiC. Pour des applications sur le long terme (plusieurs milliers d'heures) à moyenne et haute température (600°C – 1400°C) sous atmosphère oxydante, les CMCs à matrice SiC sont privilégiées en raison de la sensibilité à l'oxydation du carbone dès 400°C [R. Naslain, 2005], [F. Christin, 2005].

Dans le cadre des applications recherchées pour nos matériaux, une matrice carbure semble donc la mieux adaptée en raison des propriétés mécaniques remarquables à hautes températures de ces matériaux réfractaires (sous atmosphère inerte). Bien que le carbure de titane ou le carbure de zirconium présentent beaucoup d'intérêts [J.-P. Bailon *et al.*, 2000], [Handbook of chemistry and physics, 1983 – 1984], les matrices à base de SiC sont les plus courantes du fait notamment de leur densité plus faible (3,21 contre 4,93 pour TiC et 6,73 pour ZrC) et de leur meilleure résistance à l'oxydation. En effet, pour un domaine de températures compris entre 1000°C et 1500°C et une pression partielle en oxygène supérieure à 100 Pa, la matrice de SiC développe une couche de silice protectrice (régime d'oxydation passif) [B. Schneider, 1995], [R. Naslain, 2004]. Au contraire, les couches oxydes développées en surface de TiC ou ZrC sont poreuses et facilitent l'oxydation du matériau, en particulier pour des températures au-dessus de 1000°C [A. Tampieri *et al.*, 1992], [S. Li *et al.*, 2003], [S. Shimada *et al.*, 1995], [S. Shimada, 2002].

De plus, SiC est compatible chimiquement et thermodynamiquement avec le carbone sous forme de fibres ou d'interphase pyrocarbone (cf. § 1.3.3) sur un large domaine de températures [R. Naslain *et al.* 2005].

En raison de la multifissuration matricielle sous contrainte mécanique, une amélioration de la matrice à base de SiC est nécessaire de manière à empêcher sinon ralentir la diffusion de l'oxygène dans le composite.

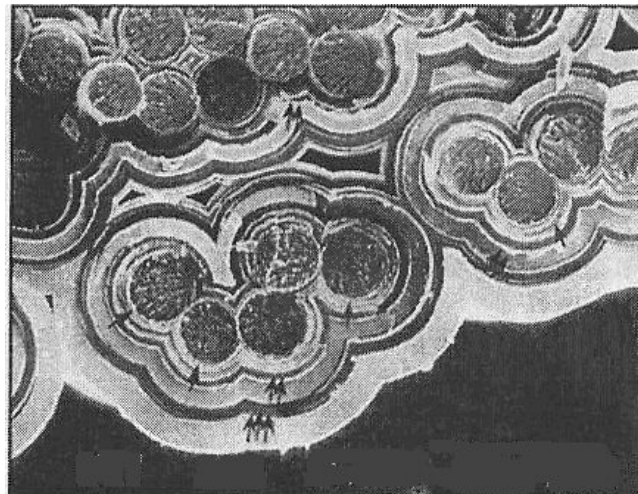
Une solution consiste à introduire dans la matrice SiC des éléments tels que le bore afin de former un verre oxyde fluide qui va combler les fissures, et cela dans une large de domaine de températures (dès 500°C). L'oxygène se trouve alors lié à cette phase oxyde.

Le composé boré, le plus souvent du B<sub>4</sub>C, peut-être apporté par voie liquide (barbotines) ou par voie gazeuse (chemical vapor infiltration, CVI).

Ce composé va permettre d'assurer une autocicatrisation de la matrice pour des températures comprises entre 500°C et 1000°C avec la formation d'une couche protectrice de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ce système est relayé ensuite par la formation d'une couche de borosilicate protectrice relevant du système SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au delà de 1000°C [R. Naslain, 2004], [W.G. Zhang et al., 1998], [Q. Guo et al., 1999], [Z. Fan et al., 2003].

A titre d'exemple, la figure 1-6 montre un composite à matrice céramique élaboré par CVI présentant une matrice multicouches dans le système Si-B-C. Ce système a permis d'accroître significativement la durée de vie du matériau grâce à la présence de la matrice autocicatrisante [F. Lamouroux et al., 1999, 1 et 2].



**Figure 1-6:** Matrice multicouche autocicatrisante dans le système Si-B-C déposée par CVI [F. Lamouroux et al., 1999, 1 et 2].

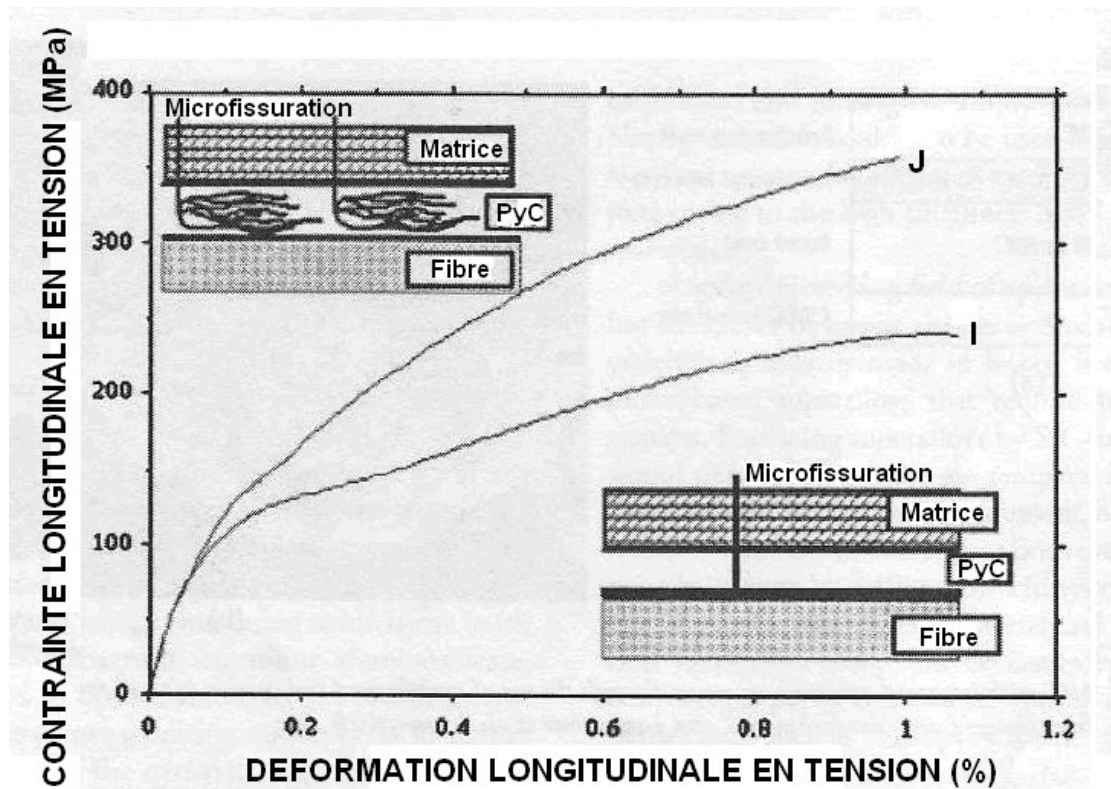
### 1.3.3 Le rôle de l'interphase

Les caractéristiques thermomécaniques des composites sont directement liées à celles des constituants utilisés mais un autre facteur essentiel à considérer reste le rôle des interphases. L'interphase, d'une épaisseur de 0,1  $\mu\text{m}$  à 1  $\mu\text{m}$  en général, assure la liaison entre fibres et matrice et la compatibilité renfort/matrice lors de la mise sous contraintes. Plus précisément, l'interphase joue plusieurs rôles :

- limiter les contraintes résiduelles d'origine thermique due à l'élaboration et encaisser les écarts de dilatation entre fibres et matrice,
- arrêter ou dévier les fissures matricielles de manière à protéger les fibres d'une rupture catastrophique,
- assurer le transfert de charge entre matrice et fibres,
- servir de barrière de diffusion ou de barrière sacrificielle dans le cadre de procédés d'élaboration réactifs comme les infiltrations réactives par un métal fondu ("reactive melt" infiltration, RMI).

L'objectif dans ce dernier cas est la protection des fibres.

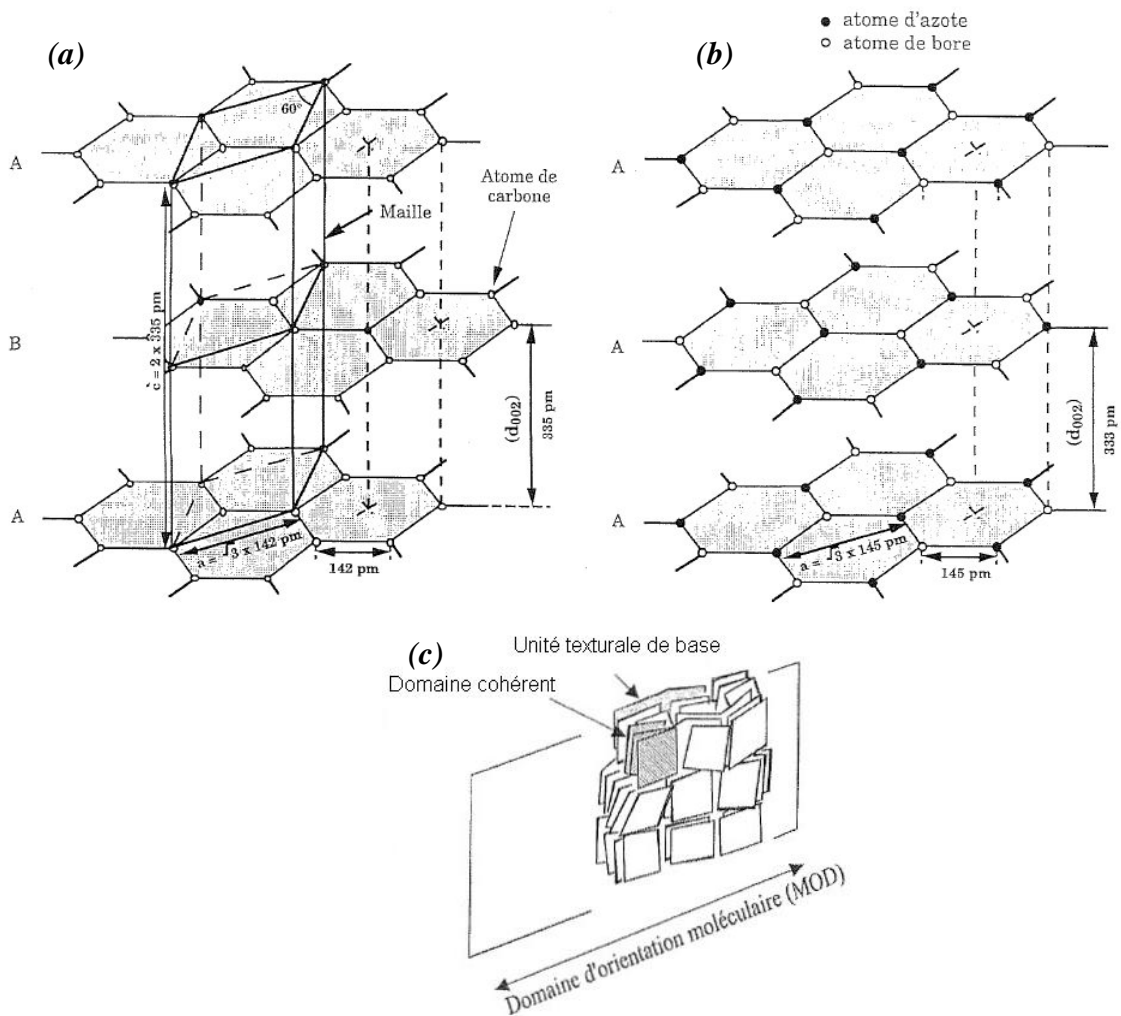
Comme décrit auparavant, le comportement du matériau va dépendre de la force de liaison fibre - matrice contrôlée par le biais de l'interphase. Ainsi, la figure 1-7 montre que cette liaison doit être suffisamment forte pour permettre une déviation des fissures au sein de l'interphase. Si celle-ci est trop faible, une décohésion entre fibre et interphase se produit sur de longues distances impliquant la chute des transferts de charge et facilitant l'accès de l'oxygène dans le matériau. Cependant, si la liaison est trop forte, le matériau devient fragile et se comporte comme une céramique monolithique [R. Naslain, 2004], [R. Naslain, 2005].



**Figure 1-7:** Courbe contrainte – déformation typique de composites 2D SiC/PyC/SiC avec une liaison fibre-matrice faible (I) et une liaison fibre matrice plus forte (J), d'après [C. Droillard, 1995], [R. Naslain, 2005]

Les matériaux les plus adaptés pour ce rôle de "fusible mécanique" sont des matériaux à structure cristalline feuilletée tels que le pyrocarbone (PyC) ou le nitrure de bore comme illustrés figure 1-8. Le pyrocarbone possède une structure dérivée du graphite dite turbostratique. En effet, les plans de graphène le constituant présentent des orientations différentes détruisant l'ordre cristallin tridimensionnel.





**Figure 1-8: Structure cristalline du graphite (a), du nitrure de bore hexagonal (b) et du pyrocarbone (c)**

Ces matériaux sont caractérisés par des liaisons fortes dans les plans de graphène et de BN et des liaisons faibles de type Van der Waals entre les plans. Les plans à liaisons fortes sont disposés parallèlement à l'axe des fibres de manière à promouvoir la déviation des fissures.

Cependant, ce type d'interphase est sensible à l'oxydation et nécessite une protection adaptée. Une amélioration possible peut passer par la réalisation d'interphases nanoséquencées  $[(\text{PyC} - \text{SiC})_n]$  ou  $[(\text{BN} - \text{SiC})_n]$  [R. Naslain, 1998], [S. Bertrand, 1998], [R. Naslain et al., 2001]; ou bien par l'utilisation de nouveaux matériaux tels que les phases ternaires du type MAX présentant une structure lamellaire et une bonne résistance à l'oxydation (M : métal de transition, A : élément du groupe A (III A et IV A) et X : carbone ou azote, cf. § 1.6.2.2) [M.W. Barsoum, 2000], [C. Racault et al., 1994].

## 1.4 Les voies d'élaboration des composites à matrice céramique

3 grandes familles de procédés sont principalement utilisées dans le cadre de l'élaboration de CMCs :

- la voie gazeuse : infiltration chimique en phase vapeur (CVI),
- la voie liquide : imprégnation de polymère et pyrolyse (PIP) ou infiltration réactive par un métal ou un alliage fondu (RMI),
- la voie céramique : imprégnation du renfort par une barbotine et frittage à haute température sous pression (cas du procédé Nano Infiltration Transient Eutectoid, NITE).

### 1.4.1 Voie gazeuse

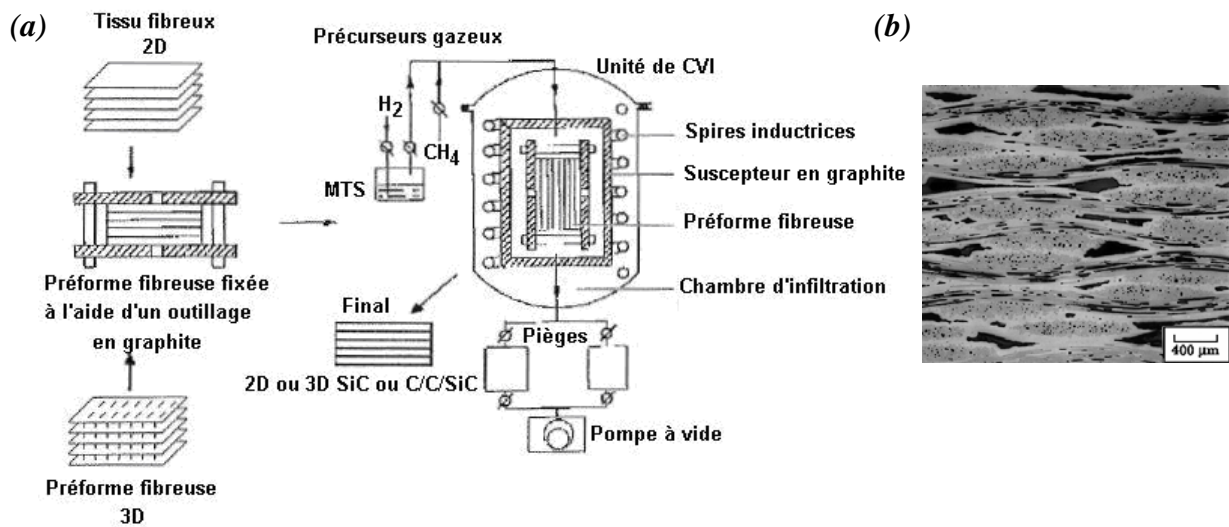
Par CVI, les différents constituants du composite de l'interphase à la matrice sont déposés successivement à partir de précurseurs gazeux autour des fibres pour des températures de réaction modérées entre 900°C et 1100°C et des pressions faibles. La préforme est maintenue à l'aide d'un outillage en graphite puis chauffée. Le précurseur gazeux conduit à un dépôt à cœur du matériau en surface des fibres pour former la matrice. L'objectif est de conserver l'accessibilité à la porosité du renfort fibreux pour les espèces gazeuses de manière à réduire la porosité résiduelle finale du matériau composite [A. Mühlratzer, 1999], [R. Naslain, 2005], [R. Naslain, 2001].

Les principaux précurseurs gazeux utilisés pour la formation de carbure de silicium, de pyrocarbone ou de nitrure de bore sont respectivement le méthyltrichlorosilane (MTS), les alcanes  $C_xH_y$  ( $CH_4$ ) et des chlorures ou fluorures ( $BCl_3$  ou  $BF_3$ ) avec de l'ammoniaque ( $NH_3$ ) [R. Naslain, 2004]. Le dihydrogène est également utilisé en tant que gaz vecteur et réducteur.

La version la plus commune et la plus flexible est la technique de CVI isotherme / isobare ou I-CVI. Adaptée à une grande variété de préformes de part leur nature, leur géométrie ou leur forme, elle permet une consolidation d'un grand nombre de matériaux à la fois. Cependant, cette technique est très lente en raison des vitesses de dépôt très faibles utilisées afin d'éviter une obturation trop rapide des pores d'entrée.

A ce titre, le matériau final présente une porosité résiduelle assez importante autour de 15 % (cf. figure 1-9) [M.H. Van de Voorde *et al.*, 1996], [R. Naslain, 2004]. Enfin, les moyens techniques mis en œuvre sont relativement coûteux (four d'élaboration et outillage graphite).

La figure 1-9 schématise le procédé mis en place pour l'élaboration de composites à matrice céramique par I-CVI. Elle présente également la structure macroporeuse des matériaux obtenus après consolidation.



**Figure 1-9:** (a) Schéma du procédé I-CVI pour l'élaboration de composites C<sub>i</sub>/SiC et SiC<sub>i</sub>/SiC à partir de préformes 2D ou 3D et de précurseurs gazeux (MTS : méthyltrichlorosilane) [R. Naslain, 2004]

(b) Micrographie optique d'un composite SiC<sub>i</sub>/SiC consolidé par I-CVI

D'autres procédés CVI ont été mis en place de manière à augmenter les taux de densification et / ou diminuer la porosité finale du matériau. Malheureusement, de telles améliorations se font toujours au dépend de la flexibilité du procédé CVI [R. Naslain *et al.*, 2003].

Notons que la CVI reste le procédé par excellence pour le dépôt d'interphase autour des fibres. C'est également la voie choisie par Snecma Propulsion Solide pour élaborer à l'échelle industrielle des CMCs pour des applications spatiales et aéronautiques.

### 1.4.2 Voie liquide

L'élaboration de CMCs à matrice SiC peut également être conduite par voie liquide à partir de précurseurs polymériques liquides (ex : polycarbosilane) (procédé PIP) ou de silicium liquide (procédé RMI) [M.H. Van de Voorde *et al.*, 1996], [A. Müllratzer, 1999], [R. Naslain, 2004].

Le procédé PIP permet l'imprégnation de préformes fibreuses à partir de précurseurs Si-C en solution ou à l'état fondu.

Le précurseur doit pouvoir mouiller convenablement l'architecture fibreuse et permettre d'obtenir après pyrolyse un rendement en matière céramique élevé. Après imprégnation, le matériau est pyrolysé entre 1000°C et 1400°C sous atmosphère inerte ou sous hydrogène. Comme pour le procédé CVI, la technique PIP permet de contrôler la composition de la matrice. Elle utilise aussi des techniques d'imprégnation relativement simple à mettre en oeuvre. Malheureusement, en raison d'un retrait significatif durant la pyrolyse, le matériau est poreux et un nombre important de séquences imprégnation / pyrolyse sont nécessaires pour obtenir au final un matériau présentant une porosité résiduelle voisine de celle rencontrée en CVI. Cette succession d'étapes rend le procédé long et coûteux d'autant plus que les précurseurs polymériques sont relativement chers [M.H. Van de Voorde *et al.*, 1996], [A. Müllratzer, 1999], [R. Naslain, 2004].

Une amélioration possible du procédé consiste à charger le précurseur avec des poudres céramiques de manière à limiter le retrait de la matrice après pyrolyse. Néanmoins, l'addition de telles espèces augmente considérablement la viscosité du matériau au détriment de l'imprégnation à cœur du composite fibreux [P. Greil, 1995], [P. Greil, 1998], [P. Greil, 2000], [R. Naslain, 2004].

Le procédé RMI apparaît en fait comme une technique d'élaboration hybride. En effet, la préforme fibreuse est au préalable consolidée par CVI à l'aide d'un dépôt de carbone ou bien imprégnée par PIP à partir de précurseur carbone liquide (ex : résine phénolique) puis pyrolysée. L'objectif est alors d'imprégner le matériaux poreux avec du silicium liquide (ou des alliages) aux environs de 1450°C ( $T_f(\text{Si}) = 1410^\circ\text{C}$ ) de manière à former in-situ du SiC suivant la réaction exothermique



L'application de températures élevées implique l'utilisation de fibres stables thermiquement telles les fibres de carbone haut module ou haute résistance, ou les fibres de SiC pur. Cette technique est limitée par l'endommagement des fibres suite à des interactions chimiques entre ces dernières et le silicium.

La protection des fibres est par conséquent nécessaire. Le dépôt par CVI d'une interphase servant de barrière de diffusion ou de barrière sacrificielle apparaît comme une méthode efficace pour sauvegarder l'intégrité des fibres. Le matériau utilisé dans cet objectif peut être du pyrocarbone avec une épaisseur suffisamment importante pour ne pas consommer la fibre ou bien du SiC dont la réactivité avec le silicium est plus faible. Au final, le CMC élaboré présente une porosité résiduelle presque nulle et ainsi une étanchéité et une conductivité thermique améliorée par rapport aux procédés CVI ou PIP seuls. Néanmoins, la présence de silicium libre au sein de la matrice va induire une baisse de la réfractarité et de la résistance au fluage du matériau [M.H. Van de Voorde *et al.*, 1996], [A. Müllratzer, 1999], [J.C. Ichard, 2002], [R. Naslain, 2004].

#### 1.4.3 Voie céramique

Cette voie est principalement caractérisée par le procédé NITE : "Nanopowder Infiltration and Transient Eutectoid" mis en place par A. Kohyama, Japon [A. Kohyama *et al.*, 2004].

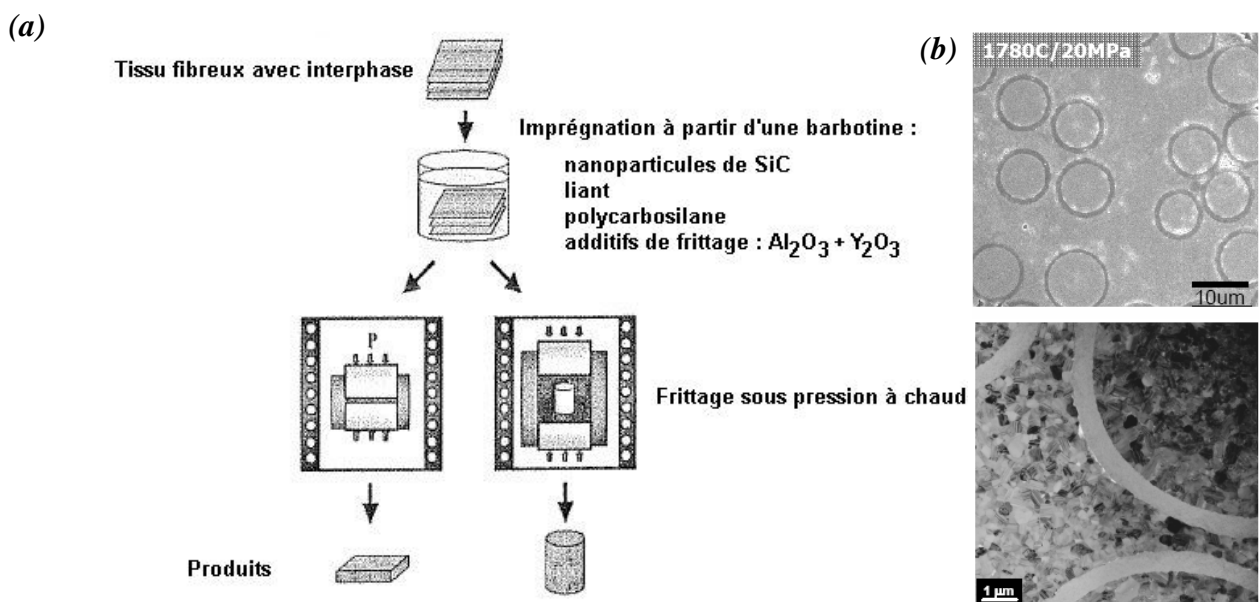
Ce procédé, détaillé figure 1-10 (a), se déroule en deux étapes. En premier lieu, un renfort fibreux 2D à base de carbure de silicium (fibres Tyranno SA) recouvert d'une interphase PyC est imprégné à partir d'une barbotine contenant un mélange de nanopoudres de SiC, polycarbosilane et aides au frittage ( $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ). En second lieu, plusieurs tissus imprégnés sont empilés les uns sur les autres puis l'ensemble est soumis à une compression à chaud. L'utilisation de nanopoudres de SiC (< 30 nm) et des additifs de frittage permet d'abaisser la température de frittage aux environs de 1800°C suite à la formation d'une phase liquide avec la silice. Les pressions appliquées varient de 15 à 20 MPa.

Ce procédé conduit à la formation de composites présentant une très faible porosité résiduelle inférieure à 5%, ainsi que des propriétés thermiques, mécaniques et une étanchéité élevées [S. Dong *et al.*, 2003], [R. Naslain *et al.*, 2003, 2004, 2005]. La figure 1-10 (b) met en évidence la microstructure de tels matériaux.

Cependant, les températures de frittage mises en jeu nécessitent l'utilisation de fibres caractérisées par une excellente stabilité thermique.

De telles températures combinées avec l'application de pressions élevées peuvent conduire à la dégradation des fibres.

Enfin, la flexibilité de la méthode apparaît limitée notamment pour la conception de pièces présentant un renfort multidirectionnel.



**Figure 1-10:** (a) Etapes suivies lors du procédé NITE pour élaborer des composites  $SiC_f/SiC$   
 (b) Microstructure des composites  $SiC_f/SiC$  élaborés par le procédé NITE  
 [Y. Katoh *et al.*, 2002, 2]

#### 1.4.4 Mise en place d'un nouveau procédé d'élaboration

Chaque procédé discuté auparavant présente ses avantages et ses inconvénients. L'utilisation de procédés d'élaboration hybrides peut apparaître comme une alternative pour optimiser la densification des composites à matrice céramique.

Dans le cadre de la diminution du coût de mise en œuvre des CMCs en termes de temps, matériels ou matières premières (fibres, précurseurs de la matrice, ...), notamment dans le but d'applications aéronautiques civiles, un nouveau procédé hybride est proposé dans cette étude. Ce procédé doit être à la fois fiable et efficace pour conduire à terme à des matériaux présentant des propriétés voisines de celles des composites élaborés industriellement par CVI tout en améliorant l'étanchéité du matériau.

La solution présentée pour répondre à ce défi technologique et scientifique consiste en l'imprégnation d'une préforme fibreuse par électrophorèse (EPI) à partir de suspensions de mélanges de poudres céramiques nanométriques.

Une étape de densification de la matrice pulvérulente est alors nécessaire par RMI ou bien par l'intermédiaire d'une technique de frittage récente à fort potentiel, le frittage flash ou spark plasma sintering (SPS).

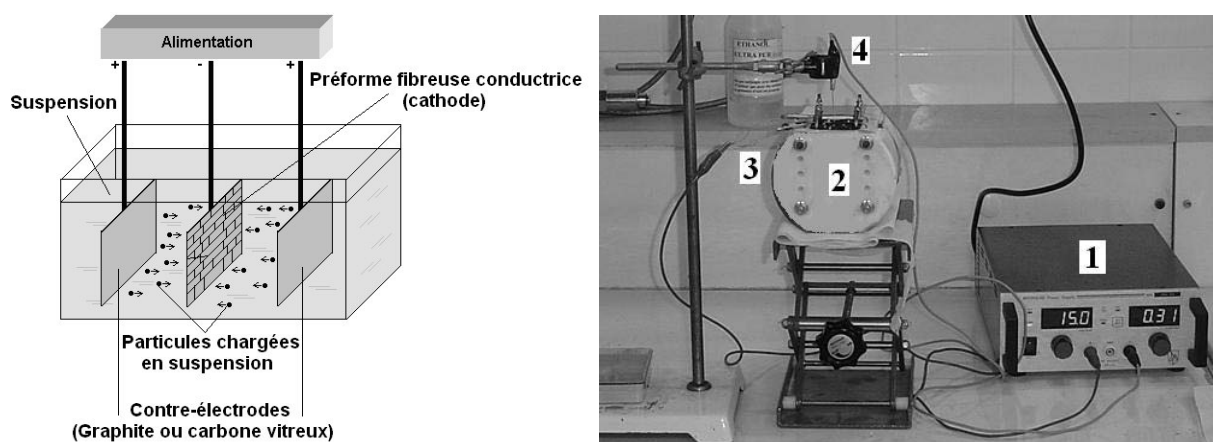
L'utilisation de préformes préalablement revêtues par une interphase déposée par CVI représente également une condition sine qua non pour réaliser des CMCs de qualité.

#### *1.4.4.1 Imprégnation d'une structure fibreuse par électrophorèse (EPI) à partir de suspensions de poudres céramiques nanométriques*

Le procédé de dépôt par électrophorèse (EPD) est récemment apparu comme une nouvelle technique alternative afin d'imprégner des architectures fibreuses 2D ou 3D [A.R. Boccaccini *et al.*, 1996], [A.R. Boccaccini *et al.*, 2001], [C. Kaya *et al.*, 2002], [E. Müller *et al.*, 2004]. L'EPD est un procédé colloïdal se déroulant en deux étapes à savoir l'électrophorèse et le dépôt de particules en suspension.

En appliquant un champ électrique entre deux électrodes, les fines particules céramiques chargées en suspension vont migrer vers une électrode de dépôt (électrophorèse) puis coalescer sur l'électrode pour former un dépôt dense de particules (déposition) [P. Sarkar *et al.*, 1996], [Y. Fukada *et al.*, 2004]. Dans le cadre de l'imprégnation de préformes fibreuses, la terminologie d'imprégnation par électrophorèse (EPI) plutôt que de dépôt par électrophorèse (EPD) est apparue plus adaptée pour décrire le procédé. L'utilisation d'un renfort conducteur électrique est privilégiée, ce dernier servant d'électrode de dépôt.

Toutefois, des préformes non conductrices peuvent également être utilisées dans une configuration s'apparentant à une imprégnation sous l'application d'une pression, exceptée que la force motrice est représentée dans ce cas par le champ électrique [Z.S. Rack *et al.*, 2000]. Pour cette étude, les préformes utilisées sont des préformes carbonées 3 D (présentées au § 1.5). La figure 1-11 présente le schéma du procédé EPI et le dispositif expérimental mis en place.



**Figure 1-11:** (a) Schéma du dispositif utilisé pour réaliser les imprégnations par électrophorèse (EPI)  
 (b) Appareillage EPI utilisé: 1 Alimentation stabilisée  
 2 Cellule d'électrophorèse  
 3 Anodes en graphite  
 4 Cathode (préforme carbonée)

L'EPD est reconnu pour être un procédé rapide, efficace et peu coûteux qui permet de mettre en forme des matériaux à géométrie complexe. Il est plus couramment mis en oeuvre pour la réalisation de dépôts ou revêtements d'oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , ...) ou non oxydes ( $\text{AlN}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiC/TiC}$ , ...), monocouches ou multicouches, sur substrats plans ou poreux [K. Moritz *et al.*, 1993], [P. Sarkar *et al.*, 1997], [L. Vandeperre *et al.*, 1997], [F. Harbach *et al.*, 1998], [F. Bouyer *et al.*, 1999], [A.R. Boccaccini *et al.*, 2004], [K. Maca *et al.*, 2004], [C. Youn *et al.*, 2004], [T. Damjanovic *et al.*, 2005], [A.M. Popa *et al.*, 2006].

Depuis quelques années, l'EPD ou plus précisément l'EPI est devenu une méthode simple et efficace pour imprégner des préformes fibreuses bien que la plupart des publications se limitent à des expériences sur tissus 2D.



Comme décrit ci-avant, l'EPI est une méthode très flexible puisqu'elle peut être réalisée sur une gamme étendue de renforts conducteur (carbone, métalliques, ...) ou non conducteur (SiC Nicalon, Mullite Mextel 720, ...) [T.J. Illston *et al.*, 1993], [A.R. Boccaccini *et al.* 1996], [C. Kaya *et al.*, 1999], [A.R. Boccaccini *et al.*, 2001], [C. Kaya *et al.*, 2002], [E. Müller *et al.*, 2004].

Dans le cadre de cette étude, les expériences d'EPI seront réalisées sur des préformes fibreuses 3D d'environ 2 mm d'épaisseur avec et sans interphase.

Pour conclure, il est important de préciser que l'étape préalable de mise en suspensions des poudres va conditionner le succès de l'imprégnation par électrophorèse.

Pour favoriser l'imprégnation à cœur de la structure fibreuse, l'élaboration de suspensions colloïdales stables contenant les particules céramiques (ou mélange de particules) les plus chargées et les mieux dispersées possibles est indispensable. Cette opération nécessite le choix du système solvant / additifs le mieux adapté aux exigences (cf. **chapitre 2 § 2.2.1** et **chapitre 3 § 3.2.1**) et le contrôle des paramètres régissant le comportement de la suspension tels que le potentiel  $\zeta$  des particules ou la viscosité de la suspension. Le détail des phénomènes permettant d'expliquer la stabilisation des particules en suspension (avec notamment la théorie DLVO, Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) ainsi que la notion de potentiel  $\zeta$  font l'objet respectivement des **annexes 1 et 2**.

#### *1.4.4.2 Densification du composite préimprégné par RMI ou frittage flash (SPS)*

Les deux techniques de densification mises en oeuvre dans le cadre de cette étude sont la RMI ou le SPS, notamment en raison de la rapidité d'exécution de ces procédés et de la possibilité de réaliser des matériaux étanches.

Les expériences de RMI ne se limiteront pas dans le cas présent à de simples infiltrations par du silicium liquide comme présentées au **§ 1.4.2**. L'utilisation d'autres métaux ou alliages a été envisagée en particulier le titane et alliages base titane ou encore le zirconium (cf. **§ 2.4.2** et **§ 3.4.2**). Les températures de fusion associées à chacun de ces éléments ainsi que le domaine de températures qui sera exploré lors des expériences de RMIs sont reportées dans le tableau 1-2.

**Tableau 1-2 : Températures de fusion des métaux utilisés pour les expériences RMIs ainsi que domaine de températures à explorer pour les divers essais à réaliser**

Métal	Température de fusion (°C)	Domaine de températures à explorer (°C)
Silicium	1410	1420 - 1550
Titane	1668	1700 - 1850
Zirconium	1852	1852 - 1900

Le mouillage du carbone par le silicium liquide, le titane liquide ou le zirconium liquide est dit réactif suite à la présence d'une réaction chimique entre le solide et le liquide. Une phase carbure (SiC, TiC ou ZrC) se forme à l'interface solide / liquide. La réaction est exothermique. L'angle de contact diminue avec la durée et tend vers une valeur correspondant à celle du silicium, du titane ou du zirconium sur respectivement le SiC, le TiC / TiC<sub>x</sub> ou le ZrC [J. Feigenblum, 2002], [N. Frage *et al.*, 2006]. La formation de la phase carbure permet ainsi le mouillage du composé carboné. Par exemple, l'angle de mouillage du silicium sur le carbure de silicium est autour de 30 à 40° [J.-G. Li *et al.*, 1996], [T.J. Whalen *et al.*, 1975].

Dans notre cas, le métal fondu va donc mouiller la préforme fibreuse carbonée imprégnée par les poudres céramiques (l'angle de contact  $\theta$  est inférieur à 90°), puis remplir le réseau micro et macroporeux par capillarité [K.L. Luthra *et al.*, 1993], [W.B. Hillig, 1994], [J.C. Ichard, 2002].

La qualité du mouillage va dépendre de plusieurs paramètres :

- la valeur de l'angle de contact initial  $\theta_0$  entre le métal et la structure de carbone,
- la vitesse de diminution de l'angle de contact  $\theta$  de manière à assurer et favoriser la mouillabilité ( $\theta$  doit être inférieur à 90° et le plus faible possible)
- la rapidité de la diffusion du carbone dans le métal afin de former l'espèce carbure à l'interface solide / liquide,
- l'exothermicité de la réaction  $M + C \rightarrow MC$  (M : métal) et la valeur du  $\Delta_f G^\circ$  (MC).

Ces paramètres sont en fait étroitement liés puisque c'est avec la formation de l'espèce carbure que la valeur de l'angle de contact diminue à partir de  $\theta_0$ .

Des différences de comportement seront donc observées suivant la nature du métal utilisé.

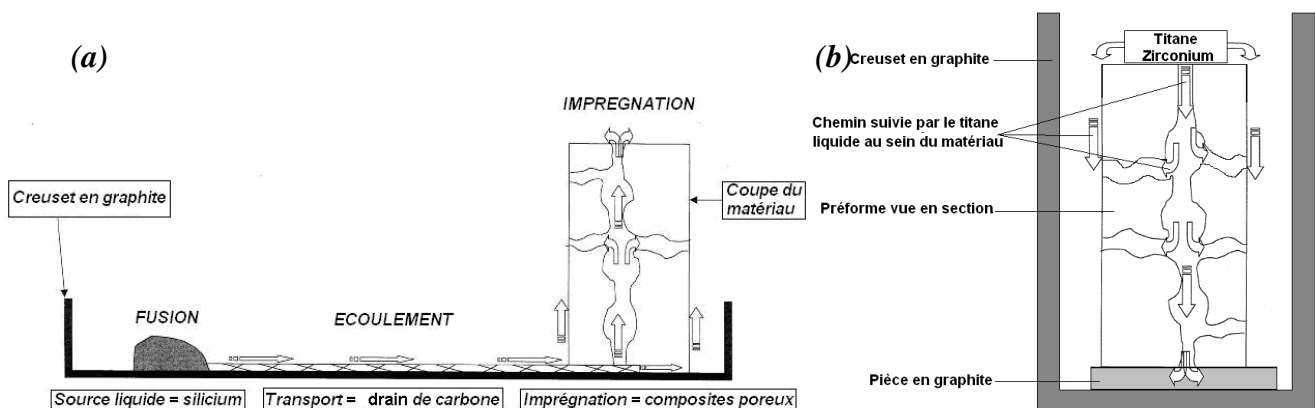
Par exemple, dans le cas du silicium, la diffusion du carbone est très rapide et la formation de cristaux de SiC presque instantanée [T.F. Page *et al.*, 1978], [R. Pampuch *et al.*, 1986], [J.N. Ness *et al.* 1986], [H. Zhou *et al.*, 1995], [J.-G. Li *et al.* 1996]. Le silicium mouille bien l'architecture fibreuse. Précisons tout de même que la pénétration du silicium et la vitesse de réaction dépendent également de la rugosité et du type de système carboné [Fitzer *et al.*, 1983].

Le titane pose plus de difficultés. Le titane liquide ne mouille pas le carbone et le temps de contact pour former une couche de TiC et abaisser l'angle de mouillage au-dessous de 90° apparaît plus long que pour le silicium [J. Feigenblum, 2002]. [N. Frage *et al.*, 2006] ont notamment montré que la stœchiométrie de TiC jouait un rôle dans la mouillabilité du système avec une amélioration du mouillage lorsque la phase  $TiC_x$  était déficiente en carbone.

Toutefois, pour les 3 cas cités dans le tableau 2-1, le métal en fusion réagira avec le système pour former un matériau composite présentant une matrice dense dont les phases sont formées in-situ.

Le type de matrice et la nature des phases envisagées sont présentés au § 1.6. La présence d'une couche protectrice pour préserver les fibres apparaît indispensable dans le cadre de ces expériences compte tenu de la réactivité des différents métaux à l'état liquide. De même, la nécessité d'avoir recours à des fibres stables thermiquement compte tenu des températures élevées d'élaboration, conditionnera le choix de la nature des préformes pour les futures expériences.

La figure 1-12 présente les schémas des protocoles expérimentaux utilisés pour des RMI à partir de silicium ou de titane / zirconium.



**Figure 1-12: (a) Schéma du protocole expérimental et du trajet suivi par  $Si_{(l)}$  au cours de la RMI [J.C. Ichard, 2002]**

**(b) Schéma du protocole expérimental et du trajet suivi par  $Ti_{(l)}$  ou  $Zr_{(l)}$  au cours de la RMI**

Dans le cadre de RMI à partir de silicium, ce dernier est transféré par l'intermédiaire d'un drain en carbone au niveau de la préforme fibreuse de manière à réaliser un apport régulier en silicium au sein du matériau et à minimiser l'obturation des pores d'entrée [J.C. Ichard, 2002].

Dans le cadre de RMI avec du titane ou du zirconium qui sont plus réactifs que le silicium, le procédé mis en œuvre est plus rudimentaire avec l'apport du métal par le sommet de la préforme.

Le protocole illustré en figure 1-12 (b) permet de contenir l'action du métal fondu au niveau des matériaux à imprégner.

Ajoutons que, dans le cas du titane, sa faible mouillabilité avec le carbone poserait également des problèmes d'écoulement le long du drain.

Les densifications par frittage SPS vont présenter des avantages et inconvénients assez similaires au cas des RMIs.

En effet, cette technique permet de réduire les paliers de réaction à quelques minutes mais les températures développées (entre 1600°C et 1700°C) vont nécessiter également l'utilisation de fibres stables thermiquement.

Contrairement au procédé RMI, une interphase d'épaisseur plus fine pourra être déposée autour des fibres en raison du caractère non réactif de la densification (dans le cadre de l'étude).

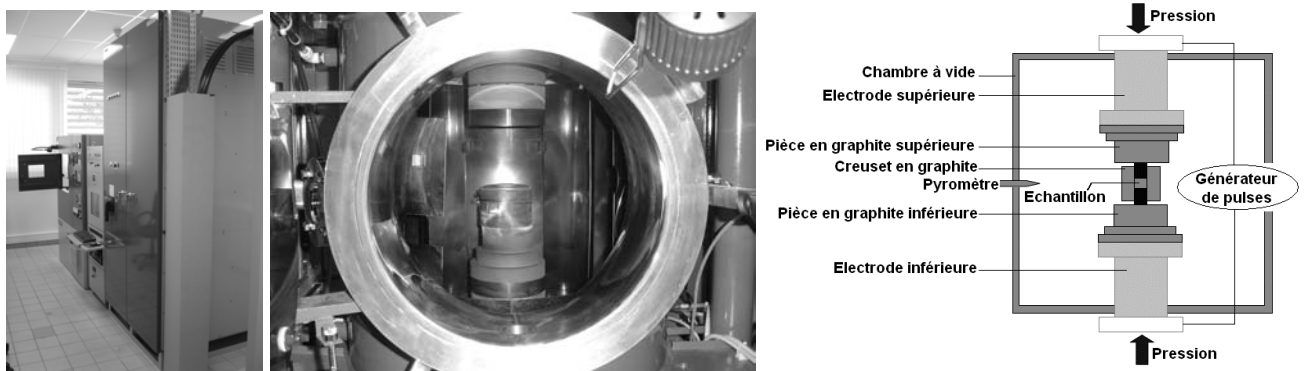
Plus précisément, cette technique de frittage, largement utilisée au Japon, permet une densification totale de fines poudres céramiques ou métalliques pour des temps de séjour très courts et des températures apparentes jusqu'à quelques centaines de degrés inférieures à celles nécessaires avec d'autres procédés de frittage.

La technique SPS repose sur l'utilisation simultanée d'un courant (continu ou pulsé) (plusieurs milliers d'ampères) et d'une pression uniaxiale (de 10 à 100 MPa). Se formerait alors entre les particules un plasma qui favoriserait le frittage notamment par élimination des impuretés de surface. Bien que le concept de plasma soit plausible, aucune preuve de son existence n'a encore pu être apportée à ce jour et l'impact du courant reste mal compris [J.H. Won et al., 2002], [W. Chen et al., 2005], [W. Yucheng et al., 2002].

Le but d'un tel procédé est notamment de permettre la minimisation de la croissance des grains de manière à élaborer un matériau nanostructuré [T. Yamamoto et al., 2004].

Des composites  $C_f / SiC$  ont déjà été élaborés par SPS par [Y. Ding et al., 2005] mais dans le cadre de fibres courtes. A l'heure actuelle, aucune densification sur préformes à fibres longues imprégnées par des poudres n'a fait l'objet de travaux.

L'équipement utilisé ainsi que le schéma du système sont présentés à la figure 1-13.



**Figure 1-13:** Equipement utilisé pour le frittage flash (DR. Sinter 2080 Sumitomo , Toulouse, France) et schéma du système.

### 1.5 Renfort fibreux utilisés

Le renfort fibreux utilisé dans cette étude correspond à des préformes carbonées 3D de type Guipex®, d'environ 2 mm d'épaisseur.

Ce genre de renfort se caractérise par une succession de couches planes liées les unes aux autres selon l'axe z. Le nombre de couches est ajusté dans cette étude à 3 ou 4 pour parvenir à une épaisseur de 2 à 3 mm [F. Christin, 2005]. L'impact de l'épaisseur de la préforme sur l'imprégnation sera présenté en détails au § 2.3.3.

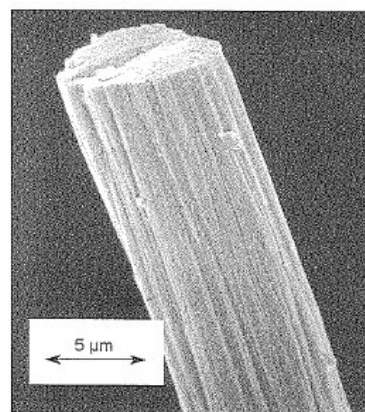
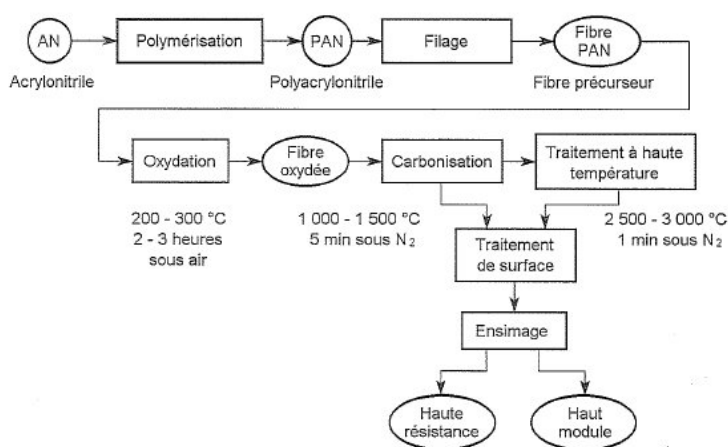
Deux types de préformes présentant des tissages différents ont été sélectionnées pour les diverses expériences présentées aux **chapitres 2 et 3**, à savoir les préformes Guipex ® GC09 ou Guipex ® GC01. Des études sur feutres RVG 2000 ont également été réalisées.

Le choix de tels renforts repose sur trois points essentiels :

- la stabilité thermique des fibres de carbone dans les conditions expérimentales testées,
- le prix des fibres de carbone bien inférieur à celui des fibres de SiC,
- la bonne conductivité électrique des fibres de carbone par rapport aux fibres de SiC dans le cadre des dépôts par électrophorèse.

Les fibres de carbone utilisées au niveau des préformes sont des fibres de carbone haute résistance ex-PAN (PAN : polyacrylonitrile) de 7 à 8 µm de diamètre.

Les étapes de fabrication de ce type de fibres ainsi que leur aspect morphologique sont reportés à titre indicatif figure 1-14. Plus de précisions sur les fibres de carbones ex-PAN sont notamment fournies par [S. Chand, 2000] et [C. Sauder, 2001].



**Figure 1-14:** (a) Etapes de fabrication des fibres de carbone à partir de polyacrylonitrile (PAN) et (b) morphologie d'une fibre ex-PAN [C. Bathias, 2005]

Néanmoins, l'utilisation de tels renforts fibreux ne présente pas que des avantages. En effet, d'une part, ces préformes vont être sensibles à l'oxydation et une protection matricielle efficace devra être réalisée.

D'autre part, dans le cadre d'élaboration de composite à matrice à base de SiC, la différence entre les coefficients de dilation de SiC ( $\alpha = 4,3$  à  $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et des fibres dans le sens de leur axe ( $\alpha = -1$  à  $-0,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) va engendrer des contraintes résiduelles d'origine thermique lors des étapes de refroidissement après densification. Finalement, ces contraintes vont induire des fissures dans la matrice perpendiculairement à l'axe des fibres (cf. § 1.3.1). Paradoxalement, la matrice qui doit protéger les fibres du milieu extérieur présente de multiples fissures qui vont devenir des chemins d'accès privilégiés pour les espèces oxydantes. Par conséquent, comme énoncé dans l'introduction générale, de tels phénomènes vont impliquer une diminution des propriétés du matériau, notamment en terme de durée de vie.

L'amélioration des propriétés de la matrice par l'apport de nouvelles phases spécifiques et/ou le contrôle de la microstructure devrait permettre de limiter la fissuration matricielle et d'augmenter la déformation à rupture du matériau.

Pour répondre à cet objectif, différents systèmes matriciels ont été étudiés dans le cadre de cette étude et font l'objet du § 1.6.

Comme précisé auparavant, le dépôt d'une interphase autour des fibres est indispensable à deux titres :

- assurer le comportement élastique endommageable imputable à ce genre de matériau
- protéger les fibres lors des expériences de RMI

Des renforts présentant des interphases PyC ou PyC + SiC ont été utilisés pour cette étude. L'épaisseur et la nature de ces interphases dépendent des exigences imposées par l'étape de densification. Par exemple, pour des expériences de RMI, l'usage d'une interphase la plus épaisse possible est conseillée de manière à limiter la dégradation du renfort fibreux par le métal liquide. Inversement, pour des densifications par SPS, la densification n'étant pas réactive, des épaisseurs similaires à celles rencontrées en CVI, pourront être appliquées. Plus de détails sont fournis dans les chapitres 2 et 3 décrivant les différentes expériences réalisées. Enfin, notons que des préformes à l'état brut et désensimées ont tout de même été utilisées en tant que référence lors des imprégnations par électrophorèse.

## 1.6 Définition de la matrice à élaborer

Une manière originale et adaptée pour améliorer les propriétés des composites à renfort carboné et à matrice base SiC repose sur la réalisation de CMCs présentant une matrice nanostructurée multiphasée non conventionnelle dans le système Si-B-C-X. Une telle matrice doit être composée de différentes phases réparties de façon homogène et dont le rôle est complémentaire :

- Ø **Une phase réfractaire** alliant légèreté, propriétés mécaniques remarquables en température, stabilité thermique et résistance à l'oxydation,
- Ø **Une phase borée** permettant de combler les fissures au sein du matériau dès 600°C par la formation d'un verre oxyde  $B_2O_3$ ,
- Ø **Une phase** tolérante aux dommages jouant le rôle de **“fusible mécanique”** et permettant la déviation des fissures matricielles

De telles matrices apparaissent difficilement réalisables dans le cadre d'une CVI tandis que le procédé EPI/RMI ou EPI/SPS semble adapté à de telles exigences.

Notre étude s'est focalisée sur les systèmes Si-B-C-Ti et Si-B-C-N qui sont apparus très prometteurs, et, de manière moins approfondie, sur le système Si-B-C-Zr qui ne sera pas abordé plus en détail dans ce chapitre.

Préalablement à la mise en suspensions des poudres, à l'imprégnation par électrophorèse puis à la densification, il est nécessaire de choisir les différentes poudres céramiques nanométriques utilisables en fonction des disponibilités du marché et des systèmes Si-B-C-X à étudier.

### 1.6.1 Choix des constituants de base de la matrice

Les différentes natures de poudres sélectionnées dans le cadre de cette étude ainsi que la granulométrie associée sont présentées dans le tableau 1-3.

**Tableau 1-3 : Propriétés des différents lots de poudres utilisées pour l'imprégnation des préformes carbonées**

Nature de la poudre	SiC	TiC	BN	$B_4C$
Fournisseur	NanoAmor (NA)	NanoAmor (NA)	NanoAmor (NA)	HC Starck
Surface spécifique (méthode BET)	28 m <sup>2</sup> /g	30 m <sup>2</sup> /g	20 m <sup>2</sup> /g	14,5 m <sup>2</sup> /g
Diamètre moyen des particules (*)	45 – 55 nm	30 nm	140 nm	150 nm

(\*) Données du fournisseur NanoAmor



A partir de ces poudres, deux systèmes suspensifs de nature différente ont été mis en place :

- les suspensions à base de poudres de SiC,
- les suspensions à base de poudres de TiC.

Dans chaque cas, l'élément bore est apporté dans la matrice par l'ajout de B<sub>4</sub>C ou de BN dans des proportions moindres que la poudre carbure (autour de 4 à 5 fois moins en volume).

En fonction de la nature de la suspension initiale, les voies d'élaboration hybrides explorées ont alors été les suivantes :

- EPI / SPS ou EPI / RMI à base de titane pour des composites imprégnés à partir de suspensions à base de poudres de SiC (**chapitre 2**),
- EPI / RMI à base de silicium pour des composites imprégnés à partir de suspensions à base de poudres de TiC (**chapitre 3**).

En conclusion, le système Si-B-C-Ti a été étudié par l'intermédiaire du procédé d'élaboration mixte et réactif EPI / RMI, à partir de suspensions à base de SiC ou de TiC; l'élément bore provenant de l'ajout de B<sub>4</sub>C ou de BN.

Le système Si-B-C-N a été exploré par le biais du procédé non réactif EPI / SPS à partir de suspensions SiC + BN.

## 1.6.2 Intérêts des systèmes Si-B-C-Ti et Si-B-C-N

Le choix d'élaborer la matrice des CMCs dans les systèmes Si-B-C-Ti ou Si-B-C-N repose sur la richesse et la complémentarité, notamment en termes de propriétés thermomécaniques, des différentes phases pouvant exister à l'équilibre.

Dans chaque système, on dénombre diverses phase(s) réfractaire(s), borée(s) et déviatrice(s) de fissures conformément au cahier des charges imposé.

### 1.6.2.1 Description des systèmes Si-B-C-Ti et Si-B-C-N

La matrice envisagée dans le système Si-B-C-Ti est schématiquement du type SiC / Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> / TiB<sub>x</sub> (x = 1 et/ou 2) où les différentes phases constituant la matrice sont formées in-situ.

En réalité cette matrice devrait être plus complexe compte tenu du nombre important de phases coexistant notamment dans le diagramme Si-Ti-C à 1400°C (RMI avec le silicium) ou à 1800°C (RMI avec le titane) [Y. Du *et al.*, 2000]. Au final la matrice pourrait être composée :

- de composé(s) réfractaire(s), carbures (SiC, TiC) et siliciures (TiSi<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>),
- de composé(s) boré(s), TiB et/ou TiB<sub>2</sub>,
- d'un composé déviateur de fissure, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

Les phases réfractaires carbures, en particulier SiC, ont déjà fait l'objet d'une description détaillée au § 1.3.2.

Les composés réfractaires intermétalliques présentent également d'excellentes propriétés thermomécaniques, des températures de décomposition élevées, ainsi qu'une bonne résistance à l'oxydation avec notamment la formation d'une couche protectrice de silice [P.J. Meschter *et al.*, 1989], [A.K. Bhattacharya, 1991], [R. Rosenkranz *et al.*, 1992], [L. Zhang *et al.*, 1998], [J. Li *et al.*, 2002].

De même, les composés TiB<sub>x</sub>, en particulier TiB<sub>2</sub>, semblent adaptés aux applications envisagées en raison de leurs bonnes propriétés en température [R.G. Munro, 2000] et de la formation d'un verre oxyde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dès 600°C pour l'autocicatrisation du composite [A. Kulpa *et al.*, 1996].

A titre d'illustration, le tableau 1-4 fournit quelques propriétés de ces différents matériaux.

**Tableau 1-4 : Quelques Propriétés des différents matériaux pouvant constituer la matrice** [M. Dupeux, 2004], [R.G. Munro, 2000 ], [A.K. Bhattacharya, 1991], [R. Rosenkranz *et al.*, 1992], [L. Zhang *et al.*, 1998], [J. Li *et al.*, 2002] [J.-P. Bailon *et al.*, 2000], [Handbook of chemistry and physics, 1983 – 1984]

Matériau	Module d'Young (GPa)	Température de décomposition (°C)	Ténacité K <sub>IC</sub> (MPa. m <sup>1/2</sup> )	Coefficient de dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	Densité
SiC	400 - 450	2730	3 – 5,1	4,7 – 5,5	3,21
TiC	420 - 470	3140	2 - 4	7,4 – 8,6	4,93
TiSi <sub>2</sub>	250	1540	?	9 – 10,5	4,10
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	160 - 225	2130	2 - 3	5,9 – 8,7 axe a 16,9 – 17,8 axe c	4,32
TiB <sub>2</sub>	530 - 570	2900	6,2	6,4 – 8,9 axe a 9,2 – 11,6 axe c	4,52

La phase déviatrice de fissures envisagée est  $Ti_3SiC_2$ . Ce matériau fait partie de la famille des composés ternaires  $M_{N+1}AX_N$  (avec  $N = 1, 2$  ou  $3$ ) où  $M$  est un métal de transition,  $A$  un élément du groupe A (III A et IV A principalement) et  $X$  l'élément C ou N [M.W. Barsoum, 2000].  $Ti_3SiC_2$  représente la phase MAX la plus étudiée des 50 espèces répertoriées à ce jour dans le cadre de cette nouvelle famille de matériaux nanolamellaires stables thermodynamiquement.

Stable thermiquement jusqu'au moins  $1700^\circ C$  sous atmosphère inerte, ce matériau possède des propriétés uniques entre céramique et métal, notamment une tolérance aux dommages et un caractère déviateur prononcé [M.W. Barsoum et al., 1996], [R. Radhakrishnan et al., 1999], [M.W. Barsoum, 2000], [Y. Zhou et al., 2000], [N.P. Brodnikovskii et al., 2003].

Le paragraphe 1.6.2.2 s'attarde à détailler la structure et les propriétés caractéristiques d'un tel matériau.

La matrice envisagée dans le système Si-B-C-N serait composée d'un mélange homogène de phases nanostructurées SiC / BN. Des études dans le système Si-B-C avec un mélange SiC- $B_4C$  sont également prévues. Les différentes phases constituant la matrice sont dans ce cas apportées dès l'imprégnation par électrophorèse sous la forme de poudres céramiques nanométriques puisque le mode de densification par SPS n'est pas réactif pour de tels mélanges. La matrice est au final moins complexe que dans le cadre de densification par RMI avec SiC comme unique phase réfractaire et BN jouant à la fois le rôle de phase borée pour la cicatrisation matricielle (comme  $B_4C$ ) et de phase déviatrice de fissures en raison de son caractère lamellaire s'apparentant au cas du graphite (cf. § 1.3.3 et figure 1.8).

#### 1.6.2.2 La phase déviatrice de fissures $Ti_3SiC_2$

La matrice composite envisagée dans le cadre de l'élaboration de CMCs dans le système Si-B-C-Ti s'apparente à : SiC/  $Ti_3SiC_2$  /  $TiB_x$  dans laquelle  $Ti_3SiC_2$  servirait de « fusible mécanique » en raison de sa structure lamellaire caractéristique des phases déviateuses de fissures.  $Ti_3SiC_2$  serait formé in-situ par réaction entre TiC et du silicium liquide ou SiC + C avec du titane liquide [R. Radhakrishnan et al., 1996], [S.-B Li et al., 2004], [B. Lim et al. 2001], [T. El-Raghy et al., 1999] (cf. chapitre 2 et 3).

$Ti_3SiC_2$  présente une maille hexagonale (cf. figure 1.15, [J.F.Li *et al.*, 2001]) consistant en l'empilement de 3 couches d'atomes de titane (formant des octaèdres), suivi d'une couche intercalée d'atomes de silicium [N.P. Brodnikovskii *et al.*, 2003]. L'atome de carbone occupe le site octaédrique formé par les atomes de titane.

Le caractère lamellaire du matériau est en fait lié à l'existence de liaisons fortes covalentes Ti-C et de liaisons métalliques relativement faibles Ti-Si [N.P. Brodnikovskii *et al.*, 2003], [Y. Zhou *et al.*, 2000]. La succession de couches  $Ti_3C_2$  et de couches d'atomes de silicium présentée figure 1-16 (a) permet d'assurer le caractère déviateur de fissure de ces composés lamellaires [M.W. Barsoum, 2000]. Le schéma figure 1-16 (b) illustre le chemin que peut suivre une fissure dans un grain de  $Ti_3SiC_2$  [S. Li *et al.*, 2002] (la propagation de la fissure est ici perpendiculaire au plan de base de  $Ti_3SiC_2$ ). Dans cet exemple, la fissure pénètre dans une couche  $Ti_3C_2$  du grain lamellaire puis est déviée au niveau de l'interface plus faible constituée des atomes de silicium (dissipation de l'énergie). Ce processus se poursuit alors jusqu'à ce que l'ensemble du grain soit traversé ou que la fissure s'arrête.

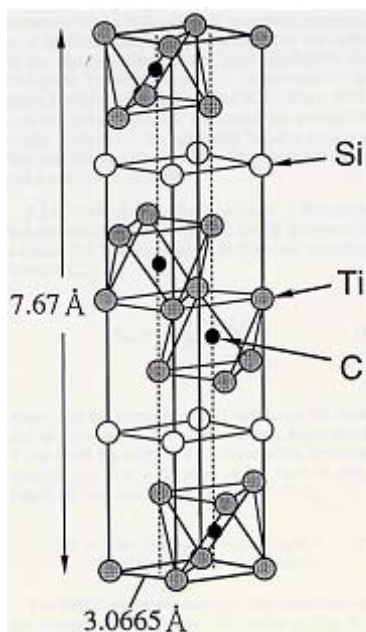


Figure 1-15 : Maille de  $Ti_3SiC_2$  [N.P. Brodnikovskii *et al.*, 2003]

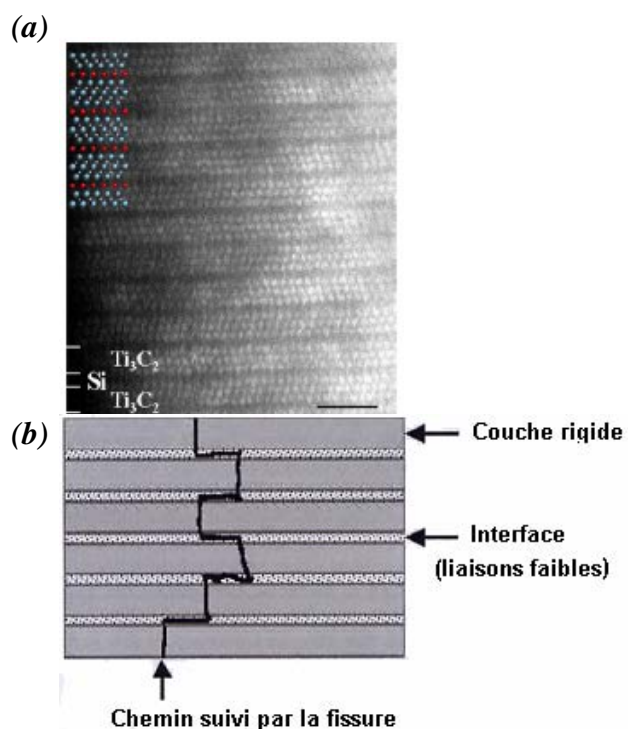


Figure 1-16 : (a) Image en microscopie électronique en transmission d'un film de  $Ti_3SiC_2$  (001) montrant la structure nanolamellaire caractéristique du matériau [H. Högborg *et al.*, 2005]

(b) Schéma de la déviation d'une fissure dans un grain de  $Ti_3SiC_2$  [S. Li *et al.*, 2002]

Ce matériau présente également des facilités d'usinage. De plus, il possède une densité moyenne de 4,53, un module d'Young élevé (326 GPa) [N.P. Brodnikovskii *et al.*, 2003], [M.W. Barsoum, 2000], une bonne résistance aux chocs thermiques (conductivité thermique de  $32 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $1200^\circ\text{C}$  et deux coefficients de dilatation thermique de  $8,6$  et  $9,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  respectivement suivant les axes a et c) [M.W. Barsoum *et al.*, 1999].

Bien que présentant un comportement fragile à température ambiante,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  est tolérant aux dommages [Y. Zhou *et al.*, 2000] et présente une ténacité  $K_{\text{IC}}$  de 6 à  $7,20 \text{ MPa.m}^{1/2}$  élevée par rapport à BN ou au graphite. De nombreux mécanismes permettant de développer la tolérance aux dommages et de limiter la propagation de microfissures sont présents tels que la déviation de fissures, le délaminage des grains de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , ... [M.W. Barsoum, 2000].

$\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  présente également un caractère ductile marqué au-delà de  $1000^\circ\text{C}$  (la température de transition fragile - ductile est de  $1050^\circ\text{C}$ ).

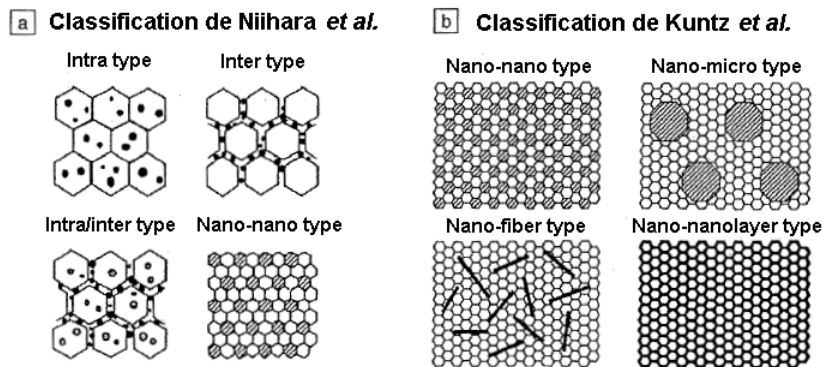
Enfin, ce matériau offre une très bonne résistance à l'oxydation pour des températures inférieures à  $1100^\circ\text{C}$  avec le développement d'une double couche oxyde,  $\text{TiO}_2$  rutile en surface et un mélange  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  à coeur retardant l'oxydation (faible variation de masse) [Z. Sun *et al.*, 2001, 1], [Z. Sun *et al.*, 2001, 2], [S. Li *et al.*, 2003].

### 1.6.3 Apport de la nanostructure

Depuis plusieurs années, le concept de nanostructure connaît un essor significatif dans le domaine des matériaux. En effet, à titre d'exemple, l'affinement de la microstructure des matériaux devrait conduire à une multiplication des obstacles au mouvement de dislocation (effet Hall-Petch), notamment dans les métaux, et une diminution de la taille du défaut critique provoquant la rupture des matériaux fragiles. Finalement, ces matrices nanocristallines développeraient des propriétés physiques et mécaniques uniques telles qu'une ténacité, une ductilité ou encore une résistance à la rupture améliorées par rapport à leurs homologues microcristallines [J.D. Kuntz *et al.*, 2004].

Cependant, les potentialités offertes par ces nanostructures sont loin d'avoir été explorées, en particulier à cause des difficultés de mise en œuvre de tels matériaux [J.D. Kuntz *et al.*, 2004]. De nouveaux procédés d'élaboration tels que le SPS devraient permettre à terme de dépasser ses limitations technologiques.

Plusieurs terminologies existent pour décrire un matériau nanostructuré. La figure 1-17 présente à ce titre une classification établie par [K. Niihara *et al.*, 1993] et [J.D. Kuntz *et al.*, 2004].



**Figure 1-17 :** Classifications de Niihara (a) et de Kuntz (b) des différents types de matrices nanostructurées en fonction de la taille et de la nature des grains [K. Niihara *et al.*, 1993] et [J.D. Kuntz *et al.*, 2004].

Dans le cadre de l'élaboration des CMCs à partir de poudres céramiques de taille nanométrique en utilisant notamment le procédé EPI / SPS, le développement d'une matrice nanostructurée est prévisible. En se référant à la nomenclature de Niihara et Kuntz, figure 1-17, les nanostructures "inter type", "nano-micro type" et "nano-nano type" sont les plus probables.

## 1.7 Conclusion

Dans le cadre d'applications aéronautiques entre 600°C et 1400°C, et plus spécifiquement entre 600°C et 1000°C, deux nouveaux procédés d'élaboration hybrides ont été mis en place pour l'élaboration de CMCs à renfort carboné et matrice à base de SiC.

Afin de minimiser les coûts de fabrication tout en essayant d'améliorer les propriétés de la matrice par rapport aux matériaux  $C_f/SiC$  élaborés par CVI (procédé industriel utilisé à Snecma Propulsion Solide), l'option d'un procédé d'élaboration par voie liquide a été sélectionnée.

Quelle que soit la méthode, le procédé se veut, rapide, économique, fiable et efficace. Plus précisément, l'élaboration du matériau consiste en trois étapes :

- 1) la mise en suspensions de poudres céramiques nanométriques :  $SiC$ ,  $TiC$ ,  $B_4C$  et  $BN$ ,
- 2) l'imprégnation de la préforme fibreuse carbonée par électrophorèse (EPI) à partir de suspensions à base de  $SiC$  ou de  $TiC$ , l'espèce borée étant ajoutée en défaut,
- 3) la densification du matériau composite par RMI ou SPS.

Deux terminologies ont été établies suivant la nature de l'étape de densification :

- le procédé EPI / RMI pour une densification réactive par imprégnation des préformes préimprégnées à l'aide d'un métal fondu,
- le procédé EPI / SPS pour une densification non réactive par frittage flash de la matrice pulvérulente.

L'objectif final est de concevoir un composite à matrice céramique multiphasée, si possible nanostructurée dans le système  $Si-B-C-X$ . Cette matrice doit pouvoir présenter 3 grandes variétés de phases qui permettront de renforcer les propriétés de la matrice :

- une ou des phase(s) réfractaires présentant d'excellentes propriétés thermomécaniques,
- une ou des phase(s) borée(s) permettant l'autocicatrisation de la matrice dès  $600^\circ C$ ,
- une phase servant de "fusible mécanique" pour limiter la fissuration matricielle qui suit l'étape de refroidissement après densification.

Dans cette optique, deux systèmes sont apparus les plus prometteurs, à savoir les systèmes  $Si-B-C-Ti$  et  $Si-B-C-N$ .

Dans le premier cas, une matrice du type SiC / Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> / TiB<sub>x</sub> (x = 1 ou 2) est envisagée, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> servant de déviateur de fissures en raison de sa structure lamellaire. Les différentes phases constituant la matrice sont formées in-situ après RMI. Dans le second cas, une matrice du type SiC/BN a été retenue, BN jouant à la fois le rôle de pourvoyeur en élément bore et de déviateur de fissures.

Afin d'assurer les propriétés mécaniques du composite et de protéger le renfort fibreux, le dépôt par CVI d'une interphase entre fibres et matrice sera au préalable indispensable avant toute imprégnation par électrophorèse.

L'élaboration des CMCs puis leurs caractérisations ont été réparties dans la suite de l'étude suivant deux grands axes (**chapitre 2 et 3**) en fonction de la nature de la suspension initiale à base de poudres de SiC ou de poudres de TiC.

Dans un contexte international, ce sujet se démarque sur deux points principaux :

- le côté complètement novateur des procédés d'élaboration hybrides mis en place pour la conception de composites thermostructuraux,
- la réalisation d'une matrice présentant une morphologie, une structure et une composition chimique inédite par rapport aux matériaux actuellement élaborés dans le domaine des CMCs, mais également des céramiques en général.

En effet, à notre connaissance, les imprégnations par électrophorèse réalisées à partir de nanopoudres de SiC, TiC ou mélanges de poudres avec B<sub>4</sub>C ou BN sont expérimentées pour la première fois sur des préformes 3D. Les travaux de E. Müller [**E. Müller et al., 2003**], [**E. Müller et al., 2004**], ne font mention que de l'imprégnation de tissus 2D à partir de suspensions de poudres de SiC de diamètre moyen 500 nm. D'autres auteurs tels que A.R. Boccaccini [**A.R. Boccaccini et al., 2001**] restent très vagues à ce sujet. Concernant les étapes de densification, la technique de frittage flash est pour la première fois utilisée dans le cadre du frittage de matrice de CMCs présentant un renfort 3D à fibres longues. Le procédé RMI est également utilisé de manière innovante dans le cadre de l'élaboration d'une matrice non conventionnelle dans le système Si-B-C-Ti à partir d'une matrice pulvérulente. Enfin, l'association de ces techniques pour conduire aux procédés EPI / SPS ou EPI / RMI ne fait l'objet d'aucune étude antérieure.



Enfin, le faible coût de production par rapport aux procédés actuellement en vigueur pour concevoir les CMCs à matrice SiC et renfort carboné est également un attrait indéniable de ces nouvelles techniques d'élaboration.





---

## **Chapitre 2**

Elaboration de CMCs par les voies  
*Imprégnation par Electrophorèse (EPI) /  
Frittage Flash (SPS)*

ou

*Imprégnation par Electrophorèse (EPI) /  
Infiltration Réactive par un Métal fondu  
(RMI)*

à partir de suspensions à base de  
poudres nanométriques de SiC

## Chapitre 2

### Elaboration de CMCs par la voie EPI / SPS ou EPI / RMI à partir de suspensions à base de poudres de SiC

#### Sommaire

<b>2.1</b>	<b>Contexte</b>	<b>43</b>
<b>2.2</b>	<b>Mise en suspensions des poudres céramiques nanométriques</b>	<b>44</b>
2.2.1	Choix des systèmes solvant - dispersant	44
2.2.2	Etude de stabilité des suspensions de SiC	48
2.2.3	Comparaison des données expérimentales à la théorie DLVO	53
2.2.4	Mélanges SiC-B <sub>4</sub> C et SiC-BN	56
<b>2.3</b>	<b>Imprégnation par EPI</b>	<b>57</b>
2.3.1	Influence de la concentration en poudres céramiques sur l'imprégnation	58
2.3.2	Modèle qualitatif mettant en évidence les phénomènes physico-chimiques conduisant aux observations expérimentales	62
2.3.3	Influence de la texture de la préforme sur l'imprégnation	64
2.3.4	Imprégnation par des mélanges de SiC-B <sub>4</sub> C et SiC-BN	66
2.3.5	Influence d'une consolidation par CVI de la préforme avant EPI	68
<b>2.4</b>	<b>Densification du matériau par EPI après imprégnation</b>	<b>71</b>
2.4.1	Frittage Flash (Spark Plasma Sintering, SPS) : systèmes SiC-B <sub>4</sub> C et SiC-BN	71
2.4.2	Reactive Melt Infiltration (RMI) : système SiC-B <sub>4</sub> C	81
2.4.2.1	RMI avec Ti <sub>(l)</sub> et alliages de titane	82
2.4.2.2	Apport de RMI successives Ti <sub>(l)</sub> puis Si <sub>(l)</sub> dans la conception de la matrice	96
<b>2.5</b>	<b>Caractérisations mécaniques des matériaux élaborés</b>	<b>100</b>
2.5.1	Composites élaborés par le procédé EPI / SPS	100
2.5.1.1	Dureté, tolérance aux dommages et résistance à la propagation de fissures des matrices frittées par SPS	101
2.5.1.2	Flexion 3 points sur C <sub>f</sub> /SiC-B <sub>4</sub> C et C <sub>f</sub> /SiC-BN	105
2.5.2	Composites élaborés par le procédé EPI / RMI	108
2.5.2.1	Flexion 3 points sur composite après RMI Ti <sub>(l)</sub> puis RMI Si <sub>(l)</sub>	108
2.5.2.2	Traction sur composite après RMI Ti <sub>(l)</sub> puis RMI Si <sub>(l)</sub>	111
<b>2.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>115</b>

## 2.1 Contexte

Une première voie explorée dans l'élaboration de composites à renforts fibreux carbonés multidirectionnels dans le système Si-B-C-X repose sur l'imprégnation par EPI des préformes fibreuses 3D à partir de suspensions de poudres nanométriques de SiC suivi d'une densification du matériau. Le matériau devra alors présenter une matrice nano - microstructurée combinant :

- phase(s) réfractaire(s) (carbures, intermétalliques)
- phase(s) autocicatrisante(s) (à base de bore)
- phase(s) déviateur(s) de fissure.

Dans ces systèmes, la phase borée est incorporée au sein du composite par l'intermédiaire de poudres nanométriques de B<sub>4</sub>C ou BN ajoutées au système à base de SiC.

Deux procédés de densification ont été mis en œuvre :

- une voie non réactive : Frittage Flash ou Spark Plasma Sintering (SPS) dans le cadre des systèmes Si-B-C et Si-B-C-N
- une voie réactive : Reactive Melt Infiltration (RMI) dans le cas des systèmes Si-B-C-Ti et Si-B-C-Zr

Selon le procédé par voie non réactive, tous les éléments constitutifs de la matrice sont introduits dans le composite sous forme de poudres. Le frittage conduit à la coalescence des particules par construction et croissance de ponts entre les grains. Suit enfin la densification de la matrice par élimination de la porosité. Dans cette étude, les matériaux à renfort carboné seront constitués d'une matrice de SiC-B<sub>4</sub>C ou SiC-BN.

Selon le procédé par voie réactive, un métal porté au-delà de sa température de fusion (Ti, Si, Zr, alliage de titane: Ti6Al4V) réagit avec les poudres céramiques nanométriques au sein de la préforme de manière à former in-situ une matrice dense présentant le type de phases désirées. Dans le cadre de cette étude, la RMI est apparue comme le seul moyen de former la phase MAX déviateur de fissures, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> dans le système Si-B-C-Ti. Les matériaux élaborés seront du type C<sub>f</sub> / (SiC-TiC-Ti<sub>y</sub>Si<sub>x</sub>)-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-TiB<sub>z</sub> et C<sub>f</sub> / ZrC – Zr<sub>x</sub>Si<sub>y</sub> – ZrB<sub>2</sub>.

Deux projets d'article situés à la fin de ce mémoire détaillent avec précision les différentes étapes conduisant à l'élaboration des CMCs présentés dans cette partie.

**Projet d'article 1:** "Electrophoretic impregnation of 3D woven carbon fibre preforms from nanoscale single SiC and mixture SiC + B<sub>4</sub>C powders, and densification of the composite material".

**Projet d'article 2:** "Elaboration of C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C and C<sub>f</sub> / SiC-BN composites from 3D woven carbon preform impregnated by electrophoresis from nanoscale SiC + B<sub>4</sub>C and SiC + BN powders, densified using Spark Plasma Sintering."

## 2.2 Mise en suspensions des poudres céramiques nanométriques

Pour un système colloïdal donné, il est nécessaire de choisir l'association **solvant** (polaire, apolaire) + **additifs** (dispersant, liant) la plus appropriée à la réalisation des suspensions les plus stables et les mieux dispersées (stabilisation électrostatique, stérique ou électrostérique entre les particules). Le développement de charges électriques au niveau de la particule et de sa double couche ionique représente également une étape importante pour l'imprégnation par EPI. La particule peut être chargée par ionisation des liaisons de surface ou bien encore lors de l'adsorption de composés ioniques tels qu'un polymère (présence de groupements fonctionnels ionisés tels que -COOH ou -NH<sub>x</sub> au niveau des chaînes de polymère) ou un sel (AlCl<sub>3</sub>, ...). La double couche électrique créée autour de la particule permet alors d'assurer sa stabilité en suspension ainsi que son déplacement lors de l'application d'un champ électrique [F. Harbach *et al.*, 1998].

### 2.2.1 Choix des systèmes solvant + dispersant

Le dépôt ou l'imprégnation de matériaux par électrophorèse implique indubitablement l'utilisation de solvants polaires caractérisés par une permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  la plus élevée possible de manière à favoriser la mobilité des particules lors de l'application d'un champ électrique. En fait, lors de l'application d'un champ électrique  $E$ , les particules vont être animées d'une vitesse ( $v$ ).

Les particules sont ensuite principalement ralenties dans le liquide par des forces de frottement proportionnelles à la vitesse ( $F_{\text{frott}} = -\gamma v$ ). L'expression la vitesse est décrite par la relation :

$$v = \mu E \quad (\text{Équation 2.1})$$

où  $\mu$  correspond à la mobilité électrophorétique de la particule (en  $\mu\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) dont l'expression (équation 2.2) est donnée, en première approximation, par la formule d'Henry [R.J. Hunter, 1989].

$$\mu = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{3\eta} f(\kappa a) \quad (\text{Équation 2.2})$$

avec :  $\eta$  viscosité du liquide

$\varepsilon_r \varepsilon_0$  permittivité diélectrique du liquide,

$f(\kappa a)$  est une fonction comprise entre 1 pour  $\kappa a \ll 1$  et 1.5 pour  $\kappa a \gg 1$

(cf. **annexe3**),

$1/\kappa$  longueur de Debye, ie épaisseur de la double couche ionique,

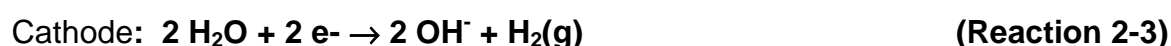
$a$  rayon de la particule,

$\zeta$  potentiel Zeta.

Ainsi, des particules à fort potentiel  $\zeta$  dans un solvant à constante diélectrique élevée présenteront une mobilité plus importante.

De tous les solvants, l'eau présente l'avantage de posséder une permittivité diélectrique relative très élevée  $\varepsilon_r = 80$ , de présenter un faible coût et aucun danger pour l'environnement [J. Tabellion *et al.*, 2003]

Malheureusement, un dégazage lié à la réaction d'électrolyse de l'eau se produit au niveau des électrodes dès l'application d'une tension supérieure à 2 V (dégagement de  $\text{H}_2$  à la cathode et d' $\text{O}_2$  à l'anode) [C. Kawai *et al.*, 1996]. Les différentes réactions sont présentées ci-dessous.



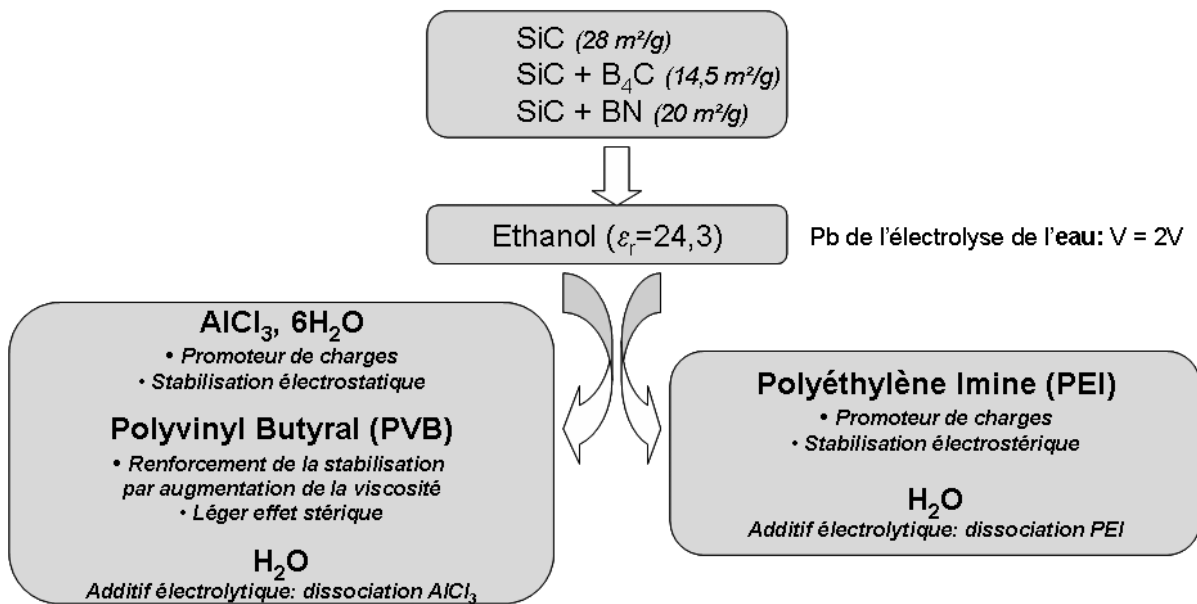


L'affranchissement de ces phénomènes de dégazage nécessiterait la mise en place de mesures spécifiques qui pourrait alourdir le procédé d'imprégnation de préformes carbonées, telles que l'utilisation d'électrode réactive (ex.: substrat en palladium) [T. Uchikoshi *et al.*, 2001] ou de membranes intermédiaires [M. Ordnung *et al.*, 2002].

Pour cette raison, des solvants organiques sont plus communément utilisés pour la réalisation de suspensions dans le cadre de dépôts par électrophorèse.

Dans cette optique, l'éthanol peut apparaître comme un solvant plus adapté à l'EPI, celui-ci possédant une permittivité diélectrique relative assez élevée  $\epsilon_r = 24,3$  et ne présentant pas de nocivité particulière.

Deux systèmes d'additifs ont retenu notre attention concernant la dispersion de particules de SiC (et mélange SiC + B<sub>4</sub>C ou BN) dans l'éthanol. Les différents systèmes et le rôle de chaque additif sont présentés à la figure 2.1.



**Figure 2.2:** Systèmes suspensifs utilisés dans le cadre de la mise en suspension de poudres nanométriques de SiC et de mélanges SiC + B<sub>4</sub>C ou BN.

Le système AlCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O + Polyvinyl Butyral (PVB) a fait l'objet d'études concernant l'élaboration de suspensions de SiC pour des dépôts par EPI sur des substrats plans [F. Bouyer *et al.*, 1999], [F. Bouyer, 1999].

Le système Polyéthylène Imine (PEI) est plus communément utilisé dans la mise en suspensions de poudres céramiques.

Le surfactant PEI est notamment décrit comme un additif "universel" idéal pour les codépôts en raison de son affinité avec de nombreuses poudres métalliques ou céramiques dont le carbure de silicium [Y. Fukada *et al.*, 2004, 1], [Muller *et al.*, 2004], [J. Sun *et al.*, 2001].

En suspension éthanolique (ou aqueuse), les particules de SiC vont développer en surface des groupements silanol Si-OH qui vont réagir avec les molécules du solvant. Les réactions 2-5 et 2-6 présentent les dissociations possibles des groupes Si-OH [F. Bouyer *et al.*, 1999], [Y. Fukada *et al.*, 2004, 2].



Les groupes Si-O<sup>-</sup> et Si-OH<sup>2+</sup> coexistent en surface des particules et leur concentration respective dépend du pH de la suspension.

La présence de ces groupements silanol a été mise en évidence par des analyses en spectrométrie de photoélectrons X des liaisons de surface de la poudre de SiC fournie par NanoAmor. Plus de précisions sont fournies dans le **projet d'article 1**.

Dans les suspensions légèrement acides de SiC (ou SiC + B<sub>4</sub>C ou BN), le chlorure d'aluminium hydraté va être ionisé et servir de promoteur de charges par adsorption spécifique des ions Al<sup>3+</sup> en surface des particules de SiC au niveau des liaisons Si-OH. Le PVB (M<sub>w</sub> = 90000 à 120000) va lui renforcer la stabilité de la suspension par augmentation de la viscosité du milieu sans adsorption au niveau de la surface de particules de SiC [F. Bouyer *et al.*, 1999].

En suspension, les chaînes de PEI (polybase branchée, M<sub>w</sub> ~ 25000) vont se charger positivement par protonation des groupements amines -NH<sub>x</sub> (x = 1, 2 ou 3) et s'adsorber en surface des particules par interaction électrostatique au niveau des groupements superficiels Si-O<sup>-</sup> des particules, ou par liaison hydrogène [F. Tang *et al.*, 2006], [X. Zhu *et al.*, 2003], [E. Müller *et al.*, 2003], [J. Sun *et al.*, 2001]. Le PEI joue à la fois le rôle de stabilisant électrostatique et stérique.

Enfin l'eau, présente dans les deux systèmes suspensifs, est ajoutée en tant qu'additif électrolytique servant à promouvoir la dissociation dans l'éthanol de AlCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O ou des chaînes de PEI.

Pour chacun des deux systèmes choisis, la détermination des paramètres optimaux conduisant aux suspensions les plus stables et les mieux dispersées doit être entreprise. Suivra une sélection du système le plus adapté à notre étude d'imprégnation de préformes carbonées 3D par électrophorèse.

### 2.2.2 Etude de stabilité des suspensions de SiC

Plusieurs paramètres pertinents peuvent être pris en compte dans l'étude de la stabilité – dispersion d'une suspension tels que la mesure du **potentiel  $\zeta$** , le **comportement en sédimentation** de la suspension, la **viscosité** ou encore la **conductivité du milieu**.

En raison de leur complémentarité et pour des causes logistiques, la stabilité des suspensions a été caractérisée en combinant des mesures de mobilité électrophorétique (potentiel  $\zeta$ ) de suspensions de poudres de SiC pour diverses concentrations en additifs avec des essais de sédimentation sur les différentes suspensions réalisées pour les mesures de mobilités [J.H. Adair *et al.*, 2001], [C.-H. Yeh *et al.*, 1995], [E. Müller *et al.*, 2004], [K. Ma *et al.*, 1999].

Les essais de sédimentation sont réalisés sur des suspensions avec 2,7 % vol. (10 % pds) de particules de SiC. L'étude repose sur l'observation et la comparaison des éprouvettes après 12 jours de mise au repos. Une attention particulière est portée au niveau des culots de sédimentation et de l'homogénéité en concentration des particules dans l'éprouvette (déphasage). Une concentration en poudre fixée à 2,7 % vol représente une valeur intermédiaire entre des suspensions concentrées ( $\geq 10$  % vol) et des suspensions diluées ( $< 1\%$  vol) et va permettre de réaliser des essais fiables à moindre coûts (en terme de facilité de mise en suspension et de quantité de poudres nanométriques utilisées). Même si cette analyse reste surtout qualitative, elle apporte des renseignements sur l'existence de possibles effets de répulsions stériques pouvant renforcer la stabilité de la suspension colloïdale. Ces effets, souvent liés à l'adsorption de chaînes d'additifs polymériques en surface des particules, ne peuvent pas être caractérisés par la mesure de potentiels  $\zeta$ . En effet, cette technique de caractérisation des suspensions ne témoigne que de l'aspect électrostatique des interactions entre particules.

Le potentiel  $\zeta$  va donc fournir une information sur le comportement électrostatique de la suspension en révélant notamment le comportement des ions interagissant avec la surface de la particule. Plus le potentiel  $\zeta$  sera élevé et plus les forces de répulsion coulombienne seront grandes, impliquant ainsi une augmentation de la stabilité des colloïdes en suspension. Une suspension présentant un potentiel  $\zeta$  inférieur à 10 mV est souvent considérée comme instable, alors qu'une valeur supérieure à environ 30 mV confère en général une bonne stabilité.

La connaissance du potentiel  $\zeta$  des particules de SiC en suspensions apparaît donc importante dans le cadre de la réalisation de suspensions pour électrophorèse.

Les mesures de mobilité  $\mu$  sont réalisées par l'intermédiaire d'un Zetasiser 3000 Malvern et nécessite l'utilisation de suspensions extrêmement diluées (environ 1 goutte de suspension à 2,7 % vol de poudres de SiC dans 20 mL de solvant). Le passage de la mobilité  $\mu$  au potentiel  $\zeta$  se fera en utilisant la formule de Smoluchovski [R.J. Hunter, 1989] (équation 2.3) qui correspond à la formule de Henry pour  $f(\kappa a) = 1$  ( $\kappa a \ll 1$ ).

$$\zeta = \frac{\mu \eta}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad \text{(Equation 2.3)}$$

avec :  $\mu$  la mobilité électrophorétique ( $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$\eta$  la viscosité du liquide (Pa.s)

$\varepsilon_r \varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du liquide ( $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$ )

En conclusion, les valeurs de potentiel  $\zeta$  déterminées vont représenter une approximation des valeurs réelles pour deux principales raisons :

- l'utilisation de suspensions très diluées pour mesurer  $\mu$  (suspensions mère à 2,7 % vol de SiC pour les études en sédimentation)
- l'utilisation de la formule de Smoluchovski pour calculer  $\zeta$ .

Plus de précisions sur les hypothèses formulées et leurs validités sont fournies en **annexe 3** ainsi que dans le **projet d'article 1**.

Ces valeurs restent néanmoins un bon critère de comparaison des suspensions entre elles d'autant plus que le potentiel  $\zeta$  de Smoluchovski représente souvent la limite inférieure du potentiel  $\zeta$  réel [R.J. Hunter, 1989].

Les différentes expériences réalisées et les données collectées par zétamétrie sont reportées aux tableaux 2-1 et 2-2.

**Tableau 2-1: Mesures en zétamétrie du potentiel  $\zeta$  en fonction de la concentration en PEI pour une suspension de poudres de SiC NA (solution mère à 10 % pds). Les concentrations sont données en mg/m<sup>2</sup> de poudres (surface spécifique des particules de SiC déterminée à 28 m<sup>2</sup>/g).**

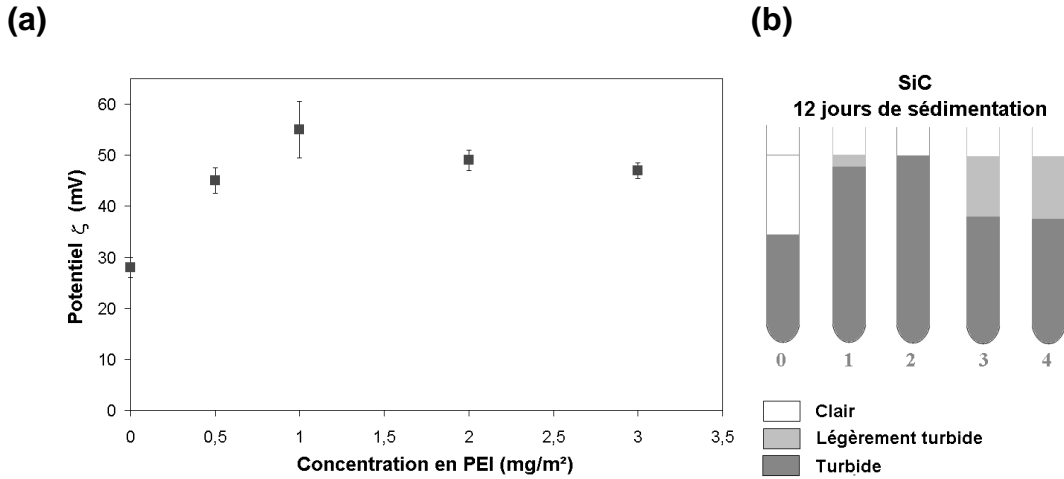
		Système PEI				
C <sub>PEI</sub> (mg/m <sup>2</sup> )		0	0.5	1	2	3
$\zeta$ (mV)		28 ± 2	45 ± 3	55 ± 6	49 ± 2	47 ± 2

**Tableau 2-2: Mesures en zétamétrie du potentiel  $\zeta$  en fonction de la concentration en AlCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O pour une suspension de poudres de SiC NA (solution mère à 10 % pds, concentration en PVB fixée à 10 g/L)**

		Système AlCl <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O + PVB				
C <sub>AlCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O</sub> (mol/L)		0	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	5. 10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>
$\zeta$ (mV)		-12 ± 5	-12 ± 3	25 ± 5	19 ± 4	17 ± 2

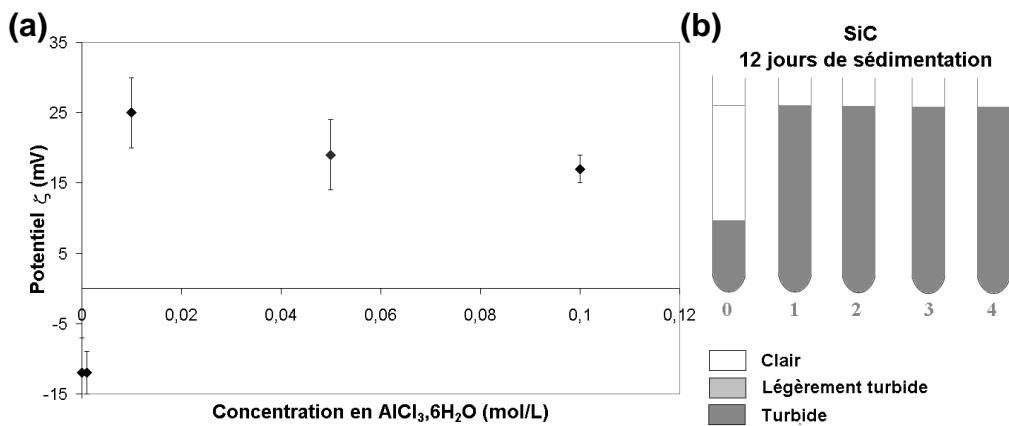
A la vue des tableaux 2-1 et 2-2, une concentration en additif conduisant aux potentiels  $\zeta$  mesurés les plus élevés a été mis en évidence pour chaque système à savoir 1 mg/m<sup>2</sup> pour PEI ( $\zeta$  = 55 mV) et 10<sup>-2</sup> mol/L pour AlCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O ( $\zeta$  = 25 mV, concentration en PVB fixée à 10 g/L en se référant à [F. Bouyer *et al.*, 1999, 1-2]). La réalisation de suspensions présentant le potentiel  $\zeta$  le plus élevé possible est une condition nécessaire mais non suffisante en elle-même. En effet, précisons à nouveau que seuls les effets électrostatiques intervenant dans la stabilisation des particules sont mis en évidence.

La confrontation des mesures de mobilité, potentiel  $\zeta$  et des essais de sédimentation (prenant en compte, certes de manière qualitative, tous les phénomènes stabilisateurs) a permis de préciser de manière définitive les concentrations en additifs pour lesquelles les systèmes suspensifs sont les plus stables. L'ensemble des résultats est représenté aux figures 2-2 et 2-3.



**Figure 2-2:** (a) Evolution du potentiel  $\zeta$  des particules de SiC en fonction de la concentration en PEI (0, 0,5, 1, 2, et 3 mg/m<sup>2</sup>)

(b) Essais de sédimentation après une mise eu repos de 12 jours pour des suspensions de SiC 2,7 % vol. contenant différente concentration en PEI (0: 0 mg/m<sup>2</sup>, 1: 0,5 mg/m<sup>2</sup>, 2: 1 mg/m<sup>2</sup>, 3: 2mg/m<sup>2</sup> et 4 : 3 mg /m<sup>2</sup>)



**Figure 2-3:** (a) Evolution du potentiel  $\zeta$  des particules de SiC en fonction de la concentration en AlCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O (0, 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-2</sup>, 5. 10<sup>-2</sup>, et 10<sup>-1</sup> mol/L). La concentration en PVB est fixée à 10 g/L.

(b) Essais de sédimentation après une mise au repos de 12 jours pour des suspensions de SiC 2,7 % vol. contenant différentes concentrations en AlCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O (0: 0 mol/L, 1: 10<sup>-3</sup> mol/L , 2: 10<sup>-2</sup> mol/L, 3: 5. 10<sup>-2</sup> mol/L et 4: 10<sup>-1</sup> mol/L).

Pour les systèmes PEI, la concentration optimale se situe autour de 1 mg/m<sup>2</sup> (très proche de la concentration utilisée par [E. Müller *et al.*, 2004] ). En effet, la concentration en PEI pour laquelle le potentiel  $\zeta$  est le plus élevé correspond également à la celle pour laquelle la suspension est la plus homogène en concentration des particules de SiC dans l'éprouvette (pas de déphasage après 12 jours de repos).

En parallèle à cette analyse, une étude a été menée en faisant varier la concentration en poudre de SiC et en utilisant la même concentration optimale en PEI.

Finalement, en passant de 2,7 % vol à 10 % vol de SiC, les suspensions présentent des comportements en sédimentation similaires. Toutefois avec une concentration plus importante en poudre, la force ionique du système sera plus conséquente et théoriquement, un système concentré reste toujours moins stable que son homologue moins concentré. Plus de précisions à ce sujet sont fournies en **annexe 4**.

Pour les systèmes  $\text{AlCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  + PVB, la concentration optimale en  $\text{AlCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  se situe autour de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le taux de dissociation du chlorure d'aluminium dans le système suspensif choisi n'étant pas connu, ces concentrations ne représentent pas les concentrations réelles en espèces chargées qui vont s'adsorber sur les particules.

L'observation des éprouvettes de sédimentation ne permet pas réellement de statuer sur une concentration préférentielle conduisant à la meilleure stabilisation du système. Le système présentant le potentiel  $\zeta$  le plus élevé a donc par conséquent été choisi. Un tel comportement des suspensions semble induire le fait que l'élément contribuant le plus à la stabilisation des poudres est finalement le PVB (les ions  $\text{Al}^{3+}$  permettant juste de charger les particules). En effet, le sel d'aluminium n'est pas suffisant pour assurer une stabilité par répulsion électrostatique. L'ajout du PVB pour augmenter la viscosité de la suspension au détriment de la mobilité des particules est indispensable. Le choix de la concentration en PVB repose donc sur le meilleur compromis possible entre la viscosité de la suspension et la stabilité de la suspension.

Une concentration de 10 g/L pour 2,7 % vol. de poudre apparaît comme la concentration minimale permettant d'assurer une bonne tenue de la suspension tout en minimisant l'augmentation de la viscosité [F. Bouyer *et al.*, 1999, 1-2]. Cependant, le passage à des concentrations plus élevées en particules risque vite de se révéler problématique. En effet, définir la concentration en PVB idéale va nécessiter de procéder à une série d'expérimentations coûteuse en terme de temps.

Ainsi, le système dispersif utilisant PEI apparaît comme celui présentant le plus d'avantages.

En effet, il conduit à :

- des suspensions plus fluides (particule plus mobile car  $v_{\text{particule}} \propto 1/\eta$  avec  $\eta$  viscosité du milieu),
- des suspensions développant des forces ioniques  $I$  plus faibles ( $I \propto C_{\text{ion}} \cdot z_{\text{ion}}^2$  avec  $C_{\text{ion}}$  la concentration en ion en  $\text{mol.L}^{-1}$  et  $z_{\text{ion}}$  la charge des ions),
- des suspensions avec des particules possédant un potentiel  $\zeta$  plus élevé (25 mV maximum avec  $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O} + \text{PVB}$  pour 55 mV maximum avec PEI),
- une plus grande flexibilité, simplicité dans la réalisation de suspensions concentrées (> 10 % pds qui est la concentration utilisée pour l'étude).

Enfin, des premières expériences d'EPI ont révélé que les courants produits lors de l'EPI et que le dégazage à la cathode (électrolyse de l'eau et de l'éthanol) sont moins importants dans le cas d'une suspension présentant PEI comme dispersant. Le matériau final est moins poreux, mieux imprégné. L'utilisation de champs électriques plus importants permettant une mobilité accrue des particules chargées est également possible.

**Le système PEI avec  $C_{\text{optimal}} = 1 \text{ mg/m}^2$  a donc été choisi pour l'élaboration des suspensions qui serviront à mener l'étude d'imprégnation par EPI de préformes 3D carbonées.**

### 2.2.3 Comparaison des données expérimentales à la théorie DLVO

La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) permet d'établir si une suspension de particules chargées est stable sur un plan cinétique [R.J. Hunter, 1989], [G.Wang *et al.*, 1997], [J. A. Lewis, 2000], [S. Sarkar *et al.*, 1996]. Autrement dit, elle permettra d'établir si les forces assurant la dispersion des particules sont suffisantes pour permettre la persistance des colloïdes en suspension sur la durée de l'expérience (cf. **annexe 1**). Cette théorie se fonde sur des arguments exclusivement électrostatiques puisque les forces de répulsion stérique ne sont pas prises en compte.

Elle caractérise l'interaction entre deux particules comme l'opposition de deux termes énergétiques, l'un  $V_R$  de type répulsif lié aux forces de répulsions électrostatiques, et l'autre  $V_A$  de type attractif lié aux forces de Van der Waals.

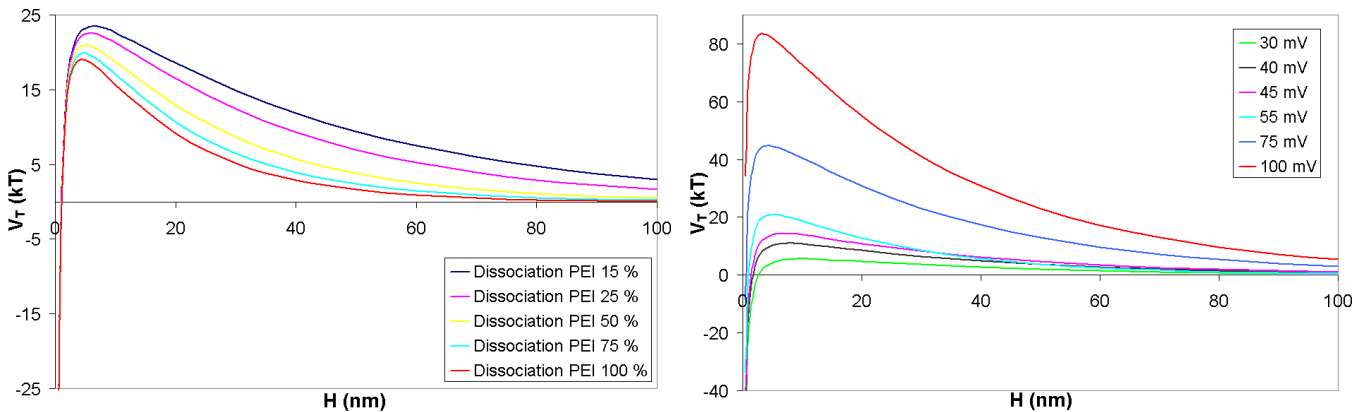
L'énergie totale d'interaction  $V_T$  est alors caractérisée par l'équation 2-4:



$$V_T = V_A + V_R \quad (\text{Equation 2-4})$$

La théorie DLVO fait l'objet d'une description plus détaillée en **annexe 1** et dans le **projet d'article 1**. Elle a été appliquée dans cette étude pour des suspensions de poudres de SiC en milieu éthanolique, en considérant PEI comme dispersant.

Des calculs de  $V_T$  ont été menés pour des suspensions de poudres de SiC NA à 2,7 % vol. (10 % pds) et 10 % vol., pour un diamètre moyen de particule estimé à 60 nm. Dans un premier temps, l'influence du taux de dissociation du PEI sur l'énergie totale d'interaction a été étudiée en fixant le potentiel  $\zeta$  à 55 mV (valeur expérimentale maximale) et la concentration en PEI à 1 mg/m<sup>2</sup>. En parallèle, l'effet du potentiel  $\zeta$  sur  $V_T$  a été établi. Ces calculs ont été réalisés uniquement dans le cadre de suspensions à 2,7 % vol. de SiC. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 2-4.



H: plus courte distance entre deux particules

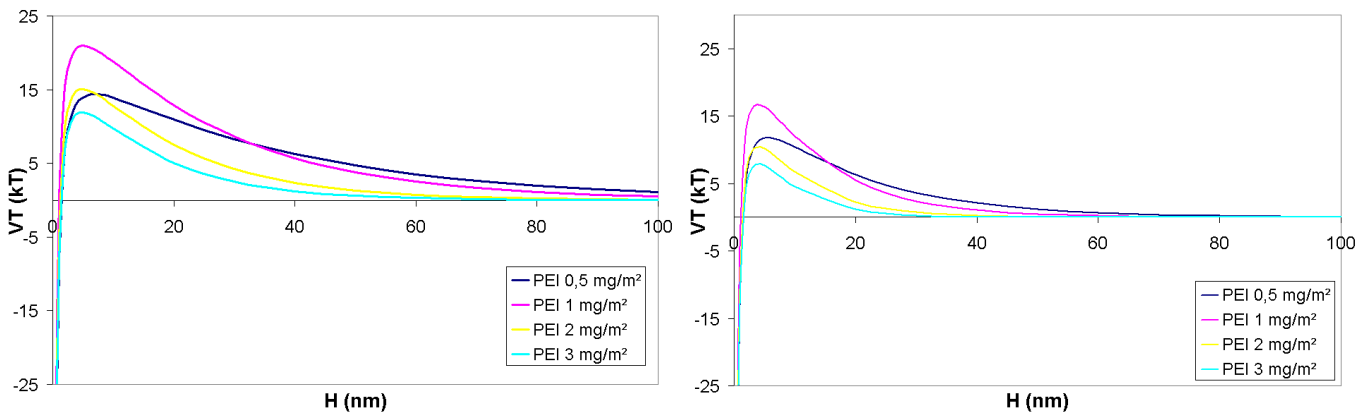
**Figure 2-4:** Influence (a) de la dissociation du PEI ( $\zeta = 55$  mV) et (b) du potentiel  $\zeta$  (Dissociation PEI = 50%) sur  $V_T$  pour des suspensions de SiC (10 % pds) à partir de considérations énergétiques (théorie DLVO). La concentration en PEI a été fixée à 1 mg/m<sup>2</sup> pour les 2 courbes.

La figure 2-4 (a) montre que le taux de dissociation du PEI n'a pas de véritable influence sur les calculs de  $V_T = f(H)$ , où  $H$  est la distance la plus courte entre deux particules sphériques de SiC.

En effet, la valeur maximale de la barrière énergétique  $V_{Tmax}$  (barrière caractérisant le niveau de répulsion entre deux particules et donc la stabilité de la suspension) varie très peu entre 19 kT (100 % de dissociation du PEI) et 24 kT (15 % de dissociation du PEI). Dans cette optique, le taux de dissociation de PEI a donc été fixé à 50 % (valeur moyenne de  $V_{Tmax} = 21$  kT) pour l'ensemble de l'étude.

La figure 2-4 (b) justifie ce qui est souvent observé expérimentalement dans le cadre d'un contrôle électrostatique de la stabilisation des suspensions à savoir l'augmentation de la stabilisation du système avec un potentiel  $\zeta$  d'autant plus élevé (barrière énergétique beaucoup plus importante à franchir).

En second lieu, l'énergie totale d'interaction entre deux particules de SiC a été déterminée en fonction de la concentration en PEI dans le système, en associant aux différentes concentrations les valeurs de potentiel  $\zeta$  évaluées expérimentalement (cf. tableau 2-1). La théorie DLVO et les valeurs expérimentales de potentiel  $\zeta$  étant approximatives, seule la comparaison entre les différents systèmes (concentration en PEI et potentiel  $\zeta$  associé) a vraiment une signification. Les résultats obtenus pour des suspensions à 2,7 % vol. et 10 % vol. de SiC font l'objet de la figure 2-5.



**Figure 2-5:** Influence de la concentration en PEI sur la stabilité de suspensions de SiC à (a) 10 % pds et (b) 10 % vol à partir de considérations énergétiques (théorie DLVO). Le taux de dissociation du PEI est fixé à 50% et la température à 298 K.

Quelle que soit la concentration en particules, la théorie DLVO corrobore bien les résultats expérimentaux obtenus puisque le comportement des suspensions du point de vue de la stabilité est identique. Le système le plus stable correspond à la suspension réalisée en utilisant 1 mg/m<sup>2</sup> de PEI avec une barrière énergétique maximale  $V_{Tmax} = 21$  kT (2,7 % vol. de SiC) et  $V_{Tmax} = 17$  kT (10 % vol.).

Bien que le calcul représente une approche simplifiée de la réalité, avec une barrière énergétique  $> 15$  kT, les suspensions de poudres de SiC avec 1 mg/m<sup>2</sup> de PEI peuvent déjà être considérées comme stables d'un point de vue purement électrostatique sans prendre en compte d'éventuels effets stériques stabilisants [G.Wang *et al.*, 1997].

Ces calculs théoriques et faits expérimentaux tendraient à prouver que les interactions entre les particules et les chaînes de PEI sont à dominante électrostatiques. Compte tenu également de la faible masse molaire du polymère, la prédominance des interactions électrostatiques entre particules pourrait être attendue [K. Moritz *et al.*, 2002].

Concernant les autres suspensions, pour 0,5 mg/m<sup>2</sup> en PEI, la concentration en dispersant n'est pas suffisante pour permettre une stabilisation à long terme des particules tandis qu'à partir de 2 mg/m<sup>2</sup>, la concentration devient excessive ce qui provoque notamment une augmentation de la force ionique de la suspension, donc une compression de la double couche ionique autour des particules et par conséquent une diminution de l'impact des répulsions électrostatiques [R.J. Hunter, 1989], [F. Bouyer *et al.*, 1999, 2].

Enfin, l'augmentation du taux de particules en suspensions va conduire à une diminution de la barrière énergétique en raison d'une augmentation de la force ionique au sein de la suspension (présence de plus de PEI). Cependant, en parallèle, le renforcement de la stabilité par effet stérique (chaînes de polymère se repoussant) devient probablement plus conséquent. Par conséquent, dans ce dernier cas, la théorie DLVO ne s'applique plus forcément aussi bien (contrôle électrostatique et stérique de la stabilité des suspensions).

#### 2.2.4 Mélanges SiC- B<sub>4</sub>C et SiC-BN

Différentes concentrations en B<sub>4</sub>C et BN ont été ajoutées aux suspensions de poudres de SiC de manière à apporter l'élément bore au sein de la préforme. Les différents taux  $V_{B_4C/BN}/V_{SiC}$  ou  $m_{B_4C/BN}/m_{SiC}$  sont reportés dans le tableau 2-3.

**Tableau 2-3: Rapports  $V_{B_4C/BN}/V_{SiC}$  et  $m_{B_4C/BN}/m_{SiC}$  utilisés dans la réalisation de suspensions à partir de mélange de poudres SiC + B<sub>4</sub>C ou BN.**

$V_{B_4C}/V_{SiC}$	$m_{B_4C}/m_{SiC}$	$V_{BN}/V_{SiC}$	$m_{BN}/m_{SiC}$
0,1	0,1	X	X
0,2	0,14	X	X
0,3	0,21	0,3	0,19

Des rapports  $V_{B_4C/BN}/V_{SiC}$  autour de 0,2 ou 0,3 sont apparus comme un bon compromis entre l'apport de bore en quantité suffisante dans la matrice pour assurer l'autocicatrisation aux basses températures ( $T < 600^\circ\text{C}$ ) et l'utilisation de quantités en  $B_4C$  ou BN suffisamment faibles pour ne pas affecter la stabilité de la suspension finale.

A ce titre, aucune étude approfondie sur la mise en suspension de  $B_4C$  ou BN dans le système PEI n'a été mise en place. Les rapports  $V_{B_4C/BN}/V_{SiC}$  étant faibles, le comportement de la suspension colloïdale est supposé être dicté par les particules de SiC. A ce titre, les particules de  $B_4C$  ou BN possèdent un comportement vis-à-vis du PEI supposé similaire à celui des particules de SiC, et la concentration optimale en PEI pour la suspensions SiC +  $B_4C$  ou BN est fixée à  $1 \text{ mg/m}^2$ .

Cette hypothèse était loin d'être évidente, la littérature présentant souvent l'utilisation d'ajouts tels que  $Al_2O_3$  ou  $Y_2O_3$  (aides au frittage) comme un frein à la bonne dispersion et stabilité du système suspensif (notamment SiC + PEI) [J. Zhang *et al.*, 2006].

Dans ce cas, l'expérience montre que le comportement des différentes suspensions élaborées est finalement très similaire à celui observé pour les suspensions de poudres de SiC (viscosité, mouillabilité des préformes, comportement en sédimentation). De même, les essais d'imprégnations par EPI (cf. figure 2.10) ne révèlent pas d'effets négatifs sur le taux et la qualité de l'imprégnation des préformes.

### 2.3 Imprégnation par EPI

Une fois la réalisation de suspensions stables rendue possible, des préformes 3D carbonées (GC09 ou GC01) ou les feutres carbonés (RVG 2000) peuvent être imprégnés en utilisant le procédé d'imprégnation par électrophorèse (EPI).

Les préformes d'environ 2 mm d'épaisseur ont été placées entre deux contre-électrodes en graphite conformément au procédé décrit au chapitre 1. Une fois plongée dans la suspension, une tension constante est appliquée entre les électrodes. Au final, les préformes imprégnées sont séchées à l'air ambiant. Une description plus précise du dispositif expérimental est présentée dans les **projets d'article 1 et 2**.

Des essais préliminaires ont permis d'isoler un champ électrique initial optimum fixé à 40 V/cm. Ce champ électrique représente le meilleur compromis entre l'obtention d'une imprégnation dense et homogène de la préforme et la limitation du dégazage à l'électrode de dépôt (les courants développés au sein de la suspension augmentent avec le champ E). Les durées d'imprégnation sont de l'ordre de quelques minutes. Au-delà, l'imprégnation par électrophorèse n'est plus que superficielle (arrêt des expériences après un dépôt de surface de l'ordre de 100 µm).

Notons que, durant un essai d'EPI, la densité de courant va diminuer du fait de la formation du dépôt qui va présenter une certaine résistance (surtout avec SiC qui est semi-conducteur). Dans une moindre mesure, cette baisse de densité de courant est liée à la diminution du nombre de particules chargées en suspension. En effet, ces dernières contribuent en partie à la transmission du courant dans la cellule même si ce sont les ions qui ont la plus grande contribution. Ainsi, au cours de l'EPI, le taux de particules infiltrées va diminuer.

### 2.3.1 Influence de la concentration en poudres céramiques

L'influence du taux de particules solides en suspensions sur le taux et la qualité d'imprégnation de la préforme a été étudiée en utilisant des suspensions uniquement à base de SiC.

En effet, **[Muller et al., 2004]** ont constaté que le succès d'une imprégnation, sur des préformes carbonées 2D, à partir d'un système SiC + PEI était en partie liée à la concentration en poudres dans le système.

Ainsi des imprégnations par électrophorèse sur préformes GC09 désensimées ont été menées à partir de suspensions à 2,7 % vol, 10 % vol et 15 % vol de SiC. Les paramètres (champ électrique E, temps de dépôt t) ainsi que l'estimation des taux d'imprégnation  $\tau$  des préformes sont présentés dans le tableau 2-4. L'estimation de  $\tau$  est fournie par l'équation 2-5.

$$\tau = 100 \frac{m_f - m_0}{0.74(\text{vol}_{\text{matrice}} \%) V_{\text{échantillon}} d_x} \quad (\text{Equation 2-5})$$

avec:  $m_f$ , la masse finale de la préforme imprégnée

$m_0$ , la masse initiale de la préforme

$\% \text{ vol}_{\text{matrice}}$ , le volume occupé par la matrice (%)

$V_{\text{échantillon}}$ , le volume moyen de l'échantillon (volume géométrique)

$d_x$ , la densité de la poudre X

0,74, la compacité maximale pour des particules sphériques.

L'incertitude concernant l'estimation du taux d'imprégnation repose sur l'hétérogénéité de la forme et du diamètre des particules, ainsi que sur la détermination du volume géométrique de l'échantillon.

Dans la suite de l'étude, un taux d'imprégnation supérieur ou égal à 50% sera jugé suffisant pour satisfaire à une densification par imprégnation réactive à partir d'un alliage fondu. Un taux d'imprégnation égal à 60% sera jugé nécessaire pour réaliser des densifications par frittage flash.

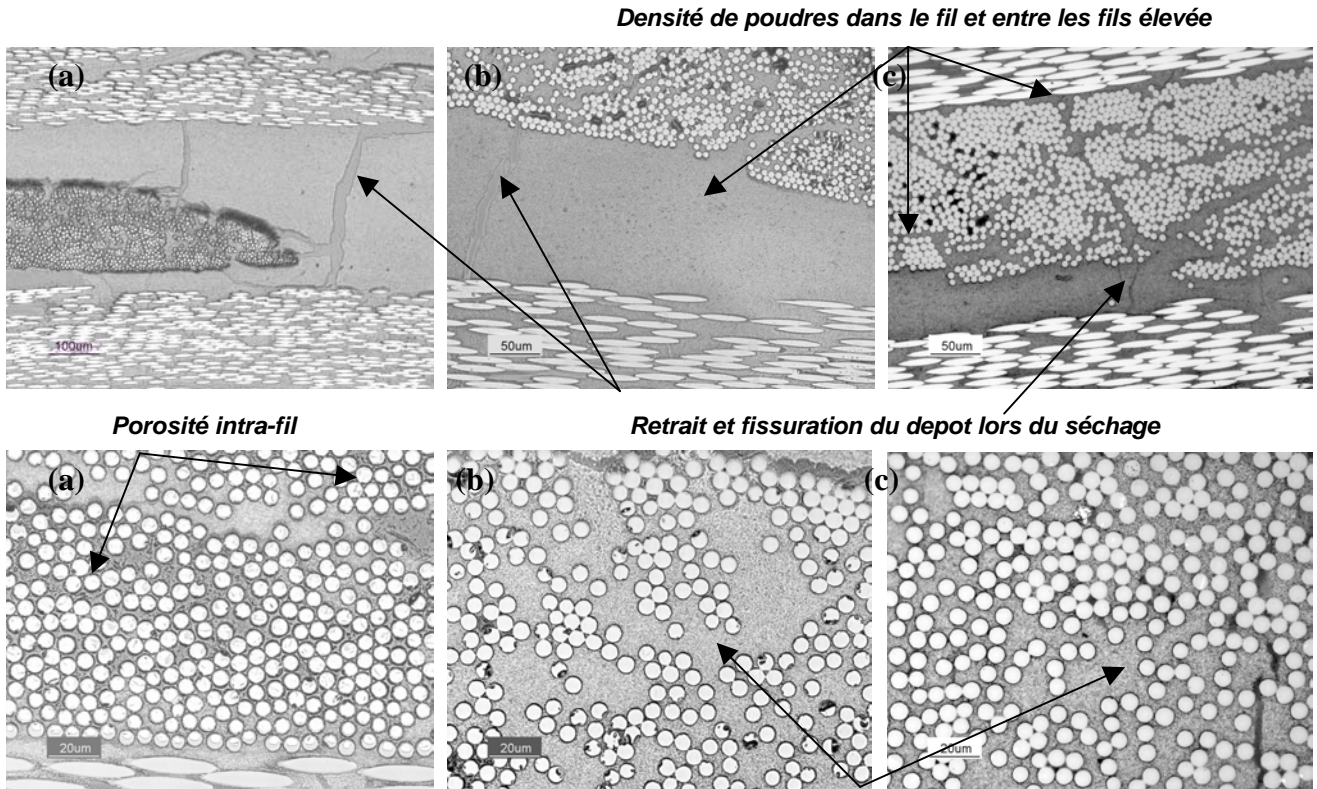
**Tableau 2-4: Paramètres d'imprégnation et taux d'imprégnation estimés pour des préformes imprégnées à partir de suspensions de SiC à 2,7 % vol, 10 % vol et 15 % vol.**

Concentration en SiC (vol %)	Champ Electrique E (V/cm)	Temps d'imprégnation (min)	Estimation du taux d'imprégnation $\tau$
2.7	40	4	<b>45 ± 10 %</b>
10	40	1	<b>60 ± 10 %</b>
15	40	1	<b>70 ± 20 %</b>

Compacité maximale prise à 0,74

Bien que les taux de remplissage déterminés restent approximatifs, le tableau 2-4 met en évidence une amélioration du taux d'imprégnation des préformes avec une augmentation de la teneur en particules solides dans la suspension. De plus, le temps nécessaire pour imprégner la préforme est divisé par 4 lors du passage de 2,7 % vol à 10 % vol. Cette dernière valeur de concentration en particules apparaît comme une valeur seuil permettant de conduire à une bonne imprégnation du matériau fibreux.

La figure 2-6 présente des clichés optiques réalisés sur des sections polies de préformes imprégnées par électrophorèse illustrant cette première analyse.



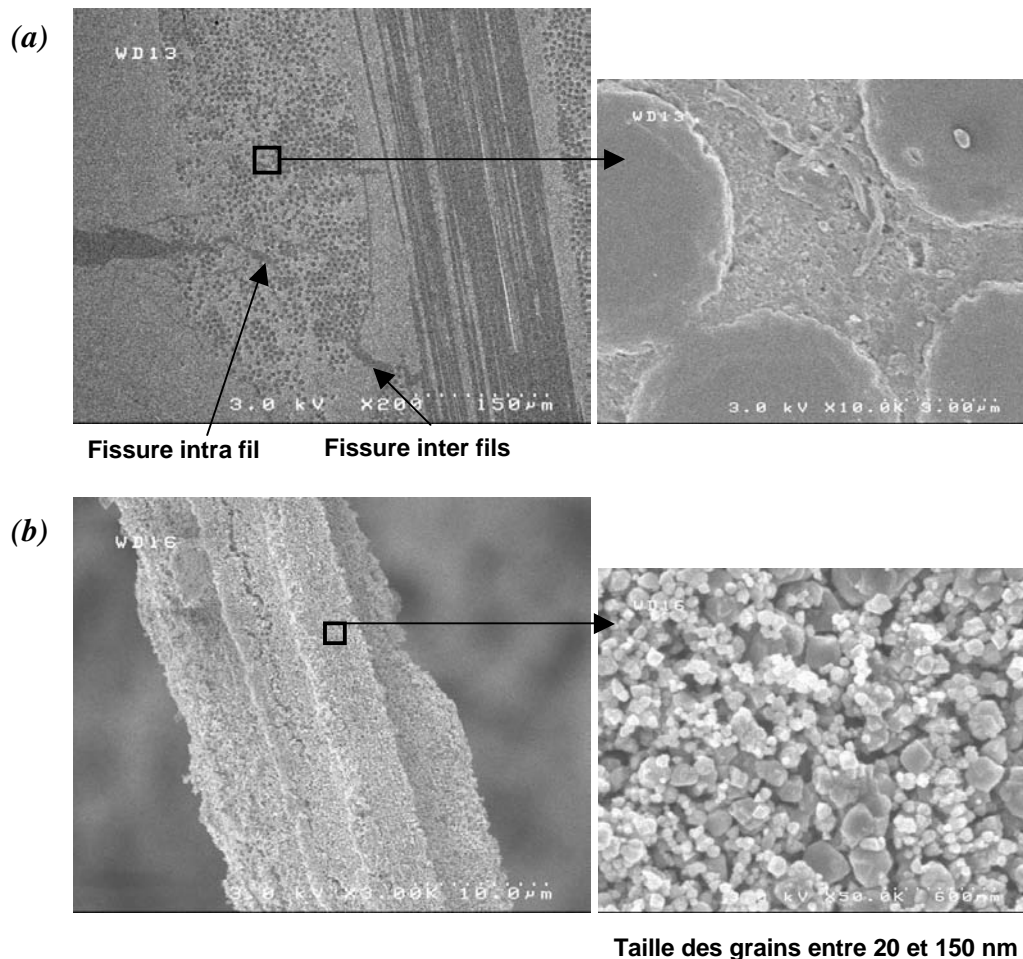
**Figure 2-6:** Micrographies optiques de sections polies de préformes 3D carbonées imprégnées par électrophorèse à partir de suspensions SiC à 2,7 % vol (a), 10 % vol (b) et 15 % vol (c).

Une concentration minimale de 10 % vol de poudre de SiC apparaît nécessaire pour imprégner de manière satisfaisante et homogène à cœur de préforme et au sein du fil, et obtenir une architecture fibreuse presque entièrement remplie de particules de SiC. En effet, avec seulement 2,7 % vol de particules en suspensions, la porosité résiduelle au centre de la préforme et principalement au sein des fils devient significative. Même si l'imprégnation apparaît de meilleure qualité en passant de 10 à 15 % vol, cet effet est bien moins visible.

Au niveau des préformes imprégnées, 3 principaux facteurs permettent d'expliquer les zones de porosités détectées.

1. Dégazage (notamment H<sub>2</sub>, cf. **réactions 2-3 et 2-4**) au niveau de l'électrode de dépôt durant l'EPI (pore de forme ovale ou circulaire),
2. Retrait et fissuration du dépôt lors de l'étape de séchage sous air (dégazage de l'éthanol),
3. Porosité initiale non remplie durant l'EPI en raison de l'obturation de l'entrée du pore.

Il est important d'ajouter qu'une grande partie de la porosité (microporosité) des matériaux imprégnés à partir de suspensions de poudres réside dans le compactage des particules. En effet, celui-ci ne correspond vraisemblablement pas à l'empilement compact théorique maximal de billes sphériques égal à 0,74. D'une part la distribution granulométriques des poudres est large (de 40 à 100 nm autour de la valeur moyenne proche de 60 nm) et d'autre part, les particules n'ont pas une forme sphérique. De plus, lors de la mise en suspension, la formation de petits agglomérats de plusieurs centaines de nanomètres n'est pas à exclure ce qui renforce l'hétérogénéité des espèces qui vont se déposer sur les fibres de la préforme (en terme de taille, forme, ...). La figure 2-7 permet d'illustrer ce dernier point.



**Figure 2-7:** Micrographies MEB (a) de sections polies et (b) de sections brutes de préformes imprégnées par électrophorèse à partir de suspensions à 10 % vol de SiC.

De manière à expliquer les phénomènes physico-chimiques pouvant conduire à ces observations expérimentales, un modèle qualitatif décrit ci-après a été mis en place.



2.3.2 Modèle qualitatif mettant en évidence les phénomènes physico-chimiques conduisant aux observations expérimentales

Lors de l'application du champ électrique, les particules chargées positivement vont se mettre en mouvement et se diriger vers la cathode (préforme chargée négativement). La figure 2-8 présente un schéma global de la trajectoire suivie par les particules et du mécanisme de dépôt sur les fibres.

Le modèle présenté ci-dessous est un modèle simplifié mettant en jeu les principaux phénomènes permettant d'expliquer l'imprégnation des préformes et le dépôt des particules. Un modèle plus détaillé est présenté dans le **projet d'article 1**.

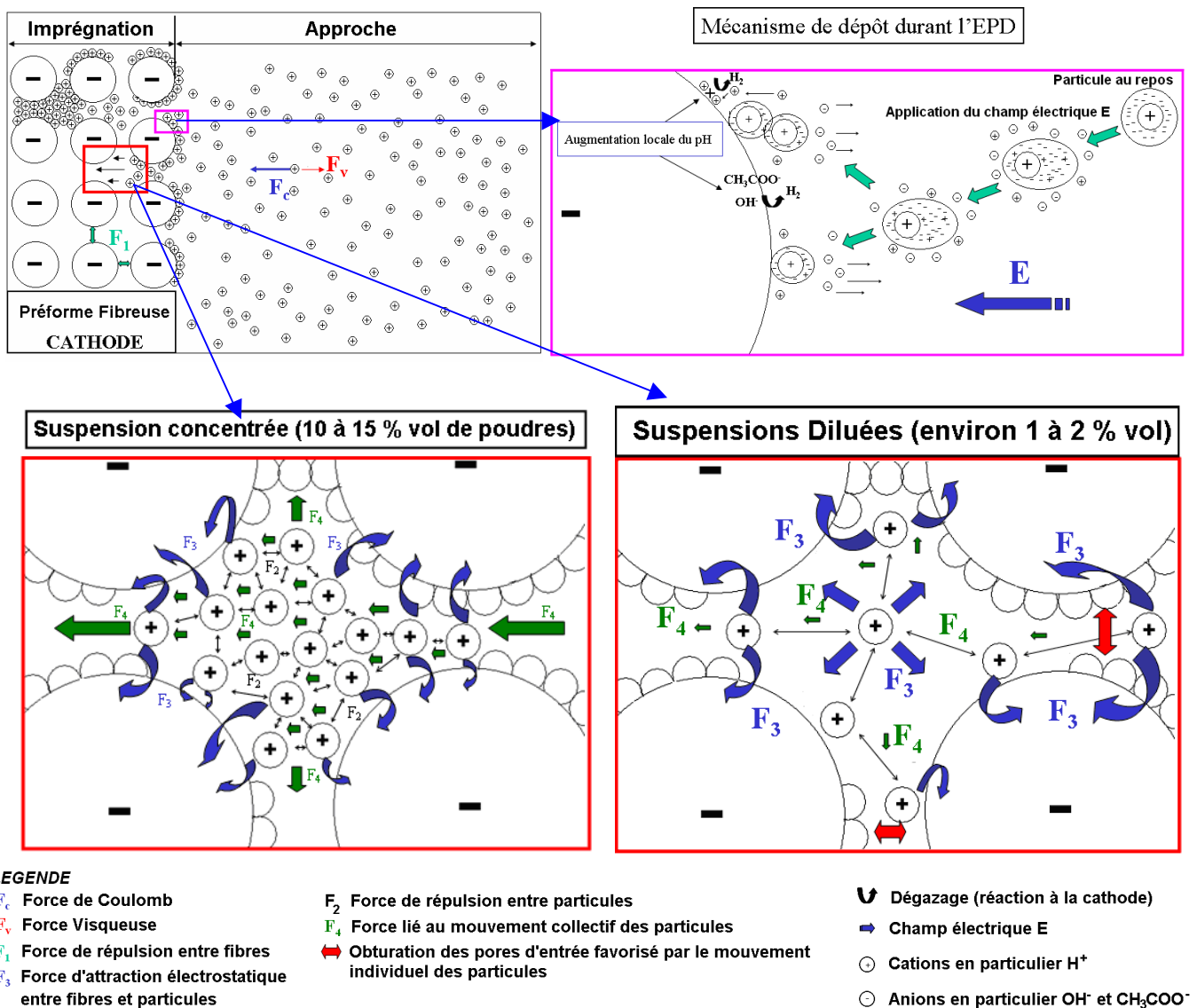


Figure 2-8: Schéma décrivant, lors d'une EPI, le mouvement des particules positivement chargées de SiC dans la suspension seule puis au moment de l'imprégnation dans la préforme fibreuse chargée négativement (d'après le schéma établi par [E. Stoll *et al.*, 2006])

Le mouvement global des particules peut être divisé suivant deux régions. Dans la première, la particule amorce sa phase d'approche de la préforme fibreuse chargée tandis que la seconde région va correspondre à la phase d'infiltration dans la préforme [E. Stoll *et al.*, 2006].

Dans la zone d'approche, les particules se déplacent de manière simultanée et aléatoire vers la cathode uniquement sous l'influence du champ externe appliqué (force  $F_c = qE$ , avec  $q$  la charge des particules et  $E$  le champ électrique). La trajectoire moyenne d'une particule peut être considérée comme linéaire.

Lors de leur mouvement, les particules sont freinées principalement par les forces de friction liées à la viscosité du milieu (force de Stokes  $F_v = 6\pi\eta a$ , avec  $\eta$  la viscosité du milieu et  $a$  le rayon moyen des particules).

Dans la zone d'imprégnation, de nouvelles forces sont mises en jeu et deux cas peuvent être distingués : celui de la suspension concentrée (10 à 15 % vol) et celui de la suspension diluée (1 à 2 % vol). Cette distinction est liée à la différence de comportement du mouvement des particules dans un milieu dilué et dans un milieu concentré [E. Müller *et al.*, 2004].

Pour une suspension concentrée, deux principaux groupes de forces à effets antagonistes sont à considérer, à savoir, d'une part la force  $F_3$  d'attraction des particules chargées positivement par les fibres chargées négativement, et, d'autre part, une force  $F_4$  lié au mouvement collectif des particules [E. Müller *et al.*, 2003]. En effet, la suspension de particules présente le comportement d'un fluide (la force  $F_2$  de répulsion entre particules assure le maintien de ce comportement liquide) et les particules sont animées d'un mouvement collectif. Les particules ont tendance à vouloir pénétrer simultanément dans la préforme ce qui favorise l'imprégnation à cœur des fils. Ainsi, les particules au sein de la préforme n'ont pas le temps de se déposer sur les fibres que les particules en retrait entrant dans le matériau les ont déjà repoussées vers le coeur du corps fibreux. Pour une suspension diluée, les particules suivent des chemins menant à la surface des fibres indépendamment les uns des autres ce qui va statistiquement aboutir à l'obturation des pores d'entrée en raison d'une diminution conséquente de la force  $F_4$ .

Enfin, l'imprégnation de la structure fibreuse par les poudres en suspension sera facilitée par l'écartement des fibres au sein de la préforme du fait de la répulsion mutuelle des fibres chargées (force  $F_1$ ).

Concernant la phase de dépôt des particules, le mécanisme le plus probable a été proposé par [P. Sarkar *et al.*, 1996] et [D. De *et al.*, 1999]. La dynamique des fluides et le champ appliqué vont provoquer une distorsion de la double couche, plus fine en avant de la particule et plus large derrière. Les contre-ions en queue vont alors réagir avec les cations se dirigeant également vers la cathode, provoquant une diminution de l'épaisseur de la double couche.

La barrière énergétique (empêchant la coagulation des particules) diminue alors de manière sensible pour permettre la coagulation et donc la formation du dépôt.

Des réactions à la cathode accompagnant le dépôt (par exemple décharge d'ions H<sup>+</sup>, électrolyse de l'eau et de l'éthanol) vont induire une variation du potentiel  $\zeta$ . Cette variation est généralement liée à un changement du pH qui va abaisser le potentiel  $\zeta$  des particules et favoriser le dépôt par coagulation.

### 2.3.3 Influence de la texture de la préforme

Le choix de la structure fibreuse se prêtant le mieux à l'imprégnation par électrophorèse est également une étape indispensable dans l'optimisation du procédé. Des imprégnations par électrophorèse pour des suspensions à 10 % vol de SiC ont donc été réalisées sur préformes carbonées (GC09) ou (GC01) ainsi que sur des feutres carbonés (RVG 2000). Les paramètres des structures fibreuses et les taux d'imprégnation estimés après expérience sont reportés dans le tableau 2-5.

**Tableau 2-5: Effet de la texture sur le taux d'imprégnation de la structure fibreuse**

Texture	% vol fibres (%)	Epaisseur de la préforme (mm)	Paramètres de l'EPI	Estimation du taux d'imprégnation
<b>GC09</b>	~ 30	~ 2	40 V/cm / 1 min	<b>60 ± 10 %</b>
<b>GC01</b>	~ 30	~ 2,5	40 V/cm / 1 min	<b>55 ± 20 %</b>
<b>RVG 2000</b>	~ 10	~ 6	40 V/cm / 2 min	<b>40 ± 5 %</b>

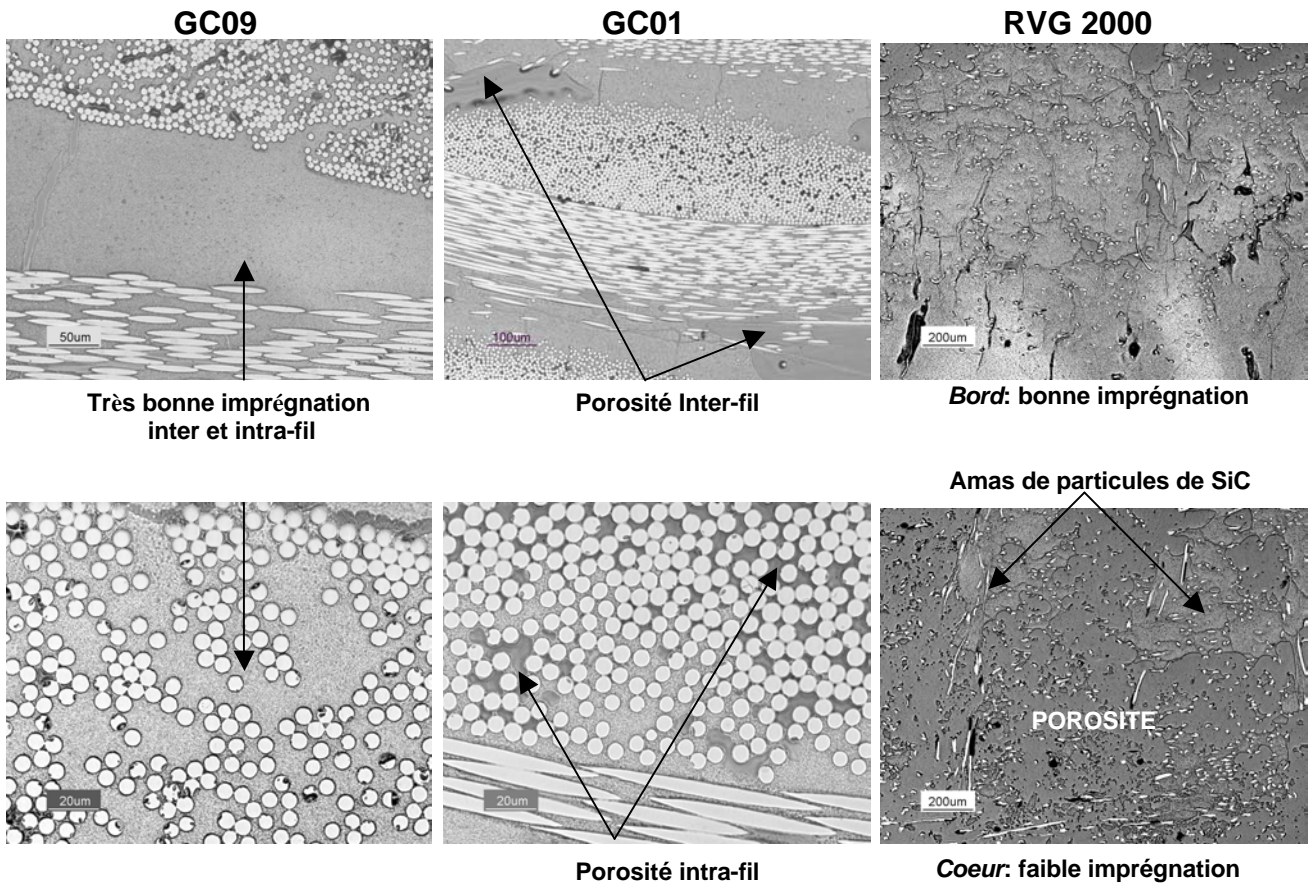
Compacité maximale prise à 0,74

Au vu des taux d'imprégnations estimés mais également des micrographies optiques présentées à la figure 2-9, l'impact de la texture sur la qualité de l'imprégnation apparaît manifeste.

Ainsi, les structures trop épaisses (feutres) vont présenter une imprégnation à cœur de préforme qui sera relativement faible malgré le pourcentage volumique de fibres peu élevé (~ 10%).

Une épaisseur de 3 mm maximum semble représenter la limite supérieure à fixer pour assurer une imprégnation satisfaisante de l'ensemble du matériau 3D dans les conditions utilisées. Dans le cas des préformes carbonée tissées, une hétérogénéité dans la distribution des fils et donc dans la porosité du matériau semble également favoriser la pénétration des poudres au sein de la structure fibreuse.

Ce fait est en opposition avec le cas des feutres où la distribution des fils est relativement homogène dans tout le volume. Finalement, les préformes de type GC09 présentent après EPI le meilleur état d'imprégnation comparées aux structures GC01. En effet, leur architecture poreuse semble mieux adaptée.



**Figure 2-9:** Micrographies optiques de sections polies de préformes 3D carbonée imprégnée par électrophorèse à partir de suspensions SiC 10 % vol rendant compte de l'effet de la texture

### 2.3.4 Imprégnation par des mélanges SiC- B<sub>4</sub>C et SiC-BN

L'ajout de l'élément bore est indispensable pour assurer une autocicatrisation du matériau aux basses températures. Comme présenté au § 2.2.4 et au chapitre 1, deux types de poudres borées sont utilisés dans le cadre de la réalisation de mélanges avec SiC, B<sub>4</sub>C et hex-BN.

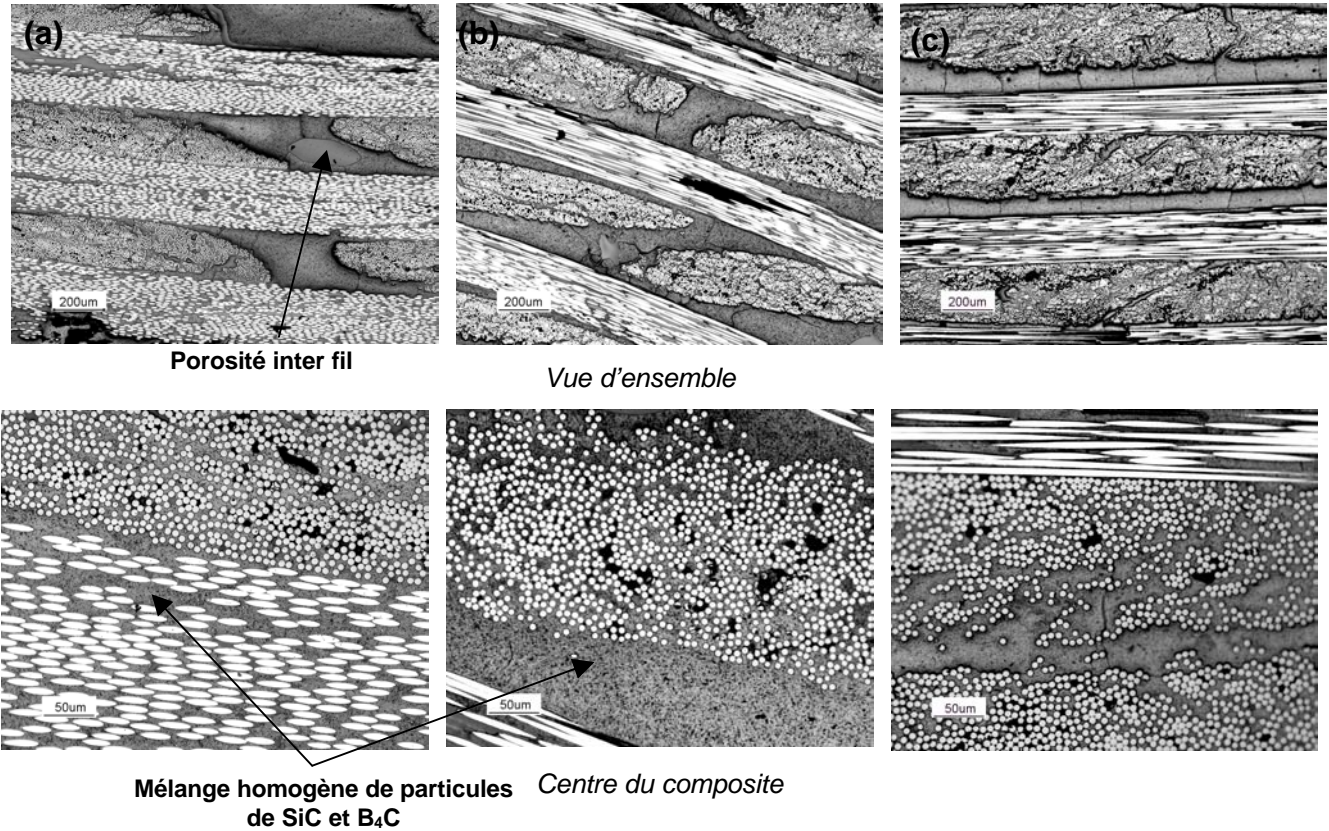
Si B<sub>4</sub>C va permettre un apport en bore supérieur à BN, ce dernier présente l'avantage d'être un élément déviateur de fissures qui devrait permettre de limiter la fissuration de la matrice après densification (cf. § 2.4).

Des imprégnations par électrophorèse sur préformes GCO9 ont été réalisées pour différents taux  $V_{B_4C/BN}/V_{SiC}$  de manière à caractériser l'effet de l'augmentation de la teneur en B<sub>4</sub>C ou BN dans la suspension sur le taux et la qualité de l'imprégnation. L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau 2-6.

**Tableau 2-6: Effet de la concentration en B<sub>4</sub>C et BN sur le taux d'imprégnation de préforme GC09 après EPIs (Compacité maximale prise à 0,74)**

Nature de la suspension	$V_{Bx}/V_{SiC}$	Prise de masse	Estimation du taux d'imprégnation du matériau
SiC	0	2,4 g ( $m_0 = 0,72$ g)	<b>60 ± 10%</b>
SiC + <b>B<sub>4</sub>C</b>	0,1	2,2 g ( $m_0 = 0,79$ g)	<b>57 ± 20 %</b>
SiC + <b>B<sub>4</sub>C</b>	0,2	5,5g ( $m_0 = 1,16$ g)	<b>68 ± 25%</b>
SiC + <b>B<sub>4</sub>C</b>	0,3	4,9g ( $m_0 = 1,14$ g)	<b>70 ± 20 %</b>
SiC + <b>BN</b>	0,3	3,9g ( $m_0 = 1,18$ g)	<b>65 ± 20%</b>

Comme annoncé au § 2.2.4, pour des teneurs  $V_{B_4C/BN}/V_{SiC} \leq 0,3$ ; l'ajout de B<sub>4</sub>C ou de BN n'a pas affecté le taux d'imprégnation de la préforme ainsi que la qualité d'imprégnation comme le prouve la figure 2-10.



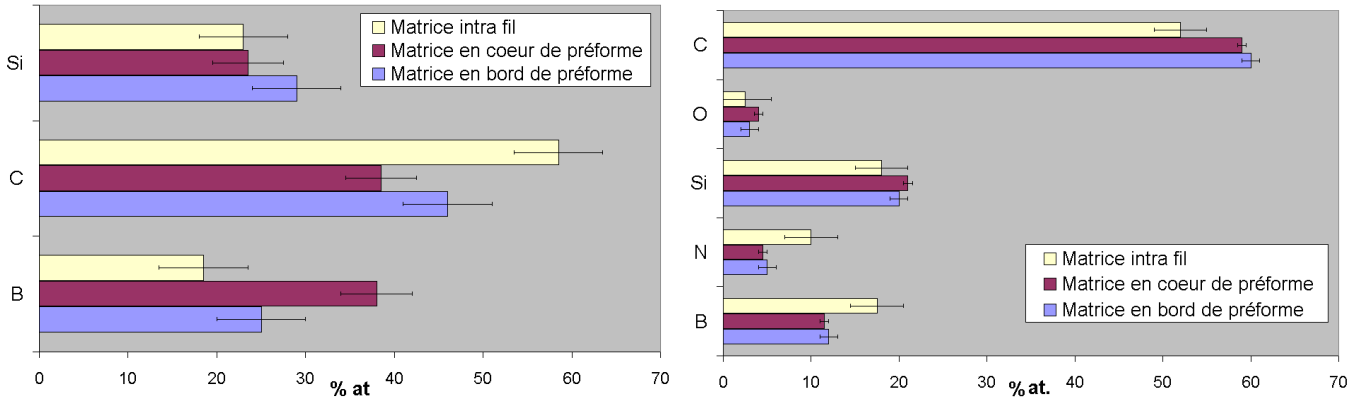
**Figure 2-10** : Clichés optiques sur sections transverses polies de préforme GCO9 après imprégnation par électrophorèse à partir de suspensions de SiC + B<sub>4</sub>C ou BN avec un rapport (a)  $V_{B_4C}/V_{SiC} = 0,1$  ; (b)  $V_{B_4C}/V_{SiC} = 0,3$  et (c)  $V_{BN}/V_{SiC} = 0,3$

Ainsi le taux et la qualité d'imprégnation des matériaux sont comparables aux résultats obtenus pour des imprégnations par de la poudre de SiC avec une bonne colonisation des porosités intra et inter fil en bord et à cœur du matériau. La tendance d'une augmentation du taux d'imprégnation de la préforme avec l'augmentation de la concentration en particules dans la suspension est également vérifiée.

Enfin, l'homogénéité du mélange en particules au sein de la matrice après imprégnation a été vérifiée par l'intermédiaire des clichés optiques mais également par une analyse en microsonde X de la distribution en éléments Si, B, C (C<sub>f</sub> / SiC - B<sub>4</sub>C) et Si, B, C et N (C<sub>f</sub> / SiC - BN) à divers endroits dans le matériau (matrice inter fil en bord et au centre de l'échantillon, matrice intra fil). Les résultats présentés à la figure 2-11 justifie une répartition relativement homogène de chaque élément dans la matrice pour le matériau dans son ensemble.

Notons que le taux de carbone déterminé est surestimé en raison de problèmes de contamination en surface de l'échantillon.

Ce phénomène est lié à la sonde d'analyse ainsi qu'à la présence de PEI dans la matrice et de l'enrobage époxy utilisé pour le polissage de la préforme. Ainsi, les analyses réalisées restent surtout comparatives d'un point de vue qualitatif.



**Figure 2-11: Composition élémentaire de la matrice en Si, B, C et N à divers emplacements pour des composites C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C et C<sub>f</sub> / SiC-BN (microsonde X)**  
**La teneur en carbone est surestimée pour des raisons de contamination de surface.**

### 2.3.5 Influence d'une consolidation par CVI de la préforme avant EPI

L'intérêt d'une consolidation par CVI de la préforme précédant l'imprégnation par électrophorèse réside dans la nécessité d'élaborer une interphase entourant chaque fibre.

De plus, son utilisation en tant que barrière de diffusion ou barrière sacrificielle lors des densifications par RMI est nécessaire (protection des fibres contre l'attaque du métal liquide) [J.C. Ichard, 2002], [B. Williams *et al.*, 2004].

Des imprégnations ont donc été réalisées sur des préformes présentant diverses interphases de par leur nature ou leur épaisseur.

A titre d'exemple, les EPIs ont été réalisées à partir de suspensions SiC-B<sub>4</sub>C avec un rapport  $V_{B_4C}/V_{SiC} = 0,3$ ; en utilisant un champ électrique initial de 40 V/cm pour des temps de dépôt de 2 min.

L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau 2-7.

Pour des raisons de **confidentialité industrielle**, l'épaisseur d'interphase la plus fine utilisée dans cette étude sera nommée **e**. L'épaisseur des autres interphases s'exprimera comme un multiple de **e**. A titre d'exemple, l'épaisseur des interphases utilisées dans les matériaux élaborés par CVI dans les fours de Snecma Propulsion Solide est supérieure à **3 e**.

**Tableau 2-7: Influence de la présence d'une interphase, de sa nature et son épaisseur sur l'imprégnation de préformes à partir de suspensions SiC + B<sub>4</sub>C ( $V_{B_4C}/V_{SiC} = 0,3$ ) en appliquant  $E = 40 \text{ V/cm}$  pendant 2 min**

Nature de l'interphase	Epaisseur de l'interphase ( $\mu\text{m}$ )	Taux d'imprégnation moyen
Aucune	X	<b>70 ± 20 %</b>
PyC	<b>e (interphase fine)</b>	<b>60 ± 15 %</b>
PyC	<b>3 e</b>	<b>54 ± 20 %</b>
PyC	<b>10 e</b>	<b>55 ± 10 %</b>
PyC	<b>20 e</b>	<b>55 ± 15 %</b>
PyC + SiC	<b>e + e</b>	<b>51 ± 15 %</b>
PyC + SiC	<b>10 e + e</b>	<b>53 ± 15 %</b>

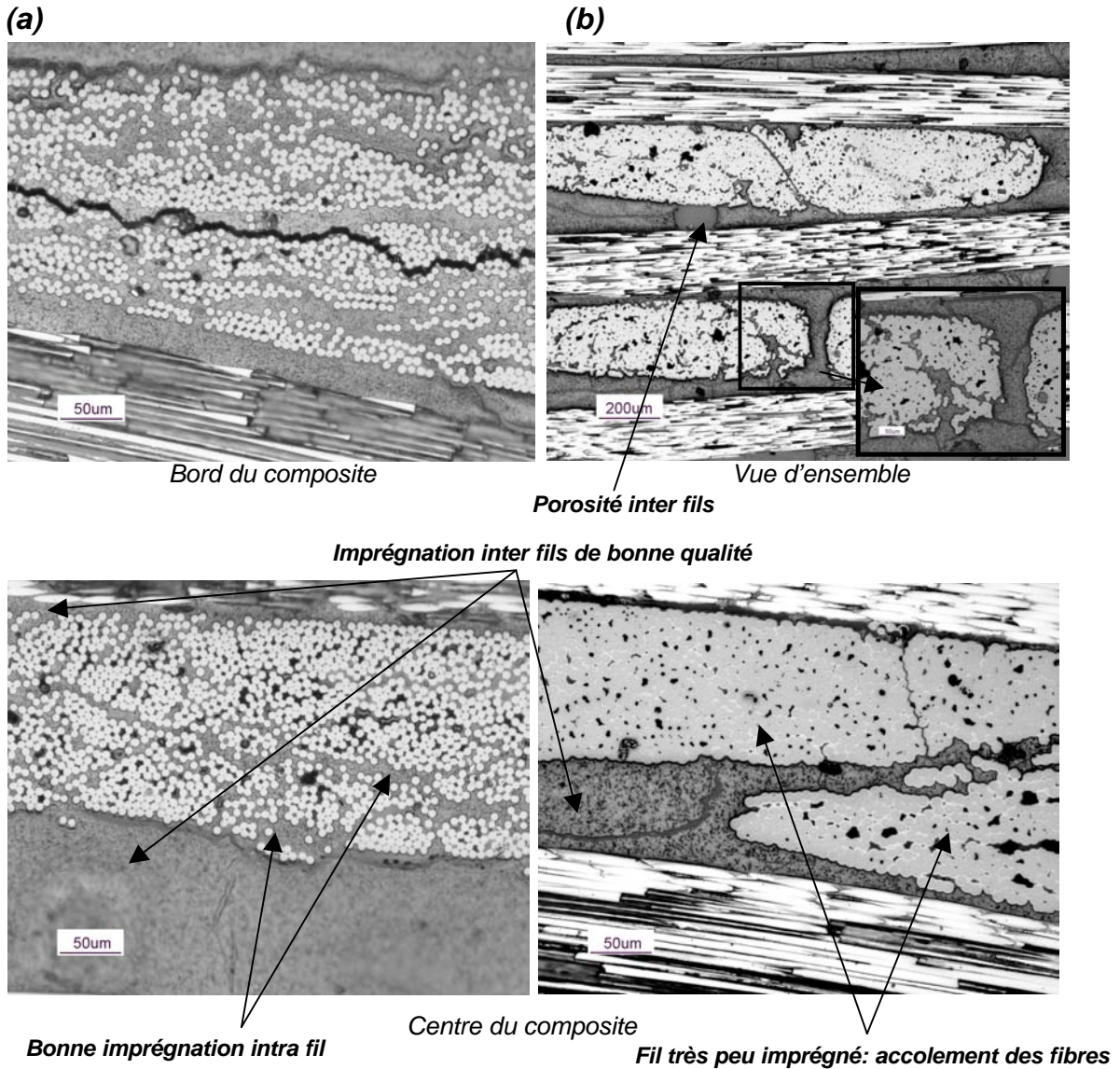
Le tableau 2-7 et la figure 2-12 (exemple pour des interphases de PyC d'épaisseur **e** et **20 e**) démontrent que la consolidation par CVI de la préforme avant électrophorèse a un impact négatif sur le taux ainsi que la qualité d'imprégnation.

En effet, l'ajout d'une interphase a pour effet de rigidifier la préforme et de diminuer l'accessibilité aux pores inter mais surtout intra-fil en raison d'un accollement des fibres. De plus l'effet d'écartement des fibres par répulsion mutuelle lors de l'application du champ électrique est ici significativement réduit, voire annulé. La création de porosités fermées ne peut pas non plus être exclue.

Enfin, l'existence d'une macroporosité liée à la phase de séchage qui engendre le retrait au niveau du dépôt et / ou à la présence de bulles de gaz dans la préforme au moment de l'EPI est mise à nouveau en évidence.

Cet effet négatif est d'autant plus marqué que l'interphase est épaisse. Quand le niveau de consolidation implique un blocage complet du fil, l'imprégnation devient presque exclusivement inter fil et les taux d'imprégnation sont similaires. C'est par exemple le cas des préformes présentant des interphases d'épaisseur **10 e** et **20 e**.





**Figure 2-12 :** Micrographies optiques de sections polies de préformes carbone 3D possédant une interphase d'épaisseur (a) e et de pyrocarbone et (b) 20 e de pyrocarbone. Les préformes sont imprégnées à partir de suspensions SiC-B<sub>4</sub>C.

Notons que les préformes avec des épaisseurs d'interphase supérieures ou égales à 10 e présentent une couche de moins que les autres. La diminution d'épaisseur va favoriser une meilleure imprégnation du matériau d'où des résultats d'imprégnation comparables entre préformes avec des interphases de pyrocarbone d'épaisseur 3 e et 10 e par exemple.

## 2.4 Densification du matériau après imprégnation par électrophorèse

Après imprégnation par électrophorèse des préformes carbonées à partir de suspensions SiC-B<sub>4</sub>C ou SiC-BN ( $V_{Bx}/V_{SiC}$  fixé à 0,3 excepté pour les premiers échantillons densifiés par SPS, où  $V_{Bx}/V_{SiC} = 0,1$ ), les matériaux ont été soumis à un des 3 procédés de densification suivants :

- 1) Densification par Frittage Flash ou Spark Plasma Sintering (SPS) (Toulouse)
- 2) Consolidation par Chemical Vapor Infiltration (CVI) (SAFRAN, Le Haillan)
- 3) Densification par Reactive Melt Infiltration (RMI) (silicium, titane et zirconium) (LCTS, Pessac)

Les deux premières voies représentent des procédés non réactifs de densification. Les matériaux finaux consisteront donc en des composites à matrice céramique du type C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C ou C<sub>f</sub> / SiC-BN.

La consolidation par le procédé 2) a consisté en une CVI de SiC partir du précurseur méthyltrichlorosilane des matériaux imprégnés par électrophorèse. Cette technique n'ayant pas conduit à des résultats concluants, seuls les travaux portant sur la densification par frittage flash sont présentés par la suite. L'étude abordée sur la consolidation des composites par CVI est décrite en **annexe 5**.

La voie RMI est un procédé réactif qui va conduire, à partir de matériaux imprégnés par un mélange SiC-B<sub>4</sub>C, à la formation in-situ des phases constituant la matrice finale notamment en ce qui concerne les phases à caractère déviateur de fissures telles que Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (RMI en utilisant le silicium et le titane) [**S. Li et al., 2002**], [**Y. Zhou et al., 2000**], ou ZrB<sub>2</sub> (RMI en utilisant le Zirconium) [**D. Sciti et al., 2004**].

### 2.4.1 Frittage Flash (Spark Plasma Sintering, SPS) : systèmes SiC-B<sub>4</sub>C et SiC-BN

Bien que principalement utilisé dans l'élaboration de céramiques techniques ou de pièces métalliques, le procédé de densification par frittage flash peut être une alternative à la synthèse de CMCs à matrice nanostructurée à base de SiC.

Il présente notamment des conditions expérimentales moins restrictives en terme de durée de réaction pour l'architecture fibreuse que les techniques de frittages usuellement utilisées dans le cadre de l'élaboration de CMC (frittage naturel, frittage sous pression à chaud) [E. Müller *et al.*, 2004], [Y. Katoh *et al.*, 2002].

Notons qu'une seule étude a pu être recensée sur l'élaboration de  $C_f / SiC$  à fibres courtes par SPS [Y. Ding *et al.*, 2005], mais aucune pour des composites  $C_f / SiC$  à fibres longues. Plus de précisions sur le procédé sont fournies au **chapitre 1** ainsi que dans les **projets d'article 1 et 2**.

Les paramètres de densification des préformes préalablement imprégnées par électrophorèse à partir de mélange SiC- $B_4C$  ou SiC-BN ont été choisis en se référant à [T. Yamamoto *et al.*, 2004] et [Y. Ding *et al.*, 2005]. L'ensemble de ces paramètres est reporté dans le tableau 2-8. Un échantillon  $C_f / SiC$  élaboré par CVI (interphase PyC supérieure à **3 e**; Snecma Propulsion Solide) est également présenté pour des analyses comparatives avec les matériaux densifiés par SPS. Pour l'élaboration des composites à fibres de carbone par le procédé hybride EPI / SPS, des préformes présentant une interphase de PyC d'épaisseur **e** autour de chaque fibre ont été choisies. L'épaisseur de telles interphases étaient supposée suffisante pour que ces dernières assurent leur rôle de "fusible mécanique" au sein des CMCs élaborés. Elles représentent en effet un excellent compromis dans le but d'assurer une bonne colonisation du matériau par les poudres céramiques.

**Tableau 2-8: Paramètres SPS, porosité ouverte et densité des matériaux densifiés**

Echantillons	$C_f / SiC-B_4C$	$C_f / SiC-B_4C$	$C_f / SiC-BN$	$C_f / SiC-BN$	CVI $C_f / SiC$
Dimensions de l'échantillon	$\phi = 50$ mm 30 x 15 mm <sup>2</sup>	$\phi = 50$ mm	$\phi = 50$ mm	$\phi = 50$ mm	X
Température	1600°C	1650°C	1600°C	1650°C	X
Densité vraie (pycnométrie He)	2,28 ± 0,02 2,52 ± 0,01	2,40 ± 0,01	2,35 ± 0,01	2,36 ± 0,02	2,30 ± 0,01
Porosité ouverte [%]	13 ± 4 10 ± 4	6 ± 4	22 ± 4	16 ± 4	15 ± 4

X : échantillon référence consolidé par CVI dans les fours de Snecma Propulsion Solide

$\phi = 50$  mm : échantillon cylindrique de diamètre 50 mm et d'épaisseur ~ 2 mm

30 x 15 mm<sup>2</sup> : échantillon à base rectangulaire 30 x 15 mm<sup>2</sup> et d'épaisseur ~ 2 mm

Les échantillons de grandes dimensions ( $V = \pi (25)^2 2 \text{ mm}^3$ ) ont été élaborés à partir de mélange SiC- $B_4C$  ou BN avec un rapport  $V_{Bx}/V_{SiC} = 0,3$ .

Concernant l'échantillon de plus petite dimension dans le système SiC- $B_4C$ , le rapport utilisé est de 0,1 (premières expériences de validation de la technique SPS dans le cadre d'une densification de CMCs).

Ainsi la différence de densité observée entre les deux composite C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C densifiés à 1600°C est principalement liée à l'augmentation du taux de B<sub>4</sub>C dans l'échantillon de grande dimension ( $d_{B_4C} = 2,52$  et  $d_{SiC} = 3,21$ ).

Ensuite, quelle que soit la nature du composite considéré, pour des échantillons de même dimension, une augmentation de la température de frittage conduit à une meilleure densification de la matrice (porosité résiduelle plus faible), les mécanismes du frittage étant thermiquement activés.

En considérant les composites C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C élaborés à 1600°C, un effet de la taille des échantillons sur la qualité de la densification du matériau a été mis en évidence. Le bord des échantillons de plus grande taille est toujours moins bien densifié que leur centre. En effet, l'existence d'un gradient de température décroissant entre le centre de l'échantillon et la surface interne du creuset en graphite a été démontrée par [W. Yucheng *et al.*, 2002] et il pourrait être en partie responsable de cet effet. Un autre fait plus probable peut expliquer ce phénomène. En effet, la mise en place des échantillons au sein du creuset n'a pas été optimisée, ce qui a pu conduire à une distribution non homogène de la pression appliquée. En conséquence, des effets de bords néfastes à la bonne densification du composite ont été générés. Le **projet d'article 2** fait mention de ce phénomène de manière plus détaillée.

Le bord de l'échantillon présente un état de densification moins avancé que le centre du matériau. Cet effet a tendance à s'accroître avec une augmentation du volume de l'échantillon. Ce fait peut expliquer la légère augmentation de la porosité du matériau avec l'utilisation de préformes plus volumineuses (passage de 10 % à 13 % de porosité).

Maintenant, une distinction doit être faite entre composite C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C et C<sub>f</sub> / SiC-BN densifiés par SPS. En effet, si les composites C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C les mieux densifiés présentent une valeur de porosité faible comparée à l'échantillon de référence élaboré par CVI (~ 6% contre ~ 15 %), ce n'est pas le cas des composites C<sub>f</sub> / SiC-BN qui sont caractérisés par une porosité voisine (voire plus élevée) que les composites CVI (conditions de frittage SPS non optimisées). Cette constatation suggère que les échantillons C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C ont subi un frittage presque total de la matrice (étape de consolidation + densification) contrairement aux C<sub>f</sub> / SiC-BN pour lesquels le frittage n'a vraisemblablement été que partiel.

Cette analyse est confirmée par les micrographies MEB réalisées sur les échantillons densifiés à 1650°C (cf. figure 2-13). En effet, le frittage de la matrice SiC-BN n'est effectivement que partiel et la matrice consolidée est microporeuse.

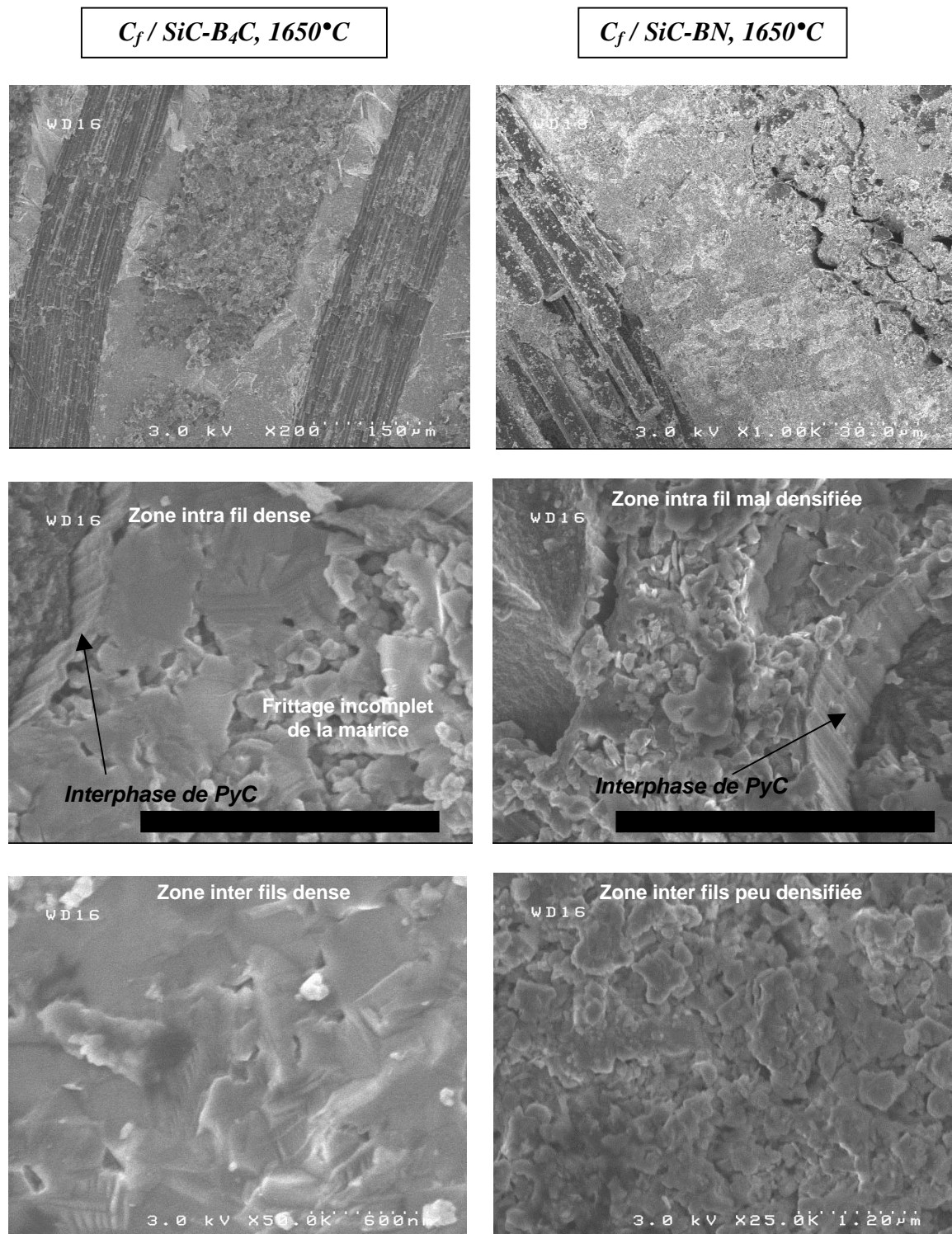
A l'opposé, les composites à matrice SiC-B<sub>4</sub>C présentent une densification avancée de la matrice. Un léger contraste entre les régions inter fils et les régions intra fil est malgré tout observé.

En effet, la matrice intra fil présente des hétérogénéités de frittage avec la présence de zones plus ou moins denses comme le montre la figure 2-13.

L'hypothèse avancée pour expliquer ce phénomène serait liée à la présence des fibres.

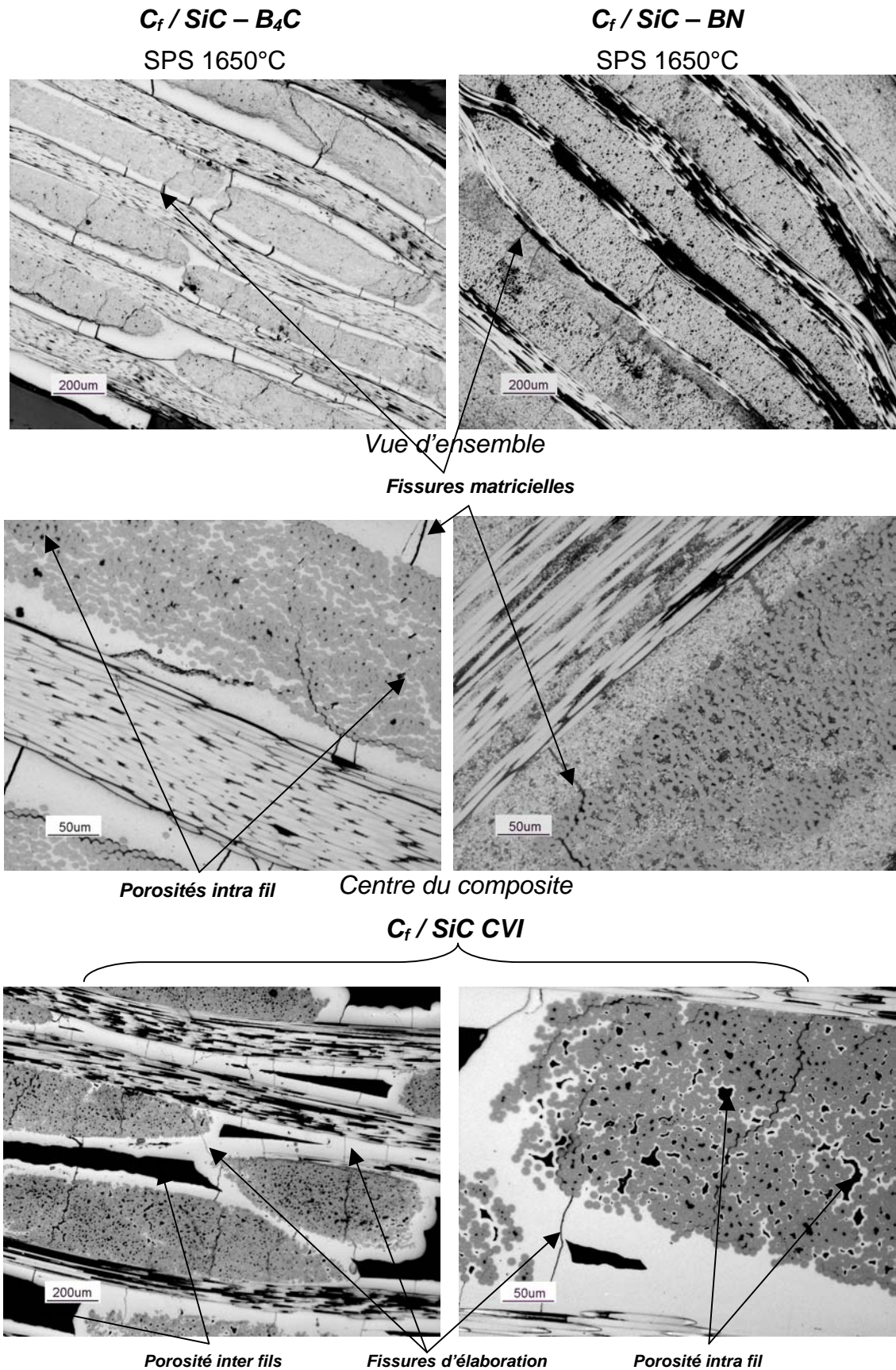
En effet, ces dernières semblent limiter la compression des particules céramiques lors de l'application de la charge uniaxiale ce qui défavoriserait le frittage des poudres dans les domaines intra fil (cf. **projet d'article 1 et 2**).

Malgré tout, la densification avancée de la matrice du composite est indéniable. Elle s'explique sans doute par la présence des particules de B<sub>4</sub>C souvent utilisées en tant qu'aides au frittage pour le frittage en phase solide de SiC.



**Figure 2-13:** Micrographies MEB de sections brutes de composites  $C_f$  (PyC ; e) / SiC- $B_4C$  ou SiC-BN densifiés par SPS à 1650°C

Les observations réalisées en microscopie optique et présentées à la figure 2-14 apportent d'autres indications sur l'état du composite après densification par SPS.



**Figure 2-14:** Micrographies optiques de sections polies de composites  $C_f$  (PyC ; e) / SiC- $B_4C$  ou SiC-BN densifiés par SPS à 1650°C. Un échantillon référence CVI  $C_f / SiC$  est également présenté à titre de comparaison.

En premier lieu, les échantillons densifiés par SPS ne présentent pas de macroporosités comme dans le cas des échantillons de référence élaborés par CVI. La porosité intra fil est également inférieure ce qui révèle la qualité de l'imprégnation par électrophorèse des préformes carbonées avec une interphase de PyC d'épaisseur  $e$  (bonne colonisation de l'architecture fibreuse).

Pour les composites  $C_f / SiC-B_4C$ , la porosité résiduelle révélée dans le tableau 2-8 semble être principalement liée à quelques pores intra fil non remplis par EPI ainsi qu'à la présence de nano et microfissures perpendiculaires à l'axe des fibres. Ces fissures sont également présentes dans l'échantillon de référence CVI et les composites  $C_f / SiC-BN$ .

Les causes de cette fissuration peuvent être multiples. La plus probable est l'amorçage des fissures durant l'étape de refroidissement qui suit le procédé de densification en raison de la différence entre les coefficients de dilatation des éléments constitutifs de la matrice SiC ( $4,3$  à  $4,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ),  $B_4C$  ( $3,5$  à  $5,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) ou hex-BN ( $1$  à  $10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  suivant l'axe **a** ou **c**) et celui des fibres de carbone dans le sens de leur axe ( $-0,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) [F. Lamouroux *et al.*, 1995]. Toutefois, une fissuration matricielle due à l'existence d'un phénomène de retrait au cours du frittage reste envisageable.

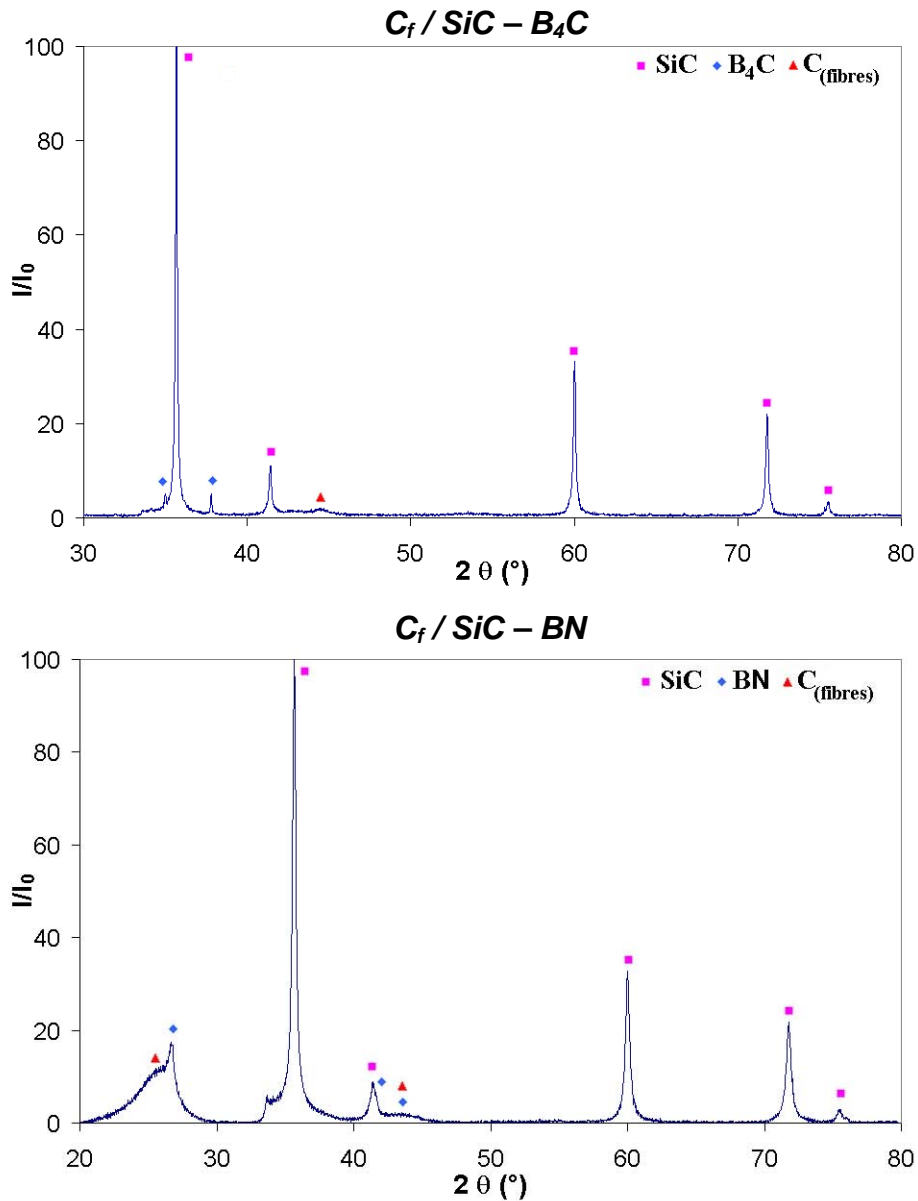
Les composites  $C_f / SiC-BN$  présentent une matrice faiblement fissurée (comparés aux  $C_f / SiC-B_4C$  et à la référence CVI) dont la plupart des fissures sont déviées avant même d'atteindre le fil. L'élaboration d'une matrice microporeuse a vraisemblablement permis d'améliorer sensiblement la tolérance aux dommages de la matrice céramique [R. Naslain, 2005], comportement sans doute renforcé par la présence des grains de BN hexagonaux pouvant agir en tant que déviateur de fissures (structure comparable au graphite, cf. chapitre 1, § 1.3.3). Cependant, une telle matrice va multiplier les chemins de diffusion pour l'oxygène et favoriser ainsi l'oxydation des fibres d'une part. D'autre part, elle va abaisser la conductivité thermique du matériau mais également diminuer les propriétés mécaniques du composite. Enfin, l'architecture fibreuse ne semble pas avoir subi de déformation ou d'endommagement particulier suite à la densification par SPS avec notamment l'application d'une pression uniaxiale de 25 MPa. De plus, les fissures se propageant jusqu'aux fils sont déviées au niveau des interphases de PyC (pas de rupture de fibres constatée).



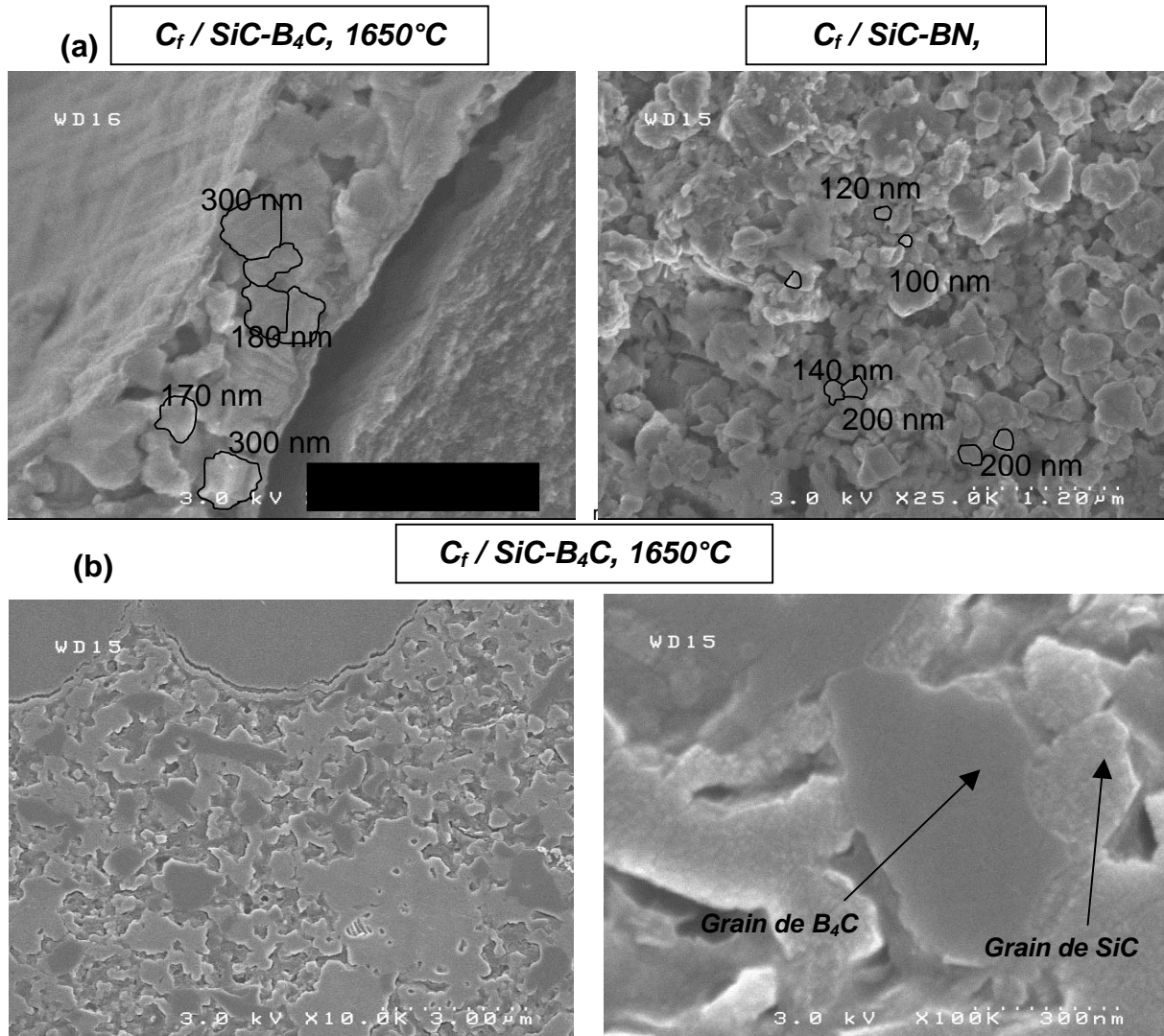
Des informations complémentaires sont fournies dans les **projets d'articles 1 et 2**.

Les matériaux élaborés ont ensuite été soumis à des analyses par diffraction de rayons X (DRX), par microsonde X et MEB haute résolution pour caractériser la matrice.

Tout d'abord, les analyses par DRX (figure 2-15) combinées aux micrographies MEB haute résolution (fractures et sections polies après attaque Murakami) (figure 2-16) révèlent la formation d'une matrice cristallisée et nanostructurée. La taille moyenne des grains observés est inférieure à 300 nm.



**Figure 2-15:** Diagrammes DRX de composites  $C_f / SiC - B_4C$  et  $C_f / SiC - BN$  densifiés par SPS à 1650°C.



**Figure 2-16:** (a) Micrographies MEB haute résolution après fracture montrant la taille moyenne et la morphologie des grains de la matrice pour des composites  $C_f / SiC-B_4C$  et  $C_f / SiC-BN$ .

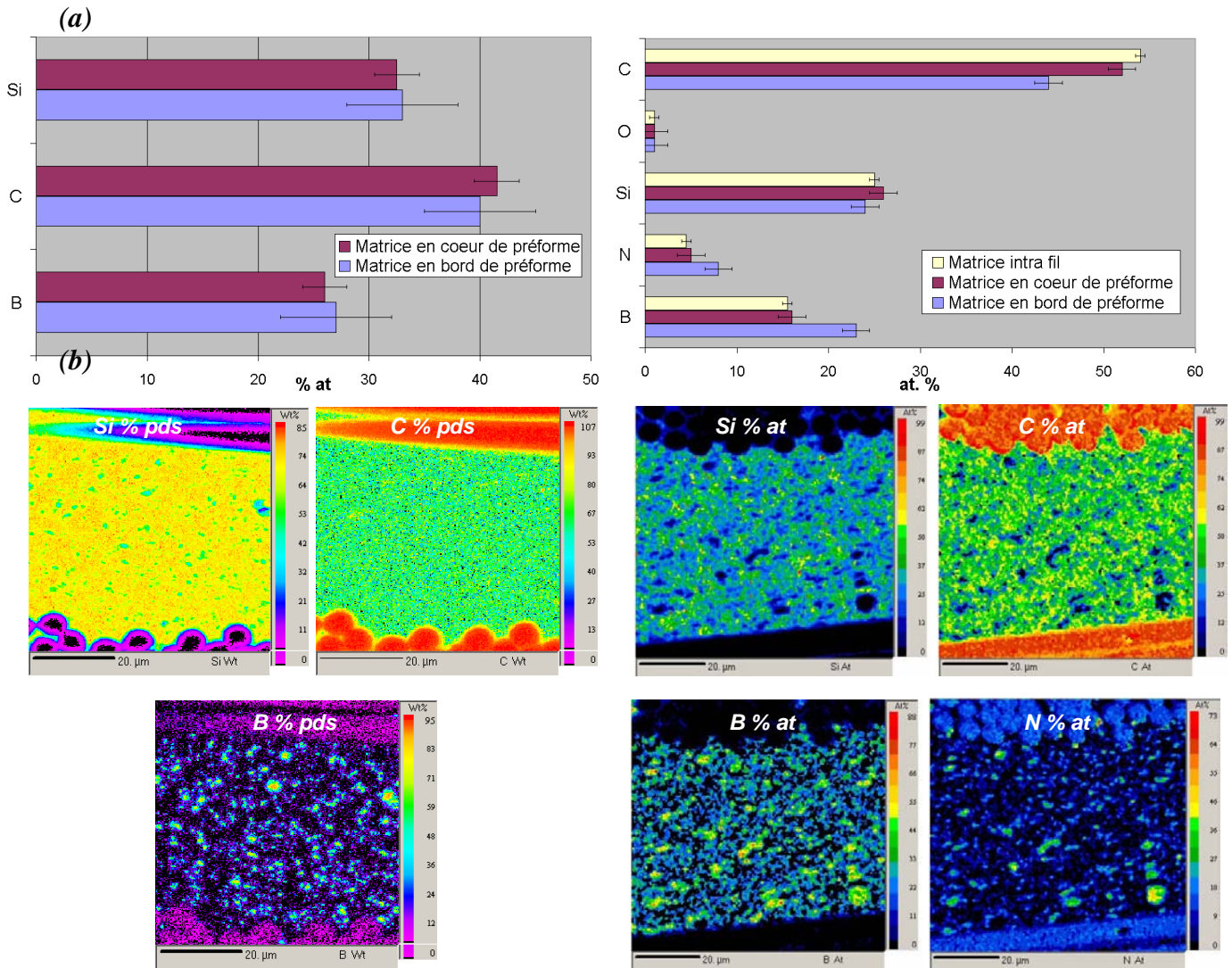
(b) Micrographies MEB sur section polie de  $C_f / SiC-B_4C$  après attaque Murakami révélant la taille moyenne des grains suivant la nature des phases ( $SiC$  ou  $B_4C$ )

L'attaque chimique Murakami ( $NaOH + Hexacyanoferrate\ de\ potassium + H_2O,$  à ébullition, 7 min) réalisée sur le composite  $C_f / SiC-B_4C$  permet de différencier la nature des phases (phase  $SiC$  la plus attaquée) et donc de remonter à une estimation de la taille moyenne des grains de  $SiC$  et  $B_4C$  (avantage par rapport aux données fournies par les fractures).

Ainsi, les grains de  $SiC$  apparaissent de plus petite taille (de 100 à 300 nm en moyenne) que ceux de  $B_4C$  (de 300 à 500 nm en moyenne) ce qui s'explique par la taille initiale des particules ( $\sim 60\ nm$  pour  $SiC$  contre  $\sim 150\ nm$  pour  $B_4C$ ).

La taille des grains n'a été multipliée que par un facteur compris entre 3 et 5 par rapport à la taille des particules céramiques en suspensions. Cela montre tout l'intérêt du procédé SPS. Cette minimisation de la croissance des grains aurait tout de même pu être améliorée avec un meilleur contrôle de la distribution en taille des particules.

Les analyses en microsonde X ont montré que la matrice est caractérisée par une répartition en composition des éléments Si, B, C et N uniforme et homogène pour les deux types de composite considéré (cf. figure 2-17).



**Figure 2-17:**

(a) Composition élémentaire de la matrice en Si, B, C et N en divers endroits des composites C<sub>f</sub> (PyC ; e) / SiC-B<sub>4</sub>C et C<sub>f</sub> (PyC ; e) / SiC-BN (analyses en microsonde X)

La teneur en carbone est surestimée en raison de phénomènes de contamination.

(b) Cartographie élémentaire de la matrice en Si, B, C et N au centre de composite C<sub>f</sub> (PyC ; e) / SiC-B<sub>4</sub>C et C<sub>f</sub> (PyC ; e) / SiC-BN densifié par SPS

Cette distribution homogène des grains de SiC, B<sub>4</sub>C ou BN dans la matrice montre une fois encore la qualité de la suspension réalisée et de l'imprégnation par électrophorèse (colonisation homogène de la préforme fibreuse par le mélange de poudres).

Finalement, l'élaboration de composites à matrice céramique à base SiC par le procédé hybride EPI / SPS a conduit à la formation de composites denses C<sub>f</sub> (PyC ; **e**) / SiC–B<sub>4</sub>C ou microporeux C<sub>f</sub> (PyC ; **e**) / SiC–BN présentant une matrice multiphasée nanostructurée composée de grains de SiC + B<sub>4</sub>C ou BN répartis de façon homogène.

#### 2.4.2 Reactive Melt Infiltration (RMI): système SiC- B<sub>4</sub>C

L'infiltration de préformes imprégnées par électrophorèse par un métal ou un alliage métallique porté à sa température de fusion va conduire à l'élaboration in-situ des phases réfractaires, borées et à caractère déviateur de fissures de la matrice par réaction entre le métal liquide (titane, Ti6Al4V, silicium ou zirconium) et la poudre ou mélange de poudres céramiques nanométriques introduits au préalable. A ce titre, seuls les composites imprégnés à partir de suspensions SiC-B<sub>4</sub>C ont été utilisés dans le cadre de cette étude, B<sub>4</sub>C apportant plus de bore au sein de la matrice que BN (les phases borées initiales B<sub>4</sub>C et BN sont transformées lors de la réaction avec le métal et donc BN perd son intérêt de déviateur de fissures).

Les matrices élaborées par ce procédé vont être plus complexes que celles issues de la densification par SPS en particulier en termes de diversité des phases (cf. **chapitre 1**) :

- Réfractaires : SiC, TiC, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(C<sub>x</sub>), TiSi<sub>2</sub> / ZrC, Zr<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>
- Borées : TiB<sub>z</sub> (z = 1 ou 2) / ZrB<sub>2</sub>
- Déviateurs de fissures : Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

Un paramètre fondamental avec l'utilisation de tels procédés va consister à protéger de manière efficace les fibres contre l'agression du métal liquide. A ce titre, la formation par CVI de couches de PyC ou PyC + SiC épaisses entourant les fibres est indispensable. Ces couches vont jouer à la fois le rôle d'interphase et le rôle de barrière de diffusion / barrière sacrificielle.

Différents essais de validation (non présentés ici) ont conduit à la nécessité d'utiliser des préformes présentant au minimum une couche CVI de **10 e** autour des fibres dans le but de limiter de manière satisfaisante la dégradation des fils du composite. L'imprégnation par électrophorèse de ces préformes consolidées est tout à fait satisfaisante dans le cadre de densifications réactives par RMI (taux d'imprégnation entre 50 et 55 %). Une dénomination est attribuée également suivant le type de RMI réalisée :

- Titane : "Titanisation"
- Silicium : "Siliciuration"
- Zirconium : "Zirconisation"

L'étude principale a porté sur le système Si-B-C-Ti(-Al-V). Les prochaines parties vont donc traiter des infiltrations réactives avec du titane et du titane + silicium. Les RMIs réalisées à partir de zirconium liquide sont présentées à **l'annexe 6**, cette étude n'ayant fait l'objet que de peu d'essais.

#### 2.4.2.1 RMI avec $Ti_{(l)}$ et alliages de titane

La densification de préformes fibreuses imprégnées à partir de suspension de SiC + B<sub>4</sub>C par utilisation de titane liquide ( $T_f = 1668^\circ\text{C}$ ) apparaît comme l'alternative la plus probante dans le cadre de la synthèse in-situ de la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Cette constatation est faite par rapport à la siliciuration pour les systèmes C<sub>f</sub> / TiC-B<sub>4</sub>C présentés au **chapitre 3**. Rappelons que la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> devrait agir en tant que déviateur de fissures et améliorer la tolérance aux dommages de la matrice (ténacité renforcée, meilleure accommodation des contraintes mécaniques et thermiques).

La réaction servant de référence dans le cadre de la synthèse de cette phase matricielle est la suivante [T. El-Raghy et al., 1999]:



Si le carbure de silicium est apporté par la voie des poudres, le carbone sera lui principalement fourni par l'intermédiaire des couches de pyrocarbone entourant les fibres.

Comme cela sera illustré par la suite, la réaction entre  $B_4C$  et Ti conduisant à la formation de  $TiB_2$  pourra également conduire à l'apport de carbone pour la réaction 2-7. Finalement, l'avantage d'une telle réaction réside dans la possibilité d'utiliser le titane en excès tout en favorisant la formation de  $Ti_3SiC_2$ .

En effet, d'une part, dans les densifications par RMI, la quantité de métal imprégnant la préforme est un paramètre difficile à bien maîtriser; et d'autre part, il est nécessaire de pouvoir utiliser un excès de titane de manière à obtenir un composite final présentant une porosité résiduelle minimale. La réaction de synthèse de  $Ti_3SiC_2$  utilisée dans le cadre de la siliciuration de composites  $C_f / TiC-B_4C$  n'offre d'ailleurs pas cet avantage (cf. **chapitre 3**).

Deux points particuliers sont tout de même à préciser dans l'utilisation de la "titanisation" pour densifier le composite.

Tout d'abord, la source principale de carbone n'est pas distribuée de façon homogène dans la matrice après EPI (il provient des interphases autour et dans les fils) ce qui sous-entend un possible déficit en carbone dans la matrice lors de la réaction des poudres céramiques avec le métal liquide (si le titane ne se charge pas suffisamment en carbone).

La matrice formée pourrait alors correspondre à un mélange des phases  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_5Si_3C_x$  et TiC, ces deux dernières étant décrites comme phases intermédiaires dans la formation de  $Ti_3SiC_2$  [T. El-Raghy *et al.*, 1999], [H.B. Zhang *et al.*, 2006], [S.-B Li *et al.*, 2004].

La réaction 2-8 proposée par [L. Wang *et al.*, 2004] conduisant à la formation de TiC,  $Ti_5Si_3(C_x)$  et  $Ti_3SiC_2$ , ainsi que la réaction 2-9 conduisant à la formation de TiC et  $Ti_5Si_3(C_x)$ , sont par ailleurs favorisées d'un point thermodynamique comme présentée en figure 2-18 et dans le **projet d'article 1**. Elles traduisent une réaction exclusive entre Ti et SiC, ce qui permet de caractériser, en première approximation, le déficit en carbone au niveau des zones de réaction.

La détermination des variations d'enthalpie libre de réactions entre 2000 K et 2300 K, présentée à la figure 2-18, prend en compte l'espèce SiC comme espèce limitante, le titane étant en excès.

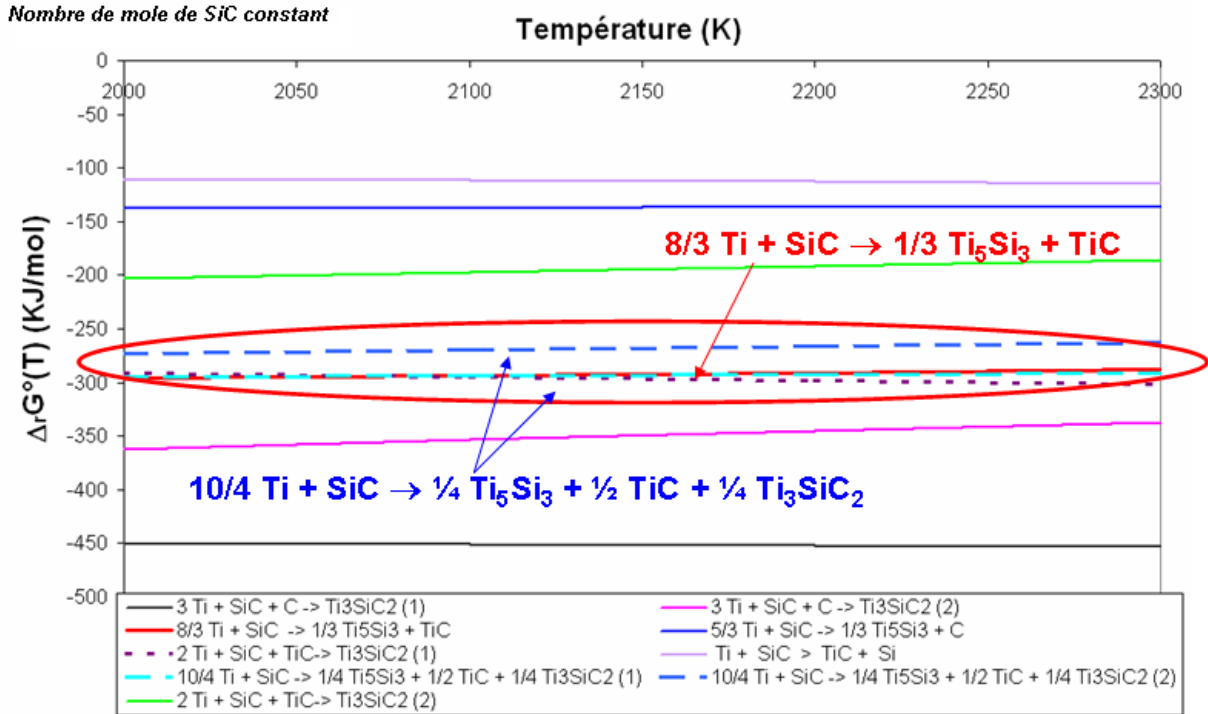


Figure 2-18: Détermination de  $\Delta_r G^\circ(T)$  entre 2000 et 2300K pour différentes réactions pouvant se produire lors la titanisation des composites  $\text{C}_f / \text{SiC-B}_4\text{C}$  imprégnés par électrophorèse. (1) et (2) correspondent à l'utilisation des  $\Delta_r G^\circ_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2}(T)$  déterminés respectivement par [Y. Du et al, 2000] et [C. Racault et al., 1994] dans les réactions impliquant la formation de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

Ensuite, la titanisation implique le recours à des températures de réactions élevées supérieures à 1670°C, d'où une réactivité accrue du système. Ce phénomène peut favoriser la dégradation des fibres, l'architecture fibreuse étant soumise à des conditions expérimentales sévères.

L'utilisation d'alliage Ti6Al4V en substitution du titane pourrait atténuer ces effets négatifs en raison d'une température de fusion plus basse (diminution d'environ 40°C par rapport au titane). Notons que ce type d'alliage apporte également au sein du système l'élément aluminium présenté comme stabilisant des phases oxydes dans la matrice à haute température, en milieu humide.

Une première série d'expériences de titanisation a été conduite sur des échantillons de dimensions 30 x 20 x 2 mm<sup>3</sup> disposés dans un creuset en graphite lui-même placé dans un four à induction. Une description détaillée du protocole expérimental est fournie au chapitre 1 et dans le projet d'article 1.

Dans le cadre de ces expériences, le titane liquide est apparu comme infiltrant mal les zones intra-fil avec finalement une imprégnation surtout inter-fil.

Ce phénomène illustré dans le **projet d'article 1** et à la figure 2-18 semble en partie lié à la faible mouillabilité du titane vis-à-vis du pyrocarbone et du carbone en général [J. Feigenblum, 2002]. Comme expliqué au **chapitre 1, § 1.4.4.2**, la formation de TiC à l'interface carbone titane va permettre le mouillage de la préforme avec la diminution de l'angle de contact. La faible porosité intra-fil et la formation rapide de TiC autour des fils stoppent alors prématurément l'accès au coeur du fil par le titane. C'est le phénomène de "choking-off" [A. Chrysanthou *et al.*, 2003], [W.B. Hillig, 1993], [M. Singh *et al.*, 1994].

L'utilisation de préformes présentant une consolidation PyC d'au moins **10 e** d'épaisseur est apparue nécessaire pour assurer à la fois une bonne tenue mécanique des composites ainsi qu'une protection des fils contre l'agression du métal liquide.

Le choix de consolidation PyC a été retenu au détriment des consolidations PyC + SiC, ces dernières n'apportant aucune amélioration au système notamment en terme de protection des fibres. En effet, le carbure de silicium est une barrière de diffusion contre le silicium mais pas contre le titane.

Durant l'expérience de RMI, le titane (sous forme de barre) est utilisé en excès de manière à combler la porosité du matériau imprégné par électrophorèse. Afin d'éviter tout dégagement d'espèces gazeuses au niveau de la préforme pendant l'imprégnation par le métal liquide, l'échantillon est soumis pendant 1h à une étape dite de dégazage autour de 1600°C. L'absence de cette étape engendre une porosité résiduelle importante.

Les paramètres d'élaboration, la densité et la porosité des premiers échantillons élaborés sont reportés dans le tableau 2-9.

**Tableau 2-9: Paramètres RMI, densité et porosité ouverte des différents échantillons densifiés par titanisation**

<i>Echantillons</i>	<b>C<sub>f</sub> (PyC ; 10 e) / SiC-B<sub>4</sub>C</b>	<b>C<sub>f</sub> (PyC ; 10 e) / SiC-B<sub>4</sub>C</b>
<i>Paramètres de réaction</i>	1700°C – 1750°C 10 min, vide	1800°C – 1850°C 10 min, vide
<i>Densité par pycnométrie hélium</i>	3,5 ± 0,01	3,68 ± 0,01
<i>Porosité ouverte (%)</i>	11 ± 3	11 ± 3

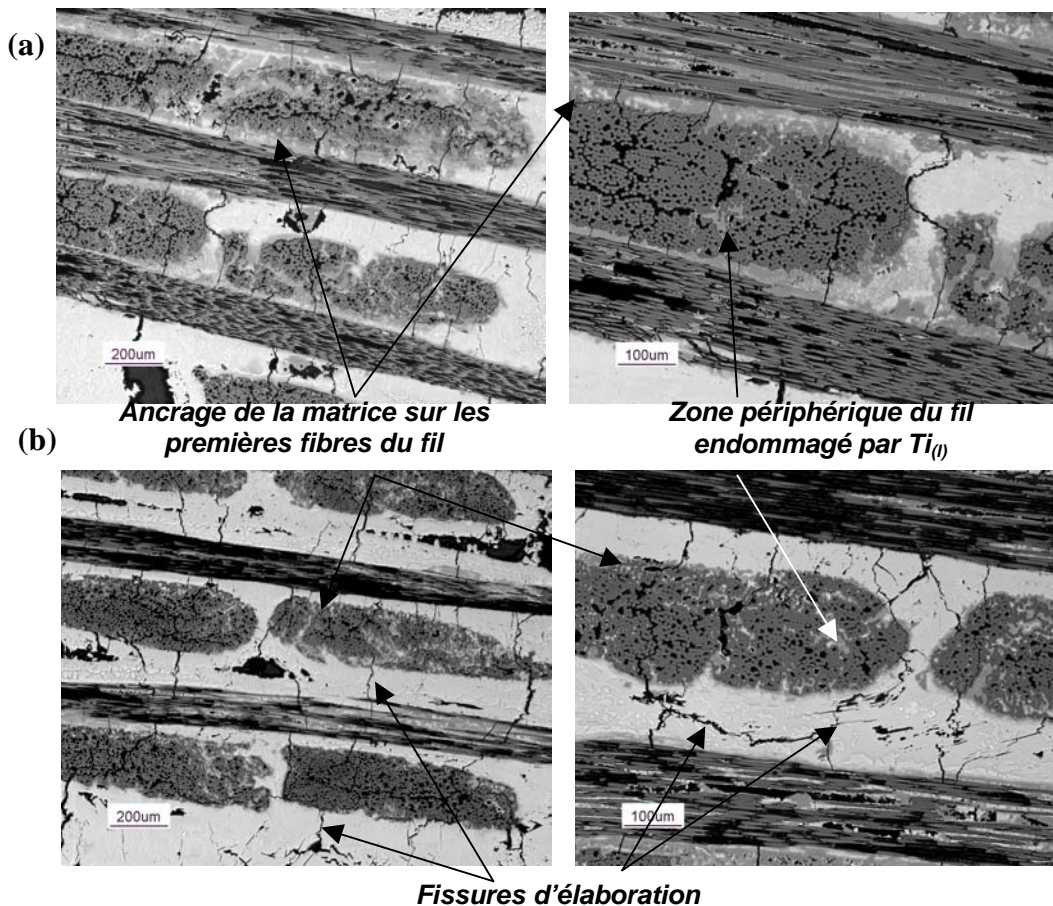
Les résultats de ces premières titanisations sont également décrits avec précision dans le **projet d'article 1**.



En premier lieu, l'évolution de l'imprégnation de la préforme par le titane suivant la température de réaction a été étudiée. En effet, dans le cadre de RMI par du silicium liquide, [H. Sasaki *et al.*, 1995] ont montré que le métal possédait une viscosité qui dépendait de la température et variait fortement entre 10°C et 40°C au-dessus de la température de fusion.

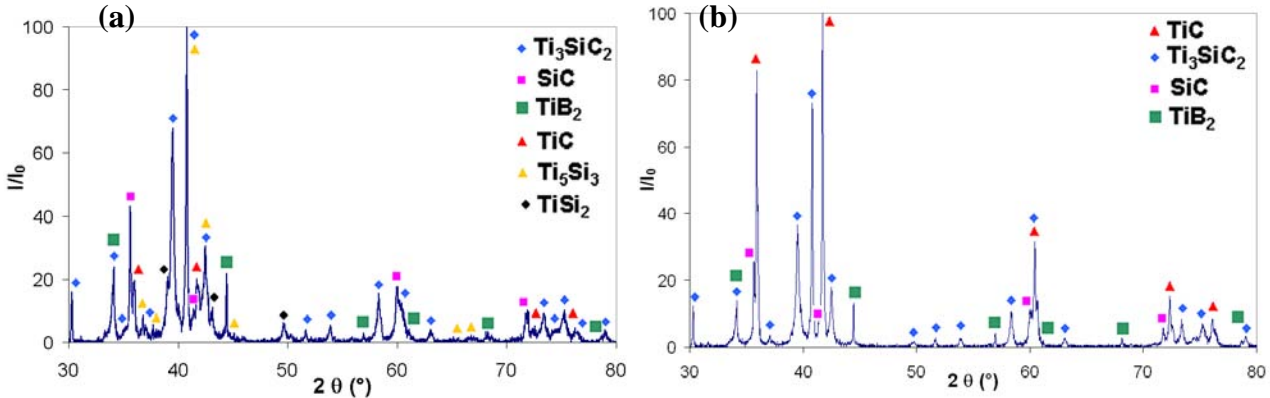
[J. C. Ichard, 2002] a ainsi montré que, pour des températures proches de la fusion du silicium (1420°C), le fluide plus visqueux permettait une meilleure imprégnation du matériau comparé aux résultats obtenus à 1440°C (vitesse ou débit moins important avec une viscosité plus forte). Ce phénomène (s'accompagnant d'un changement d'angle de contact) pourrait se retrouver en présence de titane d'où la réalisation d'essais autour de 1700°C et au-delà de 1800°C.

A la vue des micrographies optiques présentées en figure 2-19, aucune différence en terme d'imprégnation notamment des zones intra-fil n'a pu être observée. La viscosité du titane n'a visiblement pas évolué avec la variation de la température.



**Figure 2-19:** Micrographies optiques de sections polies de préformes (consolidation PyC d'épaisseur 10 e) densifiées par RMI avec titane liquide pour des températures de (a) 1700°C – 1750°C et (b) 1800°C – 1850°C.

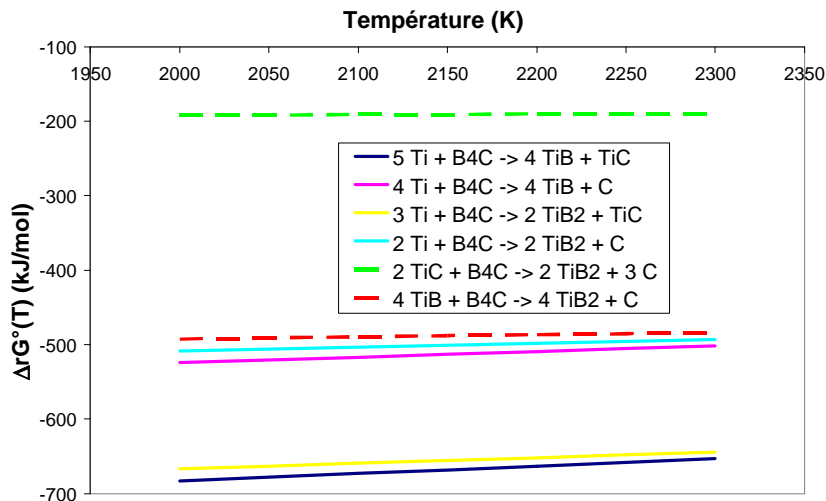
Cependant, l'augmentation de la température semble avoir favorisé l'augmentation sensible de la phase TiC au détriment de la phase  $Ti_3SiC_2$  (cf. figure 2-20). Ce phénomène se traduit par une augmentation de la densité du matériau comme reportée dans le tableau 2-9.



**Figure 2-20:** Diagrammes de DRX de composites  $C_f$  (PyC, 10e) / SiC- $B_4C$  densifiés par RMI avec du titane liquide pour des températures de (a) 1700°C – 1750°C et (b) 1800°C – 1850°C.

Ce phénomène semble être lié à une réactivité accrue du titane avec son environnement ainsi qu'à une réaction de carburation thermiquement activée favorisant la décomposition de  $Ti_3SiC_2$  (cf. réaction 3-7) [S.-B Li *et al.*, 2004], [C. Racault *et al.*, 1994] et [M.W. Barsoum, 2000]. Une analyse plus détaillée de ce phénomène est présentée dans le projet d'article 1.

Notons la présence de la phase  $TiB_2$  qui peut apparaître étonnante si on se réfère aux données thermodynamiques fournies à la figure 2-21.  $B_4C$  est considéré comme espèce limitante par rapport au titane.

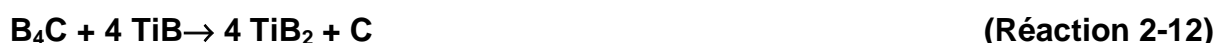


**Figure 2-21:** Détermination de  $\Delta rG^\circ(T)$  entre 2000 et 2300 K pour les différentes réactions de formation des espèces  $TiB$  et  $TiB_2$  pouvant se produire lors la "titanisation" des composites  $C_f$  / SiC- $B_4C$  imprégnés par électrophorèse. Les réactions de décomposition de  $TiB$  et  $TiC$  en présence de  $B_4C$  pour former  $TiB_2$  sont également reportées.

En effet, la réaction thermodynamiquement la plus favorable est la réaction 2-10:



Or, en se référant à [S. Pekin *et al.*, 1995], [P. Mogilevski *et al.*, 1993] et [G. Sasaki *et al.*, 1994], la réaction 2-10 se produit bien mais TiB et TiC n'étant pas stables en contact avec B<sub>4</sub>C, ces deux phases vont ensuite se décomposer suivant les réactions 2-11 et 2-12 favorables thermodynamiquement (cf. figure 2-21).



En second lieu, comme le montrent les figures 2-19 et 2-20, la matrice est ancrée sur les premières fibres des fils. Elle est multiphasée et comporte les phases réfractaires, borée et déviatrice de fissures escomptées.

Le point faible de ces matrices pourrait reposer sur la présence de la phase TiC souvent décrite comme ayant une faible résistance à l'oxydation [A. Bellucci *et al.*, 2004], [A. Onuma *et al.*, 2004].

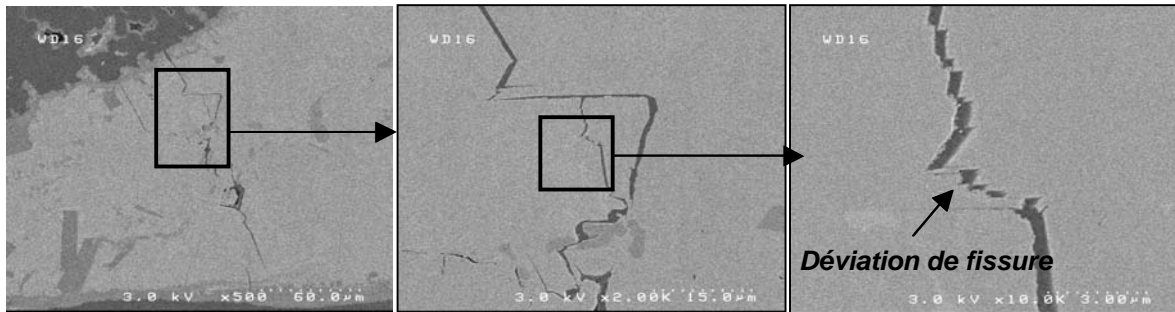
Les composites élaborés présentent environ 10% de porosité contre 15 % pour les matériaux consolidés par CVI. Cette porosité semble principalement liée :

- aux pores intra-fils qui n'ont pas été infiltrés après les expériences d'EPI et de RMI (consolidation du fil uniquement par CVI comparable à ce qui est observé pour l'échantillon de référence CVI présenté à la figure 2-14),
- à une fissuration matricielle due à la différence de coefficients de dilatation entre les composants constitutifs de la matrice à savoir Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (8,6 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> suivant l'axe a et 9,7 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> suivant l'axe c), TiC (6,7 à 7,7 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>), SiC (4,3 à 4,8 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>), Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (5,9 à 8,7 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> suivant l'axe a et 16,9 à 17,8 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> suivant l'axe c) ou TiB<sub>2</sub> (6,4 à 8,9 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> suivant l'axe a et 9,2 à 11,6 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> suivant l'axe c) et les fibres de carbone suivant leur axe (-0,1 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>).

Ce dernier phénomène était déjà observé pour les échantillons densifiés par SPS et la référence CVI (cf. § 2.4.1).

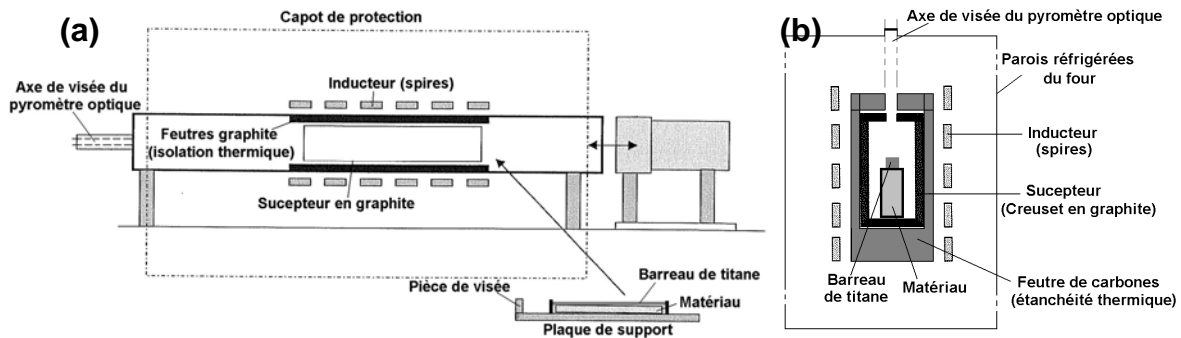
Pour autant, la plupart de ces fissures sont déviées au sein même de la matrice (mise en évidence de l'efficacité de la phase  $Ti_3SiC_2$ ) et dans le pire des cas au niveau des interphases de pyrocarbone entourant les fibres (cf. figure 2-22).

Bien que ces fissures apparaissent principalement liées à des contraintes résiduelles d'origine thermo-mécanique, elles peuvent être également dues en partie à une réduction volumique des nouvelles phases formées lors de la réaction entre le titane, le mélange de poudres SiC- $B_4C$  et le pyrocarbone autour des fibres.



**Figure 2-22:** Micrographies MEB de sections polies de préformes densifiées par RMI  $Ti_0$  (entre  $1700^{\circ}C - 1750^{\circ}C$ ) montrant les déviations de fissures au sein de la matrice.

Le passage à des échantillons de taille supérieure ( $90 \times 15 \times 2 \text{ mm}^3$  et  $160 \times 27 \times 2 \text{ mm}^3$ ) a conduit à un problème de reproductibilité par rapport aux expériences menées sur des échantillons de plus petite taille. Une modification majeure du système repose notamment sur l'utilisation d'un environnement de travail ayant un historique différent (changement de four à induction, chauffage de la pièce composite à infiltrer différent, contamination possible du four suite à d'autres expériences) (cf. figure 2-23).



**Figure 2-23:** Schéma des dispositifs expérimentaux pour RMI sur échantillons (a) de grande taille (*four horizontal*) et (b) de petite taille (*four vertical*)

Le dispositif présenté à la figure 2-23 (a) va permettre l'utilisation d'échantillons plus longs jusqu'à 160 mm, la hauteur étant limitée à 50mm.

Cependant, un tel dispositif induit l'existence d'un gradient de température pouvant aller jusqu'à 100°C – 150°C sur les 250 mm de longueur de la plaque en graphite (zone chauffée par induction indirecte).

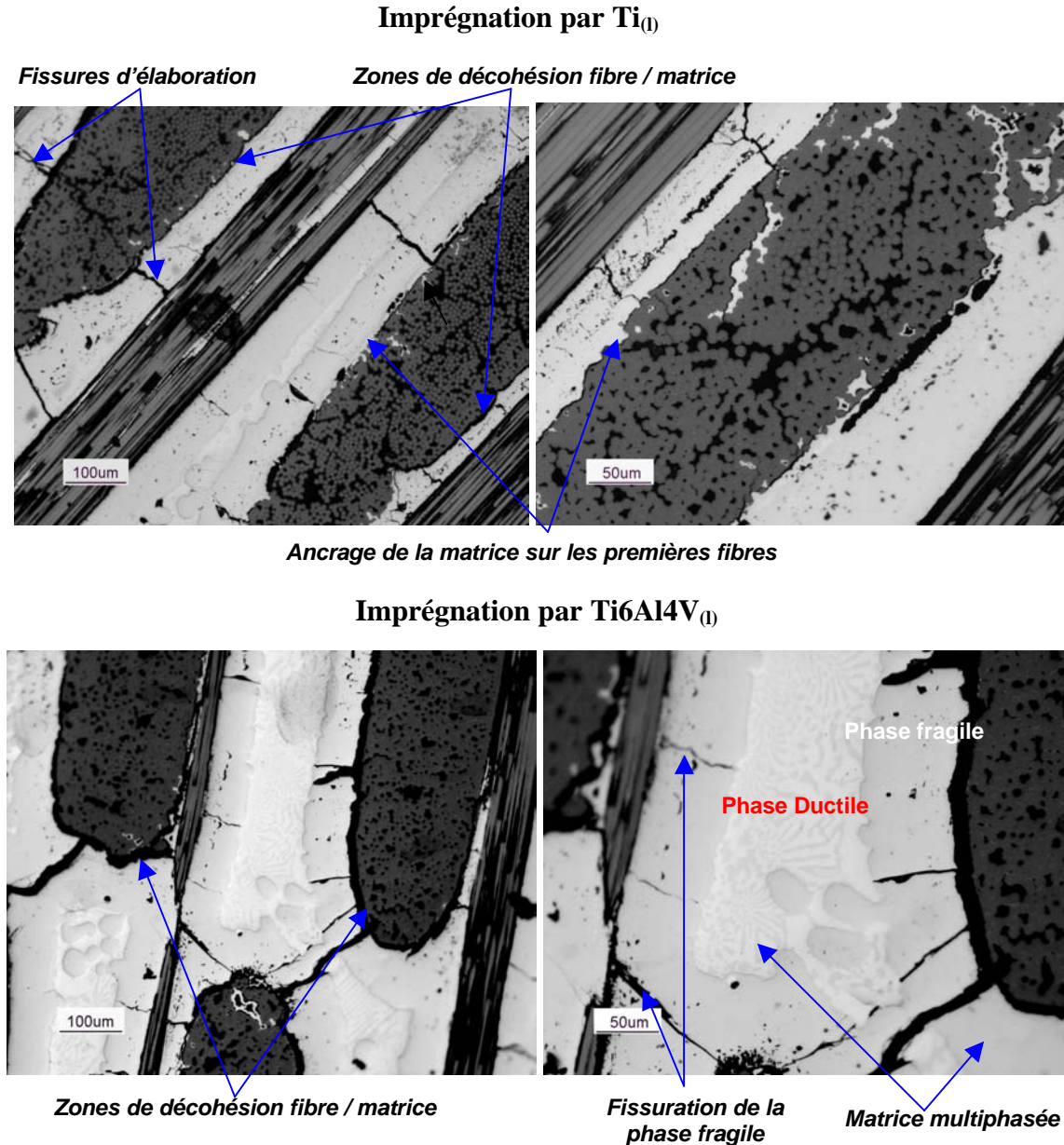
Ce gradient est probablement lié à la longueur de l'enroulement de spires (300 mm) trop courte pour assurer un chauffage homogène des pièces les plus volumineuses. De plus, la quantité de titane utilisée pour les expériences est devenue plus conséquente dans le cadre d'infiltration de préformes de plus grande taille ce qui a pu favoriser un déplacement de l'équilibre au niveau du diagramme Ti – Si – C dans le sens d'un enrichissement en Ti (Cf. figure 2-25 (b)).

Au final, les expériences menées entre 1700°C et 1750°C (température relevée au centre de la plaque en graphite) ont conduit aux résultats présentés dans le tableau 2-10.

**Tableau 2-10: Paramètres RMI, densité et porosité ouverte des différents échantillons infiltrés**

<i>Echantillons</i>	<b>C<sub>f</sub> (PyC, 20 e) / SiC-B<sub>4</sub>C</b>	<b>C<sub>f</sub> (PyC, 20 e) / SiC-B<sub>4</sub>C</b>
<i>Métal / Alliage</i>	Titane	Ti6Al4V
<i>Paramètres de réaction</i>	1700°C – 1750°C 10 min, vide	1650°C – 1700°C 10 min, vide
<i>Densité par pycnométrie hélium</i>	3,5 ± 0,08	3,31 ± 0,02
<i>Porosité ouverte (%)</i>	10 ± 3	5 ± 3

Le tableau 2-8 fournit des résultats en terme de densité vraie (pycnométrie hélium) ou de porosité similaires à ceux déterminés pour les plus petits échantillons réalisés dans le four présenté à la figure 2-21 (b). Cependant les micrographies optiques obtenues (cf. figure 2-24) et les analyses par DRX (cf. figure 2-26) présentent des différences.



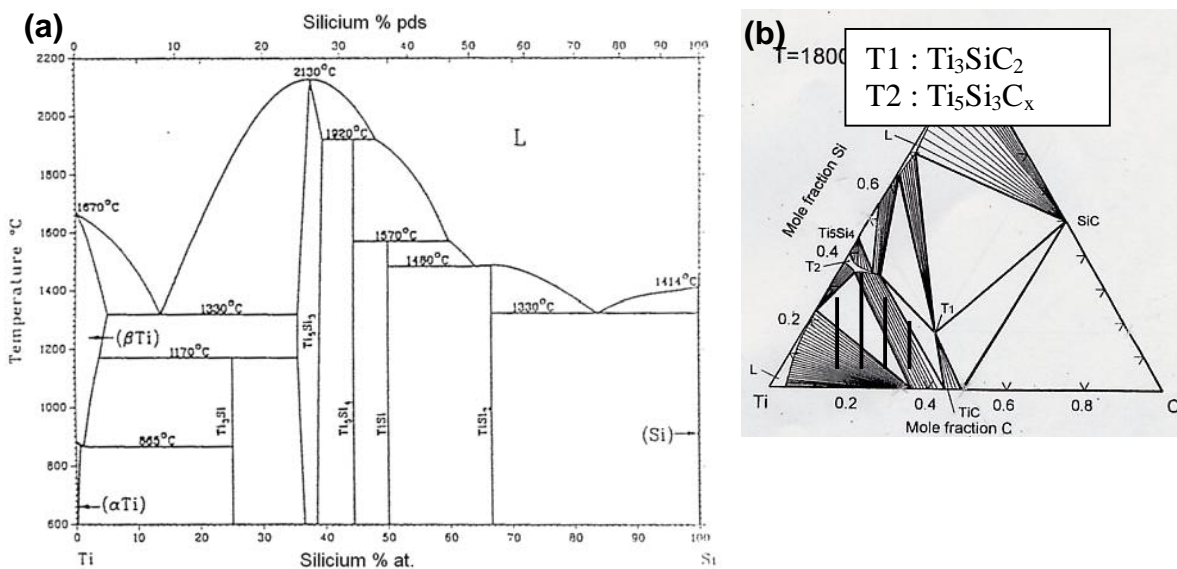
**Figure 2-24:** Micrographies optiques de sections polies de préformes (consolidation PyC d'épaisseur 20 e) densifiées par RMI dans le four horizontal (pour échantillons volumineux) avec (a) titane liquide entre 1700°C – 1750°C et (b) Ti6Al4V entre 1650°C – 1700°C

La figure 2-24 révèle la formation d'une matrice multiphasée présentant une hétérogénéité dans la répartition des phases avec l'existence d'une phase en bordure entourant les fils (zones sombres) et d'un mélange de phases au centre de la matrice (zones claires). Des sphéroïdes de la phase sombre peuvent également être rencontrés au centre de la matrice.

Cette dernière phase présente une certaine fragilité et une rigidité caractéristique d'une phase céramique.

La plupart des fissures d'élaboration y sont notamment localisées. Comme il le sera précisé par la suite (figure 2-26), cette phase correspond à TiC ( $TiC_{1-x}$ ).

Les fissures semblent pour la plupart être arrêtées au niveau du mélange de phases constituant la zone centrale de la matrice. Cette zone visiblement plus ductile semble correspondre à un mélange eutectique lamellaire Ti –  $Ti_5Si_3(C_x)$  (lamelles de  $Ti_5Si_3C_x$ ) dont la structure est notamment liée à la vitesse de l'étape de refroidissement : 20°C/min. Le diagramme de phase Ti-Si présenté en figure 2-25(a) et les analyses en microsonde X, figure 2-27, justifie ce dernier point.



**Figure 2-25:** (a) Diagramme binaire Ti-Si [T.B. Masalski et al., 1986], (b) Diagramme ternaire Ti-Si-C à 1800°C [Y. Du et al, 2000]

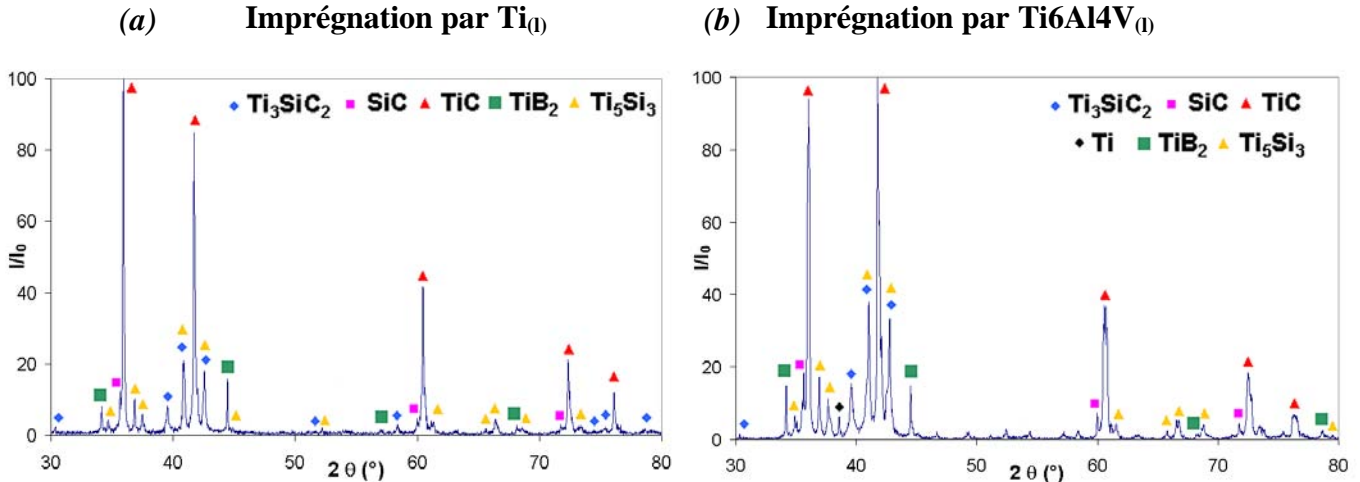
Un deuxième phénomène plus préoccupant en terme de propriétés mécaniques du composite repose sur la présence de zones de décohésion entre les fibres et la phase matricielle de TiC entourant les fils.

La différence entre les coefficients de dilatation radiaux  $\alpha_r$  des fibres de carbone et de la phase céramique, respectivement  $6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  et  $7,4$  à  $8,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , n'est pas significative. De ce fait, l'effet de décohésion survenant lors du refroidissement semble avoir été exacerbé par le traitement RMI à haute température (entre 1650° et 1750°C).

Une explication complémentaire repose sur le fait que certains fils ne sont pas infiltrés. Le retrait volumique engendré par la formation de la phase TiC en bordures des fils va alors contribuer à la décohésion de la matrice.

En effet, comme montré ci-après, une réaction entre le titane et le carbone des couches de PyC (puis des fibres) va conduire à la formation de TiC, impliquant une diminution du volume molaire de 32 % [K.H. Baik et al, 2001].

Ce phénomène de décohésion ne s'étend pas à l'ensemble du réseau fibreux avec une localisation principalement au niveau des fils n'ayant pas été du tout infiltrés par le métal comme le montre les micrographies optiques de la figure 2-24.

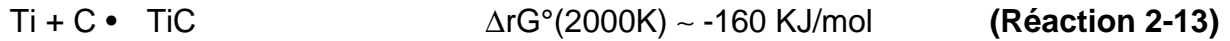


**Figure 2-26:** Diagrammes de DRX de composites  $C_f$  (PyC ; 20 e) / SiC- $B_4C$  densifiés par RMI dans le four horizontal (pour échantillons volumineux) avec (a) titane liquide entre 1700°C – 1750°C et (b) Ti6Al4V entre 1650°C – 1700°C

Les diagrammes de diffraction de rayons X, à la figure 2-26, confirment la présence de la phase TiC comme phase majoritaire ainsi que la présence d'un mélange  $Ti_3SiC_2$  /  $Ti_5Si_3(C_x)$ . L'équilibre des phases  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_5Si_3(C_x)$  est confirmé par le diagramme ternaire reporté en figure 2-25 (b). La présence des phases TiC,  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_5Si_3(C_x)$  est révélateur d'un déficit en carbone lors de la réaction conduisant à la formation de  $Ti_3SiC_2$  (cf. réactions 2-7, 2-8 et 2-9 ainsi que la figure 2-18). Apparemment, le titane n'a pas assuré (comme espéré) la bonne diffusion du carbone présent au niveau des fibres (interphase de pyrocarbone) vers le centre de la matrice afin de favoriser la formation de  $Ti_3SiC_2$ .

Dans le cas présent, c'est la formation de TiC par la réaction 2-13 qui draine le carbone des interphases et celui présent dans le titane liquide (2 % at. maximum à 1700°C) pour conduire à la germination et la croissance hétérogène des grains de TiC en bordure des fils. La croissance exagérée de ces couches de TiC a probablement lieu par diffusion du carbone des fibres et interphases au travers de la couche de TiC déjà formée.





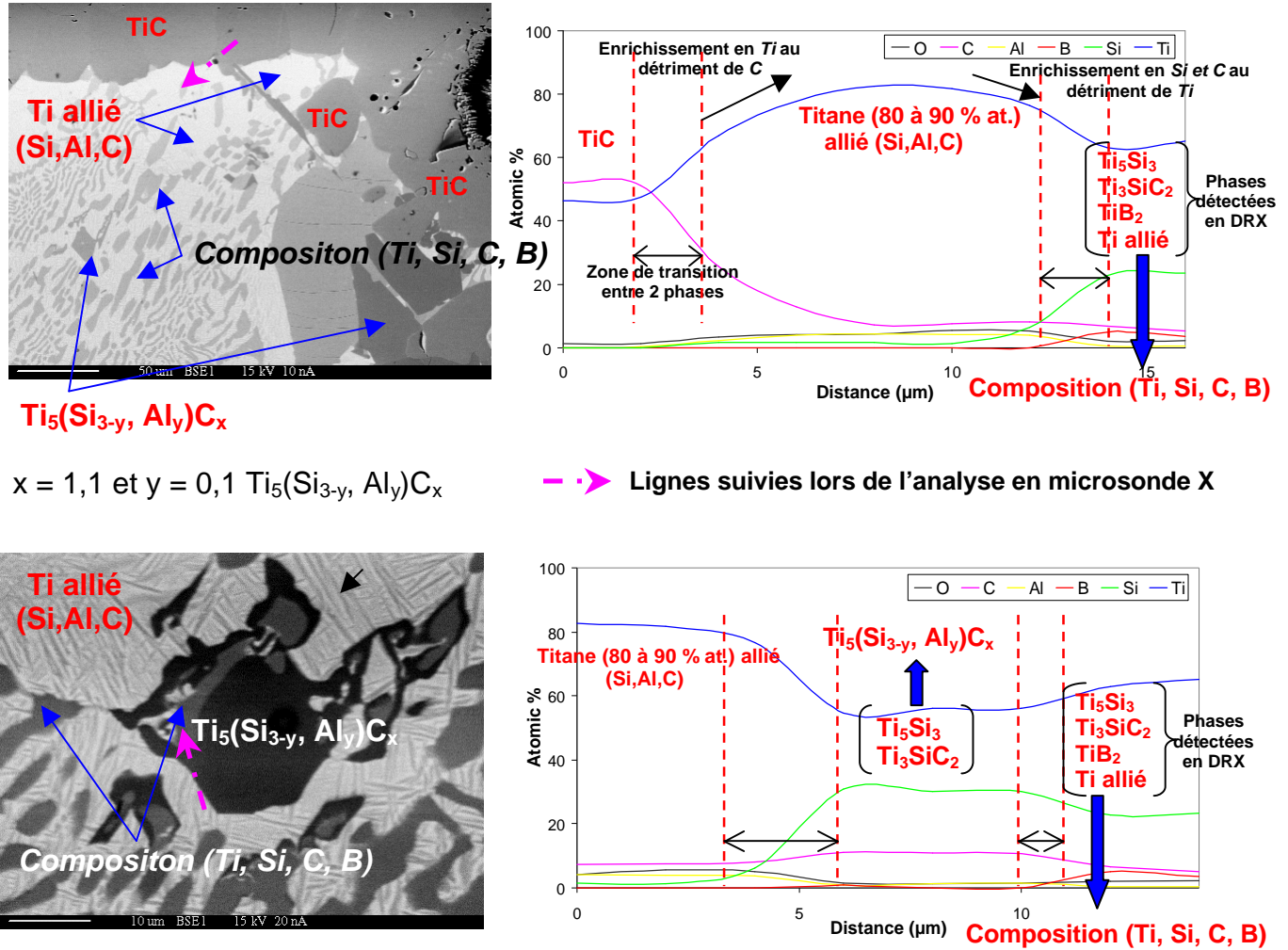
En effet, une instabilité thermodynamique existe entre le carbone du revêtement PyC et le titane à ces températures ce qui conduit à la formation du TiC [K.H. Baik et al, 2001]. Rappelons que la formation d'une fine couche de TiC en bordure des fils est au préalable nécessaire pour permettre le mouillage de la préforme carbonée par le titane. Par la suite, la croissance de cette couche par le mécanisme présenté ci-dessus est plus problématique.

Le déficit en carbone au centre de la matrice pourrait également être lié à un problème de cinétique de diffusion du carbone à travers la couche de TiC formée en bordure des fils. [K.H. Baik et al, 2001] ont en particulier mis en évidence l'existence d'un gradient de la teneur en carbone qui diminue à travers la couche de TiC en se déplaçant du revêtement en carbone des fibres vers le centre de la matrice.

Comme montré figure 2-18, dans cette configuration d'appauvrissement en carbone, les réactions (équivalentes en première approximation à des réactions entre SiC et Ti seuls) les plus thermodynamiquement favorables conduisent à la formation de  $\text{Ti}_5\text{Si}_3(\text{C}_x)$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3(\text{C}_x) + \text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , et TiC. La figure 2-25 (b) justifie l'équilibre existant entre ces phases aux températures de réaction utilisées.

Ce genre de phénomène n'avait pas été constaté lors de la densification d'échantillon de plus petite taille avec des conditions d'élaboration qui apparaissaient plus homogènes. Un autre paramètre à considérer est le four présenté figure 2-23 (b) pour échantillons de petite taille. En effet, de nombreuses variétés de RMI et autres traitements thermiques ayant été réalisés dans son enceinte, une possible contamination par d'autres espèces (silicium, carbone) pourrait avoir conduit à la formation d'alliages avec Ti. La réaction avec le composite  $\text{C}_f$  / poudres céramiques aurait alors été modifiée. Notons que les importantes hétérogénéités de températures au sein du four figure 2-23 (a) peuvent également expliquer les différences observées entre échantillons provenant du four 2-23 (a) et 2-23 (b).

En prenant comme exemple l'imprégnation par Ti6Al4V, une analyse plus précise des phases par microsonde à spectromètre de RX a ensuite été entreprise. Elle permet notamment de caractériser au centre de la matrice inter fils le mélange de phases zébrées apparemment plus ductile que la phase céramique entourant les fils. L'étude réalisée est reportée à la figure 2-27.



**Figure 2-27:** Analyses par microsonde à spectromètre de RX (profils en ligne) de zones matricielles après densification de préformes imprégnées SiC-B<sub>4</sub>C par titanisation avec Ti6Al4V

Tout d'abord, la figure 2-27 permet d'identifier la phase TiC en bordure des fils. Le mélange de phase au centre de la matrice est lui plus complexe. Les zébrures correspondent à une composition : (64 % at. Ti, 24 % at. Si, 5 % at. B et 7 % at. C) détectée comme un mélange Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub> et Ti allié en DRX.

Ti6Al4V utilisé pour l'infiltration réactive est biphasée avec un mélange Ti α / Ti β. Les phases lamellaires sont enrobées par une phase claire présentant une structure aiguilletée (caractéristique de la phase α du Ti). La phase claire de titane contient entre 10 et 20 % de Si, Al et C (éléments α gènes). Par déduction, la phase β doit également être présente autour des aiguilles de Ti α. Cela n'a pas été vérifié car, pour ne pas alourdir l'analyse, l'élément vanadium (β gène) n'a pas été pris en compte.

Enfin, une plage de composition globale Ti<sub>5</sub>(Si<sub>3-y</sub>,Al)<sub>y</sub>C<sub>x</sub> a été détectée et correspondant à un mélange des phases Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (cf. diagrammes de DRX).

Une partie des atomes de Si de la maille de  $Ti_3SiC_2$  pourrait avoir été substituée par des atomes d'Al [J.-O. Zhu *et al.*, 2003 ].

Au final, l'existence de ces phases semble justifier le drainage du carbone dissout dans l'alliage de titane liquide pour former la phase TiC. La présence en équilibre de ces phases est en partie justifiée par le diagramme Ti-Si-C à 1800°C à la figure 2-25 (b) au niveau de la zone hachurée en noir.

Pour répondre à ce problème, une seconde RMI par du silicium a alors été expérimentée dans le but de réagir avec tout ou partie du TiC formé en bordure des fils selon la réaction 2-14 [S. Li *et al.*, 2003], [B. Lim *et al.* 2001], [R. Radhakrishnan *et al.*, 1996]:



L'étude de cette réaction et les matériaux qui en découlent sont présentés en détail au chapitre 3, § 3.4.1 et dans le projet d'article 4.

#### 2.4.2.2 Amélioration de la matrice : RMI successives par du $Ti_{(l)}$ puis du $Si_{(l)}$

Les composites imprégnés par électrophorèse à partir de suspensions SiC- $B_4C$  sont soumis à une première titanisation entre 1700°C et 1750°C suivie d'une siliciuration à environ 1450°C (cf. 2.4.2.1). Ces expériences sont réalisées au sein du four horizontal présenté à la figure 2-23 (a).

Les résultats moyennés sur l'étude de 5 préformes imprégnées par cette méthode sont reportés dans le tableau 2-11.

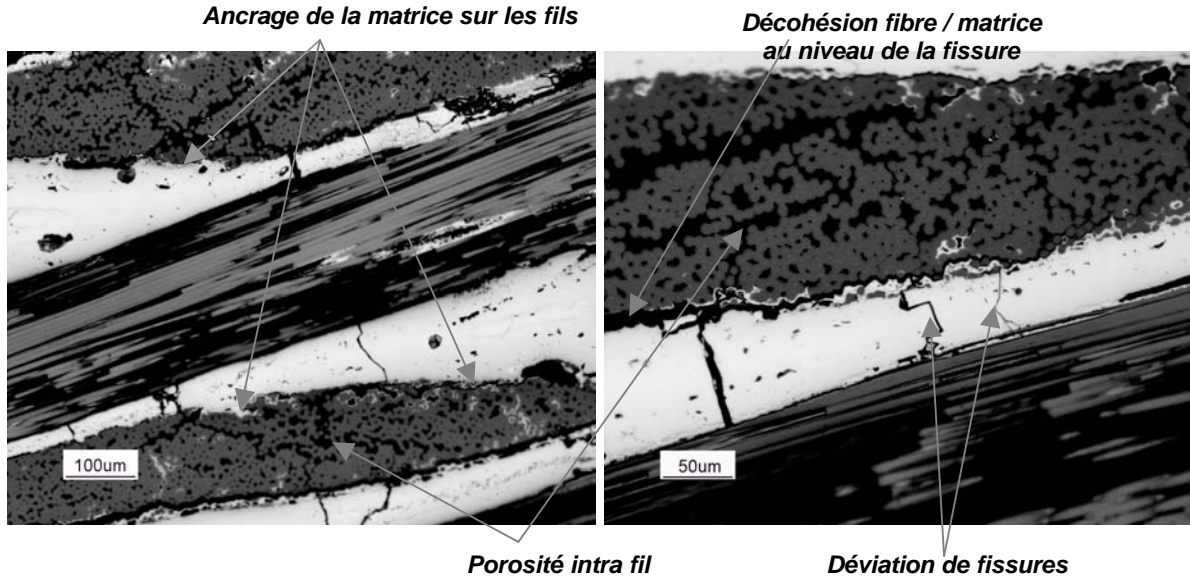
**Tableau 2-11:** Paramètres RMI, densité et porosité ouverte moyennes des différents échantillons après densification par RMI de titane puis par RMI de silicium

Echantillons	$C_f$ (PyC ; 20 e) / SiC- $B_4C$ après "titanisation"
Métal / Alliage	Silicium
Paramètres de réaction	~ 1450°C, 10min, vide
Densités par pycnométrie hélium	3,41 ± 0,2
Porosité ouverte (%)	8 ± 3

Le tableau 2-11 permet de constater une diminution de la porosité résiduelle du matériau (10 % à 8 %) associée à une diminution de la densité du matériau.

Ces résultats témoignent d'une bonne imprégnation du matériau par le silicium mais également d'une réaction avec la matrice précédemment densifiée par titanisation.

La tendance à la baisse de la densité du matériau semble indiquer que tout ou partie de la phase TiC initiale ( $d = 4,93$ ) a réagi pour former des phases plus légères telles que SiC ( $d = 3,21$ ),  $TiSi_2$  ( $d = 4,02$ ) ou  $Ti_3SiC_2$  ( $d = 4,53$ ).

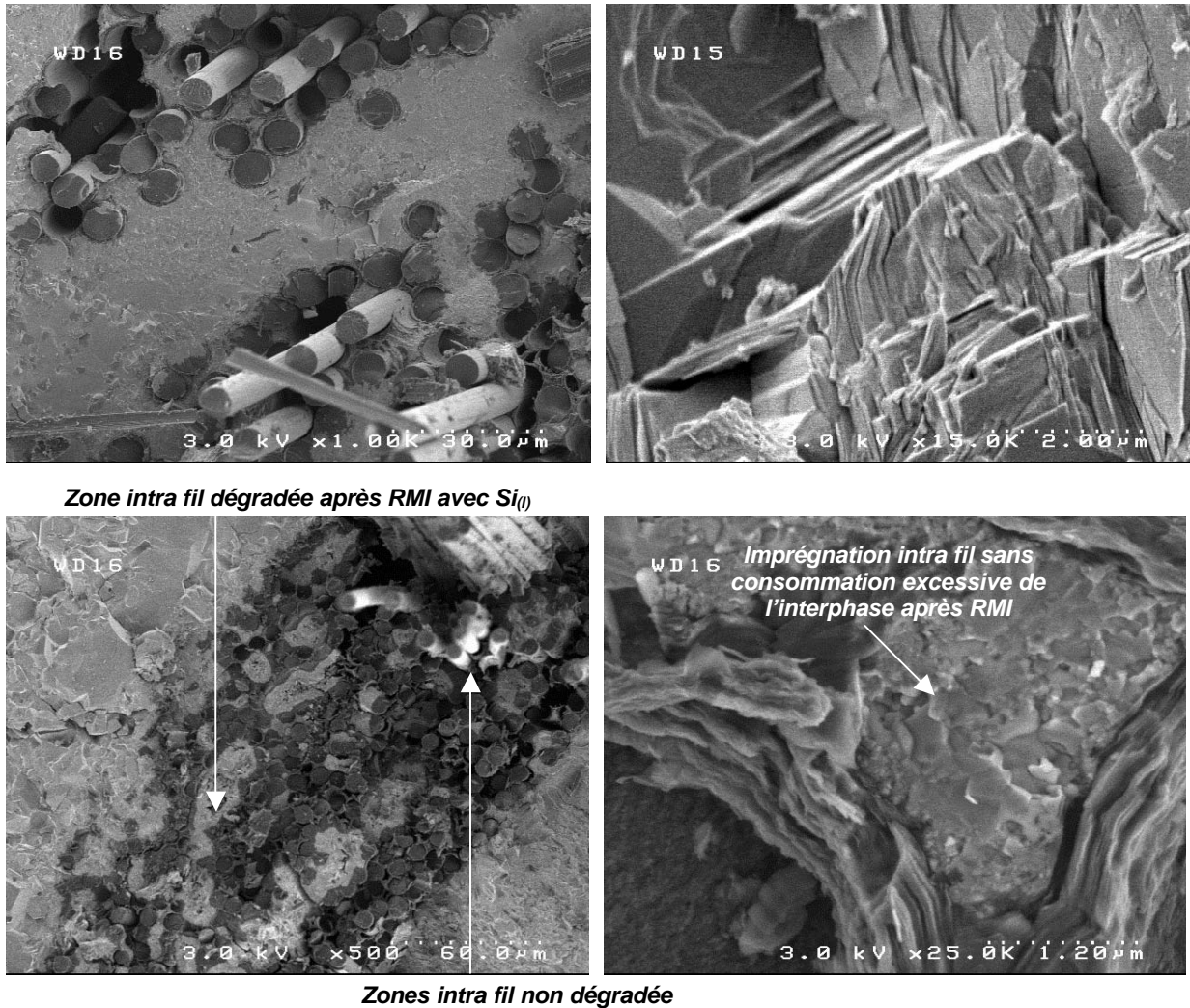


**Figure 2-28:** Micrographies optiques de sections polies de préformes (consolidation PyC d'épaisseur 20 e) densifiées à la suite d'une RMI titane ( 1700°C – 1750°C) suivi d'une RMI silicium (~ 1450°C)

Au vu des micrographies optiques (figure 2-28), le phénomène de décohésion observé après titanisation semble avoir été réduit de manière sensible. Certaines zones présentent encore des décohésions fibre / matrice sur quelques microns mais celles-ci sont dues à des fissures d'élaboration qui ont atteint le fil et sont ensuite déviées de part l'action de l'interphase. Une légère amélioration de l'imprégnation des fils est observée suite à la deuxième RMI avec du silicium liquide ce qui peut expliquer en partie la diminution des décohésions entre les fibres et la matrice inter fils.

La matrice, qui apparaît multiphasée, présente des fissures d'élaboration dont la majorité semble être déviée au sein même de la matrice.

Cette observation pourrait justifier le développement de la phase déviatrice de fissures  $Ti_3SiC_2$ . Finalement, la structure fibreuse ne semble pas avoir été trop endommagée par le double traitement thermique. En effet, le taux de fibres dégradées semble comparable à celui observé après une seule RMI avec le titane, excepté dans les zones intra fil nouvellement imprégnée qui subissent une dégradation plus marquée. Les micrographies MEB à la figure 2-29 permettent de mieux appréhender la microstructure des matériaux élaborés.



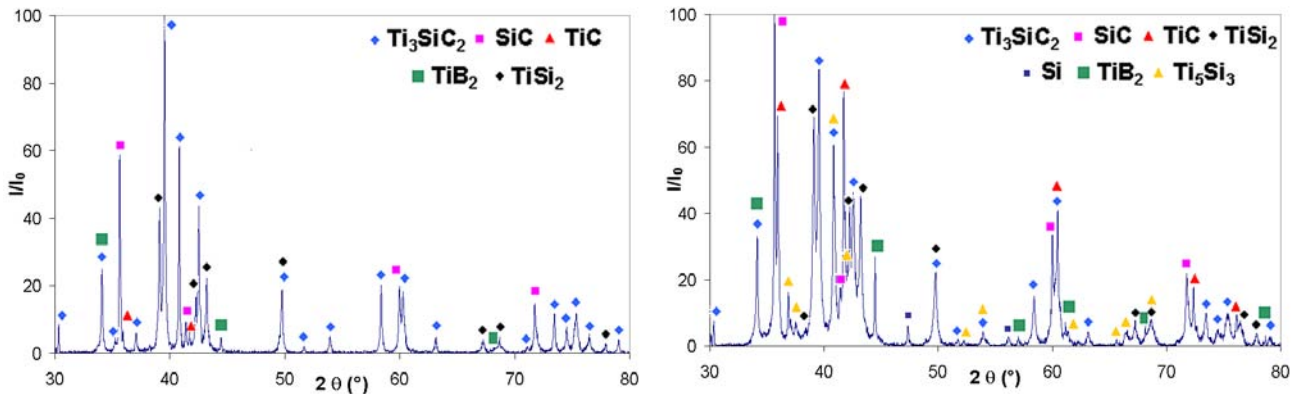
**Figure 2-29:** Micrographies MEB de sections brutes de composites C<sub>f</sub> (PyC ; 20 e) / SiC-B<sub>4</sub>C après densification par titanisation ( 1700°C – 1750°C) suivi d'une siliciuration (~ 1450°C)

Les micrographies réalisées au MEB (figure 2-29) permettent de conclure quant à la bonne densification de la matrice. Celle-ci présente de nombreux grains lamellaires dont la structure est caractéristique de la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et dont l'orientation apparaît totalement aléatoire. Meilleur mouillant vis-à-vis du carbone que le titane, le silicium liquide a mieux imprégné les fils causant en certains endroits des dégradations.

La réaction entre le silicium et la matrice du composite après titanisation se traduit par un développement conséquent des phases Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, SiC et TiSi<sub>2</sub> au détriment de celle de TiC. La figure 2-30 illustre ces propos.

En fait, un mécanisme envisageable de formation de la matrice observée expérimentalement pourrait reposer sur :

- la formation du composé  $TiSi_2$  et / ou du constituant eutectique Ti-Si (84 % at. Si) ( $T_f \sim 1330^\circ C$ , cf. figure 2-25(a)) par réaction entre le silicium liquide et le mélange biphasé Ti –  $Ti_5Si_3(C)$ ,
- la précipitation du composé ternaire  $Ti_3SiC_2$  et de SiC par réaction entre le silicium liquide et TiC.



**Figure 2-30:** Diagrammes de DRX pour deux composites  $C_f$  (PyC ; 20 e) / SiC- $B_4C$  ayant subi le même traitement de densification par titanisation (  $1700^\circ C - 1750^\circ C$ ) suivi d'une siliciuration ( $\sim 1450^\circ C$ )

Malgré tout, cette procédure de densification ne conduit pas à des échantillons parfaitement reproductibles même si les phases principales restent les mêmes (cf. figure 2-30). Cette dispersion dans les résultats est liée à la porosité du matériau avant siliciuration et à la manière dont le silicium va réagir avec le TiC. Plus la réaction sera avancée et plus les phases SiC,  $TiSi_2$  et  $Ti_3SiC_2$  seront importantes au détriment de TiC et  $Ti_5Si_3$ . Cet effet de dispersion est assez bien contrôlé sur des échantillons de petite taille ou de taille moyenne (éprouvettes de flexion). Cependant une baisse du contrôle de l'homogénéité de l'imprégnation du composite par le silicium lors de la seconde RMI a été notée lorsque le volume de l'échantillon devient conséquent (matériaux pour éprouvettes de traction :  $160 \times 27 \times 2 \text{ mm}^3$ ).

En conclusion, l'utilisation d'une double RMI, à savoir une titanisation suivie d'une siliciuration, a permis de s'affranchir du problème rencontré lors de la densification par titanisation d'échantillons volumineux qui conduisait à un développement trop important de la phase TiC en bordure des fils.

La nouvelle matrice formée présente désormais dans des proportions satisfaisantes mais pas parfaitement maîtrisée les phases attendues : SiC (TiC) comme phases réfractaires,  $Ti_3SiC_2$  comme phase à caractère déviateur de fissure,  $TiB_2$  comme phase borée ainsi que les phases intermétalliques  $TiSi_2$  et  $Ti_5Si_3$ .

Suite à ces résultats prometteurs, des éprouvettes pour flexion 3 points et traction ont été réalisées. Cependant, des disparités dans l'homogénéité de l'imprégnation des composites de grande taille pour éprouvettes de traction sont à redouter.

## 2.5 Caractérisations mécaniques des matériaux élaborés

Les échantillons élaborés par voie EPI / SPS et EPI / RMI nécessitent maintenant d'être caractérisés d'un point de vue mécanique puis comparés avec des échantillons de référence C<sub>f</sub> / SiC fabriqués par CVI dans les fours de Snecma Propulsion Solide. A ce titre deux types d'essais à température ambiante ont été menés sur les échantillons élaborés :

- Essais de flexion 3 points : éprouvettes 40-50 x 10-15 x 2 mm<sup>3</sup>
- Essais de traction: éprouvettes 150 x 24 x 2 mm<sup>3</sup>

### 2.5.1 Composites élaborés par le procédé EPI / SPS

Compte tenu de la taille maximale des creusets utilisables pour la densification par SPS (diamètre  $\phi = 50$  mm), seules des éprouvettes pour flexion 3 points ont pu être élaborées.

Avant tout, une première étude mécanique par la mesure de microduretés Vickers H<sub>v</sub> et par l'exploitation des zones endommagées autour des indentations a été menée.

L'objectif est de caractériser la résistance à la pénétration des matrices nanostructurées SiC-B<sub>4</sub>C et SiC-BN, et notamment la manière dont le matériau va accommoder les contraintes appliquées (déformation élastique ou plastique, tolérance aux dommages, ...). Ce genre d'étude a déjà été menée par plusieurs auteurs [S. Li *et al.*, 2003], [T. El-Raghy *et al.*, 1997], [Y. Zhou *et al.*, 2000] dans le cas des matrices à base de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

Une étude est également présentée au **chapitre 3, § 3.4.1**. Aucune étude n'a été recensée dans le cadre des systèmes matriciels rencontrés dans les échantillons densifiés par SPS.

### 2.5.1.1 Dureté, tolérance aux dommages et résistance à la propagation de fissures des matrices frittées par SPS

Les matériaux réfractaires tels que les carbures de silicium (SiC) ou de bore ( $B_4C$ ) sont connus pour être des matériaux durs ( $H_V > 20$  GPa) présentant un module d'élasticité élevé et une fragilité importante (faible tolérance aux dommages, faible ténacité  $K_{IC}$ ) [J.-P. Baïlon *et al.*, 2000].

Au contraire, les grains de BN hexagonal vont eux offrir plus de flexibilité à la matrice. Si l'apport du renfort fibreux permet d'accroître de façon considérable la tolérance aux dommages du matériau céramique, l'apport de la nanostructure, lui, reste mal connu [J.D. Kuntz *et al.*, 2004]. De même, la différence entre les coefficients de dilatation de la matrice SiC et des fibres de carbone dans le sens de leur axe induit une fissuration perpendiculaire à l'axe des fibres. La présence d'une matrice micro-nanostructurée possédant des phases déviateurs de fissures devrait permettre de limiter les effets de ce phénomène.

Une étude a donc été entreprise en comparant la matrice SiC d'un composite  $C_f / SiC$  élaboré par CVI (référence, interphase de PyC d'épaisseur supérieure à 3 e) et les matrices densifiées par SPS. Plus de détails sont fournis dans le **projet d'article 2**.

Le tableau 2-12 fournit les mesures de dureté Vickers pour les différents échantillons densifiés par SPS à 1650°C et pour la référence CVI.

**Tableau 2-12: Dureté Vickers mesurée pour les différents échantillons SPS**

Echantillons	Charge appliquée (N)	Dureté Vickers $H_V$ (GPa)
$C_f / SiC$ (CVI)	5	$34,5 \pm 2,4$
$C_f / SiC-B_4C$ (SPS)	5	$33 \pm 4,8$
$C_f / SiC-BN$ (SPS)	3 et 5	$5,9 \pm 1,4$ et $5,9 \pm 2,1$

La dureté  $H_V$  reportée représente la moyenne de 8 mesures

De manière à bien étudier les propriétés de la matrice, les empreintes Vickers ont été réalisées dans la matrice inter fils, loin du renfort fibreux ou de fissures d'élaboration pour limiter toute interaction (au moins 10  $\mu m$ ).

Les composites  $C_f / SiC$  CVI et  $C_f / SiC-B_4C$  sont caractérisés par des matrices présentant une dureté élevée ( $> 30$  GPa) comparable avec les valeurs communément données pour du SiC monolithique (proche de 30 GPa).



Cette valeur de dureté élevée pour la matrice SiC-B<sub>4</sub>C est sans doute légèrement améliorée en raison de la présence de B<sub>4</sub>C (2 % vol. pour 11 % vol de SiC) (Hv entre 30 et 35 GPa). Elle confirme, malgré tout, la bonne densification (inter fils) du matériau observée en 2.4.1. Au contraire, la faible dureté de la matrice SiC-BN est révélatrice de la structure microporeuse constatée au § 2.4.1. Cette matrice poreuse présente une valeur de dureté qui est caractéristique d'une tolérance aux dommages renforcée et d'une bonne résistance à la propagation de fissures mais qui, en contrepartie, va impliquer une baisse des propriétés mécaniques (et va faciliter les phénomènes d'oxydation).

Une analyse de la zone de dommage aux coins des empreintes Vickers a ensuite été entreprise afin d'évaluer la résistance à l'amorçage des fissures, la résistance à la propagation des fissures et la tolérance aux dommages du matériau. Les empreintes Vickers relevées pour chaque type de matrice sont présentées à la figure 2-31.



**Figure 2-31:** Indentation Vickers et formation de fissures au sein de la matrice inter fils pour des composites C<sub>f</sub> / SiC CVI (Charge de 5 N), C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C (Charge de 5 N) et C<sub>f</sub> / SiC-BN (Charge de 3 N).

La figure 2-31 révèle le caractère fragile des matrices SiC CVI et SiC-B<sub>4</sub>C avec la formation de fissures aux coins des empreintes. Cependant, pour des longueurs similaires de diagonale d'empreinte (16,4 μm pour l'indentation de la matrice SiC CVI et 16,8 μm pour celle de la matrice SiC-B<sub>4</sub>C), ces fissures sont beaucoup moins marquées pour la matrice SiC-B<sub>4</sub>C (SPS), d'un point de vue largeur et longueur.

Le tableau 2-13 présentant la longueur moyenne des fissures mesurées et une estimation de la ténacité de la matrice à partir du modèle de fissuration de Palmqvist exploité par [K. Niihara *et al.*, 1982], [K. Niihara, 1983] ou d'autres modèles [G.R. Anstis *et al.*, 1981], [D.K. Shetty *et al.*, 1985], confirme cette première tendance.

**Table2-11: Estimation de la longueur moyenne des fissures et de la ténacité de la matrice par le biais de l'étude des empreintes de microdureté Vickers et fissures débouchant**

	Longueur moyenne de fissures ( $\mu\text{m}$ )	$K_{IC}^*$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	$K_{IC}^{**}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	$K_{IC}^{***}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	$K_{IC}^{****}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )
$C_f / \text{SiC CVI}$	$43 \pm 10$	$2,2 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,6$	$0,8 \pm 0,3$	$3 \pm 0,5$
$C_f / \text{SiC-B}_4\text{C}$	$19 \pm 4$	$3,4 \pm 0,5$	$4,6 \pm 0,8$	$2 \pm 0,4$	$4,3 \pm 0,8$

\*  $K_{IC}$  est estimé à partir du modèle de fissuration de Palmqvist et de l'étude réalisée par [K. Niihara et al., 1982]

\*\*  $K_{IC}$  est estimé à partir du modèle de fissuration de Palmqvist et de l'étude réalisée par [K. Niihara et al., 1983]

\*\*\*  $K_{IC}$  est estimé à partir du modèle de [G.R. Anstis et al., 1981]

\*\*\*\*  $K_{IC}$  est estimé à partir du modèle de [D.K. Shetty et al., 1985]

Même si la détermination absolue de  $K_{IC}$  est approximative (modèles détaillés dans le **projet d'article 2**), l'évolution des tendances reste tout à fait satisfaisante.

Ainsi, suivant les modèles utilisés, la ténacité du matériau pour une matrice polycrystallisée et nanostructurée SiC-B<sub>4</sub>C est 1,5 à 2,5 fois plus élevée que pour la matrice CVI SiC.

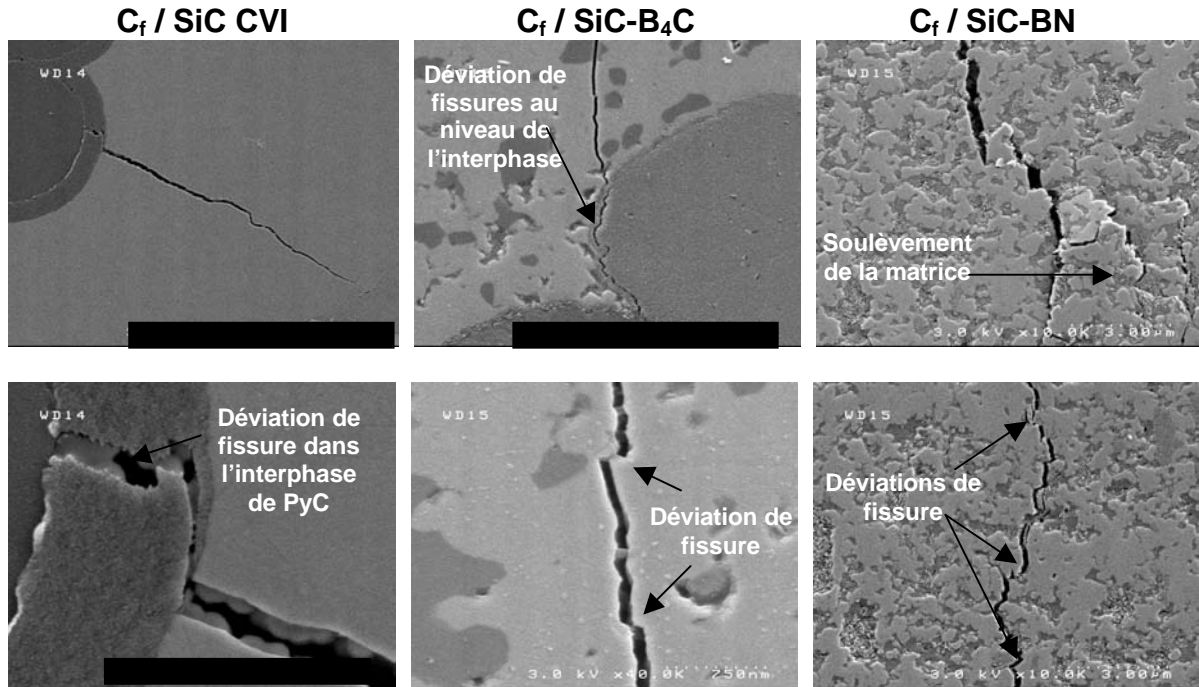
Ainsi l'existence d'une matrice présentant un mélange de phases homogènes nanostructurées SiC-B<sub>4</sub>C permet d'améliorer la robustesse du matériau et son accommodation des contraintes mécaniques (charge de l'indenteur) mais aussi thermiques (micro-fissures d'élaboration moins nombreuses).

Notons qu'une croissance granulaire lors de l'utilisation du matériau autour de 1000°C n'est pas à exclure ce qui pourrait conduire sur le long terme à une évolution des propriétés du composite.

Le cas de la matrice microporeuse SiC-BN est différent puisque, pour une charge de 3N, l'empreinte formée se révèle plus importante (matériau plus mou) que dans le cas du SiC CVI avec des diagonales d'environ 50  $\mu\text{m}$  de long. L'initiation des fissures est également différente car elles sont difficilement discernables et semblent immédiatement déviées.

Une telle matrice se déforme donc bien plus facilement que les autres matrices céramiques plus dures (bonne tolérance aux dommages), cela notamment en raison du frittage partiel de cette dernière.

L'observation de micrographies MEB, figure 2-32, permet dès lors de mieux cerner le ou les mécanismes conduisant à une meilleure réponse à l'endommagement des matrices SPS par rapport à la matrice SiC de référence.



**Figure 2-32:** Images MEB montrant les aspects microstructuraux associés à l'endommagement causé par les indentations Vickers (accommodation des fissures et tolérance aux dommages) pour les matrices de composites C<sub>f</sub> / SiC CVI, C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C et C<sub>f</sub> / SiC-BN.

Ainsi, la déviation de fissures favorisée par le polyphasage de la matrice et la multiplication des joints de grains représente le principal mécanisme d'amélioration de ténacité rencontré dans les matrices obtenues par SPS.

Notons que la matrice SiC-BN présente de plus des zones particulières caractérisées par un soulèvement de matière souvent accompagné d'une multifissuration de la matrice. Cet effet semble principalement lié à la microporosité de la matrice bien que la présence des grains de BN hexagonaux contribue également à ce phénomène.

Tandis que la matrice SiC CVI présente des fissures se propageant en ligne droite sans indication véritable de quelconque déviation ou pontage de fissures.

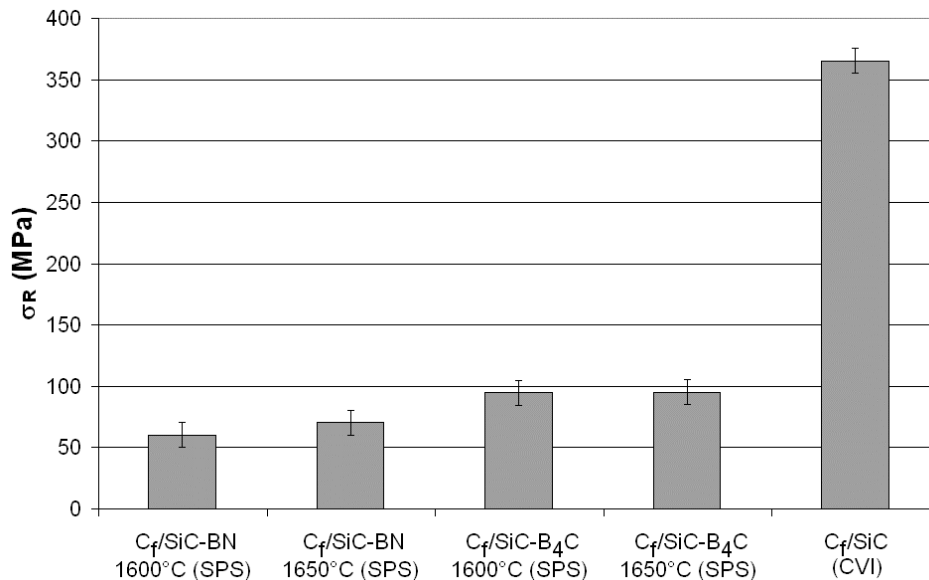
L'élaboration de composite SiC - B<sub>4</sub>C et SiC - BN a permis de mettre en évidence un effet sensible de la taille des grains sur le renforcement local (zone d'étude de quelques dizaines à une centaine de microns) de la matrice qui corrobore bien le l'effet Hall-Petch [J. Schiotz *et al.*, 1998], [R.M. Aikin, 1997].

### 2.5.1.2 Essais de flexion 3 points sur $C_f / SiC-B_4C$ et $C_f / SiC-BN$

Après avoir caractérisé la matrice des composites  $C_f / SiC-B_4C$  et  $C_f / SiC-BN$ , des échantillons de chaque catégorie ont été soumis à des essais de flexion 3 points de manière à caractériser le comportement mécanique du composite dans sa globalité. Les essais de flexion ne sont pas les plus adaptés pour la caractérisation mécanique des CMCs, notamment avec la détermination de la contrainte à rupture du matériau à l'aide de la théorie des poutres [J. Lamon *et al*, 2005.]. Cet outil de caractérisation est par conséquent principalement qualitatif et permet de comparer des résultats obtenus sur des échantillons élaborés par EPI / SPS avec ceux d'échantillons de référence  $C_f / SiC$  élaborés par CVI dans les fours de Snecma Propulsion Solide. Avec une distance entre appuis de 30 mm, seule la contrainte à rupture a pu être mesurée (pas de mesure de flèche).

Compte tenu du peu d'échantillons élaborés par EPI/SPS, seul un composite de chaque catégorie (cf. tableau 2-8) a pu être soumis aux essais.

La figure 2-33 reporte les contraintes à rupture relevées pour les différents échantillons. Les barres d'incertitude correspondent aux erreurs de mesure commises sur la détermination de l'épaisseur du composite.



**Figure 2-33: Comparaison des contraintes à rupture  $\sigma_R$  entre des échantillons  $C_f / SiC-B_4C$  et  $C_f / SiC-BN$  élaborés par SPS et un échantillon référence  $C_f / SiC$  consolidé par CVI après des essais de flexion 3pts (distance entre appuis de 30 mm)**

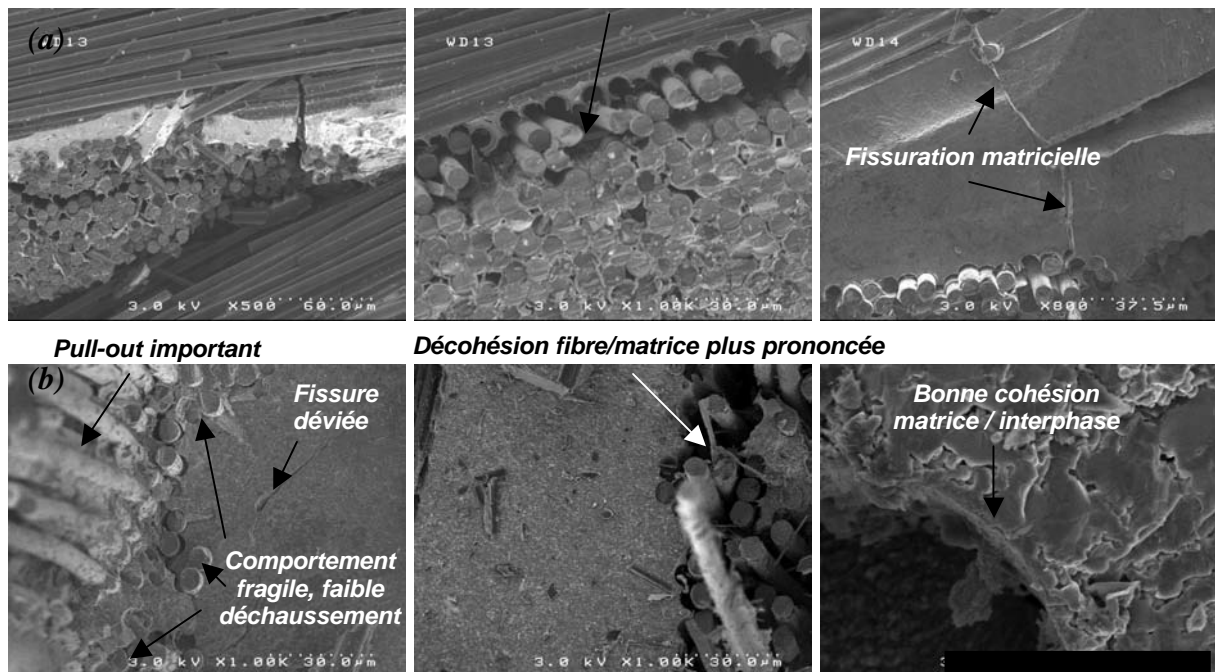
Les échantillons élaborés par le procédé EPI / SPS se distinguent par une contrainte à rupture  $\sigma_R$  3 à 4 fois plus faible à celle de la référence CVI  $\sigma_{R \text{ RéfCVI}}$  pour les composites  $C_f / \text{SiC}- \text{B}_4\text{C}$ , et 5 à 6 fois plus faible que  $\sigma_{R \text{ RéfCVI}}$  pour les composites  $C_f/\text{SiC}-\text{BN}$ . Ce résultat n'apparaît pas surprenant pour les composites  $C_f / \text{SiC}-\text{BN}$  en raison de la structure microporeuse de la matrice observée au § 2.4.1. Cependant, les matériaux  $C_f / \text{SiC}-\text{B}_4\text{C}$ , bien que de meilleure qualité que les composites  $C_f / \text{SiC}-\text{BN}$ , présentent des valeurs de contraintes à rupture décevantes par rapport à l'impression générale qui ressortait des analyses physico-chimiques et morphologiques ainsi que des mesures de microduretés.

Dans ce dernier cas, la faiblesse des résultats semble liée à trois causes principales :

- l'épaisseur de l'interphase  $e$  qui est trop mince comparée à celle supérieure à  $3e$  rencontrée dans les échantillons de référence,
- les inhomogénéités dans la densification de la matrice intra fil détectées au § 2.4.1 qui fragilisent la tenue du matériau,
- la dégradation du renfort fibreux suite à la compaction du composite liée à l'application d'une pression uniaxiale de 25 MPa.

La figure 2-34 permet de soutenir ces propos.

**Phénomènes de décohésion fibre/matrice et pull-out limités**



**Figure 2-34:** Micrographies MEB sur (a) échantillon référence  $C_f / \text{SiC}$  et (b) échantillon  $C_f / \text{SiC}-\text{B}_4\text{C}$  ( $T_{\text{frittage}} = 1650^\circ\text{C}$ ) après rupture suite à un essai de flexion 3pts.

Dans les zones où la matrice intra fil est dense, la finesse de l'interphase ne permet pas d'assurer un comportement non fragile du matériau. Bien que l'épaisseur d'interphase utilisée pour les composites élaborés par EPI / SPS conduit à une bonne colonisation de l'architecture fibreuse par les poudres lors de l'électrophorèse, elle ne permet pas de réduire suffisamment les forces d'adhésion entre fibres et matrice. Les décohésions inter faciales sont peu voire non amorcées et les fibres sont extraites sur de faibles longueurs. Les mécanismes de déviation des fissures et de transmission des efforts mécaniques sont mal assurés. Dans certaines zones, l'interphase est absente entre fibre et matrice ce qui génère des points d'ancrage de la matrice sur la fibre. La rupture de la fibre est alors nette sans déchaussement. Cette absence d'interphase peut être liée :

- à une inhomogénéité du revêtement déposé par CVI autour des fibres,
- à la manipulation des préformes avant imprégnation par EPI (découpe, ...),
- aux conditions expérimentales du frittage flash avec l'application d'une pression uniaxiale.

Dans les zones où la matrice intra fil est partiellement frittée, les phénomènes de décohésion fibres / matrice et de pull-out sont très prononcés par rapport à l'échantillon de référence  $C_f / SiC$  CVI. La liaison fibre / matrice est très faible avec une fragmentation de cette matrice sous l'application de la charge mécanique. Ces deux phénomènes combinés affectent donc la tenue mécanique du matériau et conduisent à la rupture prématurée du composite. Bien que plausible, le troisième phénomène concernant la dégradation de l'architecture fibreuse par compaction n'a pas pu être véritablement mis en évidence.

Malgré tout, les zones matricielles sont moins fissurées et les fissures détectées subissent des déviations significatives comparées à la matrice des échantillons  $C_f / SiC$  élaborés par CVI. Ces résultats concordent avec les analyses réalisées au § 2.5.1.1 après des essais de microduretés. Notons que la cohésion interphase/matrice semble comparable à celle observée dans les échantillons de référence.

Si ces constatations ont été établies pour des composites  $C_f / SiC-B_4C$ , la transposition de l'ensemble des phénomènes recensés dans le cadre des composites  $C_f / SiC-BN$  est très vraisemblable.

Les valeurs de contraintes à rupture plus faibles des matériaux  $C_f / SiC-BN$  ( $\sigma_R = 70$  MPa, échantillon fritté à  $1650^\circ C$ ) par rapport aux composites  $C_f / SiC-B_4C$  ( $\sigma_R = 95$  MPa, échantillon fritté à  $1650^\circ C$ ) soulignent le fait que la faible densification de la matrice de SiC-BN comparée à celle de SiC-B<sub>4</sub>C est responsable d'une diminution des propriétés du matériau. Rappelons que dans le cas des matrices SiC-B<sub>4</sub>C, le composé boré a vraisemblablement servi d'aide au frittage contrairement à BN pour les matrices SiC-BN.

Pour conclure sur l'analyse de ces essais mécaniques, une comparaison entre échantillons de même nature densifiés à différentes températures de frittage s'impose. Ainsi, pour les échantillons  $C_f / SiC-BN$ , une température de frittage plus élevée conduit à un matériau mieux densifié (cf. § 2.4.1) et, par conséquent, l'augmentation de la contrainte à rupture apparaît logique. Pour les échantillons  $C_f / SiC-B_4C$ , un palier est observé dans la contrainte à rupture que l'échantillon soit densifié à  $1600^\circ C$  ou  $1650^\circ C$ . Des différences avaient pourtant été soulignées au § 2.4.1 avec un état de densification du matériau amélioré pour une température de frittage plus élevée.

A ce titre, la réalisation de nouvelles éprouvettes à interphase apparaît nécessaire de manière à pouvoir conclure sur l'impact de la température de frittage sur le comportement mécanique de ces matériaux (un seul essai de flexion n'est pas suffisant). Afin de ne prendre en compte que ce dernier phénomène, l'utilisation d'interphase plus épaisse devra être réalisée.

En conclusion, l'élaboration de CMCs par le procédé EPI / SPS nécessite encore un certain nombre d'optimisations à savoir l'utilisation d'une interphase plus épaisse et l'amélioration de la densification et de la tenue de la matrice intra fil.

### 2.5.2 Composites élaborés par le procédé EPI / RMI

Le procédé d'élaboration EPI / RMI mis au point dans le cadre de cette étude permet la réalisation d'éprouvettes pour les essais de traction mieux adaptés pour la caractérisation mécanique des matériaux composites.

Néanmoins, de manière à pouvoir comparer les modes d'élaboration EPI / SPS et EPI / RMI, des éprouvettes pour flexion 3 points ont également été élaborées.

### 2.5.2.1 Essais de flexion 3 points sur composite après RMI $Ti_{(t)}$ puis RMI $Si_{(t)}$

Les résultats des essais réalisés sur 3 éprouvettes élaborées par EPI / RMI sont présentés dans le tableau 2-12.

Comme dans le cas des échantillons élaborés par EPI / SPS, la distance entre appui n'est pas suffisante pour réaliser une mesure de la flèche. Cet effet est renforcé par le caractère perturbé de la surface des éprouvettes (excès de métal après RMI). Au final, seule la contrainte à rupture a été relevée. La valeur du rapport L/d (longueur de l'éprouvette L par rapport à son épaisseur d) se situe entre 13 et 14 ce qui assure des essais en flexion pure.

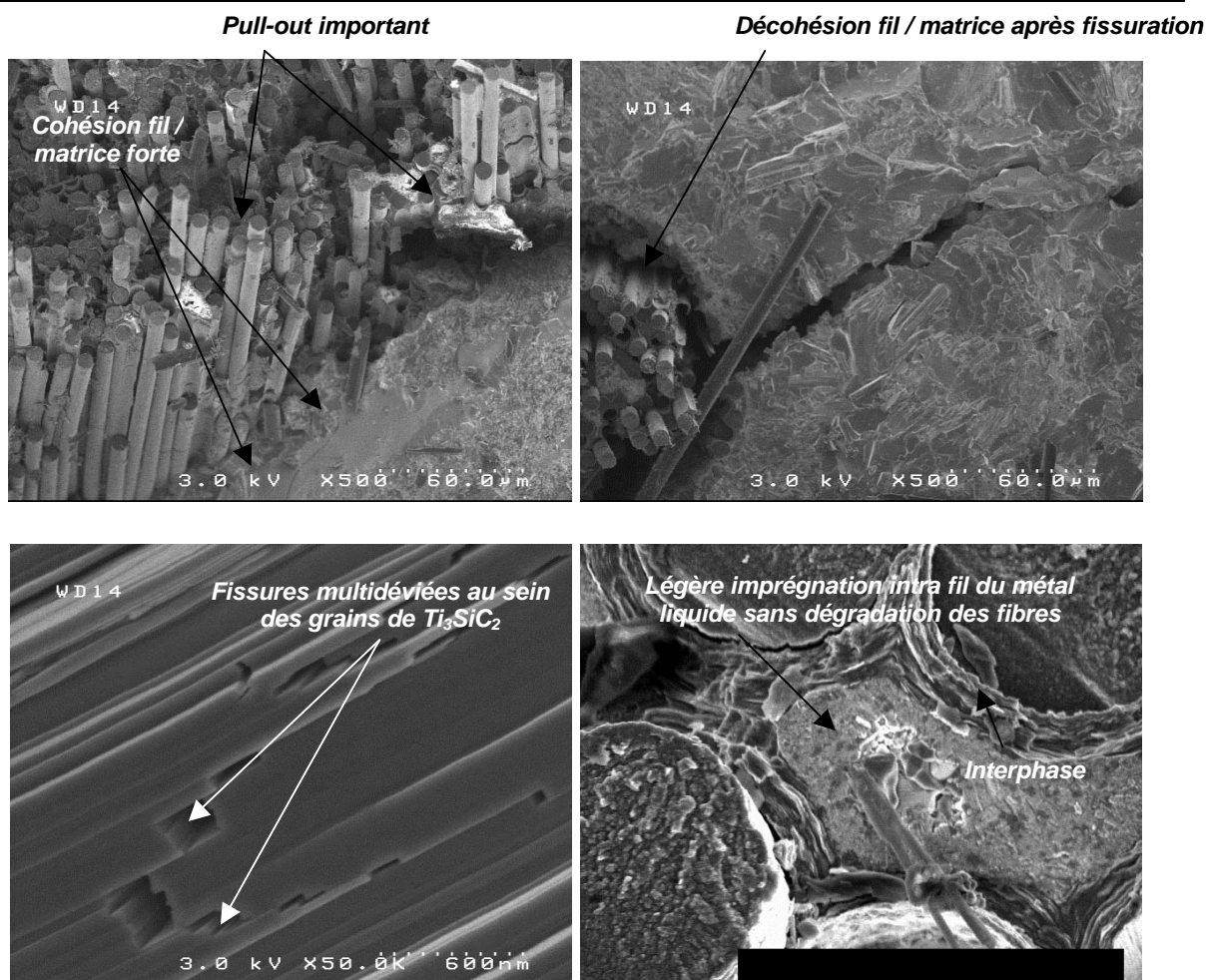
Echantillons	$\sigma_R$ (MPa)
<b><math>C_f / SiC(TiC)-TiSi_2-Ti_3SiC_2-TiB_2</math> n°1</b>	125 ± 12
<b><math>C_f / SiC(TiC)-TiSi_2-Ti_3SiC_2-TiB_2</math> n°2</b>	143 ± 14
<b><math>C_f / SiC(TiC)-TiSi_2-Ti_3SiC_2-TiB_2</math> n°3</b>	172 ± 16
<b><math>C_f / SiC</math> CVI</b>	365 ± 18

**Tableau 2-12:** Contraintes à rupture  $\sigma_R$  des échantillons  $C_f / SiC(TiC)-TiSi_2-Ti_3SiC_2-TiB_2$  élaborés par EPI / RMI et d'un échantillon de référence  $C_f / SiC$  consolidé par CVI, obtenues suite à des essais en flexion 3pts (distance entre appuis de 30 mm)

Les contraintes à rupture relevées pour les différents échantillons élaborés après EPI / RMI varient entre 130 et 175 MPa. Les valeurs de ces contraintes sont de 2 à 3 fois plus faibles que celle obtenue sur le composite de référence. Les échantillons élaborés par ce procédé mixte sont donc de meilleure qualité que ceux issus du procédé EPI / SPS seul.

Les perturbations de surface après imprégnation par RMI peuvent avoir engendré des zones de surcontraintes responsables de la rupture prématurée du matériau. Néanmoins, les micrographies MEB présentées figure 2-36 permettent de mettre en évidence d'autres phénomènes.





**Figure 2-36:** Micrographies MEB sur échantillons  $C_f / SiC(TiC)-TiSi_2-Ti_3SiC_2-TiB_2$  après rupture suite à des essais de flexion 3pts.

La figure 2-36 montrent des phénomènes de pull-out et de décohésion importants comparés au cas des échantillons de référence. Au § 2.4.2, la figure 2-28 permettait de mettre en évidence l'ancrage de la matrice formée in-situ sur les premières fibres des fils. Ce phénomène est observable sur les micrographies de la figure 2-36 avec une liaison premières fibres - matrice forte. L'imprégnation par le métal liquide suite à la RMI n'est pas homogène. Les matériaux élaborés présentent, au final, deux natures de matrice différentes suivant la zone considérée. Les zones inter fils présentent la matrice céramique multiphasée formée in situ après les RMIs. Ce n'est pas le cas au niveau de la plupart des zones intra fil. En effet, l'imprégnation d'un fil par le métal liquide reste assez faible et c'est l'interphase de pyrocarbone qui joue alors le rôle de matrice.

Dans ces zones, la liaison fibre - matrice est faible et semble conduire aux phénomènes de pull-out et de décohésion fibres – matrice détectés.

Certaines fissures amènent directement à la décohésion fil – matrice. Ces régions contrastent avec d'autres zones intra fil qui présentent des dégradations suite à l'imprégnation par RMI. Ce mauvais contrôle de la liaison fibre – matrice et les dégradations observées peuvent expliquer une rupture du matériau pour de plus faibles contraintes que dans le cas des composites de référence.

Une meilleure protection des fibres en jouant sur l'épaisseur (ex : **30 e** à **50 e** de pyrocarbone) ou la nature (ex : oxydes) du revêtement déposé par CVI devrait dans un premier temps permettre une amélioration des propriétés du matériau. Dans un second temps, l'utilisation d'un alliage métallique du type Ti-Si moins réactif et mouillant bien le carbone (meilleure infiltration des fil) pourrait conduire à une amélioration du matériau avec la formation d'une matrice intra / inter fils uniforme.

Ajoutons que dans certaines zones intra fil imprégnées après RMI, l'épaisseur des interphases de pyrocarbone environnant les fibres est encore de l'ordre de **3 e** à **5 e** ce qui devrait permettre à ces dernières d'assurer convenablement leurs fonctions (cf. figure 2-36).

Pour conclure, la matrice élaborée est constituée de nombreux grains lamellaires de  $Ti_3SiC_2$  qui jouent le rôle d'interphases diffuses et facilitent ainsi la déviation des fissures au sein même de la matrice. A ce titre, la figure 2-36 présente des déviations multiples de fissures au niveau de grains de  $Ti_3SiC_2$ . Notons que le caractère déviateur de fissures de ces grains ne semble s'opérer que pour des largeurs de fissures ne dépassant pas  $0,5 \mu m$ .

#### 2.5.2.2 *Traction sur composite après RMI $Ti_{(l)}$ puis RMI $Si_{(l)}$*

Les essais de traction dont les résultats sont fournis dans le tableau 2-13 confirment le comportement mécanique peu satisfaisant mis en évidence pour les matériaux élaborés par EPI / RMI suite aux essais de flexion trois points.

**Tableau 2-13: Contraintes à rupture  $\sigma_R$ , module d'Young et allongement à rupture des échantillons  $C_f$  / SiC(TiC)-TiSi<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub> élaborés par EPI / RMI, obtenus suite à des essais en traction. Le cas d'un composite de référence  $C_f$  / Si-B-C SEPCARBINOX®A500 élaborés par Snecma Propulsion Solide figure à titre de comparaison.**

Echantillons	% vol. fibres	$\sigma_R$ (MPa)	E (GPa)	Allongement à rupture (%)
$C_f$ / SiC(TiC)-TiSi <sub>2</sub> -Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> -TiB <sub>2</sub> n°1	≤ 30 %	36	33	0,15
$C_f$ / SiC(TiC)-TiSi <sub>2</sub> -Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> -TiB <sub>2</sub> n°2	≤ 30 %	38	27	0,22
$C_f$ / SiC(TiC)-TiSi <sub>2</sub> -Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> -TiB <sub>2</sub> n°3	≤ 30 %	40	31	0,18
Référence SEPCARBINOX $C_f$ / Si-B-C	~ 40 %	~ 250	~ 85	~ 0,8

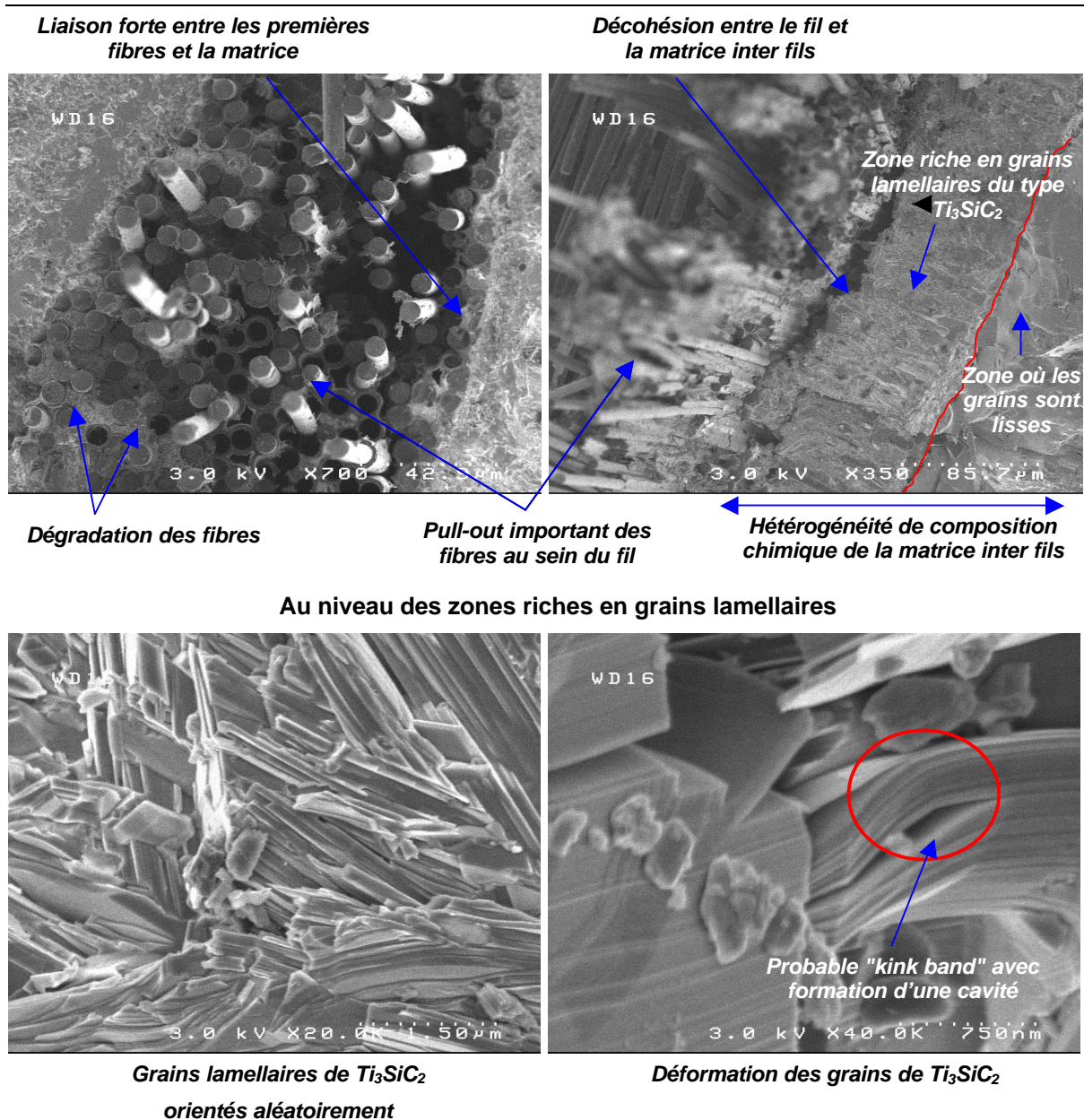
Bien que la fraction volumique de fibres soit inférieure dans le cas des matériaux élaborés à celle de l'échantillon de référence, la faiblesse des propriétés mécaniques du matériau en traction semble attribuable :

- à la dégradation de certaines zones du renfort fibreux au contact du métal liquide,
- à la différence de nature et de propriétés des matrices intra fil (couches de pyrocarbone) et inter fils (SiC(TiC)-TiSi<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub>) en raison de la mauvaise infiltration des fils par le métal,
- au manque de contrôle sur la liaison fibres / matrice inter fils (forte) et la liaison fibres / matrice intra fil (faible dans les zones avec PyC, souvent forte dans les zones imprégnées pour cause de dégradation du renfort).

L'ensemble de ces phénomènes implique un mauvais transfert de charges de la matrice aux fibres et contribue au final à la rupture prématurée du composite.

Notons que le comportement des matériaux ne paraît pas fragile en raison notamment d'une déformation à rupture de l'ordre 0,2 %.

Les fractographies réalisées par MEB à la figure 2-33 semblent valider des différentes hypothèses formulées.



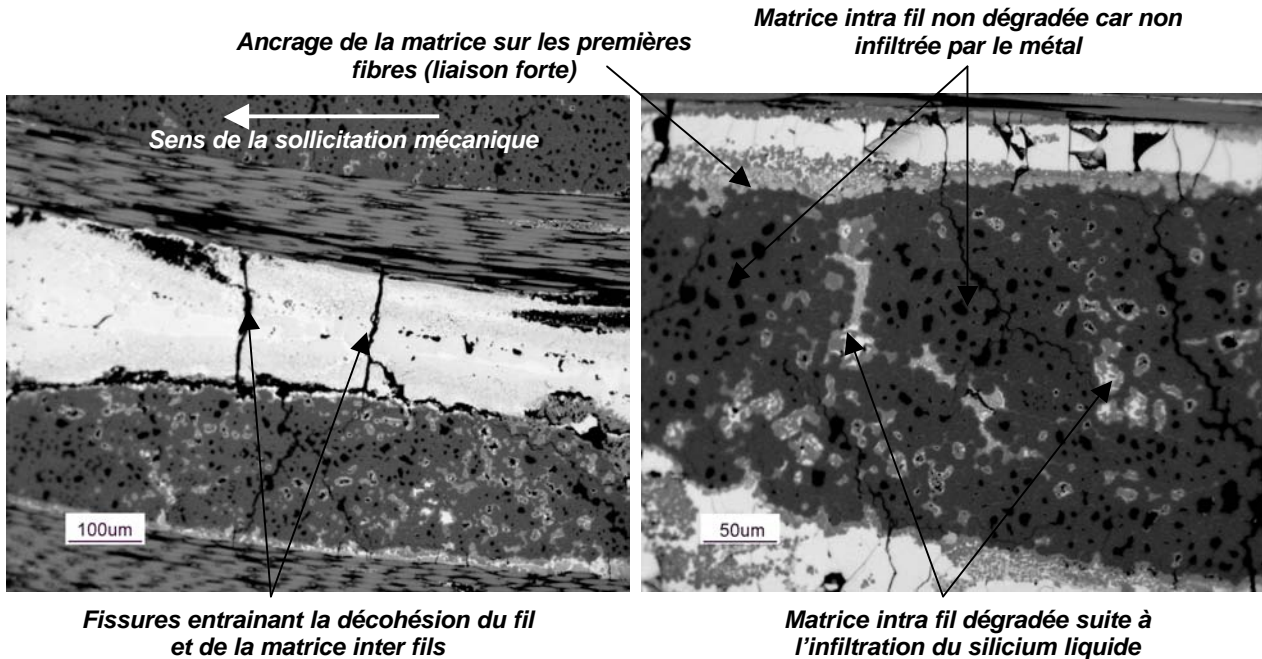
**Figure 2-33:** Fractographies réalisées par MEB sur les échantillons élaborés par procédé hybride EPI/RMI puis soumis à des essais de traction

Ainsi, les deux premiers clichés, figure 2-33, mettent en évidence les problèmes :

- de dégradation des fibres suites aux densifications successives par RMI (rupture nette des fibres),
- de l'existence de zones de décohésion entre le fil et la matrice inter-fil suite aux procédés de densification où à la propagation d'une fissure lors de l'essai de traction,
- de pull out important lié à une mauvaise cohésion des fibres au sein du fil,

- de fluctuations dans la composition chimique de la matrice inter fils avec l'existence de zones riches et appauvries en grains lamellaires.

Les deux premiers points s'appréhendent encore mieux à partir des micrographies optiques de la figure 2-34.



**Figure 2-34:** Micrographies optiques sur section polie d'un composite élaboré par EPI/RMI puis soumis à un essai de traction.

Des décohésions le long des fils entre la matrice inter fils et les fibres périphériques sont observables suite à la fissuration de la matrice sans doute lors de l'essai de traction. Une amélioration de l'imprégnation des fils est également notée après la seconde RMI de silicium comparativement au cas d'une titanisation seule (cf. figure 2-24). Cette infiltration s'accompagne souvent d'une détérioration des fibres du renfort.

Concernant le dernier point, plus de précisions pourront être fournies après des analyses en microsonde X. Les zones lisses pourraient correspondre à des zones enrichies en silicium avec la présence par exemple de  $TiSi_2$ , tandis que les zones à grains lamellaires seraient principalement composées de  $Ti_3SiC_2$ . Notons que dans ces dernières zones, les grains ne présentent pas d'orientation particulière et des mécanismes de déformation tels que la formation de "kink bands" (cf. § 3.4.1.2 pour une description du mécanisme) sont observés.

En conclusion, les essais mécaniques en traction ont une nouvelle fois souligné la jeunesse du procédé et ses imperfections. Ils ont permis de mettre en avant les problèmes rencontrés lors de la densification d'échantillons de grande taille par RMI (cf. § 2.4.2.1 et § 2.4.2.2).

Le comportement mécanique du matériau en traction rend compte de la présence de défauts ou d'inhomogénéités responsables d'une concentration des contraintes et de la fragilisation du composite.

Si la réalisation de la matrice dans le système Si-B-C-Ti semble être une réussite, l'élaboration d'un matériau composite nécessite encore plusieurs optimisations, notamment au niveau de la protection des fibres et de l'imprégnation du réseau poreux par le métal fondu.

L'utilisation à l'avenir d'alliage du type Ti/Si devrait permettre un meilleur contrôle de l'imprégnation du matériau avec la réalisation d'une seule RMI et avec la diminution de la réactivité du système (existence de deux eutectiques Ti/Si avec  $T_f = 1330^\circ\text{C}$ ).

## 2.6 Conclusion

Deux nouvelles voies d'élaboration hybrides de composites 3D (autour de 2 mm d'épaisseur) à renfort carboné et à matrice base SiC ont été explorées.

Elles combinent une première étape d'imprégnation des préformes par électrophorèse à partir des suspensions SiC - B<sub>4</sub>C et SiC - BN, puis une seconde étape de densification par RMI de titane (ou alliage Ti6Al4V) ou SPS.

Dans le cadre de la mise en suspension de ces mélanges de poudres, le polyéthylène imine s'est révélé comme le dispersant conduisant aux suspensions les plus stables et les mieux dispersées pour une concentration optimale de 1 mg/m<sup>2</sup>.

Ces résultats corroborant bien la théorie DLVO ont permis d'établir que le contrôle de la stabilité de ce type de suspension devait être principalement dû à des interactions électrostatiques.

L'imprégnation des préformes par électrophorèse s'est révélée effective et de bonne qualité pour des mélanges contenant un minimum de 10 % en volume de solide assurant ainsi un mouvement collectif des particules favorisant l'imprégnation à cœur du matériau fibreux.

L'ajout de phases borées pour des rapports volumiques  $V_{Bx}/V_{SiC} \leq 0,3$  en supposant un comportement similaire des particules de SiC et B<sub>4</sub>C ou BN n'a pas eu d'influence négative constatée sur l'imprégnation avec des taux d'imprégnation voisins de 60 – 70%.

Au contraire, une consolidation préalable de la préforme par CVI de manière à apporter au matériau composite une interphase PyC ou PyC + SiC va légèrement diminuer la qualité de l'imprégnation en rigidifiant le système.

Une fois le matériau imprégné, il peut être densifié par SPS ou RMI de titane. Ainsi des préformes avec interphase PyC d'épaisseur  $e$  (meilleur compromis qualité de l'imprégnation et propriétés mécaniques du composite final) imprégnées SiC-B<sub>4</sub>C ou SiC-BN ont été densifiées par SPS à 1600°C et 1650°C. Pour un composite donné, une amélioration du frittage de la matrice fut observée avec une augmentation de la température.

Pour autant, seuls les composites C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C ont présenté une densification avancée de la matrice, B<sub>4</sub>C servant notamment d'aide au frittage contrairement aux composites C<sub>f</sub> / SiC-BN présentant une matrice microporeuse. Au final, les matériaux élaborés présentaient une matrice polycristallisée et nanostructurée.

Pour les densifications réactives par RMI de titane, des préformes présentant au minimum une consolidation PyC de  $10 e$  minimum ont été utilisées de manière à pouvoir protéger les fibres contre les agressions du métal liquide.

L'objectif de la densification par RMI reposait sur l'élaboration d'une matrice multiphasée alliant phases réfractaires, phase borée et la phase à caractère déviateur de fissures : Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

Ainsi des expériences à 1700 – 1750°C sur les petits échantillons ont conduit à l'obtention de matériaux prometteurs mais le passage à des tailles d'échantillon supérieures ainsi que le changement d'environnement au niveau de l'expérience (changement de four, conditions d'expérimentation non optimales et non homogènes en raison d'un dispositif mal adapté à la densification d'échantillons volumineux) s'est révélé assez délicat avec l'obtention de composites présentant une matrice dense mais composée d'une phase TiC trop importante localisée en bordure des fils.

La formation d'une telle matrice a permis de mettre en avant des problèmes de diffusion du carbone des interphases vers le centre de la matrice (par l'intermédiaire du titane liquide) pour réagir avec les poudres de SiC suivant la réaction 2-7 :  $\text{SiC} + \text{C} + 3 \text{Ti} \rightarrow \text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Un procédé utilisant une seconde RMI de silicium (~ 1450°C) conduisant à la décomposition de TiC au profit de la formation  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  a alors permis de s'affranchir de ce problème.

L'ensemble des matériaux élaborés s'est révélé très prometteur avec la conception d'un composite au réseau fibreux apparemment faiblement endommagé par l'action du métal liquide, et dont la matrice présente les phases souhaitées dans des proportions tout à fait satisfaisantes mais pas encore complètement maîtrisées.

Une fois élaboré, il a été nécessaire de caractériser mécaniquement ces matériaux.

Ainsi les composites densifiés par SPS ont été caractérisés en microdureté Vickers puis en flexion 3 points.

La mesure de dureté combinée à l'analyse des zones endommagées (initiation de fissures et résistance à leur propagation, tolérance aux dommages) a permis de montrer l'impact d'une matrice nanostructurée et polyphasée sur l'amélioration de sa réponse à l'endommagement avec notamment le développement de plusieurs mécanismes de renforcement (déviation et pontage de fissures, ...).

Cependant, les contraintes à rupture relevées sur les composites densifiés par SPS sont 3 à 4 fois inférieures à celles d'échantillons de référence  $\text{C}_f$  / SiC consolidés par CVI dans les fours de Snecma Propulsion Solide. Bien que ces résultats soient peu surprenants pour les composites  $\text{C}_f$  / SiC-BN microporeux, ils sont plus déconcertants concernant les échantillons  $\text{C}_f$  / SiC- $\text{B}_4\text{C}$ . Toutefois, ce procédé EPI / SPS n'a pas la maturité du procédé CVI utilisé à l'échelle industrielle depuis environ 30 ans. Des optimisations restent à réaliser notamment concernant le choix de l'épaisseur et / ou de la nature de l'interphase et la densification de la matrice intra fil. Les contraintes à rupture relevées pour les échantillons densifiés par EPI / RMI dans le cadre d'essai de flexion 3 points rejoignent ce dernier commentaire. En effet, les valeurs mesurées, bien que supérieures à celle des échantillons issus du procédé EPI / SPS, approchent au mieux 50 % des valeurs mesurées pour les références CVI.



Les propriétés mécaniques obtenues suite aux essais de traction confirment cette tendance. La jeunesse de cette technique hybride et le manque de contrôle sur les paramètres du procédé expliquent les résultats obtenus. A ce titre, des problèmes sur le contrôle de l'homogénéité de l'imprégnation par le métal liquide et sur le contrôle de la dégradation du réseau fibreux ont été mis en évidence lors de l'augmentation du volume des échantillons élaborés. Ces problèmes sont en partie liés aux limitations imposées par le four utilisé. Les principales améliorations sont donc à apporter dans le cadre de la diminution de la dégradation du renfort fibreux, ainsi que dans le cadre du contrôle du taux volumique de fibres du composite et de la liaison fibres / matrice.

Malgré tout, ces résultats restent encourageants avec la mise en avant de nombreux points positifs dans la conception de ces matériaux, en particulier concernant la qualité de la matrice inter fil quel que soit le procédé mixte utilisé.





---

## **Chapitre 3**

Elaboration de CMCs par la voie  
*Imprégnation par Electrophorèse (EPI) /  
Infiltration Réactive par un Métal fondu  
(RMI)*

à partir de suspensions à base de  
poudres nanométriques de TiC

---

## Chapitre 3

### Elaboration de CMCs par la voie EPI / RMI à partir de suspensions à base de poudres nanométriques de TiC

#### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Contexte</b>	<b>119</b>
<b>3.2</b>	<b>Mise en suspensions de poudres céramiques nanométriques</b>	<b>120</b>
3.2.1	Choix du système solvant - dispersant	120
3.2.2	Traitements acides des poudres	123
3.2.3	Etude de la stabilité des suspensions de TiC	128
3.2.4	Comparaison des données expérimentales à la théorie DLVO	133
<b>3.3</b>	<b>Imprégnation par électrophorèse</b>	<b>136</b>
3.3.1	Imprégnation des suspensions de TiC et des mélanges TiC- B <sub>4</sub> C	136
3.3.2	Influence d'une consolidation par CVI de la préforme avant EPI	140
<b>3.4</b>	<b>Densification du matériau par RMI</b>	<b>143</b>
3.4.1	Etude de la matrice <b>Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> / SiC</b>	<b>144</b>
3.4.1.1	<i>Validation de la réaction : <math>3 \text{TiC} + 2 \text{Si} \rightarrow \text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{SiC}</math></i>	<b>146</b>
3.4.1.2	<i>Dureté, tolérance aux dommages et résistance à la propagation de fissure des matrices réalisées</i>	<b>150</b>
3.4.2	Densification des composites imprégnés par électrophorèse	<b>155</b>
3.4.2.1	<i>RMI de Si<sub>(l)</sub></i>	<b>156</b>
3.4.2.2	<i>Apport de RMI successives Si<sub>(l)</sub> puis Ti<sub>(l)</sub> dans la conception de la matrice</i>	<b>161</b>
<b>3.5</b>	<b>Problèmes rencontrés et comparaison avec le système à base de SiC</b>	<b>164</b>
<b>3.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>167</b>

### 3.1 Contexte

La deuxième voie d'élaboration étudiée diffère de la précédente dans la nature de la suspension réalisée pour les imprégnations par électrophorèse, à savoir des suspensions à base de TiC. Le bore est toujours apporté au sein du composite sous la forme de particules nanométriques de B<sub>4</sub>C ajoutées au système à base de TiC.

La densification par RMI d'un composite C<sub>f</sub> / TiC – (B<sub>4</sub>C) après EPI a un double intérêt :

- Abaissement de la température de réaction (et donc de la réactivité du système) puisque la densification par RMI se fera par réaction entre les poudres céramiques et du silicium liquide dont la température de fusion  $T_{f\text{Si}} = 1410^{\circ}\text{C} < T_{f\text{Ti}} = 1670^{\circ}\text{C}$ .
- Synthèse de la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> plus facilement contrôlable car elle ne fait intervenir que TiC réparti de manière homogène dans le composite après EPI et le silicium. L'apport de carbone en provenance des couches de pyrocarbone entourant les fibres n'est plus nécessaire à la réaction.

La formation in-situ de la phase MAX (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) devrait se faire par le biais de la réaction 3-1 déjà présenté au **chapitre 2** [R. Radhakrishnan *et al.*, 1996], [S. Li *et al.*, 2003], [B. Lim *et al.* 2001]. Une étude détaillée de la réaction fait par ailleurs l'objet de la partie 3.4.1.



La réaction 3-1 s'accompagne d'autres réactions conduisant à la formation d'espèces intermétalliques (Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, TiSi<sub>2</sub>) et de borures (TiB, TiB<sub>2</sub>) (cf. § 3-4).

Au final, les matériaux élaborés attendus devraient être du type C<sub>f</sub> / SiC-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-(Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, TiSi<sub>2</sub>) – (TiB, TiB<sub>2</sub>).

Deux projets d'article placés en **partie II** de la thèse font également état de nombreux aspects présentés dans ce chapitre. Plusieurs renvois seront donc faits à l'occasion.

**Projet d'article 3:** "Electrophoretic impregnation of 3D woven carbon fibre preforms by electrophoresis from single nanoscale TiC and mix TiC + B<sub>4</sub>C powders suspensions."

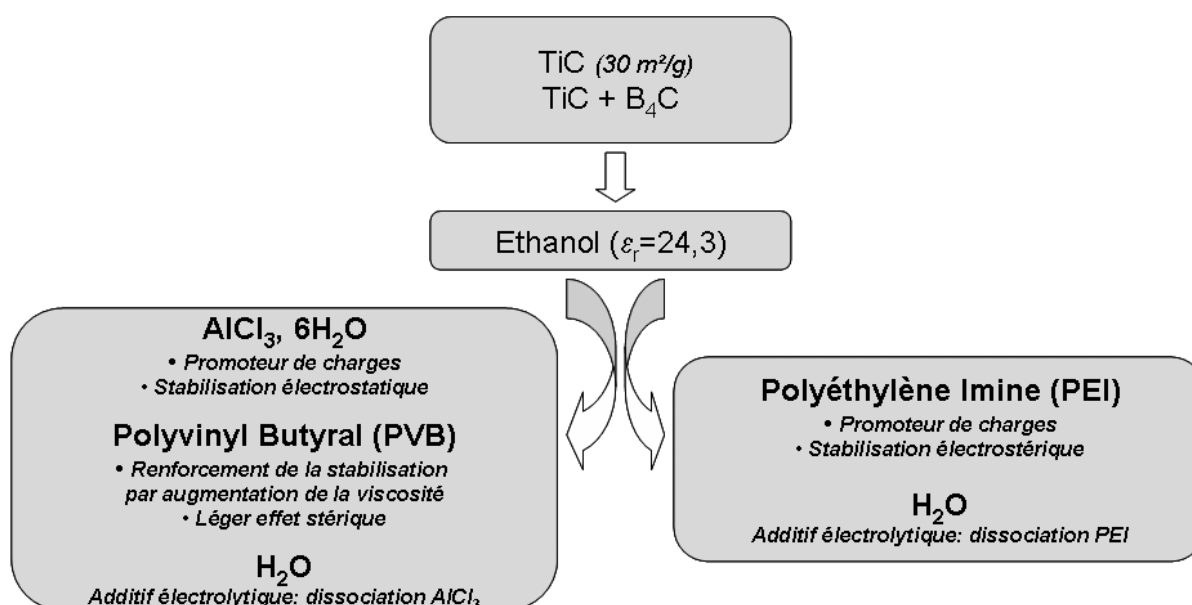
**Projet d'article 4:** "Synthesis of  $C_f$  / Si-B-C-Ti composites by reactive melt infiltration using 3D woven carbon fibres preforms impregnated by electrophoretic deposition of nanoscale single TiC and mix TiC +  $B_4C$  powders."

### 3.2 Mise en suspensions des poudres céramiques nanométriques

A l'instar des travaux sur la mise en suspensions des poudres de SiC et mélanges dérivés, une étude approfondie a également été réalisée concernant l'élaboration de suspensions de TiC et TiC +  $B_4C$  (même démarche).

#### 3.2.1 Choix du système solvant + dispersant

Le choix du solvant organique et du / des système(s) d'additif(s) figurant à la figure 3-1 repose sur les travaux réalisés pour les suspensions à base de SiC.



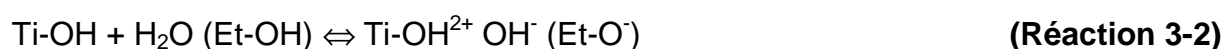
**Figure 3-3:** Systèmes suspensifs utilisés dans le cadre de la mise en suspension de poudres nanométriques de TiC et mélanges TiC +  $B_4C$  (nature et rôle des additifs).

Si aucune étude sur la dispersion de particules de TiC dans le système  $AlCl_3, 6H_2O + PVB$  n'a pu être répertoriée, le système PEI dans le cadre de la mise en suspension de poudre de TiC fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [L. Cherniak *et al.*, 2002], [J.-X. Zhang *et al.*, 2001].

Ce système apparaît comme potentiellement le plus prometteur d'autant plus que l'affinité du surfactant PEI avec de nombreuses poudres céramiques est bien connue [Y. Fukada *et al.*, 2004, 1]. De plus, le système d'additifs utilisant PEI était ressorti comme le plus avantageux pour la mise en suspension des mélanges SiC + B<sub>γ</sub>X (X = C et Y = 4 ou X = N et Y = 1) en termes de minimisation de la viscosité de la suspension et de chargement des particules (potentiels ζ les plus élevés) (cf. § 2.2.2).

De manière analogue à la mise en suspension de poudres de SiC, il se forme en surface des particules de TiC dans l'éthanol des groupements hydroxydes Ti-OH qui vont réagir avec les molécules du solvant [Y. Fukada *et al.*, 2004], [J.-X. Zhang *et al.*, 2001].

Les deux réactions envisageables suivant l'acidité (basicité) du milieu sont les suivantes :



L'adsorption du PEI (protonation pour donner PEI-H<sup>+</sup>) ou Al<sup>3+</sup> va alors avoir lieu au niveau de ces groupements soit par interaction électrostatique (seule possibilité pour Al<sup>3+</sup>) soit par liaison hydrogène (par exemple avec les groupements –NH pour le PEI).

Rappelons que l'adsorption de l'additif sur la particule doit assurer la bonne dispersion et stabilité du système dans les conditions de l'expérience (l'ajout de PVB est également nécessaire concernant les systèmes avec Al<sup>3+</sup>).

En utilisant le système PEI, une première étude a été menée concernant la réalisation de suspensions à partir des poudres de TiC à l'état brut (comme dans le cas de SiC).

Les résultats obtenus sont détaillés dans le **projet d'article 2** et démontrent une mauvaise interaction entre les chaînes de PEI et les particules de TiC. Ce phénomène conduit alors à une instabilité du système quelle que soit la concentration en PEI (de 0,5 à 3 mg/m<sup>2</sup>).



La mauvaise adsorption du PEI sur la surface de TiC peut s'expliquer en fonction de 4 facteurs principaux :

- insuffisance de la quantité de groupements Ti-OH développés en surface des poudres (sites d'adsorption privilégiés des chaînes de PEI-H<sup>+</sup>),
- limitation de l'adsorption du PEI en raison de la présence d'impuretés de surface (liée à la synthèse des poudres : carbone libre, espèces halogénées),
- faible affinité chimique entre le PEI (groupement type amine -NH<sub>x</sub><sup>+</sup>) et les groupements Ti-OH en surface des particules de TiC,
- conformation non favorable adoptée par les chaînes de PEI dans les conditions de l'expérience (la dissociation du PEI et par ce fait la conformation des chaînes du polymère est notamment fonction du pH de la suspension)

Ce dernier point qui ne s'est pas révélé significatif dans notre étude fait l'objet de l'**annexe 7**.

De manière à répondre aux autres hypothèses, 2 types de traitement ont alors été envisagés :

- Augmentation du nombre de groupes Ti-OH et élimination des impuretés par l'utilisation de traitements thermiques ou acides,
- Greffage de fonctions attractives pour PEI en surface du TiC (ex: fonctions silanol Si-OH).

Le deuxième traitement proposé implique la mise en place d'un procédé assez complexe avec la manipulation de poudres nanométriques ainsi que l'optimisation des paramètres expérimentaux (ex: nécessité de contrôler la concentration en fonctions silanol greffées en surface des particules).

Malgré la possibilité d'avoir au final les mêmes fonctions de surface quelle que soit la nature de la poudre (fonctions silanol en surface des poudres de SiC ou TiC), cette voie n'a pas été suivie, principalement par manque de temps.

La modification de l'état de surface des particules de TiC par l'intermédiaire d'un traitement acide ou thermique est donc apparue comme le procédé à privilégier.

Les traitements thermiques réalisés à 250°C (température au-delà de laquelle l'oxydation des particules devient trop importante) n'ayant pas conduit à une amélioration sensible de la stabilité des poudres en suspension, notre étude s'est focalisée sur le traitement acide.

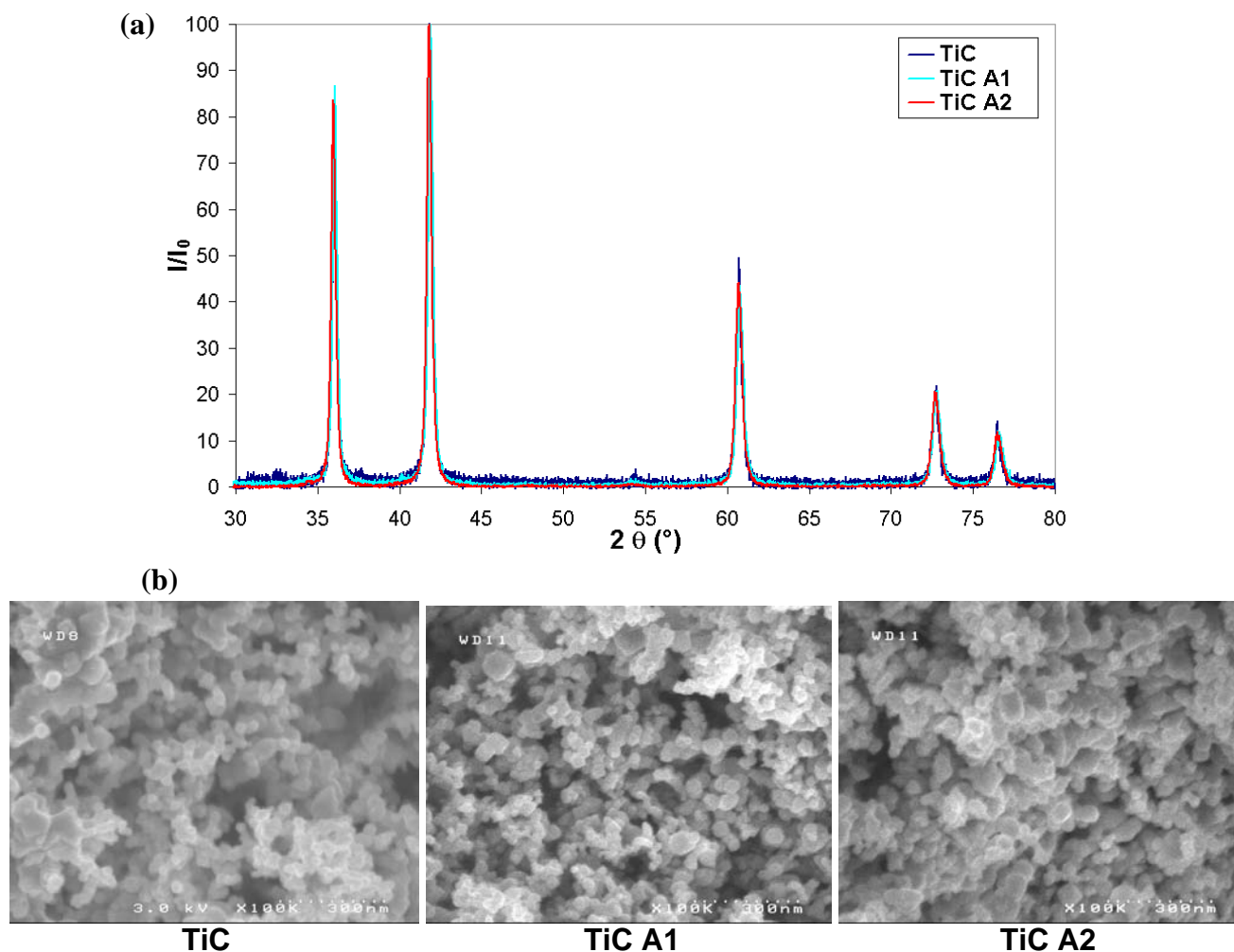
### 3.2.2 Traitements acides des poudres

Le traitement de surface de particules céramiques s'est déjà révélé efficace dans le cadre de leur mise en suspensions notamment pour les carbures de titane [**J.-X. Zhang et al., 2001**] et de silicium [**Y. Zhou et al., 2004**], [**J. Widegren et al., 2000**].

Une série d'essais a conduit à l'adoption de deux traitements acides A1 et A2 dont une description détaillée est fournie dans le **projet d'article 3**.

Les poudres après traitements A1 ou A2 ont ensuite été soumises à des caractérisations morphologiques (aspect et taille des particules, MEB), chimiques (suivi des possibles modifications chimiques par DRX) et surfaciques (nature et importance des liaisons chimiques par XPS).

Les deux premiers aspects de la caractérisation sont présentés à la figure 3-2. Les traitements expérimentés ne modifient pas la nature chimique de la poudre puisque seule la phase de TiC est détectée en diffraction de RX. De plus, ils ne semblent pas affecter la granulométrie des poudres car aucune agglomération particulière des particules n'a été observée en microscopie électronique à balayage à haute résolution.



**Figure 3-2:** (a) Diagrammes de DRX des poudres TiC brutes, TiC A1 et TiC A2  
 (b) Micrographies MEB des poudres TiC brutes, TiC A1 et TiC A2

Le point le plus important reste ensuite la caractérisation de l'effet de ces traitements sur la surface des particules en particulier celui concernant les groupements Ti-OH ou les impuretés de surface.

A ce titre, une analyse en spectrométrie de photoélectrons X (XPS) a été menée sur les poudres TiC brutes, TiC A1 et TiC A2. Cette analyse repose notamment sur l'étude des spectres  $O_{1s}$  et  $Ti_{2p}$  après désomation des pics.

Le tableau 3-1 et les figures 3-3 et 3-4 présentent l'analyse réalisée et les différents pics étudiés.

**Tableau 3-1:** Analyse quantitative des éléments présents en surface des poudres de TiC avant et après traitements acides A1 et A2 (en % atomique, incertitude comprise entre 5 et 10 %).

<i>Echantillons</i> \ <i>Eléments</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Ti</i>	<i>N</i>	<i>Cl</i>
<b>TiC (30 nm) brute</b>	46,7	17	24,1	9,2	3,2
<b>TiC (30 nm) A1</b>	42,4	28,2	21,6	6,5	1,1
<b>TiC (30 nm) A2</b>	42,3	29	21,0	6,5	1,2

L'évolution de la composition chimique (cf. tableau 1) peut s'expliquer par la formation de liaisons oxydes et hydroxydes en surface des particules (~ 10% en plus) ainsi qu'une diminution des impuretés de surface (chlore et azote) suite aux traitements acides.

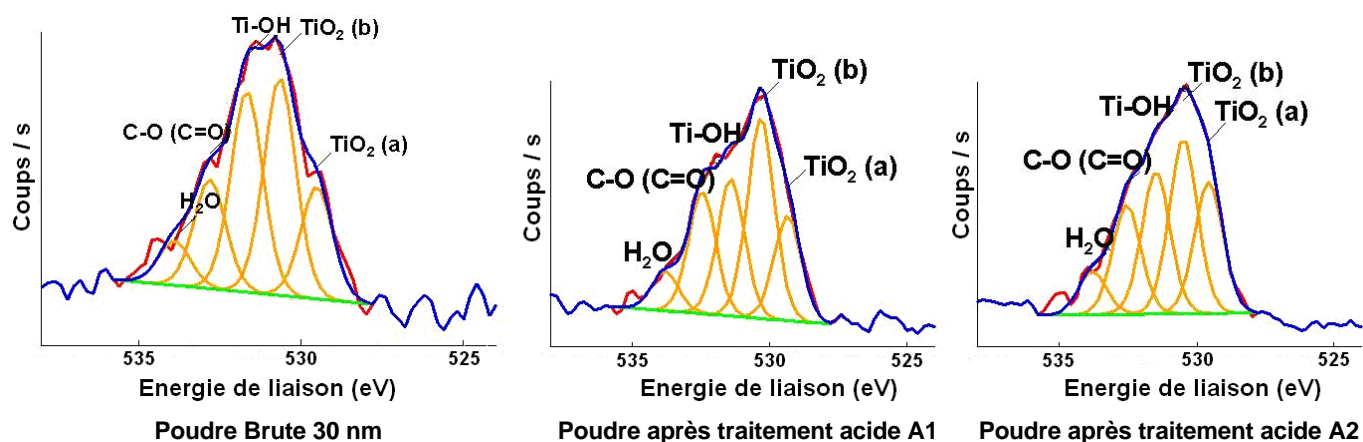
Ces impuretés de surface sont liées au procédé utilisé par le fournisseur pour élaborer les poudres de TiC nanométriques.

Rappelons que ces groupements oxydes sont décrits comme contrôlant les propriétés de surface des particules céramiques telles que SiC ou TiC [Y. Fukada *et al.*, 2004, 2], [F. Tang *et al.*, 2006].

La désomation des pics  $O_{1s}$  et  $Ti_{2p}$  des spectres obtenus sur ces poudres par XPS va permettre d'associer le type de liaison à l'augmentation du taux d'oxygène.

En se référant à [H. Takadama *et al.*, 2001], [M. Kang *et al.*, 2005], [H.-M. Kim, 1999] et [W. Lisowki *et al.*, 2000], il est possible de déterminer notamment la contribution de la liaison Ti-OH et de la liaison Ti-O des espèces oxydes  $TiO_2$  pour les spectres  $O_{1s}$  et  $Ti_{2p}$  (cf. figure 3-3 et 3-4).

## Spectres $O_{1s}$ :



Liaison chimique	Emplacement du pic (eV)	TiC brut Aire A (CPS . eV)	TiC A1 Aire A (CPS . eV)	TiC A2 Aire A (CPS . eV)
TiO <sub>2</sub> (a)	529,5	493	888	1231
TiO <sub>2</sub> (b)	530.5	956	1708	1640
Ti-OH	531.6	884	1169	1333

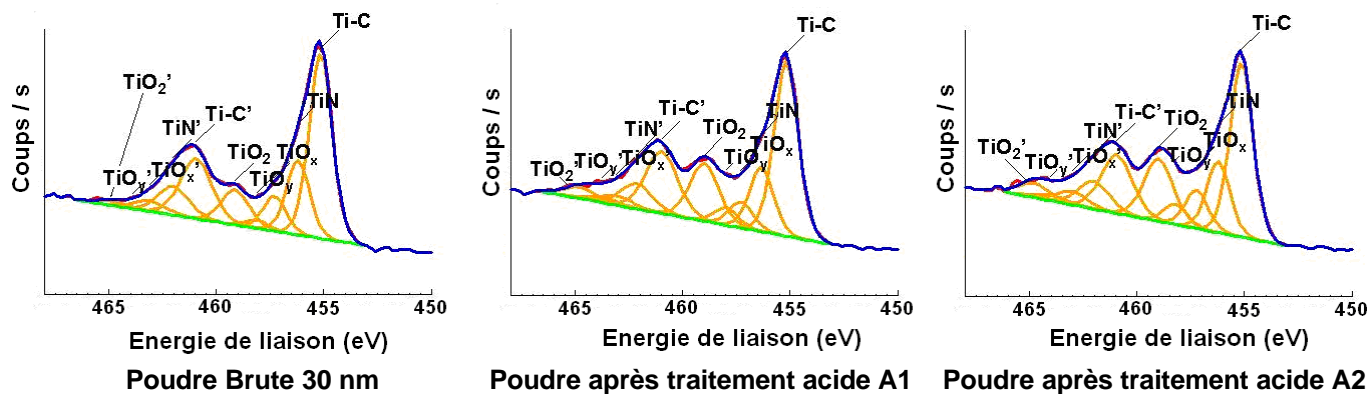
**Figure 3-3:** Spectres  $O_{1s}$  obtenus en spectrométrie de photoélectrons X (XPS) pour la poudre TiC 30 nm brute et après traitements acides A1 et A2.

Les spectres  $O_{1s}$  prouvent que les traitements acides ont conduit à une oxydation de la surface avec en particulier une croissance sensible de la concentration en groupements Ti-OH ( $E = 531,6 \pm 0,2$  eV). En effet, l'étude de l'aire des pics associée aux différentes espèces en surface des particules permet de mettre en évidence une augmentation de la contribution des liaisons oxydes et hydroxydes.

En particulier, une augmentation de 25% et 35% de l'aire du pic Ti-OH respectivement après des traitements A1 et A2 est observée en comparaison avec le pic des poudres à l'état brut.

Le développement de la liaison Ti-O par l'intermédiaire d'oxydes  $TiO_2$  après un traitement acide est également observé. Comme dans le cas de la liaison Ti-OH, l'augmentation de l'aire des pics de  $TiO_2$  est plus sensible après le traitement A2 que A1. Notons que les espèces oxydes détectées  $TiO_2$  (a) et  $TiO_2$  (b) correspondent à deux variétés allotropiques de  $TiO_2$ .

## Spectres $Ti_{2p}$ :



Liason chimique	Emplacement du pic (eV)	TiC brut Aire A (CPS . eV)	TiC A1 Aire A (CPS . eV)	TiC A2 Aire A (CPS . eV)
TiC	455.2	5765	4720	4525
TiO <sub>2</sub>	459	1333	1883	2079
TiO <sub>x</sub>	457.3	1084	697	999
TiO <sub>y</sub>	458.1	250	475	528

**Figure 3-4:** Spectres Ti 2p obtenus en XPS pour la poudre TiC 30 nm brute et après traitements acides A1 et A2.

Les spectres  $Ti_{2p}$  présentent deux pics à savoir  $Ti_{2p1/2}$  (haute énergie) et  $Ti_{2p3/2}$  (basse énergie) qui, après désomation, présentent les mêmes composantes. Seuls les pics issus de la désomation du pic  $Ti_{2p3/2}$  figurent à ce titre dans le tableau de la figure 3-4.

La contribution principale est attribuée à la liaison Ti-C ce qui démontre l'oxydation modérée de la surface suite aux différents traitements acides.

Les liaisons oxydes et hydroxydes sont représentées dans ce cas par les espèces  $TiO_2$ ,  $TiO_x$  et  $TiO_y$ .  $TiO_x$  et  $TiO_y$  rassemblent différentes espèces oxydes ou hydroxydes dont Ti-OH.

Un développement significatif des liaisons oxydes et hydroxydes est à nouveau mis en évidence avec une surface des particules occupée à 31%, 39% et 44% par des espèces oxydes respectivement pour TiC, TiCA1 et TiCA2. Ces valeurs supposent que l'ensemble des liaisons de surface se réduit aux espèces oxydes, hydroxydes et à TiC.

La formule servant à calculer ces valeurs correspond à l'équation 3-1 :

$$\% \text{oxyde} / \text{hydroxyde} = \frac{A_{Ti-O_2} + A_{Ti-O_y} + A_{Ti-O_x}}{A_{TiC} + A_{Ti-O_2} + A_{Ti-O_y} + A_{Ti-O_x}}, \quad \text{(Equation 3-1)}$$

où  $A_{Ti-Z}$  représente l'aire du pic de la liaison Ti-Z en CPS.eV, et où Ti-Z peut correspondre à Ti-C, Ti-O<sub>2</sub>, Ti-O<sub>x</sub> ou Ti-O<sub>y</sub>.

La liaison Ti-OH se superpose selon toute vraisemblance dans la forme oxyde / hydroxyde Ti-O<sub>y</sub>. L'aire des pics Ti-O<sub>y</sub> augmente sensiblement après traitement acide de 48% et 53% respectivement pour les poudres A1 et A2.

L'aire des pics Ti-O<sub>x</sub> reste quasiment invariante (TiC A2) ou diminue légèrement (TiC A1) en comparaison avec le cas de la poudre de TiC brute.

Enfin, notons la présence de liaisons TiN dues à la présence de l'élément azote qui représente une impureté de surface résultant du procédé et des traitements utilisés par le fournisseur pour élaborer les poudres.

Désormais, une étude de stabilité-dispersion des particules traitées est nécessaire pour valider la qualité des traitements et sélectionner le plus approprié.

### 3.2.3 Etude de la stabilité des suspensions de TiC

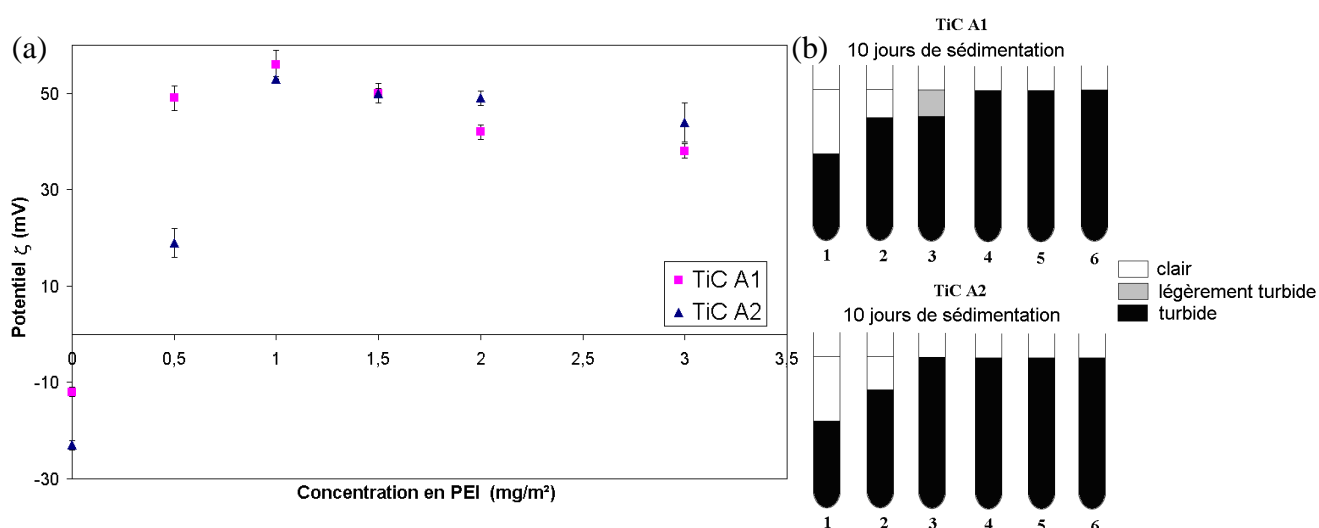
La combinaison de la mesure de potentiels  $\zeta$  et de tests de sédimentation s'est révélée un moyen efficace pour comparer des suspensions entre elles en terme de stabilité. Cette procédure a donc été réitérée dans le cas présent pour les poudres de TiC brutes (uniquement avec AlCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O car il n'y a pas de stabilité avec PEI), TiCA1 et TiCA2 en utilisant les systèmes d'additifs PEI et AlCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O + PVB.

L'objectif est d'établir pour chaque surfactant le traitement de surface des poudres le mieux adapté à leur mise en suspension, et, pour une classe de poudre donnée, la concentration optimale en dispersants conduisant aux meilleures suspensions. Au vu des résultats obtenus dans le cadre des suspensions de SiC, le système d'additifs utilisant le PEI comme dispersant devrait être le mieux adapté pour mettre en suspension les poudres de TiC.

Rappelons que dans le cadre de ces études, les valeurs de potentiel  $\zeta$  mesurées pour des suspensions diluées ne représentent qu'une approximation des valeurs réelles rencontrées pour des systèmes plus concentrés (pour les essais de sédimentation, suspensions à 1,7 % vol. (10 % pds) de TiC).

Ces mesures contribuent à la mise en place d'un bon critère de comparaison des suspensions entre elles pour différentes concentrations en additif. Plus de précision sont fournies dans le **projet d'article 3** et au **§ 2.2.2**.

Les figures 3-5 et 3-6 présentent les résultats obtenus en utilisant respectivement les systèmes PEI et  $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ .



**Figure 3-5: (a) Evolution du potentiel  $\zeta$  pour les poudres de TiC A1 et A2 en fonction de la concentration en PEI (0, 0,5, 1, 1,5, 2 et 3 mg/m²)**

**(b) Epruvettes de sédimentation après 10 jours de repos pour TiCA1 et A2 (10%pds en suspension) suivant la concentration en PEI (1 ; 0 mg/m², 2 : 0,5 mg/m², 3 : 1 mg/m², 4 : 1,5 mg/m², 5 : 2 mg/m² et 6 : 3 mg/m²)**

La figure 3-5 met en évidence une nette amélioration de la stabilité – dispersion des poudres, en utilisant le système PEI, après un traitement acide A1 ou A2 de ces dernières. Les suspensions élaborées sont stables sur plusieurs jours.

L'augmentation du nombre de sites Ti-OH en surface des particules semble donc avoir favorisé le développement des interactions entre les chaînes chargées du PEI (groupements  $\text{NH}_x^+$  ( $x = 2, 3$  ou  $4$ )) et les particules céramiques de TiC (sites Ti-O<sup>-</sup>).

Pour chaque poudre traitée, une concentration optimale en PEI, pour laquelle la suspension est la plus stable, a été observée. Les résultats sont présentés dans le tableau 3-2.



**Tableau 3-2: Concentration optimale en PEI déterminée pour les suspensions de TiC A1 et A2 après confrontation des mesures de potentiels  $\zeta$  et des essais de sédimentation**

Nature de la poudre	Qualité de la suspension	Potentiel $\zeta$ (mV) associé à $[PEI]_{max}$	Concentration optimale en PEI
TiC A1	Bonne	<b>42</b>	<b>2 mg/m<sup>2</sup></b>
TiC A2	Bonne	<b>50</b>	<b>1,5 mg/m<sup>2</sup></b>

En remarque, notons que pour des suspensions de TiC A1 ou de TiC A2 avec une concentration en PEI  $\leq 0,5$  mg/m<sup>2</sup> (cf. figure 3-5), il existe une dispersion sensible entre les valeurs de potentiel  $\zeta$  mesurées. Cette dispersion peut s'expliquer par la mauvaise stabilité des particules dans le système (floculation, formation d'agglomérats). Dans ces cas, les mesures réalisées sont par conséquent soumises au doute.

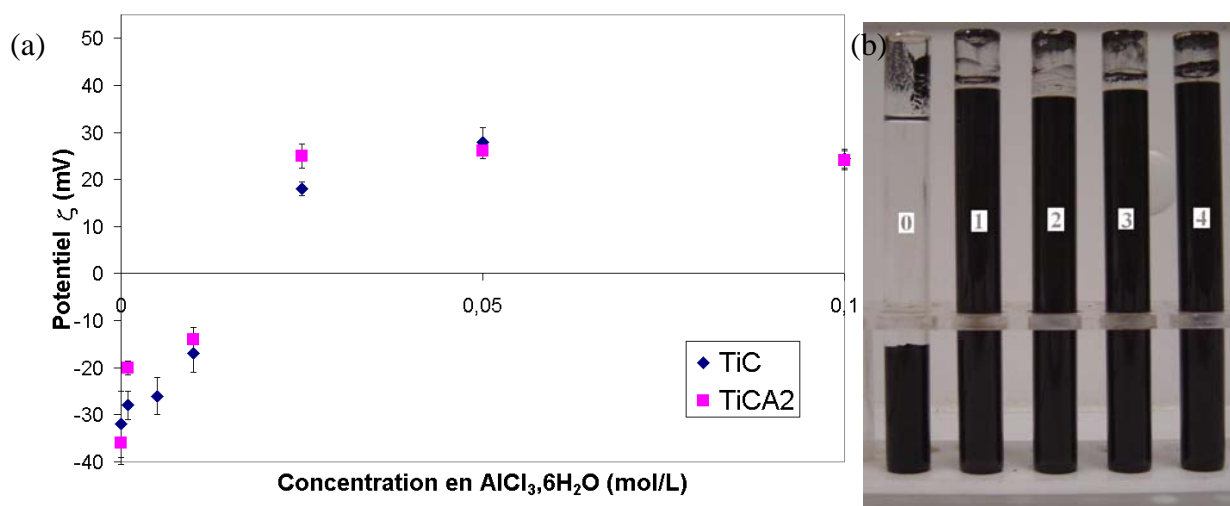
Les analyses XPS justifiaient d'une augmentation plus importante du nombre de groupes Ti-OH dans le cas des poudres TiC A2 que TiC A1. Les résultats présentés à la figure 3-5 et dans le tableau 3-2 confirment cette tendance.

En effet, TiC A2 présente un potentiel  $\zeta$  plus élevé pour une concentration optimale en PEI inférieure à celle de TiC A1. De plus, en supposant que la dissociation de PEI est la même dans les deux cas, la force ionique dans la suspension de TiC A2 sera également moins importante que pour la suspension de TiC A1.

Enfin, le domaine de concentration en PEI pour lequel la suspension apparaît stable est plus large dans le cas des suspensions avec TiC A2 que TiC A1 (respectivement entre 1,5 et 3 mg/m<sup>2</sup> pour TiC A2 contre 2 à 3 mg/m<sup>2</sup> pour TiC A1).

Dans ce domaine, la suspension semble également homogène en concentration et un faible culot de sédimentation se développe après 10 jours de mise au repos (phénomène d'"accumulation / sédimentation" décrit par [K. Ma *et al.*, 1998]).

Les études sur la stabilité des suspensions de TiC dans le système AlCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O + PVB ont été conduites sur les poudres de TiC brutes et TiC A2. L'ensemble des résultats est reporté à la figure 3-6.



**Figure 3-6:** (a) Evolution du potentiel  $\zeta$  des particules de TiC et TiCA2 en fonction de la concentration en  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$ , et  $10^{-1}$  mol/L). La concentration en PVB est fixée à 10 g/L.

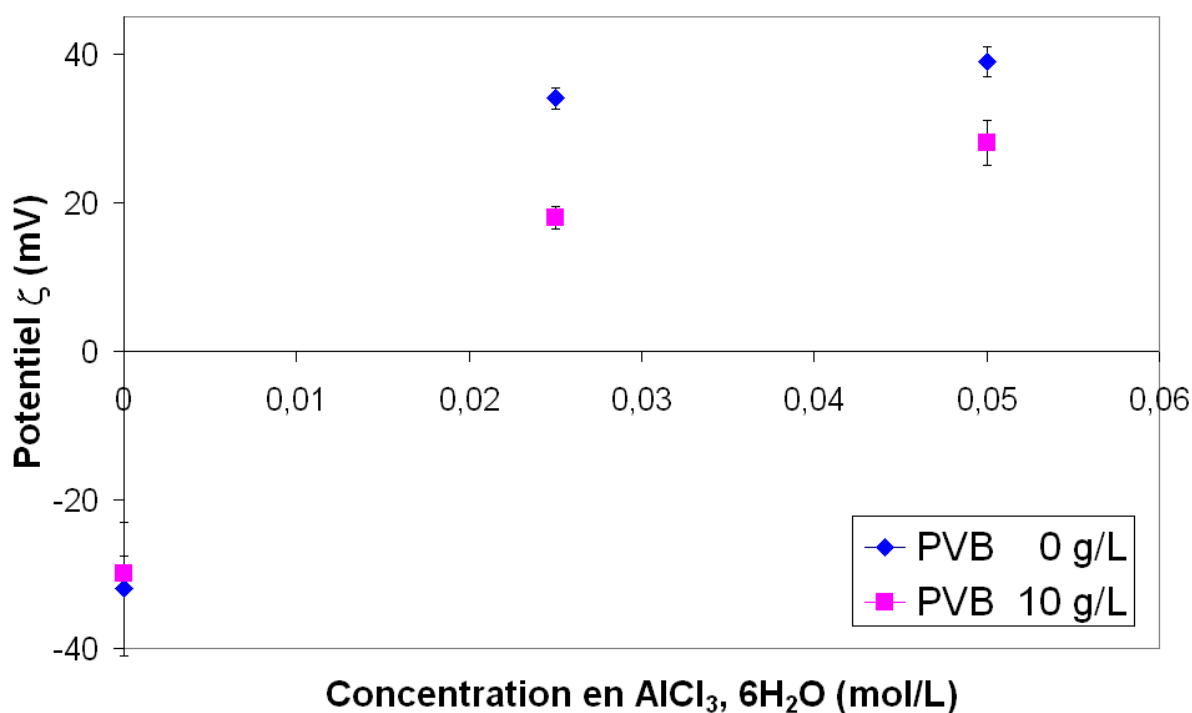
(b) Essais de sédimentation après une mise au repos de 10 jours pour des suspensions de TiCA2 10 % pds contenant différentes concentrations en  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0: 0 mol/L, 1:  $10^{-3}$  mol/L, 2:  $10^{-2}$  mol/L, 3:  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/L et 4:  $10^{-1}$  mol/L).

Le traitement acide des poudres de TiC n'apporte, dans le cas présent, aucune amélioration sensible sur la stabilité de la suspension avec notamment un potentiel  $\zeta$  maximum autour de 25 - 30 mV pour  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/L d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , cela quelle que soit la poudre utilisée. En parallèle, les essais de sédimentation ne permettent pas de mettre en évidence une quelconque distinction entre les suspensions dès lors que le système d'additifs a été ajouté au mélange poudres céramiques + solvant. En effet, les éprouvettes 1, 2, 3 et 4 présentent des comportements très peu différenciables avec, par exemple, des culots de sédimentation comparables ou encore des gradients de concentration en particules entre le haut et le fond des éprouvettes très similaires.

A l'instar des suspensions de SiC, le PVB, dont la concentration reste fixée à 10g/L, apparaît encore comme le principal agent stabilisateur des particules en suspensions, la variation de la concentration en agent promoteur de charges ( $\text{Al}^{3+}$ ) n'influant pas de manière significative sur la stabilité des suspensions (cf. figure 3-6 (b)).

[F. Bouyer *et al.*, 1999] présentent le PVB comme une espèce renforçant la stabilité de la suspension par augmentation de sa viscosité (ce qui, en contre partie, va diminuer la vitesse des particules, cf. équation 2-2) sans pour autant s'adsorber à la surface des particules.

Mais en est-il de même pour les particules de TiC (et à posteriori pour les particules de SiC) dans nos suspensions ? Des expériences ont donc été réalisées pour diverses concentrations en  $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  avec ou sans PVB.



**Figure 3-7:** Effet de l'ajout de PVB sur la valeur du potentiel  $\zeta$  au niveau des particules de TiC pour différentes concentrations en  $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  (0, 2,5  $\times 10^{-2}$ , et 5  $\times 10^{-2}$  mol/L).

Les mesures de potentiel  $\zeta$  présentées en figure 3-7 prouvent indéniablement l'effet négatif du PVB sur le potentiel  $\zeta$  développé par les particules (on considère la particule et sa double couche ionique).

Une diminution du potentiel  $\zeta$  de l'ordre de 30 % a lieu entre un système TiC + 5  $\times 10^{-2}$  mol/L  $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  et TiC + 5  $\times 10^{-2}$  mol/L  $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  + 10 g/l PVB.

Le PVB n'apporte pas de modification au niveau du potentiel  $\zeta$  de la particule lors de son utilisation comme seul additif. Cependant, cette baisse de la valeur du potentiel lors de l'utilisation de PVB avec  $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  semble justifier une légère adsorption des chaînes de PVB en surface de la particule diminuant ainsi la charge positive liée à l'adsorption de  $\text{Al}^{3+}$ . Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce phénomène.

Le PVB et les ions  $Al^{3+}$  peuvent notamment interagir entre eux ou encore les sites en surface des particules de TiC sont occupés par le polymère en lieu et place de  $Al^{3+}$ . Par manque de temps, aucune étude complémentaire n'a été entreprise pour mieux identifier les causes de cette baisse de potentiel  $\zeta$  en présence de PVB +  $AlCl_3$ ,  $6H_2O$ .

Toutefois, cette dernière observation appuie les remarques énoncées au **chapitre 2** quant à la nécessité de limiter la quantité de PVB à utiliser tout en assurant une bonne stabilité de la suspension. Malgré tout, la complexité de ce système d'additifs le rend moins attractif que celui utilisant PEI et, par conséquent, il a été abandonné.

Par conséquent, la suite de l'étude a été conduite à partir de suspensions de poudres de TiC A2 (10 % vol) dispersées par l'intermédiaire de PEI. Les suspensions réalisées dans ce cadre présentent une stabilité tout à fait satisfaisante pour réaliser des dépôts par électrophorèse. Malgré tout, les suspensions apparaissent au final moins fluides que celles de SiC. Cette dernière remarque témoigne d'une moins bonne dispersion et stabilité du système TiC A2 10 % vol + PEI que SiC 10 % vol + PEI.

### 3.2.4 Comparaison des données expérimentales à la théorie DLVO

A l'instar des suspensions de poudres de SiC, la stabilité des suspensions de poudres de TiC dans le système utilisant PEI comme additif électrostatique a également été étudié par le biais de la théorie DLVO.

Ces résultats théoriques ont fait ensuite l'objet de comparaisons avec les observations expérimentales.

L'énergie totale d'interaction  $V_T$  (équation 2-4) a donc été déterminée en considérant des suspensions de TiC A2 à 10 % pds avec un diamètre moyen  $d$  des particules estimé à 40 nm. Cette valeur a été déterminée à partir des mesures de surface spécifiques des particules de TiC en supposant ces dernières sphériques :

$$SA = \frac{\text{Surface}_{\text{particule}}}{\text{Volume}_{\text{particule}} \cdot \rho_{TiC}} = \frac{6}{d \cdot \rho_{TiC}}, \text{ où } \rho_{TiC} \text{ est la masse volumique de TiC.}$$

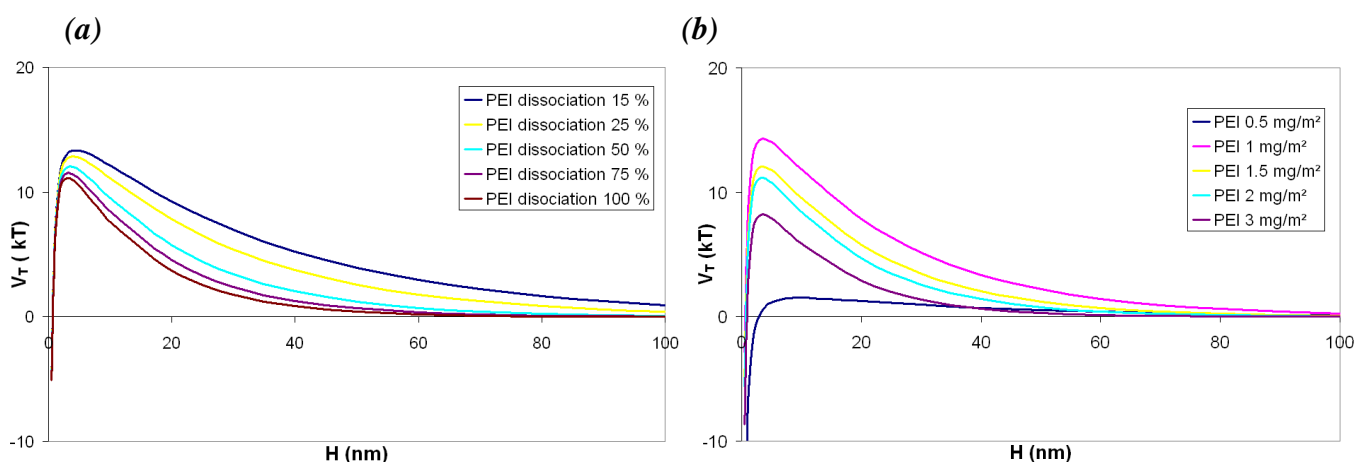
Les valeurs de potentiels  $\zeta$  utilisées sont celles issues de l'expérience pour une concentration en PEI donnée. Le tableau 3-3 rappelle ces dernières valeurs.

**Tableau 3-3: Mesures en zétamétrie du potentiel  $\zeta$  en fonction de la concentration en PEI pour une suspension de poudres de TiC (solution mère à 10 % pds). Les concentrations sont données en mg/m<sup>2</sup> de poudres (surface spécifique des particules de TiC déterminée à 30 m<sup>2</sup>/g).**

C <sub>PEI</sub> (mg/m <sup>2</sup> )	Système PEI					
	0	0,5	1	1,5	2	3
$\zeta$ (mV)	-23 ± 1	19 ± 3	53 ± 0,5	50 ± 2	49 ± 1,5	44 ± 4

La démarche et les différents calculs menés afin de déterminer  $V_T$  sont détaillés en **annexe 1** et dans le **projet d'article 3**.

Les résultats présentés en figure 3-8 permettent d'établir l'évolution de  $V_T$  en fonction du taux de dissociation du PEI ainsi qu'en fonction de la concentration en PEI (associée au potentiel  $\zeta$  correspondant).



**Figure 3-8: (a) Influence de la dissociation du PEI sur la stabilité de suspensions de TiC A2 à 10 % pds à partir de considérations énergétiques (Théorie DLVO). La concentration en PEI est fixée à 1,5 mg/m<sup>2</sup> pour  $\zeta = 50$ mV.**

**(b) Influence de la concentration en PEI (associée au potentiel  $\zeta$  déterminé par l'expérience) sur la stabilité de suspensions de TiC A2 à 10 % pds à partir de considérations énergétiques (Théorie DLVO). Le taux de dissociation du PEI est fixé à 50%.**

$$T = 298.15 \text{ K}$$

Comme dans le cas des suspensions de poudres de SiC, le taux de dissociation du PEI n'influe pas véritablement sur la détermination de  $V_T$  avec des valeurs de barrière énergétique  $V_{Tmax}$  comprises entre 11 et 15 kT (respectivement pour des dissociations de 100 % et 15 %).

Par conséquent, la suite des calculs a été réalisée en considérant une valeur moyenne de 50 % pour le taux de dissociation du PEI.

La figure 3-8 (b) apparaît comme un outil comparatif efficace pour prévoir quelle suspension devrait être la plus stable. Cependant, dans le cas des poudres de TiC, théorie et expérience ne se juxtaposent pas parfaitement.

Ainsi, la théorie DLVO présente les suspensions avec 1 mg/m<sup>2</sup> de PEI pour  $\zeta = 53$  mV comme les suspensions les plus stables avec une barrière énergétique de 14 kT. Ce résultat est logique puisque cette théorie prévoit le renforcement de la stabilité d'une suspension principalement en fonction du potentiel  $\zeta$  développé par les particules et en fonction de la force ionique de la suspension (cf. les **projets d'article 1 et 3** ainsi que l'**annexe 1**). Cependant, les résultats expérimentaux présentés au **§ 3.2.3** révèlent qu'une teneur en PEI de 1 mg/m<sup>2</sup> n'est pas suffisante pour obtenir des suspensions suffisamment stables et bien dispersées dans le but de réaliser des imprégnations par électrophorèse. Un recours à une concentration en PEI de 1,5 mg/m<sup>2</sup> est nécessaire de manière à retarder sensiblement la sédimentation ainsi que tout phénomène de séparation de phases.

La théorie DLVO corrobore ensuite le reste des résultats expérimentaux avec au final 2 systèmes caractérisés par une barrière énergétique supérieure à 10 kT :

- 1,5 mg de PEI : VTmax ~ 12 kT
- 2 mg/m<sup>2</sup> de PE : VTmax ~ 11 kT

Avec des valeurs proches de 15 kT, ces suspensions peuvent être considérés comme relativement stables d'un point de vue purement électrostatique [**G.Wang et al., 1997**].

Ces résultats doivent être toutefois modulés en raison des hypothèses sur lesquelles reposent la détermination du potentiel  $\zeta$  et les calculs réalisés suivant la théorie DLVO. Ces hypothèses ont déjà été présentées dans le **chapitre 2**, aux **§ 2.2.2 et § 2.2.3**, et sont également précisées dans le **projet d'article 3**.

Finalement, dans le cas des suspensions de TiC, la théorie DLVO montre ses limites prouvant ainsi que la stabilité des suspensions n'est qu'en partie régie par les interactions électrostatiques entre particules.

D'autres arguments tels que les interactions stériques liées à l'adsorption des chaînes de polymère sur les particules ou la chimie du système TiC – PEI (interactions d'ordre chimique) doivent être pris en compte afin de mieux modéliser le comportement des suspensions.

Quelques éléments de réponse sont proposés par [J.A. Lewis, 2000], par exemple avec la formulation d'un potentiel  $V_{\text{Steric}}$  caractérisant les interactions de nature stérique entre particules.

### 3.3 Imprégnation par électrophorèse

Suite aux travaux menés sur les suspensions de poudres de SiC, seules des suspensions avec un minimum de 10 % vol de poudres de TiC ont été élaborées dans le cadre des imprégnations par électrophorèse. L'objectif reste en effet la réalisation de composites présentant un degré de remplissage des préformes par les poudres le plus élevé possible.

Les suspensions de TiC possèdent des propriétés différentes de celles de SiC notamment en termes de viscosité, mouillage des préformes ou conductivité.

A ce titre, le champ électrique assurant le meilleur compromis entre amélioration de la vitesse des particules (équation 2-1) et limitation des phénomènes de dégazage, a dû être à nouveau déterminé. L'étude présentée dans le **projet d'article 3** permet de statuer sur un champ initial optimal de 40 V/cm comme pour les EPIs à partir de suspensions de poudres de SiC.

#### 3.3.1 Imprégnation par électrophorèse des suspensions de TiC et des mélanges TiC- B<sub>4</sub>C

Les préformes utilisées dans le cadre des imprégnations par électrophorèse à partir de suspensions à base de poudres de TiC sont des GC09 de 2 à 3 mm d'épaisseur (3 à 4 couches).

Les imprégnations par électrophorèse sont réalisées à partir de suspensions à 10 % vol de particules de TiC ou de suspensions à 11 % vol de TiC et 2 % vol de B<sub>4</sub>C. Le champ électrique initial appliqué est de 40 V/cm pour des temps de dépôt de 2 min.

La teneur en B<sub>4</sub>C des suspensions à base de TiC est inférieure à celle rencontrée dans le cadre des mélanges SiC + B<sub>4</sub>C (jusqu'à 3 % vol de B<sub>4</sub>C) en raison des plus grandes difficultés à disperser et stabiliser les particules de TiC en suspension.

Un autre critère pouvant influencer sur les propriétés des suspensions à base de TiC repose sur le nombre de particules céramiques en suspension. Compte tenu du diamètre moyen des particules de TiC et SiC, respectivement de 40 nm et 60 nm, et pour un même volume de suspensions considéré, le nombre de particules de TiC est environ 4 fois plus important que celui de particules de SiC. Par conséquent, le nombre d'interactions entre particules de type électrostatique, stérique ou de Van der Waals est significativement plus important. L'ensemble de ces faits peut donc faciliter le développement de mécanismes d'instabilité comme la floculation entre particules. Notons que cette analyse reste approximative puisque les particules céramiques sont supposées sphériques et parfaitement dispersées dans la suspension. Ainsi, bien qu'une augmentation de la concentration en particules et donc du nombre de particules en suspension favorise une imprégnation à coeur du matériau, elle rend également l'étape de mise en suspension et celle de dispersion des particules plus délicates.

Des imprégnations par électrophorèse à partir de suspensions à 8 % vol de particules ont été menées de manière à diminuer la teneur en particules dans le système. Cependant aucune amélioration sensible n'a pu être observée et les paramètres initiaux avec un minimum de 10 % vol. de poudres céramiques dans la suspension ont été conservés.

L'influence de l'ajout de particules de B<sub>4</sub>C au système à base de poudres de TiC est à nouveau négligée en raison du rapport  $V_{B_4C}/V_{TiC}$  relativement faible de 0,2. La quantité de B<sub>4</sub>C est supposée suffisante pour contribuer de manière efficace au mécanisme d'autocicatrisation de la matrice lors de l'utilisation du matériau final en conditions de vol (température de 600°C à 1000°C). L'ensemble des résultats d'imprégnation sur des préformes sans interphase est reporté au tableau 3-4.

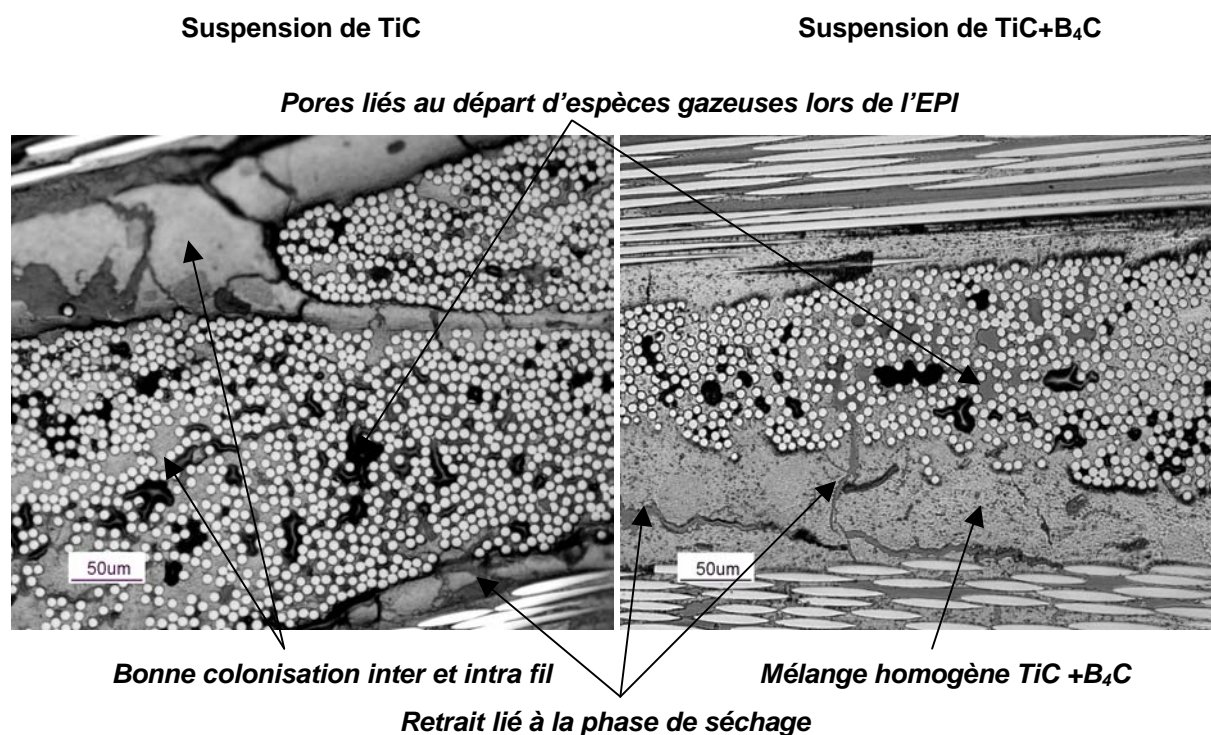
**Tableau 3-4 : Estimation du taux d'imprégnation de préformes GC09 sans interphase après EPI à partir de suspensions de TiC (10 % vol) ou de mélanges TiC + B<sub>4</sub>C (respectivement 11 % vol et 2 % vol) ( $E_0 = 40$  V/cm,  $t = 2$  min)**

<i>Nature de la suspension</i>	$V_{B_4C}/V_{TiC}$	<i>Gain de masse (g)</i>	<i>Estimation du taux d'imprégnation</i>
TiC	0	4,9	<b>63 ± 15 %</b>
TiC + B <sub>4</sub> C	0,2	4,2	<b>60 ± 15 %</b>

**Compacité maximale prise égale à 0,74**

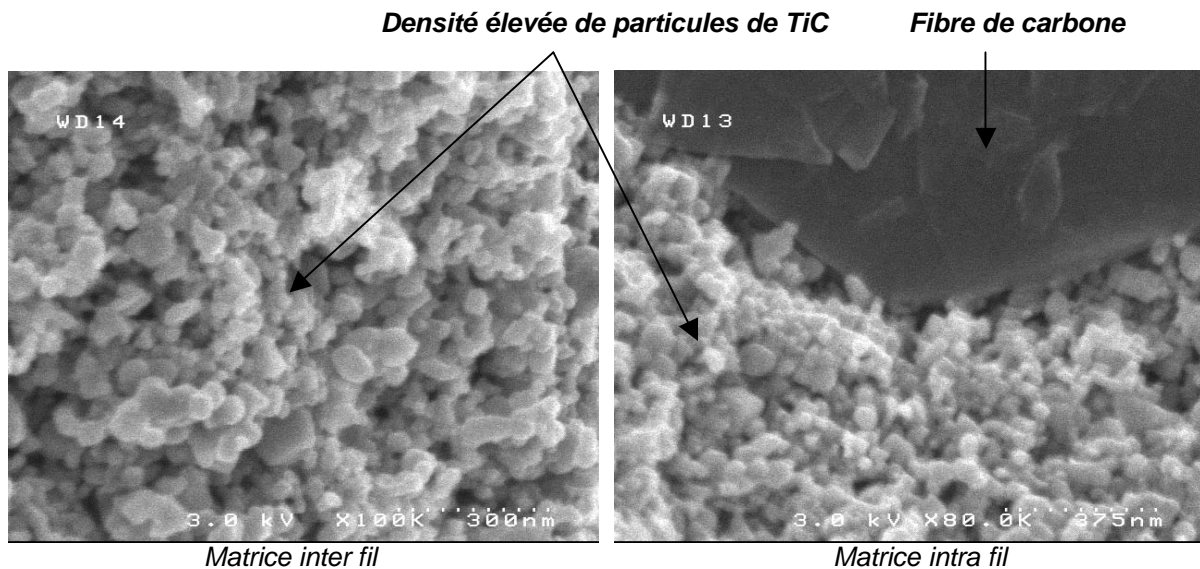


Le tableau 3-4 met en évidence des taux d'imprégnation similaires entre des préformes imprégnées à partir de suspensions de TiC seul ou de mélange TiC + B<sub>4</sub>C. L'ajout de B<sub>4</sub>C ne perturbe pas, apparemment, la qualité des suspensions et l'imprégnation à coeur des matériaux des poudres nanométriques. Cette tendance est confirmée par les micrographies optiques présentées à la figure 3-9.



**Figure 3-9 :** Micrographies optiques de section polies de préformes carbonées sans interphase imprégnées à partir de suspensions de poudres de TiC ou d'un mélange TiC + B<sub>4</sub>C

L'imprégnation des préformes à partir de suspensions de TiC ou d'un mélange TiC + B<sub>4</sub>C apparaît homogène au sein de la structure fibreuse avec une densité de poudres élevées dans les zones inter et intra fils. Cette accumulation relativement compacte des particules autour des fibres peut être mieux appréciée à la vue des micrographies MEB de la figure 3-10.



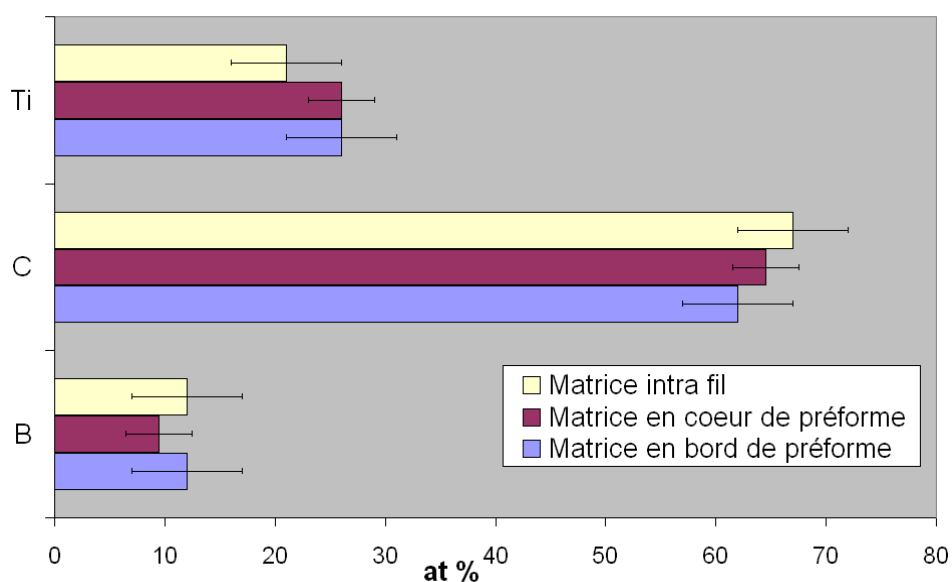
**Figure 3-10 :** Micrographies MEB d'une section brute d'une préforme imprégnée à partir d'une suspension de poudres de TiC (10 % vol) et montrant l'empilement des particules au sein de la préforme

Cependant, la qualité de l'imprégnation n'est pas la même en bord et à cœur de préforme. Ainsi, les fils à la périphérie du composite ont été complètement imprégnés par les poudres céramiques contrairement aux fils plus à cœur du matériau qui présentent une porosité résiduelle. La forme des pores laisse sous entendre l'existence d'un phénomène de dégazage important se déroulant lors de l'EPI au niveau des fils. Ce dernier est probablement lié à la conductivité des suspensions de TiC bien supérieure à celle des suspensions de SiC. En effet les particules de TiC présentent une résistivité de l'ordre de 0,003 à 0,008  $\Omega \cdot m$  contre  $1 \cdot 10^{10} \Omega \cdot m$  pour les particules de SiC [J.F. Shackelford *et al.*, 1995]. Les courants générés lors de l'EPI sont trois fois plus importants que ceux développés lors d'imprégnations à partir de suspensions à base de poudres de SiC. Le dégagement d'espèces gazeuses telle que  $H_2$  lors de l'application d'un champ électrique de 40 V/cm est donc favorisé au niveau des fibres conductrices de carbone. La génération de ces bulles de gaz pourrait alors empêcher l'accès des poudres à cœur de certains fils comme observé expérimentalement.

Rappelons que les suspensions à base de poudres de TiC élaborées dans le cadre de cette étude sont plus visqueuses et mouillent moins bien les préformes carbonées que leurs homologues à base de SiC.

Par conséquent, la pénétration au sein des fils à cœur du matériau peut être également pénalisée à ce niveau.

Toutefois les résultats obtenus restent satisfaisants avec notamment une répartition uniforme et homogène des particules de TiC et B<sub>4</sub>C formant la matrice dans le cas d'imprégnation de préformes à partir de mélanges de poudres TiC + B<sub>4</sub>C. Cet aspect sur la distribution des particules au sein du matériau est reporté à la figure 3-11.



**Figure 3-11 : Composition élémentaire de la matrice en Ti, B et C à divers emplacements pour des composites C<sub>f</sub> / TiC-B<sub>4</sub>C (microsonde X)**  
 La teneur en carbone est surestimée pour des raisons de contamination de surface et de la présences de la préforme.

### 3.3.2 Etude d'une consolidation par CVI de la préforme avant EPI

Comme pour l'étude menée au **chapitre 2**, une consolidation par CVI des préformes permet de former une couche de pyrocarbone (ou de pyrocarbone + SiC) autour des fibres qui servira d'interphase au matériau final.

De manière à éviter la dégradation des fibres, les matériaux C<sub>f</sub> / TiC(-B<sub>4</sub>C) qui sont densifiés par RMI avec du silicium doivent présenter une interphase de PyC entourant les fibres de **10 e** d'épaisseur au minimum.

Des préformes présentant une interphase hybride PyC + SiC d'épaisseur **e + e** ont également été imprégnées dans le cadre de densification par RMI.

L'idée repose dans ce cas sur l'utilisation d'une couche de SiC servant de barrière de diffusion pour le silicium et empêchant ainsi la consommation de l'interphase. Une interphase plus mince semblerait donc utilisable.

Des imprégnations par électrophorèse sur ces deux types de préformes ont été menées à partir de suspensions TiC ou TiC + B<sub>4</sub>C (apport de l'élément bore à la matrice).

L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau 3-5.

**Tableau 3-5 :** Influence de la consolidation par CVI de la préforme sur l'imprégnation de cette dernière par électrophorèse à partir d'une suspension TiC + B<sub>4</sub>C ( $V_{B_4C}/V_{SiC} = 0,2$ ). Le champ électrique initial est de 40 V/cm et le temps de dépôt de 2 min.

<i>Nature de la suspension</i>	<i>Interphase</i>	<i>Estimation du taux d'imprégnation</i>
TiC	PyC + SiC (e + e)	<b>50 ± 15 %</b>
TiC + B <sub>4</sub> C	PyC + SiC (e + e)	<b>46 ± 10 %</b>
TiC	PyC (10 e)	<b>50 ± 15 %</b>
TiC + B <sub>4</sub> C	PyC (10 e)	<b>50 ± 15 %</b>

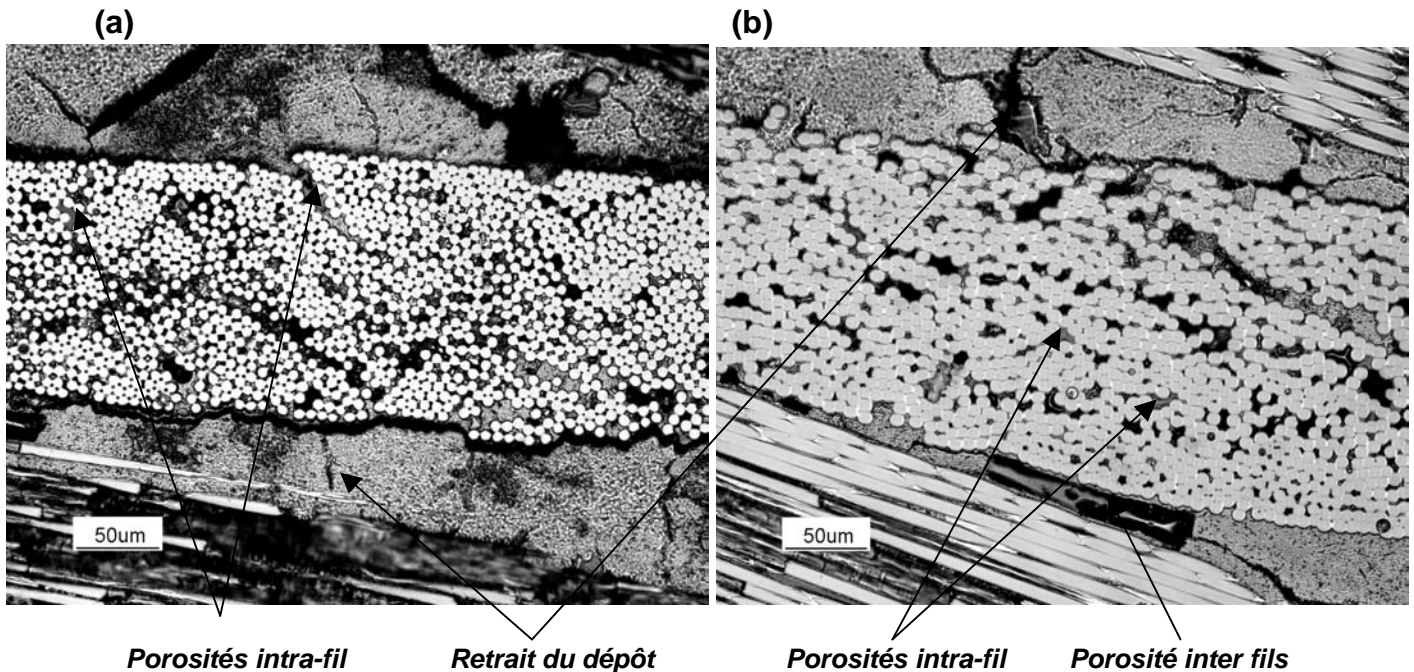
**Compacité maximale prise égale à 0,74**

Une fois encore, la présence d'une interphase rigidifie la préforme fibreuse ce qui réduit l'accessibilité aux pores de la structure fibreuse par les poudres.

Au final, ce phénomène conduit à une diminution significative du taux d'imprégnation des préformes.

Cet effet est accentué par la limitation voire l'absence d'écartement entre fibres par répulsion électrostatique.

Les micrographies optiques, figure 3-12, permettent d'illustrer les effets d'une consolidation par CVI de la préforme sur la qualité de l'imprégnation. Ces micrographies ont été réalisées dans le cadre d'imprégnations de préformes avec interphases à partir de suspensions TiC + B<sub>4</sub>C.



**Figure 3-12 :** Micrographies optiques de sections polies de préformes carbonées avec interphase (a) PyC (e) + SiC (e) ou (b) PyC (10 e) imprégnées à partir de suspensions de poudres de TiC ou d'un mélange TiC + B<sub>4</sub>C

La figure 3-12 montre une qualité d'imprégnation moindre à cœur du matériau. Cet effet affecte particulièrement les régions intra fil suite à l'accolement de nombreuses fibres par l'intermédiaire des couches de PyC (ou PyC + SiC) déposées par CVI.

Dans le cas des préformes avec une interphase PyC d'épaisseur **10 e** la consolidation est telle que l'imprégnation a lieu presque exclusivement entre les fils.

La pénétration des poudres au sein des fils dans le cas de préformes avec inter phase PyC + SiC est plus importante puisque l'épaisseur totale de l'interphase est de **2 e**. Rappelons que les préformes avec une interphase de **10 e** sont moins épaisses que leurs homologues présentant une interphase PyC (e) + SiC (e) (1 couche en moins) ce qui conduit à des taux d'imprégnations des préformes comparables dans les deux cas.

Le dépôt inter fils est caractérisé par des retraits et une fissuration importante suite au dégazage de l'éthanol après séchage des préformes. Une porosité liée aux réactions de dégazage pendant l'EPI ou à l'obturation de l'entrée de zones inter fils par les poudres est également observée.

Finalement, les imprégnations réalisées par électrophorèse restent très satisfaisantes pour l'étape suivante de densification par RMI avec un taux d'imprégnation autour de 50%.

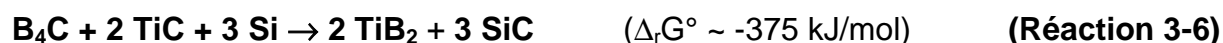
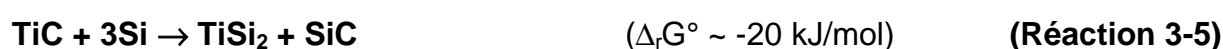
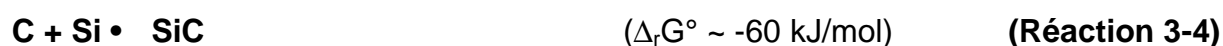
### 3.4 Densification du matériau par RMI

Les préformes imprégnées par électrophorèse à partir de suspensions de poudres nanométriques TiC + B<sub>4</sub>C ont été densifiées par RMI de manière à former in-situ les phases :

- réfractaires : carbures, SiC (TiC) ; intermétalliques, TiSi<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>,
- borées : TiB, TiB<sub>2</sub>,
- déviateurs de fissures : Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

La réaction 3-1 :  $3 \text{ TiC} + 2 \text{ Si} \rightarrow \text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{SiC}$  présentée en début de chapitre sert de référence dans le cadre de la formation de la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

Le métal introduit par RMI est donc le silicium qui réagit avec les espèces TiC et B<sub>4</sub>C de la matrice de manière à former les phases citées ci-dessus suivant les réactions 3-1 et 3-4, 3-5, 3-6 ci-dessous.



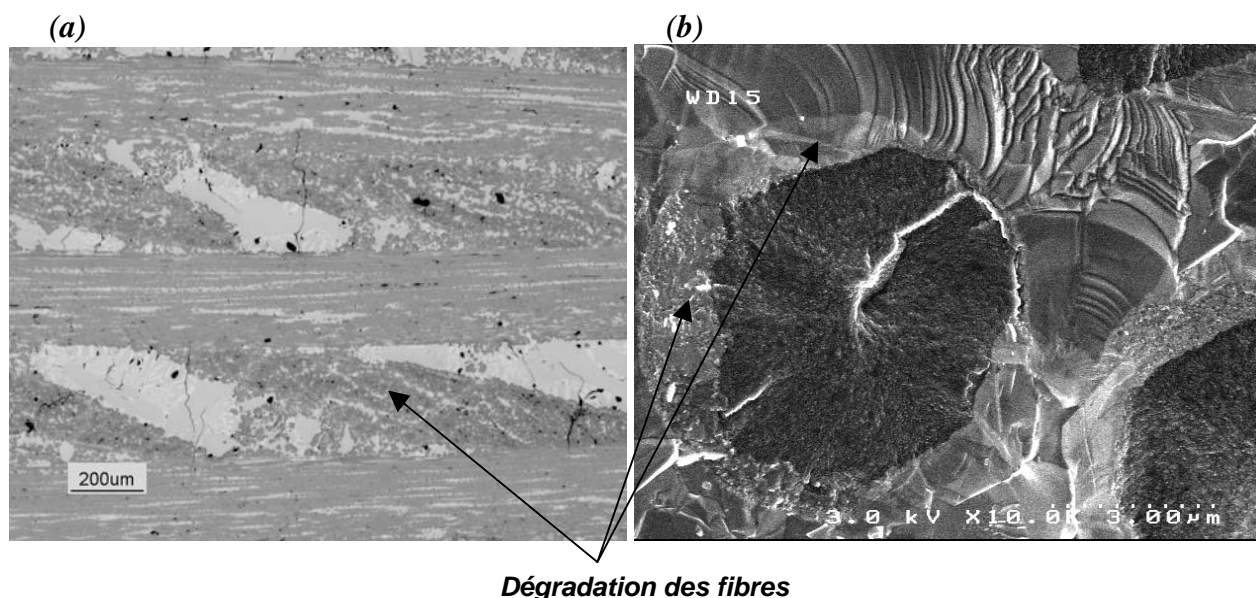
Dans un premier temps, la quantité de silicium est ajustée de manière à rester la plus proche possible des proportions stoechiométriques fixées par la réaction 3-1.

Le choix de la préforme carbonée s'est porté sur des GC09 avec interphase PyC d'épaisseur **10 e**. En effet, les revêtements PyC (**e**) + SiC (**e**) se sont révélés inefficaces dans la protection des fibres contre les agressions du silicium liquide.

Les couches de PyC et de SiC déposées par CVI étaient trop fines pour fournir une protection satisfaisante aux fibres.

Notons que la couche de SiC a selon toute vraisemblance été attaquée par le métal aux joints de grains.

Les micrographies optiques et électroniques, figure 3-13, illustrent la dégradation des fibres par le métal liquide.



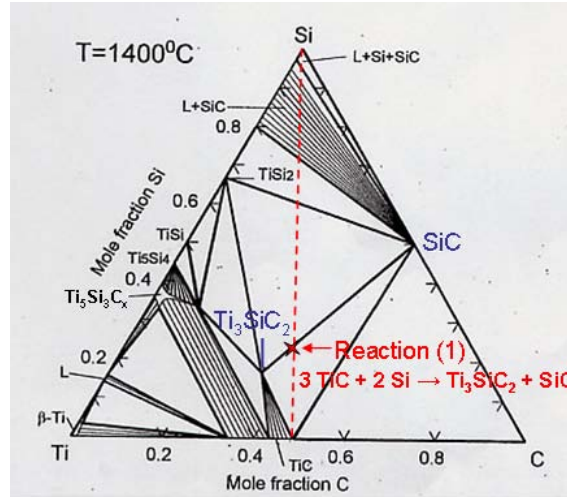
**Figure 3-13 :** Micrographies (a) optiques et (b) MEB de composites à interphase PyC + SiC imprégnés par électrophorèse puis siliciurés (1450°C, 10 mn)

Des essais d'imprégnation par électrophorèse sur préformes avec consolidation PyC d'épaisseur **20 e** ou PyC + SiC d'épaisseur **10 e + e** n'ont pas pu être réalisés pour des problèmes d'approvisionnement en poudres nanométriques de TiC. Ce point sera abordé au **§ 3.5**.

Avant de densifier par RMI les composites  $C_f / TiC-B_4C$ , une étude de faisabilité et de validité de la matrice  $Ti_3SiC_2 / SiC$  a été mise en place. Des pastilles poreuses de TiC (~ 50%) ont été imprégnées par du silicium liquide. Le procédé de fabrication est décrit dans le **projet d'article 4**. De même, le protocole expérimental utilisé dans le cadre de RMI de silicium sur composites fibreux ou pastilles est détaillé au **chapitre 1** et dans le **projet d'article 4**.

#### 3.4.1 Etude de la matrice $Ti_3SiC_2 / SiC$

La matrice  $Ti_3SiC_2 / SiC$  est réalisée in-situ à partir de la réaction 3-1 ( $3 TiC + 2 Si \rightarrow Ti_3SiC_2 + SiC$ ) et peut être schématiquement représentée en (1) sur le diagramme de phase ternaire figure 3-14.



**Figure 3-14 :** Diagramme de phase ternaire Ti-Si-C à 1400°C sur lequel la réaction 3-1 ou réaction (1) est symbolisée par l'intersection des droites (TiC-Si) et (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-SiC) [Y. Du et al, 2000].

La réaction 3-1 est exothermique [S. Li et al., 2004], et présente un  $\Delta_f G^\circ$  à 1700K de -16 kJ/mol à -75 kJ/mol suivant les données fournies respectivement par [C. Racault et al., 1994] et [Y. Du et al, 2000], [M.W. Barsoum, 2000].

En effet, les données concernant l'évolution de  $\Delta_f G^\circ(\text{Ti}_3\text{SiC}_2)$  en fonction de la température varie d'un auteur à l'autre :

- $\Delta_f G^\circ(\text{J/mol}) = -647333 + 118,57 T$  [C. Racault et al., 1994],
- $\Delta_f G^\circ(\text{J/mol}) = -547145 + 24,84 T$  [Y. Du et al, 2000], [M.W. Barsoum, 2000].

La formation des phases Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC n'est pas directe. La réaction 3-1 devrait conduire en premier lieu à la formation d'intermédiaires réactionnels se présentant sous la forme d'espèces siliciurées Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(C). En second lieu, la nucléation et la croissance des grains de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC se produiraient alors à partir de Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(C) et TiC [S. Li et al., 2004].

En théorie, la réaction 3-1 aboutit, si elle est totale, à une matrice céramique composite composée à 83 % pds de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> pour 17 % pds de SiC. La masse volumique théorique déterminée à partir d'une loi de mélange est 4,305 g/cm<sup>3</sup>. Précisons que dans la pratique, la formation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et SiC seuls n'est pas réalisable et que la présence de composés intermédiaires tels que TiSi<sub>2</sub> et / ou TiC est attendue. La synthèse d'une telle matrice Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> / SiC suivant la réaction 3-1 fait l'objet de plusieurs études [R. Radhakrishnan et al., 1996], [S. Li et al., 2003].



Cependant, seuls [B. Lim *et al.* 2001] ont expérimenté la synthèse de la matrice composite par silicuration sans toutefois parvenir à des résultats très concluants en raison d'un manque de caractérisations physico-chimiques ou mécaniques.

La validation de la réaction, l'optimisation des paramètres de réaction et la caractérisation physico chimique et mécanique des pastilles céramiques élaborées ont donc été réalisées dans le cadre de cette étude. L'objectif final est de montrer les apports de la phase  $Ti_3SiC_2$  au système matriciel d'un point de vue déviation de fissures et tolérance aux dommages.

#### 3.4.1.1 Validation de la réaction : $3 TiC + 2 Si \rightarrow Ti_3SiC_2 + SiC$

Des pastilles de TiC ont été imprégnées par silicuration pour différents temps de séjour, températures et rapports "molaires" initiaux  $n_{Si}/n_{TiC}$ . L'ensemble des paramètres d'élaboration et les mesures de densité et de porosité des différents échantillons réalisés sont présentés dans le tableau 3-6.

**Tableau 3-6:** Paramètres de densification, densité et porosité des différentes pastilles céramiques élaborées.

Chaque expérience est réalisée sous vide.

* Pastille	TiC 1	TiC 2	TiC 3	TiC 4
Procédé	RMI	RMI	RMI	RMI
$n_{0 Si}/n_{0 TiC}$	3,2:3	3,2:3	3,2:3	2,5:3
$n_{f Si}/n_{0 TiC}$ *	2,5:3	2,5:3	2,5:3	1,5:3
Température (°C)	1470	1490	1530	1550
Temps de séjour (min)	30	180	30	180
Densité vraie **	4,02±0.04	4,12±0.02	4,00±0.04	4,02±0.02
Porosité ouverte (%)	12±2,5	14±2,5	9±2	20±3

\* Le rapport final  $n_{0 TiC}/n_{f Si}$  pour les pastilles RMI est déterminé en considérant que le gain de masse de la pastille correspond à la quantité de silicium introduite dans la pastille poreuse de TiC.

\*\* La densité vraie des pastilles est mesurée par pycnométrie hélium.

Quels que soient les paramètres d'élaboration utilisés, les échantillons présentent des densités voisines de 4 - 4,1. Ces densités sont légèrement inférieures à la densité théorique de 4,305.

La porosité des échantillons TiC 1, 2 et 3 varie de 9 à 14 %. L'existence de cette porosité est principalement liée à :

- la différence entre les coefficients de dilatation thermique des espèces réactives TiC ( $6,7$  à  $7,4 \cdot 10^{-6}K$ ) et Si ( $2,6 \cdot 10^{-6}K$ ) et des espèces formées telles que SiC ( $1,3$  à  $4,8 \cdot 10^{-6}K$ ) ou  $Ti_3SiC_2$  ( $8,6 \cdot 10^{-6}K$  suivant l'axe **a** et  $9,7 \cdot 10^{-6}K$  suivant l'axe **z**),
- le dégazage d'espèces durant le procédé RMI,
- un phénomène de retrait volumique après la synthèse in-situ des phases,
- une hétérogénéité dans l'imprégnation à cœur et en bord de pastille du métal liquide (porosité résiduelle en bord de pastille).

Ce dernier point repose vraisemblablement sur le comportement du silicium liquide en termes de viscosité et de mouillabilité des pastilles de TiC ainsi que sur la morphologie des pores des pastilles de TiC (forme, taille, homogénéité).

Des phénomènes de "choking-off" peuvent également avoir empêché l'avancement de la réaction.

L'échantillon TiC 4 est différent en raison d'un déficit en silicium par rapport à la quantité stoéchiométrique ( $n_{Si}/n_{TiC} = 2:3$ ) nécessaire à la réalisation de la réaction 3-1 ( $n_{Si}/n_{TiC}$  de 1,5:3 au lieu de 2:3). La réaction n'étant pas totale, le matériau n'est que partiellement densifié. Ce déficit en silicium peut être lié à la fois à une quantité initiale trop faible en silicium et à des pertes causées par des phénomènes de volatilisation du silicium aux températures de réactions utilisées.

L'influence des différents paramètres a été ensuite évaluée à travers une série de caractérisations par diffraction de rayons X.

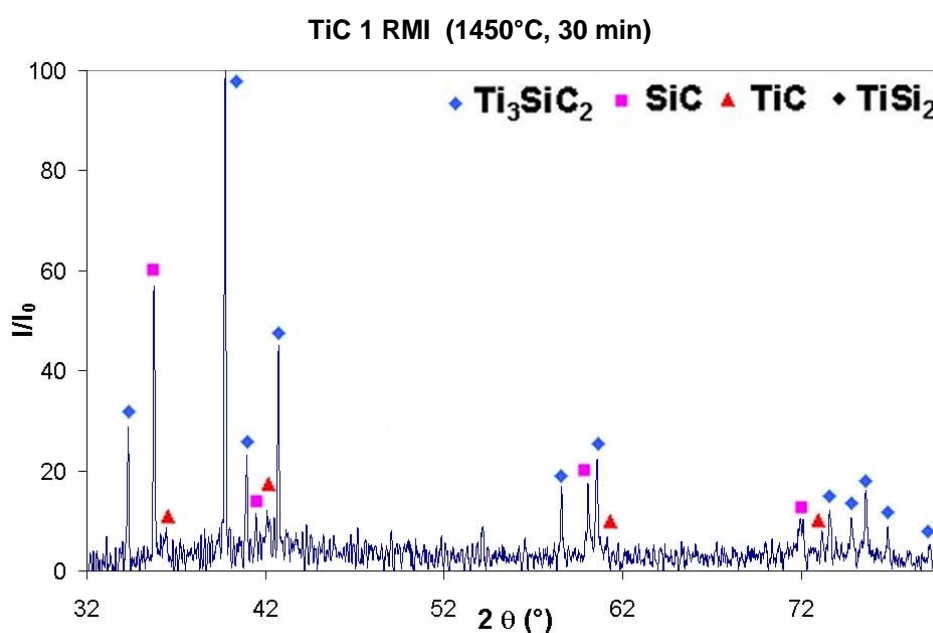
L'augmentation de températures d'environ 1450°C à 1550°C, et / ou l'augmentation des temps de séjour de 30 min à 180 min n'apportent pas de modifications sensibles dans la nature et le rapport des phases formées. Les phases  $Ti_3SiC_2$  et SiC sont majoritaires avec la présence de phases résiduelles telles que TiC ou  $TiSi_2$ . Le seul paramètre influent observé reste alors la quantité de silicium introduit au final dans la pastille de TiC.

Un léger excès favorise la formation de  $Ti_3SiC_2$  et SiC tandis qu'un déficit conduit à la formation de pastille du type TiC 4 présentant TiC comme phase prépondérante.

En effet, en se référant à la figure 3-14, avec un rapport  $n_{Si}/n_{TiC} < 2/3$ , la réaction 3-1 est décalée le long du segment [TiC-Si] au niveau du triangle  $Ti_3SiC_2 - SiC - TiC$ , d'où les phases observées en DRX. Cette étude est présentée de manière plus détaillée dans le **projet d'article 4**.

En conclusion, une matrice composite  $Ti_3SiC_2/SiC$  presque pure est synthétisée de manière remarquable pour une température autour de  $1450^\circ C$ , des temps de séjour inférieurs à 30 min, et en utilisant un excès en silicium par rapport aux proportions stœchiométriques définies par la réaction 3-1. Le diagramme de DRX obtenu est reporté à la figure 3-15.

La possibilité de pouvoir limiter ces paramètres température / temps de réaction est favorable pour l'élaboration de composites à renfort fibreux carboné et matrice pulvérulente TiC- $B_4C$ . En effet, l'agression de l'architecture fibreuse ou de l'interphase par le métal liquide sera ainsi limitée.



**Figure 3-15 :** Diagrammes de DRX d'une pastille de TiC densifiée par siliciuration autour de  $1450^\circ C$  pendant 30 min.

Notons tout de même que le léger excès en silicium noté pour les pastilles RMI 1, 2 et 3 devrait déplacer l'équilibre de la réaction 3-1 le long du segment [TiC - Si] vers un enrichissement de la matrice en phase siliciurée comme  $TiSi_2$ .

Cependant, la phase TiC est détectée par diffraction de rayons X comme illustré à la figure 3-15 avec le diagramme de DRX de la pastille TiC 1. La présence de la phase TiC a deux causes principales :

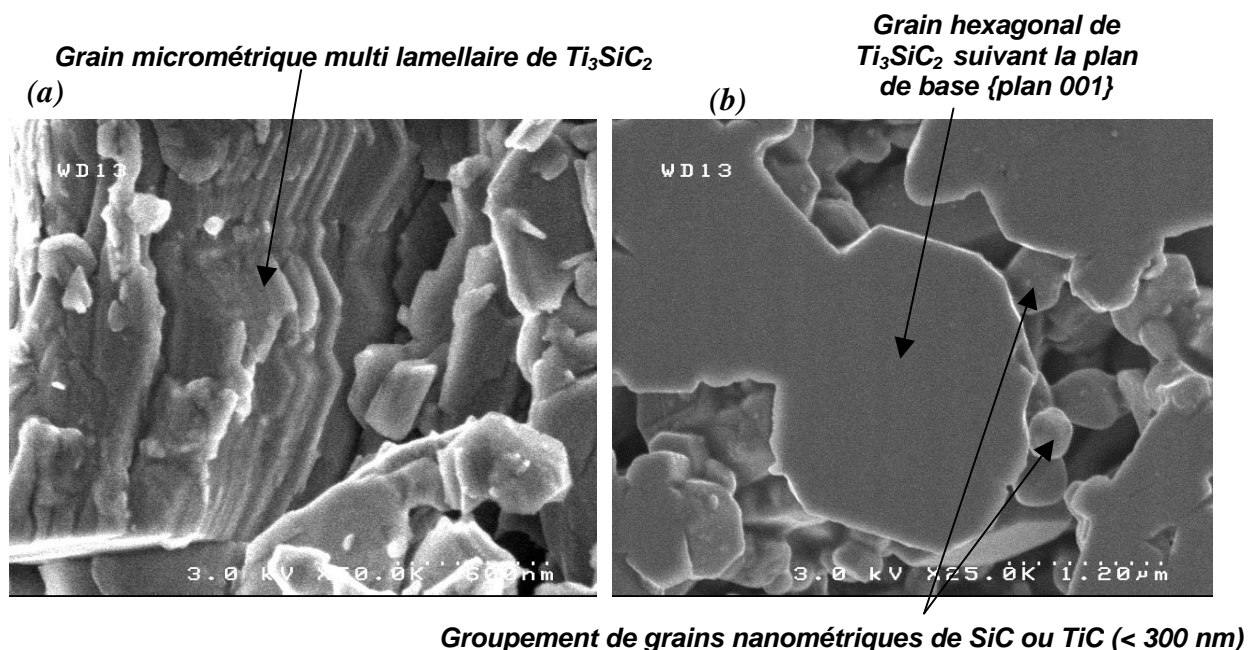
- l'existence de quelques zones de TiC n'ayant pas réagi avec le silicium (bords de pastilles en particulier),
- une réaction de carburation 3-7 non souhaitée liée au dispositif expérimental [C. Racault *et al.*, 1994], [M.W. Barsoum, 2000], [S.-B Li *et al.*, 2004],



En effet, cette réaction de décomposition de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  est favorisée par l'environnement graphitique dans lequel sont réalisés les échantillons (suscepteur du four à induction en graphite, ...).

Les pastilles élaborées par siliciuration ont ensuite été caractérisées d'un point de vue morphologique.

Les micrographies MEB réalisées sur section brute ou section polie après attaque chimique permettent de mettre en évidence la microstructure du matériau céramique (cf. figure 3-16).



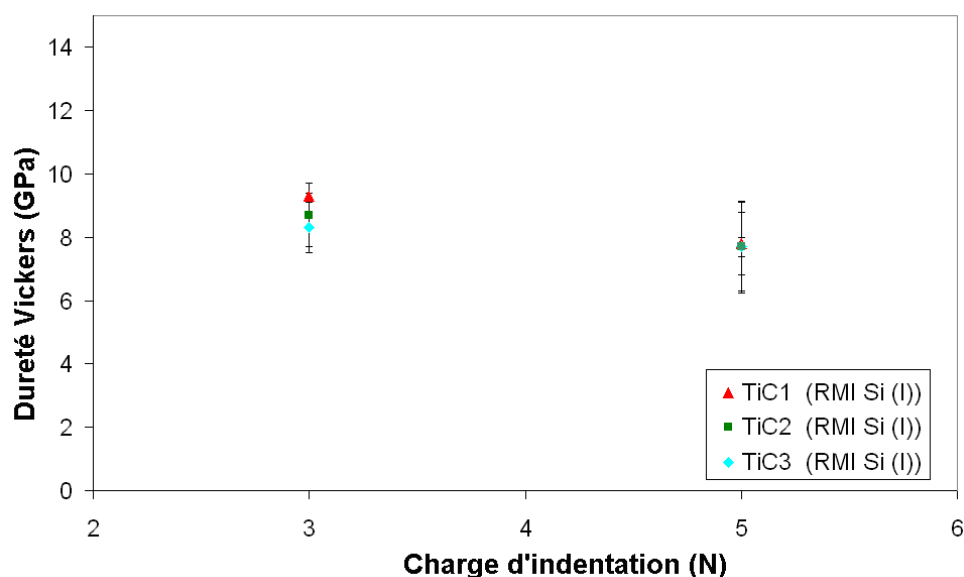
**Figure 3-16 :** Micrographies MEB de sections (a) brutes et (b) polies après attaque chimique par ( $\text{H}_2\text{O} : \text{HF} : \text{HNO}_3$ ) de pastilles densifiées par RMI autour de  $1450^\circ\text{C}$  pendant 30 min.

La figure 3-16 permet de caractériser la microstructure de la céramique élaborée. La micrographie de sections brutes met en évidence la formation de grains micrométriques lamellaires de  $Ti_3SiC_2$ . L'attaque chimique réalisée sur échantillon polie ( $H_2O : HF : HNO_3$ ) permet de décrire la microstructure du matériau comme l'agencement des grains micrométriques de  $Ti_3SiC_2$  (1 à 10  $\mu m$ ) entourés de grains nanométriques principalement de SiC (50 à 300 nm). L'orientation des grains apparaît aléatoire, tendance renforcée par les intensités des pics de  $Ti_3SiC_2$  détectés sur le diagramme de DRX (cf. figure 3-15).

#### 3.4.1.2 Dureté, tolérance aux dommages et résistance à la propagation de fissure des matrices réalisées

L'élaboration de céramiques  $Ti_3SiC_2 / SiC$  par siliciuration de pastilles de TiC a été validée. Les échantillons sont désormais soumis à une étude mécanique à travers la mesure de microduretés Vickers et l'étude des zones endommagées.

La figure 3-17 reporte les valeurs de dureté obtenues pour des charges appliquées de 3 N ou 5 N concernant les échantillons TiC 1, 2 et 3.



**Figure 3-17 :** Dureté Vickers en fonction de la charge d'indentation appliquée sur une pastille de TiC densifiée par siliciuration autour de 1450°C pendant 30 min. Chaque point reporté représente la moyenne de 5 mesures de dureté.

Les différents échantillons élaborés par RMI possèdent des duretés similaires autour de 8,5 GPa pour une charge de 3 N et de 7,5 GPa pour une charge de 5 N. Ces similitudes étaient prévisibles puisque les différents échantillons sont caractérisés par des structures et des compositions en phases  $Ti_3SiC_2$  et SiC comparables (cf. l'étude par diffraction de rayons X des pastilles TiC 1, 2 et 3 réalisée dans le **projet d'article 4**). Ces valeurs de dureté sont également très proches de celles décrites par **[S. Li et al., 2002]** pour des céramiques composites  $Ti_3SiC_2/SiC$  ou monolithiques  $Ti_3SiC_2$  en appliquant des charges équivalentes (5 N).

Une baisse de la dureté de l'ordre de 1 GPa est observée sur les échantillons élaborés lors d'une augmentation de la charge appliquée. Cependant, aucune étude de vérification de cette tendance pour des charges plus élevées (de 50 à 200 N) n'a été mise en place. Ce comportement reste donc hypothétique mais s'il se confirmait, notre matériau se rapprocherait alors du comportement des céramiques  $Ti_3SiC_2$  presque pures dont la dureté diminue avec l'augmentation de la charge appliquée.

De manière générale, des valeurs de dureté inférieures à 10 GPa et une diminution de la dureté avec l'augmentation de la charge appliquée sont révélatrices de la formation d'une céramique tendre **[M.W. Barsoum et al., 1999]**. Ce caractère est particulier à ces matériaux à base de  $Ti_3SiC_2$  (facilité d'usinage) comparé aux autres céramiques telles que les carbures qui sont beaucoup plus durs (26 GPa pour  $\beta$ -SiC et de 28 à 35 GPa pour  $TiC_x$ ) **[T. El-Raghy et al., 1997]**. De plus, les céramiques présentent en général une élévation de la dureté avec une augmentation de la charge appliquée.

La dureté de céramique  $Ti_3SiC_2$  monolithique varie typiquement entre 6 et 7 GPa (charge de 5 N) **[R. Radhakrishnan et al., 1996]**, **[S. Li et al., 2002]**, **[T. El-Raghy et al., 1997]**. La légère augmentation de la dureté est très vraisemblablement liée au renforcement de la matrice de  $Ti_3SiC_2$  par la présence des grains nanométriques de SiC et TiC.

La diminution de la dureté avec l'augmentation de la charge appliquée soulignerait la capacité du matériau à se déformer et être tolérant aux dommages. Cependant, ce comportement n'ayant pas été validé pour l'application de charges supérieures à 5N, d'autres paramètres doivent être considérés afin de confirmer cette tendance.

2 autres paramètres ont donc été étudiés à ce sujet :

- le rapport  $H_{V5N}/E_{Ti_3SiC_2}$ ,
- la nature des dommages observables à la périphérie des empreintes (cf. figure 3-19).

Le rapport  $H_{V5N}/E_{Ti_3SiC_2}$  rend compte de la capacité de déformation du matériau (analogie avec rapport  $\sigma/E = \epsilon$  de la loi de Hooke, où  $\sigma$  est la contrainte appliquée,  $E$  le module d'Young du matériau et  $\epsilon$  la déformation).

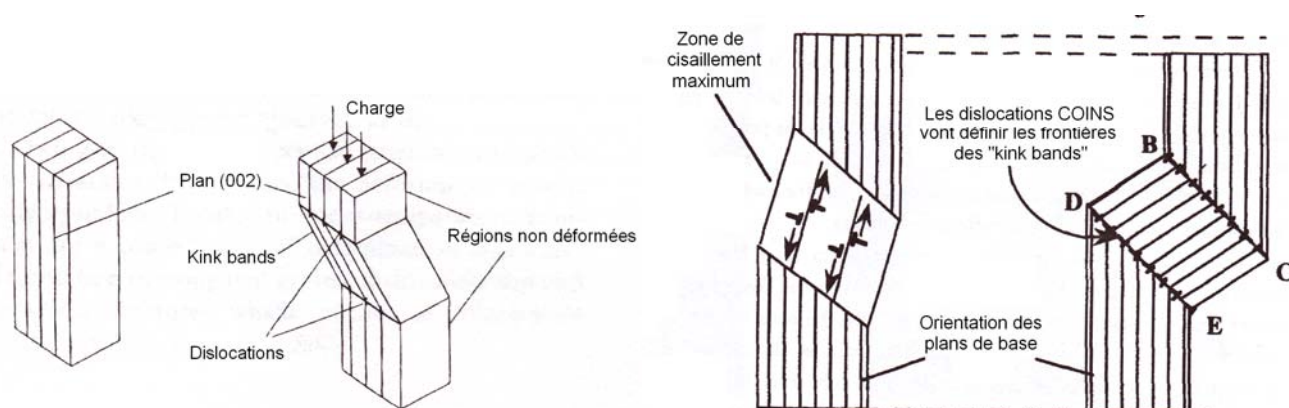
Dans le cadre de cette étude, le rapport  $H_{V5N}/E_{Ti_3SiC_2}$  relevé ( $E_{Ti_3SiC_2} = 326$  GPa) est d'environ 0,02, ce qui correspond à la limite basse des céramiques dont le rapport varie généralement entre 0,02 et 0,1 [D.B. Marshall *et al.*, 1982]. La valeur calculée est plus comparable au cas de métaux tels le titane avec une valeur  $H_V/E \sim 0,018$  que de céramiques fragiles comme le carbure de silicium avec une valeur  $H_V/E > 0,06$ .

Ensuite, l'étude des zones endommagées à la périphérie des empreintes (cf. figure 3-19) permet de justifier complètement la tolérance aux dommages du matériau élaboré avec notamment le développement d'une plasticité des grains de  $Ti_3SiC_2$  à l'échelle microscopique [T. El-Raghy *et al.*, 1997].

$Ti_3SiC_2$  et les composites  $Ti_3SiC_2$ -SiC élaborés par RMI en particulier, présentent une tolérance aux dommages bien supérieure aux autres céramiques structurales en raison de l'existence de mécanismes multiples favorisant la dissipation d'énergie tout en maintenant et confinant l'endommagement autour des empreintes Vickers. Ces différents mécanismes, décrits entre autre par [M.W. Barsoum *et al.*, 1999], [M.W. Barsoum, 2000], [T. El-Raghy *et al.*, 1997], consistent principalement en :

- déviations de fissures lorsque la fissure est perpendiculaire aux plans de base des grains de  $Ti_3SiC_2$ ,
- pull-out et délaminage des grains lamellaires parallèlement aux plans de base de  $Ti_3SiC_2$ ,
- déformation des lamelles des grains et formation de "kink bands" dans les zones en compression.

Ce dernier mode de déformation illustré à la figure 3-18 est particulier aux matériaux à forte anisotropie tels que  $Ti_3SiC_2$  avec un rapport  $c/a$  égal à 5,76 [M.W. Barsoum, 2000].



**Figure 3-18 : Modèle expliquant la déformation locale des lamelles des grains de  $Ti_3SiC_2$  avec la formation de "kinks bands" (zones en compression) [M.W. Barsoum, 2000], [Y. Zhou et al., 2001].**

Ce mécanisme peut s'initier dans des zones en compression où la contrainte est parallèle aux plans de base des grains.

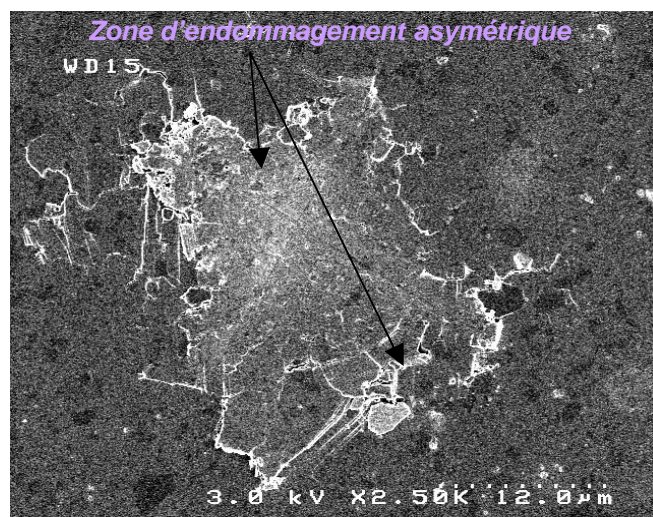
Dans les domaines où la contrainte de cisaillement est maximale sont créées des paires de dislocations de signe opposé du type  $1/3 [11\bar{2}0]$ . Ces dislocations se déplacent dans le grain le long des plans de base (seuls plans de glissement possibles) puis se rassemblent pour former des murs de dislocations. Ces derniers vont alors former les frontières des futures "kinks bands". C'est en fait suite à l'augmentation des contraintes de compression que les lamelles du grain vont se courber et former les "kinks bands" comme indiqué à la figure 3-18. Cette courbure des lamelles permet la relaxation des contraintes en raison de l'impossibilité d'une déformation par glissement. Ce phénomène s'apparente à un flambage des lamelles de  $Ti_3SiC_2$  à l'échelle microscopique.

La formation de "kink bands" s'accompagne de la création de cavités - fissurations favorisant la libre rotation des lamelles des grains de  $Ti_3SiC_2$ .

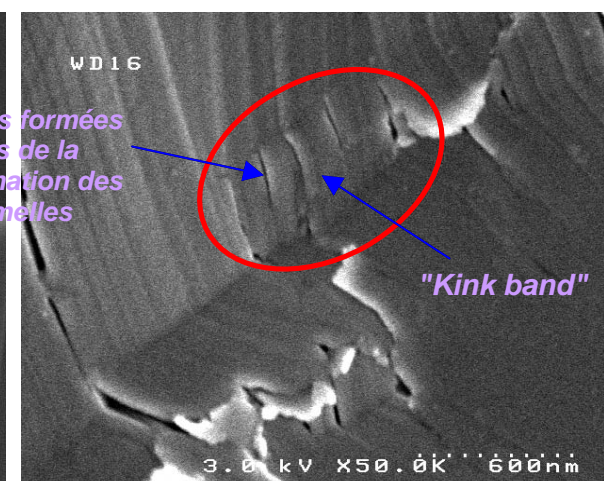
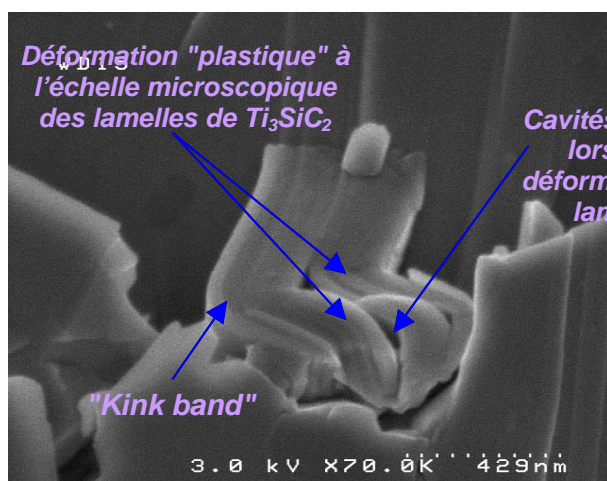
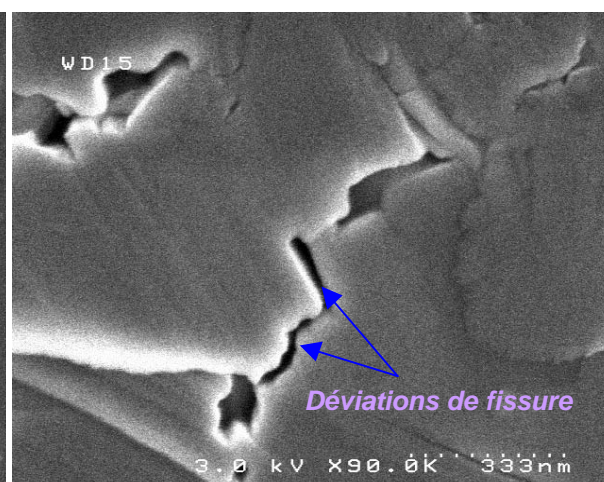
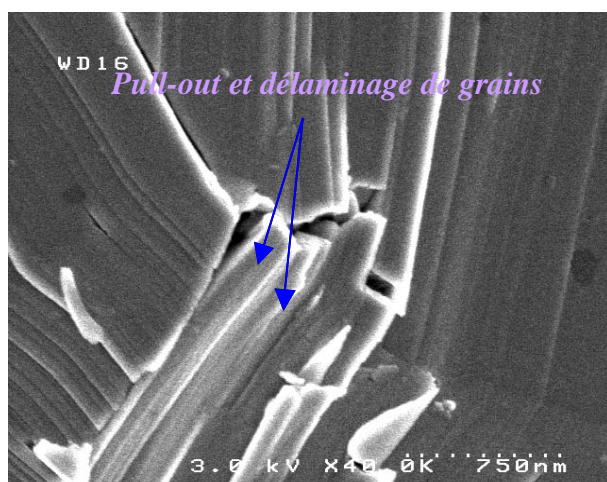
Un délaminage des grains se produit souvent en parallèle de la formation des "kinks bands" [M.W. Barsoum, 2000], [Y. Zhou et al., 2001].

L'ensemble des mécanismes décrits auparavant a pu être mis en évidence pour nos matériaux et est illustré figure 3-19.





Empreinte Vickers (charge de 5N)



**Figure 3-19 :** Empreintes d'indentation Vickers après application d'une charge de 5 N sur une céramique composite  $Ti_3SiC_2 / SiC$  élaborée par siliciuration (autour de  $1450^\circ C$ , 30 min). L'étude des zones endommagées permet de mettre en évidence les mécanismes révélateurs du caractère déviateur de fissure et de tolérance aux dommages du matériau.

La figure 3-19 présente également une empreinte Vickers caractérisée par une zone d'endommagement non symétrique. Cette asymétrie est en général attribuée à l'anisotropie des propriétés mécaniques de  $Ti_3SiC_2$ . Un phénomène de surrection de matières est également observé autour de la marque, dans la zone d'endommagement. Aucune fissure dominante ne semble émerger de cette zone, en particulier à partir des coins des empreintes d'indentation.

Un agrandissement du domaine endommagé, au niveau des zones en compression, met en évidence le développement d'une plasticité à l'échelle microscopique des grains lamellaires de  $Ti_3SiC_2$  avec la déformation de lamelles sans rupture de ces dernières. Ce phénomène est lié aux mécanismes cités précédemment, notamment le délaminage, la formation de "kink bands" ou encore le glissement des dislocations dans les plan de base (seuls systèmes de glissement possibles dans ces grains) [Y. Zhou *et al.*, 2001].

Enfin, l'endommagement du matériau reste bien confiné dans l'espace et aucune rupture catastrophique n'a été mise en évidence.

En conclusion, l'ensemble de ces mécanismes caractérisant la réponse du matériau à l'endommagement mécanique confirme la capacité de la matrice composite  $Ti_3SiC_2/SiC$  élaborée par RMI à dévier les fissures et à être tolérante aux dommages.

### 3.4.2 Densification des composites imprégnés par électrophorèse

Les céramiques  $Ti_3SiC_2 / SiC$  élaborées par siliciuration présentent des propriétés remarquables répondant parfaitement au cahier des charges établi en introduction générale. En effet, une telle matrice à interphases discrètes devrait conduire à un renforcement du matériau et une amélioration de sa durée de vie avec le développement de nombreux modes de déformation inexistant dans le cadre de CMCs à matrice céramique plus classique à base de SiC.

Comme dans le cas des CMCs élaborés en utilisant la voie EPI / RMI décrite au **chapitre 2**, l'objectif est de réaliser une telle matrice à base de  $Ti_3SiC_2$  pour des composites à matrice céramique à partir des échantillons  $C_f / TiC-B_4C$  imprégnés par électrophorèse.

A ce titre, plusieurs préformes ont été densifiées par siliciuration de manière à former in-situ une matrice présentant majoritairement les phases  $Ti_3SiC_2$  – SiC – phase borée.

### 3.4.2.1 RMI de $Si_{(l)}$

Deux types d'expériences ont été menés. Les préformes imprégnées par électrophorèse (textures avec interphase) sont soit soumises à une RMI avec l'utilisation d'un léger excès en silicium à savoir avec rapport molaire  $n_{Si}/n_{TiC}$  pouvant varier de 2/3 à 1, soit infiltrées en utilisant un large excès en silicium de manière à combler au mieux la porosité résiduelle. Dans ce dernier cas, la réaction est déplacée sur la droite (TiC-Si) vers un enrichissement en silicium. L'ensemble des résultats est reporté au tableau 3-7.

**Tableau 3-7:** Paramètres utilisés pour les siliciurations, porosité ouverte et densité des échantillons densifiés

<i>Echantillons</i>	<b><math>C_f / TiC- B_4C</math></b>	<b><math>C_f / TiC- B_4C</math></b>
<i>Paramètres de réaction</i>	1450°C, vide	1450°C, vide
<i>Quantité de silicium</i>	Léger excès*	Large excès*
<i>Densité mesurée par pycnométrie hélium</i>	2,92 ± 0,03	2,70 ± 0,02
<i>Porosité ouverte (%)</i>	17 ± 3	7 ± 3

\* excès en Si par rapport à la quantité nécessaire pour compléter la réaction 3-1 (mesure avant siliciuration)

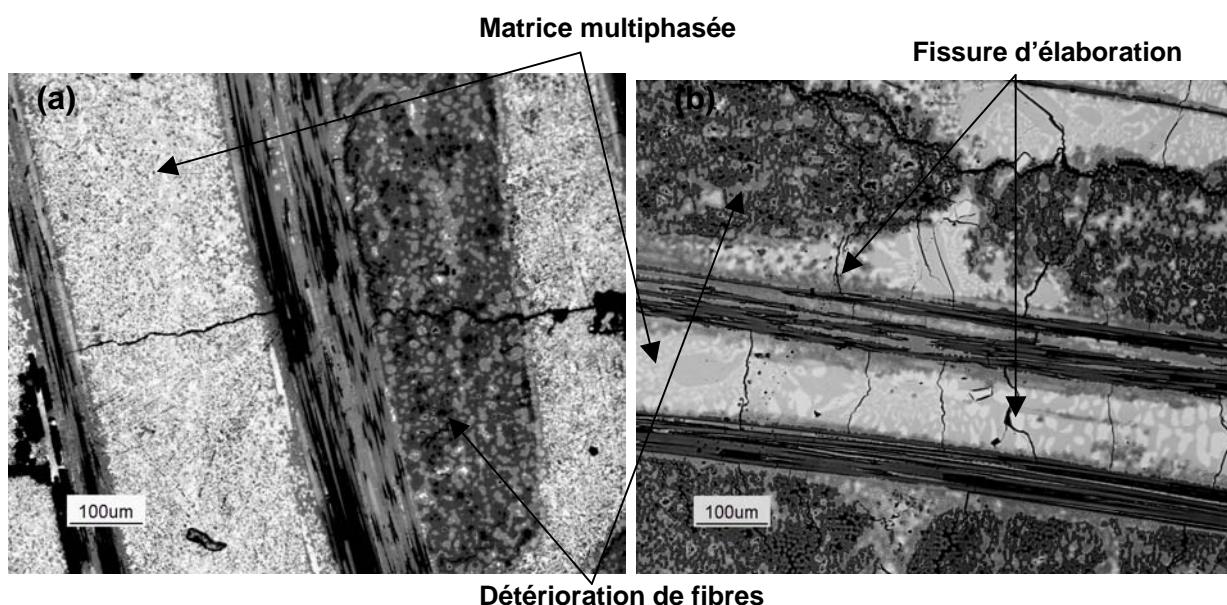
Les deux types de CMCs élaborés présentent des caractéristiques fondamentalement différentes suivant la quantité de silicium introduite.

Ainsi, les préformes imprégnées avec les plus faibles quantités de silicium présentent une porosité assez importante qui témoigne d'une densification incomplète du matériau.

Cependant, la densité de ces échantillons est la plus élevée ce qui peut être attribué à :

- la présence de TiC ( $d = 4,93$ ) qui n'a pas entièrement réagi,
- une consommation des fibres moins importante (formation de SiC),
- l'absence de silicium libre ( $d = 2,34$ ),
- la formation de plus de  $Ti_3SiC_2$  ( $d = 4,53$ ).

Les micrographies optiques présentées à la figure 3-20 permettent d'identifier d'autres différences entre les deux types de CMCs élaborés.

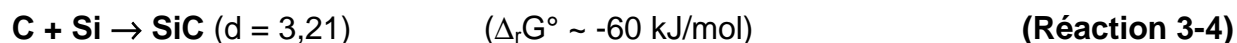


**Figure 3-20 :** Micrographies optiques de sections polies de préformes avec interphase de pyrocarbone (10 e) imprégnées par électrophorèse (suspensions de TiC + B<sub>4</sub>C), puis densifiées par siliciuration à 1450°C avec (a) un léger excès de Si<sub>(l)</sub> et (b) un large excès de Si<sub>(l)</sub>.

En effet, les deux procédés ont conduit à la réalisation de composites à matrice multiphasée présentant des microstructures différentes avec une porosité inter-fils plus conséquente pour les échantillons siliciurés avec un faible excès de Si. Dans le cas des préformes imprégnées avec un large excès de silicium, la structure de la matrice s'apparente à un mélange eutectique, vraisemblablement du type Si – TiSi<sub>2</sub> si on se réfère au diagramme de phases Ti - Si présenté à la figure 2-25, au **chapitre 2**.

Des similitudes sont tout de même mises en évidence en particulier concernant la fissuration matricielle et la dégradation des fibres du renfort carboné. Ainsi, une dégradation des fibres est observable sans que ce phénomène apparaisse pour autant réellement catastrophique.

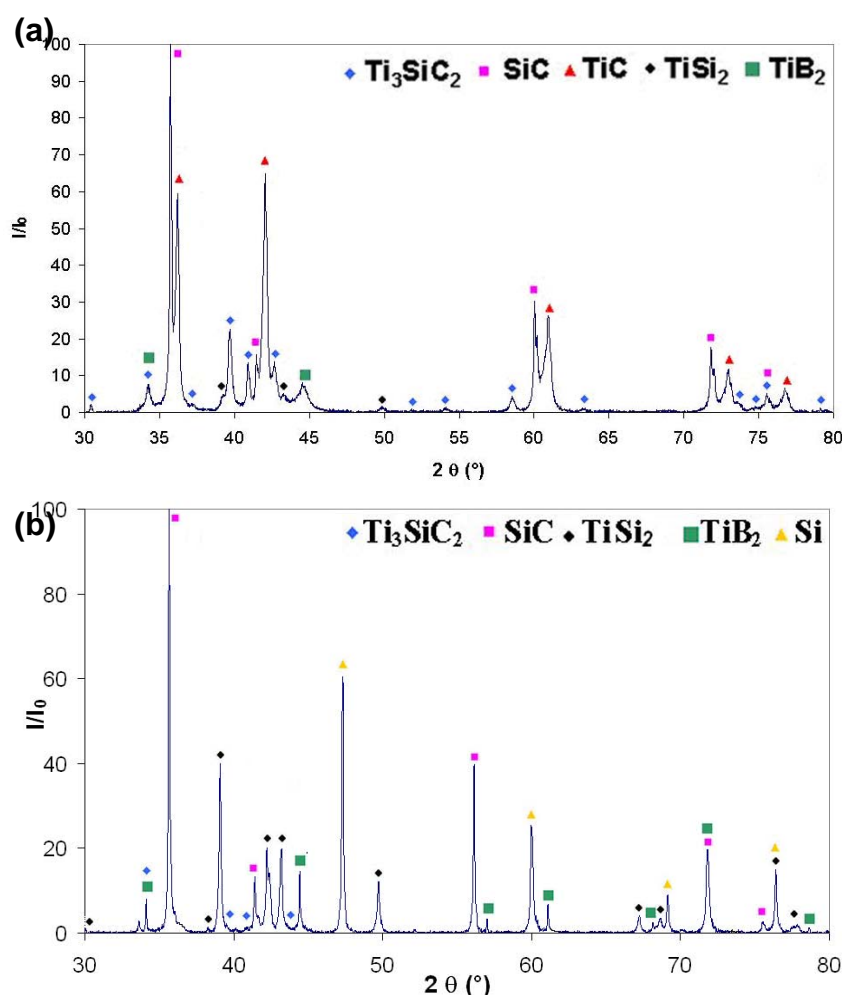
A l'instar des titanisations réalisées sur préformes C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C, le silicium réagit avec le pyrocarbone entourant les fibres (puis les fibres elles-mêmes) suivant la réaction 3-4 pour former SiC :



Néanmoins, contrairement aux titanisations, aucune décohésion fibre/matrice n'est observée. La fissuration s'étend à l'ensemble du composite avec des fissures perpendiculaires à l'axe des fibres (contraintes résiduelles d'origine thermique). Enfin, le silicium imprégnant les zones intra-fil (bonne mouillabilité), la cohésion entre le renfort fibreux et la matrice est renforcée.

Toutefois, l'utilisation de barrières sacrificielles plus épaisses est recommandée pour de prochaines études de manière à éviter la dégradation des fibres.

Les analyses DRX, figure 3-21, confortent les premières constatations.



**Figure 3-21 :** Diagrammes de phases DRX de composites C<sub>f</sub> (pyrocarbone) / TiC-B<sub>4</sub>C densifiés par siliciuration à 1450°C avec (a) un léger excès en Si<sub>(0)</sub> et (b) un large excès en Si<sub>(0)</sub>.

Pour les systèmes imprégnés avec un large excès de silicium, la matrice présente, si on excepte TiB<sub>2</sub>, 3 phases majoritaires :

- SiC (surestimé en raison de la réaction des fibres avec le silicium),
- Si libre,
- TiSi<sub>2</sub>.

La phase déviatrice de fissures Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est minoritaire.

Pour les systèmes utilisant un léger excès en silicium, les 3 phases majoritaires deviennent :

- SiC,
- Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>,
- TiC qui correspond vraisemblablement à la poudre initialement introduite par EPI qui n'a pas réagi avec le silicium liquide.

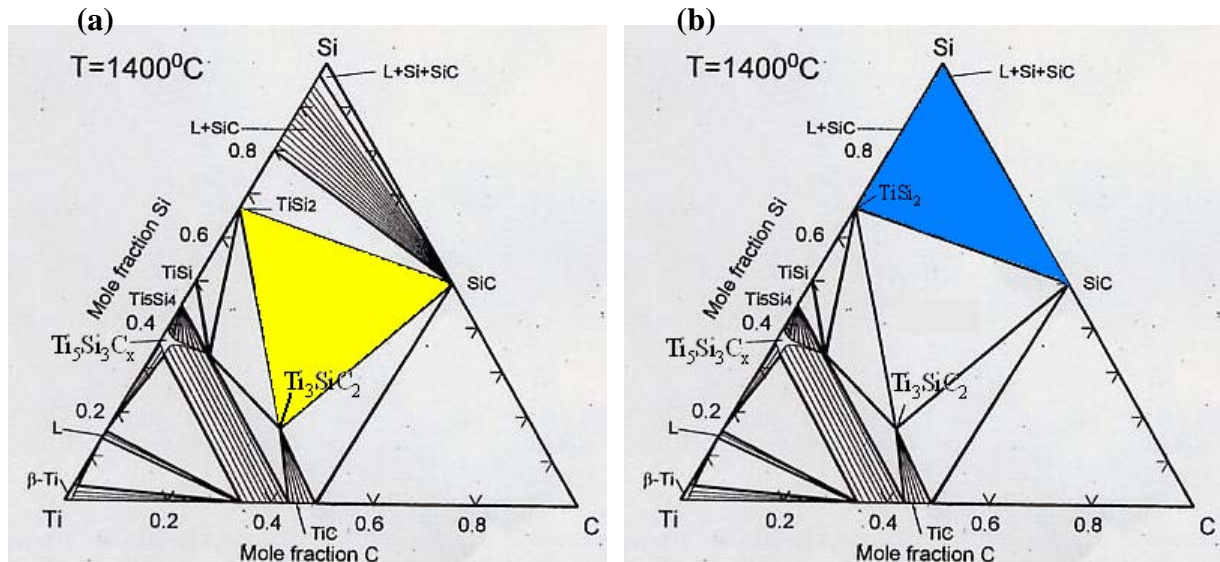
La phase TiSi<sub>2</sub> devient minoritaire et aucun pic de silicium libre n'est détecté. L'absence de ces pics et la présence de la phase TiC prouvent l'utilisation d'une quantité de silicium initialement insuffisante pour réagir avec tout le carbure de titane de la matrice. En effet, le système étudié est beaucoup plus complexe dans le cas de densification par RMI de CMCs que dans celui des précédentes matrices seules Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> /SiC. Le silicium peut réagir avec le carbone des revêtements CVI, avec la poudre de B<sub>4</sub>C et des pertes au niveau du drain en carbone et par volatilisation sont indéniables et inévitables. Notons que l'existence de quelques macropores au sein des composites après imprégnation par électrophorèse peut favoriser la présence de silicium libre dans le matériau densifié.

Quel que soit le chemin de réaction suivi, SiC est toujours la phase principale constituant la matrice en raison des nombreuses réactions pouvant conduire à sa formation. En effet, la formation des différentes phases identifiées telles que TiSi<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub> ou Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> s'accompagne dans tous les cas de la formation de SiC. Les réactions 3-1 et 3-4 présentées précédemment ainsi que les réactions 3-5 et 3-6 illustrent ce dernier point.



En fait, la présence des phases principales détectées après les deux types de siliciuration peut s'expliquer en utilisant le diagramme ternaire Ti-Si-C à 1400°C, figure 3-22.

En première approximation, la réaction mettant en jeu  $B_4C$  est négligée (rapport  $V_{B_4C}/V_{TiC} = 0,3$ ), et seules les réactions de long du segment [TiC – Si] sont considérées.



**Figure 3-22 :** Diagrammes de phase ternaire Ti-Si-C à 1400°C schématisant les phases en équilibre de la matrice après une silicuration avec l'utilisation (a) d'un léger excès en silicium et (b) d'un large excès en silicium [Y. Du et al, 2000].

Avec l'utilisation de léger excès en silicium, le point symbolisant la réaction le long de l'axe [TiC – Si] est localisé dans un triangle où les phases en équilibre sont SiC –  $Ti_3SiC_2$  –  $TiSi_2$  (cf. figure 3-22 (a)). Au contraire, bien que l'utilisation d'un large excès en silicium conduise à un composite fibreux à faible porosité résiduelle, la réaction durant la RMI se situe dans la région SiC – Si –  $TiSi_2$  d'où les phases majoritaires détectées en DRX.

En conclusion, l'élaboration de composites à renfort fibreux carboné et matrice à base de  $Ti_3SiC_2$  - SiC par silicuration se révèle beaucoup plus complexe que dans le cas de l'élaboration des pastilles  $Ti_3SiC_2$  – SiC (cf. § 3.4.1). Trouver le meilleur compromis sur la quantité de silicium à utiliser pour permettre à la fois de favoriser la formation de la phase  $Ti_3SiC_2$  et de limiter la porosité résiduelle du matériau composite n'est pas évident.

De nombreuses réactions parallèles et phénomènes de pertes de silicium notamment par volatilisation sont difficilement contrôlables. Ainsi, trouver la quantité optimale de silicium à introduire pour chaque système réactif constitue une véritable barrière technologique notamment en terme de reproductibilité des expériences.

Une solution astucieuse a permis de contourner ce problème. Elle consiste à améliorer le taux de  $Ti_3SiC_2$  dans la matrice en utilisant deux RMIs successives : une siliciuration suivie d'une titanisation.

### 3.4.2.2 Apport de RMI successives $Si_{(l)}$ puis $Ti_{(l)}$ dans la conception de la matrice

Une siliciuration suivie d'une titanisation ont donc été réalisées sur échantillon  $C_f$  (PyC ; **10e**) / TiC –  $B_4C$  après imprégnation par électrophorèse. L'objectif de la première RMI est d'obtenir un composite présentant entre 15 et 20 % de porosité ouverte avant la seconde infiltration. Les paramètres de réaction, la densité et la porosité ouverte des échantillons élaborés sont reportés au tableau 3-8.

**Tableau 3-8:** Paramètres de RMI, porosité ouverte et densité des échantillons  $C_f$  (PyC ; **10 e**) / TiC-  $B_4C$  densifiés successivement par siliciuration puis titanisation.

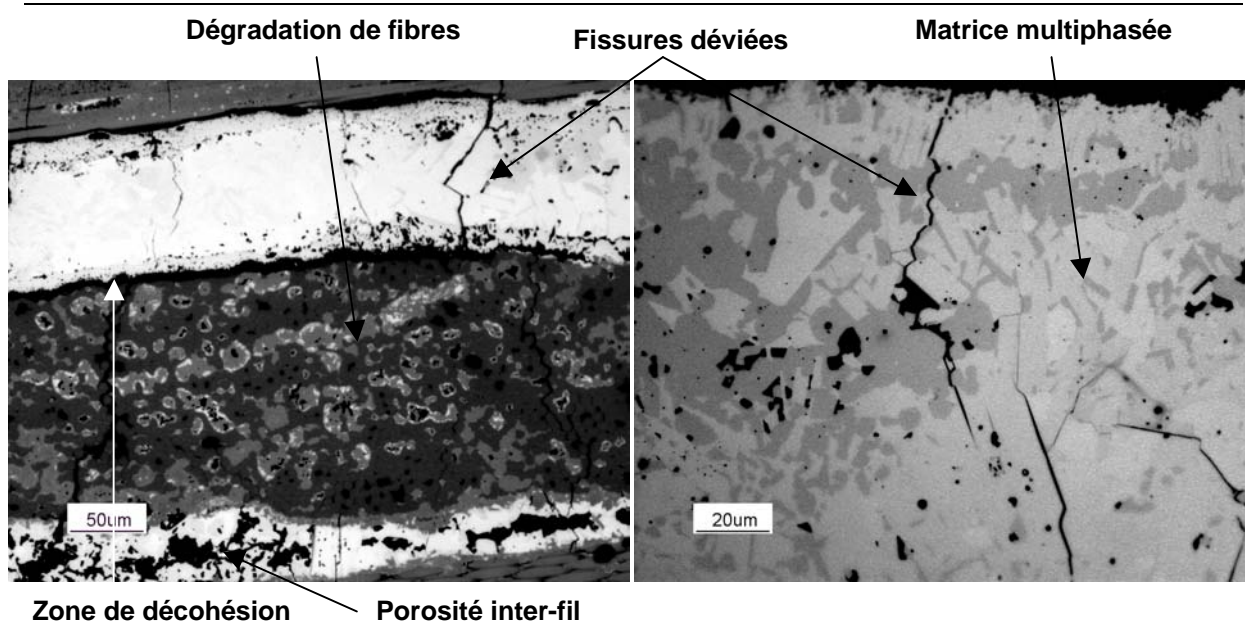
<i>RMI</i>	<b>Siliciuration</b>	<b>Titanisation</b>
<i>Paramètres de réaction</i>	1450°C – 1500°C, vide	1700°C - 1750°C, vide
<i>Densité mesurée par pycnométrie hélium</i>	2,51 ± 0,02	3,61 ± 0,03
<i>Porosité ouverte (%)</i>	21 ± 4	8 ± 3

Le tableau 3-8 montre une augmentation de la densité du composite après la deuxième RMI de 2,51 à 3,61. Cette tendance semble indiquer la formation et / ou le développement de phases plus "lourdes" telles que  $Ti_3SiC_2$  ( $d = 4,53$ ),  $Ti_5Si_3$  ( $d = 4,35$ ), ou TiC ( $d = 4,93$ ).

Les composites élaborés sont également multiphasés comme illustrés à la figure 3-23. L'imprégnation du silicium lors de la RMI s'est aussi bien réalisée entre les fils qu'au sein d'un fil.

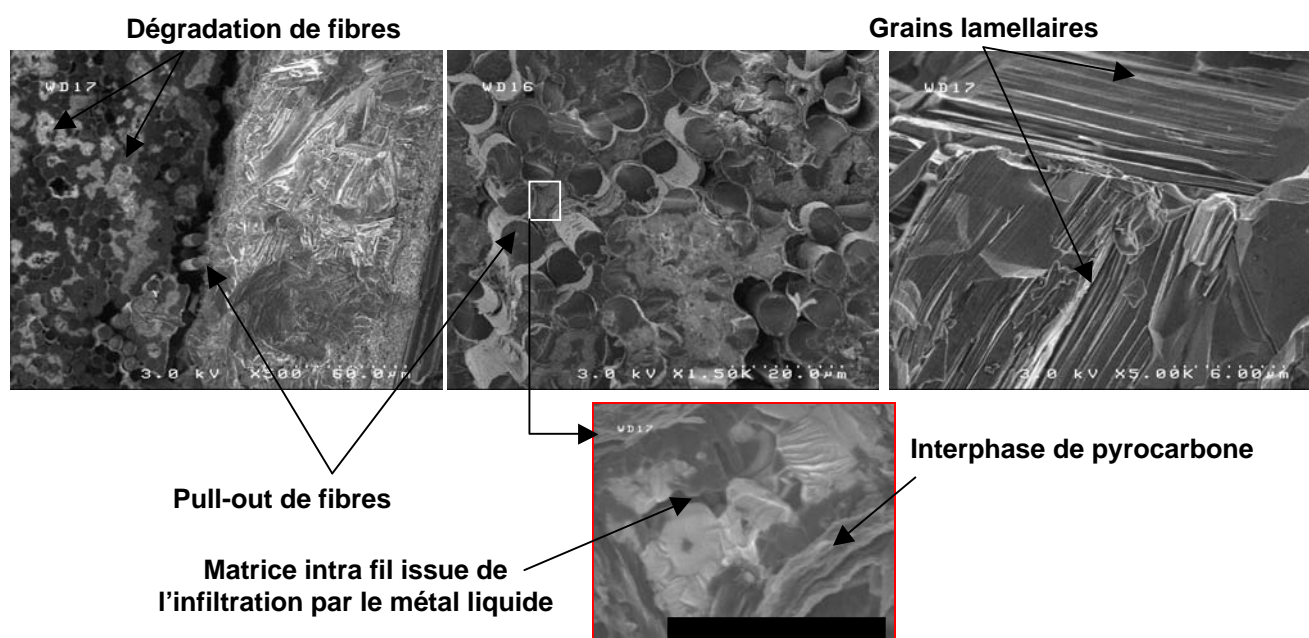
Cependant, la microstructure apparaît différente et de nombreuses déviations de fissures sont clairement identifiées au niveau de la matrice inter fils.





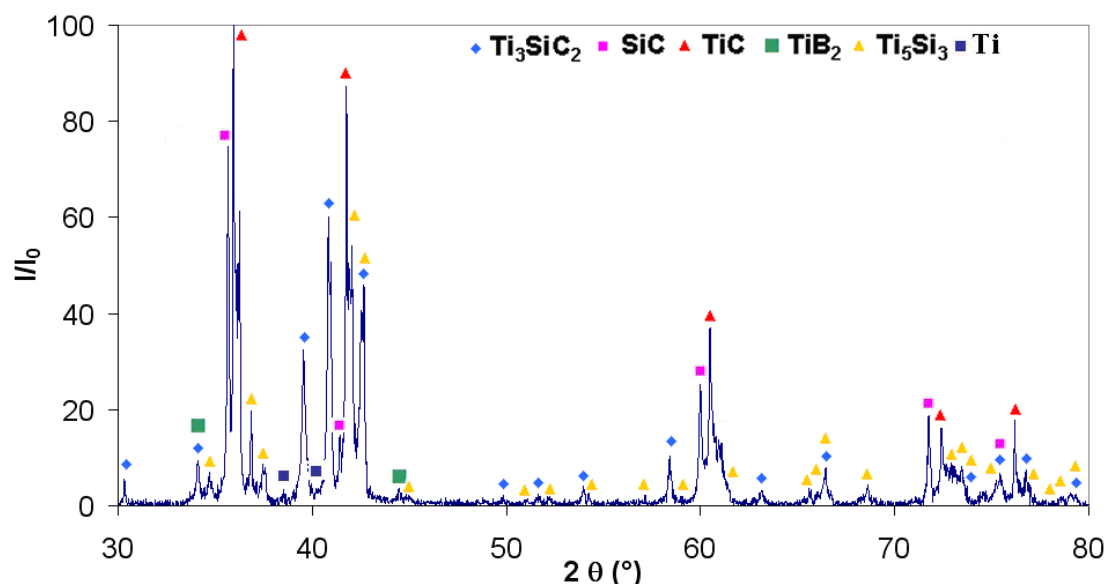
**Figure 3-23 :** Micrographies optiques de sections polies de préformes densifiées par siliciuration à 1450°C – 1500°C puis par titanisation à 1700°C – 1750°C

Les micrographies MEB, figure 3-24, apportent de nouvelles informations sur la microstructure de la matrice. Ainsi, la matrice développée apparaît composée de nombreux grains lamellaires de taille micrométrique (en moyenne 10 µm) et sans orientations particulières. Des dégradations de fibres sont observées mais elles ne semblent pas avoir été exacerbées par l'utilisation de deux RMIs successives (pull-out de fibres, interphase présente). Malgré tout, l'utilisation dans le futur de préformes avec des interphases plus épaisses est encore une fois recommandée.



**Figure 3-24 :** Micrographies MEB de sections polies de préformes densifiées par siliciuration à 1450°C – 1500°C suivie d'une titanisation à 1700°C – 1750°C

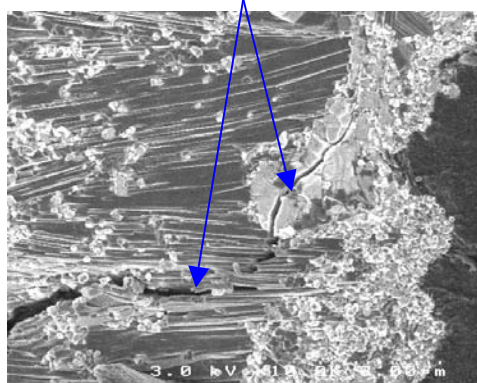
Les différentes phases détectées par DRX, figure 3-25, confirment les observations microstructurales et en particulier le développement significatif de la phase  $Ti_3SiC_2$ . Les figures 3-23, 3-24 et 3-25 montrent que la proportion en  $Ti_3SiC_2$  dans la matrice apparaît suffisante pour lui conférer un fort potentiel déviateur de fissures par rapport aux matrices SiC conventionnelles (CVI). Rappelons que l'objectif de l'étude repose sur l'élaboration d'une matrice alliant une ou des phase(s) carbure(s) réfractaire(s), une phase borée et une phase déviateur de fissures jouant le rôle d'interphases discrètes.



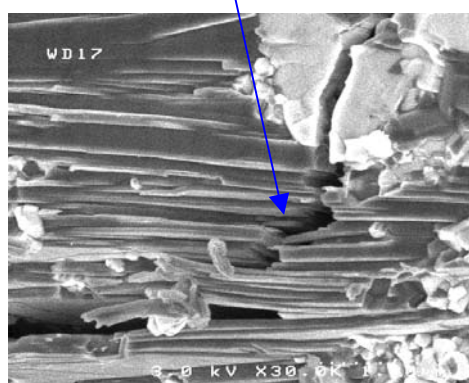
**Figure 3-25 :** Diagrammes de phases de DRX de composites  $C_f$  (pyrocarbone) /  $TiC-B_4C$  densifiés par siliciuration à 1450°C suivie d'une titanisation à 1700°C – 1750°C

Pour preuve, et à titre d'exemple, la figure 3-26 met en évidence le mécanisme de déviations multiples au sein d'un grain lamellaire de  $Ti_3SiC_2$  constituant la matrice du composite.

**Chemin suivi par une fissure à travers un grain lamellaire de  $Ti_3SiC_2$**



**Fissure intragranulaire déviée**



**Figure 3-26 :** Micrographies MEB montrant le chemin de propagation d'une fissure à travers un ensemble de grains lamellaires ( $Ti_3SiC_2$ ) avec déviation et pontage de fissure.

La matrice finalement synthétisée in-situ est plus complexe que celle réalisée dans le cadre des pastilles céramiques. Les phases réfractaires SiC, TiC et  $Ti_5Si_3(C)$ , la phase déviatrice de fissures  $Ti_3SiC_2$  et la phase borée  $TiB_2$  (autocicatrisation dès  $600^\circ C$ ) constituent ainsi cette matrice.

En conclusion, ces composites à renfort carboné et à matrice mêlant phases intermétalliques, phases carbures et phase ternaire sont caractérisés par des propriétés intrinsèques prometteuses liées à l'existence de chaque phase (cf. chapitre1). Cependant, la présence de la phase TiC pourrait représenter un point faible du matériau en terme de résistance à l'oxydation même si le comportement d'un système matriciel aussi complexe reste difficilement prévisible. De plus, quelques zones de décohésion fibres / matrice semblent être survenues suite à la deuxième RMI avec du titane (cf. figure 3-23).

Des essais de validation des matériaux composites élaborés sont encore nécessaires (essais mécaniques à température ambiante et à haute température, étude de la résistance à l'oxydation de la matrice complexe).

Dans ce cas également, l'utilisation d'alliages Ti/Si devrait permettre à la fois, de réduire l'étape de densification par RMI à une seule imprégnation, et de diminuer la réactivité du système.

Malheureusement, plusieurs problèmes d'approvisionnement en poudres de TiC n'ont pas permis la poursuite de cette étude avec l'élaboration d'éprouvettes pour les essais mécaniques.

### **3.5 Problèmes rencontrés et comparaison avec le système à base de SiC**

Suite aux premiers succès d'élaboration de composites  $C_f / SiC-TiC-Ti_3SiC_2-Ti_5Si_3-TiB_2$ , la réalisation d'éprouvettes pour essais de flexion 3 points et essais de traction avait été planifiée. Cependant, NanoAmor, le fournisseur des poudres de TiC, n'a plus été en mesure de fournir la même qualité de poudres en termes de granulométrie, morphologie ou surface spécifique que celles utilisées jusque là pour imprégner les préformes fibreuses. De plus, les particules ne possédant plus la même chimie de surface, l'ensemble de l'étude sur les traitements acides et la mise en suspension aurait dû être reprise, ce qui n'était plus possible à ce stade de l'étude. Les travaux ont donc dû être arrêtés avant la réalisation des éprouvettes pour essais mécaniques.

Malgré tout, une première analyse comparative a été réalisée entre les composites réalisés par le procédé à EPI / RMI à partir de suspensions TiC-B<sub>4</sub>C et leurs homologues issus de suspensions SiC-B<sub>4</sub>C.

Le tableau 3-9 expose différents critères de comparaison en faisant ressortir le système le plus avantageux pour chacun des paramètres.

**Tableau 3-9: Comparaison des systèmes TiC-B<sub>4</sub>C et SiC-B<sub>4</sub>C suivant différents critères concernant l'élaboration ou les propriétés des matériaux conçus par EPI / RMI**

Paramètres	Système TiC- B <sub>4</sub> C	Système SiC- B <sub>4</sub> C
Mise en suspension	-	+
Imprégnation par électrophorèse des préformes	-	+
Réaction suivie pour former Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	$3 \text{TiC}_{(s)} + 2 \text{Si}_{(l)} \rightarrow \text{Ti}_3\text{SiC}_2(s) + \text{SiC}_{(s)}$	$3\text{Ti}_{(l)} + \text{C}_{(s)} + \text{SiC}_{(s)} \rightarrow \text{Ti}_3\text{SiC}_2(s)$
Simplicité, contrôle	+	-
RMI utilisée (siliciuration ou titanisation)	Siliciuration	Titanisation
Mouillabilité	+	-
Imprégnation inter / intra fils	+	-
Cohésion fibres / matrice	+	-
RMI's successives	Siliciuration + titanisation	Titanisation + siliciuration
	=	=
Morphologie de la matrice	=	=
Composition de la matrice	-	+
Fissuration de la matrice	=	=
Propriétés intrinsèques de la matrice	-	+
Porosité résiduelle	=	=

**+ / - système le plus / le moins avantageux      = systèmes comparables**

Les préformes imprégnées à partir de suspensions TiC-B<sub>4</sub>C présentent le cycle de préparation des suspensions et d'imprégnation par électrophorèse le plus délicat à maîtriser. En effet, il est nécessaire de réaliser un prétraitement acide des poudres avant leur mise en suspension ce qui rend le procédé très dépendant de la qualité et de l'homogénéité des lots de poudres fournies.

Cependant la réaction utilisée pour la formation de  $Ti_3SiC_2$  est au premier abord plus simple à contrôler. De plus, la siliciuration conduit à l'utilisation de conditions de synthèse moins drastiques pour la préforme carbonée avec des températures de réaction autour de  $1450^{\circ}C$  contre  $1700^{\circ}C$  -  $1750^{\circ}C$  lors d'une titanisation. L'imprégnation du composite dans les zones intra et inter fils est de bonne qualité avec une cohésion fibres - couche de pyrocarbone - matrice de bonne qualité contrairement aux matrices issues d'une titanisation pour lesquelles l'imprégnation est presque exclusivement inter fils et s'accompagne de décohésion fils - matrice. Une meilleure imprégnation intra fil induit en contre partie une dégradation du système fibreux un peu plus importante que dans le cas d'une titanisation.

Néanmoins pour favoriser la formation de  $Ti_3SiC_2$ , le silicium ne peut pas être utilisé en excès ce qui conduit au final à l'élaboration d'un matériau avec une porosité résiduelle de l'ordre de 15 à 20 %. Finalement quelle que soit la voie utilisée, une double RMI est nécessaire pour obtenir une matrice présentant les phases désirées. Les procédés apparaissent sur ce point très similaires.

Une dernière distinction importante repose sur le taux de TiC présent au final dans la matrice. Bien que cette phase possède des propriétés mécaniques remarquables, elle est très sensible à l'oxydation pour des températures supérieures à  $600^{\circ}C$ . Dans ce cadre, la matrice obtenue après EPI / RMIs pour des préformes imprégnées à partir de suspensions SiC- $B_4C$  semble plus favorable pour le domaine d'applications envisagées entre  $600^{\circ}C$  et  $1000^{\circ}C$ . En effet, la formation de  $Ti_3SiC_2$  est favorisée au détriment de la phase TiC lors de la siliciuration (1<sup>ère</sup> RMI) tandis que la titanisation (2<sup>ème</sup> RMI) va développer à la fois les phases  $Ti_3SiC_2$  et TiC.

En conclusion, d'un point de vue élaboration et nature de la matrice finale, les composites élaborés par RMI à partir de suspensions SiC- $B_4C$  semblent présenter le plus d'avantages.

Cependant, une comparaison des propriétés mécaniques et du comportement sous atmosphère oxydante des différents composites reste à réaliser.

### 3.6 Conclusion

Des composites à renfort fibreux carboné présentant une matrice à base de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  - SiC - TiC -  $\text{TiB}_2$  ont été élaborés par une voie hybride EPI / RMI. L'imprégnation par électrophorèse est dans ce cas réalisée à partir d'une suspension de poudres TiC et  $\text{B}_4\text{C}$  ( $V_{\text{B}_4\text{C}}/V_{\text{TiC}} = 0,2$ ). La mise en suspension des poudres de TiC en utilisant le système d'additifs PEI et eau a nécessité un traitement acide préalable des poudres de manière à développer les sites d'adsorption des chaînes de PEI : Ti-OH. La concentration optimale en PEI a été déterminée égale à 1,5 mg/m<sup>2</sup>. Les imprégnations des préformes fibreuses 3D après électrophorèse ont été conduites en utilisant les mêmes paramètres champ électrique – temps de dépôt qu'au **chapitre 2** (40 V/cm, 2 min). Une bonne colonisation des préformes a été constatée avec des taux de remplissage de 50 à 65 % suivant la présence ou non d'une consolidation par CVI de la préforme.

La densification des préformes s'est faite par siliciuration autour de 1450°C. Une étude préliminaire sur pastille a permis de valider la formation de matrice  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ -SiC par siliciuration suivant la réaction 3-1 :  **$3 \text{TiC} + 2\text{Si} \rightarrow \text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{SiC}$** . Les essais de dureté réalisés ont fourni des résultats très encourageants sur la capacité d'une telle matrice à tolérer l'endommagement et à dévier les fissures. La transposition aux CMCs est apparue plus délicate avec la nécessité de trouver un compromis quant à la quantité de silicium à utiliser afin de favoriser la formation de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  tout en limitant la porosité résiduelle. Pour contourner ce problème a été mise en place l'utilisation de deux RMIs successives, une siliciuration suivie d'une titanisation. La matrice résultante est multiphasée et comporte de nombreux grains lamellaires microscopiques, témoins d'un développement significatif de la phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

Le composite final est constitué d'une matrice comportant des phases réfractaires SiC,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  et TiC, la phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  comme déviateur de fissures et  $\text{TiB}_2$  en tant que phase borée.

Avec des préformes présentant initialement une barrière sacrificielle de pyrocarbone de **10 e**, la dégradation de l'architecture fibreuse a été limitée mais l'utilisation à l'avenir de préformes avec une barrière plus épaisse sera nécessaire.

De même, l'utilisation de préformes à fibres de carbure de silicium, peu réactives vis-à-vis du silicium liquide, peut conduire à une amélioration du matériau par une dégradation moindre du renfort, mais également par une diminution du nombre de fissures d'élaboration en raison d'un coefficient de dilatation mieux adapté à celui de la matrice.

Finalement, suite à des problèmes d'approvisionnement en poudres de TiC, l'étude n'a malheureusement pas pu être poursuivie avec, en particulier, la réalisation d'éprouvettes pour essais mécaniques.

Malgré tout, une étude comparative des voies d'élaboration utilisées au **chapitre 2** et dans ce chapitre a été présentée. Si la mise en suspension et l'imprégnation paraissent facilitées dans le cadre de suspensions à base de SiC, l'étape de densification par RMI présente des avantages en termes de température et qualité d'imprégnation pour les composites obtenus à partir de suspensions de particules TiC-B<sub>4</sub>C. Au final, les matériaux élaborés présentent une matrice plus intéressante, en première analyse, dans le cas de préformes imprégnées à partir de suspensions SiC-B<sub>4</sub>C en raison d'un taux de TiC sensiblement inférieur.







---

# Conclusion Générale

### Conclusion Générale

---

L'étude menée sur l'élaboration et la caractérisation de composites à matrice céramique nanostructurée dans le système Si-B-C-X (X = Ti, N) s'inscrit à la fois dans le cadre :

- d'une amélioration des propriétés de la matrice à base de carbure de silicium de composites thermostructuraux à renfort carboné,
- de la mise au point d'un procédé d'élaboration novateur, efficace, rapide et fiable permettant une réduction des coûts de fabrication par rapport au procédé industriel d'infiltration chimique en phase vapeur isotherme, isobare (ICVI) développé au sein de Snecma Propulsion Solide.

A l'instar des matériaux composites  $C_f / SiC$  élaborés par Snecma Propulsion Solide, les composites à matrice améliorée élaborés dans cette étude entrent dans le cadre de la conception de pièces aéronautiques présentant une température de fonctionnement se situant entre 600°C et 1000°C.

La solution proposée dans le cadre de l'amélioration des propriétés de la matrice céramique consiste en la mise en œuvre d'un système matriciel non conventionnel multiphasé présentant une microstructure complexe. Cette matrice doit pouvoir allier phase(s) réfractaire(s), phase(s) borée(s) pour assurer les mécanismes d'autocicatrisation dès 600°C et phase(s) déviatrice(s) de fissures pour augmenter notamment la tolérance aux dommages du matériau. Répartis de manière homogène dans la matrice, ces différents constituants doivent être caractérisés par une faible densité, des propriétés mécaniques remarquables en température et une bonne résistance à l'oxydation. A ce titre, deux systèmes du type Si-B-C-X ont retenu notre attention à savoir le système Si-B-C-Ti et le système Si-B-C-N.

Dans le système Si-B-C-Ti, une matrice composée d'un mélange de phases carbures (SiC, TiC), de phases intermétalliques ( $Ti_5Si_3$ ,  $TiSi_2$ ), d'une phase ternaire lamellaire à caractère déviateur de fissures  $Ti_3SiC_2$  et d'une phase borée  $TiB_2$  a été envisagée. L'ensemble de ces phases est à l'équilibre pour un large domaine de température entre 1400°C et 1800°C (températures d'élaboration de la matrice).

Dans le système Si-B-C-N, la matrice à concevoir est moins complexe, cette dernière étant constituée d'une phase réfractaire carbure de silicium et d'une phase nitrure de bore satisfaisant à la fois le caractère autocicatrisant et déviateur de fissures de la matrice.

Pour réaliser de telles matrices, un procédé d'élaboration innovant en 4 étapes a été mis en place. Ce procédé mixte alliant rapidité, efficacité et fiabilité permet d'assurer la faisabilité de ces composites.

Dans un premier temps, des renforts fibreux carbonés de type Guipex® ont été consolidés par CVI de manière à **envelopper les fibres d'une interphase pyrocarbone ou multicouches pyrocarbone et carbure de silicium**. Cette interphase est la clef de voûte des propriétés mécaniques originales des composites à matrice céramique par rapport aux céramiques techniques. Cette étape a été réalisée par Snecma Propulsion Solide.

Dans un second temps, des **poudres céramiques nanométriques carbures** (SiC, TiC, B<sub>4</sub>C) ou nitrures (BN) ont été **mises en suspension**. Pour favoriser par la suite l'imprégnation de ces poudres dans les préformes, la réalisation de suspensions colloïdales stables, présentant des particules céramiques les plus chargées et les mieux dispersées possibles est nécessaire. Deux systèmes de suspensions ont été mis en oeuvre à savoir les suspensions à base de poudres de SiC et celles à base de poudres de TiC.

Dans un troisième temps, l'architecture fibreuse 3 D a été **imprégnée par électrophorèse (EPI)** en appliquant une tension constante entre deux contre-électrodes en graphite et le renfort fibreux servant d'électrode de dépôt. Cette technique doit permettre une colonisation homogène et dense du réseau de fibres par les poudres céramiques.

Enfin, dans un quatrième temps, la préforme préimprégnée par les poudres a été **densifiée** suivant deux procédés :

- un **procédé réactif par infiltration réactive d'un métal (RMI)** au sein du matériau de manière à former in-situ les phases de la matrice du composite (méthode utilisée dans le système Si-B-C-Ti),
- un **procédé non réactif par frittage flash ou spark plasma sintering (SPS)** où les phases constitutives de la matrice sont déjà présentes au sein du composite après l'EPI (méthode utilisée pour le système Si-B-C-N).

Si le procédé RMI a conduit à la synthèse de la matrice la plus originale et la plus complexe, le procédé SPS permet d'avoir un meilleur contrôle de la structure du matériau notamment en termes d'homogénéité des phases et de taille des grains.

Deux terminologies ont alors été développées suivant la technique de densification utilisée :

- l'EPI / RMI pour une densification de la matrice du composite par RMI,
- l'EPI / SPS pour une densification de la matrice du composite par SPS.

L'étude a ensuite été divisée en 2 parties suivant la nature des suspensions utilisées initialement, à savoir à base de poudres de SiC ou de poudres de TiC.

### ***1. Elaboration des composites par les procédés EPI / SPS et EPI / RMI à partir de suspensions de poudres nanométriques de SiC***

Dans ce cas, des suspensions de poudres de SiC ou de mélanges de poudres SiC - B<sub>4</sub>C, SiC - BN ont été élaborées. Le système solvant / additif le plus approprié s'est révélé être le système éthanol ultra pur / polyéthylène imine 1 mg/m<sup>2</sup> - H<sub>2</sub>O 1% vol. Une concentration minimale de 10% vol de poudres dans la suspension est apparue nécessaire de manière à favoriser l'imprégnation à coeur des préformes durant une EPI. L'ajout de l'espèce borée jusqu'à 3 % vol n'a pas semblé affecter la qualité de la suspension et de l'imprégnation du matériau poreux. En revanche, l'apport d'une interphase entourant les fibres a provoqué une baisse des taux et de la qualité d'imprégnation en raison d'une diminution de l'accessibilité à la porosité du matériau. Pour des consolidations supérieures à **10 e** d'épaisseur, l'imprégnation est devenue même presque exclusivement inter fils. Avec des taux d'imprégnations variant de 50 à 70% suivant la nature des préformes et du mélange de poudres, la colonisation du matériau a été finalement suffisante pour les étapes de densification.

Des densifications par SPS ont été réalisées sur composites C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C et C<sub>f</sub> / SiC-BN présentant des interphases pyrocarbone d'épaisseur **e**. Une telle épaisseur est apparue adéquate pour assurer le rôle de fusible mécanique de l'interphase et favoriser l'imprégnation à cœur du matériau. L'étude réalisée par la suite démontre le contraire.

Différents frittages réalisés à 1600°C et 1650°C ont permis d'établir une amélioration de la densification de la matrice avec l'augmentation de la température. Cependant, seuls les composites à matrices SiC-B<sub>4</sub>C ont présenté un frittage avancé du matériau, sans doute en raison du carbure de bore jouant le rôle d'aide au frittage. Les matrices SiC-BN sont microporeuses.

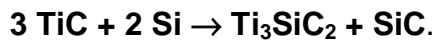
Ces matrices polyphasées et nanocristallisées ont démontré finalement une meilleure tolérance aux dommages que leurs homologues à base de carbure de silicium élaborés par CVI. Toutefois le comportement en flexion trois points des composites n'a pas donné les résultats attendus avec des contraintes à rupture 3 à 4 fois inférieures à celles des composites élaborés par CVI. La nouveauté du procédé, son manque d'optimisation (peu d'essais) et l'utilisation d'interphase au moins 3 fois plus fines que celles des matériaux issus de la CVI peuvent expliquer ces résultats. Toutefois, la marge de manœuvre assez large pour l'amélioration de la densification par frittage SPS laisse entrevoir de grandes potentialités pour le procédé d'élaboration EPI / SPS.

Les densifications par RMI ont été réalisées sur composites C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C présentant une interphase pyrocarbone d'épaisseur **20 e**. Cette épaisseur conséquente est nécessaire pour limiter l'agression du réseau fibreux par les métaux en fusion. La réaction de formation de la phase ternaire a servi de référence pour les différents essais de RMI :  $\text{SiC} + \text{C} + 3 \text{Ti} \rightarrow \text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Le carbure de silicium est fourni sous forme de poudres par EPI, le carbone provient de l'interphase et le titane (ou l'alliage Ti6Al4V) correspond au métal utilisé pour la densification. Les expériences réalisées entre 1650°C et 1750°C ont néanmoins révélé deux problèmes spécifiques.

- L'imprégnation de la préforme est presque exclusivement inter fils en raison de la mauvaise mouillabilité du carbone par le titane. La matrice formée in-situ s'ancre sur les premières fibres constituant le fil. La tenue du fil est assurée par la consolidation pyrocarbone formant la matrice intra fil.
- La diffusion du carbone des interphases vers le centre de la matrice pour conduire à la précipitation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> n'a pas lieu, et c'est la phase TiC qui est formée en bordure des fils.

Le centre de la matrice appauvrie en carbone s'apparente alors à un mélange eutectique à base de Ti et  $Ti_5Si_3C_x$ .

Une solution astucieuse proposée pour limiter ce dernier inconvénient a alors consisté en la réalisation d'une deuxième RMI de silicium à 1450°C de manière à réagir avec TiC pour former  $Ti_3SiC_2$  suivant la réaction :



Malgré quelques disparités entre les échantillons au niveau de la composition chimique de la matrice, ce procédé a permis la conception de composites à matrice multiphasée SiC (TiC) -  $TiSi_2$  -  $Ti_3SiC_2$  -  $TiB_2$  présentant un renfort fibreux apparemment pas trop endommagé par l'action des métaux liquides. Cette observation est d'autant plus vraie que l'échantillon élaboré est de petite taille.

Les caractérisations en flexion trois points et en traction ont cependant mis à jour le manque de maturité du procédé EPI / RMI par rapport au procédé CVI utilisé par Snecma Propulsion Solide dans le cadre de l'élaboration de composites  $C_f$  / SiC. Les faiblesses du matériau semblent être attribuables :

- à la dégradation du réseau fibreux, d'autant plus conséquente que le volume de l'échantillon élaboré était important (moins bon contrôle de l'imprégnation par RMI),
- au manque de contrôle de la liaison fibres / matrice avec la présence d'une matrice inter et intra fil de nature différente.

Les disparités en composition chimique entre les échantillons ne semblent influencer que faiblement sur les propriétés mécaniques compte tenu de la faible dispersion des résultats.

### ***2. Elaboration des composites par les procédés EPI / RMI à partir de suspensions à base de poudres nanométriques de TiC***

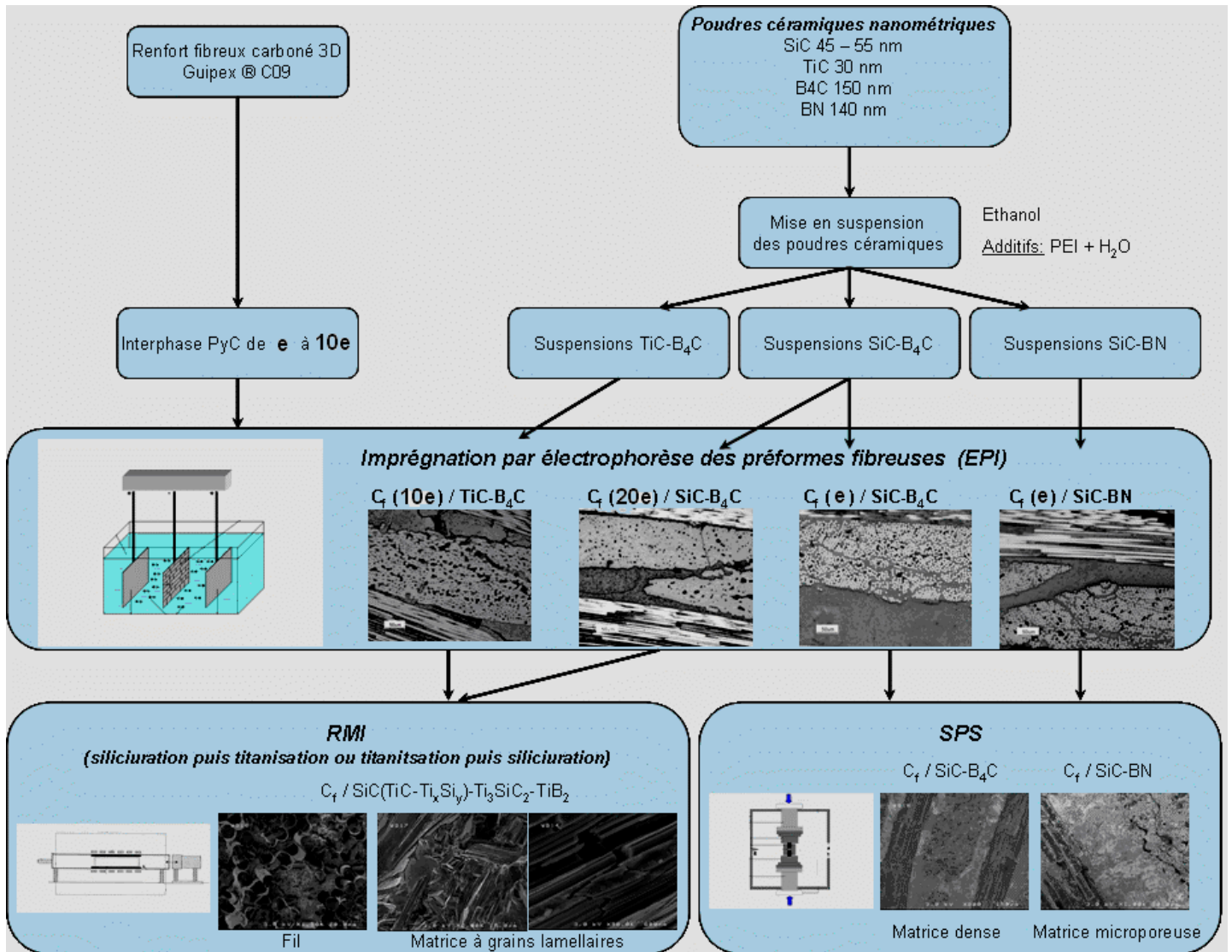
Les suspensions ont été réalisées dans ce second cas à partir de poudres de TiC ou de mélange de poudres TiC –  $B_4C$ . Le choix du système solvant / additif s'est également porté sur l'éthanol en tant que solvant et le polyéthylène imine en tant qu'agent dispersant.

Au préalable, un traitement acide des poudres de carbure de titane s'est révélé nécessaire afin de pouvoir réaliser leur dispersion en utilisant une concentration optimale en PEI de 1,5 mg/m<sup>2</sup>.

A l'instar des imprégnations réalisées à partir de suspensions à base de poudres de SiC, l'ajout jusqu'à 2 % vol. de B<sub>4</sub>C n'a affecté ni la stabilité de la suspensions, ni la qualité de l'imprégnation. En revanche, la présence d'une interphase rigidifiant la structure fibreuse a limité l'accessibilité des particules à la porosité du matériau. Toutefois avec des taux d'imprégnations de 50 % à 65 % suivant la présence ou non d'une consolidation, les composites après EPI sont aptes pour une densification par RMI. Dans ce cas précis, la densification de la matrice pulvérulente est conduite par siliciuration en se référant à la réaction  $3 \text{TiC} + 2 \text{Si} \rightarrow \text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Le silicium mouillant bien le carbone, une imprégnation inter et intra fil est observée. L'utilisation d'une consolidation par CVI de la préforme, avec au moins une épaisseur de **10 e** de pyrocarbone, apparaît également indispensable pour limiter la dégradation des fibres. La réalisation au préalable de la matrice isolée a permis d'aboutir à la formation de céramique à grains micrométriques de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> enrobés de grains nanométriques de SiC. Cette matrice est caractérisée par une tolérance aux dommages remarquable et un caractère déviateur de fissures prononcé. Malheureusement, la densification des composites a posé un problème sur la quantité de silicium à utiliser pour favoriser la réaction de formation de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> tout en limitant la porosité résiduelle du matériau final. Une fois de plus, l'utilisation d'une seconde RMI, dans le cas présent une titanisation, a permis de s'affranchir de ce problème. Au final, ce procédé a conduit à la conception de composites à matrice SiC - TiC - Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> - Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> - TiB<sub>2</sub> présentant une dégradation de l'architecture fibreuse limitée. Cependant, des problèmes d'approvisionnement en poudres de TiC ont provoqué l'arrêt de l'étude avant la réalisation d'essais mécaniques. Néanmoins, une étude comparative des systèmes matriciels développés à partir des suspensions à base de poudres de SiC ou de TiC semble privilégier la première voie citée en raison d'une matrice finale présentant un taux de TiC sensiblement inférieur. Le carbure de titane peut en effet représenter une faiblesse potentielle de la matrice en terme de résistance à l'oxydation.



En conclusion, les procédés hybrides EPI / SPS et EPI / RMI mis en place puis développés dans le cadre de l'élaboration de CMCs à matrice nanostructurée dans le système Si-B-C-X (X = Ti, N) ont conduit à l'élaboration de matériaux présentant la combinaison de phases recherchées, cela quel que soit le système suspensif initial. L'ensemble des étapes de ces procédés est à ce titre présenté à la figure C1.



**Figure C-1 :** Schéma présentant l'ensemble des étapes régissant les procédés hybrides d'élaboration EPD / RMI et EPD / SPS, de la réalisation des suspensions à base de poudres de SiC ou de poudres de TiC à la densification du matériau composite

Les composites à matrice nanostructurée SiC - B<sub>4</sub>C et SiC - BN élaborés par EPI / SPS tout comme les composites à matrices multiphasées SiC (TiC) – Ti<sub>x</sub>Si<sub>y</sub> – Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> – TiB<sub>2</sub> conçus par EPI / RMI présentent l'ensemble des catégories de phases recherchées.

Les caractérisations physico-chimiques, morphologiques et mécaniques réalisées sur la matrice ont révélé des potentialités pour répondre à l'endommagement avec le développement de plusieurs mécanismes de dissipation d'énergie telle que la déviation des fissures. Cependant les caractérisations mécaniques sur composites ont prouvé le manque de maturité de ces procédés et les lacunes existant à ce jour sur le contrôle de plusieurs paramètres agissant sur les propriétés des matériaux élaborés.

Ainsi diverses perspectives d'améliorations sont envisageables concernant les différents procédés d'élaboration.

L'utilisation de préformes présentant des interphases d'épaisseur environ **3 e** ainsi qu'une étude plus approfondie sur l'influence des paramètres température, temps de palier et pression appliquée lors des densifications par frittage flash seraient nécessaires. Pour les densifications par RMI, l'utilisation de barrières sacrificielles plus épaisses (consolidations pyrocarbone par CVI) ou la recherche de véritables barrières de diffusion (oxydes :  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$  ou carbures :  $Mo_2C$ ) contre les agressions des métaux resteraient une voie à privilégier. L'utilisation de préformes de fibres de carbure de silicium pourrait également représenter une éventualité.

De même, la recherche d'un meilleur contrôle de l'imprégnation du composite dans les zones inter et intra fils par l'utilisation d'autres alliages métalliques devrait être menée. En particulier, l'utilisation de composés moins réactifs que le titane comme TiAl ou les eutectiques Ti/Si (8% pds de silicium) pourrait permettre à la fois de mieux imprégner la préforme, de réduire les températures d'élaboration (autour de  $1450^\circ C$  pour TiAl et de  $1330^\circ C$  pour les eutectiques Ti/Si), et de n'avoir recours qu'à une seule étape d'infiltration pour obtenir une matrice présentant les phases désirées.

Les étapes de mise en suspension et d'imprégnation par EPI peuvent être également améliorées par un meilleur contrôle des liaisons de surface des poudres céramiques. Le greffage de fonction de type silanol à l'ensemble des poudres céramiques permettrait notamment la réalisation de mélanges sans avoir à se soucier de la compatibilité des différentes espèces en suspension.

Concernant les essais de caractérisations, une étude du comportement des matériaux élaborés en température sous air (durée de vie) représenterait une étape supplémentaire pour la validation de ces composites.



---

# Références Bibliographiques

---

### Références Bibliographiques:

- [J.H. Adair et al., 2001]** J.H. Adair, E. Suvaci and J. Sindel  
*Surface and colloid chemistry*  
 Encyclopedia of Materials: Science and Technology, pp 8996 – 9006, 2001
- [R.M. Aikin, 1997]** R.M. Aikin  
*The mechanical properties of in-situ composites*  
 JOM 49, Vol. 8, pp 35 - 39, 1997
- [G.R. Anstis et al., 1981]** G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D.P. Marshall  
*A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness : I. Direct crack measurements*  
 Journal of the American Ceramic Society 64, vol. 9, pp 533 – 538, 1981
- [J. Aveston et al., 1971]** J. Aveston, G. Cooper and A. Kelly  
*Single and multiple fracture*  
The properties of composites  
 IPC Science and Technology Press, Guildford, UK, pp 15-26, 1971
- [K.H. Baik et al., 2001]** K.H. Baik and P.S. Grant  
*Chemical interaction between sigma 1140 + SiC fibre and Ti-6Al-4V*  
 Scripta Materialia 44, pp 607 – 612, 2001
- [J.-P. Bailon et al., 2000]** J.P.-Bailon and J.-M. Dorlot  
Des Matériaux, 3<sup>ème</sup> édition  
 Presses Internationales Polytechnique, 2000
- [M.W. Barsoum et al., 1996]** M.W. Barsoum and T. El-Raghy  
*Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>*  
 Journal of the American Ceramic Society Soc. 79, vol. 7, pp 1953 – 1956, 1996
- [M.W. Barsoum et al., 1999]** M. W. Barsoum, T. EL-Raghy, C.J. Rawn, W. D. Porter, H. Wang, E.A. Payzant and C.R. Hubbarc  
*Thermal properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>*  
 Journal of Physics and Chemistry of Solids 60, pp 429 –439, 1999
- [M.W. Barsoum, 2000]** M.W. Barsoum,  
*The M<sub>N+1</sub> AX<sub>N</sub> phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates*  
 Prog. Solid St. Chem. Vol. 28, pp 201 - 281, 2000
- [C. Bathias, 2005]** C. Bathias  
Materiaux Composites  
 L'Usine Nouvelle DUNOD, 2005
- [A. Bellucci et al., 2004]** A. Bellucci, D. Gozzi and A. Latini  
*Overview of TiC/TiO<sub>2</sub> (rutile) interface*  
 Solid State Ionics 172, pp 369 – 375, 2004
- [N. Bertolino et al., 1999]** N. Bertolino, U. Anselmi-Tamburini, F. Maglia, G. Spinolo and Z.A. Munir  
*Combustion synthesis of Zr-Si intermetallic compounds*  
 Journal of Alloys and Compounds 288, pp 238 – 248, 1999
- [S. Bertrand, 1998]** S. Bertrand  
*Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées (PyC/SiC)<sub>n</sub> et (BN/SiC)<sub>n</sub>*  
 Thèse, Université de Bordeaux I, 1998
- [A.K. Bhattacharya, 1991]** A.K. Bhattacharya,  
*Effect of silicon carbide reinforcement on the properties of combustion-synthesized titanium silicide*  
 Journal of the American Ceramic Society 74, vol. 10, pp 2707 – 2710, 1991
- [A.R. Boccaccini et al., 1996]** A.R. Boccaccini, P.A. Trusty, D.M.R. Taplin and C.B. Ponton  
*Colloidal processing of a mullite matrix material suitable for infiltrating woven fibre preforms using electrophoretic deposition*  
 Journal of the European Ceramic Society 16, pp 1319 – 1327, 1996

- [A.R. Boccaccini et al., 2001]** A. R. Boccaccini, C. Kaya, K. K. Chawla  
*Use of electrophoretic deposition in the processing of fibre reinforced ceramic and glass composites: a review*  
Composites: Part A 32, pp 997 – 1006, 2001
- [A.R. Boccaccini et al., 2004]** A.R. Boccaccini, P. Karapappas and J.M. Marijuan  
*TiO<sub>2</sub> coatings on silicon carbide and carbon fibre substrates by electrophoretic deposition*  
Journal of Materials Science 39, pp 851 – 859, 2004
- [F. Bouyer, 1999]** F. Bouyer  
*Elaboration de matériaux céramiques par électrophorèse*  
Thèse, Université de Franche-Comté, 1999
- [F. Bouyer et al., 1999]** F. Bouyer and A. Foissy  
*Electrophoretic deposition of silicon carbide*  
Journal of the American Ceramic Society 82, Vol. 8, 2001 – 2010, 1999
- [N.P. Brodnikovskii et al., 2003]** N.P. Brodnikovskii, M.P. Burka, D.G. Verbilov, A.N. Demidik, I.I. Ivanova, A.Y. Koval, E.P. Pechkovskii, G.P. Polushko and S.A. Firstov  
*Structure and mechanical properties of porous titanosilicon carbide Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>*  
Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 42, Nos. 7-8, pp 424 – 432, 2003
- [C.A.A. Cairo et al., 2001]** C.A.A. Cairo, M.L.A. Graça, C.R.M. Silva and J.C. Bressiani  
*Functionally gradient ceramic coating for carbon-carbon antioxidation protection*  
Journal of the European Ceramic Society 21, pp 325 – 329, 2001
- [J.C. Cavalier et al., 1989]** J.C. Cavalier, A. Lacombe and J.M. Rougès  
Editors : A.R. Bunsell, P. Lamicq and A. Massiah  
**Developments in the science and technology of composite materials**  
London Elsevier, p 99, 1989
- [S. Chand, 2000]** S. Chand  
*Review: carbon fibers for composites*  
Journal of Materials Science 35, pp 1303 – 1313, 2000
- [W. Chen et al., 2005]** W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, J.R. Groza and Z.A. Munir  
Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process, I. Effect of dc pulsing on reactivity  
*Materials Science and Engineering A 394*, pp 132 – 138, 2005
- [L. Cherniak et al., 2002]** L. Cherniak, I. Massover and L. Gal-Or  
*Electrophoretic deposition of non-oxide ceramic powders from ethanol suspensions*  
Electrochemical Society Proceedings 21, pp 110 - 117, 2002
- [F. Christin, 2001]** F. Christin  
Editors : W. Krenkel, R. Naslain and H. Schneider  
*Design, fabrication and applications of C/C, C/SiC and SiC/SiC composites*  
**High temperature ceramic matrix composites**  
Wiley-VCH, Weinheim, pp 732 – 743, 2001
- [F. Christin, 2005]** F. Christin  
A global approach to fiber nD architectures and self-sealing matrices : from research to production  
International Journal of Applied Ceramic Technology 2, Vol. 2, pp 97 – 104, 2005
- [A. Chrysanthou et al., 2003]** A. Chrysanthou, Y.K. Chen, A. Vijayan and J. O'Sullivan  
*Combustion synthesis and subsequent sintering of titanium-matrix composite*  
Journal of Materials Science 38, pp 2073 – 2077, 2003
- [T. Damjanovic et al., 2005]** T. Damjanovic, Chr. Argiris, G. Borchardt, H. Leipner, R. Herbig, G. Tomandl and R. Weiss  
*Oxidation protection of C/C-SiC composites by an electrophoretically deposited mullite precursor*  
Journal of the European Ceramic Society 25, pp 577 - 587, 2005
- [E. De et al., 1999]** Debnah De and P. S. Nicholson  
*Role of ionic depletion in deposition during electrophoretic deposition*  
Journal of the American Ceramic Society 82, vol. 11, pp 3031 – 3036, 1999

- [Y. Ding *et al.*, 2005] Y. Ding, S. Dong, Z. Huang and D. Jiang  
*Fabrication of short C fiber-reinforced SiC composites by spark plasma sintering*  
Ceramics International, 2005, article in press
- [S. Dong *et al.*, 2003] S. Dong, Y. Katoh and A. Kohyama  
*Preparation of SiC/SiC composites by hot pressing, using Tyranno-SA fiber as reinforcement*  
Journal of the American Ceramic Society 86, vol. 1, pp 26 – 32, 2003
- [C. Droillard, 1995] C. Droillard  
*Processing and characterization of SiC matrix composites with multilayered C/SiC interphase*  
Thèse, Université Bordeaux 1, 1993
- [Y. Du *et al.*, 2000] Y. Du, J.C. Schuster  
*Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Titanium-Silicon-Carbon system*  
Journal of the American Ceramic Society 83, Vol. 1, pp 197 – 203, 2000
- [M. Dupeux, 2004] M. Dupeux  
**Sciences des matériaux**  
Editions Dunod, Paris, 2004
- [T. El-Raghy *et al.*, 1997] T. El-Raghy, A. Zavaliangos, M. W. Barsoum and S. R. Kalidindi  
*Damage mechanisms around hardness indentations in  $Ti_3SiC_2$*   
Journal of the American Ceramic Society 80, Vol. 2, pp 513 – 516, 1997
- [T. El-Raghy *et al.*, 1999] T. El-Raghy and M.W. Barsoum  
*Processing and mechanical properties of  $Ti_3SiC_2$ : I, reaction path and microstructure evolution*  
Journal of the American Ceramic Society 82, Vol. 10, pp 2849 – 2854, 1999
- [Z. Fan *et al.*, 2003] Z. Fan, Y. Song, J. Li, L. Liu, J. Song, J. Chen, G. Zhai, and J. Shi  
*Oxidation behavior of fine-grained SiC- $B_4C$ /C composites up to 1400°C*  
Carbon 41, pp 429 – 436, 2003
- [J. Feigenblum, 2002] J. Feigenblum  
*Procédé inductif d'enduction métallique de fibres par voie liquide*  
Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2002
- [N. Frage *et al.*, 2006] N. Frage, N. Froumin, M. Aizenshtein, L. Kutsenko, D. Fuks and M.P. Dariel  
*Reactive wetting in titanium carbide / non-reactive metal systems*  
Current Opinion in Solid State Materials Science, 2006, article in press
- [Y. Fukada *et al.*, 2004, 1] Y. Fukada, N. Nagarajan, W. Mekky, Y. Bao, H.S. Kim and P.S. Nicholson  
*Electrophoretic deposition – mechanisms, myths and materials*  
Journal of Materials Science 39, pp 781 – 801, 2004
- [Y. Fukada *et al.*, 2004, 2] Y. Fukada, P.S. Nicholson  
*The role of Si-O species in the colloidal stability of silicon-containing ceramic powders*  
Journal of the European Ceramic Society 24, pp 17 – 23, 2004
- [D. Gay, 1997] D. Gay  
**Matériaux composites 4ème édition revue et augmentée**  
Hermès, 1997
- [P. Greil, 1995] P. Greil  
*Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers*  
Journal of the American Ceramic Society 78, Vol. 4, pp 835 – 848, 1995
- [P. Greil, 1998] P. Greil  
*Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics*  
Journal of the European Ceramic Society 18, pp 1905 – 1914, 1998
- [P. Greil, 2000] P. Greil  
*Polymer derived engineering ceramics*  
Advanced engineering materials 2, Vol. 6, pp 339 – 347, 2000

**[Q. Guo et al., 1999]** Q. Guo, J. Song, L. Liu and B. Zhang  
*Relationship between oxidation resistance and structure of B<sub>4</sub>C–SiC/C composites with self-healing properties*  
Carbon 37, pp 33 – 40, 1999

**[Handbook of chemistry and physics, 1983 – 1984]**

**Handbook of chemistry and physics**

CRC Press, 64<sup>th</sup> edition, 1983 - 1984

**[F. Harbach et al., 1998]** F. Harbach and H. Nienburg  
*Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions – I. Basic concepts and application to zirconia*  
Journal of the European Ceramic Society 18, pp 675 – 683, 1998

**[W.B. Hillig, 1993]** W.B. Hillig  
*Melt infiltration-A generic process for making ceramic matrix composites*  
Ceramic Matrix Composites, Ed. N.P. Bansal, Ceramic Transactions 38, pp 3 – 26, 1993

**[W.B. Hillig, 1994]** W.B. Hillig  
Making ceramic composites by melt infiltration  
American Ceramic Society Bulletin 73, vol. 4, pp 56 – 62, 1994

**[R.J. Hunter, 1989]** R.J. Hunter  
**Foundations of Colloid Science Volume 1 and Volume 2**  
Oxford Science Publications (1989)

**[H. Högberg et al., 2005]** H. Högberg, L. Hultman, J. Emmerlich, T. Joelsson, P. Eklund, J.M. Molina-Aldareguia, J.-P. Plamquist, O. Wihelmsson and U. Jansson  
*Growth and characterization of MAX-phase thin films*  
Surface & Coatings technology 193, pp 6 – 10, 2005

**[J.C. Ichard, 2002]** J.C. Ichard  
*Composites à matrice céramique à conductivité thermique améliorée*  
Thèse, Université de Bordeaux1, N° d'ordre 2625, 2002

**[T.J. Illston et al., 1993]** T. J. Illston, C. B. Ponton, P. M. Marquis and E. G. Butler  
*The manufacture of woven fibre ceramic matrix composites using electrophoretic deposition*  
Third Euro-Ceramics, Vol. 1, pp 419 – 424, 1993

**[M. Kang et al., 2005]** M. Kang and M.-H. Lee  
*Synthesis and characterization of Al-, Bi-, and Fe-incorporated mesoporous titanosilicate (MPTS) materials and their hydrophilic properties*  
Applied Catalysis A: General 284, pp 215 – 222, 2005

**[Y. Katoh et al., 2002]** Y. Katoh, S.M. Dong and A. Kohyama  
*Thermo-mechanical properties and microstructure of silicon carbide composites fabricated by nano-infiltrated transient eutectoid process*  
Fusion Engineering and Design 61-62, pp 723 – 731, 2002

**[Y. Katoh et al., 2002, 2]** Y. Katoh, S.M. Dong and A. Kohyama  
*A novel processing technique of silicon carbide-based ceramic composites for high temperature applications*  
Ceram. Trans. 144, pp 77 – 86, 2002

**[C. Kawai et al., 1996]** C. Kawai and S. Wakamatsu  
*Fabrication of C/SiC composites by an electrodedeposition / sintering method and the control of the properties*  
Journal of Materials Sciences 31, Vol. 8, pp 2165 – 2170, 1996

**[C. Kaya et al., 1999]** C. Kaya, A.R. Boccaccini and P.A. Trusty  
*Processing and characterisation of 2-D woven metal fibre-reinforced multilayer silica matrix composites using electrophoretic deposition and pressure filtration*  
Journal of the European Ceramic Society 19, pp 2859 – 2866, 1999

**[C. Kaya et al., 2002]** C. Kaya, X. Gu, I. Al-Dawery and E.G. Butler  
*Microstructural development of woven mullite fibre-reinforced mullite ceramic matrix composites by infiltration processing*  
Science and Technology of Advanced Materials 3, pp 35 – 44, 2002



- [H.-M. Kim, 1998]** H.-M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, S. Nishiguchi and T. Nakamura  
*Graded surface structure of bioactive titanium prepared by chemical treatment*  
*J. Biomed Mater. Res.* 45, pp 100 – 107, 1999
- [F.K. Ko, 1989]** F.K. Ko  
*Preform fiber architecture for ceramic-matrix composites*  
American Ceramic Society Bulletin 68, Vol. 2, pp 401 – 414, 1989
- [A. Kohyama et al., 2004]** A. Kohyama and Y. Katoh  
*Method for producing SiC fiber-reinforced SiC composite material by means of hot press*  
United States Patent Application Publication, N° US 2004/401133323A1, 2004
- [J.D. Kuntz et al., 2004]** J.D. Kuntz, G.-D. Zhan, A.K. Mukherjee  
*Nanocrystalline-matrix ceramic composites for improved fracture toughness*  
MRS bulletin, pp 22 – 27, january 2004
- [R. Labbens, 1980]** R. Labbens  
**Introduction à la mécanique de la rupture**  
Editions Pluralis, Paris, 1980
- [J. Lamon et al., 2005]** J. Lamon  
*Relations structure – propriétés dans les composites à matrice céramique et renfort textile*  
Ann. Chim. Sci. Mat. 30, Vol. 6, pp 621 - 636, 2005
- [F. Lamouroux et al., 1993]** F. Lamouroux, X. Bourrat, R. Naslain, and M. Cataldi,  
*Structure/Oxidation Behavior Relationships in the Carbonaceous Constituents of 2D-C/PyC/SiC Composites*  
Carbon 31, Vol. 8, pp 1273 – 1288, 1993
- [F. Lamouroux et al., 1995]** F. Lamouroux, X. Bourrat, R. Naslain and J. Thebault  
*Silicon carbide infiltration of porous C-C composites for improving oxidation resistance*  
Carbon 33, Vol. 4, pp 525 – 535, 1995
- [F. Lamouroux et al., 1999, 1]** F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain and M. Cataldi  
*Oxidation-resistant carbon fibre reinforced ceramic-matrix composites*  
Composites Science Technology 59, pp 1073 – 1085, 1999
- [F. Lamouroux et al., 1999, 2]** F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler and R. Naslain  
*A multilayer ceramic matrix for oxidation resistant carbon fibers-reinforced CMCs*  
Key Engineering Materials 164-165, pp 365 -368, 1999
- [J.A. Lewis, 2000]** J.A. Lewis  
*Colloidal processing of ceramics*  
Journal of the American Ceramic Society 83, Vol. 10, pp 2341 – 2359, 2000
- [J. Li et al., 2002]** J. Li, D. Jiang and S. Tan  
*Microstructure and mechanical properties of in situ produced  $Ti_5Si_3/TiC$  nanocomposites*  
Journal of the European Ceramic Society 22, pp 551 – 558, 2002
- [J.F.Li et al., 2001]** J.-F. Li, W . Pan, F. Sato and R. Watanabe  
*Mechanical properties of polycrystalline  $Ti_3SiC_2$  at ambient and elevated temperatures*  
Acta Materialia 49 , pp 937 – 945, 2001
- [J.-G. Li et al., 1996]** J.-G. Li and H. Hausner  
*Reactive wetting in the liquid silicon / solid carbon system*  
Journal of the American Ceramic Society 79, Vol. 4, pp 873 – 880, 1996
- [S. Li et al., 2002]** S. Li, J. Xie, J. Zhao and L. Zhang  
*Mechanical properties and mechanism of damage tolerance for  $Ti_3SiC_2$*   
Materials Letters 57, pp 119 – 123, 2002
- [S. Li et al., 2003]** S. Li, J.-X. Xie, L.-T. Zhang and L.-F. Cheng  
*Mechanical properties and oxidation resistance of  $Ti_3SiC_2/SiC$  composite synthesized by in situ displacement reaction of Si and TiC*  
Materials Letters 57, pp 3048 -3056, 2003

- [S. Li *et al.*, 2003] S. Li, L. Cheng and L. Zhang  
*Oxidation behavior of  $Ti_3SiC_2$  at high temperature in air*  
Materials Science and Engineering A341, pp 112 – 120, 2003
- [S.-B Li *et al.*, 2004] S.-B. Li, J.-X. Xie, L.-T. Zhang, L.-F. Cheng  
*In situ synthesis of  $Ti_3SiC_2/SiC$  composite by displacement reaction of Si and TiC*  
Materials Science and Engineering A 1-2, Vol. 381, pp 51 – 56, 2004
- [B. Lim *et al.* 2001] B. Lim, S.-W. Park, S.-S. Lee and T.-W. Kim  
*The synthesis of  $Ti_3SiC_2$  by Si melt infiltration*  
25<sup>th</sup> Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B, pp 89- 95, 2001  
Editeurs: M. Singh, T. Jessen
- [W. Lisowski *et al.*, 2000] W. Lisowski, A.H.J. van den Berg, D. Leonard and H.J. Mathieu  
*Characterization of titanium hydride films covered by nanoscale evaporated Au layers: ToF-SIMS, XPS and AES depth profile analysis*  
Surface and Interface Analysis 29, pp 292 – 297, 2000
- [K.L. Luthra *et al.*, 1993] K.L. Luthra, R.N. Singh and M.K. Brun  
*Toughened Silcomp composites-process and preliminary properties*  
American Ceramic Society Bulletin 72, vol. 7, pp 79 – 85, 1993
- [K. Ma *et al.*, 1999] K. Ma and A.C. Pierre  
*Microstructure of kaolinite sediments made with unaged  $FeCl_3$*   
Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 145, pp 175 – 184, 1998
- [K. Maca *et al.*, 2004] K. Maca, H. Hadraba and J. Cihlar  
*Electrophoretic deposition of alumina and zirconia - I. Single-component systems*  
Ceramics international 30, pp 843 - 852, 2004
- [D.B. Marshall *et al.*, 1982] D.B. Marshall, B.R. Lawn and A.G. Evans  
*Elastic / Plastic Indentation damage in ceramics: the lateral crack system*  
Journal of the American Ceramic Society 65, Vol. 11, pp 561 – 566, 1982
- [T.B. Masalski *et al.*, 1986] T.B. Masalski and J.L. Murray  
Binary alloy phase diagrams  
American Society For Metals, 1986
- [H. Mei *et al.*, 2006] H. Mei, L. Cheng and L. Zhang  
*Damage mechanisms of C/SiC composites subjected to constant load and thermal cycling in oxidizing atmosphere*  
Scripta materialia 54, pp 163 – 168, 2006
- [P.J. Meschter *et al.*, 1989] P.J. Meschter and D.S. Schwartz  
Silicide-matrix materials for high temperature applications  
J. Met., p 52, 1989
- [P. Mogilevski *et al.*, 1993] P. Mogilevski, I. Gotman and E.Y. Gutmanas  
*Microstructure and thermal stability of coatings obtained by interaction of SiC and  $B_4C$  with Cr and Ti powders*  
Materials Science and Engineering A171, pp 271 – 279, 1993
- [K. Moritz *et al.*, 1993] K. Moritz and T. Reetz  
*Electrophoretic deposition of aluminium nitride*  
Third Euro-Ceramics V.1, pp 425 – 430, 1993
- [K. Moritz *et al.*, 2002] K. Moritz , E. Müller  
*Electrophoretic infiltration of woven carbon fibre mats with SiC powder suspensions*  
Key Engineering Materials , 7th Conference of the European Ceramic Society, pp 193 – 194, 2002
- [A. Mühlratzer, 1999] A. Mühlratzer  
*Production, properties and applications of ceramic matrix composites*  
Ceram. Forum Int.76, pp 30 - 35, 1999

- [E. Müller *et al.*, 2003] E. Müller, K. Moritz, R. Dittrich  
*Application of electrophoresis for fabricating SiC -matrix composites reinforced by carbon fibres*  
Electrophoretic Deposition : Fundamentals and Applications  
Proceeding of the International Symposium  
Proceedings Volume 202 – 221, pp 246 – 254, 2003
- [E. Müller *et al.*, 2004] E. Müller, R. Dittrich , K. Moritz  
*Studies on a novel route to C/SiC*  
Advanced Engineering Materials 6, Vol. 7, pp 568 - 572, 2004
- [R. Naslain, 1979] R. Naslain  
**Introduction aux matériaux composites, 2- Matrices métalliques et céramiques**  
Editions du CNRS , Institut des Matériaux Composites, 1979
- [R. Naslain, 1998] R. Naslain  
*The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites*  
Composites Part A 29 A, pp 1145 -1155, 1998
- [R. Naslain, 2001] R. Naslain  
*Ceramic matrix processed by CVI:highly tailorable non-brittle ceramics for thermostructural applications*  
**“The art of ceramics”, the blend of art and science in technology**  
Editor: N. Claussen  
Techna SRL, pp 13 – 85, 2001
- [R. Naslain *et al.*, 2001] R. Naslain, R. Pailler, X. Bourrat, S. Bertrand, F. Heurtevent, P. Dupel and F. Lamouroux  
*Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI*  
Solid States Ionics 141-142, pp 541 – 548, 2001
- [R. Naslain *et al.*, 2003] R. Naslain and F. Christin  
*SiC-matrix composite materials for advanced jet engines*  
MRS Bulletin, pp 654 – 658, September 2003
- [R. Naslain, 2004] R. Naslain  
*Design, preparation and properties of non oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview*  
Composites Science and Technology 64, pp 155 -170, 2004
- [R. Naslain, 2005] R. Naslain  
*SiC-matrix composites: non-brittle ceramics for thermostructural application*  
International Journal of Applied Ceramic Technology 2, Vol. 2, pp 75 – 84, 2005
- [J.N. Ness *et al.* 1986] J.N. Ness and T.F. Page  
*Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide*  
Journal of Material Science 21, pp 1377 – 1397, 1986
- [K. Niihara *et al.*, 1982] K. Niihara, R. Morena and D.P.H Hasselman  
*Evaluation of the KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios*  
Journal of Materials Science Letters 1, pp 13 – 16, 1982
- [K. Niihara, 1983] K. Niihara  
*A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics*  
Journal of Materials Science Letters 2, pp 221 – 223, 1983
- [K. Niihara *et al.*, 1993] K. Niihara, A. Nakahira and T. Sekino  
*Nanophase and nanocomposite materials*  
Materials Research Society Symposium Proceedings 286, Pittsburgh, p 405, 1993
- [R. W. O'Brien *et al.*, 1978] R. W. O'Brien and L. R. White  
Journal of Chemistry Society Faraday Trans. 2 274, pp 1607 – 1626, (1978)
- [A. Onuma *et al.*, 2004] A. Onuma, H. Kyono, S. Shimada and M. Desmaison  
*High temperature oxidation of sintered TiC in an H<sub>2</sub>O-containing atmosphere*  
Solid State Ionic 172, pp 417 – 419, 2004

- [M. Ordnung et al., 2002]** M. Ordnung, J. Lehmann and G. Ziegler  
*Electrophoretic deposition of silicon powder for producing fibre-reinforced ceramic matrix composites*  
Electrochemical Society Proceedings, Vol. 21, pp 255 – 262, 2002
- [T.F. Page et al., 1978]** T.F. Page and G.R. Sawyer  
*Microstructural characterization of REFEL (reaction-bonded) silicon carbide*  
Journal of Material Science 13, pp 885 – 904, 1978
- [R. Pampuch et al., 1986]** R. Pampuch, E. Walasek and J. Bialoskorski  
*Reaction mechanism in carbon-liquid silicon systems at elevated temperature*  
Ceramics International 12, pp 99 – 106, 1986
- [S. Pekin et al., 1995]** S. Pekin, I. Dümler and A. Zangvil  
*Microstructure development of  $B_4C$ - $TiB_2$  composites by in-situ reacting titanium with  $B_4C$  in the hot-press*  
Advances in ceramic-Matrix Composites III, pp 215 – 225, 1995
- [A.M. Popa et al., 2006]** A.M. Popa, J. Vleugels, J. Vermant and O. Van der Biest  
*Influence of surfactant addition sequence on the suspension properties and electrophoretic deposition behaviour of alumina and zirconia*  
Journal of the European Ceramic Society 26, Vol. 6, pp 933 – 939, 2006
- [C. Racault et al., 1994]** C. Racault, F. Langlais and R. Naslain  
*Solid state synthesis and characterization of the ternary phase  $Ti_3SiC_2$*   
Journal of Materials Sciences 29, pp 3384 - 3392, 1994
- [R. Radhakrishnan et al., 1996]** R. Radhakrishnan, C. H. Henager, J. L. Brimhall and S. B. Bhaduri  
*Synthesis of  $Ti_3SiC_2$  / SiC and  $TiSi_2$  / SiC composites using displacement reactions in the Ti-Si-C system*  
Scripta Materialia 34, Vol.12, pp 1809 – 1814, 1996
- [R. Radhakrishnan et al., 1999]** R. Radhakrishnan, J.J. Williams and M. Akinç  
*Synthesis and stability of  $Ti_3SiC_2$*   
Journal of Alloyed Compounds 285, pp 85 - 88, 1999
- [Z.S. Rack et al., 2000]** Z.S. Rak, L.D. Berkeveld and G. Snijders  
*Cf/SiC composites by a novel manufacturing method*  
ECN Energy Efficiency Materials Technology, 2000
- [R. Rosenkranz et al., 1992]** R. Rosenkranz, G. Frommeyer and W. Smarsky  
*Microstructures and properties of high melting point intermetallic  $Ti_5Si_3$  and  $TiSi_2$  compounds*  
Materials Science and Engineering A 150, vol. 1-2, pp 288 – 294, 1992
- [C. Sauder, 2001]** C. Sauder  
*Relation microstructure / propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone*  
Thèse, Université de Bordeaux I, 2001
- [P. Sarkar et al., 1996]** P. Sarkar and P. S. Nicholson  
*Electrophoretic Deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramics*  
Journal of the American Ceramic Society 71, Vol. 8, pp 1987 – 2002, 1996
- [P. Sarkar et al., 1997]** P. Sarkar, S. Datta and P.S. Nicholson  
*Functionally graded ceramic/ceramic and metal/ceramic composites by electrophoretic deposition*  
Composites Part B 28B, pp 49-56, 1997
- [G. Sasaki et al., 1994]** G. Sasaki, T. Suga, T. Yanai, K. Suganuma and K. Niihara  
*Microstructure of  $B_4C/TiB_2$  composite fabricated by reaction sintering of  $B_4C$  and  $TiC$*   
Journal of Ceramic Society. Japan 102, Vol. 4, pp 321 - 325, 1994
- [H. Sasaki et al., 1995]** H. Sasaki, E. Tokizaki, X.M. Huang, K. Terashima and S. Kimura  
*Temperature dependence of the viscosity of molten silicon measured by the oscillating cup method*  
Japanese Journal of Applied Physics 34, pp 3432 – 3436, 1995
- [D. Sciti et al., 2004]** D. Sciti, C. Melandri and A. Bellosi  
*Properties of  $ZrB_2$ -reinforced ternary composites*  
Advanced Engineering Materials 6, Vol. 9, pp 775 – 781, 2004

- [B. Schneider, 1995]** B. Schneider,  
*Sur l'oxydation active des céramiques à base de carbure de silicium*  
Thèse, No d'ordre: 1208, Université de Bordeaux I, 1995
- [J. Schiötz et al., 1998]** J. Schiötz, F. Di tolla and K. Jacobsen  
*Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes*  
Nature 391, p 561 - 563, 1998
- [J.F. Shackelford et al., 1995]** J.F. Shackelford, W. Alexander  
**CRC Materials Science and Engineering Handbook 3<sup>rd</sup> edition**  
1995
- [D.K. Shetty et al., 1985]** D.K. Shetty, I.G. Wright, P.N. Mincer and A.H. Clauer  
*Indentation fracture of WC-Co cermets*  
Journal of Materials Science 20, pp 1873 – 1882, 1985
- [S. Shimada et al., 1995]** S. Shimada, M. Nishisako and M. Inagaki  
*Formation and microstructure of carbon-containing oxide scales by oxidation of single crystals of zirconium carbide*  
Journal of the American Ceramic Society 78, Vol. 1, pp 41 – 48, 1995
- [S. Shimada et al., 2002]** S. Shimada  
*A thermoanalytical study of the oxidation of ZrC and HfC powders with formation of carbon*  
Solid State Ionics 149, pp 319 – 326, 2002
- [M. Singh et al., 1994]** M. Singh and D.R. Behrendt  
*Effect of carbon preform pore volume and infiltrants on the composition of reaction formed silicon carbide materials*  
Journal of Materials Synthesis and Processing 2, Vol. 2, pp 117 – 123, 1994
- [E. Stoll et al., 2006]** E. Stoll, P. Mahr, H.-G. Krüger, H. Kern, B. J. C. Thomas and A.R. Boccaccini  
*Fabrication technologies for oxide-oxide ceramic matrix composites based on electrophoretic deposition*  
Journal of the European Ceramic Society 26, Vol. 9, pp 1567 - 1576, 2006
- [J. Sun et al., 2001]** J. Sun, L. Gao  
*Dispersing SiC powder and improving its rheological behaviour*  
Journal of the European Ceramic Society 21, pp 2447 – 2451, 2001
- [Z. Sun et al., 2001, 1]** Z. Sun, Y. Zhou and M. Li  
*Oxidation behaviour of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-based ceramic at 900 – 1300°C in air*  
Corrosion Science 43, pp 1095 - 1109, 2001
- [Z. Sun et al., 2001, 2]** Z. Sun, Y. Zhou and M. Li  
*High temperature oxidation behavior of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-based material in air*  
Acta mater. 49, pp A347 - 4353, 2001
- [J. Tabellion et al., 2003]** J. Tabellion and R. Clasen  
*Electrophoretic deposition of SiC from aqueous suspensions*  
Electrophoretic Deposition : Fundamentals and Applications  
Proceeding of the International Symposium  
Proceedings Volume 202 – 221, pp 102 – 109, 2003
- [H. Takadama et al., 2001]** H. Takadama, H.-M. Kim, T. Kokubo and T. Nakamura  
*XPS study of the process of apatite formation on bioactive Ti-6Al-4V alloy in simulated body fluid*  
Science and Technology of Advanced Materials 2, pp 389 – 396, 2001
- [A. Tampieri et al., 1992]** A. Tampieri and A. Bellosi  
*Oxidation resistance of alumina-titanium nitride and alumina-titanium carbide composites*  
Journal of the American Ceramic Society 75, Vol. 6, pp 1688 – 1690, 2002
- [F. Tang et al., 2006]** F. Tang, T. Uchikoshi, K. Ozawa and Y. Sakka  
*Effect of polyethylenimine on dispersion and electrophoretic deposition behavior of nano-sized titania aqueous suspensions*  
Journal of the European Ceramic Society 26, Vol. 9, pp 1555 – 1560, 2006

- [**T. Uchikoshi et al., 2001**] T. Uchikoshi, K. Ozawa, B.D. Hatton and Y. Sakka  
*Dense, bubble-free ceramic deposits from aqueous suspensions by electrophoretic deposition*  
Journal of Materials Research 16, Vol. 2, pp 321 -324, 2001
- [**L. Vandeperre et al., 1997**] L. Vandeperre, O. Van der Biest, F. Bouyer, J. Persello and A. Foissy  
*Electrophoretic forming of silicon carbide ceramics*  
Journal of the European Ceramic Society 17, pp 373 – 376, 1997
- [**M.H. Van de Voorde et al., 1996**] M.H. Van de Voorde and M.R. Nedele  
*CMC's research in Europe and the future potential of CMC's in industry*  
TMS Annual Meeting, pp 3 – 21, 1996
- [**G. Wang et al., 1997**] G. Wang, P. Sarkar, P.S. Nicholson  
*Influence of acidity on the electrostatic stability of alumina suspensions in ethanol*  
Journal of the American Ceramic Society 80, Vol. 4, pp 965 – 972, 1997
- [**C.R. Wang et al., 2002**] C.R. Wang, J.-M. Yang and W. Hoffman  
*Thermal stability of refractory carbide/boride composites*  
Materials Chemistry and Physics 74, pp 272 – 281, 2002
- [**L. Wang et al., 2004**] L. Wang, W. Jiang, L. Chen and G. Bai  
*Microstructure of  $Ti_5Si_3$ -TiC- $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_5Si_3$ -TiC nanocomposites in situ synthesized by spark plasma sintering*  
Journal of Materials Research 19, Vol. 10, 2004
- [**T.J. Whalen et al., 1975**] T.J. Whalen and A.T. Anderson  
*Wetting of SiC,  $Si_3N_4$  and carbon by Si and binary Si alloys*  
Journal of the American Ceramic Society 58, pp 396 – 399, 1975
- [**J. Widegren et al., 2000**] J. Widegren and L. Bergström  
*The effect of acids and bases on the dispersion and stabilization of ceramic particles in ethanol*  
Journal of the European Ceramic Society 20, pp 659 - 665, 2000
- [**B. Williams et al., 2004**] B. Williams and R. Benander  
*Carbon-carbon reinforced melt infiltrated ceramic matrix composites*  
United States Patent Application Publication, N° US 2004/0207133A1, 2004
- [**J.H. Won et al., 2002**] J.H. Won, K.H. Kim, J.H. Chae and K.B. Shim  
*Sintering of attrition-milled TiN powders using a spark plasma sintering technique*  
*Journal of Ceramic Processing Research, vol. 3, N° 3, pp 166 – 170, 2002*
- [**T. Yamamoto et al., 2004**] T. Yamamoto, H. Kitaura, Y. Kodera, T. Ishii, M. Ohyanagi and Z.A. Munir  
*Consolidation of nanostructured b-SiC by spark plasma sintering*  
Journal of the American Ceramic Society 87, vol. 8, pp 1436 – 1441, 2004
- [**C.-H. Yeh et al., 1995**] C.-H. Yeh, M.-H. Hon  
*Dispersion and stabilization of aqueous TiC suspension*  
Ceramic International 21, pp 65 – 68, 1995
- [**C. Youn et al., 2004**] C. Youn, D. Jiang and S. Tan  
*Deposition of silicon carbide/titanium carbide laminar ceramics by electrophoresis and densification by spark plasma sintering*  
Journal of the American Ceramic Society 87, vol. 4, pp 759– 761, 2004
- [**W. Yucheng et al., 2002**] W. Yucheng and F. Zhengyi  
*Study of temperature field in spark plasma sintering*  
Materials Science and Engineering B90, pp 34 - 37, 2002
- [**G.J. Zhang et al., 2004**] G.J. Zhang, M. Ando, J.F. Yang, T. Ohji and S. Kanzaki  
*Boron carbide and nitride as reactants for in situ synthesis of boride-containing ceramic composites*  
Journal of the European Ceramic Society 24, pp 171 – 178, 2004
- [**H.B. Zhang et al., 2006**] H.B. Zhang, Y.C. Zhou, Y.W. Bao, M.S. Li and J.Y. Wang  
*Intermediate phases in synthesis of  $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_3Si(Al)C_2$  solid solutions from elemental powders*  
Journal of the European Ceramic Society 26, pp 2373 – 2380, 2006

- [J. Zhang et al., 2006]** J. Zhang, Q. Xu, F. Ye, Q. Lin, D. Jiang and M. Iwasa  
*Effect of citric acid on the adsorption behaviour of polyethylene imine (PEI) and the relevant stability of SiC slurries*  
Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 276, Vol. 1 – 3, pp 168 – 175, 2006
- [J.-X. Zhang et al., 2001]** J.-X. Zhang, D.-L. Jiang, S.-H. Tan, L.-H. Gui and M.-L. Ruan  
*Aqueous processing of titanium carbide green sheets*  
Journal of the American Ceramic Society Soc. 84, Vol. 11, pp 2537 – 2541, 2001
- [L. Zhang et al., 1998]** L. Zhang, and J. Wu  
*Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-based alloys: alloying behaviour, microstructure and mechanical property evaluation*  
Acta mater., Vol. 46, N° 10, pp 3535 – 3546, 1998
- [W.G. Zhang et al., 1998]** W.G. Zhang, H.M.Cheng, H. Sano, Y. Uchiyama, K. Kobayashi, L.J. Zhou, Z.H. Shen and B.L. Zhou  
*The effects of nanoparticulate SiC upon the oxidation behavior of C-SiC-B4C composites*  
Carbon 36, pp 1591 – 1595, 1998
- [I. Zhitomirsky, 2002]** I. Zhitomirsky  
*Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects.*  
Advances in Colloid and Interface Science 97, pp 279 – 317, 2002
- [H. Zhou et al., 1995]** H. Zhou and R.N. Singh  
*Kinetics model fro the growth of silicon carbide by the reaction of liquid silicon with carbon*  
Journal of the American Ceramic Society 78, Vol. 9, pp 2456 – 2462, 1995
- [Y. Zhou et al., 2000]** Y. Zhou, Z. Sun, J. Sun, Y. Zhang and J. Zhou  
*Titanium Silicon Carbide: a ceramic or a metal?*  
Z. Metallkd. 91, Vol. 4, pp 329 – 334, 2000
- [Y. Zhou et al., 2001]** Y. Zhou and Z. Sun  
*Micro-scale deformation of polycrystalline Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> under room-temperature compression*  
Journal of the European Ceramic Society 21, pp 1007 – 1011, 2001
- [Y. Zhou et al., 2004]** Y. Zhou, A. Honda, T. Takeda, M. Uehara, N. Enomoto and J. Hojo  
*Effect of surface treatment on dispersibility and EPD behaviour of fine SiC powder in aqueous suspension*  
Journal of the Ceramic Japan Society 112, vol. 5, pp S94 – S99, 2004
- [J.-O. Zhu et al., 2003]** J.-O. Zhu, B.-C. Mei, X.-W. Xu and J.Liu  
*Effect of aluminium on the reaction synthesis of ternary carbide Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>*  
Scripta Materialia 49, pp 693 – 697, 2003
- [X. Zhu et al., 2003]** X. Zhu, F. Tang, T. S. Susuki and Y. Sakka  
*Role of the initial degree of ionization of polyethylenimine in the dispersion of silicon carbide nanoparticles*  
Journal of the American Ceramic Society Soc. 86, vol. 1, pp 189 – 191, 2003







---

# ANNEXES

---

Table des Annexes

<b>Annexe 1</b>	Bases théoriques expliquant les phénomènes physico-chimiques intervenant lors de la mise en suspension de poudres	188
<b>Annexe 2</b>	Définition du potentiel $\zeta$	192
<b>Annexe 3</b>	Détermination du potentiel $\zeta$	194
<b>Annexe 4</b>	Influence de la concentration en particules sur la stabilisation d'un point de vue électrostatique de la suspension	198
<b>Annexe 5</b>	Consolidation de composite $C_f / SiC-B_4C$ par CVI SiC	200
<b>Annexe 6</b>	RMI de zirconium sur composites $C_f / SiC-B_4C$ imprégnés par EPI	204
<b>Annexe 7</b>	Conformation des chaînes de PEI	208

---

**Annexe 1**
**Bases théoriques expliquant les phénomènes physico-chimiques intervenant lors de la mise en suspension de poudres**

La qualité de la mise en suspension de poudres est évaluée à partir de la dispersion et de la stabilité des poudres dans le milieu suspensif (solvant + additifs).

Une phase dispersée est thermodynamiquement instable par rapport au reste de la solution, et ceci est lié au fait qu'un système devient plus stable lorsque sa surface diminue.

$$dG = \gamma \cdot dA, \quad \text{(Equation A1-1)}$$

Avec G, l'enthalpie libre du système,

$\gamma$ , l'énergie de tension superficielle,

A, la surface exposée.

A température et pression constantes,  $dG < 0$  pour  $dA < 0$ , les particules ont donc tendance à s'agglomérer pour diminuer la surface exposée.

La persistance des colloïdes en suspension est alors due à une stabilité sur le plan cinétique, c'est à dire à une faible vitesse d'agglomération des particules.

La stabilité et la dispersion ou non de colloïdes dans une suspension dépend des forces d'interaction entre particules. Les forces de stabilisation (répulsion entre particules) les plus courantes sont électrostatiques (particules chargées dans un milieu polaire) et / ou stériques (seules forces agissant en milieu apolaire) [R.J. Hunter, 1989]. Les forces d'attraction dites de Van der Waals sont issues d'interactions dipôle – dipôle [R.J. Hunter, 1989].

Les bases de la compréhension de la stabilité de particules chargées sont contenues dans la théorie DLVO ( Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) qui est fondée sur l'équation de poisson [R.J. Hunter, 1989], [I. Zhitomirsky, 2002], [P. Sarkar *et al.*, 1996] :

$$\varepsilon_r \varepsilon_0 \Delta \psi = -\rho \quad \text{(Equation A1-2)}$$

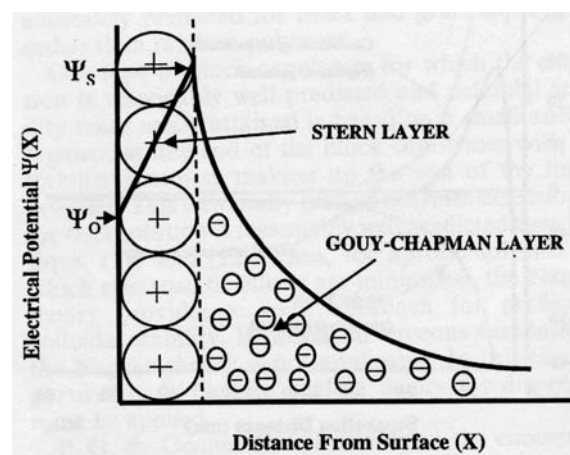
où  $\epsilon_r$  est la permittivité relative,

$\epsilon_0$  est la permittivité du vide,

$\psi$  est le potentiel électrostatique,

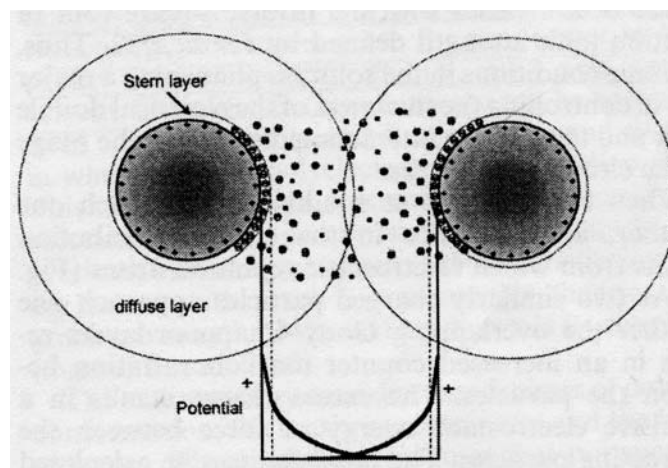
$\rho$  est la densité volumique d'ions dans la suspension.

En résumé, cette théorie établit que l'interaction entre deux particules consiste en l'opposition de deux forces indépendantes, à savoir les forces de répulsion électrostatique dues à la double couche électrique autour des particules (cf. figures A1-1 et A1-2) et les forces d'attraction de Van der Waals.



**Figure A1-1 :** Schéma de la double couche électrique [R.J. Hunter, 1989]

La couche de Stern correspondant à l'existence de charges fixes sur la surface de la particules (ionisation de la surface, adsorption d'ions,...) et la couche diffuse de Gouy-Chapman correspondant au rassemblement de charges de signe opposé (formation d'une atmosphère ionique) sont schématisées.



**Figure A1-2 :** Recouvrement des doubles couches de deux particules provoquant leur répulsion [R.J. Hunter, 1989]

L'énergie totale d'interaction  $V_T$  s'exprime donc de la manière suivante :

$$V_T = V_A + V_R, \quad \text{(Equation A1-3)}$$

$$\text{avec } V_A = -\frac{A}{6} \left( \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \quad \text{énergie d'attraction} \quad \text{(Equation A1-4)}$$

où A : constante d'Hamaker

$s = 2 + H/a$  avec H distance entre deux particules (sphères) et a rayon des particules

$$\text{et } V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a\psi^2 \ln(1 + e^{-\kappa H}) \quad \text{énergie de répulsion électrostatique} \quad \text{(Equation A1-5)}$$

(si  $\kappa a > 10$ ),

$$\text{ou } V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a\psi^2 e^{-\kappa H} \quad \text{énergie de répulsion électrostatique} \quad \text{(Equation A1-6)}$$

(si  $\kappa a < 5$ ),

où  $\psi$  est le potentiel de surface (souvent assimilé au potentiel  $\zeta$ ),

et  $\kappa$  est la constante de Debye ( $1/\kappa$  représente l'épaisseur de la double couche).

$$\kappa = \sqrt{\frac{I e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k T}} \quad \text{(Equation A1-7)}$$

avec  $I = \sum_i C_i z_i^2$ , la force ionique de la solution ( $C_i$  concentration des ions,  $z_i$  charge des ions).

e : charge d'un électron

k : constante de Boltzmann

T : température en Kelvin

La figure A1-3 représente l'allure globale de la courbe énergétique.

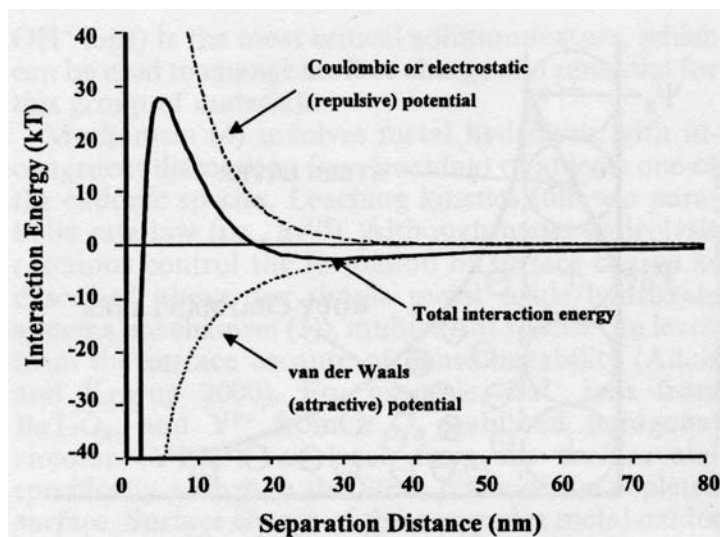


Figure A1-3 : Schéma de l'interaction énergétique entre deux particules suivant la distance les séparant (Théorie DLVO) [R.J. Hunter, 1989]

Cette énergie potentielle d'interaction décroît avec la distance.

Comme énoncé auparavant, un système colloïdal a une énergie libre supérieure à celle de la même matière à l'état condensé. Un passage à un état de plus basse énergie se produit spontanément s'il n'existe pas une barrière d'énergie substantielle. En présence de cette barrière ( $V_R > V_A$ , cf. figure A1-3) le système colloïdal est métastable. En l'absence de barrière, le colloïde devient instable.

Il apparaît également par cette théorie que la stabilité de la suspension du point de vue électrostatique dépend étroitement de la force ionique de la suspension. La longueur de Debye  $1/\kappa$  et donc l'énergie de répulsion coulombienne sont inversement proportionnelle à la force ionique du milieu et donc à la concentration en ions de la solution, ce qui n'est pas le cas des forces d'attraction de Van der Waals [P. Sarkar *et al.*, 1996], [E. Müller *et al.*, 2003]. Une augmentation de la force ionique favorisera une sédimentation du système.

Enfin la théorie DLVO ne prend pas en compte d'autres forces comme les forces stériques, souvent liées à la dissolution d'un polymère dans la suspension. Une partie du polymère va s'adsorber sur la particule tandis que d'autres segments vont former des barrières stériques contre l'agglomération des particules. Il est intéressant d'ajouter qu'il existe des polymères qui peuvent jouer un rôle électrostérique car ils chargent également les particules.

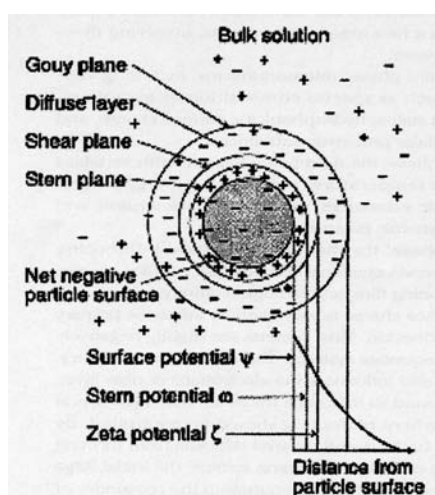
## Annexe 2

### Définition du potentiel $\zeta$

Lors de l'application d'un champ électrique dans une suspension contenant des particules chargées, celles-ci acquièrent une mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors au sein de la double couche un plan délimitant deux comportements d'ions différents. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface de la particule accompagnent celle-ci dans son mouvement alors que les ions ayant une attirance moindre se séparent progressivement de la surface.

C'est au niveau de ce plan de cisaillement qu'est défini le potentiel  $\zeta$ . Alors que la charge de surface des particules reste inaccessible, le potentiel  $\zeta$  est lui mesurable expérimentalement par des mesures électrocinétiques.

La figure A2-1 montre la localisation du potentiel  $\zeta$  au niveau de la double couche.



**Figure A2-1 :** Localisation du plan de cisaillement (shear plane) et du potentiel  $\zeta$  au niveau de la double couche [P. Sarkar *et al.*, 1996]

Le potentiel  $\zeta$  fournit une information sur le comportement électrostatique de la suspension en révélant notamment le comportement des ions interagissant avec la surface de la particule. Plus le potentiel  $\zeta$  sera élevé et plus les forces de répulsion coulombienne seront grandes, impliquant ainsi une augmentation de la stabilité des colloïdes en suspension.



Une suspension présentant un potentiel  $\zeta$  inférieur à 10 mV est souvent considérée comme instable, alors qu'une valeur supérieure à  $\pm 30$  mV confère en général une bonne stabilité.

La connaissance du potentiel  $\zeta$  sera donc importante lors de l'élaboration de suspension en milieu polaire (en effet, le potentiel  $\zeta$  ne fournit aucun renseignement sur une quelconque stabilisation stérique par exemple), et en particulier dans le cadre des dépôts par électrophorèse.

**Annexe 3****Détermination du potentiel  $\zeta$** 

Sous l'application d'un champ électrique E, les particules chargées sont animées d'une vitesse v. Celle-ci est limitée dans le liquide par des forces de frottement proportionnelles à la vitesse ( $F_{\text{frott}} = -\gamma v$ ). v s'exprime par la relation suivante :

$$v = \mu E \quad [\text{R.J. Hunter, 1989}] \quad (\text{Équation A3-1})$$

Où  $\mu$ , la mobilité électrophorétique de la particule en  $\mu\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , est reliée au potentiel  $\zeta$  par la formule d'Henry [R.J. Hunter, 1989].

$$\mu = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{3\eta} f(\kappa a) \quad (\text{Équation A3-2})$$

Avec :  $\eta$ , la viscosité du liquide

$\varepsilon_r \varepsilon_0$ , la permittivité diélectrique du liquide ( $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m et  $\varepsilon_r \text{Et-OH} = 24,3$ )

$1/\kappa$ , la longueur de Debye

a, le rayon de la particule

Le paramètre de Debye  $\kappa$  s'exprime à partir de l'équation A3-3

$$\kappa = \sqrt{\frac{2000 I F^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 R T}} \quad [\text{R.J. Hunter, 1989}] \quad (\text{Équation A3-3})$$

avec  $I = \sum_i C_i z_i^2$  la force ionique de la solution en mol/L ( $C_i$  concentration des

ions,  $z_i$  charge des ions)

F : Faraday (96480 C)

R : la constante des gaz parfaits

T : la température en Kelvin

La fonction  $f(\kappa a)$  est comprise entre 1 pour  $\kappa a \ll 1$  et 1,5 pour  $\kappa a \gg 1$ .

La longueur de Debye  $1/\kappa$  représente l'épaisseur de la double couche ionique.

Pour des particules bien plus petites que la longueur de Debye ( $\kappa a \ll 1$ ),  $\mu$  s'exprime à l'aide de la formule de Hückel [R.J. Hunter, 1989] :

$$\mu = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{3\eta} \quad (\text{Équation A3-4})$$

Pour des particules dont la taille est grande devant la longueur de Debye ( $\kappa a \gg 1$ ),  $\mu$  s'exprime à l'aide de la formule de Smoluchowski [R.J. Hunter, 1989] :

$$\mu = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \quad (\text{Équation A3-5})$$

La formule d'Henry n'est cependant réellement valable que pour des potentiels respectant le critère de validité suivant (faibles valeurs de potentiel  $\zeta$ ) :

$$\frac{\exp\left(\frac{ze\zeta}{2kT}\right)}{\kappa a} \ll 1 \quad [\text{R.J. Hunter, 1989}]$$

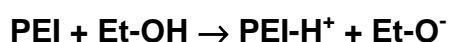
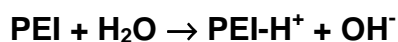
Ce critère suppose que les effets sur la charge liée à la déformation - distorsion et polarisation de la double couche lors de l'application d'un champ électrique sont négligeables. Cette approximation est envisageable pour de faibles valeurs de potentiel.

**Prenons deux exemples :**

Exemple 1 : SiC 2,7 % vol. + 1 mg/m<sup>2</sup> de PEI avec la surface spécifique du SiC mesurée à 28 m<sup>2</sup> /g.

$M_{w \text{ PEI}} = 25000 \text{ g/mol}$  d'où  $[\text{PEI}] = 9.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

On suppose que les réactions de dissociation possible du PEI sont les suivantes :



avec ET-OH : éthanol

La force ionique associée est alors :  $I = 0,5 \cdot ([\text{PEI-H}^+] + [\text{OH}^- / \text{ET-O}^-]) = [\text{PEI}]$

$$I \approx 10 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

On suppose dans ces calculs que la dissociation du PEI est complète (ce qui ne doit pas être le cas dans l'éthanol malgré l'addition d'eau (~ 1 % vol),  $\varepsilon_{r \text{ ET-OH}} = 24,3 < \varepsilon_{r \text{ H}_2\text{O}}$ )

Les calculs de  $I$ ,  $\kappa$  ( $T = 298 \text{ K}$ ) et  $\kappa a$  ( $a = 30 \text{ nm}$ ) sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Taux de dissociation du PEI	25 %	50 %	75 %	100 %
$I \text{ (mol/L)}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-5}$
$\kappa \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$0,03 \cdot 10^{-9}$	$0,04 \cdot 10^{-9}$	$0,05 \cdot 10^{-9}$	$0,06 \cdot 10^{-9}$
$\kappa a$	0,9	1,2	1,5	1,7

Compte tenu des valeurs de  $\kappa a$ , la formule de Smoluchowski (équation A1-5) n'est plus valable. Elle sous-estime le potentiel  $\zeta$  réel. De même, la formule de Hückel n'est pas applicable. En fait, si la formule d'Henry est valable, le potentiel  $\zeta$  est compris entre la valeur donnée par Smoluchowski (par l'expérience : 55 mV) et celle donnée par Hückel (82,5 mV).

En appliquant le critère de validité pour ces deux potentiels, on aboutit aux résultats suivants :

Taux de dissociation du PEI	25 %	50 %	75 %	100 %
Critère de validité	$3,2 < x < 5,5$	$2,4 < x < 4,15$	$1,9 < x < 3,3$	$1,7 < x < 2,9$

D'après le tableau ci-dessus, il apparaît que les valeurs de potentiel  $\zeta$  calculées à partir de la formule d'Henry sont approximatives (valeur du critère  $> 1$ ). Pour avoir des valeurs plus précises, il faudrait utiliser les solutions des calculs numériques d'O'Brien et White (1978) [R. W. O'Brien *et al.*, 1978]. Toutefois, dans le cas de cette étude, les valeurs obtenues suite aux mesures de mobilité en zétamétrie sont suffisantes pour réaliser des comparaisons entre suspensions afin de déterminer la suspension la plus stable.

Exemple 2 : SiC 2,7 % vol +  $10^{-2}$  mol/L de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

On suppose que la réaction de dissociation de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est la suivante :



La force ionique associée est alors :  $I = 0,5 \cdot ([\text{Al}^{3+}] \cdot 3^2 + [\text{Cl}^-]) = 0,5 \cdot ([\text{Al}^{3+}] \cdot 3^2 + 3 \cdot [\text{Al}^{3+}])$

$$I \approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Une fois encore, la dissociation de  $\text{AlCl}_3$  est supposée complète dans le calcul de la force ionique (ce qui ne doit pas être non plus le cas dans l'éthanol malgré l'addition d'eau (~ 1 % vol)).

Les calculs de  $I$ ,  $\kappa$  ( $T = 298 \text{ K}$ ),  $\kappa a$  ( $a = 30 \text{ nm}$ ) et du critère de validité ( $\zeta_{\text{Smoluchovski}} = 25 \text{ mV}$  et  $\zeta_{\text{Hückel}} = 37,5 \text{ mV}$ ) sont présentés dans le tableau suivant :

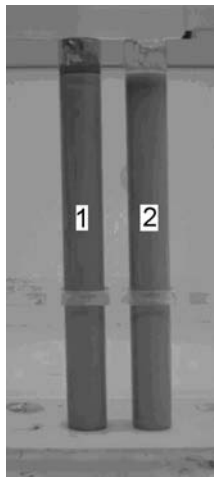
Taux de dissociation de $\text{AlCl}_3$	10 %	25 %	50 %	75 %	100 %
<b><math>I</math> (mol/L)</b>	0,006	0,015	0,03	0,045	0,06
<b><math>\kappa</math> (<math>\text{m}^{-1}</math>)</b>	$0,46 \cdot 10^{-9}$	$0,72 \cdot 10^{-9}$	$1,02 \cdot 10^{-9}$	$1,25 \cdot 10^{-9}$	$1,44 \cdot 10^{-9}$
<b><math>\kappa a</math></b>	13	21	30	37	43
<b>Critère de validité</b>	<b><math>0,35 &lt; x &lt; 0,7</math></b>	<b><math>0,2 &lt; x &lt; 0,45</math></b>	<b><math>0,15 &lt; x &lt; 0,3</math></b>	<b><math>0,1 &lt; x &lt; 0,25</math></b>	<b><math>0,1 &lt; x &lt; 0,2</math></b>

D'après les résultats ci-dessus, Il apparaît que pour le système  $\text{AlCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  + PVB, les valeurs de potentiel  $\zeta$  calculées à partir de la formule d'Henry remplissent relativement bien le critère de validité. Elles sont donc plus proches des valeurs réelles de potentiel  $\zeta$ , en comparaison avec le système PEI de l'exemple 1.

## Annexe 4

### Influence de la concentration en particules sur la stabilisation d'un point de vue électrostatique de la suspension

Il a été montré au chapitre 2 que le système SiC + PEI (1 mg/m<sup>2</sup>) est stable sur un plan électrostatique même à forte concentration en poudre. Ce phénomène peut expliquer les bons résultats obtenus en imprégnation par EPI. Le cliché suivant présente des éprouvettes de sédimentation après 12 jours de repos.



- 1 : SiC 10 % vol. + PEI 1 mg/m<sup>2</sup>  
2 : SiC 2,7 % vol. + PEI 1 mg/m<sup>2</sup>

Après 12 jours de repos

Les deux suspensions présentent des comportements très voisins en sédimentation. Cependant, d'un point de vue purement électrostatique, la théorie DLVO montre qu'une suspension plus concentrée en particules est moins stable.

Un autre paramètre permet également de mettre en évidence cet effet sur la stabilité d'une suspension. Il s'agit du taux de stabilité  $W$  [R.J. Hunter, 1989] décrit par l'équation suivante :

$$W = \exp\left(\frac{V_{\max} / k_B T}{2\kappa a}\right)$$

où  $V_{\max}$  est la hauteur maximale de la barrière de répulsion (en J)

$k_B$  la constante de Boltzman

$T$  la température (K)

---

Une comparaison des 2 systèmes SiC + PEI (1 mg/m<sup>2</sup>) à 2,7 % vol. et 10 % vol. a donc été réalisée en prenant les potentiels  $\zeta$  déterminés par zétamétrie afin d'observer la tendance générale.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

<b>Suspension</b>	<b>ln W</b>
SiC NA 60 nm 28 m <sup>2</sup> /g (10 % vol.)	3,4
SiC NA 60 nm 28 m <sup>2</sup> /g (2,7 % vol.)	8,5

L'augmentation de manière importante de la concentration en SiC (10 % vol) (et donc en PEI) implique bien une diminution de stabilité de la suspension du fait de l'augmentation de la force ionique.

## Annexe 5

### **Consolidation de composite C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C par CVI SiC**

La densification de préformes avec interphases (**e** et **3 e**) ou sans en utilisant la CVI a été expérimentée. Les préformes sont préalablement imprégnées par électrophorèse à partir de suspension SiC-B<sub>4</sub>C puis le matériau est soumis à une consolidation par CVI SiC (MéthylTrichloroSilane MTS utilisé comme réactif et H<sub>2</sub> comme gaz vecteur / réducteur). Les différents essais ont été réalisés sur le site de Snecma Propulsion Solide au Haillan.

L'idée reposait sur l'apport et la décomposition du gaz précurseur de SiC au sein des nanoporosités afin de former une matrice dense SiC-B<sub>4</sub>C (B<sub>4</sub>C provenant uniquement de l'EPI). Une diminution des macroporosités pouvait être également attendue.

Ce procédé hybride EPI / CVI permettrait alors une diminution des temps de densification par rapport à l'utilisation du procédé CVI seul, c'est-à-dire sans étape d'imprégnation par électrophorèse au préalable. L'obtention d'un matériau nanostructuré présentant une porosité légèrement inférieure à celle observée classiquement en CVI (~15%) serait également attendue.

Les résultats obtenus pour les différentes préformes avec ou sans présence d'un dépôt surfacique (issu de l'EPI) sont présentés dans le tableau A5-1 et montrent une mauvaise densification des matériaux.

**Tableau A5-1: Densité et porosité déterminées pour les échantillons densifiés par CVI SiC**

Interphases	Densité pycnométrie hélium	Porosité ouverte (%)
<b>Référence CVI Snecma Propulsion Solide</b>	2,30 ± 0,01	15 ± 4
<b>Aucune</b>	2,71 ± 0,01	18 ± 3,5
<b>PyC (e)</b>	2,54 ± 0,01	25 ± 4
<b>PyC (3 e)</b>	2,46 ± 0,01	27 ± 4
<b>Aucune</b>	2,63 ± 0,01	14 ± 4
<b>PyC (e)</b>	2,40 ± 0,01	27 ± 5
<b>PyC (3 e)</b>	2,29 ± 0,01	24 ± 5

**GC09** : avec dépôt de surface issu de l'EPI

**GC09** : sans dépôt de surface issu de l'EPI

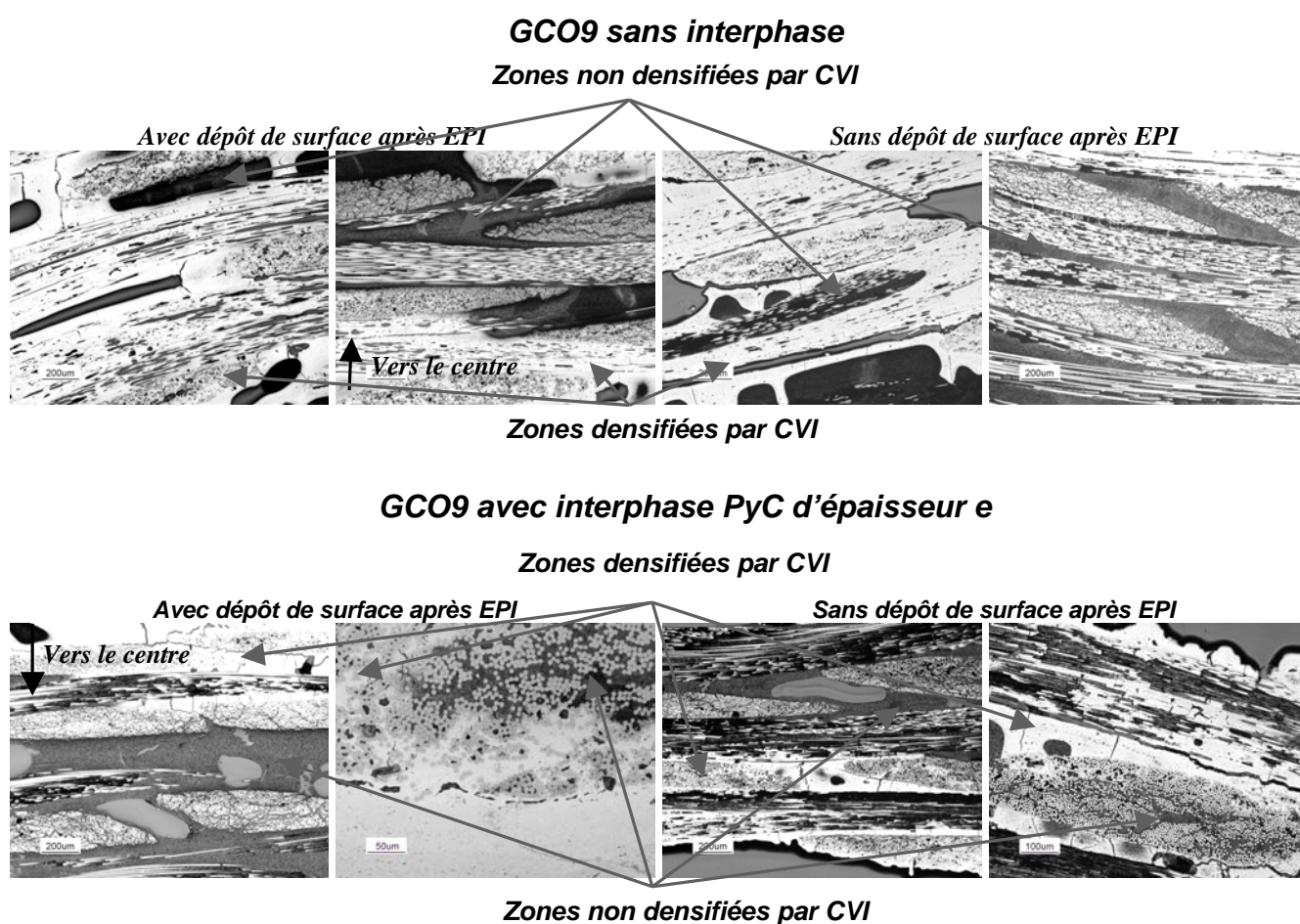
En effet, les porosités déterminées sont relativement élevées et supérieures à celles obtenues lors d'une consolidation classique par le procédé CVI uniquement (vrai surtout pour les préformes avec interphase). Cela laisse préjuger une mauvaise densification par CVI des composites imprégnés préalablement par électrophorèse.



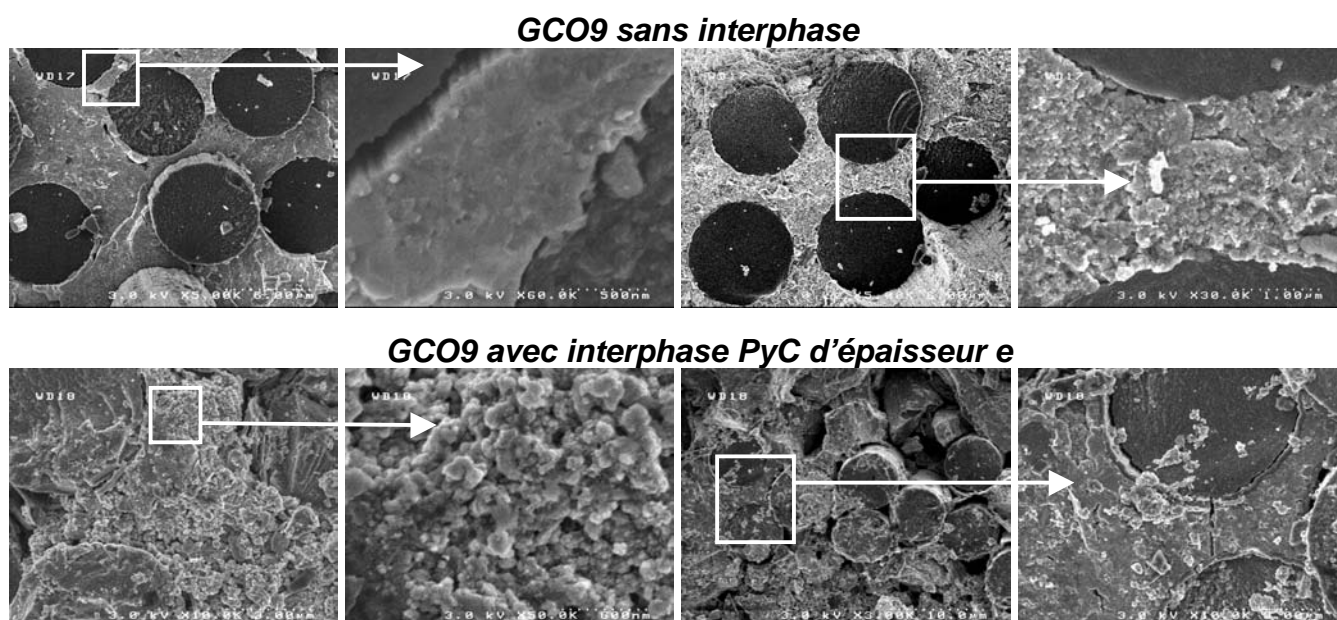
L'absence d'un dépôt de surface issu de l'EPI ne semble pas apporter d'amélioration sur la densification du matériau.

Seules les préformes sans interphase présentent des porosités comparables à celles observées en CVI seule. Ce résultat permet d'envisager une assez bonne densification (mais pas suffisante) du composite par CVI. L'absence de dépôt de surface avant CVI conduit dans ce seul cas à une amélioration de la densification du composite.

Les figures A5-1 (clichés optiques) et A5-2 (clichés MEB) illustrent ce point.



**Figure A5-1:** Clichés optiques d'une coupe transverse polie de préformes GCO9 avec interphase d'épaisseur  $e$  ou sans interphase après imprégnation par électrophorèse à partir d'une suspension de SiC-B<sub>4</sub>C (PEI) suivie d'une densification par CVI SiC



**Figure A5-2:** Clichés MEB d'une coupe transverse brute de préformes GCO9 avec interphase d'épaisseur  $e$  ou sans interphase après imprégnation par électrophorèse à partir d'une suspension de  $\text{SiC-B}_4\text{C}$  (PEI) suivie d'une densification par CVI SiC

Les figures A5-1 et A5-2 mettent en évidence pour les préformes sans interphase un état relativement avancé de la densification du matériau par CVI SiC avec la présence de quelques zones résiduelles non densifiées. L'absence d'un dépôt de surface avant CVI a permis une augmentation sensible de la densification du matériau comme le montrent également les mesures de porosités.

Concernant les préformes avec interphase PyC d'épaisseur  $e$  et  $3e$ , le front d'avancé de la densification par CVI s'étend sur  $200\ \mu\text{m}$  maximum en partant des premiers fils en bord de préforme. Ce front s'arrête ensuite brusquement en laissant place à des zones totalement non consolidées.

Les différences observées entre les préformes sans et avec une interphase PyC peuvent laisser penser que l'apport du gaz précurseur se fait, dans un premier temps, le long des fibres (porosités entre la fibre et la matrice poreuse). Dans un second temps, le gaz précurseur diffuse au sein des micro et nanopores de la matrice.

Ainsi, la présence d'une interphase perturberait le bon déroulement du transport du gaz précurseur jusqu'aux zones à densifier (barrière de diffusion).

En conclusion, la densification par CVI SiC des préformes imprégnées par électrophorèse permet d'obtenir des résultats prometteurs mais seulement dans le cas des préformes sans interphase. Une compréhension plus approfondie des phénomènes limitant la diffusion du gaz au sein d'une préforme avec interphase serait nécessaire ainsi que l'optimisation des paramètres de densification. Par manque de temps, cette méthode n'a pas été étudiée de manière plus approfondie.

**Annexe 6****RMI avec zirconium sur composites C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C imprégnés par électrophorèse**

Un essai de zirconisation a été réalisé sur une préforme GCO9 présentant une consolidation PyC d'épaisseur **3 e** autour des fibres. La préforme a été bien imprégnée par électrophorèse à partir d'une suspension SiC-B<sub>4</sub>C. L'objectif était d'observer le comportement du Zr<sub>(l)</sub> (T<sub>f</sub> = 1852°C) par rapport à l'imprégnation des zones intra-fil en comparaison avec à celui du titane.

L'essai a été conduit sur un échantillon de petite taille 30 x 20 x 2 mm<sup>3</sup> dans le four vertical à induction présenté en figure 2-23 (b). Le protocole expérimental et le principe de la zirconisation sont les mêmes que pour la titanisation.

L'ensemble des paramètres de zirconisation et des résultats sont présentés dans le tableau A6-1.

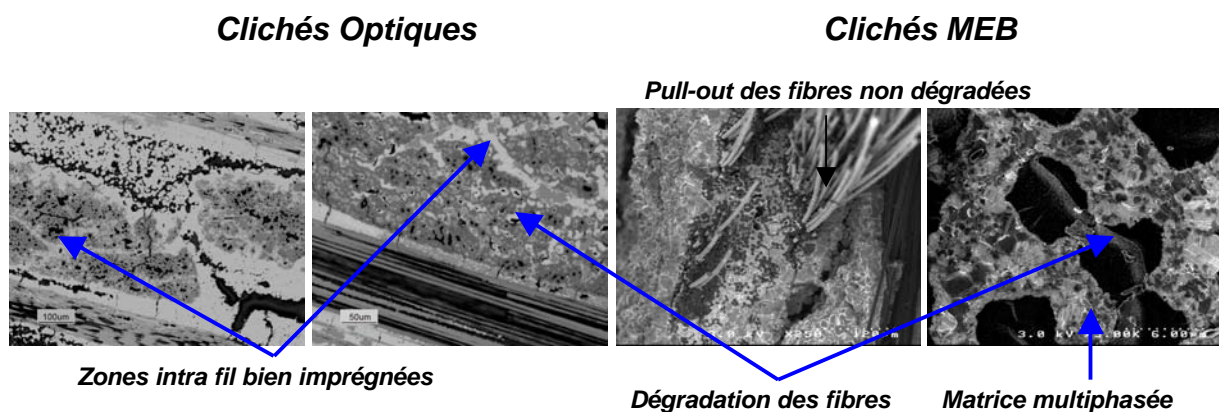
**Tableau A6-1 : Paramètres de réaction, densité et porosité ouverte déterminés pour l'échantillon densifié par zirconisation**

<i>Nature de l'échantillon</i>	<b>GCO9 (PyC; 3 e)</b>
<i>Paramètres de réaction</i>	1850°C – 1900°C, 10 min, vide
<i>Quantité de Zr</i>	Excès modéré*
<i>Densité pycnométrie hélium</i>	4,66 ± 0,02
<i>Porosité ouverte (%)</i>	15 ± 2

\* : excès par rapport à la quantité de zirconium nécessaire pour combler la porosité restante après EPI

Le tableau A6-1 permet de constater que le composite élaboré présente une porosité proche de celle rencontrée en CVI. La quantité en zirconium utilisée semble apparemment insuffisante pour combler toute la porosité du matériau.

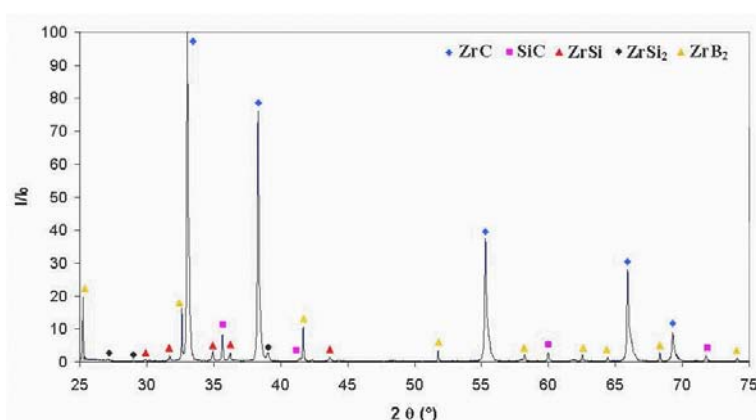
Les clichés optiques et MEB présentés en figure A6-1 permettent d'observer l'état d'imprégnation du matériau après zirconisation.



**Figure A6-1 :** Clichés optiques et MEB d'une coupe transverse de préformes GCO9 (PyC ; 3 e) après imprégnation par électrophorèse à partir d'une suspension de SiC-B<sub>4</sub>C (PEI) suivie d'une densification par zirconisation

La figure A6-1 révèle une bonne imprégnation inter et intra fil du composite par Zr<sub>(1)</sub>. Il apparaît donc que la porosité relevée est effectivement liée à une quantité initiale de Zr insuffisante. De plus, bien que la protection due à l'interphase de pyrocarbone soit insuffisante, la dégradation des fibres n'est pas excessive. En effet, divers paquets de fibres non consommés par le métal liquide ont été observés.

Une analyse par diffraction de rayons X a été réalisée sur cet échantillon de manière à caractériser sa composition (cf. figure A6-2).



**Figure A6-2:** Diagrammes DRX de composites C<sub>f</sub> (PyC ; 3 e) / SiC-B<sub>4</sub>C densifiés par RMI avec du zirconium liquide pour une température comprise entre 1850°C – 1900°C

La phase majoritaire ZrC s'explique par plusieurs réactions possibles. En premier lieu, ZrC peut-être issu de la réaction entre Zr et le pyrocarbone puis les fibres de carbone. Ensuite, d'autres réactions, cette fois-ci avec les poudres introduites par EPI sont envisageables (en raison de l'excès en Zr) :



La formation des phases siliciurées ZrSi et dans une moindre mesure ZrSi<sub>2</sub> est expliquée par les réactions (A6-1) et (A6-2). L'apparition de ces phases était prévisible si on se réfère à [N. Bertolino et al., 1999]. Ceux-ci ont observé que les phases se formant le plus rapidement dans le cas d'une interaction solide liquide sont ZrSi<sub>2</sub> et ZrSi (temps de réaction relativement court dans notre cas : 10 min).

Enfin la présence de SiC prouve que la quantité en Zr était trop faible pour réagir avec tout le SiC présent initialement dans la préforme.

Notons que ce composite C<sub>f</sub> / ZrC-ZrSi-ZrSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-(SiC) peut se révéler très prometteur. En effet, les phases observées possèdent des propriétés intrinsèques remarquables.

Cette matrice multiphasée est réfractaire puisque ZrC est la phase majoritaire (T<sub>f</sub> = 3540°C)). De plus, la phase ayant la température de fusion la plus faible est ZrSi<sub>2</sub> (T<sub>f</sub> ~ 1600°C) [N. Bertolino et al., 1999].

Cette matrice présente une bonne résistance à l'oxydation avec la formation de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dès 700°C [C.A.A. Cairo et al, 2001], suivi de la formation à plus haute température d'un oxyde complexe ZrSiO<sub>4</sub> (stable jusqu'à 1680°C) qui constitue une très bonne barrière contre la diffusion de l'oxygène [C. R. Wang et al., 2002].

Dans cette matrice, la phase ZrB<sub>2</sub> peut jouer le rôle de cicatrisant et celui de renfort de la matrice [D. Sciti et al., 2004].

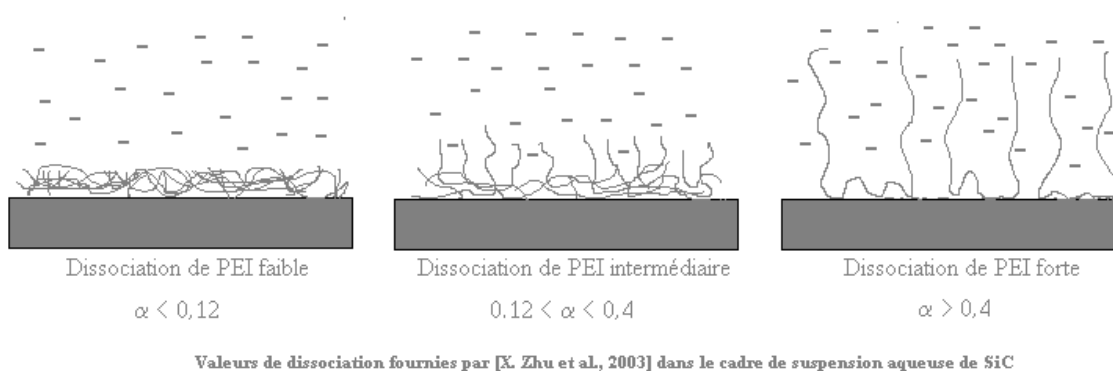
Enfin, les modules d'Young des phases sont relativement élevés avec par exemple 539 GPa pour ZrB<sub>2</sub> et 495 GPa pour ZrC (contre 440 GPa pour SiC). La faiblesse d'une telle matrice résidera dans la ténacité un peu faible de la phase majoritaire avec K<sub>IC</sub> = 2,8 MPa.m<sup>1/2</sup> pour ZrC à température ambiante (contre ~ 3 à 5 MPa.m<sup>1/2</sup> pour SiC).

Malgré tout, pour les applications envisagées où la réduction de la masse des pièces aéronautiques fait partie des principales préoccupations, ce type de composite a été jugé inadapté pour cause de densité trop élevée (par rapport à un C<sub>f</sub> / SiC par exemple). Aucun autre essai n'a donc été réalisé par la suite.

## Annexe 7

### Conformation des chaînes de PEI

La mauvaise interaction entre les particules de TiC (à l'état brut) et le PEI peut être issue de l'adoption d'une conformation non favorable des chaînes de polymère sur la particule. En effet, [X. Zhu *et al.*, 2003] ont montré que la stabilité de la suspension est liée à la conformation du PEI qui dépend du taux de dissociation  $\alpha$  de ce dernier dans le milieu (étude pour SiC + PEI dans H<sub>2</sub>O). La figure A5.1 présente schématiquement l'effet de  $\alpha$ .



**Figure A5.1:** Schématisation de l'effet du taux de dissociation  $\alpha$  du PEI sur la conformation adoptée par les chaînes de polymère après adsorption sur les particules de SiC ou TiC.

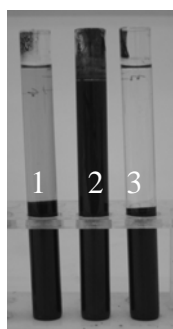
Une faible dissociation du PEI implique un compactage des chaînes de polymère en surface de la particule ce qui va rendre instable le système. Au contraire, une dissociation importante du PEI va induire une grande ouverture (et écartement) des chaînes qui se repoussent les unes des autres. Cependant, cette configuration empêche la formation d'une couche suffisamment dense de polymère autour de la particule et favorise les mécanismes de pontage entre particules causant la floculation du système. La dissociation du PEI doit donc être intermédiaire pour adopter une configuration mixte (effets électrostatiques stabilisant). Si l'adoption d'une telle configuration semble probable dans le cas des particules de SiC étudiées, la situation n'est pas forcément la même pour les particules de TiC puisque la dissociation du PEI n'est pas favorable.



Pour cela, des suspensions avec différents pH ont été réalisées de manière à mettre en évidence le domaine de pH pour lequel le taux de dissociation du PEI est le plus favorable à la stabilité de la suspension.

[J.-X. Zhang *et al.*, 2001] et [F. Tang *et al.*, 2006] ont notamment montré que des suspensions aqueuses à  $\text{pH} < 10$  TiC et  $\text{TiO}_2$  présentent une faible affinité avec PEI. Plus précisément, [F. Tang *et al.*, 2006] ont observé qu'un pH compris entre 11 et 12 était nécessaire pour bien stabiliser la suspension.

Trois suspensions éthanoliques avec TiC brut + 1 mg/m<sup>2</sup> de PEI (pH référence, pH plus acide et pH plus basique) ont été réalisées puis mises en sédimentation. Comme le montre la figure A5.2, il apparaît que le système le plus stable est de loin celui de référence (pH 8) car il est le seul à ne pas présenter un déphasage visible après quelques dizaines de minutes. Cependant cette suspension reste toujours instable.



- |               |                     |
|---------------|---------------------|
| (1) TiC + PEI | pH 4,5              |
| (2) TiC + PEI | pH <sub>réf</sub> 8 |
| (3) TiC + PEI | pH 11,5             |

**Figure A5.2:** Effet de la variation du pH sur une suspension éthanolique TiC + PEI

Ainsi, la variation de pH (ajout de TMAH ou acide acétique) a accru l'instabilité du milieu ce qui laisse à penser que l'augmentation de la force ionique défavorisant le système suspensif a une influence bien plus importante qu'une hypothétique amélioration de l'affinité TiC – PEI par changement du taux de dissociation du PEI.

Il est également possible que le PEI adsorbé sur TiC adopte la meilleure conformation pour la suspension de référence.

Notons enfin que la mesure des valeurs de pH a été réalisée en utilisant une électrode de verre pour solutions aqueuses. La valeur apparente du pH est en fait différente de la valeur de  $\text{p}_{\text{aH}}$  dans l'éthanol,  $\text{a}_{\text{H}}$  étant l'activité de l'ion  $\text{H}^+$  dans l'éthanol [P. Sarkar *et al.*, 1996]. Les raisonnements réalisés ici sont donc qualitatifs (effet de l'augmentation et de la diminution de pH).





---

# **Projets d'article et Proceedings**

**Table des Projets d'article**

**Projet d'article 1** : "Electrophoretic impregnation of 3D woven carbon fibre preforms from nanoscale single SiC and mixture SiC + B<sub>4</sub>C powders suspensions, and densification of the composite material"

**Auteurs:** N. Eberling-Fux, R. Pailler, A. Guette, S. Bertrand, E. Philippe

**Projet d'article 2** : "Elaboration of C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C and C<sub>f</sub> / SiC-BN composites from 3D woven carbon preform impregnated by electrophoresis from nanoscale SiC + B<sub>4</sub>C and SiC + BN powders suspensions, and densified using Spark Plasma Sintering"

**Auteurs:** N. Eberling-Fux, N. Marraud, R. Pailler, A. Guette, J. Galy

**Projet d'article 3** : "Electrophoretic impregnation of 3D woven carbon fibre preforms from single nanoscale TiC and mix TiC + B<sub>4</sub>C powders suspensions"

**Auteurs:** N. Eberling-Fux, R. Pailler, A. Guette, S. Bertrand, E. Philippe

**Projet d'article 4** : "Synthesis of C<sub>f</sub> / Si-B-C-Ti composites by reactive melt infiltration using 3D woven carbon fibres preforms impregnated by electrophoresis from nanoscale single TiC and mix TiC + B<sub>4</sub>C powders suspensions"

**Auteurs:** N. Eberling-Fux, R. Pailler, A. Guette, S. Bertrand, E. Philippe

**Proceeding 1** : *CIMTEC 2006, 5<sup>th</sup> International Conference: Advanced inorganic fibrous composites for structural applications, june 4-9 2006, Acireale, Sicile, Italie*

"Impregnation of 3D woven carbon fibre preforms by electrophoretic deposition of single and mix of non oxide ceramic nanoscale powders and densification of the composite material"

**Auteurs:** N. Eberling-Fux, R. Pailler, A. Guette, S. Bertrand, E. Philippe

**Proceeding 2 :** *Matériaux 2006, Méthodes de frittage non conventionnelles, 13 - 17 novembre 2006, Dijon, France*

"Elaboration de composites C<sub>f</sub>/SiC à partir de préformes carbonées 3D imprégnées par électrophorèse à partir de mélanges de nanopoudres SiC - aides au frittage, puis densifiées par frittage flash "

**Auteurs:** N. Eberling-Fux, N. Marraud, R. Pailler, A. Guette et J. Galy



---

# Electrophoretic impregnation of 3D woven carbon fibre preforms from nanoscale single SiC and mixture SiC + B<sub>4</sub>C powders, and densification of the composite material

N. Eberling-Fux<sup>1</sup>, R. Pailler<sup>1</sup>, A. Guette<sup>1</sup>, S. Bertrand<sup>2</sup> and E. Philippe<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire des Composites Thermostructuraux,  
UMR 5801 CNRS-Snecma Propulsion Solide-CEA-UB1,  
3 allée de la Boétie 33600 Pessac, France*

<sup>2</sup> *Snecma Propulsion Solide, Les cinq chemins 33187 Le Haillan, France*

[eberling@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:eberling@lcts.u-bordeaux1.fr), [pailler@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:pailler@lcts.u-bordeaux1.fr), [guette@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:guette@lcts.u-bordeaux1.fr),  
[sebastien.bertrand@snecma.fr](mailto:sebastien.bertrand@snecma.fr), [eric.philippe@snecma.fr](mailto:eric.philippe@snecma.fr)

**Keywords:** electrophoretic impregnation, ceramic matrix composite, SPS, RMI, carbon preform

## Abstract

3D woven carbon fibre preforms (~ 2 mm thick) were impregnated from suspensions of nanoscale single SiC and mixture SiC + B<sub>4</sub>C powders using electrophoretic impregnation (EPI). Polyethylene imine (PEI) was used as a dispersant. The measurement of the  $\zeta$  potential of the suspension compared with its behaviour in sedimentation permits to conclude about the optimal concentration of surfactant necessary to get the most stable suspension. The experimental results were in agreement with the theoretical ones obtained using DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek) theory. EPIs were carried out by applying a constant voltage between the 3D carbon fibre preform serving as deposition electrode and counter electrodes in graphite. The effect of the powder concentration on the rate and the quality of impregnation was studied. A qualitative model based on the experimental results and literature was then proposed. Experiments were not only carried out on raw 3D fibrous preforms but also on preforms with interphases. SEM and optical micrographs of fractured and polished sections of the infiltrated fabrics revealed that a quite high degree of infiltration (ratios of impregnation estimated between 50 and 70 %) was obtained. At last, the composite was densified in order to obtain a final ceramic matrix composite with a multiphased matrix presenting a refractory phase, a self-healing phase and, if possible, a crack deflection phase.

## 1. Introduction

Ceramic matrix composites (CMC), in particular C<sub>fibres</sub> / Si-B-C composites, are promising thermostructural materials. They ally very interesting thermo mechanical properties for high temperatures and severe environmental conditions with weak densities compared with those of superalloys used in aeronautics. So they are very good candidates as spatial or aeronautic materials, for instance in flaps for plane.

If the preform has to support the main part of the mechanical effort applied to the composite material, the function of the matrix is more complex, in particular by protecting the fibre preform from the surrounding environment (for example against corrosion) and by distributing the applied mechanical charge.

Various techniques are usually used to elaborate C<sub>f</sub> / Si-B-C composites like chemical vapour infiltration (CVI) or polymer impregnation pyrolysis (PIP). However, these processes prove to



be processes expansive and time-consuming. Moreover, the final material generally presents a quite important porosity ( $\geq 15\%$ ).

Electrophoretic deposition (EPD) or more exactly electrophoretic impregnation (EPI) has recently appeared as a new alternative in order to carry out impregnation of 2D or 3D woven fibre preforms. EPD (EPI) is a colloidal process which occurred in two steps: electrophoresis and deposition. By applying an electric field between two electrodes, charged ceramic particles in suspension move toward a deposition electrode (electrophoresis) where they coagulate to form a dense package of particles (deposition) [1, 2].

EPD is known to be a fast, cost effective and reliable process which can be used to manufacture complex shape materials. It typically consists in depositing oxide ( $ZrO_2$  [3], [4], [5],  $TiO_2$  [6],  $Al_2O_3/YSZ$ ,  $Al_2O_3/MoSi_2$  [7], mullite [8]...) or non oxide ( $AlN$  [9],  $SiC$  [10, 11],  $SiC/TiC$  [12] ...) ceramic coatings or films on solid or porous substrates.

More recently, EPI has appeared as a simple and effective method for infiltrating two or three dimensional fibrous architecture with oxide or non oxide ceramic powder. Actually, most of the EPI experiments were carried out on 2D woven fabrics or mats [13, 14, 15, 16, 17]. Various reinforcements are used from conductive carbon [13] or metal [17] fabrics to less or non conductive fabrics like  $SiC$  Nicalon ones [15] [18], or mullite Nextel 720 ones [14]. Most of the EPD elaborated matrices were oxide ceramic matrix, principally mullite [14, 18] or silica [17, 15], but recently, very good impregnation of 2D carbon woven fibre mat were carried out with  $SiC$  powder [13].

We propose here the impregnation of 3D carbon fibre preforms by electrophoresis from suspensions of single nanoscale  $SiC$  or a mix  $SiC + B_4C$ . The objective is to carry the Si-B-C elements into the preform before the densification. Ethanolic suspension was chosen despite easiest electrostatic stabilization in water because of the electrolysis of water at potentials above 2V [3]. Indeed, the resulting gas bubbles would involve a final material with too much porosity. Moreover, ethanol have a quite good dielectric constant ( $\epsilon_r = 24.3$ ) and it is often used for EPI [3, 13, 11].

To promote the infiltration of the preform by the powders, a colloidal stable suspension with high-charged and well-dispersed particles was necessary. Indeed, it should lead to higher packing densities and a more homogeneous green structure [19]. With this aim in view, a very well-known surfactant in the domain of ceramic suspension was used: polyethyleneimine (PEI) [2, 3, 13, 20]. Such a dispersant involves positively charged particles and so cathodic EPI was used, the 3D conductive preform serving as deposition electrode (cathode).

With ceramic matrix composites, an important function is played by the interphase which ensures the compatibility between the fibres and the matrix during the stress application. So, impregnations were also carried out on preforms with pyrocarbon interphases elaborated by CVI (Snecma Propulsion Solide, Le Haillan).

The impregnation of the preform with nanoscale ceramic powders by electrophoresis represents the first step of the composite elaboration. Indeed, afterwards, a step of densification is necessary in order to consolidate the green material.

Two kinds of densification were carried out on  $SiC$  or  $SiC + B_4C$  impregnated preforms. Spark plasma sintering (SPS) was the first process tested. This technique of sintering, largely used in Japan, permits to consolidate to full density fine ceramic or metallic powder in a very short duration and at apparent temperatures a few hundred degrees below the ones necessary in other sintering processes [21, 22, 23]. The focus of such a process is to minimize the grain growth in order to elaborate a nanostructured material [24]. Short C fiber-reinforced  $SiC$  composites were already fabricated by spark plasma sintering [25], but no densification was attempted with continuous C fibre preforms impregnated with nanoscale ceramic powders. The second densification process used in this study was the reactive melt infiltration (RMI). The preform impregnated with ceramic powders was infiltrated by a selected liquid metal

which reacted with the powders in order to obtain a new, full dense and multiphased matrix. Here, the  $C_f / SiC$  or  $C_f / SiC-B_4C$  composites were infiltrated by liquid titanium ( $\theta_f = 1668^\circ C$ ).

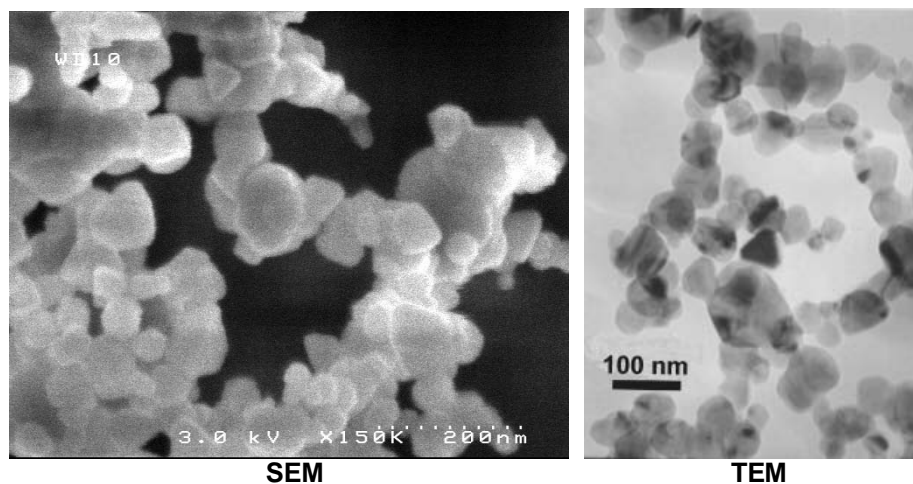
## 2. Experimental

### 2. 1. Materials

The  $C_f / SiC$  or  $C_f / SiC-B_4C$  composites were fabricated from a 3-D woven carbon fibres preform ( $\sim 2$  mm thickness) with or without interphases. Because of industrial confidentiality, the lowest thickness of the pyrocarbon (PyC) interphase used in this work will be nominated  $e$ . The other interphase thicknesses will be expressed as multiples of  $e$ . In this study,  $e$ ,  $3e$  and  $10e$  thick pyrocarbon interphases were elaborated by CVI in Snecma Solid Propulsion furnaces (Le Haillan, France).

45 – 60 nm SiC powder (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., Houston, USA) (see figure 1) and 150 nm  $B_4C$  powder (H. C. Starck, Germany) were applied in the EPD process. Measured SiC and  $B_4C$  specific area (5 points BET method with nitrogen, ASAP 2010, Micromeritics) are respectively  $28 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $14.5 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### Silicon carbide $\beta$ , 97,5 %, 45 – 60 nm



**Figure 1:** Micrographs of SiC particles observed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

### 2. 2. Ceramic Suspensions

Single SiC or a mix SiC +  $B_4C$  of nanoscale ceramic powders were mixed in ethanol with PEI ( $M_w \sim 25000$ , Aldrich) aging as a surfactant. Distilled water was added in order to improve the ionic dissociation of PEI amine groups ( $-NH_{x, x=1, 2 \text{ or } 3}$ ).

PEI is a polybasic highly branched molecule which is positively charged by protonation of amine groups in the lightly acidic SiC or SiC +  $B_4C$  suspension [26]. In ethanolic suspension, the surface of SiC particles develops Si-OH groups that react with solvent molecules. The possible dissociations of silanol groups are given by the reactions (1) and (2) [2, 11].



Thus, ionic PEI will adsorb on the particle surface by electrostatic interaction (with negatively charged particles) and / or by hydrogen bonds [19, 26]. Finally, it provides an electrosteric effect on the particle that prevents particles agglomeration.

To find the concentration of PEI driving to the most stable and dispersed suspension with high charged particles,  $\zeta$  potential (electrophoretic mobility) measurements were carried out on samples with different PEI quantity. Then the results were compared with tests on the behaviour in sedimentation of SiC suspensions (10 wt %, settling for 12 days) elaborated with the same PEI concentrations.

$\zeta$  (mobility) measurements were carried out using a Zetasizer 3000 Malvern. The principle of the measurements consisted in following the charged particles movement during an electrophoresis thanks to lasers. This involved the use of very diluted suspensions (1 drop of the 10 wt % SiC suspension in about 25 mL of solvent). Two hypotheses were formulated. On the one hand, the impact of the powder concentration on the zeta potential (mobility) of the particles was disregarded. On the other hand, the electronic cloud surrounding the particle (adsorption of PEI chains) was supposed to be not affected by the dilution. So  $\zeta$  potential (mobility) measurements were above all a tool to compare the effect of different PEI concentrations on the suspension stability and the measured values should be considered as approximations of the genuine values (semi-quantitative approach).

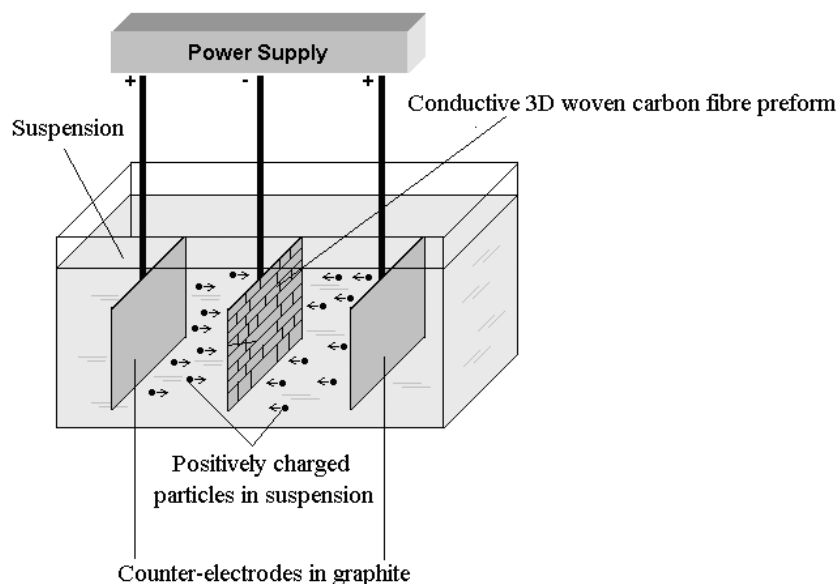
### 2. 3. Electrophoretic Impregnation (EPI)

EPI experiments were performed under constant voltage conditions using different deposition time (between 1 and 4 minutes).

The carbon preform serving as deposition electrode was placed between two counter graphitic electrodes with an electrode separation distance of 15 mm.

Figure 2 shows a scheme of the apparatus. Positively charged ceramic particles migrated towards the electrode of deposition to infiltrate the fibrous preform. The experiment was stopped when a sufficient matrix thickness enveloped the preform (~ 100 to 200 $\mu$ m).

The impregnated preform was then dried in normal air for 15 h. The electrophoretic impregnation quality was observed on polished and rough sections using SEM and optical microscopy. X microprobe analysis was conducted in order to establish the Si, B and C elements composition in the green matrix after EPI.

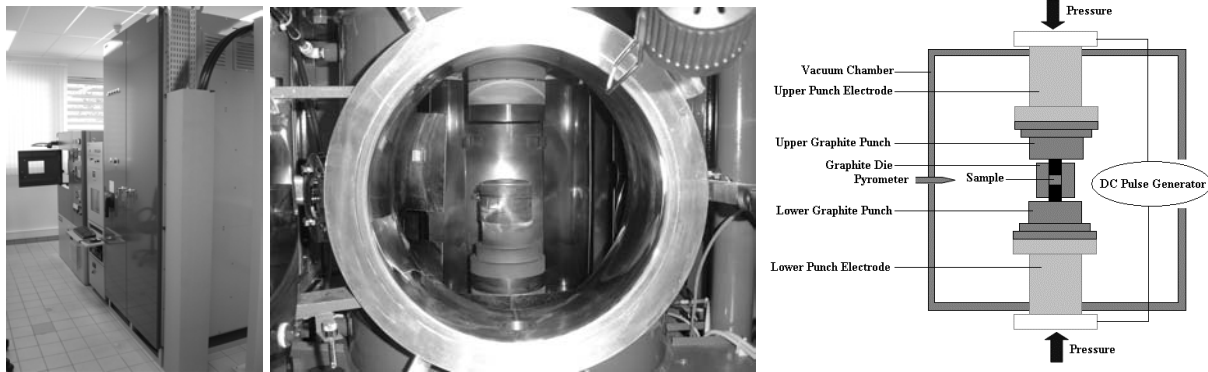


**Figure 2:** Scheme of the EPI apparatus used in this work

## 2. 4. Densification Processes

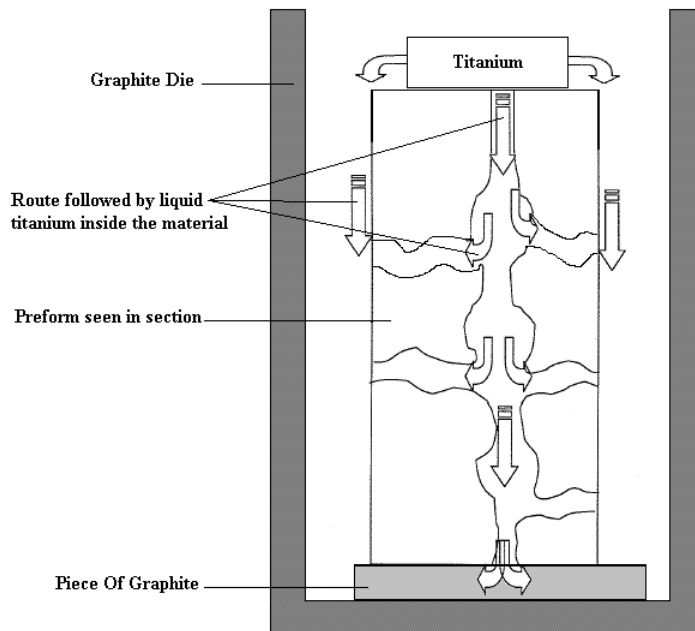
Two processes were experimented to densify the electrophoretic impregnated preforms: spark plasma sintering (SPS) or reactive melt infiltration (RMI).

For SPS, electrophoretic impregnated preforms with or without pyrocarbon interphases were put into a 30 mm diameter graphite die and then sintered using the SPS equipment (DR. Sinter 2080, Toulouse, France). The sintering temperature was hold at 1600°C under 10 to 25 MPa. Figure 3 shows the SPS apparatus used in this study.



**Figure 3:** Spark Plasma Sintering equipment used in this study and scheme of the system.

For RMI, electrophoretic impregnated samples (with interphases) were put into a graphite crucible in an induction furnace. A piece of titanium was placed on the top the preform as shown in figure 4. The quantity of titanium is in excess compared with the one necessary to fulfil the entire porosity of the material. The temperature was increased until 1700°C to 1850°C (with Ti). The reaction took place under vacuum.



**Figure 4:** Scheme of the route followed by liquid titanium inside the porous material during RMI

SEM and optical microscopy were conducted to observe the microstructures of the densified ceramic matrix composite as well as the effect of the densification on the fibres network (possible damages). The different phases of the synthesized material were determined using X-ray diffractometry analysis (XRD). XRD patterns were collected from  $2\theta = 20^\circ$  to  $2\theta = 80^\circ$  for SPS sintered materials and from  $2\theta = 30^\circ$  to  $2\theta = 80^\circ$  for RMI densified materials.

Concerning C<sub>f</sub>/SiC-B<sub>4</sub>C samples sintered by SPS, Si, B and C composition was determined using X microprobe analysis in order to characterize the homogeneity of the mix SiC-B<sub>4</sub>C inside the matrix.

### 3. Results and discussion

#### 3. 1. Surface chemistry of the SiC nanoscale powder

Table 1 shows the atomic surface composition of the as-received SiC powder

**Table 1**

**XPS results : atomic % for as-received nanoscale SiC powder (relative uncertainty 5 to 10 %)**

	SiC
O (1s)	<b>15.3</b>
C (1s)	<b>40.6</b>
Si (2p)	<b>44.1</b>

The surface of the particles was partially covered by an oxide layer very probably made up of SiO<sub>2</sub> et Si-OH groups.

These results highlighted the presence of the (acidic) silanol groups acting as adsorption site for the charged PEI chains. The latter finally permitted to have stable and well-dispersed suspension.

More precisely, silanol groups in ethanol were dissociated following reactions (1) or (2) and therefore, electrical charge on the particle is pH dependent [2].



In our case, the carried out suspension developed rather acidic pHs. The positively charged PEI chains were adsorbed on the Si-O<sup>-</sup> groups of SiC particles (Si-O<sup>-</sup> and Si-OH<sup>2+</sup> were developed at the same time and their respective concentration depended on the pH of the suspension), and, in this configuration, the stabilization of the system was more electrostatic than steric [27].

Moreover, XPS showed the presence of very few hydrophobic free carbon (~ 4 %, what is included in the uncertainty) which could have been a brake on the good adsorption of the polymer on the SiC particle.

#### 3. 2. Measurements of ζ potential and sedimentation experiments

In order to determinate the optimal concentration in PEI additive conducting to the most stable and well-dispersed suspension, ζ potential measurements and sedimentation tests were carried out for different PEI additions (as described in 2.2)

ζ potential was calculated from electrophoretic mobility measurements using Smoluchovsky equation.

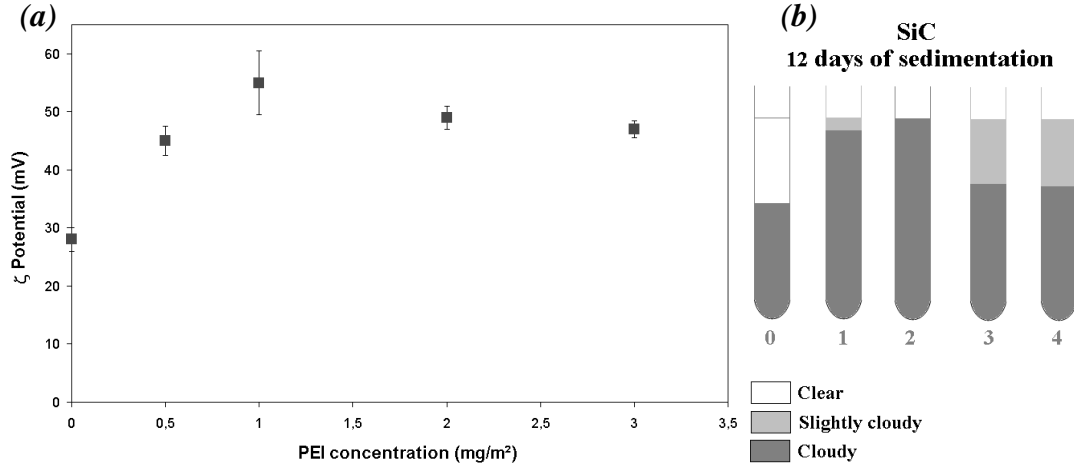
$$\zeta = \frac{\mu \eta}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad \text{Equation 1}$$

with : μ electrophoretic mobility (m<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)

η liquid viscosity (Pa.s)

ε<sub>0</sub>ε<sub>r</sub> liquid dielectric permittivity (F.m<sup>-1</sup>)

This formula postulates, on the one hand, that the double layer thickness is small compared with the diameter of the particles, and on the other hand, that there is no deformation and distortion of the double layer during the application of an electric field [28]. Of course, these two hypotheses are very questionable in this case with the use of nanoscale particles. However, the results of  $\zeta$  potential measurement as a function of the PEI addition (see figure 5) remain a quite effective mean of comparison between the different suspensions. Moreover,  $\zeta$  potential calculated by Smoluchovski formula often represents the low limit of the true one (determined with Henry formula or very precisely with the numerical calculations of Obrien and White (1978)).



**Figure 5:** (a)  $\zeta$  potential evolution for SiC powder as a function of PEI concentration (0, 0.5, 1, 2, and 3 mg/m<sup>2</sup>)  
 (b) Sedimentation tests after settling for 12 days for SiC 10 wt % suspensions with different PEI concentrations (0: 0 mg/m<sup>2</sup>, 1: 0.5 mg/m<sup>2</sup>, 2: 1 mg/m<sup>2</sup>, 3: 2mg/m<sup>2</sup> and 4: 3mg/m<sup>2</sup>)

Fig. 5 reveals that a PEI concentration of 1 mg/m<sup>2</sup> appears appropriate to obtain the most stable and well-dispersed suspension, and moreover with the highest charged particles ( $\zeta = 55 \pm 5$  mV).

### 3. 3. Stability of SiC suspensions via DLVO theory, comparison with the experimental results

DLVO theory (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek) shows, in first approximation, if a particles suspension is kinetically stable [28, 29, 30]. This theory uses electrostatic arguments describing the interaction between two particles as the opposition of two energy terms:

$V_R$ , the repulsive one linked to electrostatic repulsions  
 $V_A$ , the attractive one linked to Van der Waals forces.

There is no term concerning steric repulsion or attraction.

As showed in 3.1, the stability of suspension should be principally electrostatic, so DLVO theory should be applied to our case.

DLVO theory expresses the total potential interaction energy between particles as followed:

$$V_T = V_A + V_R$$

$$\text{with } V_A = -\frac{A}{6} \left( \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \text{ attraction energy}$$

**Equation 2**

where A : Hamaker constant

$s = 2 + H/a$  with H: the shortest distance between two particles (spheres)  
and a : radius of the particles

A was calculated with the following formula:  $A = A_{113} = (A_{11}^{1/2} - A_{33}^{1/2})^2$

$A_{113}$  is the Hamaker constant of SiC in the ethanol solvent (J)

$A_{11}$  is the Hamaker constant of SiC in vacuum:  $24.6 \cdot 10^{-20}$  J [29]

$A_{33}$  is the Hamaker constant of ethanol in vacuum:  $6.37 \cdot 10^{-20}$  J [31]

So  $A_{113} = 5.9 \cdot 10^{-20}$  J

and  $V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0a\psi^2 \ln(1 + e^{-\kappa H})$  electrostatic repulsion energy (if  $\kappa a > 10$ ) **Equation 3**

or  $V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0a\psi^2 e^{-\kappa H}$  electrostatic repulsion energy (if  $\kappa a < 5$ ) **Equation 4**

where  $\psi$  is the surface potential (we assumed for calculations that  $\psi = \zeta$ )

$\kappa$  is the Debye-Hückel parameter ( $1/\kappa$  represents the double layer thickness)

$\kappa$  is described by equation 5 :

$$\kappa = \sqrt{\frac{2000I F^2}{\epsilon_r\epsilon_0RT}}$$
 **Equation 5**

with  $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$  : ionic force of the system in mol/L ( $C_i$  ions concentration,  $z_i$  ions charge)

F : Faraday (96480 C)

R : perfect gas constant

T : temperature in Kelvin

Table 2 shows the calculation of  $\kappa$  for a 10 wt % SiC suspension with 1 mg/m<sup>2</sup> of PEI as a function of the PEI dissociation ratio. Indeed, in ethanol, even with the addition of water, the PEI dissociation ratio must not be total.

Table 3 shows calculation of  $\kappa$  for a 10 wt % SiC suspension as a function of PEI concentration, with a PEI dissociation ratio of 50%.

**Table 2**

**Calculation of  $\kappa$  for a SiC 10 wt % suspension with 1 mg/m<sup>2</sup> of PEI as a function of the PEI dissociation ratio**

PEI dissociation ratio	15 %	25 %	50 %	75 %	100 %
Ionic Force I (mol/L)	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$7.3 \cdot 10^{-5}$	$9.7 \cdot 10^{-5}$
$\kappa a$	0.68	0.87	1.23	1.51	1.74

a = 30 nm

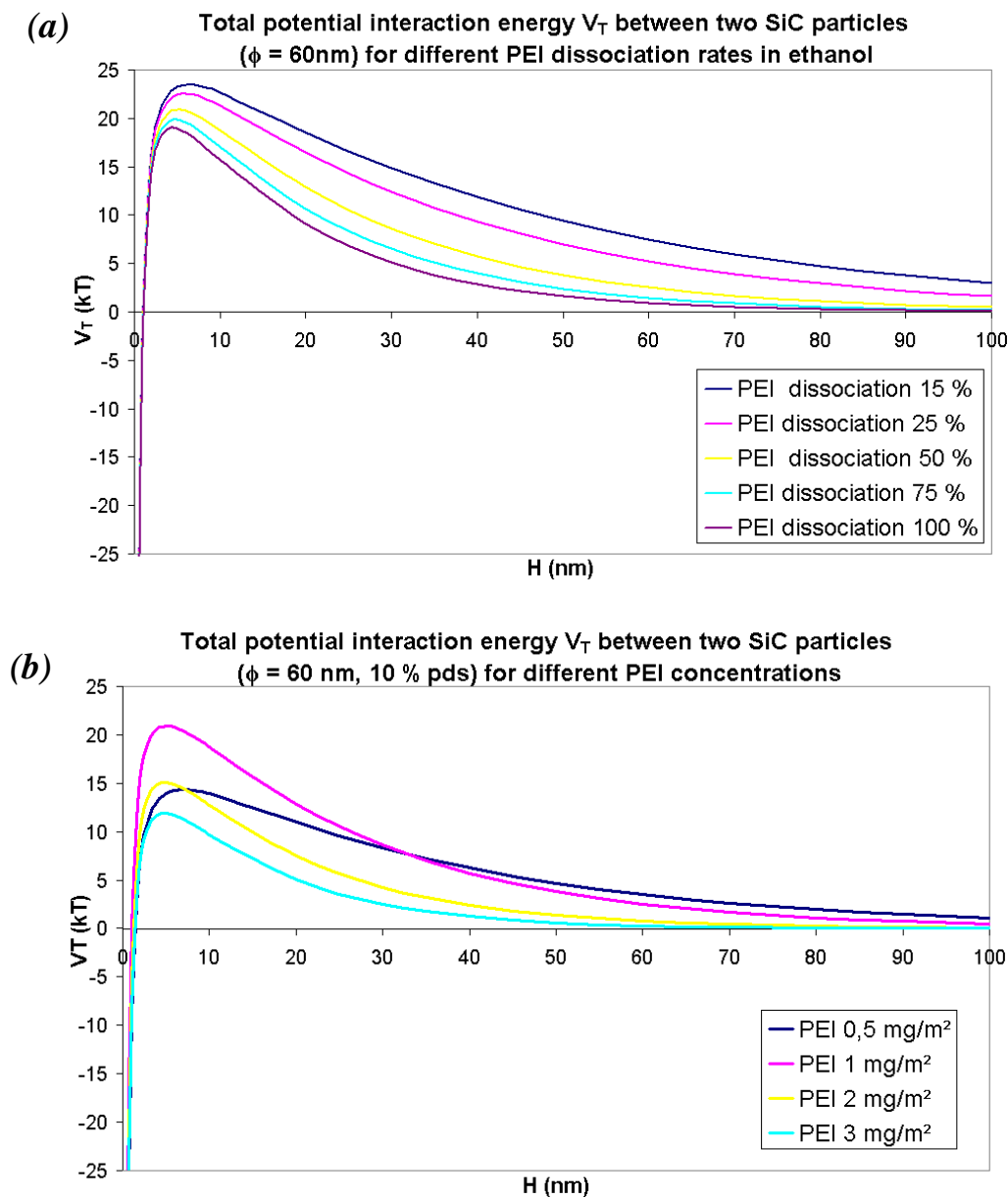
**Table 3**

**Calculation of  $\kappa$  for a SiC 10 wt % suspension as a function of the PEI concentration for a PEI dissociation ratio of 50%.**

PEI concentration (mg / m <sup>2</sup> )	0.5	1	2	3
Ionic Force I (mol/L)	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$9.6 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
$\kappa a$	0.87	1.23	1.74	2.13

a = 30 nm

Figure 6 shows the evolution of  $V_T$  as a function of the PEI dissociation ratio (for a  $1\text{mg}/\text{m}^2$  concentration) and as a function of the PEI concentration. For the calculations (see table 2 and 3), experimental  $\zeta$  potentials and a particle diameter of  $60\text{ nm}$  were used.



**Figure 6:** (a) Influence of the PEI dissociation ratio on the stability of 10 wt% SiC suspensions using energy considerations (DLVO theory). The PEI concentration was set to  $1\text{mg}/\text{m}^2$  with  $\zeta = 55\text{mV}$ . (b) Influence of the PEI concentration (associated with its experimental  $\zeta$  potential) on the stability of 10 wt % SiC suspensions using energy considerations (DLVO theory). The dissociation ratio of PEI was set to 50%.  $T = 298,15\text{ K}$

Figure 6 (a) shows the PEI dissociation ratio has a very little influence on the calculation of  $V_T = f(H)$  with energy barriers  $V_{T\text{max}}$  between  $19\text{ kT}$  (dissociation ratio of 100 %) and  $24\text{ kT}$  (dissociation ratio of 15 %). The PEI dissociation was therefore set to 50 % (mean value of  $V_{T\text{max}}$  with  $21\text{ kT}$ ) for the carrying out of figure 6 (b).

Figure 6 (b) shows the energy barrier  $V_{T\text{max}}$  is maximal with the optimum experimental parameters ( $1\text{mg}/\text{m}^2$  of PEI and  $\zeta = 55\text{mV}$ ). In this case, with an energy barrier  $> 15\text{kT}$ , the



SiC suspensions can already be considered stable [32] without taking steric forces into account.

So DLVO theory applied to SiC suspensions corroborates pretty well the experimental observations. Indeed, the most stable system concerns the 1 mg/m<sup>2</sup> PEI SiC suspension. For 0.5 mg/m<sup>2</sup> of PEI, there are not enough additives to sufficiently charge the particle and to stabilize the system for a long period. On the contrary, with 2 or 3 mg/m<sup>2</sup> of PEI, there is an excess of PEI conducting to an increase of the ionic force of the suspension, so there is a compression of the ionic double layer which decreases the impact of electrostatic repulsions ( $V_R$  decreases).

The use of the experimental  $\zeta$  potential involves the calculated values of  $V_{Tmax}$  are rough (since  $\zeta$  potentials calculated using Smoluchovski formula are (under)estimations of the true ones), so the comparison between the different patterns is more significant than the absolute values.

### 3. 4. Electrophoretic deposition into the 3D carbon preforms

#### 3. 4. 1. Influence of the solid content of the suspension on the impregnation quality

E. Müller [13] noticed that the success of the infiltration was conditioned by the particles concentration of the suspension. In order to check this phenomenon in our case, EPI were carried out on preform without interphases for 2.7 vol. % (10 wt %), 10 vol. % and 15 vol. %.

The parameters (E, t) used during the EPI and impregnation ratio estimations were reported in table 4. The impregnation ratio  $\tau$  was calculated using equation 6.

$$\tau = 100 \frac{m_f - m_0}{0.74(\text{vol}_{matrix} \% )V_{sample} d_{SiC}} \quad \text{Equation 6}$$

with:  $m_f$ : final mass of the preform  
 $m_0$ : initial mass of the preform  
 $\% \text{ vol}_{matrix}$ : volume occupied by the matrix in percentage  
 $V_{sample}$ : mean volume of the sample (geometric volume)  
 $d_x$ : density of the powder X  
0.74: maximal compactness for spherical particles

The uncertainty concerning the estimation of the impregnation ratio relies on the heterogeneity of the particles shapes and diameters and on the determination of the geometric volume (notably because of the surface particles deposit).

**Table 4**

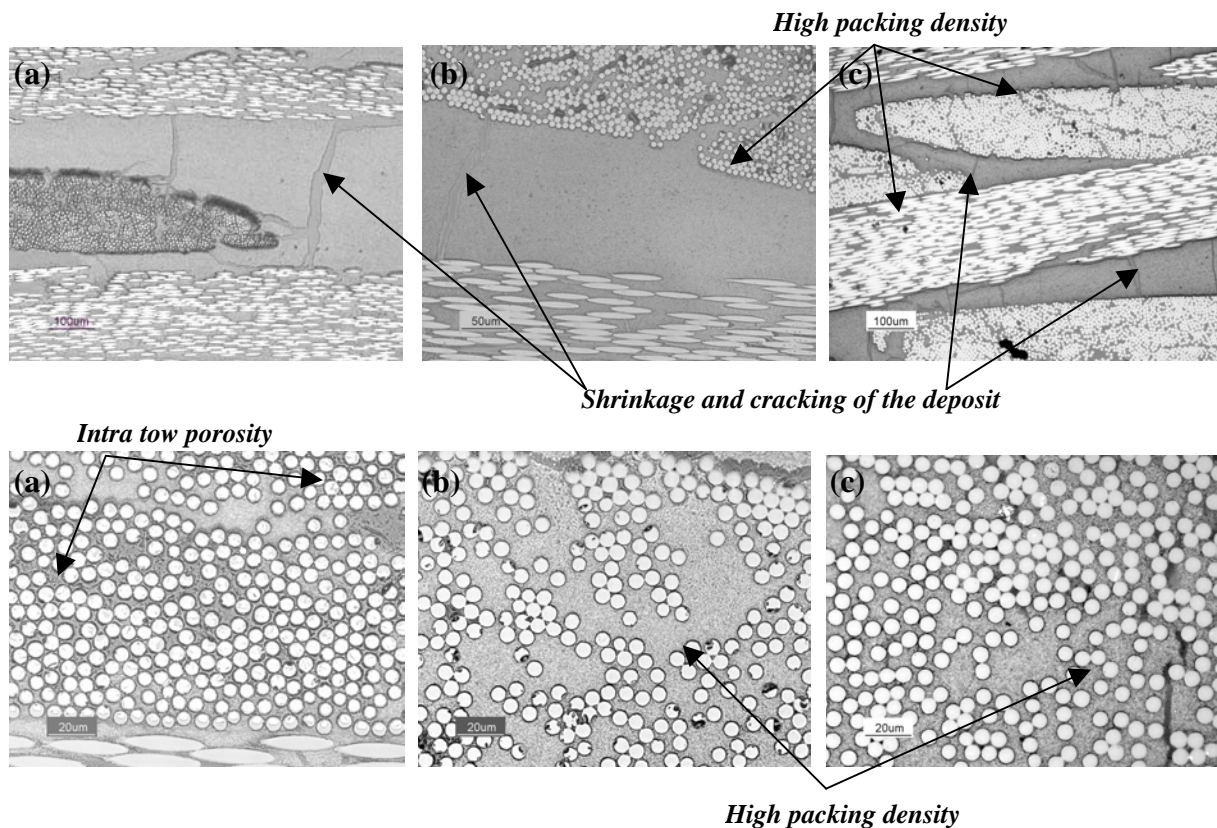
**Impregnation parameters and estimated impregnation ratio of the preforms for 2.7, 10 and 15 % vol SiC suspensions (the fibre ratio is about 30 %)**

<i>SiC concentration (vol %)</i>	<i>Electric Field E (V/cm)</i>	<i>Infiltration time (min)</i>	<i>Estimation of the impregnation ratio</i>
2.7	40	4	<b>45 ± 10 %</b>
10	40	1	<b>60 ± 10 %</b>
15	40	1	<b>70 ± 20 %</b>

**Maximal compactness set to 0.74**

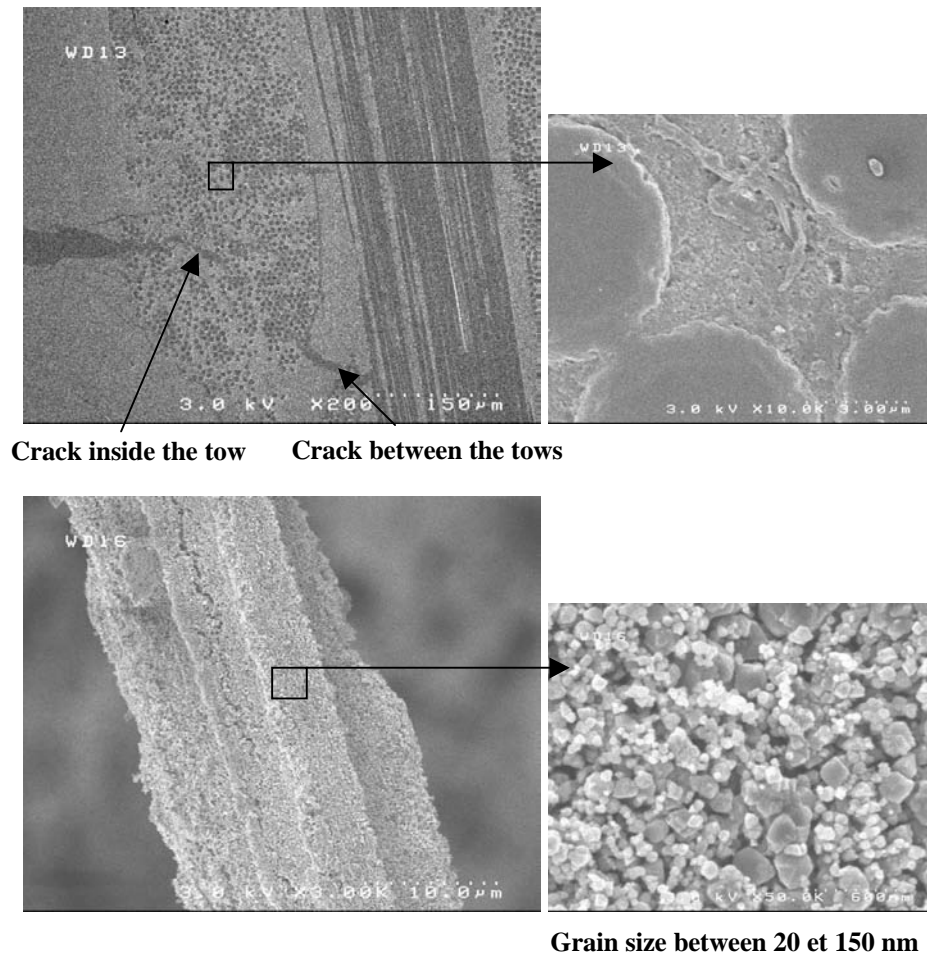
Table 4 shows an improvement of the impregnation with the increase of the solid content in the suspension. Indeed the impregnation ratio increases about 15 % using a 10 vol % system instead of a 2.7 % vol one, and about 10 % more using a 15 vol % suspension instead of a 10 vol % one.

Figure 7 shows polished section of 3-D carbon preforms impregnated by electrophoresis with the different solid content suspensions. The micrographs prove a high packing density of the particles inside and between the tows is obtained with a minimal solid concentration of 10 vol %. Indeed, for a preform impregnated with a 2.7 vol % SiC suspension, porosity at the heart of the composite is more significant. For preforms impregnated with 10 or 15 %, the difference in the impregnation quality is discernible with more difficulty. There are no large pores between the tows. The porosity seems to be principally, on the one hand, due to degassing ( $H_2$ ) during the experiment at the deposition electrode, and on the other hand, due to the shrinkage and the cracking of the deposit during the drying step (degassing of ethanol).



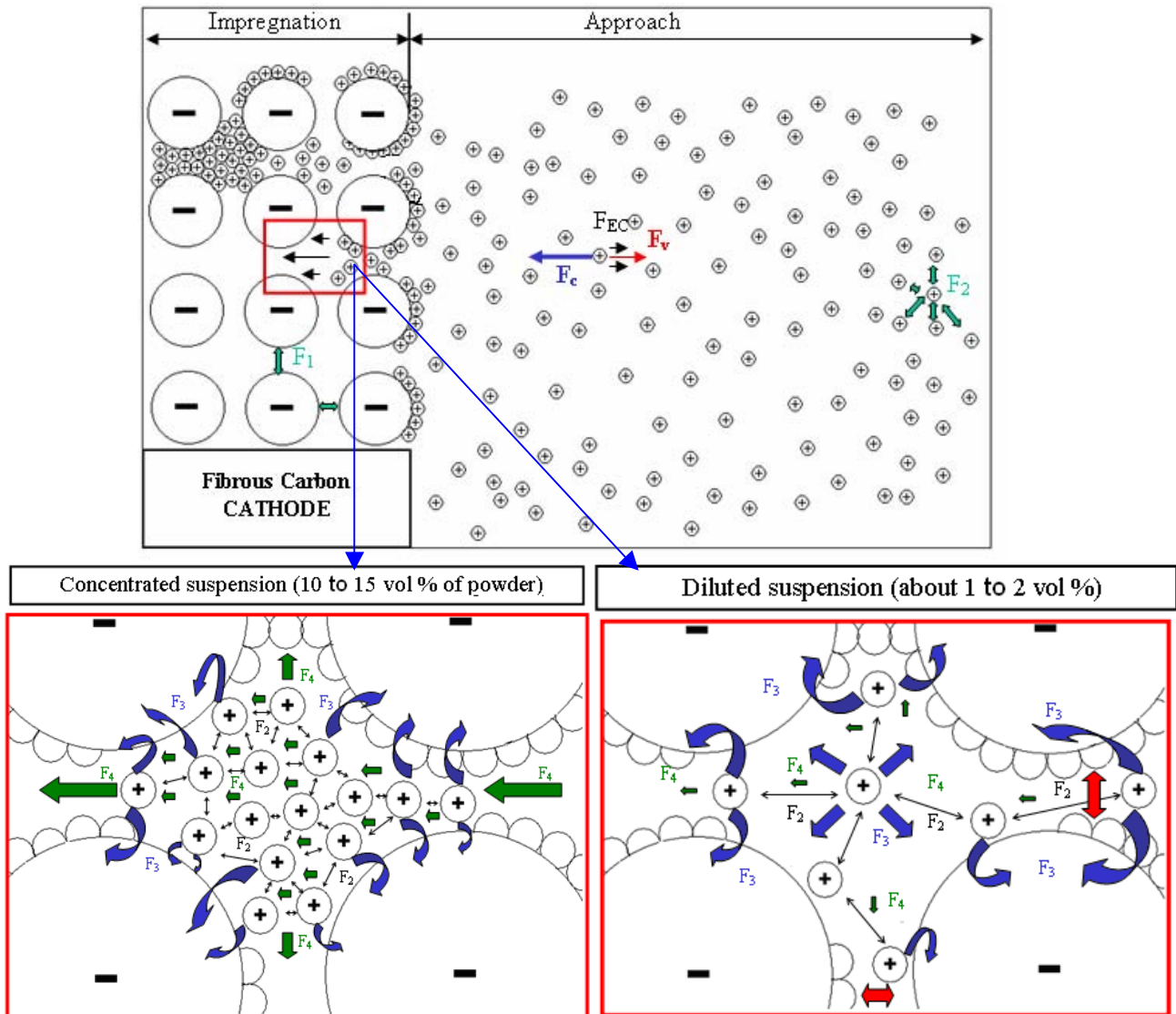
**Figure 7:** Optical micrographs of polished section of 3D carbon preform impregnated by electrophoresis by using 2.7 vol % (a), 10 vol % (b) and 15 vol % (c) SiC suspensions.

Figure 8 showing SEM micrographs of a preform impregnated with a 10 vol % SiC suspension (polished section and rough section) reveals more intimately the dense and homogeneous packing of SiC particles.



**Figure 8:** SEM micrographs of polished section and rough section of 3D carbon preform impregnated by EPD by using a 10 % vol SiC suspension.

A qualitative model based on [32, 33, 28, 34] was proposed to explain the physicochemical phenomena driving to these experimental observations. This model is exposed in figure 9.



**Legende:**

- $F_c$  : Coulomb force
- $F_v$  : Stroke's friction force
- $F_{EC}$  : Electrophoretic counter force
- $F_R$  : Relaxation Force
- $F_1$  : Repulsion Force between fibres
- $F_2$  : Sum of repulsive electrostatic forces and attractive Van der Waals forces for a negatively charged particle (stable suspension  $\Rightarrow$  repulsion forces are dominant)
- $F_3$  : Attractive electrostatic force between fibres and particles
- $F_4$  : Force exerted by the entering particles in the preform on the particles which tends to be fixed on the fibre (collective movement of the particles [Müller and al., 2004])
- $\longleftrightarrow$  Pore entrance blockage linked to the particles deposit on the fibres (enhanced by the individual movement of the particles)

**Figure 9:** Model describing the positively SiC charged particles movement during electrophoresis in the solvent and in the negatively charged fibrous preform (impregnation) (based on [33])

The particles movement can be divided following two areas. In the first area, the particles begin simultaneously and randomly their approach of the preform under the application of an extern electric field ( $F_c = qE$ ,  $q$  particle charge,  $E$ : electric field). The particles behaviour is controlled by the attraction (Van der Waals) and repulsions (electrostatic and / or steric) forces  $F_2$  exerted between them (DLVO theory). The mean moving of the particles is supposed to be linear [32]. During their movement, the particles are principally slowed down by friction forces due to suspension viscosity (Stoke's force  $F_v = 6\pi\eta a$ , with  $\eta$  : viscosity and  $a$  : particle radius). With intermediate  $\kappa a$  values ( $\kappa a < 10$ , cf. tables 2 and 3) (particle radius  $a$  and ionic double layer thickness  $1/\kappa$  comparable), two other forces can slow down the particles movement: the electrophoretic counter force  $F_{FC}$  (induced electric field force exerted on the ions around the particle and then transferred to the solvent molecules), and the relaxation force  $F_R$  (double layer distortion, polarisation) [33, 28].

In the second area, the particles get into the preform. In this impregnation zone, the case of concentrated (10 to 15 % vol) and diluted (1 to 2 % vol) suspension must be distinguished. For concentrated suspension, two groups of forces with opposing effects are considered. On the one hand, there is the attraction force  $F_3$  between the positively charged particles and the negatively charged fibres, and, on the other hand, there is the force  $F_4$  linked to the collective movement of the particles [34]. Indeed, the particles cannot be deposited on the fibres since they are pushed toward the heart of the fibrous material by the ones coming into the preform. For diluted suspension,  $F_4$  is significantly reduced which favours the blockage of the material entrance pores (deposit on the first fibres of the tows).

### 3. 4. 2. Influence of the addition of nanoscale B<sub>4</sub>C powder in the suspension

SiC-B<sub>4</sub>C suspensions were carried out using different B<sub>4</sub>C concentration from 1 to 3 % vol with about 10 % vol SiC powder (cf. table5).

**Table 5**  
Different B<sub>4</sub>C concentration used in the SiC-B<sub>4</sub>C suspensions

<i>SiC concentration</i>	<i>Concentration en B<sub>4</sub>C (vol %)</i>	<i>mB<sub>4</sub>C/mSiC</i>
10	1.3	0.1
11	2	0.14
11	3	0.21

Due to low  $mB_4C/mSiC$  ratio, B<sub>4</sub>C influence on the suspension was disregarded. The B<sub>4</sub>C powder behaviour was supposed to be the same as the SiC powder one. In the different suspensions, the optimal PEI concentration was consequently set to 1 mg/m<sup>2</sup> for SiC and B<sub>4</sub>C. These hypotheses were not obvious by considering the addition of other powders like Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which act as a brake on the good dispersion and stability of the system [27]. However, in this case, the different B<sub>4</sub>C additions don't involve negative effects on the suspension properties (viscosity, preform wettability, sedimentation behaviour) and on the impregnation ratio and quality compared with equivalent SiC suspension (in terms of powder concentration) as shown in table 6 and figure 10.

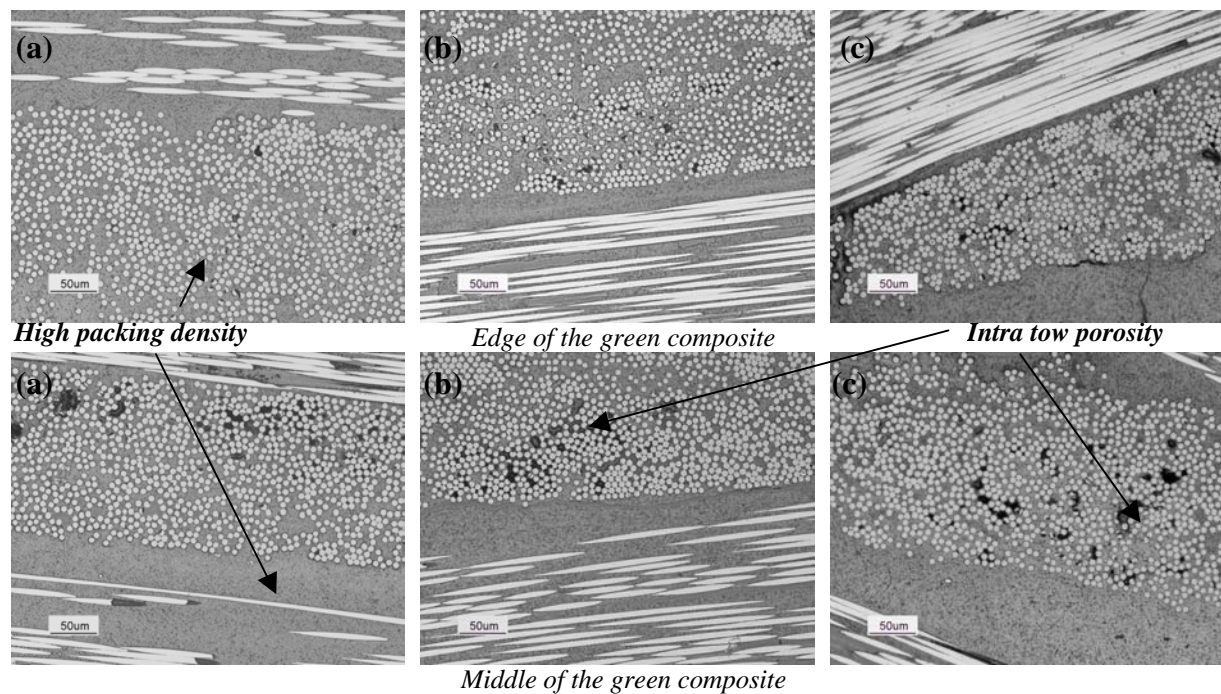
**Table 6:** B<sub>4</sub>C concentration impact on the preform impregnation ratio after EPD (preform without interphase)

<i>Powder concentration (vol %)</i>	<i>Electric Field E [V/cm]</i>	<i>Infiltration time [min]</i>	<i>Estimation of the impregnation ratio</i>
SiC 10 vol %	40	2	<b>60 ± 20%</b>
SiC 10 % vol + B <sub>4</sub> C 1.3 % vol	40	2	<b>57 ± 20 %</b>
SiC 11 % vol + B <sub>4</sub> C 2 % vol	40	2	<b>68 ± 25%</b>
SiC 11 % vol + B <sub>4</sub> C 3 % vol	40	2	<b>70 ± 20 %</b>

**Maximal compactness set to 0.74**

High packing densities and a homogeneous particles distribution are observed at the edge and inside the porous fibrous architecture for any B<sub>4</sub>C concentration from 1 to 3 % vol.

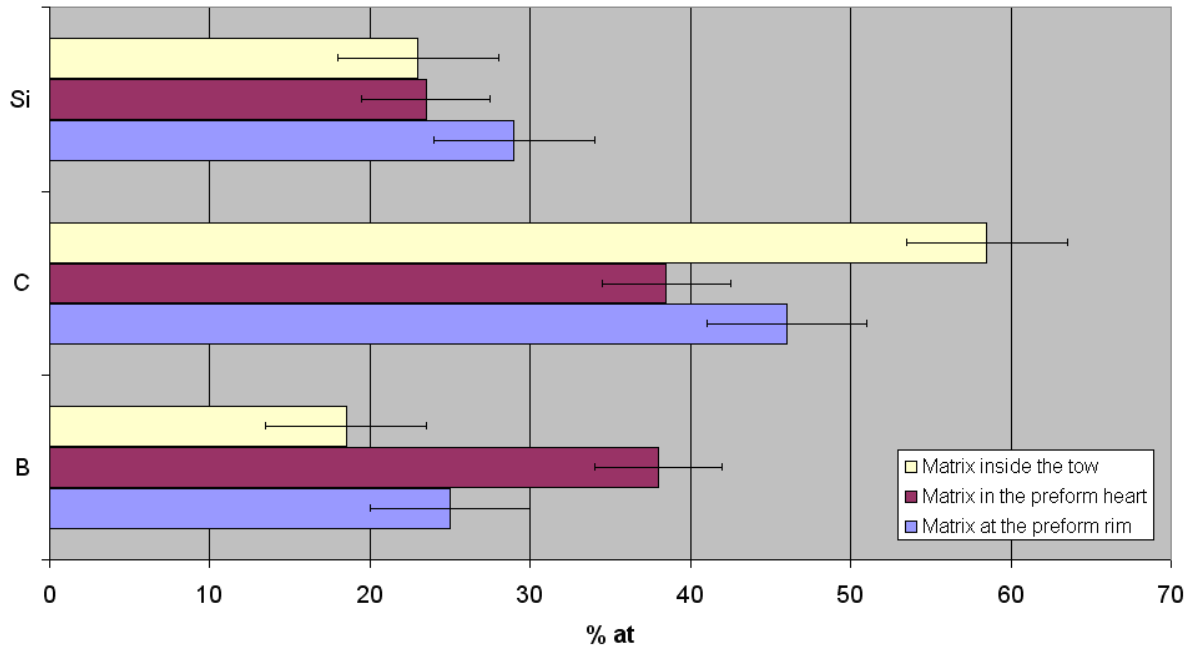
As noted in 3.4.1, the increase of the powders concentration in suspension also involves an increase of the impregnation ratio in this case.



**Figure 10 :** Optical micrographs of polished section of 3D carbon preform impregnated by electrophoresis by using 1 % vol (a), 2 % vol (b) and 3 % vol (c) B<sub>4</sub>C + 10 % vol SiC suspensions.

Moreover, optical micrographs in figure 10 and X ray microprobe analyses (Si, B and C composition in the matrix) in figure 11 show the mix of SiC and B<sub>4</sub>C particles inside the matrix is relatively homogeneous.

**Matrix composition in B,C and Si for C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C after an EPI**



**Figure 11** : Matrix composition in Si, B and C elements in various places of the composite (X ray microprobe analysis)

### 3. 4. 3. Influence of the interphase on the electrophoretic impregnation with SiC-B<sub>4</sub>C suspension

SiC-B<sub>4</sub>C impregnations using EPI were carried out using preforms with **e**, **3 e** and **10 e** thick pyrocarbone interphases. The different results are shown in table 7 and figure 15.

**Table 7** : Impact oh the interphase thickness on the preform impregnation ratio after electrophoresis

<i>Pyrocarbone Interphase</i>	<i>Electric Field E [V/cm]</i>	<i>Infiltration time [min]</i>	<i>Estimation of the impregnation ratio</i>
<b>None</b>	40	2	<b>68 ± 20 %</b>
<b>e</b>	40	2	<b>60 ± 15%</b>
<b>3 e</b>	40	2	<b>54 ± 20 %</b>
<b>10 e</b>	40	2	<b>55 ± 10 %</b>

Maximal compactness set to 0.74

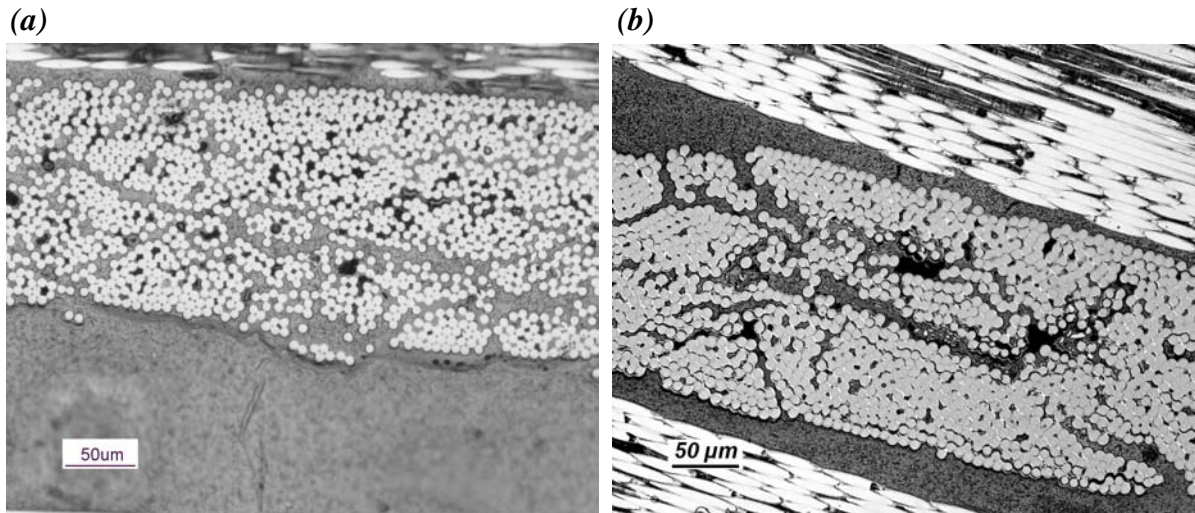
Table 7 and figure 12 reveal a decrease of the ratio and quality of impregnation with the presence of an interphase. Moreover, this negative aspect is all the more significant than the thickness of the pyrocarbone layer around the fibres is important (comparison between impregnated preform with **e** and **3 e** thick interphases).

Indeed, rigidifying the preform with the presence of an interphase involves a decrease of the pores accessibility, in particular, in the intra-tow regions (fibres stuck between them).

Macroporosities between the tows are also accentuated but they principally remain linked to the shrinkage during the drying step and/or linked to the presence of gas bubbles in the preform during the EPI (electrodes reactions).

Impregnation of **10 e** thick interphase preform is slightly different. On the one hand, these preforms were less thick (3 layers against 4 concerning preforms with **e** or **3 e** thick interphases). On the other hand, with 1µm pyrocarbon layer, intra-tow porosity is almost

entirely fulfilled which involves an infiltration principally inside the porosity between the tows. Finally, all these parameters make the impregnation easier and, consequently, the ratio and quality of impregnation are similar between preform with 3 e and 10 e thick interphase. Finally, the quality of the impregnation still remains satisfactory for the following densification steps by spark plasma sintering or reactive melt infiltration with liquid titanium.



**Figure 12** : Optical micrographs of polished section of 3D carbon preforms with a (a) *e* thick pyrocarbon interphase and (b) 10 *e* thick interphase preform.

Preforms were impregnated by electrophoresis using SiC- B<sub>4</sub>C suspensions

### 3. 5. Densification of electrophoretic impregnated preforms

After SiC-B<sub>4</sub>C electrophoretic impregnation, preforms were densified by a non reactive route: the spark plasma sintering (SPS) or a reactive route: the reactive melt infiltration with liquid titanium (RMI). Using SPS, the objective is to carry out a C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C ceramic matrix composite with a refractory and a boron phase for self-healing. Using RMI, composites with a more complex matrix are expected, more precisely C<sub>f</sub> / refractory phase - crack deflection phase - boron phase composites. Only morphological and physicochemical analyses were carried out on the different densified samples. Mechanical tests will be attempted and exposed in a future article.

#### 3. 5. 1. Spark plasma sintering process (SPS)

SPS experiments were carried out with preform with *e* thick interphase and without interphase. The sintering parameters, open porosity and density of the different sintered samples are shown in table 8.

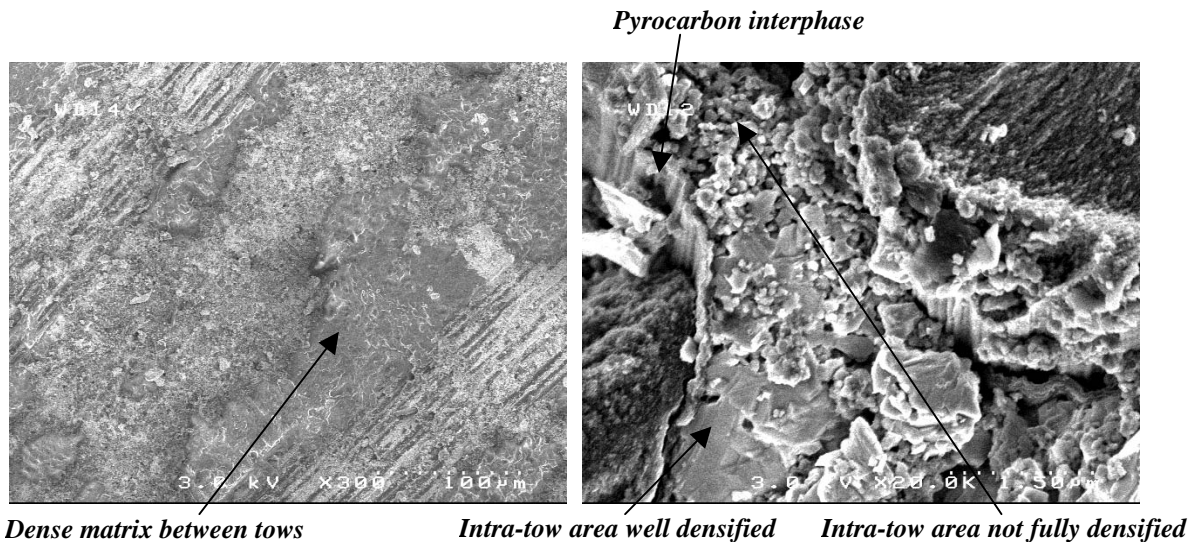
**Table 8** : SPS parameters, open porosity and density of the densified samples

Sample	C <sub>f</sub> (no interphase) / SiC-B <sub>4</sub> C	C <sub>f</sub> (PyC; <i>e</i> ) / SiC-B <sub>4</sub> C
Reaction Parameters	1600°C, 25 MPa, Vacuum	1600°C, 10 MPa, Vacuum
Density using helium pycnometers	2,59 ± 0,01	2,52 ± 0,01
Open porosity [%]	9 ± 4	10 ± 4

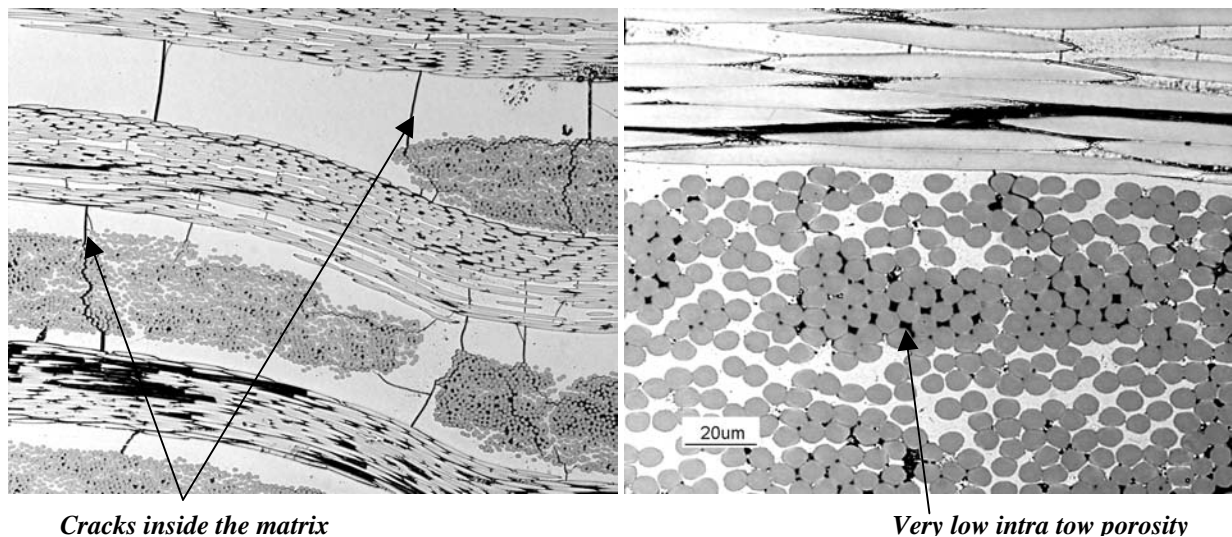
The different parameters are very closed to those applied by [25] concerning C<sub>f</sub> / SiC composites with short fibres: 1600°C during 3 min under 25 MPa (relative density of 93%). The measured porosities are low compared with the ones usually observed in CVI (around 15 % minimum) and suggest an almost full dense composite.



Scanning electron microscopy (SEM) and optical micrographs (cf. figure 13 and 14 with  $C_f$  (e thick interphase) / SiC – B<sub>4</sub>C as example) were carried out to observe the quality of the SPS elaborated materials. The possible damaging of the fibrous network was also characterized.



**Figure 13 :** SEM micrographs of rough section of preform with e thick interphase impregnated by electrophoresis (SiC-B<sub>4</sub>C suspension) and then sintered by SPS.



**Figure 14 :** Optical micrographs of polished section of preform with e thick interphase impregnated by electrophoresis (SiC-B<sub>4</sub>C suspension) and then sintered by SPS.

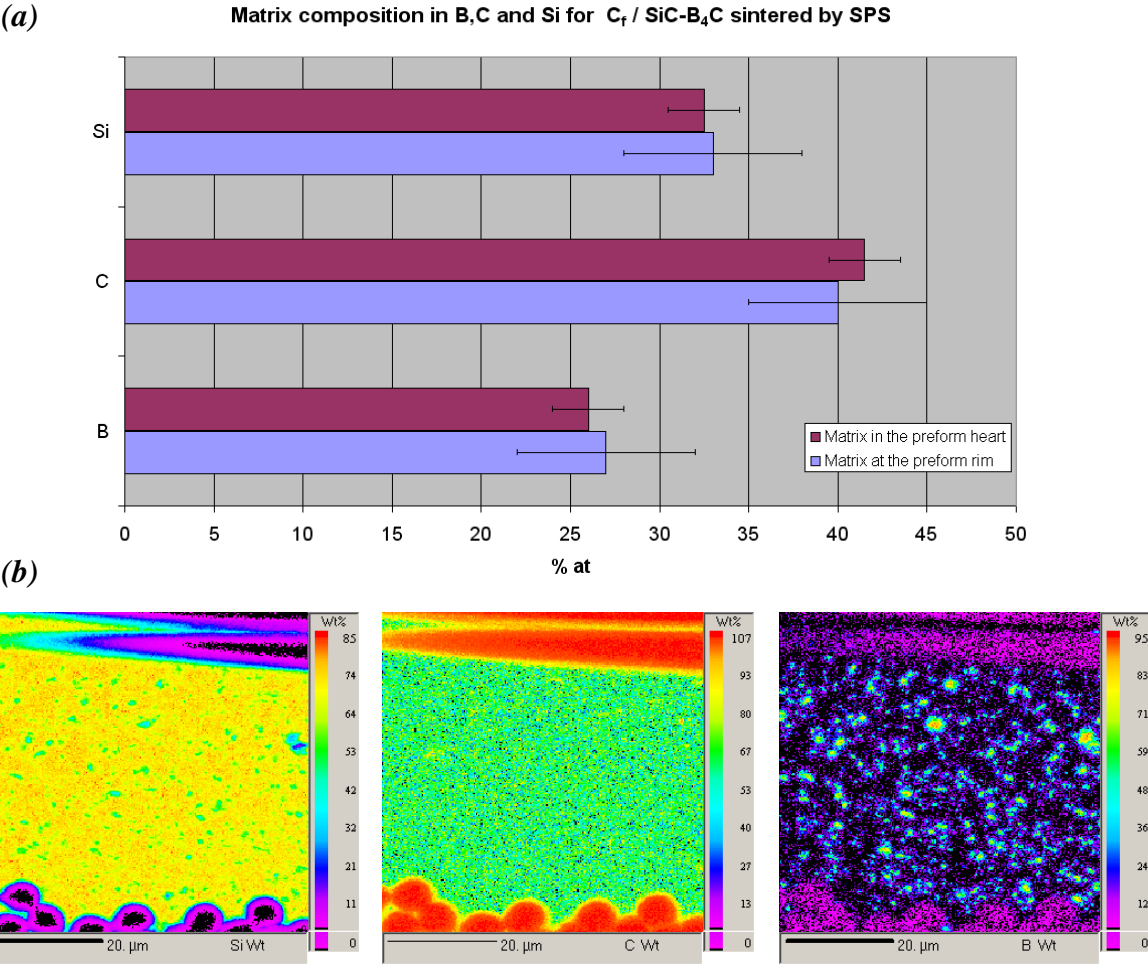
Figure 14 shows an apparent complete and homogeneous sintering of the composite matrix between and inside the tows. Fibres don't seem to have been damaged by SPS (pressure application) and the porosity seems to be principally involved by microscale and nanoscale cracks in the matrix. These cracks are perpendicular to the fibres axis [35] and were also observed by [25] with  $C_f$  (short fibres) / SiC. They are initiated during the cooling down after the high temperature sintering process because of the expansion coefficients mismatch between SiC ( $4.3$  to  $4.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), B<sub>4</sub>C ( $5.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) and the carbon fibre in their axis direction ( $\sim -1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

However, SEM micrographies in figure 16 reveal a heterogeneous densification of the composite between intra-tow areas and areas between the tows. Matrix between tows presents

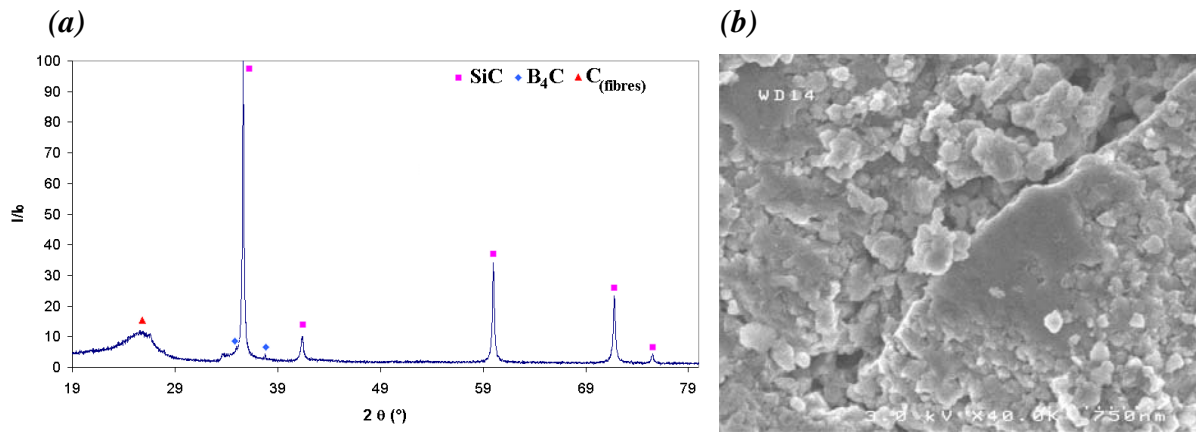
an advanced densification level whereas intra-tow regions show a more contrasted profile with successive dense and nanoporous matrix around the fibres.

Such a phenomenon seems quite difficult to explain. Despite all, fibres could act as a complete matrix sintering brake. Indeed, inside a tow, fibres could prevent the ceramic particles from being suitably compacted during the SPS experiment (uniaxial load of 25 MPa). Consequently, the sintering is not favouring in these areas. Nevertheless, the final composite is characterized by a well advanced densification state of the overall composite.

Moreover, the sintered matrix is characterized by a uniform and homogeneous composition concerning the elements Si, B and C in the whole material (see figure 15). The RX phase diagram in figure 16 reveals the presence of crystallised SiC and B<sub>4</sub>C phases, B<sub>4</sub>C grains being surrounded by SiC ones as proved by the elements mapping (see figure 15).



**Figure 15 :**  
 (a) Matrix composition in Si, B and C elements in various places of the composite (X microprobe analyses)  
 (b) Si, C and B mapping of the matrix in the heart of a C<sub>f</sub> (PyC; e) / SiC-B<sub>4</sub>C composite sintered by SPS

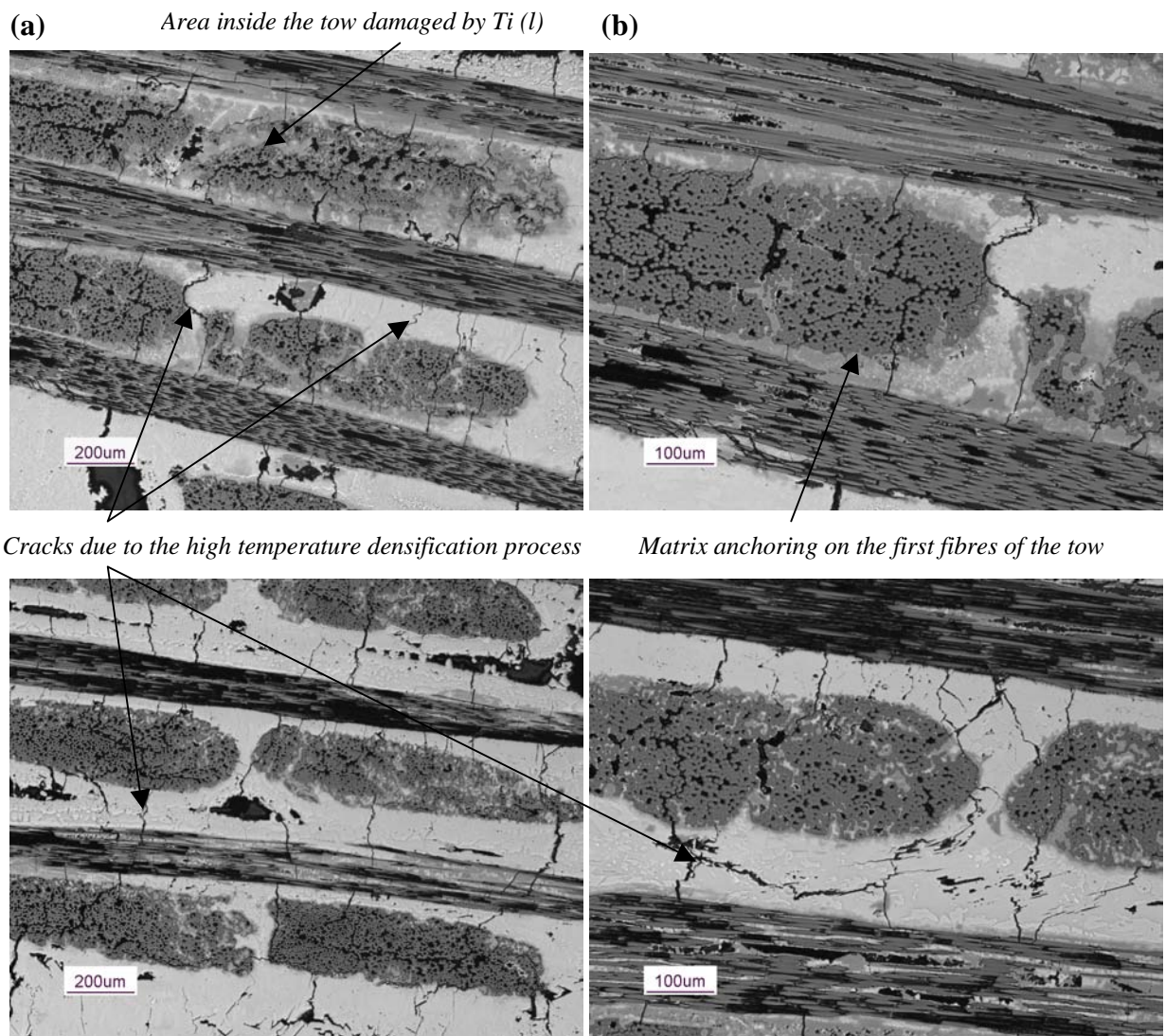


**Figure 16 :** (a) RX phase diagram of C<sub>f</sub> (PyC; e) / SiC-B<sub>4</sub>C sintered by SPS  
 (b) Observation of matrix grain sizes after SPS using SEM

Finally, the combination of all these characterizations (figure 15 and figure 16) seems to prove the formation of a final C<sub>f</sub>/SiC-B<sub>4</sub>C composite presenting a nano(submicro)structured matrix with homogeneous spread SiC and B<sub>4</sub>C grains.

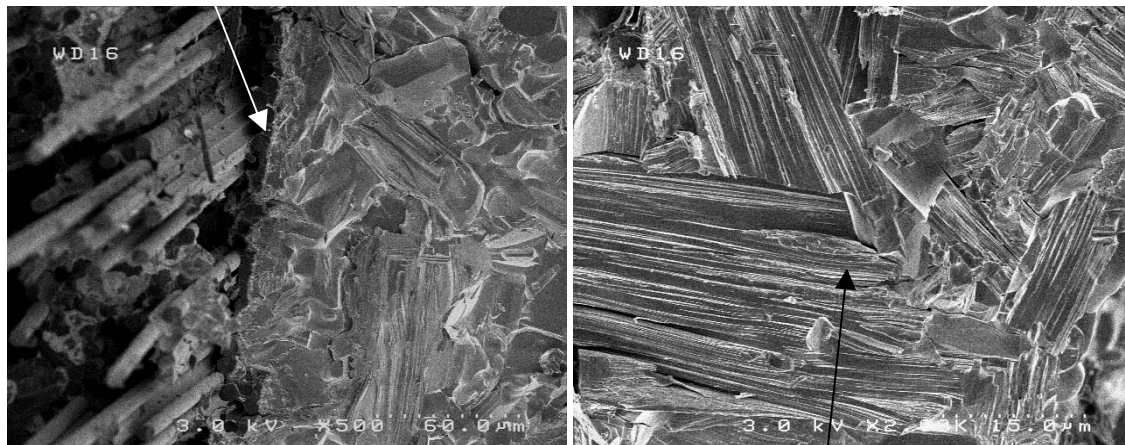
### 3. 5. 2. Reactive melt infiltration process (RMI)

RMI experiments with Ti<sub>(l)</sub> were carried out with 3 e and 10 e thick interphase preforms. In this case, such thick interphases also play the role as a sacrificial barrier against liquid titanium in order to protect the carbon fibres integrity. The different samples showed liquid titanium wetted bad enough intra-tows areas as shown in figure 17 and 18. Indeed titanium wettability is known to be low with pyrocarbon (and carbon in general) [36]. So, preforms with advanced CVI consolidation of tows are necessary to carry out materials with good mechanical properties. Only preforms with a minimum of 10 e pyrocarbon thickness surrounding fibres show a sufficient tow consolidation in order to obtain a final material with the expected properties.



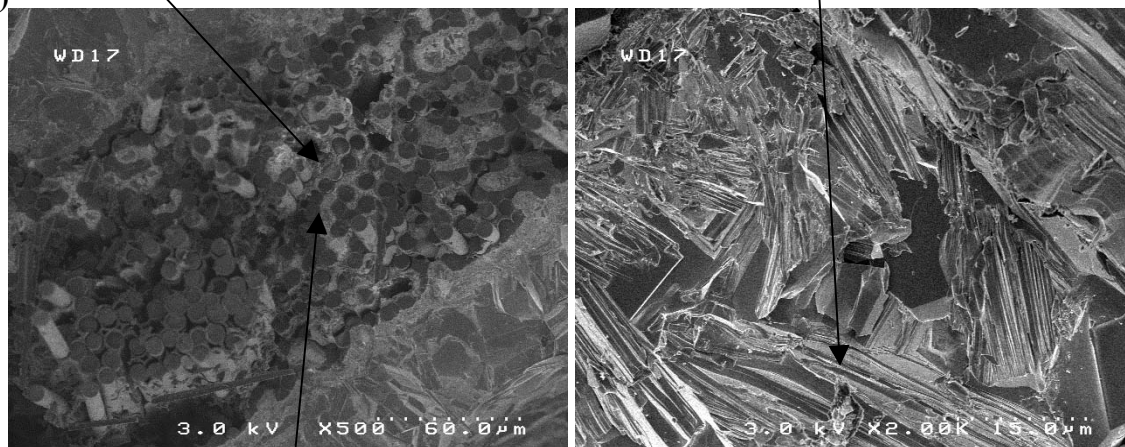
**Figure 17 :** Optical micrographs of polished section of preform with  $10 e$  thick interphase impregnated by electrophoresis (SiC-B<sub>4</sub>C suspension) and then densified by RMI with Ti<sub>(0)</sub> at (a) 1700°C – 1750°C and (b) 1800°C – 1850°C during 10 min.

(a) Matrix anchoring on the first fibres of the tow



Dense matrix between the tows presenting layered grains probably  $Ti_3SiC_2$

(b) No liquid titanium inside the tow



Tow densified by CVI (pyrocarbon around the fibres)

**Figure 18 :** SEM micrographies of preform with  $10 e$  thick interphase impregnated by electrophoresis ( $SiC-B_4C$  suspension) and then densified by RMI with  $Ti_{(l)}$  at (a)  $1700^{\circ}C - 1750^{\circ}C$  and (b)  $1800^{\circ}C - 1850^{\circ}C$  during 10 min.

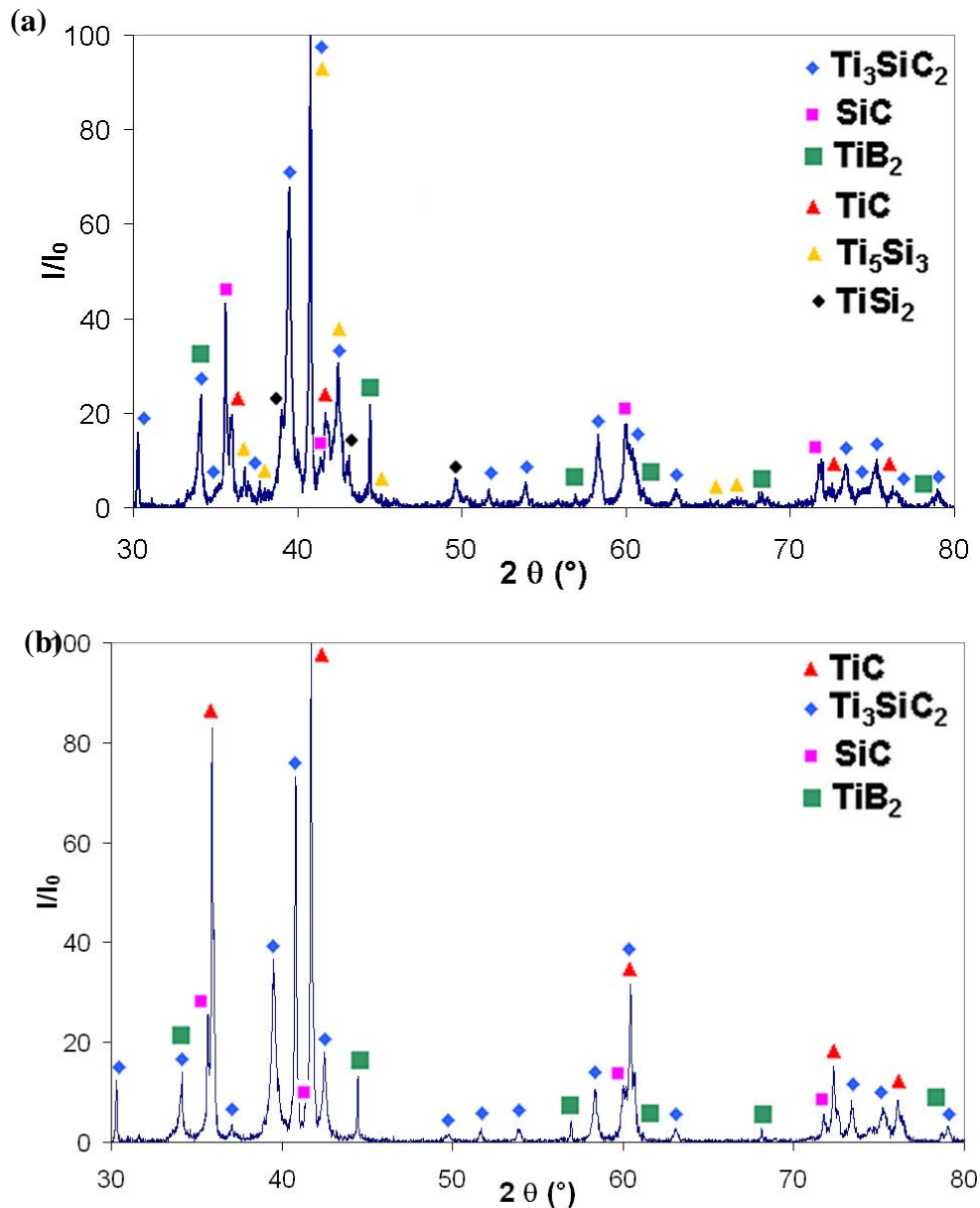
RMI experiments were carried out at  $1700^{\circ}C - 1750^{\circ}C$  and at  $1800^{\circ}C - 1850^{\circ}C$ . All the parameters, open porosity and density are shown in table 9.

**Table9 :** RMI parameters, open porosity and density of the densified samples

Sample	$C_f / SiC-B_4C$	$C_f / SiC-B_4C$
Reaction Parameters	$1700^{\circ}C - 1750^{\circ}C$ , vacuum	$1800^{\circ}C - 1850^{\circ}C$ , vacuum
Density using helium pycnometers	$3.5 \pm 0.01$	$3.68 \pm 0.01$
Open porosity (%)	$11 \pm 3$	$11 \pm 3$

The elaborated composites show porosity ratios lower than those obtained after CVI. The matrix surrounded the tows is relatively dense with some scattered residual pores (see figure 17). Elaboration cracks are present but most of them seem to have been deflected or bridged contrary to composites sintered by SPS where most of the cracks cross the matrix straight

ahead. Indeed, RX diffraction reveals the existence of an in-situ formed deflection phase:  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  (see figure 19).



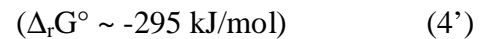
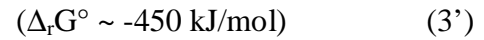
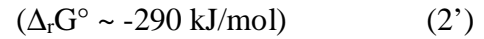
**Figure 19 :** XRD phase diagrams of  $\text{C}_f$  (PyC; 10 e) /  $\text{SiC-B}_4\text{C}$  densified by RMI with Ti (I) at at (a)  $1700^\circ\text{C} - 1750^\circ\text{C}$  and (b)  $1800^\circ\text{C} - 1850^\circ\text{C}$  during 10 min.

$\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  is a MAX phase presenting an unusual combination of metallic and ceramic attributes with a good oxidation resistance until  $1100^\circ\text{C}$  [37, 38, 39, 40]. In particular,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  is damage tolerant and it can be used as a “mechanical fuse” because of its nanolaminated structure capable of deflecting or bridging cracks [38]. Typical  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  laminated micrometric grains ( $5\ \mu\text{m}$  minimum) are easy to locate on SEM micrographs in figure 18.

Cracks deflection is also observed inside tows due to pyrocarbon interphase (linked to pyrocarbon laminated structure).

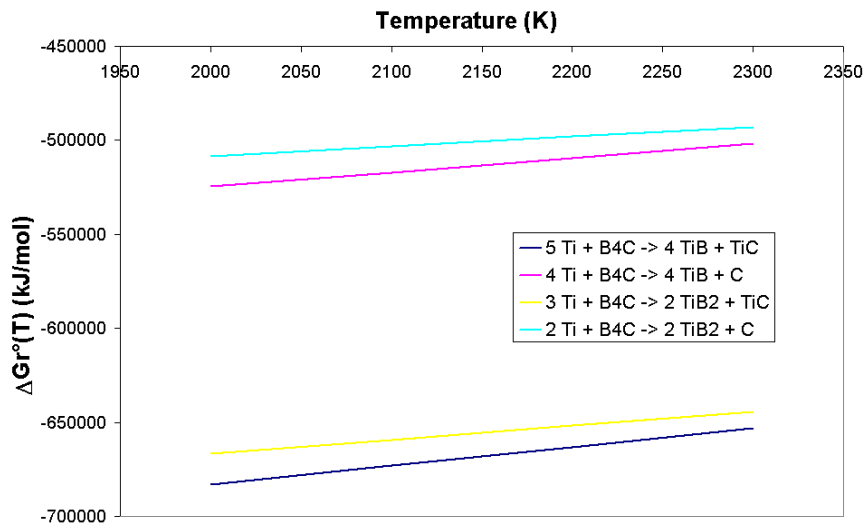
Besides  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ; SiC, TiC,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  and  $\text{TiB}_2$  are also detected. SiC corresponds to the infiltrated powder which did not react whereas the other phases were formed following these possible (and probable) in-situ reactions ( $T = 2000\text{K}$ ):

In reactions (2, 2'), (3, 3'), (4, 4'), (5), (6) and (7), SiC and B<sub>4</sub>C are supposed to be limiting species by comparing with liquid titanium which is in excess.



Thermodynamic calculations (2), (3) and (4) were conducted using  $\Delta_r G^\circ_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2}(T)$  provided in [46] whereas (2'), (3') and (4') were determined with  $\Delta_r G^\circ_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2}(T)$  provided in [47].

The existence of the phase TiB<sub>2</sub> can appear surprising at first sight since the most thermodynamically favourable reaction is the following one conducting to the formation of TiB (T = 2000K) as presented in figure 20:



**Figure 20:** Determination of  $\Delta Gr^\circ(T)$  between 2000 and 2300K concerning different reactions which may occur to form TiB and TiB<sub>2</sub> phases during RMIs with Ti<sub>0</sub>.

However, [48], [49] and [50] proved reaction (8) occurred but TiB and TiC being not stable in contact with B<sub>4</sub>C, these two phases should decompose with the formation of TiB<sub>2</sub> as described by the reactions (9) and (10).



This multiphased matrix is characterized by very interesting intrinsic properties with refractory phases (SiC, TiC, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [46, 51]), a boron phase TiB<sub>2</sub> for self-healing from 600°C [52, 53], and a crack deflection phase with Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. During the RMI, the matrix is anchored around the carbon tows and very little liquid titanium quantity fills the intra tow regions. This phenomenon has the advantage of avoiding an important damage of the carbon fibres. Some rare intra tow areas reacted with liquid titanium as shown on optical micrographies. However, the damages are limited thanks to the presence of the 10 e thick pyrocarbon layer surrounding the fibres.

Depending on the temperature reaction, the concentration of the different phases is quite different. Indeed, for the RMI carried out at 1700°C – 1750°C, the matrix is mainly characterized by the Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> phase, with SiC and TiC as secondary phases and residual Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Concerning the samples densified at 1800°C – 1850°C, two main phases are counted: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and TiC. This increase of the TiC phase could be explained following two assertions. Firstly, at 1800°C – 1850°C, liquid titanium is more reactive. It reacts more easily and more aggressively with pyrocarbon layers and then with carbon fibres. Moreover, at 1800°C – 1850°C, with a temperature from 130°C to 180°C over the titanium fusion temperature, the liquid wettability (with carbon) and viscosity are probably not the same (in comparison with RMI at 1700°C – 1750°C) and they may favour the reaction with the different carbon species. Secondly, the RMI experiment taking place in a graphite die, a decomposition of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> may occur more easily at this working temperature following a reaction of “carburation” [44,54,55]:



By considering the quite poor oxidation resistance of TiC in the 700°C to 1000° temperature range (foreseen working temperature range for the elaborated materials), EPD impregnated ceramic matrix composite will be preferably densified using RMI at temperatures closer to liquid titanium fusion temperature (1668°C).

#### 4. Conclusion

3D carbon fibrous preforms were impregnated with nanoscale SiC and SiC-B<sub>4</sub>C powder suspensions stabilized with PEI using a fast and effective process: electrophoresis impregnation. Importance of solid concentration was demonstrated and solid contents of 10 to 15 vol% are necessary to obtain a satisfactory degree of infiltration with impregnation ratio fluctuating between 50 to 70 %. The addition of B<sub>4</sub>C with ratio mSiC/mB<sub>4</sub>C reaching 0.21 does not disturb the suspension stability and the impregnation quality was comparable with suspension containing only SiC powder. On the contrary, the presence of a pyrocarbon interphase rigidifies the system and slightly decreases the quality of infiltration. Electrophoretic impregnated preforms were densified according to two processes: spark plasma sintering and reactive melt infiltration with liquid titanium. The elaborated materials presented very promising intrinsic properties with multiphased complex matrix (SiC-B<sub>4</sub>C



after SPS and  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-SiC-TiC}$  after RMI) even so some optimisations remain to be done as well as thermo mechanical tests.

## Acknowledgements

DGA and Snecma Solid Propulsion are greatly acknowledged for their financial support. Jean Galy, CEMES, Toulouse, France, is gratefully thanked for allowing us to use spark plasma sintering to sinter EPD impregnated composites. Christine Labrugère and Michel Lahaye, Cecama, ICMCB, Pessac, France are acknowledged for carrying out the XPS and X microprobe analyses and for discussing about the results.

## References

- [1] P. Sarkar and P. S. Nicholson  
*Electrophoretic Deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramics*  
J. Am. Ceram. Soc. 71, Vol. 8, pp 1987 – 2002, 1995
- [2] Y. Fukada, P.S. Nicholson  
*The role of Si-O species in the colloidal stability of silicon-containing ceramic powders*  
Journal of the European Ceramic Society 24, pp 17 – 23, 2004
- [3] F. Harbach and H. Nienburg  
*Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions – I. Basic concepts and application to zirconia*  
Journal of the European Ceramic Society 18, pp 675 – 683, 1998
- [4] A.M. Popa, J. Vleugels, J. Vermant and O. Van der Biest  
*Influence of surfactant addition sequence on the suspension properties and electrophoretic deposition behaviour of alumina and zirconia*  
Journal of the European Ceramic Society, 2005
- [5] K. Maca, H. Hadraba and J. Cihlar  
*Electrophoretic deposition of alumina and zirconia - I. Single-component systems*  
Ceramics international 30, pp 843 - 852, 2004
- [6] A.R. Boccaccini, P. Karapappas and J.M Marijuan  
*TiO<sub>2</sub> coatings on silicon carbide and carbon fibre substrates by electrophoretic deposition*  
Journal of Materials Science 39, pp 851 – 859, 2004
- [7] P.Sarkar, S. Datta and P.S. Nicholson  
*Functionally graded ceramic/ceramic and metal/ceramic composites by electrophoretic deposition*  
Composites Part B 28B, pp 49-56, 1997
- [8] T. Damjanovic, Chr. Argirusis, G. Borchardt, H. Leipner, R. Herbig, G. Tomandl and R. Weiss  
*Oxidation protection of C/C-SiC composites by an electrophoretically deposited mullite precursor*  
Journal of the European Ceramic Society 25, pp 577 - 587, 2005
- [9] K. Moritz and T. Reetz  
*Electrophoretic deposition of aluminium nitride*  
Third Euro-Ceramics V.1, pp 425 – 430, 1993
- [10] L. Vandeperre, O. Van der Biest, F. Bouyer, J. Persello and A. Foissy  
*Electrophoretic forming of silicon carbide ceramics*  
Journal of the European Ceramic Society 17, pp 373 – 376, 1997
- [11] F. Bouyer and A.Foissy  
*Electrophoretic deposition of silicon carbide*  
J. Am. Ceram. Soc. 82, Vol. 8, pp 2001 – 2010, 1999

- [12] C. Youn, D. Jiang and S. Tan  
*Deposition of silicon carbide/titanium carbide laminar ceramics by electrophoresis and densification by spark plasma sintering*  
J. Am. Ceram. Soc. 87, Vol. 4, pp 759 – 761, 2004
- [13] E. Müller, R. Dittrich, K. Moritz  
*Studies on a novel route to C/SiC*  
Advanced Engineering Materials 6, No 7, pp 568 - 572, 2004
- [14] C. Kaya, X. Gu, I. Al-Dawery and E.G. Butler  
*Microstructural development of woven mullite fibre-reinforced mullite ceramic matrix composites by infiltration processing*  
Science and Technology of Advanced Materials 3, pp 35 – 44, 2002
- [15] T. J. Illston, C. B. Ponton, P. M. Marquis and E. G. Butler  
*The manufacture of woven fibre ceramic matrix composites using electrophoretic deposition*  
Third Euro-Ceramics, Vol. 1, pp 419 – 424, 1993
- [16] A. R. Boccaccini, C. Kaya, K. K. Chawla  
*Use of electrophoretic deposition in the processing of fibre reinforced ceramic and glass composites: a review*  
Composites: Part A 32, pp 997 – 1006, 2001
- [17] C. Kaya, A.R. Boccaccini and P.A. Trusty  
*Processing and characterisation of 2-D woven metal fibre-reinforced multilayer silica matrix composites using electrophoretic deposition and pressure filtration*  
Journal of the European Ceramic Society 19, pp 2859 – 2866, 1999
- [18] A.R. Boccaccini, P.A. Trusty, D.M.R. Taplin and C.B. Ponton  
*Colloidal processing of a mullite matrix material suitable for infiltrating woven fibre preforms using electrophoretic deposition*  
Journal of the European Ceramic Society 16, pp 1319 – 1327, 1996
- [19] F. Tang, T. Uchikoshi, K. Ozawa and Y. Sakka  
*Effect of polyethylenimine on dispersion and electrophoretic deposition behavior of nano-sized titania aqueous suspensions*  
Journal of the European Ceramic Society, article in press, 2005
- [20] J. Sun, L. Gao  
*Dispersing SiC powder and improving its rheological behaviour*  
Journal of the European Ceramic Society 21, pp 2447 – 2451, 2001
- [21] J.H. Won, K.H. Kim, J.H. Chae and K.B. Shim  
*Sintering of attrition-milled TiN powders using a spark plasma sintering technique*  
Journal of Ceramic Processing Research, vol. 3, N° 3, pp 166 – 170, 2002
- [22] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, J.R. Groza and Z.A. Munir  
*Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process, I. Effect of dc pulsing on reactivity*  
Materials Science and Engineering A 394, pp 132 – 138, 2005
- [23] W. Yucheng and F. Zhengyi  
*Study of temperature field in spark plasma sintering*  
Materials Science and Engineering B90, pp 34 – 37, 2002
- [24] T. Yamamoto, H. Kitaura, Y. Kodera, T. Ishii, M. Ohyanagi and Z.A. Munir  
*Consolidation of nanostructured b-SiC by spark plasma sintering*  
J. Am. Ceram. Soc. 87, vol. 8, pp 1436 – 1441, 2004
- [25] Y. Ding, S. Dong, Z. Huang and D. Jiang  
*Fabrication of short C fiber-reinforced SiC composites by spark plasma sintering*  
Ceramics International, 2005

- [26] X. Zhu, F. Tang, T. S. Susuki and Y. Sakka  
*Role of the initial degree of ionization of polyethylenimine in the dispersion of silicon carbide nanoparticles*  
J. Am. Ceram. Soc. 86, vol. 1, pp 189 – 191, 2003
- [27] J. Zhang, Q. Xu, F. Ye, Q. Lin, D. Jiang and M. Iwasa  
*Effect of citric acid on the adsorption behaviour of polyethylene imine (PEI) and the relevant stability of SiC slurries*  
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2005
- [28] Robert J. Hunter  
*Foundations of Colloid Science Volume 1 and Volume 2*  
Oxford Science Publications (1989)
- [29] J.A. Lewis  
*Colloidal processing of ceramics*  
J. Am. Ceram. Soc. 83, Vol. 10, pp 2341 – 2359, 2000
- [30] P. Sarkar and P. S. Nicholson  
*Electrophoretic Deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramics*  
J. Am. Ceram. Soc. 71, Vol. 8, pp 1987 – 2002, 1996
- [31] G. Wang, P. Sarkar, P.S. Nicholson  
*Influence of acidity on the electrostatic stability of alumina suspensions in ethanol*  
J. Am. Ceram. Soc. 80, Vol. 4, pp 965 – 972, 1997
- [32] E. Stoll, P. Mahr, H. –G. Krüger, H. Kern, B. J. C. Thomas and A.R. Boccaccini  
*Fabrication technologies for oxide-oxide ceramic matrix composites based on electrophoretic deposition*  
Journal of the European Ceramic Society, article in press, 2005
- [33] A. Moncho, F. Martinez-Lopez and R. Hidalgo-Alvarez  
*Comparative study of theories of conversion of electrophoretic mobility into  $\zeta$ -potential*  
Colloids and surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 192, pp 215 – 226, 2001
- [34] E. Müller, K. Moritz, R. Dittrich  
*Application of electrophoresis for fabricating SiC -matrix composites reinforced by carbon fibres*  
Electrophoretic Deposition : Fundamentals and Applications  
Proceeding of the International Symposium  
Proceedings Volume 202 – 21, pp 246 – 254, 2003
- [35] F. Lamouroux, X. Bourrat, R. Naslain and J. Thebault  
*Silicon carbide infiltration of porous C-C composites for improving oxidation resistance*  
Carbon, Vol. 33, N° 4, pp 525 – 535, 1995
- [36] J. Feigenblum  
*Procédé inductif d'enduction métallique de fibres par voie liquide*  
Thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2002
- [37] Y. Zhou, Z. Sun, J. Sun, Y. Zhang and J. Zhou  
*Titanium Silicon Carbide: a ceramic or a metal?*  
Z. Metalkd. 91, Vol. 4, pp 329 – 334, 2000
- [38] S. Li, J. Xie, J. Zhao and L. Zhang  
*Mechanical properties and mechanism of damage tolerance for  $Ti_3SiC_2$*   
Materials Letters 57, pp 119 – 123, 2002
- [39] Z. Sun, Y. Zhou and M. Li  
*Oxidation behaviour of  $Ti_3SiC_2$ . based ceramic at 900 – 1300°C in air*  
Corrosion Science 43, pp 1095 - 1109, 2001
- [40] S. Li, L. Cheng and L. Zhang  
*Oxidation behavior of  $Ti_3SiC_2$  at high temperature in air*  
Materials Science and Engineering A341, pp 112 – 120, 2003

- [41] H. Li, D. Chen, J. Zhou, J.H. Zhao, L.H. He  
*Synthesis of  $Ti_3SiC_2$  by pressurless sintering of the elemental powders in vacuum*  
Materials Letters, 2004
- [42] L. Wang, W. Jiang, L. Chen and G. Bai  
*Microstructure of  $Ti_5Si_3$ -TiC- $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_5Si_3$ -TiC nanocomposites in situ synthesized by spark plasma sintering*  
J. Mater. Res., Vol. 19, N° 10, 2004
- [43] M.W. Barsoum and T. El-Raghy  
*Synthesis and characterization of a remarkable ceramic:  $Ti_3SiC_2$*   
J. Am. Ceram. Soc. 79, Vol. 7, pp 1953 - 1956, 1996
- [44] J. Li, D. Jiang and S. Tan  
*Microstructure and mechanical properties of in situ produced  $Ti_5Si_3$ /TiC nanocomposites*  
Journal of the European Ceramic Society 22, pp 551 – 558, 2002
- [45] G.J. Zhang, M. Ando, J.F. Yang, T. Ohji and S. Kanzaki  
*Boron carbide and nitride as reactants for in situ synthesis of boride-containing ceramic composites*  
Journal of the European Ceramic Society 24, pp 171 – 178, 2004
- [46] C. Racault, F. Langlais and R. Naslain  
*Solid state synthesis and characterization of the ternary phase  $Ti_3SiC_2$*   
J. Mater. Sci. 29, p 3384, 1994
- [47] Y. Du, J.C. Schuster  
*Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Titanium-Silicon-Carbon system*  
J. Am. Ceram. Soc. 83, Vol. 1, pp 197 – 203, 2000
- [48] S. Pekin, I. Dümler and A. Zangvil  
*Microstructure development of  $B_4C$ - $TiB_2$  composites by in-situ reacting titanium with  $B_4C$  in the hot-press*  
Advances in ceramic-Matrix Composites III, pp 215 – 225, 1995
- [49] P. Mogilevski, I. Gotman and E.Y. Gutmanas  
*Microstructure and thermal stability of coatings obtained by interaction of SiC and  $B_4C$  with Cr and Ti powders*  
Materials Science and Engineering A171, pp 271 – 279, 1993
- [50] G. Sasaki, T. Suga, T. Yanai, K. Suganuma and K. Niihara  
*Microstructure of  $B_4C$ /TiB<sub>2</sub> composite fabricated by reaction sintering of  $B_4C$  and TiC*  
J. Ceram. Soc. Japan 102, Vol. 4, pp 321 - 325, 1994
- [51] L. Zhang, and J. Wu  
 *$Ti_5Si_3$  and  $Ti_5Si_3$ -based alloys: alloying behaviour, microstructure and mechanical property evaluation*  
Acta mater., Vol. 46, N° 10, pp 3535 – 3546, 1998
- [52] A. Kulpa and T. Troczynski  
*Oxidation of  $TiB_2$  powders below 900°C*  
J. Am. Ceram. Soc. 79, Vol. 2, pp 518 – 520, 1996
- [53] R.G. Munro  
*Material properties of titanium diboride*  
J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 105, 709-720, 2000
- [54] S.-B. Li, J.-X. Xie, L.-T. Zhang, L.-F. Cheng  
*In situ synthesis of  $Ti_3SiC_2$ /SiC composite by displacement reaction of Si and TiC*  
Materials Science and Engineering, 2004
- [55] M.W. Barsoum,  
*The  $M_{N+1}AX_N$  phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates*  
Prog. Solid St. Chem. Vol. 28, pp 201 - 281, 2000







---

# Elaboration of C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C and C<sub>f</sub> / SiC-BN composites from 3D woven carbon preform impregnated by electrophoresis from nanoscale SiC + B<sub>4</sub>C and SiC + BN powders, densified using spark plasma sintering.

N. Eberling-Fux<sup>1</sup>, N. Marraud<sup>1</sup>, R. Paillet<sup>1</sup>, A. Guette<sup>1</sup> and J. Galy<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire des Composites Thermostructuraux,  
UMR 5801 CNRS-Snecma Propulsion Solide-CEA-UB1,  
3 allée de la Boétie 33600 Pessac, France*

<sup>2</sup> *Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, 29 rue Jeanne-Marvig  
– 31055 Toulouse Cedex 4 - France*

[eberling@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:eberling@lcts.u-bordeaux1.fr), [marraud@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:marraud@lcts.u-bordeaux1.fr), [paillet@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:paillet@lcts.u-bordeaux1.fr),  
[guette@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:guette@lcts.u-bordeaux1.fr), [galy@cemes.fr](mailto:galy@cemes.fr)

**Keywords:** electrophoretic impregnation, ceramic matrix composite, spark plasma sintering

## Abstract

Matrix ceramic composites with 3D carbon fibres preform reinforcement (~ 2 mm thick) and SiC + B<sub>4</sub>C or SiC + BN matrix were elaborated using spark plasma sintering. Previously, fibrous structures with or without CVI fabricated pyrocarbon interphases were impregnated using electrophoresis from suspensions of nanoscale SiC + B<sub>4</sub>C or SiC + BN mix. Such impregnations conducted to homogeneous green structures with high packing densities and a relatively high degree of impregnation (~ from 60% to 70%). Impregnated composites were then densified using spark plasma sintering for different temperatures and constant pressure or working time. Final long fibres composites with a homogeneous, nanostructured and crystallised SiC + B<sub>4</sub>C or SiC + BN matrix were carried out. A decrease of the residual porosity was observed with the increase of temperature but the matrix densification was not always homogeneous by comparing regions between and inside tows. If SiC-B<sub>4</sub>C matrix sintering was almost complete, B<sub>4</sub>C acting as a sintering aid, SiC-BN matrix sintering led to a partial densification. Finally, synthesized materials were undergone to physicochemical and mechanical tests, and then compared with Snecma Solid Propulsion CVI elaborated C<sub>f</sub> / SiC references.

## 1. Introduction

With a unique combination of refractoriness, lightness, toughness, high strength, damage tolerance and oxidation resistance, SiC-based ceramic matrix composites are promising high performance materials for aircraft engines applications. Current reinforcement consists in 3D carbon or SiC multidirectional fibres preforms embedded in the ceramic matrix [1]. C fibres are particularly interesting because of low density (from 1.7 to 2.0 g/cm<sup>3</sup>) and good mechanical and thermal properties at high temperatures. Furthermore, they present the advantage to be available in important quantities at relatively low cost compared with SiC ceramic ones. With a high thermal stability, they can be used in numerous high temperature



densification processes ( $T > 1400^{\circ}\text{C}$ ) [2]. Unfortunately, C fibres are sensitive to active oxidation from  $\sim 450^{\circ}\text{C}$  and they need to be perfectly protected by a well designed and engineered matrix [1, 2, 3] for concerned aeronautics thermostructural pieces. They represent excellent candidates for  $700 - 1000^{\circ}\text{C}$  applications notably with inner and outer flaps (example of  $\text{C}_f / \text{SiC}$  SEPCARBINOX outer flaps for the M88-2 Rafale engine fabricated by Snecma Solid Propulsion).

Current industrial volume produced SiC-based matrix composite are carried out using the flexible chemical vapour infiltration process (CVI). However, such a process is time consuming (very low densification ratio) and expansive. Furthermore, fabricated materials exhibit significant residual porosity ( $\sim 15\%$ ) and, consequently, poor thermal conductivity and airtightness. We propose here the elaboration of  $\text{C}_f / \text{SiC}$ -based matrix composite using a new, fast, reliable and cost-effective hybrid process combining electrophoretic impregnation (EPI) / spark plasma sintering (SPS). EPI is a colloidal process recently used as an alternative and effective technique to impregnate 2D or 3D woven fibres architecture [4, 5, 6, 7]. By applying an electric field, well-dispersed and high-charged ceramic particles in suspension move toward the conductive preform serving as deposition electrode before infiltrating the porous structure. Non conductive preform can also be used in a configuration similar to pressure infiltration [8], except the driving force which is the electric field in this case.

Here, SiC- $\text{B}_4\text{C}$  and SiC-hex-BN suspensions stabilised with polyethylene imine (PEI) [9] acting as a surfactant were performed to impregnate the carbon preform by cathodic EPI (positively charged mix of particles) [10].  $\text{B}_4\text{C}$  and hex-BN serve as boron phases for self-healing from temperature below  $800^{\circ}\text{C}$ . Hex-BN phase possesses this other advantage to be a crack deflection phase with behaviour similar to graphite. Finally, the objective is to carry the Si-B-C(-N) elements inside the green materials before densification with high packing and homogeneous densities of powders.

Densification was carried out using spark plasma sintering process (SPS). Preforms used for SPS experiments were consolidated with fabricated CVI pyrocarbon interphase before electrophoretic impregnation. Indeed, the interphase permits to control the fibre matrix (F/M) bonding (deflection of matrix microcracks at the F/M interface) and, consequently, contributes to give to CMC their non-brittle and damage tolerant behaviour [11, 12].

Spark plasma sintering is a recently developed densification process principally used to full densify fine ceramic or metallic powder in very short durations and at temperatures a few hundred degrees below the ones necessary in other sintering processes. This technique consists in the simultaneous application of a high current (several thousand amperes) and an uniaxial pressure (from 10 to 100 MPa). A so called "plasma" could be momentarily generated in the gaps between powder particles by the electrical discharge and could favour the sintering by eliminating particles surface impurities. Although this concept of "plasma" is plausible, no evidence of its existence could be carried until now and the impact of the current still remains badly understood [13, 14, 15]. Above all, the main focus of such a process is based on a better control of the microstructure with the minimization of grain growth to finally conduct to a nanostructured material [16]. Elaborate  $\text{C}_f /$  nanostructured SiC-based matrix composite should enhance the material toughness and contribute to a better crack deflection behaviour of the composite matrix [17]. With this aim in view, green  $\text{C}_f/\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}$  and  $\text{C}_f/\text{SiC}-\text{BN}$  composites were densified for different sintering temperatures by keeping constant the applied pressure and the experiment duration. The final fibrous composite is hoped to exhibit an engineered nanostructured dense and homogeneous SiBC(N) matrix with a better airtightness and improved properties compared with current CVI  $\text{C}_f / \text{SiC}$  composites.

## 2. Experimental

### 2. 1. Materials

Around 2 mm thick 3D conductive woven carbon fibre preforms with HTA TEMAX fibres were chosen for electrophoretic impregnation / spark plasma sintering (SPS) densification. Thin anisotropic pyrocarbon (PyC) films serving as interphase were deposited around fibres using CVI in Snecma Solid Propulsion furnaces following reaction (1).



PyC is the most common and adapted thermally stable layered material used for CMC interphase [1, 2]. However, it is oxidation-prone from  $\sim 400^\circ\text{C}$ , which could become a handicap for high temperatures applications if it is not well protected by the multiphased matrix.

Nanoscale 45 - 65 nm SiC, 140 nm BN (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., Houston, USA), and 150 nm B<sub>4</sub>C (H. C. Starck) powders were used for the process combining EPI and SPS. The interest of so fine powders was double. On the one hand, EPI process requires suspensions with the finest particles as possible to fully infiltrate the fibrous architecture. On the second hand, the presence of the mix of nanoscale particles inside the green body should favour the sintering and led to the final desired nanostructured matrix.

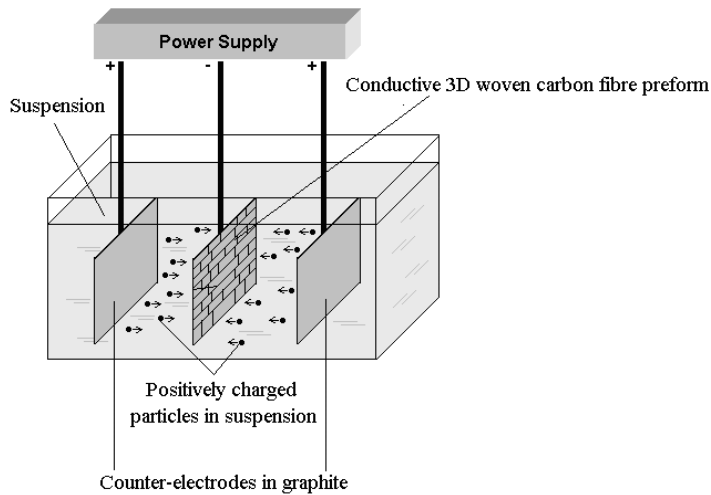
Specific area measures of the different powders were provided using 5 points BET method with nitrogen (ASAP 2010, Micromeritics, USA). Values were respectively 28 m<sup>2</sup>/g for SiC, 14.5 m<sup>2</sup>/g for B<sub>4</sub>C and 20 m<sup>2</sup>/g for BN.

### 2. 2. Ceramic Suspensions and electrophoretic impregnation (EPI)

Mix of SiC + B<sub>4</sub>C and SiC + BN with a volume ratio  $V_{B_4C/BN}/V_{SiC} = 0.27$  were selected in order to carry out ethanolic suspensions with a total solid content higher than 10 vol% and by choosing PEI as a surfactant. Study and elaborations details of such suspensions are mentioned in another paper [18].

EPI experiments were conducted in a PTFE cell by applying a constant voltage ( $E_0 = 40\text{V/cm}$ ) for 1 to 2 minutes between the preform serving as a deposition electrode (cathode) and two graphite counter electrodes. A final drying step in normal air completed the elaboration of the green composite. Electrophoretic impregnation quality was observed on polished and rough sections using scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM). X microprobe analyses were conducted in order to establish the Si, B, C and N elements composition in the green matrices after EPI.

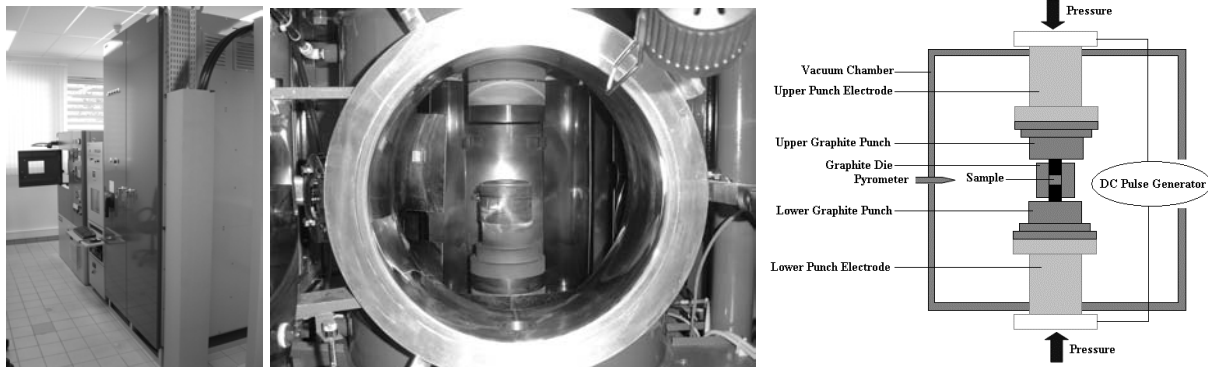
A scheme of the EPI apparatus is reported in figure 1.



**Figure 1:** Scheme of the EPI apparatus

### 2. 3. Spark plasma sintering densification process

Impregnated preforms with pyrocarbon interphases were put into a 50 mm diameter graphite die and then sintered using the SPS equipment (DR. Sinter 2080 Sumitomo, Toulouse, France) showed in figure 2. The sintering temperature was hold at 1600°C and 1650°C for different green  $C_f$ / SiC-B<sub>4</sub>C and  $C_f$ / SiC-BN composites under 25 MPa for 5min.

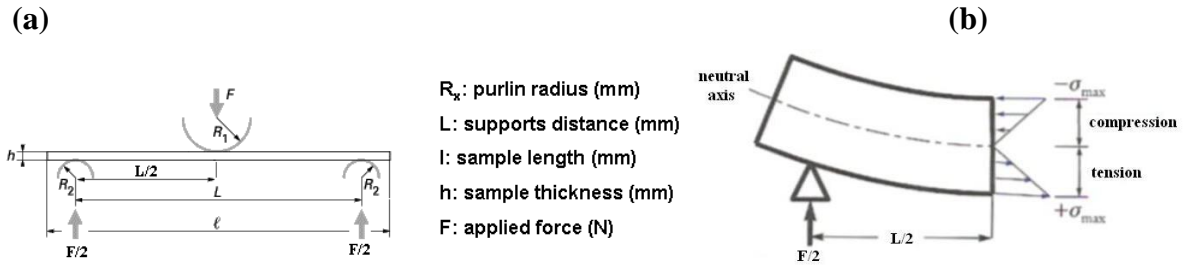


**Figure 2:** Spark Plasma Sintering equipment used in this study (DR. Sinter 2080 Sumitomo, Toulouse, France) and scheme of the system.

Densification state and microstructure of the sintered multiphased ceramic matrix composites as well as the effect of the densification process on the fibres network (possible damages) was studied using optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The different phases of the synthesized material were determined using X-ray diffractometry analysis (XRD). XRD patterns were collected from  $2\theta = 20^\circ$  to  $2\theta = 80^\circ$  for  $C_f$ / SiC-BN materials and from  $2\theta = 30^\circ$  to  $2\theta = 80^\circ$  for  $C_f$ / SiC-B<sub>4</sub>C samples. Si, B, C and N composition was valued using X microprobe analysis in order to characterize the homogeneity of the SiC-B<sub>4</sub>C or SiC-BN mix inside the matrix.

### 2. 4. Three-points bending tests and study of cracks deflection behaviour

SPS composites were subsequently cut into 50 x 15 x 2 mm<sup>3</sup> parallelepipedal samples for three-point-bending tests as shown in figure 3.



**Figure 3: (a) 3 points bending tests, (b) Stress distribution**

A gauge length of 30 mm was used. EPI/SPS-fabricated composites were compared with CVI-consolidated  $C_f / SiC$  samples serving as references (Snecma Solid Propulsion). These samples were characterized by the same carbon fibrous architecture and the same nature of interphase (pyrocarbon). However, this interphase presents a 3 times higher thickness than the EPI/SPS-elaborated samples one. After failure, the test specimens were examined by SEM to characterize their damage behaviour.

Hardness and matrix cracks behaviour were studied around Vickers hardness indentations (loads of 3N and 5N) and also compared with reference CVI  $C_f / SiC$  sample.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Electrophoretic impregnation of $SiC-B_4C$ and $SiC-BN$ powders

To carry a sufficient boron phase content inside the matrix without decreasing significantly the stability and dispersion of the suspension particles, concentrated ceramic powders suspensions were carried out with ceramic powders mixtures of at least 10 % vol, with volume ratios  $V_{B_4C/BN}/V_{SiC} = 0.27$ . As demonstrated in [4, 18], such concentrated suspensions are necessary to fully impregnate the 2 mm thick preforms.

Volume ratios  $V_{B_4C/BN}/V_{SiC} = 0.27$  (or else  $m_{B_4C}/m_{SiC} = 0.21$ ,  $m_{BN}/m_{SiC} = 0.19$ ) were estimated low enough to disregard  $B_4C$  or  $BN$  influence on the suspension behaviour. It was supposed that  $SiC$  particles in large excess controlled the colloidal suspensions properties (viscosity, wettability ...). Consequently,  $BN$  and  $B_4C$  particles were assumed to behave like  $SiC$  ones, notably concerning the adsorption of the PEI chains and the optimal PEI concentration used for the experiments (1 mg/m<sup>2</sup>).

The EPI parameters ( $E$ ,  $t$ ), impregnation ratio estimations and estimated relative deposit density were reported in table 1.

The impregnation ratio  $\tau$  was calculated using equation 1.

$$\tau = 100 \frac{m_f - m_0}{0.74 \phi_{matrix} V_{sample} d_{SiC}} \quad \text{Equation 1}$$

with:  $m_f$ : final mass of the preform  
 $m_0$ : initial mass of the preform  
 $\phi_{matrix}$ : volume occupied by the matrix in percentage  
 $V_{sample}$ : mean volume of the sample (geometric volume)  
 $d_x$ : density of the powder X  
0.74: maximal compactness for spherical particles

The uncertainty concerning the estimation of the impregnation ratio takes into account:

- the error in the determination of the geometric volume (notably because of the surface deposit and the surface roughness),
- the standard deviation linked to the different impregnated materials.

For  $\tau$  determination, the particles maximal compactness is supposed to be 0.74 (maximal stacking up for spherical particles).

Relative density of the deposit was valued using equation 2.

$$d_r = \frac{\Delta m}{\phi_s V \rho_s} \quad \text{Equation 2}$$

with:  $\Delta m$ : mass gain after electrophoretic impregnation  
 $V$ : mean volume of the sample (geometric volume)  
 $\phi_s$ : volume fraction occupied by the powders  
 $\rho_s$ : ceramic powder density

All the volume non-occupied by the fibres architecture was supposed to be filled by the powder after electrophoretic impregnation. The residual porosity notably linked to H<sub>2</sub> cathode degassing, shrinkage and cracking of the deposit during the drying step, was disregarded. Therefore, calculated values underestimate the genuine relative density values.

**Table 1**

**Impregnation parameters, estimated impregnation ratio  $\tau$  and estimated relative density  $d_r$  of preforms with and without interphases for SiC-B<sub>4</sub>C and SiC-BN suspensions (the fibre ratio is about 30 %)**

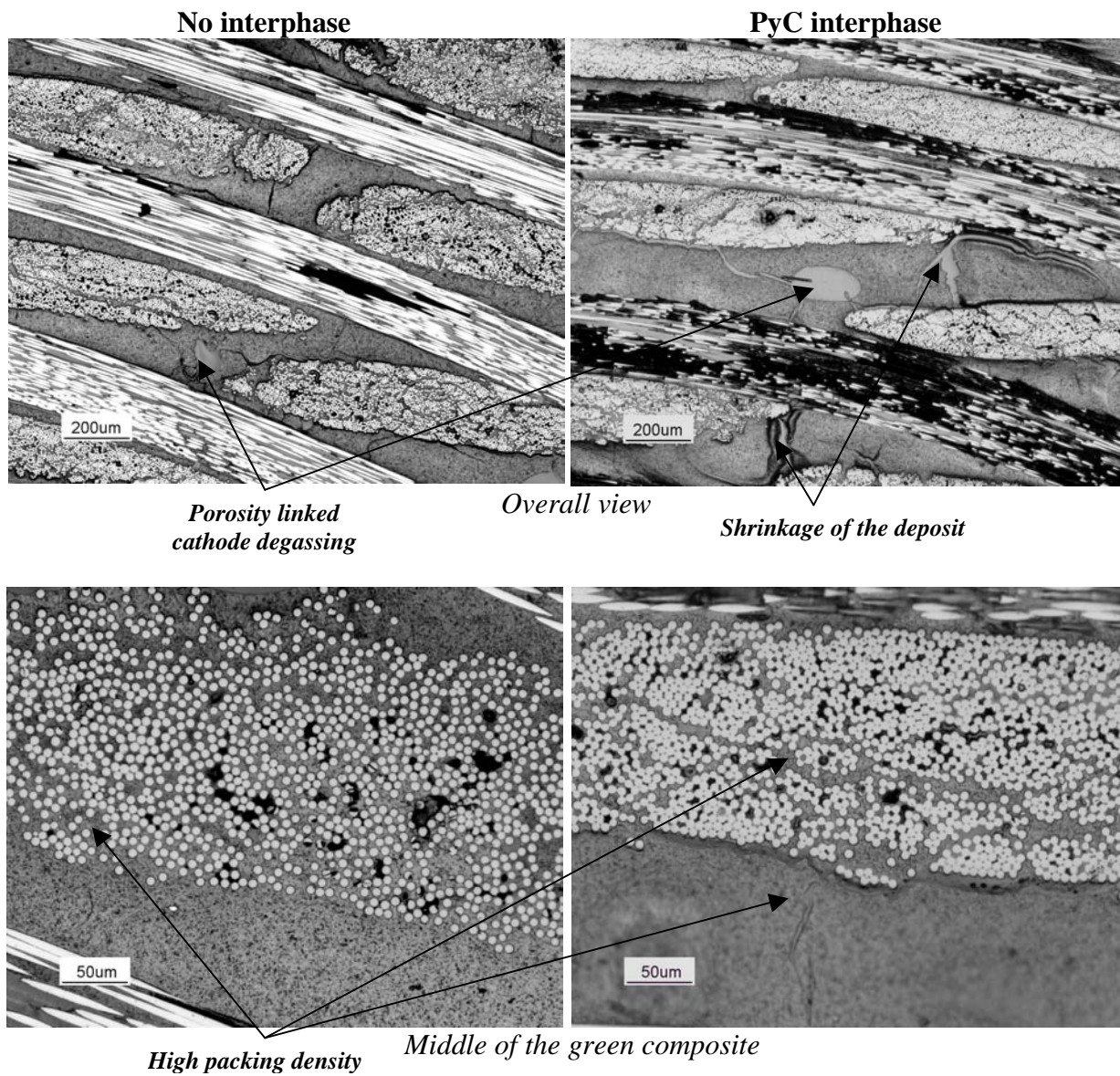
<i>Nature of the mix</i>	<i>Interphase</i>	<i>EPD parameters</i>	$\tau$	$d_r$
SiC - B <sub>4</sub> C	no	40 V/cm, 2min	<b>70 ± 20 %</b>	0.55
SiC - B <sub>4</sub> C	yes	40 V/cm, 2min	<b>60 ± 15 %</b>	0.46
SiC - BN	no	40 V/cm, 2min	<b>65 ± 10 %</b>	0.51
SiC - BN	yes	40 V/cm, 2min	<b>60 ± 20 %</b>	0.47

**Maximal compactness set to 0.74 for  $\tau$  calculation**

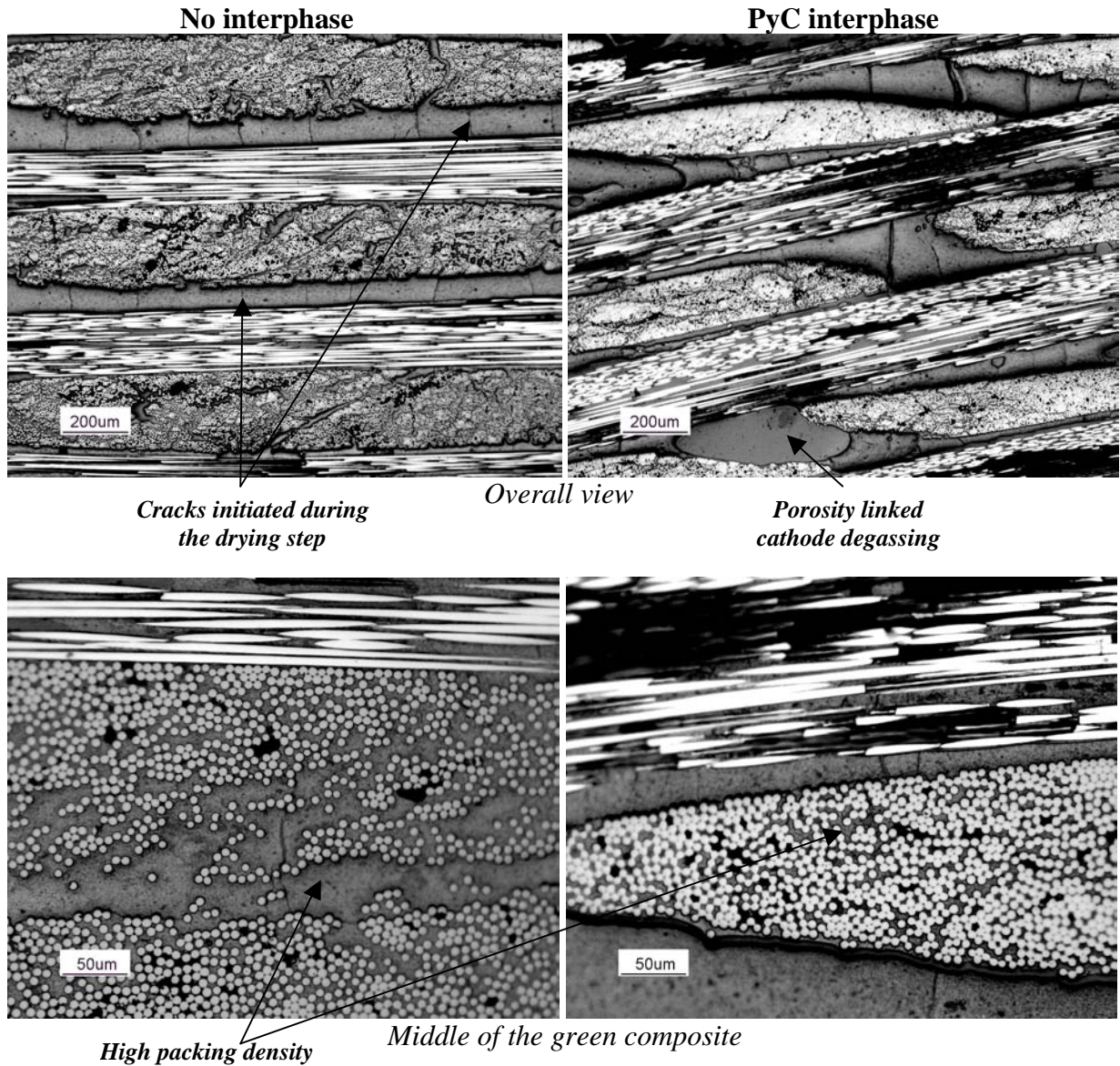
Estimated impregnations ratio are relatively high and tend to prove the assertion of an almost fulfilled fibrous materials. Relative densities which give information about the powder compactness are included around 0.5. These values are similar to the ones usually noted in literature for ceramic electrophoretic depositions [19, 20, 21], which also reveals the good infiltration of the preform by the mix of ceramic nanoscale powders.

The negative influence of the CVI consolidation of the preform before EPI (decrease of pores accessibility within the fibrous structure) is again observed [18] but it is not significant.

Figure 4 and 5 illustrates these observations with polished section of 3-D carbon preforms impregnated by electrophoresis with the different suspensions.



**Figure 4:** Optical micrographs of polished section of 3D carbon preforms with or without PyC interphase impregnated by electrophoresis using SiC-B<sub>4</sub>C suspensions.



**Figure 5:** Optical micrographs of polished section of 3D carbon preforms with or without PyC interphase impregnated by electrophoresis using SiC-BN suspensions.

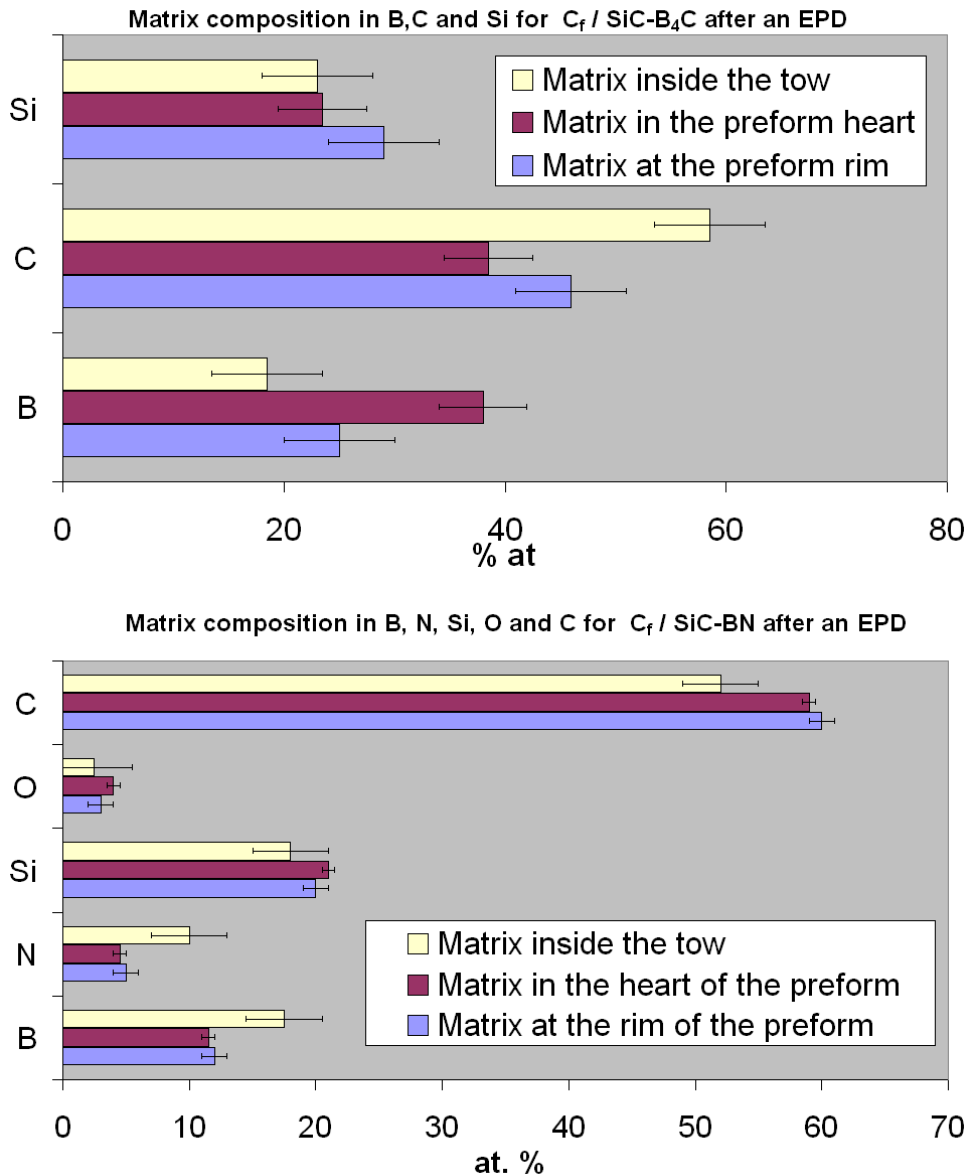
The green structure seems to be homogeneously impregnated with high packing densities of the powders mix within the regions inside and between tows. No agglomerates of SiC, B<sub>4</sub>C or BN particles are observed which tends to validate the previous hypotheses on SiC-B<sub>4</sub>C and SiC-BN suspensions. This high degree of infiltration would show that all the particles were well dispersed in the ethanolic suspension and behaved like a fluid (collective movement of the particles) during the preform impregnation [4, 18].

The presence of the PyC interphase doesn't involve a too important rigidifying of the system since the quality of impregnation appears perfectly comparable with the one observed for composite with no interphase.

3 main causes of residual "micro" porosity were detected (without taking into account the nanoporosity linked to the compactness of particles powders):

- ∅ Degassing (notably H<sub>2</sub>) at the deposition electrode during EPI (circular or oval pores linked to gas bubbles)
- ∅ Shrinkage and cracking of the deposit during the air drying step (degassing of ethanol)
- ∅ Initial pores whose entrance was blocked during EPI (no powders infiltration)

But, finally, this porosity remains low and scattered and the green material, even with the PyC interphase, is sufficiently impregnated for the following step of densification using SPS. Moreover, the distribution in Si, B, C (C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C) and Si, B, C and N (C<sub>f</sub> / SiC-BN) turns out to be homogeneous in any place of the structural composite, which confirms the first OM observations (see figure 6).



**Figure 6:** Matrix composition in Si, B, C and N elements in various places of C<sub>f</sub> (PyC) / SiC-B<sub>4</sub>C and C<sub>f</sub> (PyC) / SiC-BN composites (X microprobe analysis)  
C content was overestimated because of contamination problems and the presence of the surfactant PEI.



### 3. 2.Densification of impregnated composites using spark plasma sintering

Usually, SiC densification can be performed using solid state sintering with B<sub>4</sub>C and C as sintering aids for temperature up to 2000°C or using liquid phase sintering with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as aids for temperature between 1850°C and 2000°C [22, 23, 24].

Solid state sintering was also used for the densification of 2 D woven carbon fabrics composites impregnated by electrophoresis from SiC suspensions [4]. C<sub>f</sub> / SiC (+ sintering aids: B<sub>4</sub>C + C) composites were submitted to uniaxial hot pressed sintering at 2150°C.

Such harsh experimental conditions, notably because of too elevated temperature appeared really restrictive for the fibrous architecture even though carbon fibres present high thermal stability. In particular, the phenomena of matrix cracking due to CTE mismatch between fibres and matrix are accentuated.

Therefore, spark plasma sintering (SPS) could represent a technological advance in order to sinter carbon fibres ceramic matrix composites with refractory matrix like SiC. Indeed, dense nanostructured β-SiC ceramics were elaborated at 1700°C for 10 min [25] and experiments were already successfully extended to short carbon fibres / SiC matrix composites between 1600°C and 1650°C [26].

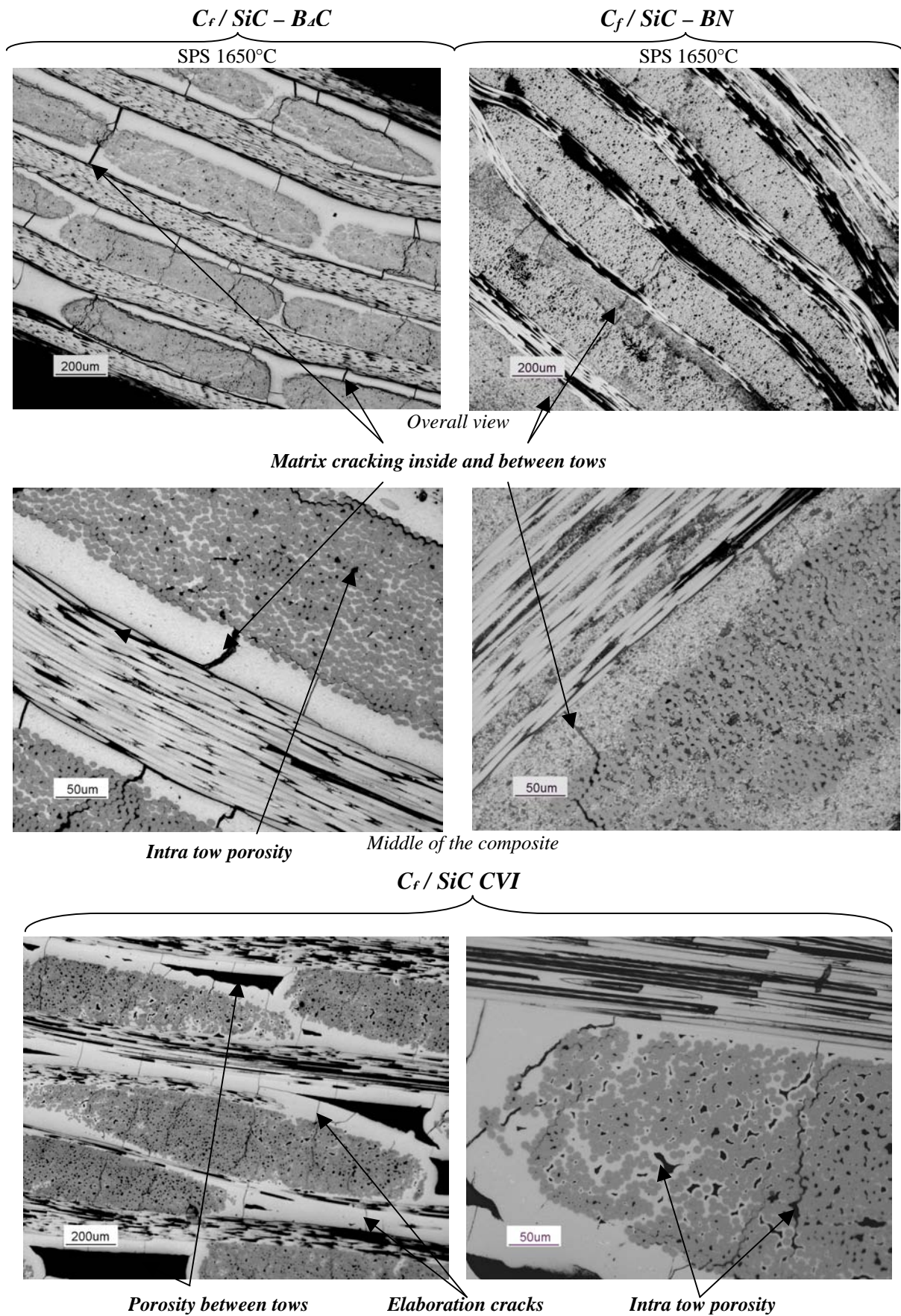
Here, SPS was applied on 3D woven long carbon fibres architecture impregnated with SiC-B<sub>4</sub>C and SiC-BN powders mix. The selected densification parameters were very closed to the ones used in literature as showed in table 2.

**Table 2**  
SPS parameters, open porosity and density of the densified samples

<i>Sample</i>	<b>C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C</b>	<b>C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C</b>	<b>C<sub>f</sub> / SiC-BN</b>	<b>C<sub>f</sub> / SiC-BN</b>	<b>CVI C<sub>f</sub> / SiC</b>
<i>Apparent temperature</i>	1600°C	1650°C	1600°C	1650°C	X
<i>Density using helium pycnometers</i>	2,28 ± 0,02	2,40 ± 0,01	2,35 ± 0,01	2,36 ± 0,02	2.30 ± 0,01
<i>Open porosity [%]</i>	13 ± 4	6 ± 4	22 ± 4	16 ± 4	15 ± 4

X: reference sample consolidated using CVI in Snecma Solid Propulsion furnaces

Table 2 reveals two main outcomes. On the one hand, the increase of sintering temperature involves a decrease of the residual composite porosity probably due to a better densification of the multiphased matrix. This phenomenon, notably observed for [26], is not surprising since sintering mechanisms are thermally activated. On the other hand, if the best C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C sample shows a low porosity value compared with the one observed in the CVI sample (6 % against around 15 % for CVI C<sub>f</sub> / SiC), this is not the case anymore for C<sub>f</sub> / SiC-BN sample which reveals a similar porosity value compared with the CVI sample. This observation suggests an almost full dense composite is obtained for C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C contrary to C<sub>f</sub> / SiC-BN. More precise information was obtained with the analysis of optical micrographies for the samples sintered at 1650°C (see figure 7).



**Figure 7:** Optical micrographs of polished section of preform with PyC interphase impregnated by electrophoresis (SiC-B<sub>4</sub>C and SiC-BN suspensions) and then sintered by SPS. A reference CVI C<sub>f</sub> / SiC sample was also reported by way of comparison.

Whatever the SPS densified composite, no macroscopic pores were observed compared with CVI fabricated references. The apparent porosity seems to be caused mainly by intra tow pores not filled during electrophoretic impregnation and by matrix (nano and micro) cracks perpendicular to the fibres axis. These cracks were initiated during the cooling down after the high temperature sintering process because of the expansion coefficients mismatch between SiC ( $4.3$  to  $4.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ),  $\text{B}_4\text{C}$  ( $3.5$  to  $5.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) or BN ( $1$  to  $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  depending on a or c axis) and the carbon fibre in their axis direction ( $\sim -0.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [27].

Cracks density seems to be more important in CVI fabricated samples than in SPS elaborated ones. This difference could be explained by the nanometric grain structure developed using SPS process which would favour a better accommodation of thermal residual stress by the matrix (matrix multiple cracking, crack deflection or improved crack stopping or bridging).

More precisely, for  $\text{C}_f / \text{SiC}$  CVI and  $\text{C}_f / \text{SiC-B}_4\text{C}$  samples, most of generated cracks pass through the matrix and are mainly deflected at tows or fibres level (pyrocarbon interphase deflecting the cracks, fibre-matrix debonding and sliding).

$\text{C}_f / \text{SiC-BN}$  composites are in contradiction with the two other  $\text{C}_f / \text{SiC}$  based matrix composite because matrix is poorly cracked and most of these cracks are already deflected within the matrix before reaching tows. This specific behaviour is probably linked to the partial sintering of the matrix (coalescence of matrix grains without a total densification) involving the formation of a microporous ceramic matrix composite. Moreover, this improved damage tolerance of the matrix is enhanced by the presence of graphite like hexagonal BN grains. However, such a microporous matrix could be problematic since it will favour fibres oxidation and lower thermal conductivity but it will also decrease the mechanical properties of the composite [1].

At last, no significant deformation or damaging of the fibrous network which could have provoked fibres failure was highlighted after SPS densification (application of an uniaxial 25 MPa pressure).

Figure 8 with SEM observations of composites sections provides more detailed information on the sintered matrix microstructure, notably concerning the state of densification progress.

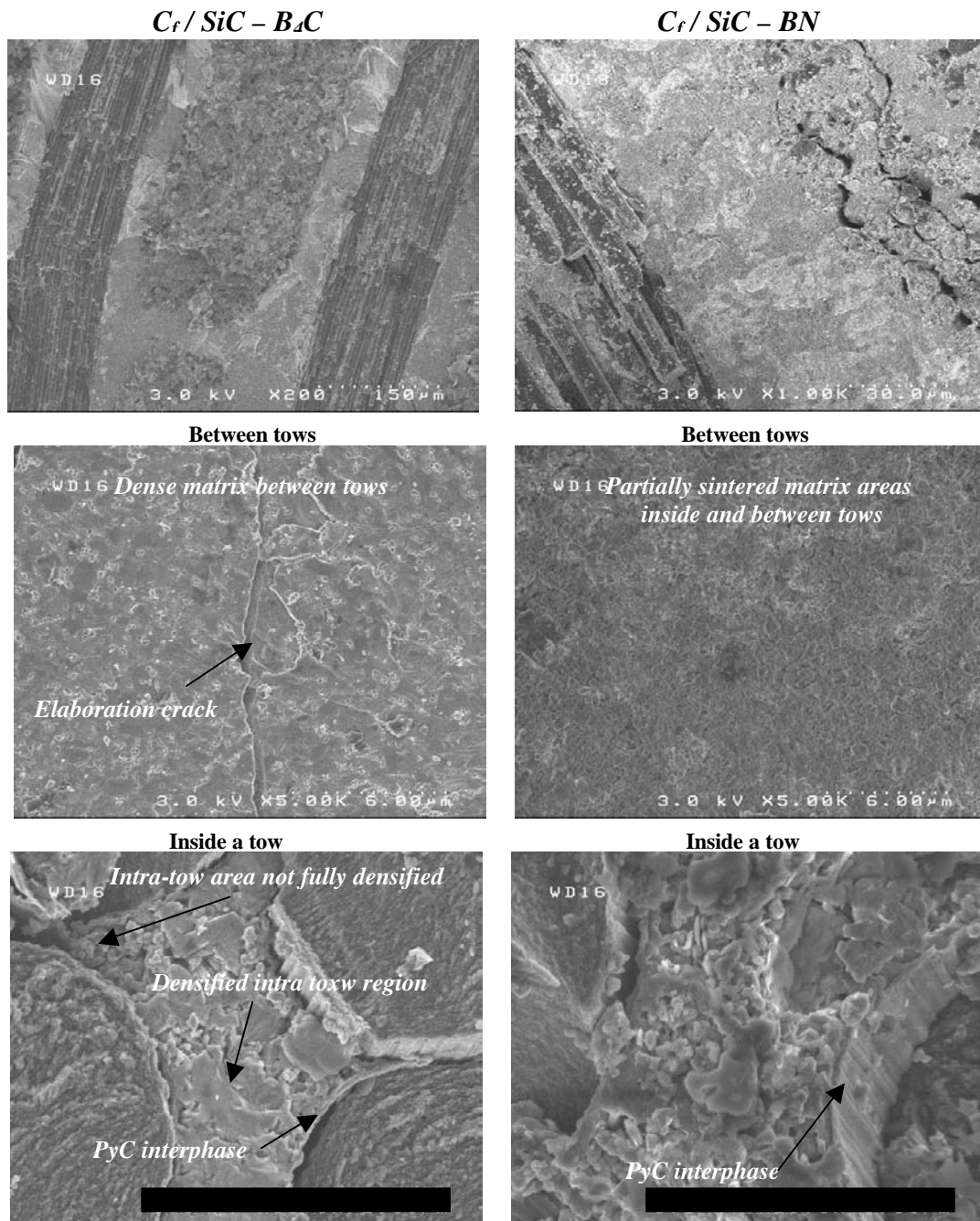
$\text{C}_f / \text{SiC-B}_4\text{C}$  composites show an almost full densification of the matrix between or inside a tow. However, this matrix densification presents several slight contrasts.

On the one hand, a densification gradient exists between the middle of the composite and the edge of the composite. Indeed, the edge of the consolidated composite piece is always less dense than the middle part. [28] proved the temperature distribution in the sample and the die during SPS experiments was not perfectly homogeneous. A decreasing temperature gradient was observed from the centre of the sample to the inner surface of the die. This effect is all the more significant than the heat conductivity of the sample is small and it increases with the sintering temperature increase. Even though proper insulation measures are taken, this phenomenon is inevitable and it will influence the consistency and properties of the structure. Fortunately,  $\text{SiC-B}_4\text{C}$  ( $\sim 73$  vol% of SiC and  $\sim 27$  vol% of  $\text{B}_4\text{C}$  considering the initial suspension composition) matrix is characterized by good heat conductivity (SiC: 90 to 200 W/m.K and  $\text{B}_4\text{C}$ : 27 to 36 W/m.K) comparable with aluminium alloys (120 to 200 W/m.K) or nickel ( $\sim 90$  W/m.K). Consequently, this observed effect is not too significant in the elaborated  $\text{C}_f / \text{SiC-B}_4\text{C}$  composite.

The most probable explanation concerning this densification contrast between the centre and the edge of the samples is experimental since no genuine optimisation of the sample disposition in the die was carried out. Therefore, the exerted pressure on the sample would not be homogeneously shared out and negative edge effects would be generated.

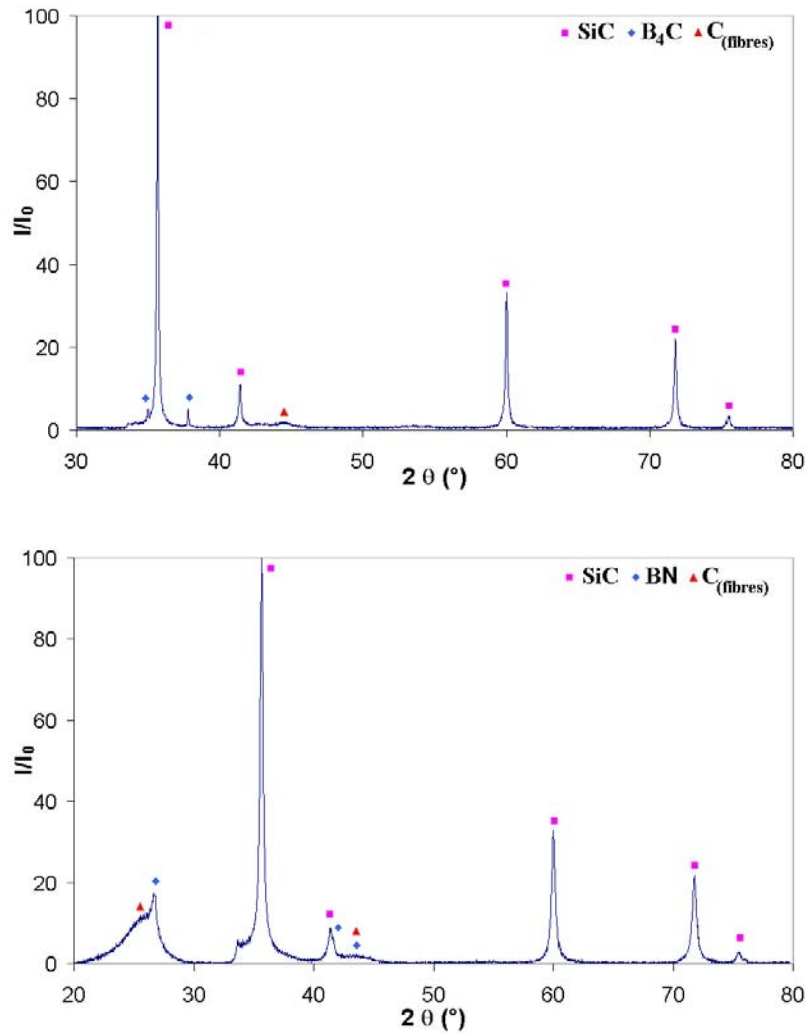
On the other hand, the matrix densification inside a tow can show heterogeneities with some regions surrounding fibres which are not fully sintered (see figure 8). This other phenomenon

remains less important than the first one. It could be attributed to fibres which could limit the ceramic particles compression due to the applied load of 25 MPa during the SPS experiment.

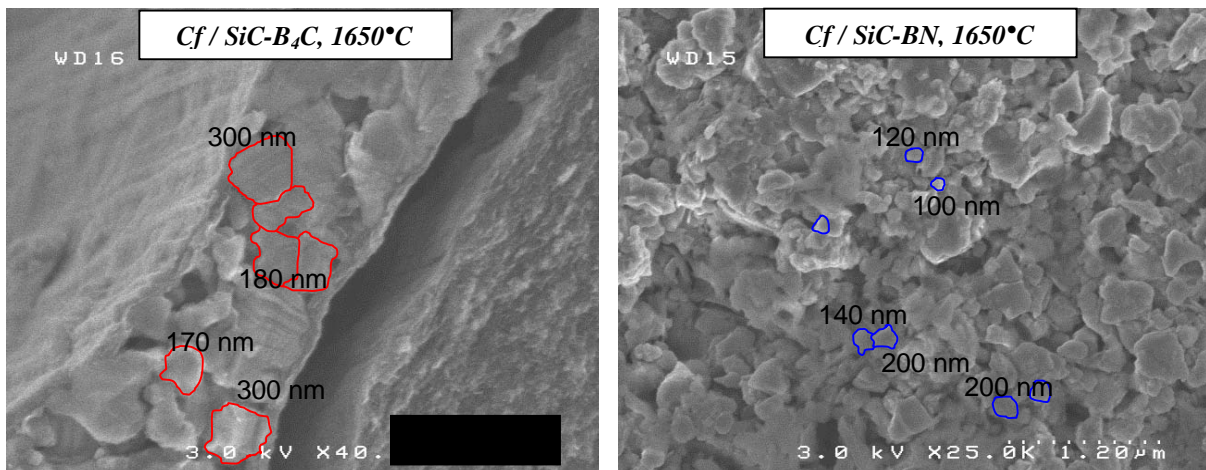


**Figure 8:** SEM micrographs of rough section of preform with PyC interphase impregnated by electrophoresis (SiC-B<sub>4</sub>C and SiC-BN suspensions) and then sintered by SPS

SEM micrographies support also the other physicochemical characterizations by confirming the partial sintering of C<sub>f</sub> / SiC-BN composite with the formation of a microporous matrix. The better densification of C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C composite is probably linked to the sintering aid nature of B<sub>4</sub>C concerning the sintering of SiC particles, which is not the case for BN. RX phase diagrams and high magnification SEM micrographs reveal SPS densified matrices are composed of nanostructured (in first approximation, average grain size ≤ 300 nm) and crystallized SiC + B<sub>4</sub>C or SiC + BN grains (see figures 9 and 10).



**Figure 9:** RX phase diagram of C<sub>f</sub>/ SiC-B<sub>4</sub>C and C<sub>f</sub>/ SiC-BN composites sintered by SPS

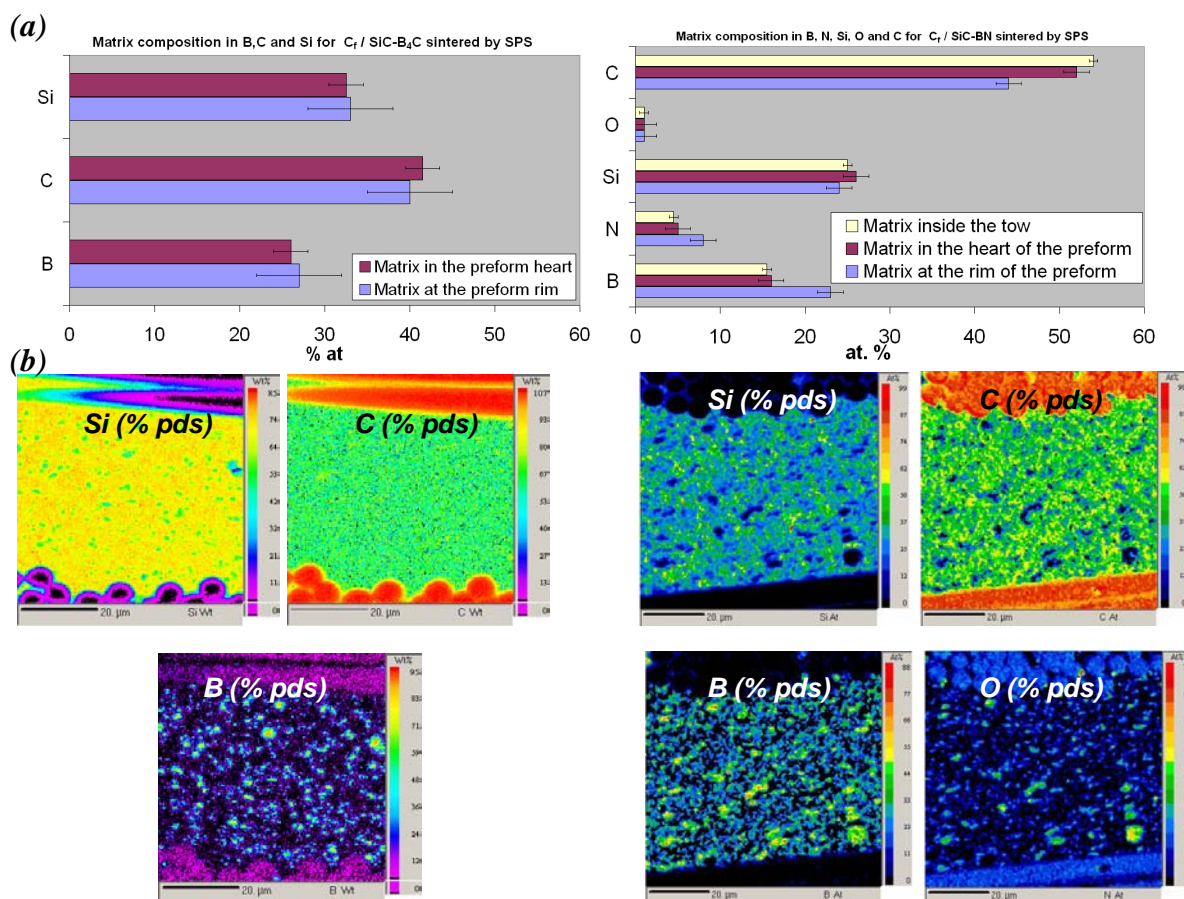


**Figure 10:** High resolution SEM micrographs showing the average grain size and morphology of SPS sintered SiC-B<sub>4</sub>C and SiC-BN matrix (typical region encountered in the matrices).

Moreover, the sintered matrix is characterized by a relatively uniform and homogeneous composition in Si, B and C elements for C<sub>f</sub>/ SiC-B<sub>4</sub>C composite, and Si, B, C and N elements for C<sub>f</sub>/ SiC-BN composite whatever the analysed region in the samples (see figure 11). This

result shows, first, the carrying out of previous suspensions with well-dispersed particles mix, and, secondly, the homogeneous impregnation of the material.

Element mapping using X ray microprobe also reveals the homogeneous distribution in elements within the matrix and tends to validate the formation of a multiphased nanostructured matrix with  $B_4C$  or BN grains embedded in SiC ones.



**Figure 11:**

(a) Matrix composition in Si, B, C and N elements in various places of  $C_f / SiC-B_4C$  and  $C_f / SiC-BN$  composites (X ray microprobe analyses)

C content was overestimated because of contamination phenomena.

(b) Si, B, C and N mapping of the matrix in the heart of  $C_f / SiC-B_4C$  and  $C_f / SiC-BN$  composites sintered by SPS

Finally, the combination of the different physicochemical characterizations shows the formation of a dense  $C_f / SiC-B_4C$  and microporous  $C_f / SiC-BN$  composite presenting a nano(submicro)structured matrices with homogeneous spread SiC and  $B_4C$  or BN grains.

### 3. 3. Properties of the EPI/SPS synthesized $C_f / SiC$ -based matrix composites

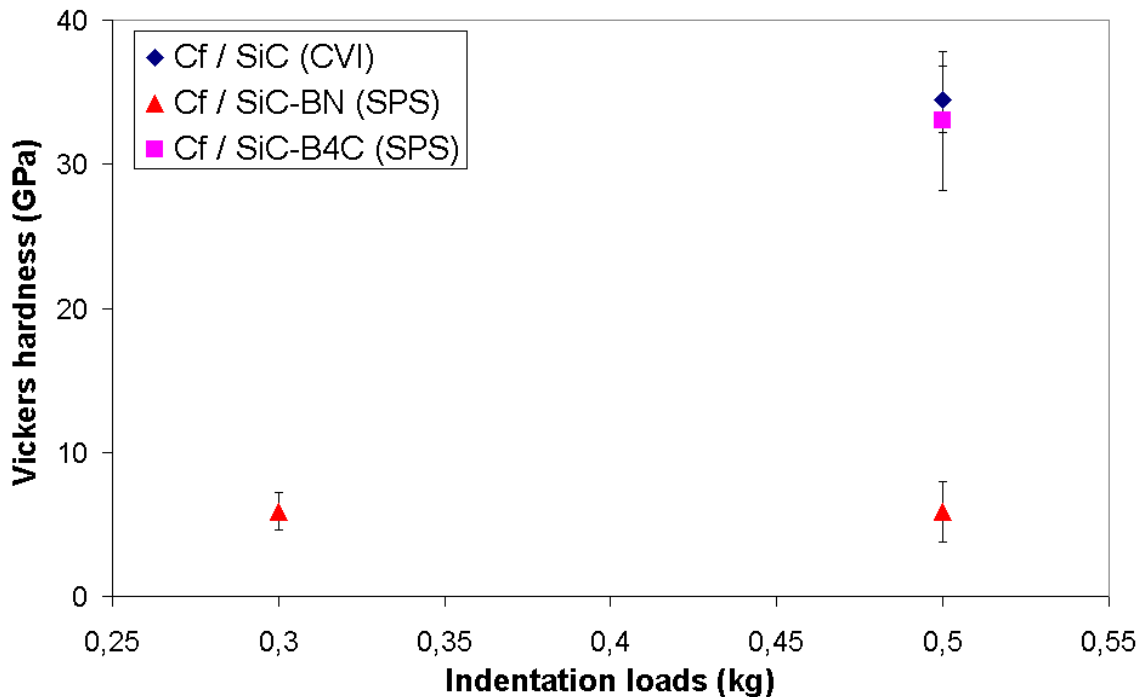
#### 3. 3. 1. Matrix microhardness and damage areas study

Firstly,  $C_f / SiC-B_4C$  and  $C_f / SiC-BN$  composites and more precisely sintered multiphased nanostructured matrices were characterized through Vickers microhardness measures.

Microhardness analyses will provide information on the strength to penetration of the different elaborated matrices showing notably how the material accommodates the applied load (elastic and plastic deformation, damage tolerance ...). Refractory ceramics like SiC or

$B_4C$  are reputed to be hard and rigid (high hardness and Young modulus) and to develop low fracture toughness (strong atomic bonding involving weakness and no plastic deformation). On the contrary, hex-BN grains will bring more flexibility to the matrix.

Figure 12 provides measures of Vickers hardness for SPS fabricated SiC- $B_4C$  and SiC-BN matrix, and for CVI fabricated SiC matrix (reference).

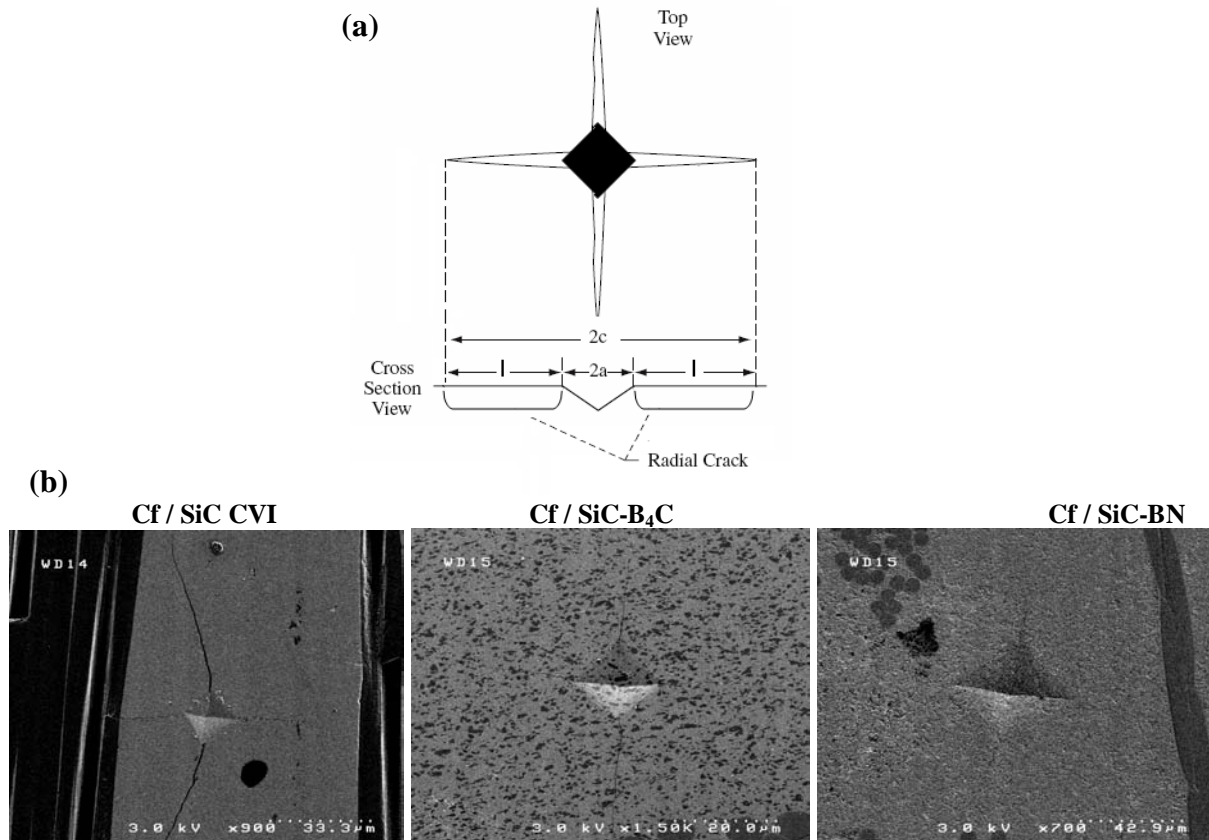


**Figure 12:** Vickers Harness as a function of indent loads for  $C_f / SiC$  (CVI, reference),  $C_f / SiC-BN$  (SPS) and  $C_f / SiC-B_4C$  (SPS) samples. Each reported point represents the average of 8 separate measurements.

$C_f / SiC$  CVI and  $C_f / SiC-B_4C$  composites reveal high and similar matrix hardness value with respectively 34.5 GPa and 33 GPa. These values are comparable with the ones found in literature concerning monolithic SiC (around 30 GPa) and confirm the good densification of the SPS sintered  $C_f / SiC-B_4C$  samples. On the contrary,  $C_f / SiC-BN$  materials present a very soft matrix with a low hardness value of 5.9 GPa. Without previous microstructure characterizations, this value would be appeared surprising for a SiC-based ceramic (even with the addition of hex-BN which has a graphite-like behaviour). Indeed, partial sintering of SiC-BN matrix leading to a microporous material justified this decrease in hardness linked, in return, to a probably increase in damage tolerance and crack propagation strength.

To evaluate and compare the different elaborated CMC, a more precise study was carried out on the profile of cracks surrounding the Vickers indentation in order to characterize the matrix crack initiation stress (plastic deformation), the matrix crack propagation strength (fracture toughness), damage tolerance and thus, the mechanical stress accommodation by the matrix.

Figure 13 shows the typical crack geometry observed in brittle materials and the observed indentation marks for the different samples by applying a 3 to 5 N load.



**Figure 13:** (a) Radial crack geometry where  $l$  is the crack length and  $a$  is the indentation radius ( $c = a + l$ )  
 (b) Vickers indentation and crack formation inside the matrix between tows for C<sub>f</sub> / SiC CVI (5 N load), C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C (5 N load) and C<sub>f</sub> / SiC-BN (3 N load).

Figure 13 proves C<sub>f</sub> / SiC CVI and C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C (SPS) exhibit a brittle behaviour with the formation of radial cracks originated from the Vickers indentation corners. However, for a same applied 5 N load and similar average indentation diagonal length (respectively 16.4  $\mu\text{m}$  for C<sub>f</sub> / SiC CVI samples and 16.8  $\mu\text{m}$  for C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C ones), cracks are less marked with a multiphased nanostructured SiC-B<sub>4</sub>C matrix. C<sub>f</sub> / SiC-BN samples are characterized by different fracture morphology with an average indentation diagonal length of 50  $\mu\text{m}$  (3 N load) and a different crack initiation with thin cracks immediately deflected. Microporous SiC - BN matrix seem to be able to deform more easily.

The different indentations were carried out sufficiently far from the tows (at least 10  $\mu\text{m}$ ) to suppose the fibres contribution to the matrix behaviour under Vickers load is negligible. As the same, indentations were distant from the elaboration cracks due to CTE mismatch between fibres and matrix phases.

To better comprehend the fracture morphology and impact on toughness and damage tolerance, high magnification SEM micrographies were undertaken (see figure 14) and fracture toughness was computed from radial indentation cracks using the Palmqvist crack model equation [29, 30]. This indentation fracture method (IF) [31, 32, 33] is solid for brittle material whose fracture is usually controlled by the mode I fracture toughness. Furthermore, this model appears really valid only for shallow cracks form and relatively short crack length (ratio  $c/a < 3.5$ , with  $c$ : crack length from the indentation centre to the crack tip and  $a$ : half length of indentation diagonals). If these hypotheses appeared quite realistic for C<sub>f</sub> / SiC CVI and C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C composites matrix, there are not anymore for the C<sub>f</sub> / SiC-BN ones.



Therefore,  $K_{IC}$  evaluation was determined for the two first materials using equations 3 and 4 [29, 30].

$$K_{IC} = 0.0089 \cdot \left( \frac{E}{H_v} \right)^{2/5} \cdot \frac{P}{a.l^{1/2}} \quad \text{Equation 3}$$

$$K_{IC} = 0.0122 \cdot \left( \frac{E}{H_v} \right)^{2/5} \cdot \frac{P}{a.l^{1/2}} \quad \text{Equation 4}$$

It is important to note, although practical, this method remains rough (hypotheses on crack morphology, possible influence of the fibre network disregarded ...) and the results reported in the table 3 are used to compare the composites matrices between them. Other rough models [34, 35] are also used in order to check if the tendency, when the matrices are compared, didn't change according to a model or another. [34, 35] are simplified 2D models which are not limited by crack lengths.  $K_{IC}$  is valued using equations 5 [34] and 6 [35]. The different results are also resumed in table3.

$$K_{IC} = 0.0319 \cdot \frac{P}{a.l^{1/2}} \quad \text{Equation 5}$$

$$K_{IC} = 0.016 \cdot \left( \frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \cdot \frac{P}{(l+a)^{3/2}} \quad \text{Equation 6}$$

With: E Young modulus of the matrix (Pa)  
 Hv Vickers Hardness (Pa)  
 P applied load (N)  
 2a diagonal length of the Vickers indents mark  
 l crack length

Each relationship is only valid for Vickers hardness measurements. The values of Young modulus used in these equations represent an average value found in literature.

**Table 3**  
**Estimation of crack length and matrix fracture toughness using Vickers microhardness and the indentation fracture method (IF)**

	Young modulus E * (GPa)	Hardness (GPa)	Average crack length l ( $\mu$ m)
C <sub>f</sub> / SiC CVI	415	34.5	43
C <sub>f</sub> / SiC-B <sub>4</sub> C	420	33	19

\*\*  $E_{SiC(CVI)}$  was assumed to be 415 MPa (average value in literature) and  $E_{SiC-B4C}$  was estimated using the rules of mixture

	$K_{IC}^*$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$K_{IC}^{**}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$K_{IC}^{***}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$K_{IC}^{****}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
C <sub>f</sub> / SiC CVI	2.2 ± 0.4	3.1 ± 0.6	0.8 ± 0.3	3 ± 0.5
C <sub>f</sub> / SiC-B <sub>4</sub> C	3.4 ± 0.5	4.6 ± 0.8	2 ± 0.4	4.3 ± 0.8

\*  $K_{IC}$  was estimated using the Palmqvist crack model and equation 3 proposed by Niihara [29].

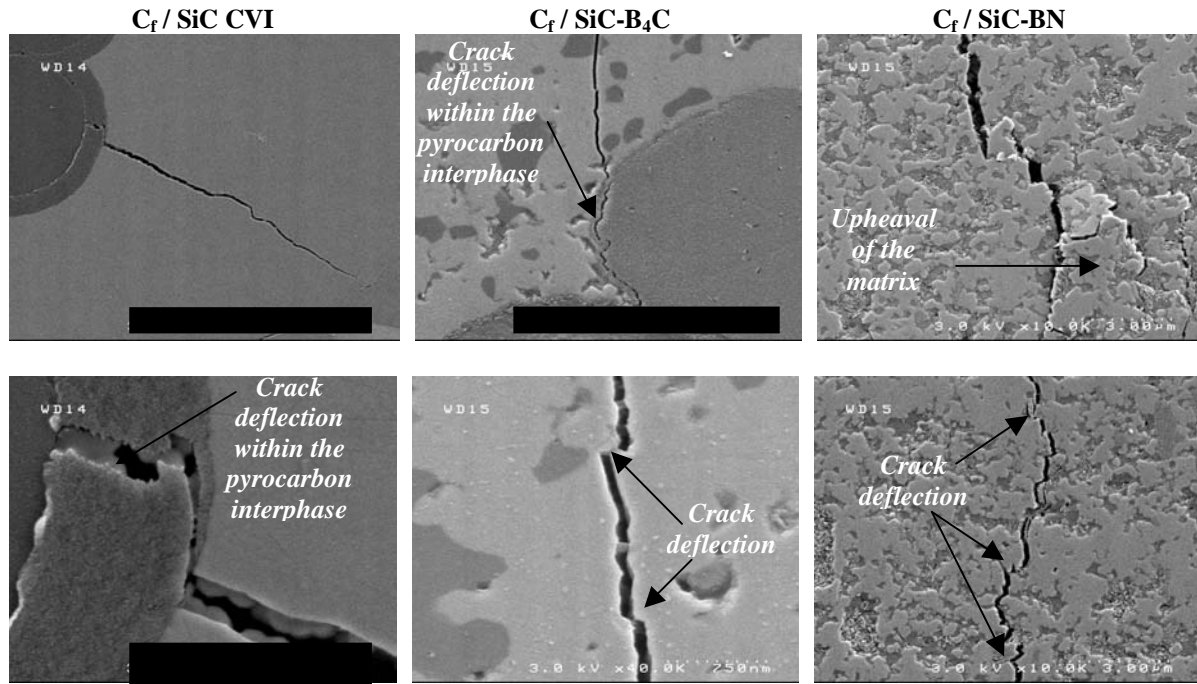
\*\*  $K_{IC}$  was estimated using the Palmqvist crack model and equation 4 proposed by Niihara [30].

\*\*\*  $K_{IC}$  was estimated using equation 5 proposed by Anstis [34].

\*\*\*\*  $K_{IC}$  was estimated using equation 6 proposed by Shetty [35].

According to the different models,  $K_{IC}$  value was 1.5 to 2.5 times higher for SPS nano polycrystalline SiC-B<sub>4</sub>C matrix than nearly monolithic CVI SiC one. These results tend to prove the improvement in fracture resistance of the matrix using the EPI/SPS process.

Figure 14 reveals that by favouring the matrix heterogeneity and nanostructure (nano(submicro)crystalline grains of SiC and B<sub>4</sub>C or BN), the toughness response of the ceramic matrix was enhanced. Indeed, SPS SiC-B<sub>4</sub>C matrices show toughness improvement mechanisms such as crack deflections which are favoured by the presence of several phases and by the multiplication of grain boundaries. On the contrary, in CVI SiC matrix, the crack is relatively straight with no indication of genuine crack deflection.



**Figure 14:** Microstructural features associated with indentation damage (cracks accommodation and damage tolerance) for C<sub>f</sub> / SiC CVI, C<sub>f</sub> / SiC-B<sub>4</sub>C and C<sub>f</sub> / SiC-BN.

This effect of grain size on the local strength of the matrix (studied areas of a few hundred microns) corroborates the Hall-Petch effect. Hall-Petch law, reminded in equation 7, advocates the yield strength of a material increase with a decrease of the grain size. This law was contradicted for material with grain sizes at the nanoscale level, for instance ~ 15 nm for metals (we can assume this is probably not our case with typical grain size > 50 nm) [36].

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}} \quad \text{Equation 7}$$

where:  $\sigma_y$ : yield strength,  
 $\sigma_0$ : yield strength of a single crystal,  
d: grain size  
K: Hall-Petch coefficient

Grain boundaries are considered as barriers to dislocation motion and their pile ups at these interfaces will enhance the strengthening of the material [37].

Finally, pyrocarbon interphase seems to act its mechanical fuse function (low debonding energy between layers) by deflecting and arresting microcracks heading for fibres, whatever the considered composite.

Concerning  $C_f / SiC-BN$  composite, the material matrix shows a particular damage tolerance with an upheaval of the region around the indentations. Initiation of thin deflected cracks, matrix multiple cracking and crack bridging are as so many different detected damage mechanisms. Such behaviour (good accommodation of the applied stress) can be explained, as observed before, by the microporous and nanostructured matrix and by the presence of the layered hexagonal BN grains (mechanical fuse function like pyrocarbon layers).

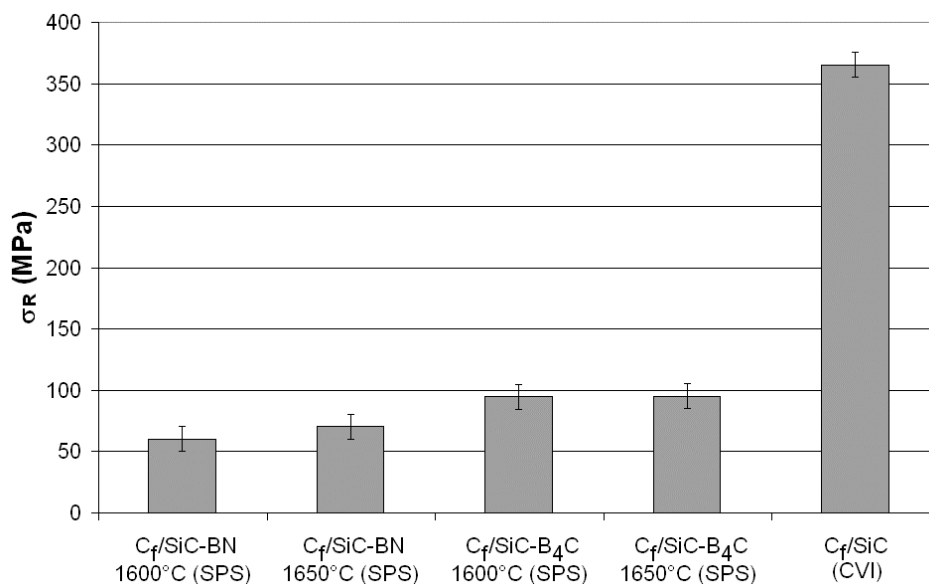
### 3.3.2. 3 points bending tests

Once the matrix of the composites characterized,  $C_f / SiC-B_4C$  and  $C_f / SiC-BN$  samples were submitted to 3 points bending tests in order to value the mechanical behaviour of the overall composite.

Although tensile tests are more adapted to mechanically characterize ceramic matrix composites [38], SPS experiments can only be performed on 5 mm length samples and only 3 points bending tests can be carried out.

Consequently, this tool principally remains qualitative by comparing samples densified using SPS and reference composites  $C_f / SiC$  consolidated into Snecma Solid Propulsion furnaces using CVI. Because of the low gauge length, only failure stress can have been measured.

Figure 15 shows failure stresses taken down for the different samples.



**Figure 15:** Failure stresses  $\sigma_R$  of  $C_f/SiC-B_4C$  and  $C_f/SiC-BN$  samples elaborated using the EPI/SPS process, compared with the failure stress of reference CVI-fabricated samples  $C_f/SiC$  (Snecma Solid Propulsion). The experiments were carried out using 3 points bending stress tests.

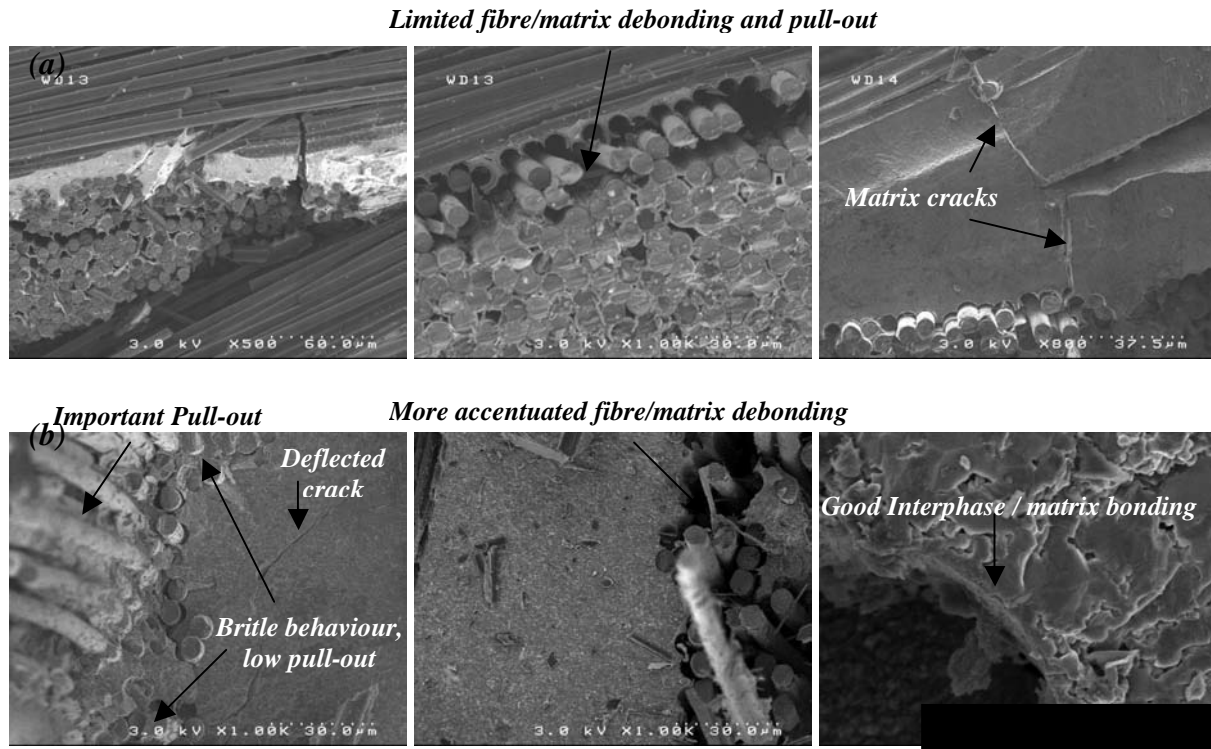
SPS densified samples are characterized by low values of failure stress  $\sigma_R$  compared with reference ones. Indeed, these values are 5 to 6 times and 3 to 4 times lower than the CVI  $C_f / SiC$  failure stress  $\sigma_{R Ref.}$ , respectively for  $C_f / SiC-BN$  and  $C_f / SiC-B_4C$  composites.

This result is not surprising concerning  $C_f / SiC-BN$  materials with a microporous matrix. However, the results obtained for  $C_f / SiC-B_4C$  are disturbing despite the higher values of  $\sigma_R$ . Indeed, physicochemical, morphological and microhardness analyses revealed good properties of the synthesized matrix which presage a better behaviour of the composite.

These fairly average results can be principally explained by 2 causes:

- the interphase thickness with three times thinner pyrocarbon layers than the CVI samples ones,
- heterogeneities concerning the matrix densification inside a tow with some regions surrounding fibres which are not fully sintered,
- the fibres architecture damaging during the compaction of the composite.

Figure 16 with SEM micrographs of fractured samples supports these assertions.



**Figure 16:** SEM micrographs of fractured (a) CVI fabricated  $C_f/SiC$  samples and (b) SPS elaborated  $C_f/SiC-B_4C$  composites ( $T_{sintering} = 1650^\circ C$ ) after 3 points bending tests

In domains inside a tow where the matrix is dense, the interphase thickness is too thin to ensure a non brittle behaviour to the composite material. Although this thickness appeared very adapted to conduct to excellent powder infiltration of the fibrous architecture, fibre / matrix bondings are not sufficiently decreased. Interface debondings are little initiated or nonexistent and fibres are pull out from short lengths. Crack deviation mechanisms and load transmissions are little developed. Some areas show no interphase between the fibres and the matrix, which involves strong bondings between them. Then, the fibre failure is brittle with no pull out. This interphase absence can be linked to inhomogeneities in the CVI deposit around the fibres, the handling of the preforms before EPI, or else the experimental conditions during SPS (uniaxial pressure).

In domains inside a tow where the matrix is partially sintered, fibre / matrix debonding and pull-out phenomena are more pronounced than in the case of the reference samples. The fibre / matrix bonding is very low and the matrix is often segmented into several pieces.

Finally, these two combined phenomena affect the mechanical behaviour of the samples and favour a premature failure of the composite. Although the third phenomenon concerning the degradation of the fibres network during the SPS experiment is plausible, no real evidence have been detected.

Despite all, the crack density and the crack width seem lower in the case of  $C_f/SiC-B_4C$  and several crack deflection are detected. These results can be compared with the analyses carried

out after microhardness tests. Moreover, matrix / interphase bonding appeared similar to the one observed for reference samples.

Another phenomenon can contribute to the lowering of the mechanical properties. Indeed, the contrast noted down between the matrix densification inside and between tows could have a negative influence on the bending behaviour of the composite. The area between tows is often less densified than the region between tows. The matrix is segmented into several pieces and the debonding is favoured.

Obviously, these observations can be easily transposed for  $C_f$  / SiC-BN composites which present a partial sintering of the matrix compared with  $C_f$  / SiC-B<sub>4</sub>C one because of the absence of sintering aids like B<sub>4</sub>C.

To conclude with this analysis, comparisons between samples of a same group have been carried out. Thus, the increase of the sintering temperature involved an improvement of the bending failure stress of the material concerning  $C_f$  / SiC-BN composites. This behaviour was expected since the composite matrix is denser. Paradoxically, this effect is not observed anymore with  $C_f$  / SiC-B<sub>4</sub>C composites despite the matrix densification improvement with a temperature increase from 1600°C to 1650°C.

No genuine explanations can be advanced since only one test was carried out on  $C_f$  / SiC-B<sub>4</sub>C sintered at 1650°C. This sample could present some defects responsible for a premature failure of the material.

The carrying out of other bending tests would be necessary to conclude about the mean behaviour of this kind of materials.

#### 4. Conclusions

$C_f$  / SiC-B<sub>4</sub>C and  $C_f$  / SiC-BN composites with thin pyrocarbon interphase were elaborated using a hybrid process. First, 3D fibrous architectures were impregnated using electrophoretic deposition from suspensions of nanoscale powders SiC + B<sub>4</sub>C or SiC + BN. The ratio  $V_{SiC} / V_{B_4C/BN}$  was set to 0.27. B<sub>4</sub>C and hex-BN were used in order to carry the boron element necessary to the matrix self-healing from 600°C. The addition of BN particles should also contribute to improve the matrix properties thank to the crack deflection behaviour of their layered grains.

Then, the green composite was densified using spark plasma sintering with temperatures varying from 1600°C to 1650°C. Whatever the samples, an increase of the sintering temperature involved a better densification of the matrix. However, only  $C_f$  / SiC-B<sub>4</sub>C were characterized by a dense matrix probably due to the sintering aid function of B<sub>4</sub>C particles.  $C_f$  / SiC-BN samples were microporous. Each samples presented a nanostructured matrix with a homogeneous distribution of SiC and B<sub>4</sub>C or BN grains.

Microhardness tests highlighted the better damage tolerance and crack deflection behaviour of the SPS elaborated matrix in comparison with reference CVI consolidated  $C_f$  / SiC composites matrix .

Unfortunately, the measured bending failure stresses were not excellent compared with the CVI fabricated samples ones. Despite all, they still remain encouraging since some improvements can be easily provided to the composite in order to increase the mechanical properties of the material, notably with the interphase thickness control.

#### Acknowledgements

DGA is greatly acknowledged for its financial support.

Snecma Propulsion Solide is greatly acknowledged for its financial and technical support. Jean Galy, CEMES, Toulouse, France, is gratefully thanked for allowing us to use spark plasma sintering to sinter EPD impregnated composites. Michel Lahaye, Cecama, ICMCB, Pessac, France is acknowledged for carrying out the X ray microprobe analyses and for discussing about the results.

## References

- [1] R. Naslain  
*SiC-matrix composites: non-brittle ceramics for thermostructural application*  
Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2, Vol. 2, pp 75 – 84, 2005
- [2] R. Naslain and F. Christin  
*SiC-matrix composite materials for advanced jet engines*  
MRS Bulletin, pp 654 – 658, September 2003
- [3] S. Bertrand  
*Improvement of their durability of SiC/SiC composites with multilayered (PyC-SiC)<sub>n</sub> or (BN-SiC)<sub>n</sub> interphases*  
PhD Thesis, n° 1927, University of Bordeaux 1, 1998
- [4] E. Müller, R. Dittrich , K. Moritz  
*Studies on a novel route to C/SiC*  
Advanced Engineering Materials 6, No 7, pp 568 - 572, 2004
- [5] C. Kaya, X. Gu, I. Al-Dawery and E.G. Butler  
*Microstructural development of woven mullite fibre-reinforced mullite ceramic matrix composites by infiltration processing*  
Science and Technology of Advanced Materials 3, pp 35 – 44, 2002
- [6] A. R. Boccaccini, C. Kaya, K. K. Chawla  
*Use of electrophoretic deposition in the processing of fibre reinforced ceramic and glass composites: a review*  
Composites: Part A 32, pp 997 – 1006, 2001
- [7] A.R. Boccaccini, P.A. Trusty, D.M.R. Taplin and C.B. Ponton  
*Colloidal processing of a mullite matrix material suitable for infiltrating woven fibre preforms using electrophoretic deposition*  
Journal of the European Ceramic Society 16, pp 1319 – 1327, 1996
- [8] Z.S. Rak, L.D. Berkeveld and G. Snijders  
*Cf/SiC composites by a novel manufacturing method*  
ECN Energy Efficiency Materials Technology, 2000
- [9] Y. Fukada et al.  
*Electrophoretic deposition – mechanisms, myths and materials*  
Journal of Materials Science 39, pp 781 – 801, 2004
- [10] I. Zhitomirsky  
*Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects.*  
Advances in Colloid and Interface Science 97, pp 279 – 317, 2002
- [11] R. Naslain  
*The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites*  
Composites Part A, 29A, pp 1145 – 1155, 1998
- [12] A.G. Evans and D.B. Marshall  
*The mechanical behavior of ceramic matrix composites*  
Acta Metall. 37, Vol. 10, pp 2567 – 2583, 1989

- [13] J.H. Won, K.H. Kim, J.H. Chae and K.B. Shim  
*Sintering of attrition-milled TiN powders using a spark plasma sintering technique*  
Journal of Ceramic Processing Research, vol. 3, N° 3, pp 166 – 170, 2002
- [14] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, J.R. Groza and Z.A. Munir  
*Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process, I. Effect of dc pulsing on reactivity*  
Materials Science and Engineering A 394, pp 132 – 138, 2005
- [15] W. Yucheng and F. Zhengyi  
*Study of temperature field in spark plasma sintering*  
Materials Science and Engineering B90, pp 34 – 37, 2002
- [16] T. Yamamoto, H. Kitaura, Y. Kodera, T. Ishii, M. Ohyanagi and Z.A. Munir  
*Consolidation of nanostructured b-SiC by spark plasma sintering*  
J. Am. Ceram. Soc. 87, vol. 8, pp 1436 – 1441, 2004
- [17] J.D. Kuntz, G.-D. Zhan and A.K. Mukherjee  
*Nanocrystalline-matrix ceramic composites for improved fracture toughness*  
MRS Bulletin, pp 22- 27, January 2004
- [18] N. Eberling-Fux, R. Pailler, A. Guette, S. Bertrand and E.Philippe  
*Impregnation of 3D woven carbon fibre preforms by electrophoretic deposition of nanoscale single SiC and mixture SiC + B4C powders, and densification of the composite material*  
2006
- [19] S. Lebrette  
*Influence de l'éthanol sur la dispersion du rutile en milieu aqueux, élaboration de couches céramiques par électrophorèse*  
PhD Thesis, University of Limoges, 2002
- [20] B. Ferrari and R. Moreno  
*Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips*  
Journal of the European Ceramic Society 17, pp 549 – 556, 1997
- [21] F Harbach and H. Nienburg  
*Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions*  
Journal of the European Ceramic Society 18, pp 675 – 692, 1998
- [22] G. Schwier, I. Teusel and M.H. Lewis  
*Characterization of SiC powders and the influence of powder properties on sintering*  
Pure & Appl. Chem., Vol. 69, n°6, pp 1305 – 1316, 1997
- [23] E. Gomez, J. Echeberria, I. Iturriza and F. Castro  
*Liquid phase sintering of SiC with additions of Y2O3, Al2O3 and SiO2*  
Journal of the European Ceramic Society 24, pp 2895 – 2903, 2004
- [24] A. Can, M. Herrmann, D.S. McLachlan, I.Sigalas and J. Adler  
*Densification of liquid phase sintered silicon carbide*  
Journal of the European Ceramic Society 26, pp 1707 – 1713, 2006
- [25] T. Yamamoto, H. Kitaura, Y. Kodera, T. Ishii, M. Ohyanagi and Z.A. Munir  
*Consolidation of nanostructured b-SiC by spark plasma sintering*  
J. Am. Ceram. Soc. 87, vol. 8, pp 1436 – 1441, 2004
- [26] Y. Ding, S. Dong, Z. Huang and D. Jiang  
*Fabrication of short C fiber-reinforced SiC composites by spark plasma sintering*  
Ceramics International, 2005
- [27] F. Lamouroux, X. Bourrat, R. Naslain and J. Thebault  
*Silicon carbide infiltration of porous C-C composites for improving oxidation resistance*  
Carbon, Vol. 33, N° 4, pp 525 – 535, 1995

- [28] W. Yucheng and F. Zhengyi  
*Study of temperature field in spark plasma sintering*  
Materials Science and Engineering B90, pp 34 - 37, 2002
- [29] K. Niihara, R. Morena and D.P.H Hasselman  
*Evaluation of the KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios*  
Journal of Materials Science Letters 1, pp 13 – 16, 1982
- [30] K. Niihara  
*A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics*  
Journal of Materials Science Letters 2, pp 221 – 223, 1983
- [31] K. Strecker, S. Ribeiro and M.-J. Hoffmann  
*Fracture toughness measurements of LPS-SiC: a comparison of the indentation technique and the SEVNB method*  
Materials Research, Vol. 8, N°2, pp 121 – 124, 2005
- [32] G.R. Anstis, P. Chantikul, B. Lawn and DB Marshall  
*A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements*  
J. Am. Ceram. Soc. 64, vol. 9, pp 533 – 538, 1981
- [33] B.R. Lawn and D.B. Marshall  
*Hardness, toughness and brittleness: an indentation analysis*  
J. Am. Ceram. Soc. 62, vol. 7-8, pp 347 – 351, 1979
- [34] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D.P. Marshall  
*A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness : I. Direct crack measurments*  
Journal of the American Ceramic Society 64, vol. 9, pp 533 – 538, 1981
- [35] D.K. Shetty, I.G. Wright, P.N. Mincer and A.H. Clauer  
*Indentation fracture of WC-Co cermets*  
Journal of Materials Science 20, pp 1873 – 1882, 1985
- [36] J. Schiotz, F. Di tolla and K. Jacobsen  
*Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes*  
Nature 391, p 561, 1998
- [37] R.M. Aikin  
*The mechanical properties of in-situ composites*  
JOM 49, Vol. 8, pp 35 - 39, 1997
- [38] J. Lamon  
*Relations structure – propriétés dans les composites à matrice céramique et renfort textile*  
Ann. Chim. Sci. Mat. 30, Vol. 6, pp 621 - 636, 2005









---

# Electrophoretic impregnation of 3D woven carbon fibre preforms from single nanoscale TiC and mix TiC + B<sub>4</sub>C powders

N. Eberling-Fux<sup>1</sup>, R. Paillet<sup>1</sup>, A. Guette<sup>1</sup>, S. Bertrand<sup>2</sup> and E. Philippe<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire des Composites Thermostructuraux,  
UMR 5801 CNRS-Snecma Propulsion Solide-CEA-UB1,  
3 allée de la Boétie 33600 Pessac, France*

<sup>2</sup> *Snecma Propulsion Solide, Les cinq chemins 33187 Le Haillan, France*

[eberling@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:eberling@lcts.u-bordeaux1.fr), [paillet@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:paillet@lcts.u-bordeaux1.fr), [guette@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:guette@lcts.u-bordeaux1.fr),  
[sebastien.bertrand@snecma.fr](mailto:sebastien.bertrand@snecma.fr), [eric.philippe@snecma.fr](mailto:eric.philippe@snecma.fr)

**Keywords:** electrophoretic impregnation, ceramic matrix composite, RMI, carbon preform

## Abstract

3D woven carbon fibre preforms (~ 2 mm thick) with or without pyrocarbon interphases were impregnated with nanoscale TiC and mix TiC + B<sub>4</sub>C powders in ethanolic suspensions using electrophoretic impregnation (EPI). Stabilisation of the slurry was carried out using polyethylene imine (PEI) as a surfactant. A prior acidic treatment of TiC powders was necessary in order to well disperse the ceramic suspension. The optimal concentration of the surfactant was then selected by comparing  $\zeta$  potential measurements and behaviour in sedimentation for suspension with different PEI contents. The experimental results could be correlated with the theoretical ones obtained using DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek) theory.

EPIs were carried out by applying a constant voltage between the 3-D carbon fibre preform serving as deposition electrode and counter electrodes in graphite. Powder concentration and electric field value effects on the ratio and the quality of impregnation were studied. The impact of interphase thickness was also taken into consideration. SEM and optical micrographs of fractured and polished sections of the infiltrated preforms revealed a high degree of infiltration (ratios of impregnation estimated between 50 and 60 %) despite degassing occurring during the infiltration process.

At last, a first approach to densification using reactive melt infiltration (RMI) of silicon was shown. The objective was to carry out a final composite with a complex nano-microstructured multiphased matrix presenting a SiC refractory phase, a boron phase for self-healing at low temperature, and a Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> deflection phase.

## 1. Introduction

Ceramic matrix composites (CMCs) are promising high performance materials for thermostructural applications. In particular, for aeronautic concerns, most of regards turn towards the study of C<sub>fibres</sub> / Si-B-C systems which present low densities, refractoriness, good oxidation resistance as well as interesting thermomechanical properties for high temperatures and severe environmental conditions. However, these CMCs are characterized by a premature damaging due to a low matrix rupture (elaboration cracks which decrease the matrix mechanical properties and favour oxidation phenomena [1]). A solution to conduct to a significant improvement of the matrix properties (increase of the composite life) is to carry

out a non conventional nano-microstructured matrix in the Si-B-C-X system combining a refractory phase, a boron phase (for self-healing) and a crack deflection phase. A two steps elaboration process was chosen in order to carry out such CMCs. First, the different 3D woven fibre preforms were impregnated by electrophoresis (EPI). EPI is a colloidal process which represents a new, simple and effective alternative in order to impregnate 2D or 3D woven fibre fabrics, mats, or preforms with oxide [2,3] or non oxide ceramic powder [4,5]. This process finally leads to a high packing and homogeneous green structure [6]. Secondly, the green composite was densified by reactive melt infiltration (RMI). It consisted in infiltrating the electrophoretic impregnated preform by a selected liquid metal which reacts with powders in order to obtain a full dense and multiphased matrix. Moreover, compared with the techniques usually used to elaborate  $C_f$  / Si-B-C composites like chemical vapour infiltration (CVI) or polymer impregnation pyrolysis (PIP), the process EPI + RMI employed here was fast and cheap.

More precisely, the chosen route here consisted in the impregnation of 3D carbon preforms by electrophoresis using single nanoscale TiC or a mix TiC + B<sub>4</sub>C in ethanolic suspension. Polyethyleneimine (PEI) was selected as surfactant but a prior acidic treatment of the TiC powder was necessary in order to promote the interactions between the particles surface and the amine groups of the polymer. The final objective was the densification of the CMC by RMI of silicon [7] ( $\theta_f = 1410^\circ\text{C}$ ) in order to elaborate a fibrous material presenting a SiC – Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (- boron phase) matrix where Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> would play the role of “mechanical fuse” (cracks deflection) thanks to its laminated hexagonal structure [8, 9, 10, 11, 12].

In CMCs, an important function is played by the interphase which ensures the compatibility between the fibres and the matrix during the stress application [13, 14]. Moreover, with RMI, interphase serves as a sacrificial barrier to protect the carbon fibres against damage by melted silicon. So, the overall process (EPI + RMI) were only carried out on preforms with pyrocarbon interphases elaborated by CVI (Sneema Propulsion Solide, Le Haillan).

This article deals with the elaboration of the green composite. The final densification step by silicon melt infiltration will be entered but a complete description will be the subject of a next article.

## 2. Experimental

### 2. 1. Materials

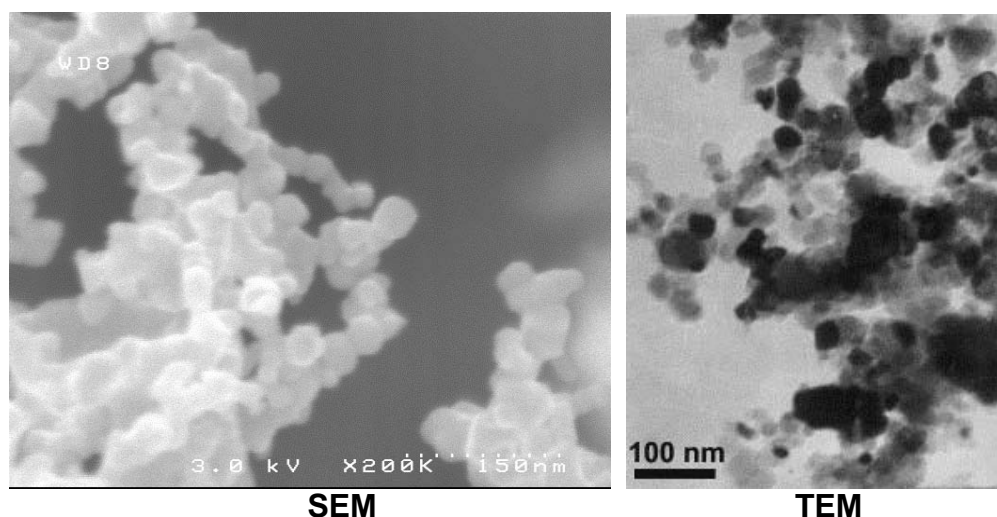
3-D woven carbon fibres preform (~ 2 mm thick) with or without interphases were used for the electrophoretic impregnation. Pyrocarbon (PyC) interphases as well as pyrocarbon + SiC interphases were elaborated by CVI at Sneema Propulsion Solide (Le Haillan, France). Because of industrial confidentiality, the lowest thickness of the PyC or SiC interphase used in this work will be nominated **e**. The other interphase thicknesses will be expressed as multiples of **e**. In this study, **10 e** thick PyC interphases and **e + e** thick PyC + SiC interphases were used.

Nano-sized TiC powder (30- 50 nm, Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., Houston) and submicron B<sub>4</sub>C powder (150 nm, H. C. Starck) were applied in the EPI process.

Observations of TiC particles size were presented in figure 1.

TiC and B<sub>4</sub>C specific area were measured using 5 points BET method with nitrogen (ASAP 2010, Micromeritics) at respectively 30 m<sup>2</sup>/g and 14.5 m<sup>2</sup>/g.

## Titanium carbide, > 98 %, 30-50 nm



**Figure 1:** Micrographs of TiC particles observed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

### **2. 2. Acidic surface treatments of TiC powders**

Acidic surface treatments of the as-received TiC powder were necessary to obtain well-dispersed suspensions (see 3.2 and 3.3). This kind of treatment had been already effective concerning TiC [15] or SiC [16, 17].

The procedure used to carry out our acidic treatments is the following: 2.7 vol. % or 1 vol. % of as-received TiC powders were added in a mix distilled water + 5 % vol. HNO<sub>3</sub> under magnetic stirring (~ 5 hours). Then, the suspensions were subjected to a filtration and leached with distilled water to remove residual acid traces. Finally, the leached powder was dried in an oven at 100°C. Acidic treatment using 2.7 vol. or 1% vol TiC suspensions were respectively denominated A1 and A2.

The impact of the different acidic treatments were determined by studying the surface layer composition of the as-received TiC, TiC A1 and TiC A2 using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, no monochromatic Al source). Each powder was analysed by combination of 700eV survey and high resolution scans of the O1s and Ti2p<sub>3/2</sub> peaks. A deconvolution of the high resolution spectra was performed with a Gaussian function in order to notably separate the contribution of the Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> and TiC bonds (comparison between as-received, A1 and A2 powders).

X-ray diffractometry analysis (XRD) patterns were also collected from 2θ = 30° to 2θ = 80° for the different TiC powders in order to demonstrate that the acidic treatments only modifies surface composition of TiC.

### **2. 3. Ceramic suspensions**

TiC A1 and TiC A2 powders were mixed in ethanol with PEI (M<sub>w</sub> ~ 25000, Aldrich) aging as a surfactant. Distilled water was added in order to improve the ionic dissociation of PEI amine groups (-NH<sub>x</sub>, x = 1, 2 or 3).

ζ potential (electrophoretic mobility) measurements and sedimentation tests were carried out on TiC A1 and TiC A2 suspensions with different PEI quantity in order to choose, for each

acidic treatment, the PEI concentration conducting to the most stabilized and well-dispersed suspension.

In a second time, the best acidic treatment was selected to prepare single TiC or mix TiC + B<sub>4</sub>C concentrated (10 – 13 vol. %) suspensions for EPI experiments.

Tests on the sedimentation behaviour of TiC suspensions were carried on 10 wt % ceramic suspensions for 10 days rest [18].

$\zeta$  (mobility) measurements were carried out using a Zetasizer 3000 Malvern. This kind of measurements involves the use of diluted suspensions and 3 important hypotheses were expressed:

- 1) the powder concentration didn't have an influence on mobility and  $\zeta$  potential,
- 2) the electronic cloud surrounding the particle was not affected by dilution,
- 3)  $\zeta$  potential was calculated basing on Smoluchovski formula which represented an approximation of the genuine one (semi-quantitative approach) [19, 20].

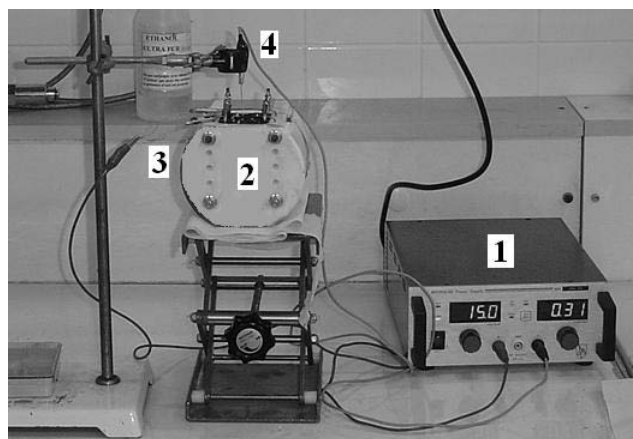
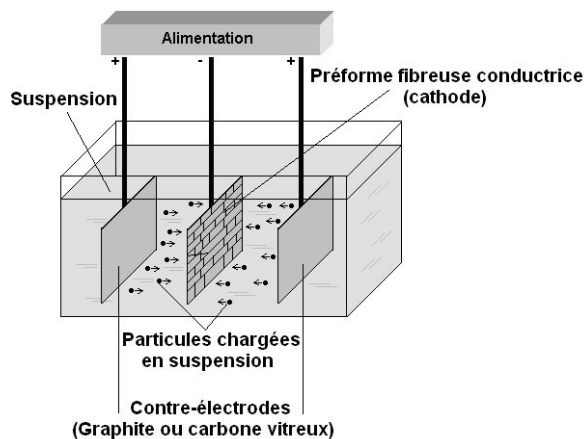
Finally, it is necessary to add  $\zeta$  measurements only take particles electrostatic interactions into account. Possible steric repulsions generated by PEI chains adsorption on the TiC particle surface can only be observed by considering sedimentation tests.

## 2. 4. Electrophoretic Impregnation (EPI)

EPI experiments were carried out in a PFTE cell reported in figure 2. The carbon preform serving as deposition electrode was placed between two counter graphitic electrodes.

The power supply (DHTP, 80V – 6A) was used to provide a constant voltage. Electrophoretic impregnations were performed for 2 min using different electric field from 20V/cm to 40V/cm.

A final drying step in normal air completed the elaboration of the green composite. Electrophoretic impregnation quality was observed on polished and rough sections using SEM and optical microscopy. X ray microprobe analysis was conducted in order to establish the Ti, B and C elements composition in the green matrix after EPI.

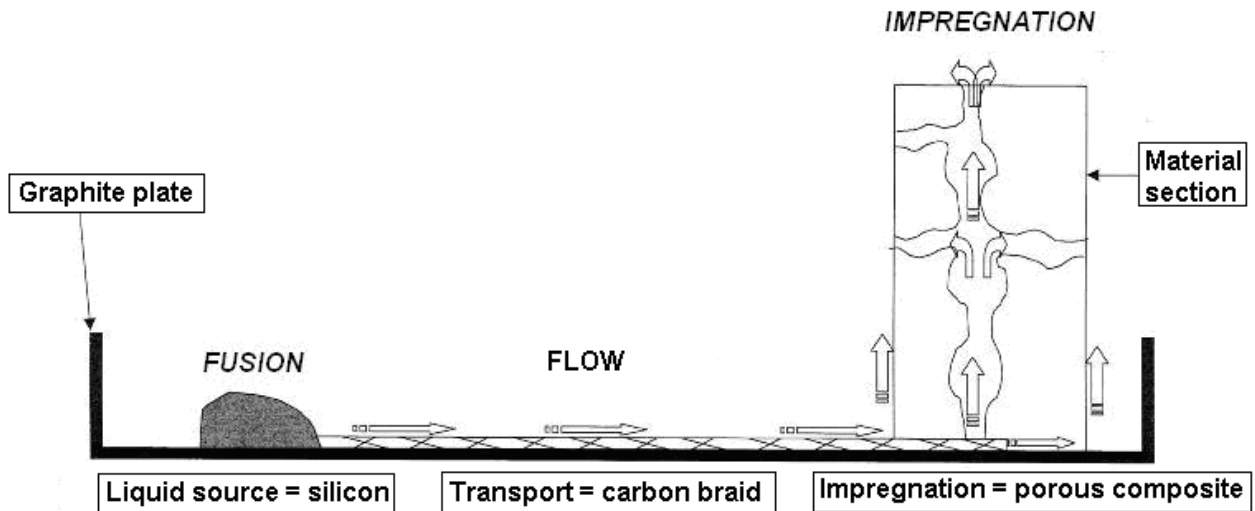


**Figure 2:** (a) Scheme of the EPI apparatus

- (b) EPI equipment: 1 Stabilized power supply  
2 EPI cell  
3 Graphitic anodes  
4 Cathode (carbon preform)

## 2. 5. Reactive melt infiltration with liquid silicon

Samples (with interphases) impregnated by electrophoresis were put on a graphite plate in an induction furnace. Silicon ingot was placed on a carbon drain which serves to carry the liquid metal into the porous composite. Finally, silicon infiltrates the entire porous network by capillary phenomena [7]. This experimental procedure is reported in figure 3.



**Figure 3:** Experimental procedure scheme describing the route followed by Si<sub>0</sub> during RMI [7]

In order to fulfil the entire porosity of the material, an excess of silicon compared with the one necessary to conduct to the complete reaction (1) was used in each experiment.



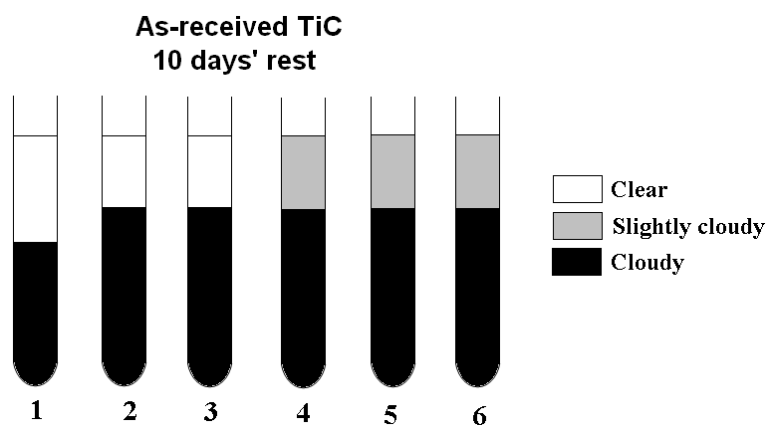
The reaction took place under vacuum at temperatures varying between 1450°C and 1500°C. Composite microstructure and possible damages caused on the fibrous architecture were observed using scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy. The different phases of the elaborated matrix were determined using XRD from  $2\theta = 30^\circ$  to  $2\theta = 80^\circ$ .

## 3. Results and discussion

### 3. 1. Elaboration tests of as-received TiC suspensions

Tests to disperse as received TiC in ethanolic suspension (10 wt. % TiC) using PEI as surfactant were carried out for a range of PEI concentration varying from 0.5 to 3 mg/m<sup>2</sup>. After few hours, sedimentation tests revealed TiC suspensions are not stables with the formation of 2 phases. After 10 days' rest (see figure 4), a clear interface appeared in the test tube. This interface separated the suspension into two layers. The bottom layer was cloudy and contained most of TiC particles whereas the top layer was clear or slightly cloudy with almost no ceramic particles. Moreover, an important sedimentation cake had settled after settling for 10 days.



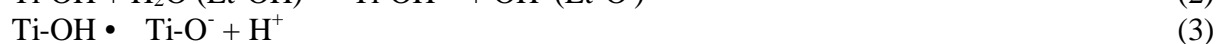


**Figure 4:** Sedimentation tests after settling for 10 days for as-received TiC 10 wt % suspensions with different PEI concentrations (1: 0 mg/m<sup>2</sup>, 2: 0.5 mg/m<sup>2</sup>, 3: 1 mg/m<sup>2</sup>, 4: 1.5 mg/m<sup>2</sup>, 5: 2 mg/m<sup>2</sup> and 6: 3mg/m<sup>2</sup>)

To sufficiently improve the stability (and dispersion) of the particles in suspension, the acidic treatments A1 and A2 were performed on TiC powders and surface analyses of the different powders were conducted.

### 3. 2. Surface analysis of the TiC nanoscale powder before and after acidic treatments

In aqueous or ethanolic suspensions, TiC particles (like SiC particles with Si-OH sites) developed Ti-OH surface groups which reacted with solvent molecules according the following equations [15, 21]:



Cationic polymer PEI in ethanol give protonised  $-(\text{NH}_x, x = 2,3 \text{ or } 4)^+$  groups and the polymer chains adsorbed on TiC surface by electrostatic interactions or hydrogen bonds.

Ti-OH bonds appeared as the preferential adsorption sites for PEI.

However, as-received TiC powder could not be well-dispersed using PEI. 3 main factors can explain the bad PEI adsorption on as-received TiC surface:

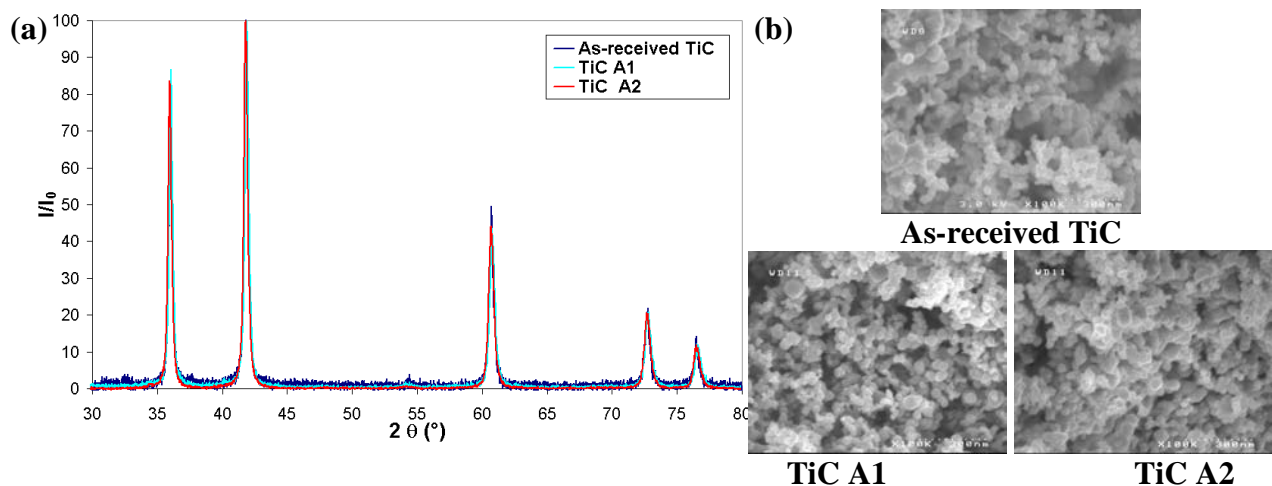
- Ti-OH sites concentration at TiC surface was too low
- Surface impurities due to powder synthesis hampered PEI adsorption
- PEI amine  $-\text{NH}_x^+$  sites and Ti-OH groups showed a weak chemical affinity

The aim of A1 or A2 acidic treatments was to develop Ti-OH sites on TiC surface as well as to remove surface impurities. As demonstrated in the following discussion, this treatment is sufficient to radically improve the quality of the suspension. A modification of TiC surface with the grafting of PEI attractive functions like Si-OH [21, 22] could also have been an appropriate solution but the involved process would have been much more difficult to conduct.

Before analysing the effect of the different acidic treatments on TiC particles surface, it was necessary to check the treatments did not alter the chemical nature of the whole particle and / or the morphology – granulometry of the powder.

XRD patterns reported in figure 5 revealed only TiC peaks (for treatment A1 or A2).The latter were perfectly superimposed on the as-received TiC ones.

SEM micrographies showed no particular agglomeration or morphology changes of TiC particles in comparison with as-received TiC powder (see figure 5).



**Figure 5:** (a) XRD patterns of as-received TiC, TiC A1 and TiC A2 powders  
 (b) SEM micrographs of as-received TiC, TiC A1 and TiC A2 powders

So, XRD and SEM analyses tended to prove only TiC particles surface was modifying by treatments A1 or A2. The surface characterization conducted using XPS was split into three parts. Figure 6 showed the elements composition on the TiC particles surface (700eV survey) whereas figures 7 and 8 reported a more accurate analysis of chemical bonds with the binding energies of O1s and Ti2p<sub>3/2</sub> (after a deconvolution of the 2 spectra).

<i>Sample</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Ti</i>	<i>N</i>	<i>Cl</i>
As-received TiC	46.7	17	24.1	9.2	3.2
<i>TiC A1</i>	42.4	28.2	21.6	6.5	1.1
<i>TiC A2</i>	42.3	29	21.0	6.5	1.2

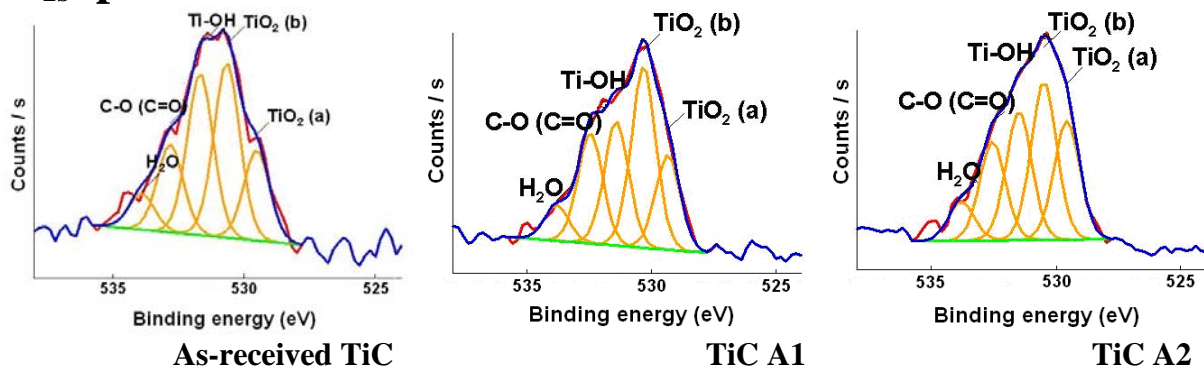
**Figure 6:** Semi-quantitative analysis (5 to 10 % error) of the surface elements for 30 nm TiC before and after acidic treatments A1 or A2.

For each acidic treatment, element composition analysis indicated the development of oxide bonds on TiC surface (+ 10% for the oxygen ratio) as well as the decrease of impurities ratio (nitrogen and chlorine).

The deconvolution of the O1s and Ti2p<sub>3/2</sub> peaks was then useful to associate what type of bonds was involved in the increase of the oxygen ratio.

By referring to [23, 24, 25 and 26], the contribution of TiO<sub>2</sub> and Ti-OH was notably established for O1s and Ti2p<sub>3/2</sub> spectra. TiO<sub>2</sub> and Ti-OH appeared as the main bonds which contributed to the surface oxyde composition, as showed in figures 7 and 8.

## O<sub>1s</sub> spectra:



Chemical bond	Binding energy (eV)	TiC Area A (CPS . eV)	TiC A1 Area A (CPS . eV)	TiC A2 Area A (CPS . eV)
TiO <sub>2</sub> (a)	529.5	493	888	1231
TiO <sub>2</sub> (b)	530.5	956	1708	1640
Ti-OH	531.6	884	1169	1333

**Figure 7:** High resolution O<sub>1s</sub> spectrum (deconvolution) for as-received TiC, TiC A1 and TiC A2 powders

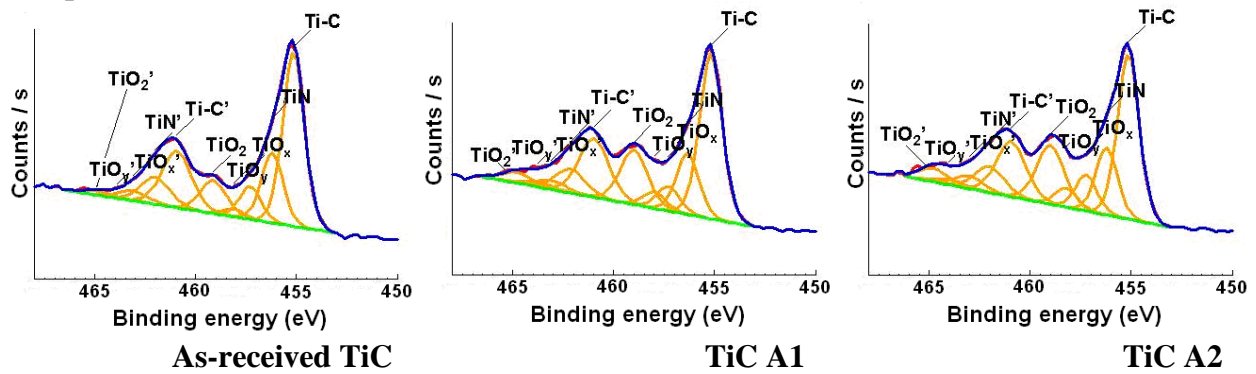
O<sub>1s</sub> spectra confirmed acidic treatments led to a surface oxidation with a remarkable increase of Ti-OH groups concentration ( $E = 531.6 \pm 0.2$  eV). Indeed, the Ti-OH peak area rose by 25 % and by 35 %, respectively for TiC A1 and TiC A2, in comparison with as-received TiC. Two allotropic varieties of TiO<sub>2</sub> sites were detected and their content also increased after the two acidic treatments. However, if treatment A2 conducted to a more advanced development of Ti-OH bonds compared with treatment A1, the increase of TiO<sub>2</sub> sites was comparable for both.

Ti<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> spectra after deconvolution indicated the presence of TiO<sub>z</sub> oxides (TiO<sub>2</sub> + TiO<sub>x</sub> + TiO<sub>y</sub>) and TiC compositions on the surface of each powder. Titanium oxides content was more significant after an acidic treatment as already seen with the 700eV survey and the analysis of the O<sub>1s</sub> spectrum. TiO<sub>z</sub> species represented about 31%, 39% and 44% of the total surface titanium content (Ti<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> of TiO<sub>z</sub> + Ti<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> of TiC) respectively for as-received TiC, TiC A1 and TiC A2 (the main contribution was allocated to Ti-C bonds). More precisely, Ti-OH bond should be superimposed on Ti-O<sub>y</sub> oxides forms. Indeed, the latter peak area appreciably increased by 48% and 53% respectively for TiCA1 and TiC A2 (in comparison with the as-received TiC).

Therefore, it could be concluded that titanium oxides content in TiC surface rose after the application of an acidic treatment. Several articles mentioned that these oxide bonds controlled the surface properties of ceramic powders [TiC, SiC]. In particular, here, the increase of Ti-OH bonds, which are supposed to be specific interaction sites with PEI chains, was highlighted.

Moreover, the oxidation of the surface was moderate since the predominant bond remained Ti-C.

## Ti<sub>2p</sub> spectra:



Chemical bond	Binding energy (eV)	TiC Area A CPS . eV	TiC A1 Area A CPS . eV	TiC A2 Area A CPS . eV
<b>TiC</b>	455.2	5765	4720	4525
<b>TiO<sub>2</sub></b>	459	1333	1883	2079
<b>TiO<sub>x</sub></b>	457.3	1084	697	999
<b>TiO<sub>y</sub></b>	458.1	250	475	528

**Figure 8:** High resolution Ti<sub>2p</sub> spectrum (deconvolution) for as-received TiC, TiC A1 and TiC A2 powders

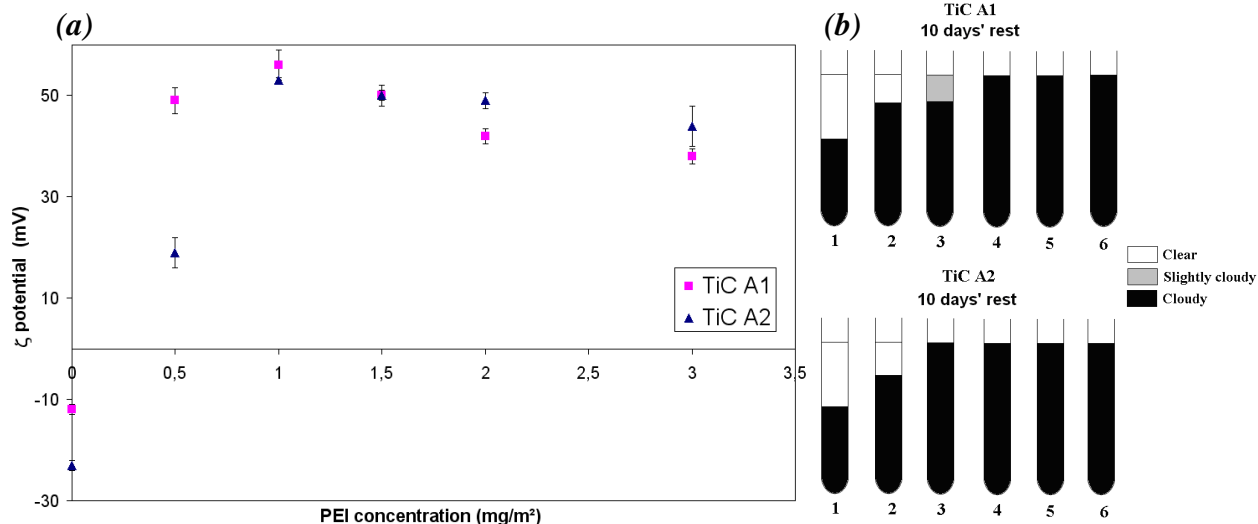
To support the validity of these treatments,  $\zeta$  measurements and sedimentation tests on modified TiC suspensions were carried out.

### 3. 3. Measurements of $\zeta$ potential and sedimentation experiments

In colloidal systems, the suspended ceramic particles in dispersion are thermodynamically instable and tend to coalesce to minimize their surface energy. The time necessary to lead to the loss of the suspension stability notably depends on the surface properties of the particle as well as its surrounding double layer [27, 28]. A valuable parameter to characterize the electrostatic interactions between the TiC surface and the charged chains of PEI is  $\zeta$  potential measurement of the particles. A high  $\zeta$  potential (> 30 mV) should involve an increase of the colloids stability in suspensions. However, only  $\zeta$  potential measurements are not significant because they do not inform on possible steric interactions and show certain experimental limits described in 2.2. So  $\zeta$  potential analyses were accompanied with sedimentation measurement

Here,  $\zeta$  potential measurements and sedimentation tests carried out on TiCA1 and TiC A2 had two objectives. First, it was necessary to demonstrate TiC A1 or A2 could be dispersed using PEI as surfactant and what was the optimal PEI concentration. Then, by comparing  $\zeta$  measurements and sedimentation tests, the best acidic treatment would be chosen to carry out the suspension for the EPI process.

The different results for TiC A1 and A2 are reported in figure 9.



**Figure 9:** (a)  $\zeta$  potential evolution for TiC A1 and A2 powders as a function of PEI concentration (0, 0.5, 1, 1.5, 2, and 3 mg/m<sup>2</sup>)

(b) Sedimentation tests after settling for 10 days for TiC 10 wt % suspensions with different PEI concentrations (1: 0 mg/m<sup>2</sup>, 2: 0.5 mg/m<sup>2</sup>, 3: 1 mg/m<sup>2</sup>, 4: 1.5 mg/m<sup>2</sup>, 5: 2 mg/m<sup>2</sup> and 6: 3 mg/m<sup>2</sup>)

Figure 9 confirms the acidic treatments which favoured the increase of Ti-OH groups conducted to a better interaction with positively charged PEI chains. For each powder, an optimal PEI concentration which involves a maximum stability of the suspension was highlighted. The different values are shown in table 1.

**Table 1:** Optimal PEI concentration determined for TiC A1 and A2 by comparing  $\zeta$  potential measurements with sedimentation tests.

Treated powder	Suspension quality	Optimal PEI concentration [PEI] <sub>max</sub>	$\zeta$ potential (mV) associated to [PEI] <sub>max</sub>
TiC A1	Stable and well-dispersed suspension	<b>2 mg/m<sup>2</sup></b>	<b>42</b>
TiC A2	Très bonne	<b>1.5 mg/m<sup>2</sup></b>	<b>50</b>

XPS analyses proved the treatment A2 is more suitable than the treatment A1 with the development of more Ti-OH sites on the particle surface. The results reported here support this tendency. Indeed, on the one hand, the range of PEI concentrations for which the suspension is stable is larger for TiC A2. On the other hand, TiC A2 presents an optimal PEI concentration lower than TiC A1 one for a more important  $\zeta$  potential value. Supposing PEI dissociation is the same for both cases, this also involves a minimization of the ionic force in TiC A2 suspensions in comparison with TiC A1 ones.

Finally, the acidic treatment A2 was chosen for the following study concerning EPI experiments.

### 3. 4. Stability of TiC suspensions via DLVO theory, comparison with the experimental results

DLVO theory (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek), based on electrostatic arguments, establishes the interaction between two charged particles consisted in the opposition of two independent forces: the electrostatic repulsion forces  $F_R$  and the attraction Van der Waals forces  $F_A$ . The first ones are related to presence of the electrical double layer surrounding each particle. The second ones are related to the dispersion forces (Vand der Waals forces) linked to the optical properties and the electronic structure of the material [27, 29, 30, 31].

The total interaction energy  $V_T$  is represented by equation 1:

$$V_T = V_A + V_R$$

(Equation 1)

$$\text{with } V_A = -\frac{A}{6} \left( \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \text{ attraction energy}$$

(Equation 6)

where A : Hamaker constant of TiC in ethanol  
 $s = 2 + H/a$  with **H** distance between two particles (spheres) and **a** particles radius

$$\text{and } V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a\psi^2 e^{-\kappa H} \text{ electrostatic repulsion energy } (\kappa a < 5)$$

(Equation 5)

where  $\psi$  is the surface potential (we assumed for calculations that  $\psi = \zeta$ )  
 $\kappa$  is the Debye-Hückel parameter ( $1/\kappa$  represents the double layer thickness)

$\kappa$  is described by equation 6:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2000I F^2}{\epsilon_r\epsilon_0 RT}}$$

(Equation 6)

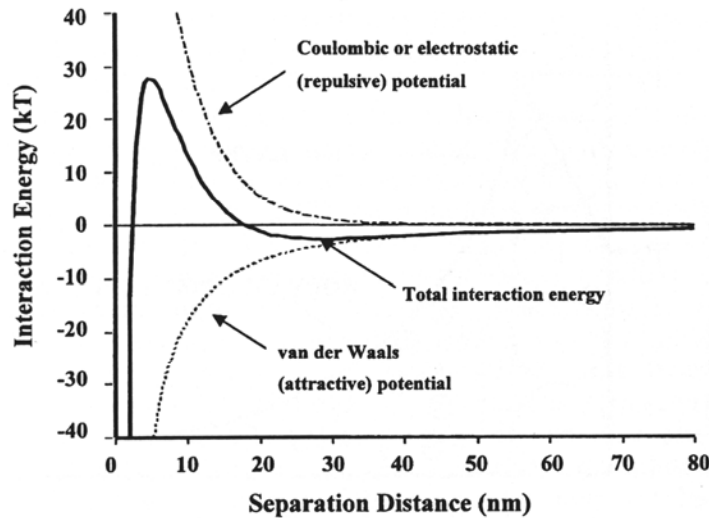
with  $I(\text{mol}/L) = \sum_i C_i z_i^2$  suspension ionic force ( $C_i$  ions concentration,  $z_i$  ions charge)

F: Faraday (96480 C)

R: perfect gas constant

T (K): temperature

The typical global aspect of energy patterns is reported in figure 10 [27].



**Figure 10:** Energy interactions patterns between two particles as a function of their separation distance [27]

This energy of interactions decreases whereas the separation distance between two particles increases. It is known that a colloidal system has a higher free Gibbs energy than the free Gibbs energy of the same system in a condensed state. If no substantial energy barrier exists,

the way conducting to a state of lower energy spontaneously occurs. With such a barrier, the colloidal becomes metastable ( $V_R > V_A$ ). An energy barrier  $\geq 15kT$  is often considered as sufficient to obtain a stable suspension [32]. DLVO theory also proves that a low ionic force is going to favour the suspension stability. Indeed an important ionic force involves a sagging of the double layer surrounding the ceramic particles and then a decrease of the electrostatic repulsions.

DLVO theory was applied on TiC A2 suspensions using PEI as a surfactant. However, a prior study concerning the calculus of  $V_A$  was initiated. The determination of  $V_A$  for TiC began with the knowledge of the Hamaker constant  $A$  of the system.  $A$  (J) characterizes the extent of Van der Waals interactions (interaction between dipoles) [31, 33]. Contrary to SiC or other ceramic materials [30, 31, 33], no bibliographical references mentioned  $A$  values for TiC. This constant depends on the material and on the solvent.

The Hamaker constant  $A$  is given, in first approximation, by the following formula:

$$A = A_{113} = (A_{11}^{1/2} - A_{33}^{1/2})^2 \quad (\text{Equation 7})$$

with  $A_{113}$  TiC Hamaker constant in ethanol solvent (J)

$A_{11}$  TiC Hamaker constant in vacuum: ?

$A_{33}$  Ethanol Hamaker constant in vacuum:  $6.37 \cdot 10^{-20}$  J [32]

### 3. 4. 1. Estimation of $A_{TiC}$ in vacuum and $A_{TiC}$ in ethanol

The Hamaker constant of a material in vacuum was expressed by equation 8 [31, 33].

$$A_{11} = \frac{3kT (\epsilon_1(0) - 1)^2}{4 (\epsilon_1(0) + 1)^2} + \frac{3h\omega_{UV}}{32\pi\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - 1)^2}{(n_1^2 + 1)^{3/2}} \quad (\text{Equation 8})$$

with:  $A_{11}$ : TiC Hamaker constant in vacuum

$\epsilon_1(0)$ : Static dielectric constant

$n_1$ : TiC refractive index in the medium for weak frequencies at the limit between visible and infrared,  $n_1 = 3.51$  [34]

$h$ : Planck constant ( $h = 6.623 \cdot 10^{-34}$  J/s)

$\omega_{UV}$ : Maximal absorption frequency in UV for TiC

In vacuum, the first term which represents the static contribution can be neglected. The second term represents the dispersive contribution [33]. This leads to the Tabor-Winterton approximation (TW) with a single parameter to determine:  $\omega_{UV}$ .

$\omega_{UV}$  estimation is given using the absorption pattern  $\epsilon_2 = f(\omega) = g(\text{energy})$  in UV (between 3.1 and 12 eV). The dielectric constant of a material is expressed by a real term  $\epsilon_1$  which characterizes diffusion and an imaginary term  $\epsilon_2$  which represents absorption.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (\text{Equation 9})$$

Index of a material in a specific environment is expressed as the same way:

$$n(\omega) = n_1(\omega) + i n_2(\omega) \quad (\text{Equation 10})$$

where  $n_1$  was the refractive index in the medium and  $n_2$  is the extinction coefficient

Then, index of the medium and dielectric constant are linked by equation 11.

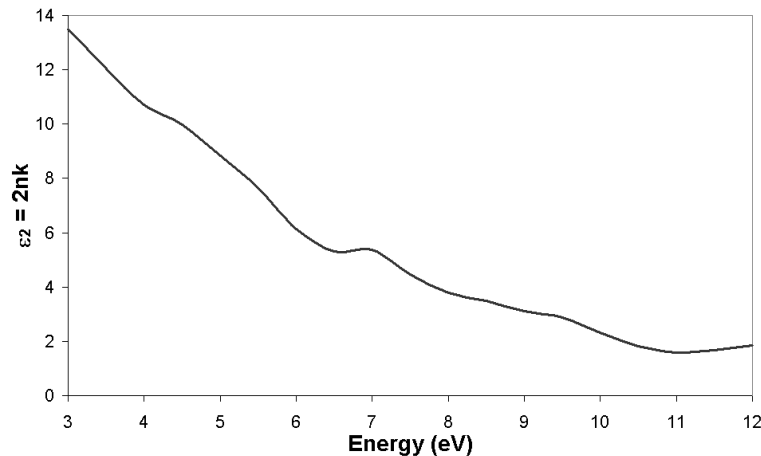
$$\epsilon(\omega) = n^2(\omega)$$

$$\epsilon_1(\omega) = n_1^2(\omega) - n_2^2(\omega)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2 n_1(\omega)n_2(\omega) \quad (\text{Equation 11})$$

The Handbook of Optical Constants of Solids [34] provides refraction indexes and extinction coefficients for TiC in the UV range of energy (frequency).

The pattern  $\epsilon_2(\omega) = 2 n_1(\omega)n_2(\omega) = g(\text{energy})$  is carried out in figure 11.



**Figure 11:** TiC absorption coefficient  $\epsilon_2$  as a function of energy in the UV of energy (3.1 to 12 eV).

For TiC,  $\omega_{UV}$  is maximal between 0.5 and 0.6  $10^{16}$  rad/s (3.1 – 4 eV)

$$1.810^{-19} J \leq A_{11} \leq 2.210^{-19} J$$

In more rough studies,  $\omega_{UV}$  is often set to 2.0  $10^{16}$  rad/s. This is a good hypothesis for materials with a refraction index lower than 1.7, but this is not the case for TiC with  $n_1 = 3.51$ . For TiC, this approximation gave an overestimated value of  $A_{11}$  with 7.3  $10^{-19}$  J.

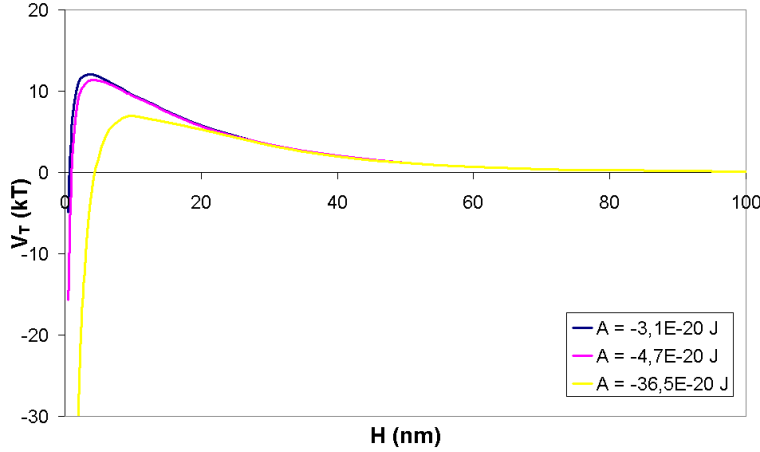
The results of  $A_{11}$  and  $A = A_{113}$  concerning the 3 values of  $\omega_{UV}$  were reported in table 2.

**Table 2:** Calculus of  $A_{11}$  and  $A_{113}$  for TiC for the 3 determined values of  $\omega_{UV}$ .

	min	max	fixed $\omega_{UV}$
$\omega_{UV}$ (rad/s)	0.5 . $10^{16}$	0.6 . $10^{16}$	2 . $10^{16}$
$A_{11}$	1.8 . $10^{-19}$	2.2 . $10^{-19}$	7.3 $10^{-19}$
$A_{113}$	3.1 . $10^{-20}$	4.7 . $10^{-20}$	36.5 $10^{-20}$

In order to compare the impact of the different  $A_{113}$  values on the total interaction energy  $V_T$ , DLVO calculations were conducted considering the interaction between two TiC particles (10 wt% suspensions,  $\phi = 40\text{nm}$ ,  $\zeta = 50$  mV,  $1.5 \cdot 10^{-2}$  mg/m<sup>2</sup> of PEI with an estimated dissociation ratio of 50%). The results are showed in figure 12.



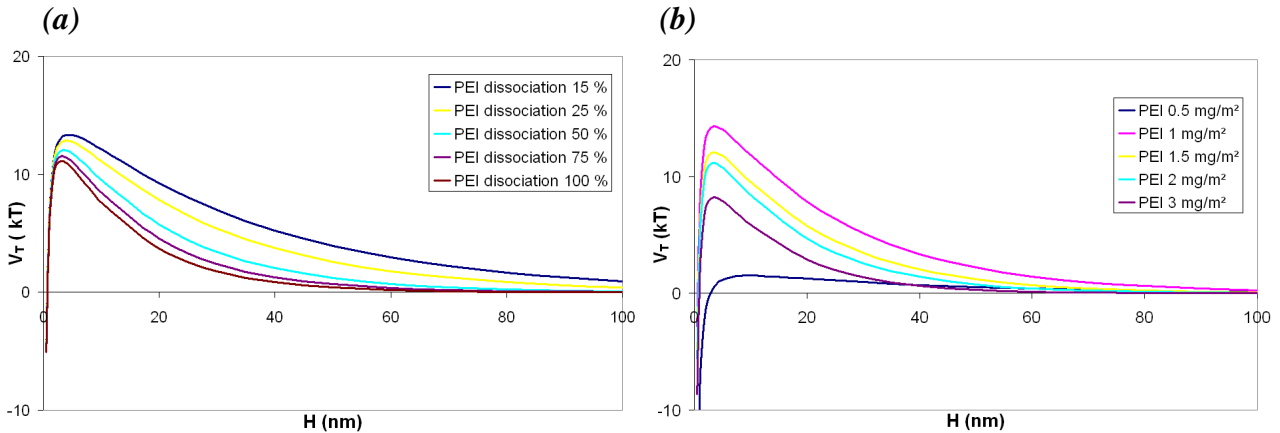


**Figure 12:** Evolution of  $V_T$  between two TiC particles (10 wt% suspensions,  $\phi = 40\text{nm}$ ) using the different methods to determine Van der Waals energy (dissociation ratio of PEI estimated to 50%,  $C_{\text{PEI}} = 1.5 \text{ mg/m}^2$ ,  $\zeta = 50 \text{ mV}$ ).

$V_T = f(H)$  profiles for  $\omega_{\text{UV}} = 0.5 \cdot 10^{16}$  and  $\omega_{\text{UV}} = 0.6 \cdot 10^{16}$  rad/s are very closed ( $V_{T\text{max}} \sim 12 \text{ kT}$  pour  $H \sim 4 \text{ nm}$ ) contrary to  $\omega_{\text{UV}} = 2.0 \cdot 10^{16}$  ( $V_{T\text{max}} \sim 7 \text{ kT}$  for  $H \sim 10 \text{ nm}$ ) which is finally too rough to well characterize the system. So,  $\omega_{\text{UV}} = 0.5 \cdot 10^{16}$  was chosen for DLVO calculations.

### 3. 4. 2. DLVO calculations for TiC A2

Two kinds of DLVO calculations were carried out in the TiC A2 system (10 wt. %, radius  $a = 20 \text{ nm}$ ). On the one hand, the evolution of  $V_T$  was reported as a function of the PEI dissociation ratio (for a  $1.5 \text{ mg/m}^2$  concentration) and, on the other hand, as a function of the PEI concentration (experimental  $\zeta$  potentials were used). The different patterns were shown in figure 13.



**Figure 13:** (a) Influence of the PEI dissociation ratio on the stability of 10 wt% TiC suspensions using energy considerations (DLVO theory). The PEI concentration was set to  $1.5 \text{ mg/m}^2$  with  $\zeta = 50\text{mV}$ .

(b) Influence of the PEI concentration (associated with its experimental  $\zeta$  potential) on the stability of 10 wt % TiC suspensions using energy considerations (DLVO theory). The dissociation ratio of PEI was set to 50%.

$T = 298.15 \text{ K}$

As shown for SiC [5], the dissociation ratio of PEI has a very little influence on the calculation of  $V_T = f(H)$  with  $11 \text{ kT} < V_{T\text{max}} < 15 \text{ kT}$  (for a dissociation ratio varying between 15 % and 100 %).

Therefore, for the other calculations, a PEI dissociation of 50% was chosen.

Figure 13(b) shows DLVO theory does not perfectly corroborate experimental observations. Indeed, DLVO results tend to prove that the most stable system concerns suspensions with 1mg/m<sup>2</sup> of PEI for a  $\zeta$  potential of 53 mV (experimental data) with an energy barrier  $V_{Tmax} = 14kT$ . This was logical since this system presents the highest  $\zeta$  potential and a lower ionic force than more concentrated suspensions (2 fundamental parameters in DLVO theory). However, the experimental characterizations of the suspension clearly revealed that the system was not sufficiently stable. The most stable system remains the suspensions with a PEI concentration of 1.5 mg/m<sup>2</sup>. Nevertheless, the DLVO model is consistent with experimental data concerning the other patterns of figure 6 (b) with the following classification in function of suspension stability: suspension with PEI 1.5 mg/m<sup>2</sup> > PEI 2 mg/m<sup>2</sup> > PEI 3 mg/m<sup>2</sup> > PEI 0.5 mg/m<sup>2</sup>.

3 systems showed a maximal barrier higher than 10 kT: PEI 1mg/m<sup>2</sup> with ~ 14 kT, PEI 1.5 mg/m<sup>2</sup> with ~ 12 kT and PEI 2 mg/m<sup>2</sup> with ~ 11kT. With values closed to 15 kT, these suspensions should be relatively stable [32]. This assertion was true for 1.5 mg/m<sup>2</sup> and 2 mg/m<sup>2</sup> PEI suspensions in comparison with experimental data. Despite all, these explanations (given thanks to DLVO calculations) had to be moderate since 2 important approximations were postulated:

1.  $\zeta$  potential were calculated using Smoluchovski formula [5,27],
2. TiC Hamaker constant was determined using several approximations.

Finally, DLVO results represented a more qualitative than quantitative mean to compare the suspensions. The few discrepancies presented here between DLVO and experimental results proved the stability of suspensions is not totally explained by electrostatic interactions but other arguments have to be taken into account like steric interactions (polymer chains formed barriers against particles agglomeration).

### **3. 5. Electrophoretic impregnation of carbon preforms**

Several studies [4, 5] proved a concentrated ceramic powder suspension is necessary in order to reach an almost full infiltration of the fibrous structure with high packing densities of the powder. So only suspensions with at least 10 vol. % TiC content were elaborated concerning EPI experiments.

#### **3. 5 1. Influence of the initial electric field on EPI**

Previous work [5] consisting in impregnating 3D carbon preform using SiC suspensions were carried out with an optimal constant initial electric field of 40V/cm. TiC suspensions showed a different behaviour compared with SiC ones (higher viscosity, lower wettability, TiC particles more conductive than SiC ones). So EPI experiments on preforms without interphase were carried out for different voltages in order to find the optimal electric field which would conduct to the best compromise between a satisfactory particle speed  $v$  and the limitation of degassing at the deposition electrode. Indeed,  $v$  increases with  $E$  and favours the impregnation of the porous network whereas degassing, which also increases with  $E$ , involves residual porosities inside the green material.

Test with  $E = 20$  and  $40\text{V/cm}$  were conducted and impregnation ratio estimations are reported in table 3. The impregnation ratio  $\tau$  was calculated using equation 12.

$$\tau = 100 \frac{m_f - m_0}{0.74(\text{vol}_{\text{matrix}} \%) V_{\text{sample}} d_{\text{SiC}}} \quad (\text{Equation 12})$$

with:  $m_f$ : final mass of the perform  
 $m_0$ : initial mass of the perform  
 $\% \text{ vol}_{\text{matrix}}$ : volume occupied by the matrix in percentage  
 $V_{\text{sample}}$ : mean volume of the sample (geometric volume)  
 $d_x$ : density of the powder X  
0.74: maximal compactness for spherical particles

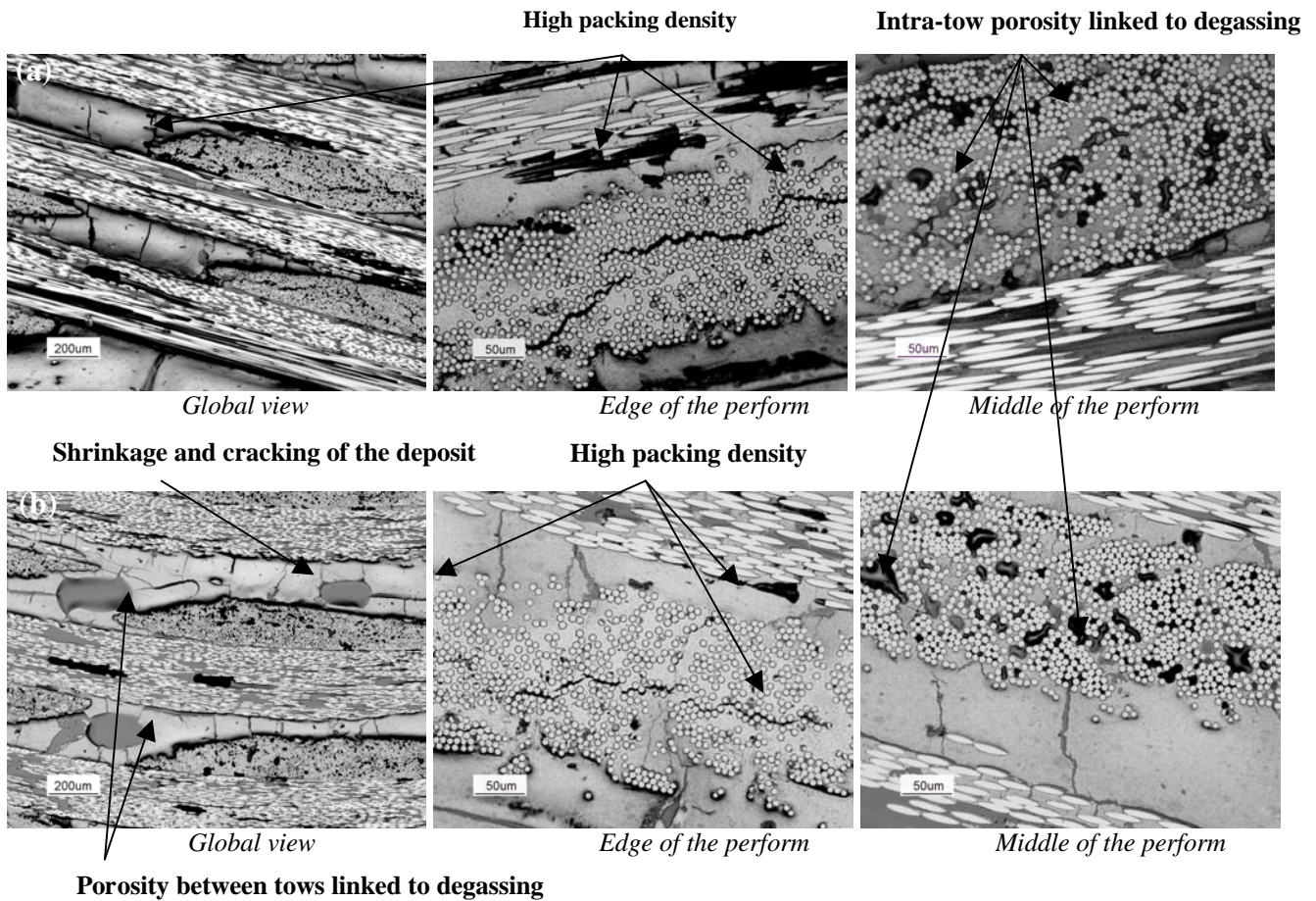
The uncertainty concerning estimations of the impregnation ratio relied on the heterogeneity of the particles shapes and diameter, and on the determination of the geometric volume.

**Table 3**  
**Impregnation parameters and estimated impregnation ratios of preforms without interphase after EPI experiments carried out using different voltage (the fibre ratio is about 30 %).**

<i>TiC A2 concentration</i> (vol %)	<i>Electric Field E</i> (V/cm)	<i>Infiltration time</i> (min)	<i>Estimation of the impregnation ratio</i>
10	20	2	<b>53± 10 %</b>
10	40	2	<b>63± 15 %</b>

**Maximal compactness set to 0.74**

Table 3 reveals a higher impregnation ratio is obtained by favouring a more important  $E_0$  and therefore an increasing particles speed  $v$  ( $v = \mu E_0$ ,  $\mu$ : electrophoretic mobility) instead of favouring a lower  $E_0$  that normally involves a decrease in gas release at the deposition electrode (minimization of the residual porosity).



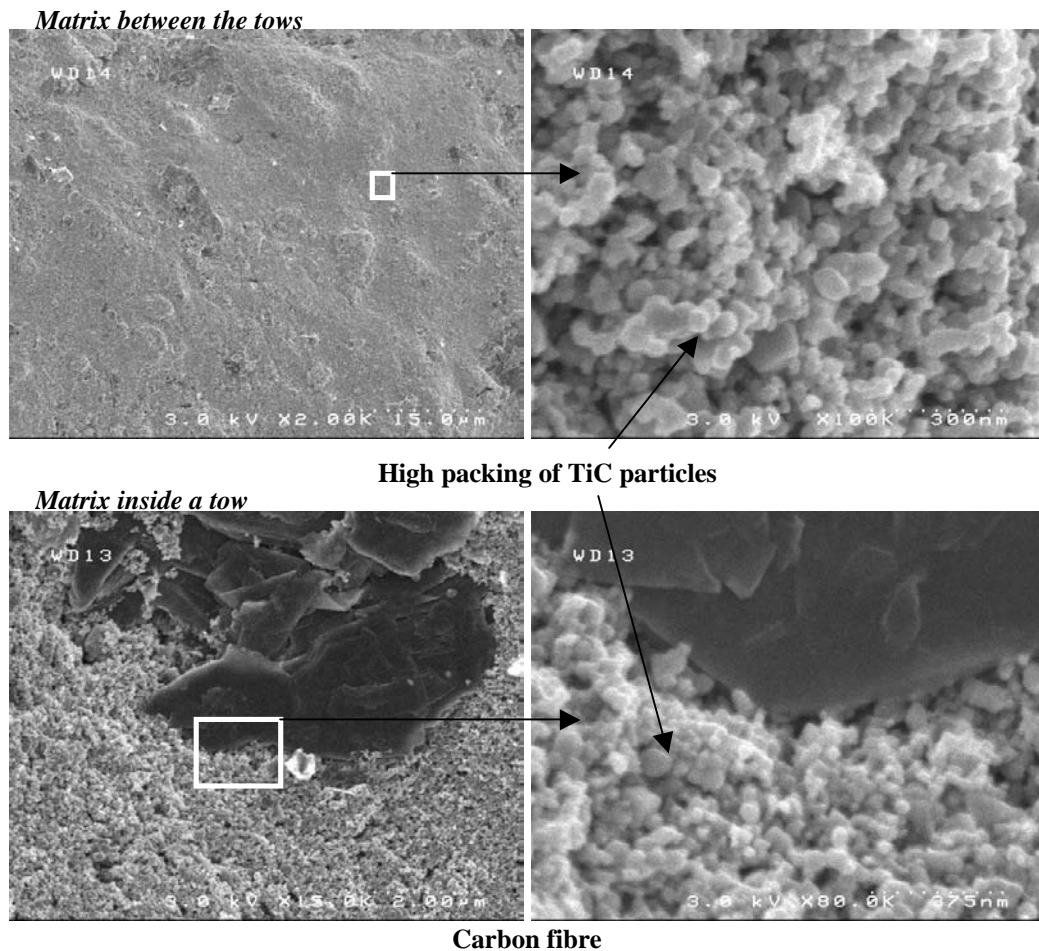
**Figure 14:** Optical micrographs of polished section of 3D carbon preform impregnated by electrophoresis with (a)  $E_0 = 40$  V/cm and (b)  $E_0 = 20$  V/cm (TiC suspensions).

Figure 14 confirms the tendency provided by the estimated impregnation ratio. Indeed, if the intra tow regions show a similar impregnation using  $E_0 = 20$  or  $40$  V/cm, the domains between tows are more porous with a lower electric field. Moreover, residual pores due to gas release do not seem to have been significantly reduced using a lower  $E_0$ . So the best compromise between limiting degassing and increasing the particles velocity appears to have been reached by favouring an initial electric field about  $40$  V/cm.

Now, the quality of impregnation is different at the edge of the preform and inside the preform. In particular, the closest tows to the edge of the preform are perfectly infiltrated with a high packing density. On the contrary, the tows inside the preform are not totally filled with TiC particles probably because of the gas release during the EPI process. Indeed the pores shape looks like spaces previously occupied by gas bubbles. It is important to remind TiC is a very conductive material (resistivity of  $\sim 0.003$  to  $0.008 \Omega \cdot m$  [35]) compared with other ceramics like, for instance, SiC (resistivity of  $\sim 1 \cdot 10^{10} \Omega \cdot m$  [35]). The EPI generated current were for example 3 times more important than the developed one in a previous work with SiC powders [5]. Therefore,  $H_2$  release at the deposition electrode was more significant with this kind of materials.

On top of porosity due to degassing, shrinkage and cracking linked to the drying step are also observed (solvent departure).

Figure 15 showing SEM micrographs of preforms impregnated with a 10 vol % TiC A2 suspension characterizes more intimately the dense and homogeneous packing of TiC particles in the fibrous structure.



**Figure 15:** SEM micrographs of section of an impregnated preform using a 10 % vol TiC suspension ( $E_0 = 40V/cm$ ).

### 3. 5. 2. Influence of $B_4C$ addition in the suspension and impact of the presence of an interphase.

$40 \times 25 \times \sim 2 \text{ mm}^3$  preforms with interphases were impregnated using electrophoresis from 10 vol. % TiC suspension.  $B_4C$  with  $mB_4C/mTiC$  ratio of about 0.1 was introduced within suspensions. Considering the low  $mB_4C/mTiC$  ratio, it was supposed the behaviour of the suspension is controlled by TiC particles. Preforms with and without interphases were impregnated by electrophoresis and the carried out green composites were then compared with materials infiltrated with only TiC. Weight increase and estimations of impregnation ratio are reported in table 4.

**Table 4 : B<sub>4</sub>C concentration impact on the preform impregnation ratio after EPI (E<sub>0</sub> = 40V/cm, t = 2min)**

<i>Nature of the suspension</i>	<i>Interphase</i>	<i>Estimation of the impregnation ratio</i>
TiC	None	<b>63 ± 15 %</b>
TiC + B <sub>4</sub> C	None	<b>60 ± 15 %</b>
TiC	PyC + SiC (e + e)	<b>50 ± 15 %</b>
TiC + B <sub>4</sub> C	PyC + SiC (e + e)	<b>46 ± 10 %</b>
TiC	PyC (10 e)	<b>50 ± 15 %</b>
TiC + B <sub>4</sub> C	PyC (10 e)	<b>50 ± 15 %</b>

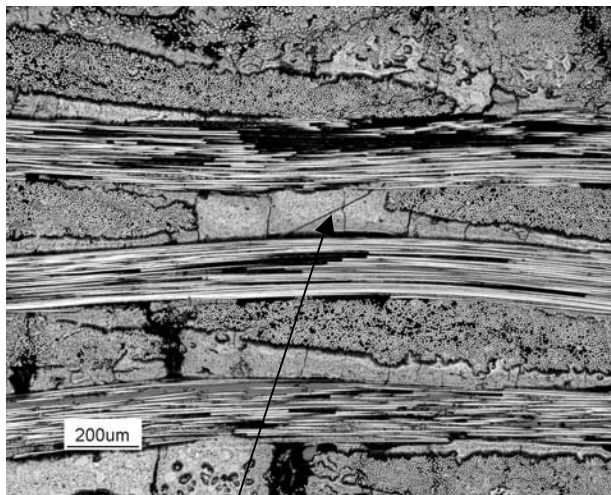
**Maximal compactness set to 0.74**

First, table 4 reveals the addition of B<sub>4</sub>C nanoscale powders within the TiC suspensions doesn't apparently disturb the ratio and quality of impregnation since they are comparable with the ones observed with only TiC in the suspension. This experimental fact seems to prove the previous hypothesis.

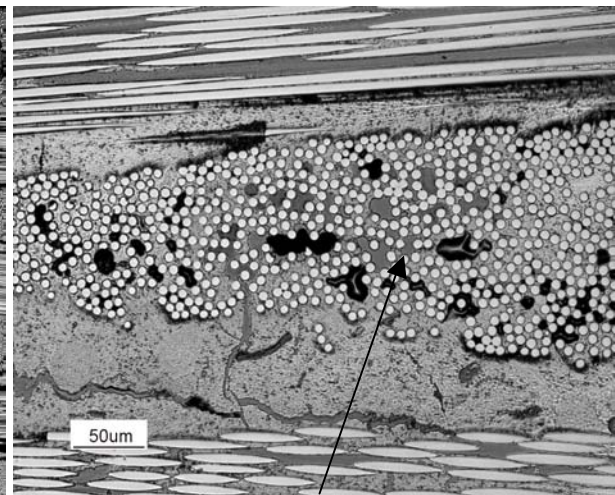
On the contrary, a decrease of the ratio and quality of impregnation was observed with the presence of an interphase. As noticed in [5], the fibrous structure was rigidified after the CVI consolidation. By applying a constant voltage, the enlargement between fibres because of mutual repulsion is significantly decreased. With a reduced pore accessibility, the impregnation of powder (in particular inside intra-tow region), with high packing densities, could not be as high as the infiltration of fibrous network with the absence of CVI consolidation. Moreover, the presence of a SiC layer around fibres seems to involve a slight decrease of the preform conductivity and, consequently, a lower impregnation of the porous material compared with only pyrocarbon interphase. At last, it is important to add that preforms with **10 e** thick PyC interphase were thinner than preforms with PyC + SiC interphase (3 layers against 4) and intra-tow porosity was almost entirely fulfilled. Therefore, the infiltration principally consisted in filling porosity between the tows and, finally, the ratio and quality of impregnation are similar with preforms with lower thickness interphase.

Figure 16 highlights the different tendencies observed with B<sub>4</sub>C addition and / or with the presence of an interphase (example with **10 e** thick interphase preform). Preforms impregnated using TiC + B<sub>4</sub>C suspensions or TiC suspensions are similar and only the first ones were exposed in figure 16. Moreover, optical micrographs in figure 16 with X microprobe analyses (Ti, B and C composition in the matrix) in figure 17 reveal the mix of TiC and B<sub>4</sub>C particles in the matrix was relatively homogeneous.

(a)

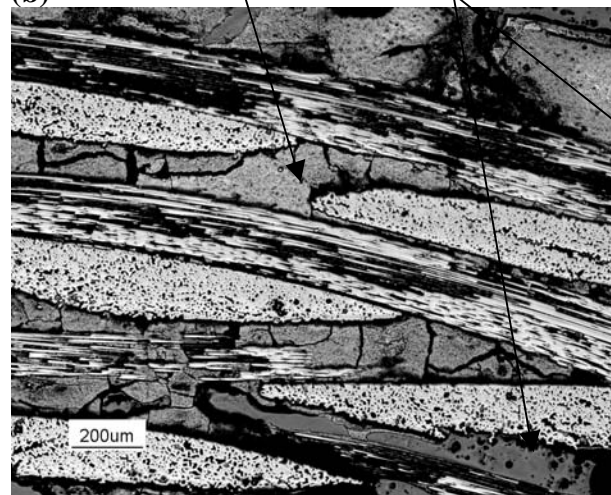


*High degree of infiltration*

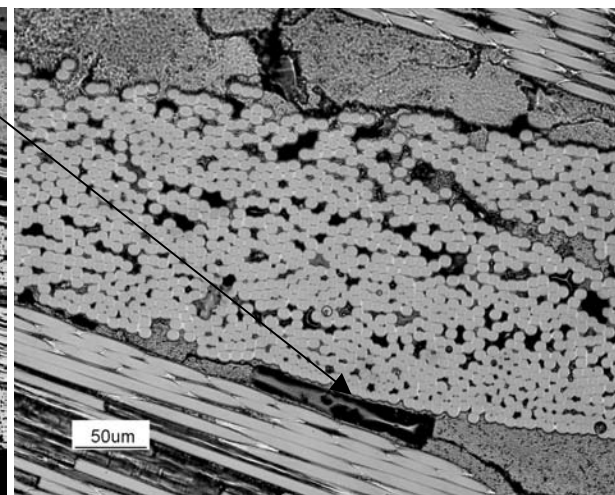


*Porosity inside the tow*

(b)

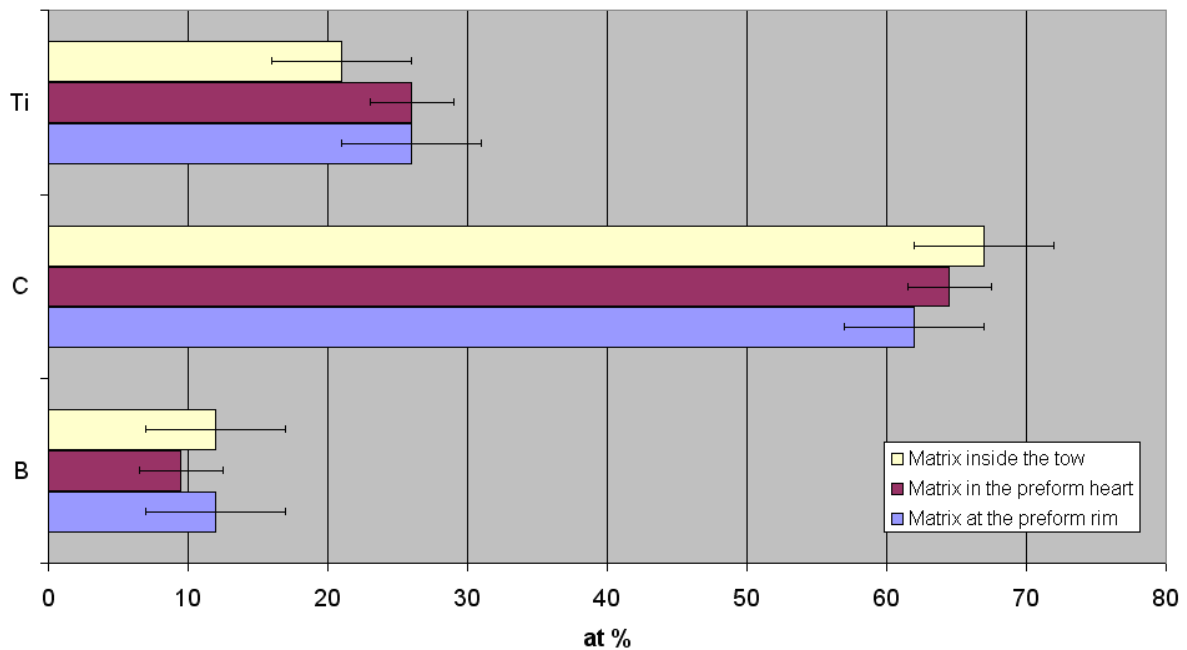


*Porosity between tows*



**Figure 16:** Optical micrographs of polished section of 3D carbon preforms with a (a) no interphase, (b)  $10\ \mu\text{m}$  thick pyrocarbon interphase perform (TiC + B<sub>4</sub>C suspensions).

**Matrix composition in B,C and Ti for Cf / TiC-B<sub>4</sub>C after an EPI**



**Figure 17:** Matrix composition in Ti, B and C elements in various places of the composite (X microprobe analyse)

To conclude, the quality of the impregnation still remains satisfactory for the following reactive melt infiltration with liquid silicon.

### 3. 6. Reactive melt infiltration process (RMI)

A first approach of the densification of the impregnated green composites using RMI with liquid silicon is exposed in this part. Only preforms with PyC + SiC interphase were densified here. TiC-B<sub>4</sub>C suspensions were used. The objective was to carry out the in-situ synthesis of a Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/SiC composite matrix (plus some residual phases such as TiSi<sub>2</sub> or TiC) by displacement reaction of Si and TiC [8,10]. The synthesis of such a matrix by Si melt infiltration was already proved to be possible by [9]. The followed reaction is:



**Table5 :** RMI parameters, open porosity and density of the densified samples

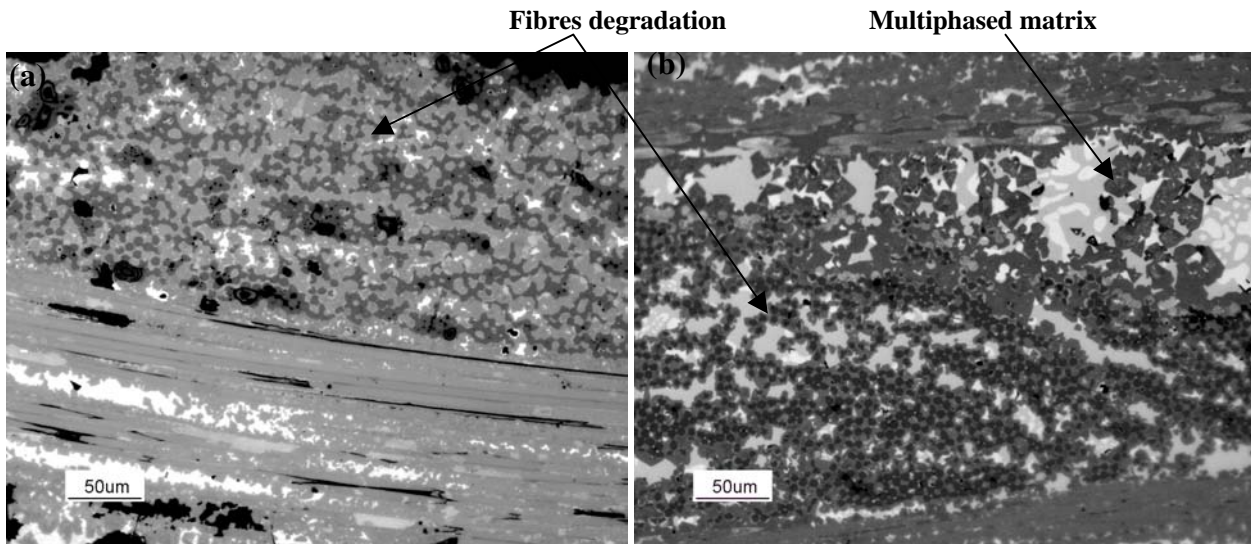
Sample	C <sub>f</sub> / TiC- B <sub>4</sub> C	C <sub>f</sub> / TiC- B <sub>4</sub> C
Reaction Parameters	1450°C, vacuum	1450°C, vacuum
Si quantity	Slight excess*	Large excess*
Density using helium pycnometers	2.91 ± 0.01	2.71 ± 0.02
Open porosity (%)	19 ± 4	6 ± 3

\* Excess of Si<sub>(l)</sub> meant excess compared with the quantity necessary to conduct to the complete reaction (1)

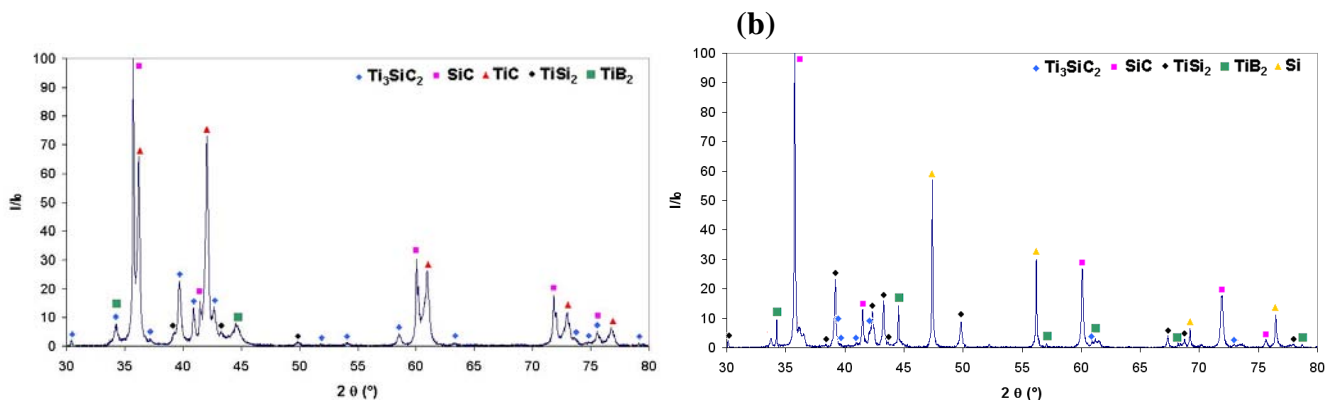
2 types of RMI experiments were carried out as shown in table 5. First, green composites are infiltrated with a slight excess of silicon. The objective is to favour the formation of the Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/SiC matrix and limited the silicon volatilization during the densification. Such an experiment conducted to a quite porous material (porosity around 19 % comparable with typical CVI C<sub>f</sub>/SiC) (see figure 18) but favoured the in situ synthesis of the desired matrix



(see figure 19). However, reaction (1) still remained incomplete since TiC phase was detected (see figure 19). Secondly, green composite was infiltrated with a large excess of silicon ( $\geq$  four times the quantity necessary to conduct to reaction (1)). The experiment involved a final very dense composite (open porosity around 6%) with a multiphased matrix principally composed of  $\text{TiSi}_2$ -Si-SiC phases (see figure 18 and 19).  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  appeared as a residual phase since we moved away from the reaction equilibrium.

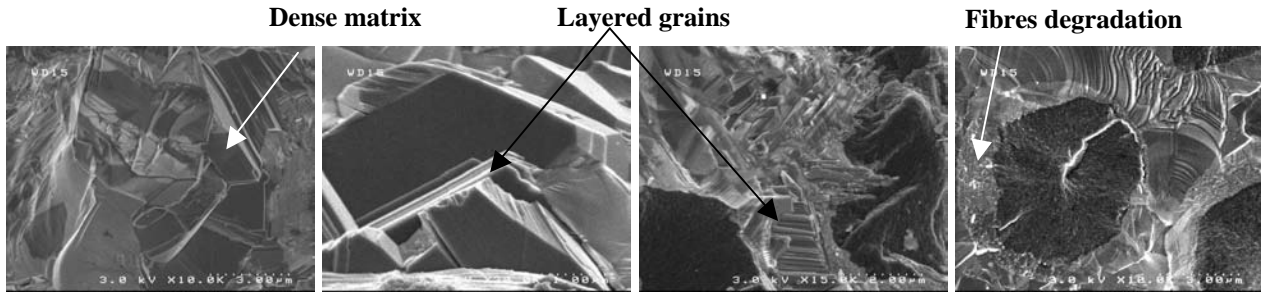


**Figure 18:** Optical micrographs of polished section of preform with PyC + SiC interphase impregnated by electrophoresis ( $\text{TiC} + \text{B}_4\text{C}$  suspensions) and then densified by RMI at  $1450^\circ\text{C}$  with (a) a slight excess of  $\text{Si}_{(l)}$  and (b) a large excess of  $\text{Si}_{(l)}$ . Excess of  $\text{Si}_{(l)}$  meant excess compared with the quantity necessary to conduct to the complete reaction (1)



**Figure 19:** XRD phase diagrams of  $\text{C}_f$  (PyC + SiC interphase) /  $\text{TiC-B}_4\text{C}$  densified by RMI at  $1450^\circ\text{C}$  with (a) a slight excess of  $\text{Si}_{(l)}$  and (b) a large excess of  $\text{Si}_{(l)}$ .

SEM micrographs (rough sections in figure 20) provided further information by revealing a dense matrix with some lamellar (hexagonal) grains probably corresponding to  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  [11]. Unfortunately, most of fibres seemed to have been damaged by liquid silicon. Therefore, PyC + SiC consolidation serving as a sacrificial barrier was not sufficient to protect the fibrous structure. Figure 18 and 20 show the final material is characterized by a significant damaging of the fibrous network.



**Figure 20:** SEM micrographs of preform with PyC + SiC interphase impregnated by electrophoresis (TiC + B<sub>4</sub>C suspensions) and then densified by RMI with Si (l) at 1450°C.

A future article will deal with a complete study of the desired matrix thanks to reaction (1) by carrying out composite ceramic pellets. A more detailed study of the Si melt infiltration of C<sub>f</sub>/TiC + B<sub>4</sub>C composite impregnated by electrophoresis will be undertaken. Finally, solutions will be proposed to obtain a final dense matrix with a convenient Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> content. Moreover, new barriers against liquid silicon degradation will be experimented.

#### 4. Conclusion

3D carbon fibrous preforms were impregnated using EPI from nanoscale TiC and TiC-B<sub>4</sub>C powder suspensions stabilized with PEI. Previously, TiC powders were submitted to a specific acidic treatment in order to develop Ti-OH surface bonds which represented privileged sites of interaction with the dispersant chains. EPI experiments were carried out with about 10 vol. % powders suspensions. Best impregnations were obtained by applying a constant voltage of 40 V/cm which represented the best compromise between particles velocity and limited degassing at the deposition electrode. The addition of B<sub>4</sub>C with a ratio m<sub>SiC</sub>/m<sub>B<sub>4</sub>C</sub> ~ 0.1 did not disturb the suspension stability and the impregnation quality. On the contrary, the presence of an interphase rigidified the system and decreased weakly the quality of infiltration. Despite all, a satisfactory degree of infiltration with impregnation ratio fluctuating between 50 to 65% was observed for the different green composites with or without interphases. Then, EPD impregnated preforms were densified using silicon melt infiltration. A first approach was presented with the infiltration of TiC + B<sub>4</sub>C EPD impregnated preform (PyC + SiC CVI interphases). It appeared a compromise in the silicon content was necessary in order to obtain a final matrix presenting a convenient Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> content as well as an almost dense composite. A more complete study about the in situ formed matrix and about the Si melt infiltration will be the subject of a next article.

#### Aknowledgements

DGA and Snecma Solid Propulsion are greatly acknowledged for their financial support. Christine Labrugère (Cecama, ICMCB, Pessac, France) and Michel Lahaye (Cecama, ICMCB, Pessac, France) are greatly acknowledged for having carried out and discussed respectively the XPS analyses and X ray microprobe analyses.

## References

- [1] F. Lamouroux, X. Bourrat, R. Naslain and J. Thebault  
*Silicon carbide infiltration of porous C-C composites for improving oxidation resistance*  
Carbon, Vol. 33, N° 4, pp 525 – 535, 1995
- [2] C. Kaya, X. Gu, I. Al-Dawery and E.G. Butler  
*Microstructural development of woven mullite fibre-reinforced mullite ceramic matrix composites by infiltration processing*  
Science and Technology of Advanced Materials 3, pp 35 – 44, 2002
- [3] A. R. Boccaccini, C. Kaya, K. K. Chawla  
*Use of electrophoretic deposition in the processing of fibre reinforced ceramic and glass composites: a review*  
Composites: Part A 32, pp 997 – 1006, 2001
- [4] E. Müller, R. Dittrich, K. Moritz  
*Studies on a novel route to C/SiC*  
Advanced Engineering Materials 6, No 7, pp 568 - 572, 2004
- [5] N. Eberling-Fux, R. Pailier, A. Guette, S. Bertrand and E. Philippe  
*Impregnation of 3D woven carbon fibre preforms by electrophoretic deposition of nanoscale single SiC and mixture SiC + B4C powders, and densification of the composite material*  
2006
- [6] F. Tang, T. Uchikoshi, K. Ozawa and Y. Sakka  
*Effect of polyethylenimine on dispersion and electrophoretic deposition behavior of nano-sized titania aqueous suspensions*  
Journal of the European Ceramic Society, article in press, 2005
- [7] J.C. Ichard  
*Composites à matrice céramique à conductivité thermique améliorée*  
Thèse, Université de Bordeaux1, N° d'ordre 2625, 2002
- [8] R. Radhakrishnan, C. H. Henager, J. L. Brimhall and S. B. Bhaduri  
*Synthesis of  $Ti_3SiC_2/SiC$  and  $TiSi_2/SiC$  composites using displacement reactions in the Ti-Si-C system*  
Scripta Materialia, Vol.34, No 12, pp 1809 – 1814, 1996
- [9] B. Lim, S.-W. Park, S.-S. Lee and T.-W. Kim  
*The synthesis of  $Ti_3SiC_2$  by Si melt infiltration*  
25<sup>th</sup> Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B, pp 89- 95, 2001  
Editor: M. Singh, T. Jessen
- [10] S. Li, J.-X. Xie, L.-T. Zhang and L.-F Cheng  
*Mechanical properties and oxidation resistance of  $Ti_3SiC_2/SiC$  composite synthesized by in situ displacement reaction of Si and TiC*  
Materials Letters 57, pp3048 -3056, 2003
- [11] Y. Zhou, Z. Sun, J. Sun, Y. Zhang and J. Zhou  
*Titanium Silicon Carbide: a ceramic or a metal?*  
Z. Metalkd. 91, Vol. 4, pp 329 – 334, 2000
- [12] S. Li, J. Xie, J. Zhao and L. Zhang  
*Mechanical properties and mechanism of damage tolerance for  $Ti_3SiC_2$*   
Materials Letters 57, pp 119 – 123, 2002
- [13] J. Lamon  
*Relations structure-propriétés dans les composites à matrice céramique et renfort textile*  
Ann. Chim. Sci. Mat. 30 (6), pp 621 – 636, 2005

[14] Claude Bathias and al.

**Materiaux Composites**

L'Usine Nouvelle DUNOD, 2005

[15] J.-X. Zhang, D.-L. Jiang, S.-H. Tan, L.-H. Gui and M.-L. Ruan

*Aqueous processing of titanium carbide green sheets*

J. Am. Ceram. Soc. 84, Vol. 11, pp 2537 – 2541, 2001

[16] Y. Zhou, A. Honda, T. Takeda, M. Uehara, N. Enomoto and J. Hojo

*Effect of surface treatment on dispersibility and EPD behaviour of fine SiC powder in aqueous suspension*

Journal of the Ceramic Japan Society 112, vol. 5, pp S94 – S99, 2004

[17] J. Widegren and L. Bergström

*The effect of acids and bases on the dispersion and stabilization of ceramic particles in ethanol*

Journal of the European Ceramic Society 20, pp 659 - 665, 2000

[18] K. Ma and A.C. Pierre

*Microstructure of kaolinite sediments made with unaged FeCl<sub>3</sub>*

Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 145, pp 175 – 184, 1998

[19] Robert J. Hunter

*Foundations of Colloid Science Volume 1 and Volume 2*

Oxford Science Publications (1989)

[20] P. Sarkar and P. S. Nicholson

*Electrophoretic Deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramics*

J. Am. Ceram. Soc. 71, Vol. 8, pp 1987 – 2002, 1995

[21] Y. Fukada, P.S. Nicholson

*The role of Si-O species in the colloidal stability of silicon-containing ceramic powders*

Journal of the European Ceramic Society 24, pp 17 – 23, 2004

[22] J. Sun, L. Gao

*Dispersing SiC powder and improving its rheological behaviour*

Journal of the European Ceramic Society 21, pp 2447 – 2451, 2001

[23] H. Takadama, H.-M. Kim, T. Kokubo and T. Nakamura

XPS study of the process of apatite formation on bioactive Ti-6Al-4V alloy in simulated body fluid

*Science and Technology of Advanced Materials 2*, pp 389 – 396, 2001

[24] M. Kang and M.-H. Lee

Synthesis and characterization of Al-, Bi-, and Fe-incorporated mesoporous titanosilicate (MPTS) materials and their hydrophilic properties

*Applied Catalysis A: General 284*, pp 215 – 222, 2005

[25] H.-M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, S. Nishiguchi and T. Nakamura

Graded surface structure of bioactive titanium prepared by chemical treatment

*J. Biomed Mater. Res. 45*, pp 100 – 107, 1999

[26] W. Lisowski, A.H.J. van den Berg, D. Leonard and H.J. Mathieu

Characterization of titanium hydride films covered by nanoscale evaporated Au layers: ToF-SIMS, XPS and AES depth profile analysis

*Suf. Interface Anal. 29*, pp 292 – 297, 2000

[27] Robert J. Hunter

**Foundations of Colloid Science Volume 1 and Volume 2**

Oxford Science Publications (1989)

- [28] I. Zhirtomirsky  
Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects.  
Advances in Colloid and Interface Science 97, pp 279 – 317, 2002
- [29] P. Sarkar and P. S. Nicholson  
*Electrophoretic Deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramics*  
J. Am. Ceram. Soc. 71, Vol. 8, pp 1987 – 2002, 1995
- [30] J.A. Lewis  
*Colloidal processing of ceramics*  
J. Am. Ceram. Soc. 83, Vol. 10, pp 2341 – 2359, 2000
- [31] R. H.French  
*Origins and applications of London dispersion forces and Hamaker constants in ceramics*  
J. Am. Ceram. Soc. 83, Vol. 10, pp 2849 – 2854, 1999
- [32] G. Wang, P. Sarkar, P.S. Nicholson  
*Influence of acidity on the electrostatic stability of alumina suspensions in ethanol*  
J. Am. Ceram. Soc. 80, vol. 4, pp 965 – 972, 1997
- [33] L. Bergström  
*Hamaker constants of inorganic materials*  
Advances in Colloid and Interface Science, vol. 70, pp 125 – 169, 1997
- [34] E. D. Palik  
**Handbook of Optical Constants of Solids Volume I and Volume II**  
Academic Press, 1998
- [35] J.F. Shackelford, W. Alexander  
**CRC Materials Science and Engineering Handbook 3<sup>rd</sup> edition**  
1995





---

# Synthesis of C<sub>f</sub>/Si-B-C-Ti composites by reactive melt infiltration using 3D woven carbon fibres preforms impregnated by electrophoresis of nanoscale single TiC and mix TiC + B<sub>4</sub>C powders

N. Eberling-Fux<sup>1</sup>, R. Paillet<sup>1</sup>, A. Guette<sup>1</sup>, S. Bertrand<sup>2</sup> and E. Philippe<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire des Composites Thermostructuraux,  
UMR 5801 CNRS-Snecma Propulsion Solide-CEA-UB1,  
3 allée de la Boétie 33600 Pessac, France*

<sup>2</sup> *Snecma Propulsion Solide, Les cinq chemins 33187 Le Haillan, France*

[eberling@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:eberling@lcts.u-bordeaux1.fr), [paillet@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:paillet@lcts.u-bordeaux1.fr), [guette@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:guette@lcts.u-bordeaux1.fr),  
[sebastien.bertrand@snecma.fr](mailto:sebastien.bertrand@snecma.fr), [eric.philippe@snecma.fr](mailto:eric.philippe@snecma.fr)

**Keywords:** electrophoretic impregnation, composite, RMI, carbon preform, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

## Abstract

3D woven carbon fibres composites with non conventional multiphased intermetallic-ceramic matrix in the Si-B-C-Ti system were elaborated using reactive melt infiltration (RMI). The presence of a refractory phase such as SiC, a boron phase such as TiB<sub>2</sub> for self-healing from 600°C and a crack deflection phase such as Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> was expected. First, the study consisted in checking the feasibility of single Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/SiC matrix using in situ-displacement reaction of Si and TiC (RMI experiments with liquid silicon). Then, the monolithic composites were undergone to physicochemical characterizations and their crack behaviour and damage tolerance were tested. Secondly, the study was extended to the overall thermostructural material (fibrous structure + matrix). C<sub>f</sub>/TiC or C<sub>f</sub>/TiC-B<sub>4</sub>C green composites impregnated using electrophoresis were densified by silicon melt infiltration. The use of preforms presenting thick pyrocarbon interphases surrounding fibres was proved to be necessary to sufficiently protect the fibres against the liquid metal attack. According to the initial quantity of silicon, two kinds of matrix were observed. Following the line [TiC-Si] in the Ti-Si-C ternary phase diagram, an excess of silicon conducted to a very dense material with a SiC-TiSi<sub>2</sub>-Si matrix with Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> as a minority phase. With a molar ratio TiC/Si between ~ 3/2 and 1, the final composite was quite porous but the formation of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> was favoured. However, the reaction was not often complete with the presence of residual TiC in the matrix. Find a good compromise turned out to be difficult with setting up the optimal silicon content and controlling the silicon quantity introduced in the material using RMI. A solution was proposed by carrying out a second RMI with titanium liquid on porous materials previously infiltrated with liquid silicon. Such a process conducted to an appreciable increase of the Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> content in an original and complex multiphased matrix but also to a final dense fibrous composite (open porosity ≤ 10%).

## 1. Introduction

Thermostructural composite materials usually consist in arrangements of carbon or ceramic long fibres constituting the reinforcement, which are embedded in a matrix that ensures the



material cohesion and the transmission of stresses to the fibres [1]. C<sub>f</sub>/SiBC systems represent today very promising high performance composites for aeronautics pieces like flaps for planes (temperature range between 600 – 1100°C) notably because of low density and very good performances in thermomechanical fatigue. In C<sub>f</sub>/SiBC composites, carbon fibres are characterized by excellent thermal and mechanical properties and are cheaper than SiC ones. However, C fibres are sensitive to oxidation (from ~ 450°C) and the mismatch between fibres and matrix expansion coefficients involves matrix damaging with the apparition of cracks during the cooling down step following the elaboration of the composite. So, important efforts have to be done to improve the properties of the matrix which must protect the fibres against external attack (oxidation, corrosion) and present a limited cracks damaging (cracks deflection, cracks bridging; ...). With this aim in view, Si-B-C-Ti system recently aroused our interest. The choice of the Ti-Si-C system was motivated by the possibility of synthesizing various interesting refractory intermetallic phases with a good oxidation resistance such as Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> or TiSi<sub>2</sub> [2, 3, 4] in addition to SiC (or TiC), but above all by the possibility of forming the ternary layered compound Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> which behave like BN or graphite [5]. Combining the best properties of both metal and ceramics and a very good oxidation resistance below 1100°C [6, 7], Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> is damage tolerant and permits cracks deflection or bridging [8, 9]. At last, the presence of a boron phase will conduct to a self-healing of the matrix from 600°C with the formation of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the filling of matrix cracks [10]. The only mean to carry out such a matrix is to use a reactive route in order to form in-situ the desired matrix. Reactive melt infiltration was selected to carry out these composites.

A prior approach was to study the feasibility of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-SiC matrix synthesis using in-situ displacement of Si and TiC in the Ti-Si-C ternary phase diagram [5, 11] and reactive melt infiltration [12] (RMI) (pellets of TiC impregnated by liquid silicon). Then, the study was extended to the overall composite. The carbon preform was impregnated by electrophoresis (EPI) using single nanoscale TiC or a mix TiC + B<sub>4</sub>C powders in ethanolic suspensions. The carrying out of the suspensions and the impregnation by electrophoresis are the subject of another article [13]. Finally, RMI was conducted to in-situ synthesize the matrix by reaction between melt silicon and the ceramic powders present inside the fibrous structure [14].

For all the experiments on fibrous composites, preforms with thick pyrocarbon interphase were used. This interphase played a double function by ensuring the compatibility between the fibres and the matrix during the stress application [15, 16], and by serving as a sacrificial barrier to protect the carbon fibres against damage by silicon.

## 2. Experimental

### 2. 1. Materials

TiC powder (30 - 50 nm, Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., Houston) and B<sub>4</sub>C powder (150 nm, H. C. Starck) were used in this work.

TiC and B<sub>4</sub>C specific area were valued using 5 points BET method with nitrogen (ASAP 2010, Micromeritics) at respectively 30 m<sup>2</sup>/g and 14.5 m<sup>2</sup>/g.

10 mm diameter pellets of TiC were fabricated in order to study the in-situ matrix synthesis using the reaction between TiC and liquid silicon. Polyethylen glycol (PEG) was used as a binder in the ratio m<sub>PEG</sub>/total mass = 0.05. PEG burnout was conducted for 1h30 at 600°C under nitrogen (heating rate of 100°C/h).

Mix of TiC and B<sub>4</sub>C were used to elaborate ethanolic ceramic suspensions and to impregnate the preform by electrophoresis. Polyethylene imine (PEI) was selected as a surfactant. TiC powders were first submitted to an acidic treatment [13] in order to increase Ti-OH sites

number on TiC particles surface and, therefore, in order to favour the interaction with polymer chains.

3-D woven carbon fibres preform (ex-PAN, ~ 2 mm thick) with thick pyrocarbon interphases were used for the electrophoretic impregnation (interphases elaborated by CVI, Snecma Propulsion Solide (Le Haillan, France)).

## 2. 2. Electrophoretic Impregnation (EPI)

EPI experiments were carried out in a PFTE cell. The carbon preform serving as deposition electrode was placed between two counter graphitic electrodes.

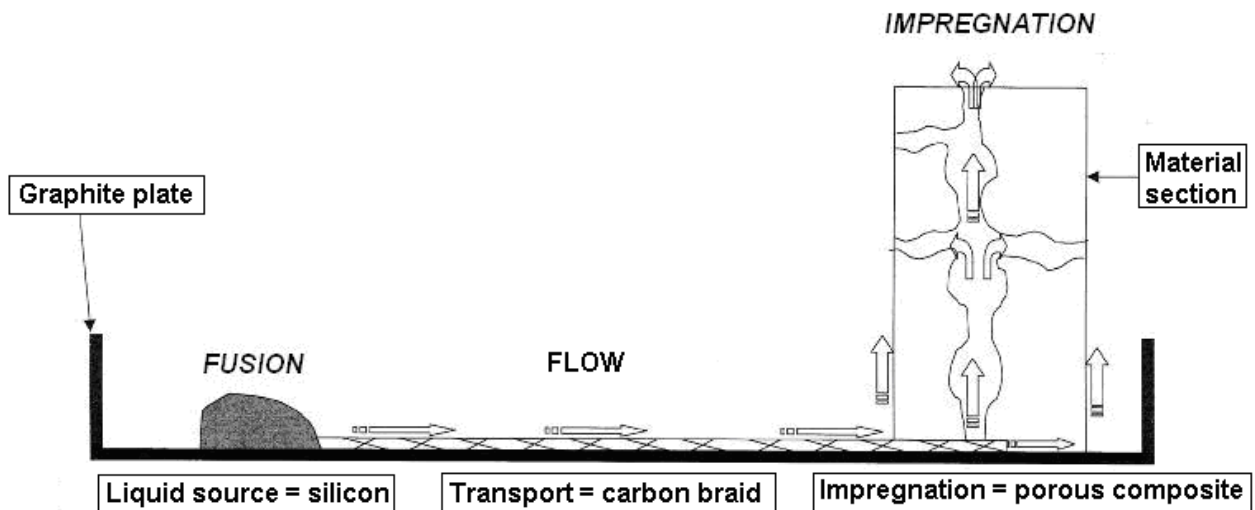
The power supply (DHTP, 80V – 6A) was used to provide a constant voltage. Electrophoretic impregnations were performed for 2 min using a 40V/cm electric field.

A final drying step in normal air completed the elaboration of the green composite. More precisions are provided in another article [13].

## 2. 3. Reactive melt infiltration with liquid silicon

RMI of silicon ( $\theta_f = 1414^\circ\text{C}$ ) was the chosen technique to densify ceramic pellets and fibrous composites using a reactive route.

Samples were placed on a graphite plate in an induction furnace. Silicon ingot was put on a carbon drain which serves to carry the liquid metal into the porous material. Finally; silicon infiltrates the porous network by capillarity phenomena [14]. All the experiment took place under vacuum. This experimental procedure is reported in figure 1.



**Figure 1:** Experimental procedure scheme describing the route followed by  $\text{Si}_{(l)}$  during RMI [14]

The objective was to synthesize composites in the Ti-Si-C systems from the following displacement reaction:



For pellets, RMI experiments were conducted between  $1450^\circ\text{C}$  and  $1550^\circ\text{C}$  for different working times (from 30 min to 3 h).

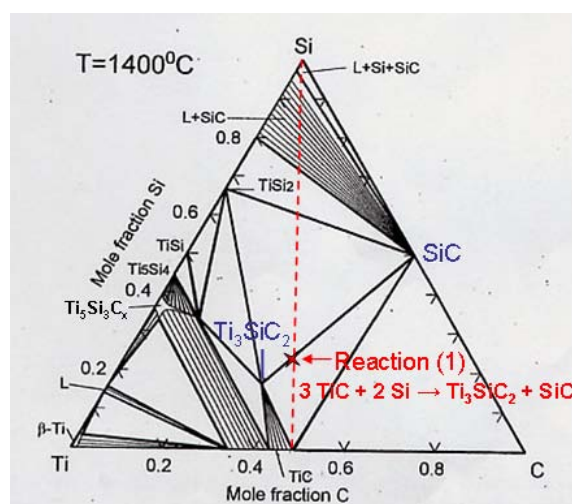
Silicon was introduced in excess in order to offset the loss of silicon linked to the route followed by  $\text{Si}_{(l)}$  along the drain to reach the sample but also to offset the loss linked to silicon volatilization during the experiment. Different molar ratios  $n_{\text{Si}}/n_{\text{TiC}}$  were tested to obtain a final composite with  $n_{\text{Si}}/n_{\text{TiC}}$  ratios  $\geq 2/3$  (still closed to  $2/3$ ). The elaborated composites were also compared with reference samples sintered by pressureless sintering (PS) at  $1500^\circ\text{C}$  for 2h or by spark plasma sintering (SPS) at  $1400^\circ\text{C}$  for 5 min under 40MPa (Dresde, Germany). Both references consisted in mix of TiC and Si powders with molar ratio  $n_{\text{Si}}/n_{\text{TiC}} = 2/3$ . Phases and microstructure characterizations were carried out using XR diffractometry (XRD), Auger electron spectrometry (AES) and scanning electron microscopy (SEM). Grains microstructure was highlighted by etching ( $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$  1:1:1, volume) the polished surface of the samples after RMI. Matrix cracks behaviour and damage tolerance were studied around Vickers hardness indentations (loads of 3N and 5N).

Concerning fibrous composites, silicon quantity was also measured in excess (in comparison with reaction (1)) in order to fulfil the porosity of the green composite. Experiments were conducted around  $1450^\circ\text{C}$  -  $1500^\circ\text{C}$  for silicon melt infiltrations and around  $1700^\circ\text{C}$  -  $1750^\circ\text{C}$  for titanium melt infiltrations. Composite microstructure and possible damages caused on the fibrous network were observed using scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy. The different phases of the elaborated matrix were determined using XRD from  $2\theta = 30^\circ$  to  $2\theta = 80^\circ$ .

### 3. Results and discussion

#### 3. 1. In-situ single matrix synthesis by Si melt infiltration using TiC pellets

To synthesize  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$  composite, the displacement reaction should be represented by reaction (1) as showed in the ternary phase diagram reported in figure 2.



**Figure 2:**  $1400^\circ\text{C}$  isothermal section of Ti-Si-C phase diagram [17]. [TiC-Si] and [Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-SiC] lines intersect in a point which represents reaction (1).

In theory, reaction (1) is exothermic [8], characterized by  $\Delta rG^\circ(1700\text{K}) \sim -16 \text{ kJ/mol}$  [18] to  $-75 \text{ kJ/mol}$  [17, 30] and conducts to a material composed of 83 wt%  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  and 17 wt% SiC with a density of  $4.305 \text{ g/cm}^3$ . Experimentally, the synthesis of only  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{SiC}$  is not possible and the reaction goes with the formation of  $\text{TiSi}_2$  ore TiC.

3. 1. 1. Feasibility of  $Ti_3SiC_2/SiC$  matrix synthesis using in-situ displacement reaction of Si and TiC

TiC pellets were infiltrated with liquid silicon for different working times, different temperatures or initial molar ratios  $n_{Si}/n_{TiC}$ . Samples with  $n_{Si}/n_{TiC}$  powder ratios = 2/3 were also sintered by pressureless sintering (PS) and SPS. The different used parameters, density and porosity observed are reported in table 1.

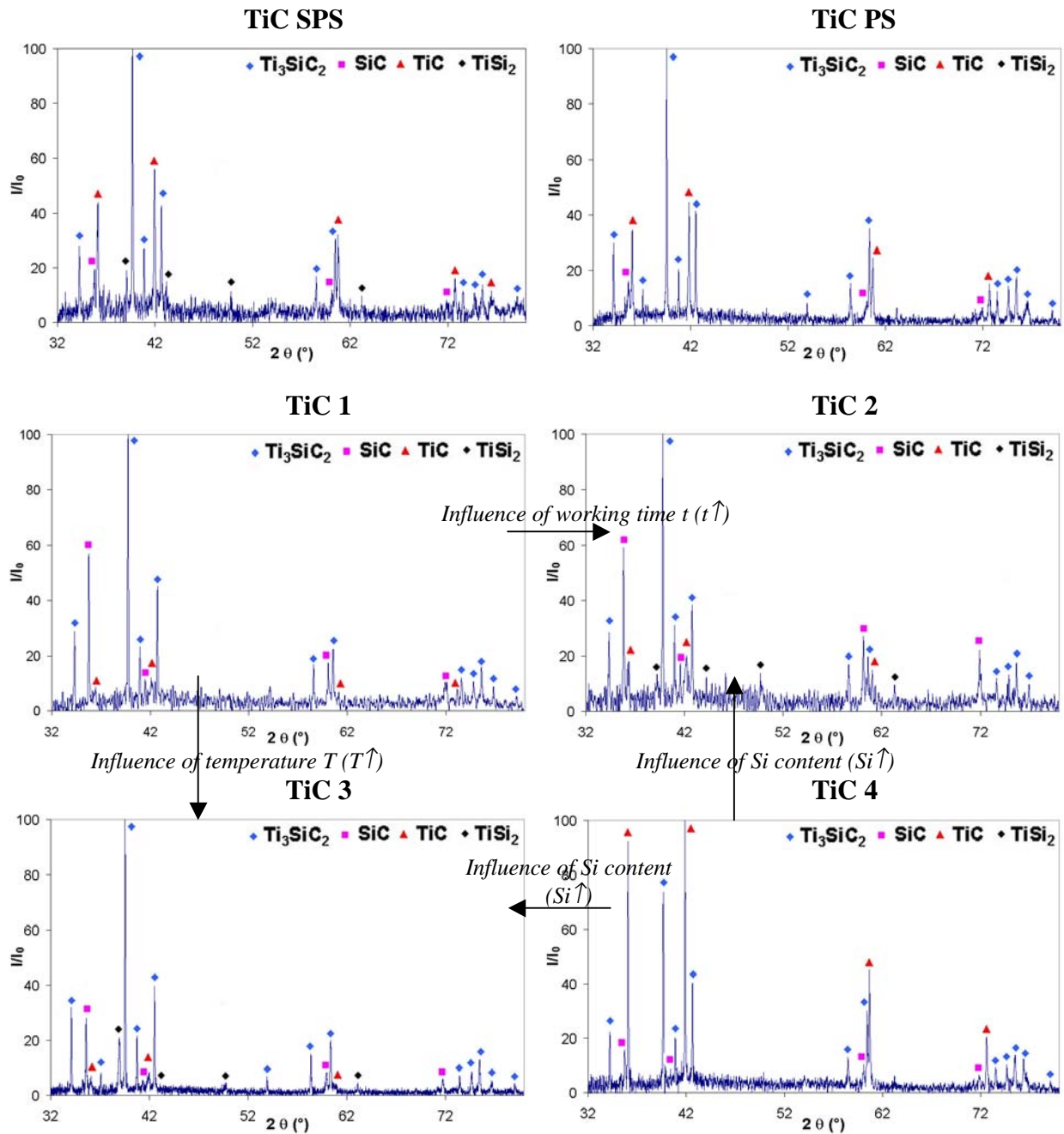
**Table 1: Densification parameters, density and porosity of the different elaborated pellets**  
Every experiment was carried out under vacuum. A pressure of 40MPa was applied during the SPS process.

Pellet	TiC SPS	TiC PS	TiC 1	TiC 2	TiC 3	TiC 4
Process	SPS	PS	RMI	RMI	RMI	RMI
$n_{0 Si}/n_{0 TiC}$	2:3	2:3	3.2:3	3.2:3	3.2:3	2.5:3
$n_{f Si}/n_{0 TiC}^*$	?	?	~ 2.5:3	~ 2.5:3	~ 2.5:3	~ 1.5:3
Temperature (°C)	1400	1500	1470	1490	1530	1550
Working time (min)	5	120	30	180	30	180
Geometric density (g/cm <sup>3</sup> )	3.99±0.1	2.46±0.1	3.56±0.1	3.54±0.1	3.63±0.1	3.16±0.1
True density ** (g/cm <sup>3</sup> )	4.15±0.01	4.45±0.05	4.02±0.04	4.12±0.02	4.00±0.04	4.02±0.02
Open porosity (%)	4±2.5	45±2	12±2.5	14±2.5	9±2	20±3

\*  $n_{f Si}/n_{f TiC}$  ratio was determined considering that the weight gain corresponds to the silicon introduced in the initial TiC pellet.

\*\* True density was measured using helium pycnometry.

Silicon melt infiltrated and SPS sintered samples showed similar true densities and low porosity except TiC 4. In the latter case, a lack of silicon infiltrated inside the ceramic pellet (in comparison with the silicon quantity leading to a complete reaction (1)) could explain the 20% open porosity value. Concerning PS sintered materials, the process appeared to be not adapted to conduct to dense ceramic composite but it still remains a good mean of microstructure observation (grains are easily visible). TiC 1, 2 and 3 were characterized by ~ 10% open porosity which could be explained following two assertions. On the one hand, elaboration cracks and pores were initiated because of degassing (during the RMI experiment) and expansion coefficient mismatch between TiC ( $6.7$  to  $7.4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ), Si ( $2.6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ), SiC ( $4.3$  to  $4.8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) or else  $Ti_3SiC_2$  ( $8.6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  in a axis and  $9.7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  in c axis). On the other hand, the infiltration was not often homogeneous at the rim of the pellet which led to additional porosity. This latter observation could be involved by shocking-off phenomenon. The RX patterns in figure 3 bring more precisions concerning the impact of the different process parameters on the elaborated ceramic pellets.



**Figure 3:** XRD phase diagrams of TiC + Si pellets densified by SPS or PS and TiC pellets densified by silicon melt infiltration (TiC<sub>n</sub>, n = 1, 2, 3 and 4).

Whatever the pellet, reaction (1) did not conduct to a pure SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> composite. Secondary phases were always present such as TiC or TiSi<sub>2</sub>. TiC SPS and TiC PS were characterized by very similar XRD patterns except for TiSi<sub>2</sub> peaks only present with TiC SPS. Both sample showed Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> as main phase followed by TiC and SiC phases. By starting with a stoichiometric molar composition  $n_{0Si}/n_{0TiC} = 2/3$ , the TiC phase is not negligible. The relative importance of the TiC phase could be allocated to silicon volatilization during the sintering. This phenomenon decreased the ratio Si/TiC and led to an incomplete reaction [19]. So, an initial excess of silicon with a mix  $(2+x) Si / 3 TiC$  should decrease the importance of TiC peaks. However, TiC peaks were detected in every sample even with TiC 1, 2 and 3 which revealed a final silicon excess. Indeed, each experiment took place in a graphite induction

furnace and a decomposition of  $Ti_3SiC_2$  may occur easily in this working environment by following a reaction of “carburization” (2) described by [20, 21, 30]:



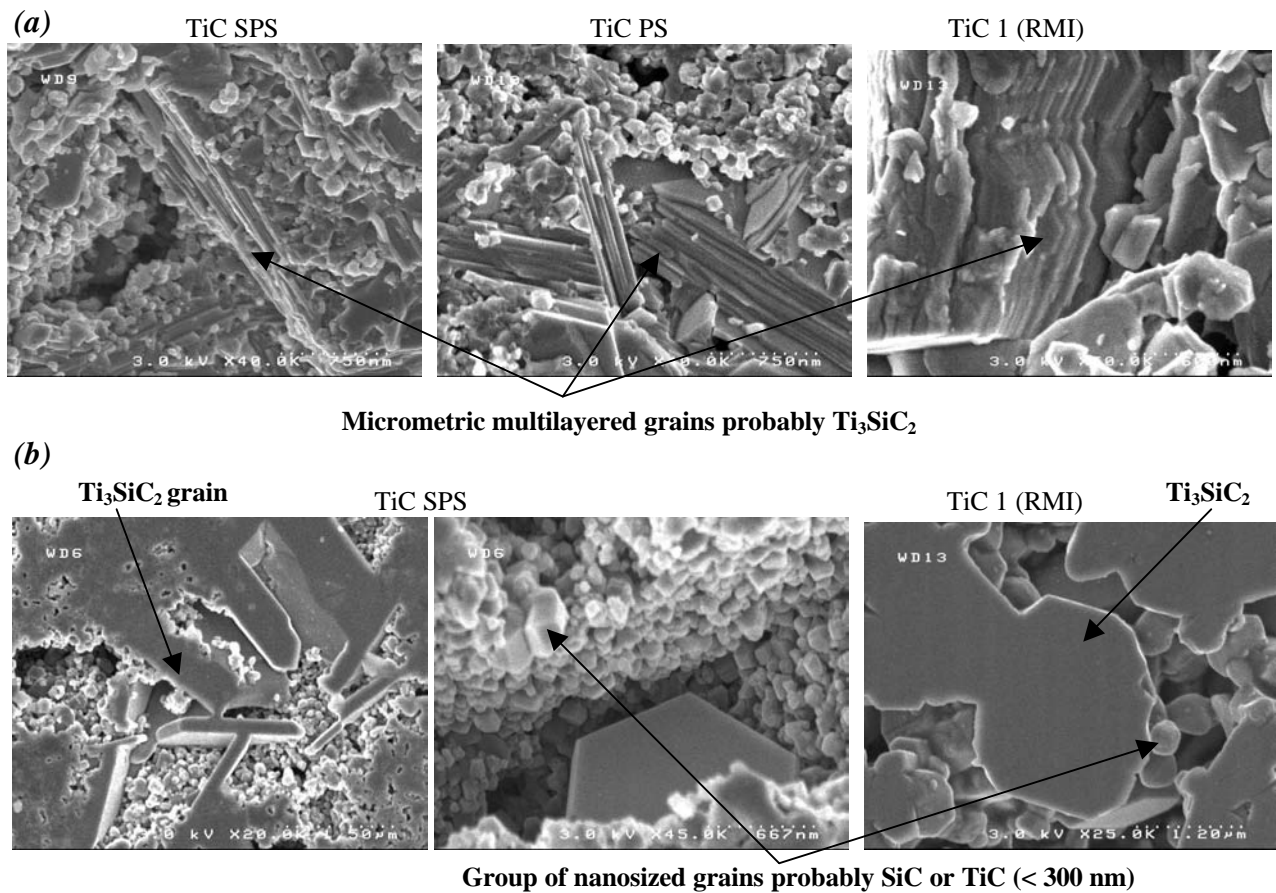
Concerning more specifically RMI densified pellets; an increase of the working time or temperature did not seem to have an influence on the development of a specific phase apart from  $TiSi_2$ .  $TiSi_2$  was clearly detected on diagrams with increasing working time or temperature but it still remained a minor phase. Despite all, the presence of  $TiSi_2$  could be explained by the silicon excess in the matrix. This excess involves that the final composition did not be located on a  $[Ti_3SiC_2-SiC]$  line but in a three phases region  $Ti_3SiC_2-SiC-TiSi_2$  (see figure 2). Another explanation could be linked to the working time of the experiments. Indeed, the latter are short and the equilibrium could not be reached.

At last, with a final Si/TiC ratio  $< 2/3$  in the case of TiC 4, reaction (1) was probably not completed. TiC appeared as a main phase as well as  $Ti_3SiC_2$ . Indeed, in this case, the final composition was probably located in the  $Ti_3SiC_2-SiC-TiC$  triangle instead of the line  $[Ti_3SiC_2-SiC]$ .

In conclusion, nearly pure  $Ti_3SiC_2/SiC$  ceramic composite with a low porosity could be synthesized following reaction (1). Prolonging working times or increasing temperatures did not favour  $Ti_3SiC_2$  or SiC formation. On the contrary, an excess of silicon was necessary in order to obtain the desired matrix. This tendency was favourable for the fabrication of the overall fibrous composite. Indeed, short working time and low temperature were looked for the ceramic matrix composite synthesis in order to protect the carbon fibrous structure, notably against melt silicon attack. Then, an excess of silicon was necessary to limit the final porosity in the material.

### *3. 1. 2. Morphological characterization of elaborated $Ti_3SiC_2/SiC$ ceramics*

Morphological and microstructural observations and characterizations were carried out using SEM on TiC SPS, TiC PS and TiC 1 samples. Different micrographies of rough sections (TiC SPS, TiC PS and TiC1) and polished etched sections (TiC SPS and TiC 1) are reported in figure 4.

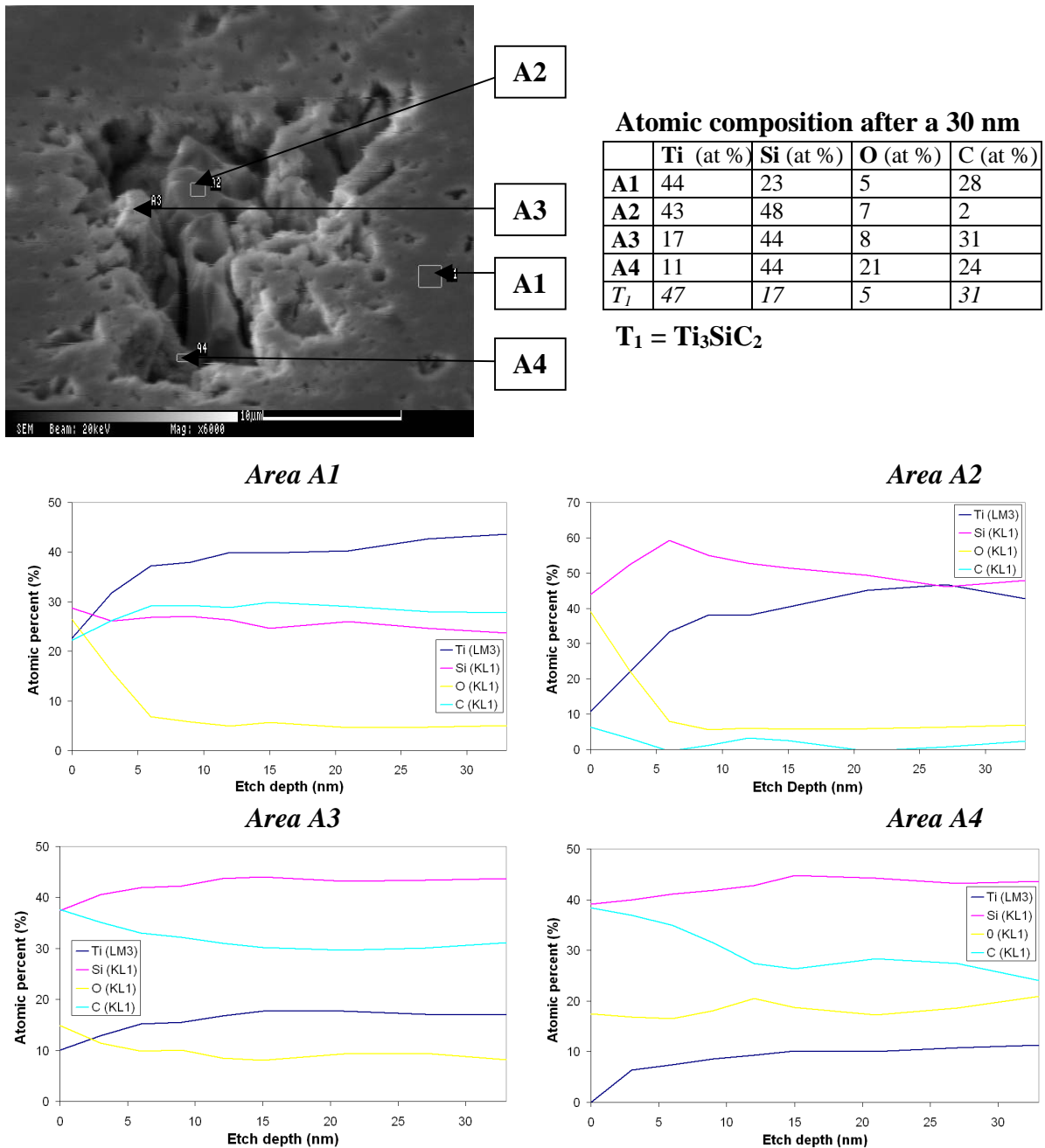


**Figure 4:** SEM micrographs of (a) rough sections and (b) polished and etched sections of SPS, PS and RMI fabricated pellets.

Pellets microstructure was relatively similar whatever the synthesis process. It consisted in a matrix of micrometric lamellar grains of  $Ti_3SiC_2$  (~1 to 10  $\mu m$ ) surrounded by nanoscale grains of SiC (and probably TiC) (~ 50 to 200 nm). More elongated grains were observed with synthesis of pure  $Ti_3SiC_2$  (~ 25  $\mu m$  [8]). Here, this limited growth of grain can be explained by the presence of the small SiC and TiC particles [8]. Such a material can be classified as a nano-microcrystalline ceramic composite by following Nihara's classification [22].

Most of  $Ti_3SiC_2$  grains showed an ideal hexagonal morphology characterized by a flat hexagonal prism comprising 6 faces {110} and 2 faces {001} (basal plane) [23]. At last, grains orientation seemed to be distributed randomly.

An element composition profile was carried out using Auger electron spectrometry (AES) on pellets in order to confirm the chemical nature of the grains observed on SEM micrographies. Experiments conducted on the dense SPS elaborated pellet is reported as an example in figure 5. Indeed, the microstructure and the phase nature are relatively similar between the different elaborated pellets.



**Figure 5: AES composition analysis profile of TiC SPS polished and etched surface**

Figure 5 tends to validate the formulated hypotheses with SEM observations. Therefore, the area A1 seems to correspond to a micrometric  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  grain with a composition Ti: 44, Si: 23, C: 28. The slight composition difference with the expected pure  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  composition could result in the presence of SiC or TiC nanoscale grains in the scanned area. The area A2 characterizes the presence of  $\text{Ti}_x\text{Si}_y$  grains which were detected on RX patterns and can represent intermediate phases in the formation of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  grains which did not react. At last, areas A3 or A4 correspond to small SiC (principally) or TiC grains areas observed using SEM. The presence of a more important oxygen ratio than expected in A3 or A4 regions



could be attributed to the acidic etching of the surface before SEM observation and AES analysis. Indeed, nanoscale grains are more sensitive to etching than micrometric ones.

### 3. 1. 3. Cracks behaviour and damage tolerance of the elaborated $Ti_3SiC_2/SiC$ ceramics around hardness indentations

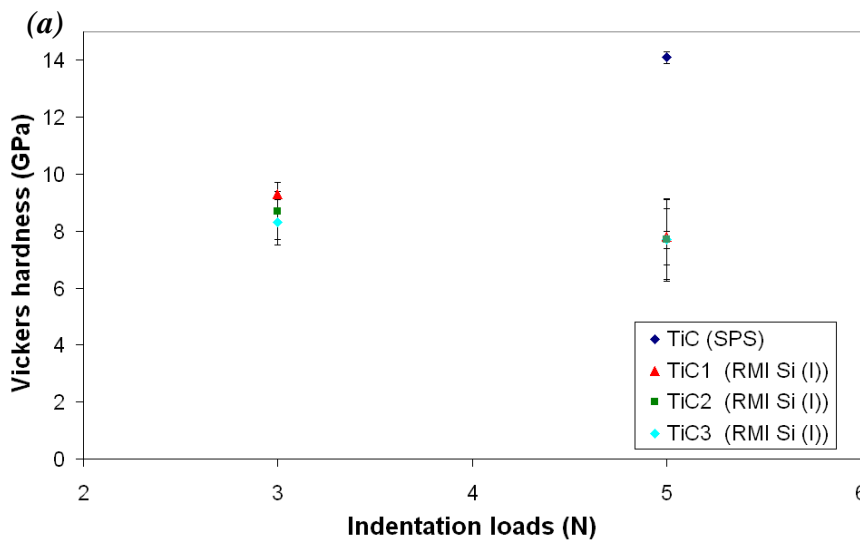
Vickers microhardness measurements were carried out on TiC SPS, TiC 1, 2 and 3 pellets using 3 and 5 N loads. Vickers hardness was calculated from equation (1) and the results reported in figure 6.

$$HV = \frac{2F \sin(\theta)}{d^2} 10^{-9} = 1,854 \frac{F}{d^2} 10^{-9} \quad \text{Equation 1}$$

with  $\theta = 136^\circ/2$  ( $136^\circ$  is the cone angle of Vickers indent)

F is the applied load (N)

d is the average length of the two indent diagonals (m)



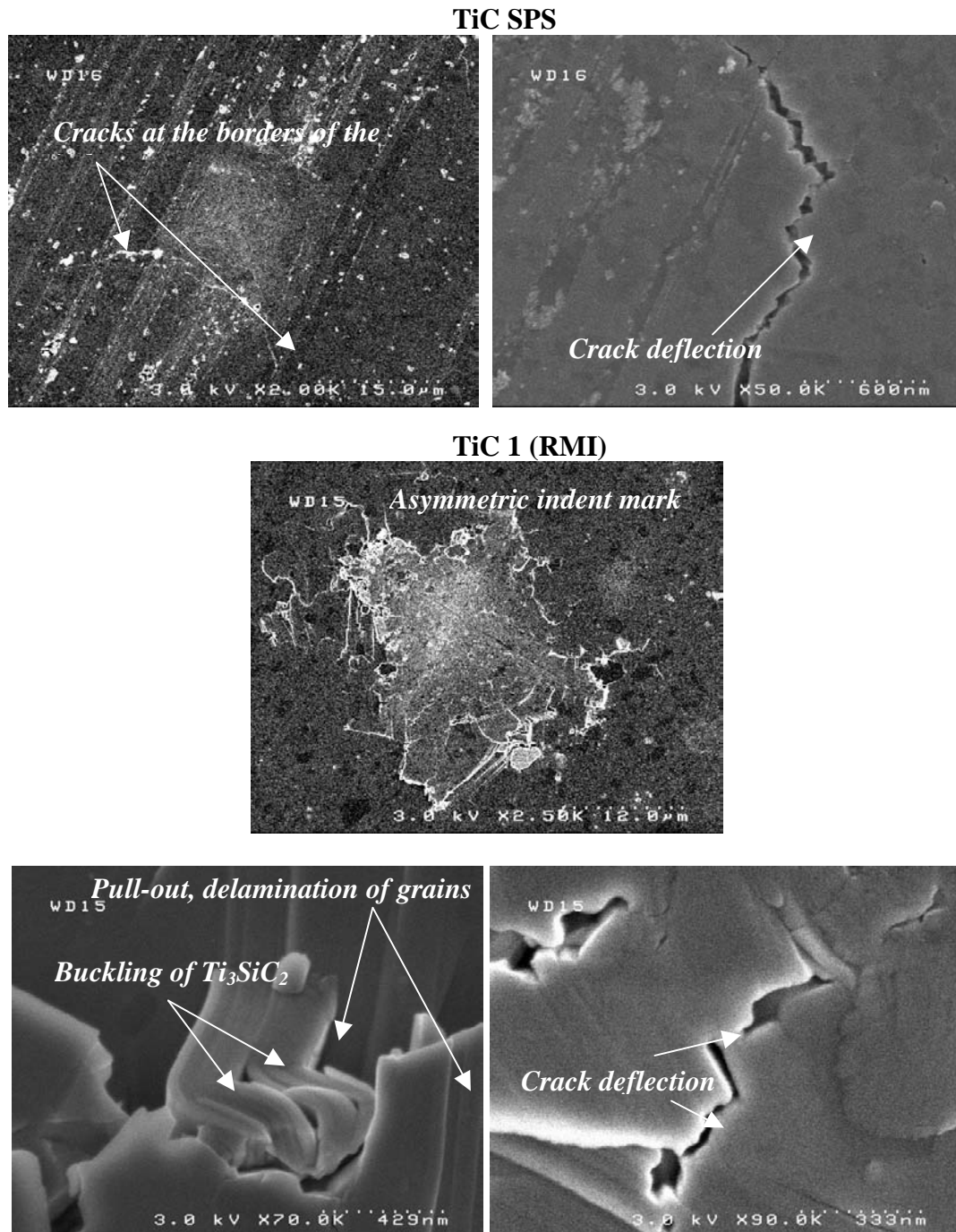
**Figure 6:** Vickers Harness as a function of indent loads for samples elaborated using SPS or RMI. Each reported point represents the average of 5 separate measurements.

Figure 6 shows the 3 RMI fabricated pellets reveal a similar behaviour with hardness around 8.5 GPa applying a 3 N load and around 7.5 GPa applying a 5N load. These values are very similar to those presented by [8] for  $Ti_3SiC_2/SiC$  composites. A decrease of hardness was observed with an increasing applied load. A more advanced study of the phenomenon by increasing the applied load until 200 or 300 N would be necessary to confirm and better describe this hardness evolution tendency for RMI elaborated materials. This behaviour would highlight the capability of the material to deform and to be tolerant to damages. However, with no more detailed studies, other parameters must be considered to characterize the material such as the  $H_{V5N}/E_{Ti_3SiC_2}$  ratio and the nature of damage observed in the vicinity of indent marks (see figure 7 with TiC1, pileup, cracks deflection, ...). The  $H_{V5N}/E_{Ti_3SiC_2}$  ratio accounts the capability of the material deformation in analogy with the Hooke law  $\sigma/E = \epsilon$ , where  $\sigma$  is the applied load, E the Young modulus of the material and  $\epsilon$  the deformation.

In this study, the ratio  $H_{V5N}/E_{Ti_3SiC_2}$  ( $E_{Ti_3SiC_2} = 326$  GPa) is around 0.02 which is very low for ceramics (e.g.:  $H_v/E_{SiC} > 0.06$  for silicon carbide) and comparable with several metal values (e.g.:  $H_v/E_{Titanium} \sim 0.018$ ) [9,31],

This parameter combined with the study of the different mechanisms which favours the energy dissipation (see figure 7) suggest that RMI fabricated  $Ti_3SiC_2/SiC$  composites would

be damage tolerant and tend to prove as described in [9] the existence of a microscale plasticity developed by  $Ti_3SiC_2$  grains.



**Figure 7:** Vickers indentation marks with 5N loads for TiC SPS and TiC 1 (RMI). Microstructural features associated with indentation damage (cracks behaviour and damage tolerance)

The different damage mechanisms in the region surrounding the indent mark of RMI elaborated composites are visible in figure 7. The indentation caused a rise of the surrounding material above the mark surface. Moreover, the damage area surrounding the indentation mark was not symmetrical. This asymmetry is often attributed to the anisotropy of the  $Ti_3SiC_2$  mechanical properties [9]. No particular crack seems to emerge from the damage region in particular from the corners of the indentation as noticed by [8, 9, 24]. Delamination and pull-out of basal planes, cracks deflection along the basal planes (zig zag features of the crack

propagation path [6]) as well as buckling of the laminated grains are obviously observed. Laminates are undergone to deformation and debonding but does not seem to have been fractured. So  $Ti_3SiC_2$  polycrystalline grains exhibits a micro-scale plastic deformation [25]. All these energy dissipative mechanisms confirm the ability of RMI  $Ti_3SiC_2/SiC$  matrix to be damage tolerant and its capability to locally confine the damage.

On the contrary, SPS sintered pellet does not exhibit such a pronounced behaviour in view of damage tolerance. Its hardness value is nearly twice higher than RMI made pellets and the damage region in the neighbourhood of the indent mark shows a more classical ceramic aspect with a clear appearance of cracks at the borders of the marks and no upheaval of the region around the indentations. Indeed, with a richer TiC composition than RMI pellets, the composite should show a lower ability to be deformed and a lower damage tolerance. Despite all, these cracks are deflected and bridging can be identified which is typical of laminated  $Ti_3SiC_2$  grains presence. Moreover, this behaviour could be favoured by the ceramic nanostructure with micrometric  $Ti_3SiC_2$  embedded by nanometric SiC and TiC.

### 3. 2. Synthesis of ceramic matrix composites (CMCs) in the Si-B-C-Ti system

The elaboration of  $Ti_3SiC_2/SiC$  composite using RMI was really promising and the study was then extended to the overall carbon fibrous composite. The composite fabrication consisted in a two steps process with, first, an impregnation of the fibrous structure by electrophoresis (EPI) of single nanoscale TiC or mix TiC +  $B_4C$  powders, and, secondly, a densification of the green CMC using RMI.

#### 3. 2. 1. Elaboration of the green composite: EPI of TiC or mix TiC + $B_4C$ powders

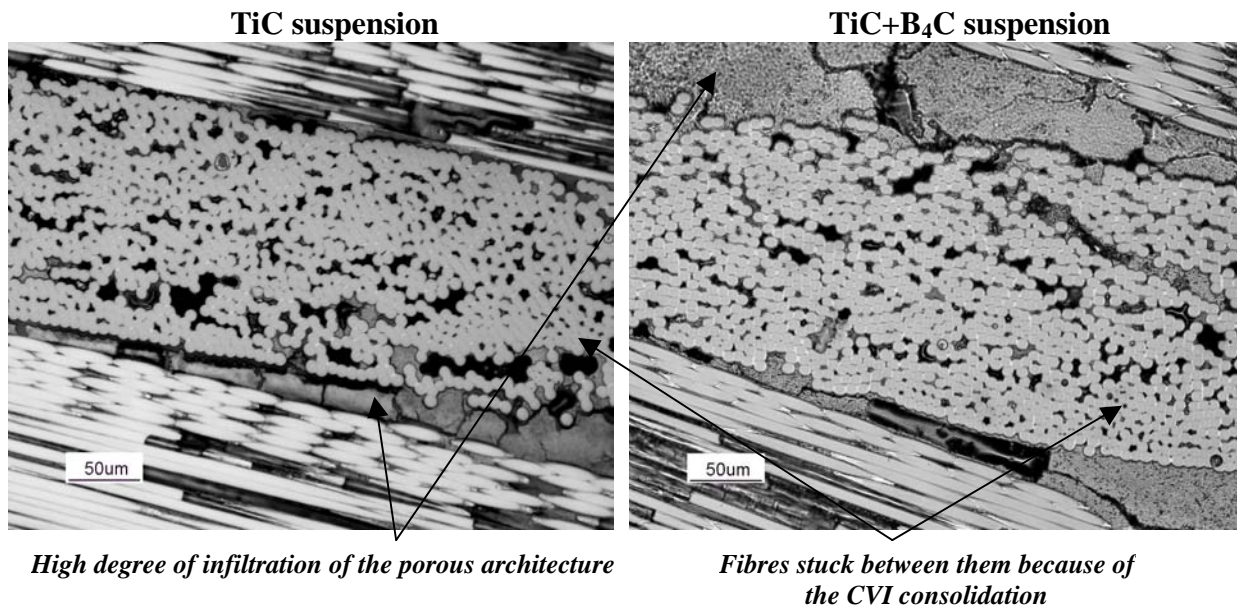
Most adapted parameters conducting to the best fibrous network impregnation were determined in a previous work [13]. Such experiments were carried out applying an initial electric field of 40V/cm for 2 min on concentrated suspensions (at least 10 vol. % powders). Preforms undergone to a prior CVI consolidation were used for the electrophoretic impregnations. The presence of thick pyrocarbon layers surrounding carbon fibres was estimated necessary to sufficiently protect fibres against liquid metal attack during the RMI. For suspensions with a mix TiC +  $B_4C$ ,  $B_4C$  was introduced within suspensions according to a  $mB_4C/mTiC$  ratio of about 0.1. As reported in [13], the addition of  $B_4C$  nanoscale powders did not apparently disturb the ratio and quality of impregnation since they were comparable with the ones observed with only TiC in the suspension. The different results are showed in the table 2.

**Table 2 :  $B_4C$  concentration impact on the preform impregnation ratio after EPI ( $E_0 = 40V/cm$ ,  $t = 2min$ )**

<i>Nature of the suspension</i>	<i>Estimation of the impregnation ratio</i>
TiC	<b>50 ± 15 %</b>
TiC + $B_4C$	<b>50 ± 15 %</b>

**Compacité maximale prise à 0.74**

Finally, the green preforms appeared to be fulfilled enough for the next densification process as shown in figure 8.



**Figure 8:** Optical micrographs of polished section of 3D carbon preforms with a thick pyrocarbon interphase.

### 3. 2. 2. Densification process: RMI with liquid silicon

Preforms impregnated using TiC+B<sub>4</sub>C suspensions were densified using silicon melt infiltration in order to carry out the in-situ synthesis of a Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> – SiC (- TiB<sub>2</sub>) composite matrix (plus some residual phases such as TiSi<sub>2</sub> or TiC) by displacement reaction of Si and TiC as observed before with the ceramic pellets.

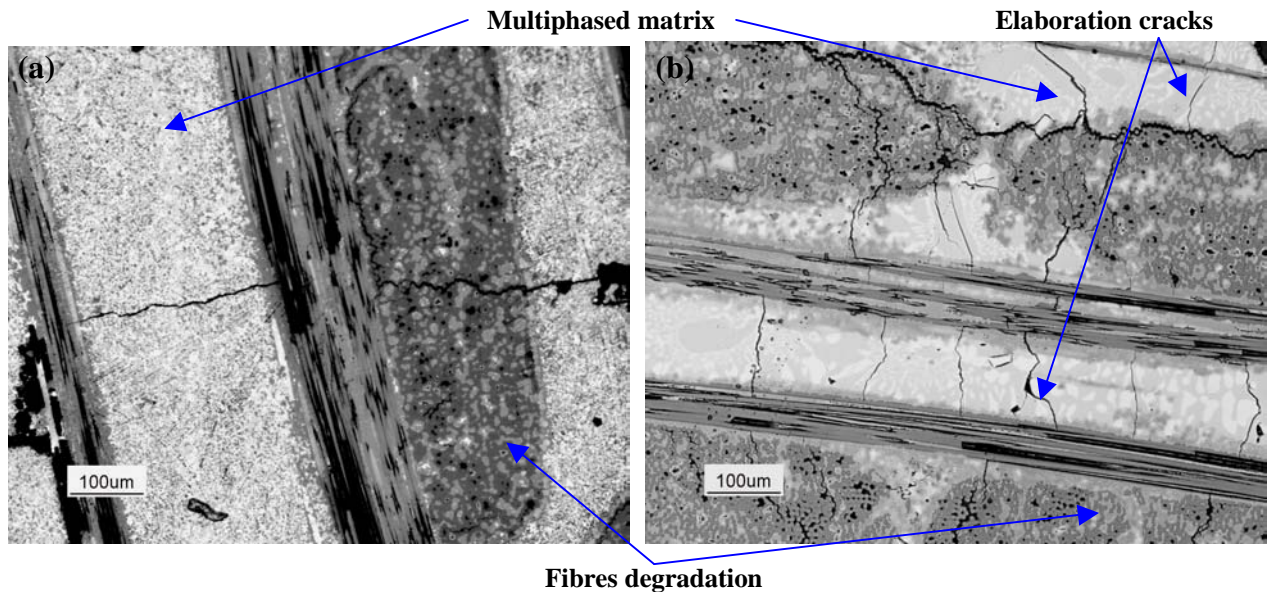
2 kinds of experiment were conducted. On one hand, the green composite was infiltrated with a large silicon excess in order to obtain a final material with the lowest final porosity as possible. On the other hand, silicon was introduced with a molar ratio  $n_{Si}/n_{TiC}$  varying from 2/3 to 1 (slight excess of Si compared with reaction (1)). Table 3 reports RMI parameters, density and open porosities for both types of material.

**Table 3 :** RMI parameters, open porosity and density of the densified samples

Sample	C <sub>f</sub> / TiC- B <sub>4</sub> C	C <sub>f</sub> / TiC- B <sub>4</sub> C
Reaction Parameters	1450°C, vacuum	1450°C, vacuum
Si quantity	Slight excess*	Large excess*
Density using helium pycnometers	2.92 ± 0.03	2.70 ± 0.02
Open porosity (%)	17 ± 3	7 ± 3

\* Excess of Si<sub>(0)</sub> means excess compared with the quantity necessary to conduct to the complete reaction (1)

Both processes led to multiphased dense matrix but with different microstructure and phases content as shown in figures 9, 10 and 11.

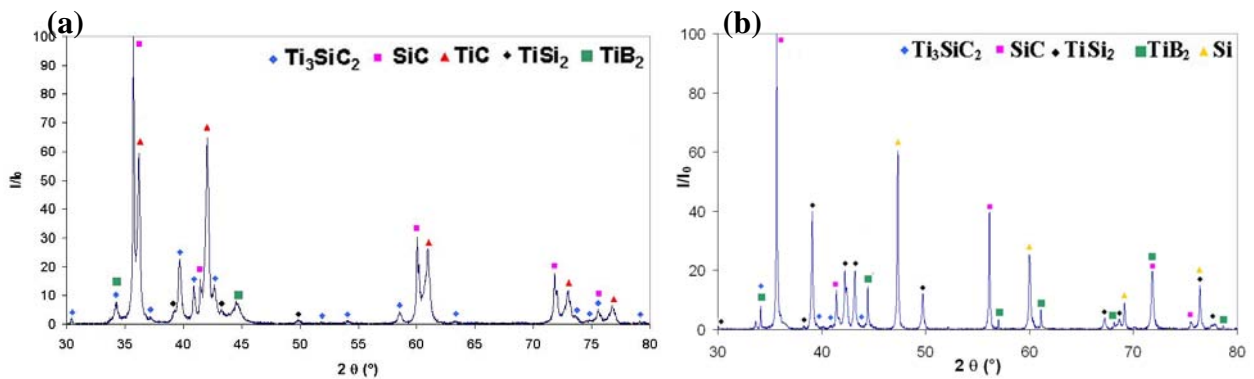


**Figure 9:** Optical micrographs of preforms with pyrocarbon interphase impregnated by electrophoresis (TiC + B<sub>4</sub>C suspensions) and then densified by RMI at 1450°C with (a) a slight excess of Si<sub>(0)</sub> and (b) a large excess of Si<sub>(0)</sub> (polished sections).

Excess of Si<sub>(0)</sub> means excess compared with the quantity necessary to conduct to the complete reaction (1)

Indeed, by disregarding the influence of initial B<sub>4</sub>C on the reaction (low content), with a final molar ratio  $n_{Si}/n_{TiC}$  around 2/3 - 1, the point symbolising the displacement reaction along the [TiC - Si] line was located in a SiC - Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> - TiSi<sub>2</sub> triangle (see figure 2). Therefore, as foreseen, the reaction conducted to a SiC, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and minority TiSi<sub>2</sub> phases matrix (see figure 10). TiC phase was also detected which means melt silicon didn't react with all the initially EPI introduced TiC powder. At last, the presence of TiB<sub>2</sub> was related to the in-situ reaction between melt silicon, TiC and B<sub>4</sub>C.

On the contrary, although the use of an excess of silicon conducted to a fibrous composite with only a residual porosity, the reaction took place in a SiC - Si - TiSi<sub>2</sub> region and, thus, the XRD detected phases correspond to SiC, Si and TiSi<sub>2</sub>. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> only appeared as a minority secondary phase in the elaborated matrix.



**Figure 10:** XRD phase diagrams of C<sub>f</sub> (pyrocarbon) / TiC-B<sub>4</sub>C densified by RMI at 1450°C with (a) a slight excess of Si<sub>(0)</sub> and (b) a large excess of Si<sub>(0)</sub>.

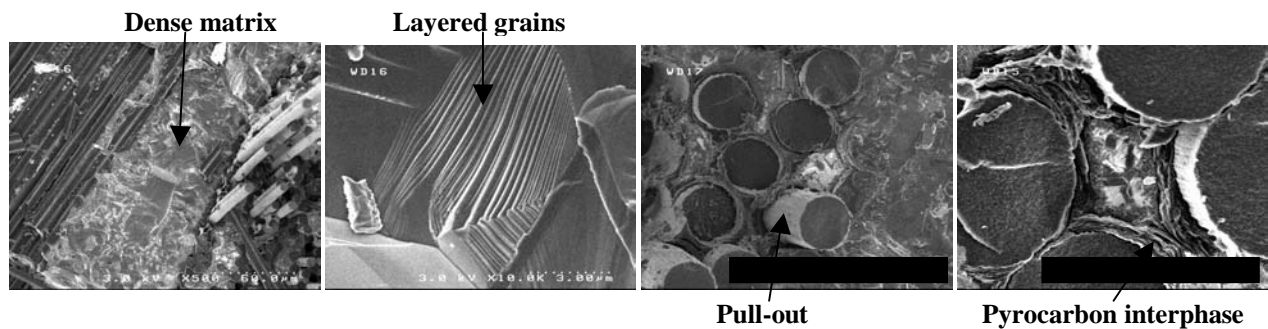
Excess of Si<sub>(0)</sub> means excess compared with the quantity necessary to conduct to the complete reaction (1)

Whatever the followed reaction path, SiC always appears as the main phase because of the different reactions conducted to its formation, notably the reaction with pyrocarbon layers serving as fibres sacrificial barriers against silicon degradation.

All the detected matrix phases could be formed following these possible (and probable) in-situ reactions (on top of reaction (1)):



Fibres degradation is observed in figure 15 and more precisely in figure 11. However, this phenomenon remains far from been as catastrophic as for RMI densified composites with thinner interphase thickness presented for example in [13]. Indeed, most fibres are still surrounded by a pyrocarbon interphase and pull-out is observed on composite fractures (see figure 11).



**Figure 11:** SEM micrographs of preform with pyrocarbon interphase impregnated by electrophoresis (TiC + B<sub>4</sub>C suspensions) and then densified by RMI with Si<sub>(l)</sub> at 1450°C.

Finally, elaborating C<sub>f</sub> / based Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> - SiC matrix composite revealed to be more complicated than carrying out pellets. Indeed, find the best compromise to favour Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> formation and to limit the final porosity inside the fibrous material is not obvious. Different factors can explain these difficulties such as the inhomogeneous porosity inside the green composite compared with green pellets, the presence of the fibrous structure and pyrocarbon consolidation or also the presence of B<sub>4</sub>C in the powder matrix.

Another solution is proposed here to get around this problem and to increase the Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> content as well as the geometric density of the fibrous composite. This solution consists in successive silicon and titanium melt infiltrations.

### 3. 2. 3. A solution to favour the Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> matrix content: successive RMI with Si<sub>(l)</sub> and Ti<sub>(l)</sub>

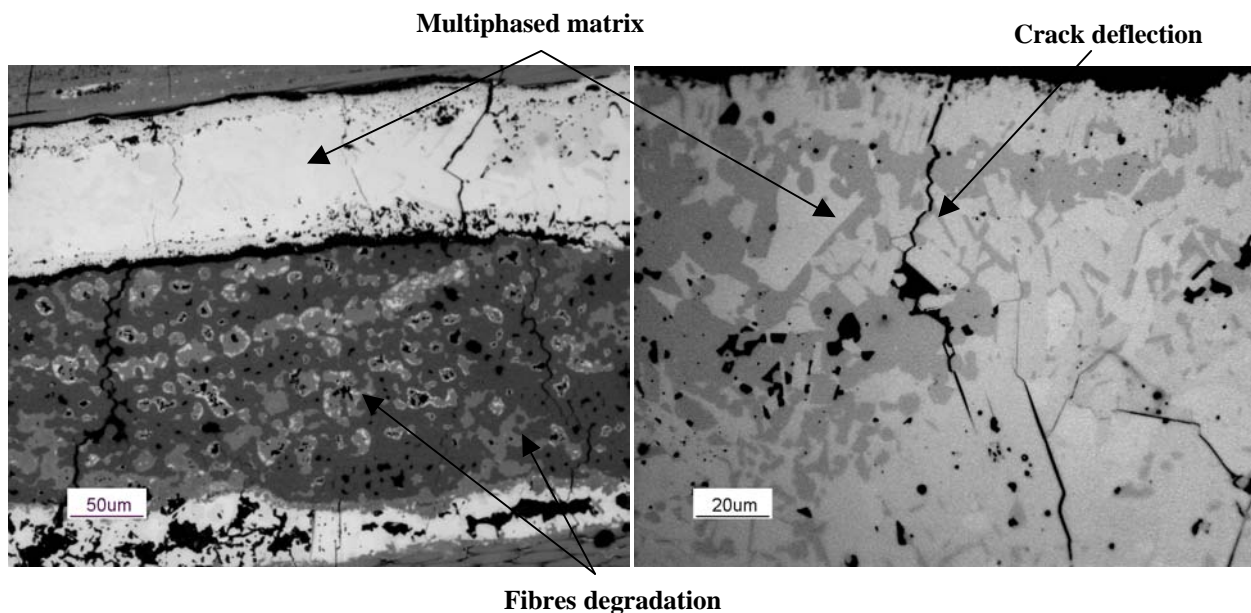
Silicon melt infiltration followed by titanium melt infiltration was conducted on a C<sub>f</sub> / TiC – B<sub>4</sub>C green composite. The objective of the first RMI was to obtain a composite presenting 15 to 20 % porosity before the second impregnation.

Operative parameters, density and porosity after the different RMI steps are reported in table 4.

**Table 4:** Parameters, open porosity and density for  $C_f / TiC- B_4C$  densified by successive silicon and titanium reactive melt infiltrations.

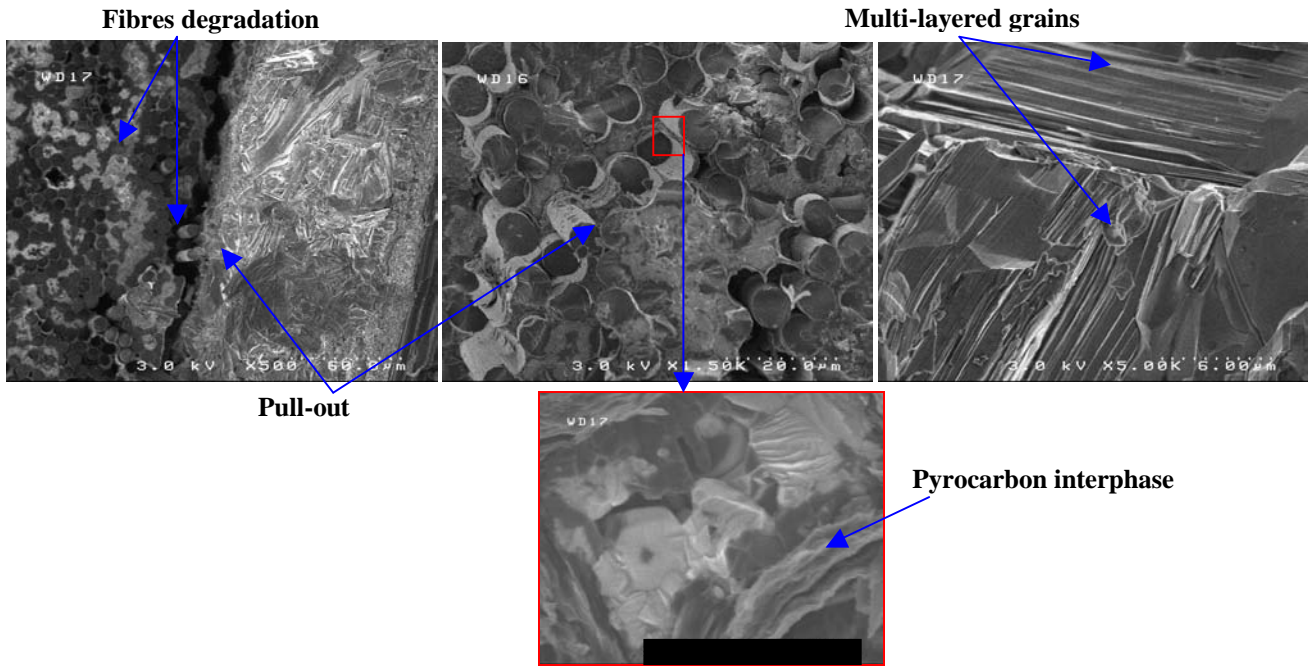
<i>RMI</i>	<b>Silicon</b>	<b>Titanium</b>
<i>Reaction Parameters</i>	1450°C – 1500°C, vacuum	1700°C - 1750°C, vacuum
<i>Density using helium pycnometers</i>	2.51 ± 0.02	3.61 ± 0.03
<i>Open porosity (%)</i>	21 ± 4	8 ± 3

Table 4 shows the composite is characterized by an increase true density (helium pycnometry) after the second RMI from 2.51 to 3.61. This tendency could indicate the development of heavier phases like  $Ti_3SiC_2$  ( $d = 4.53$ ) or  $Ti_5Si_3$  ( $d = 4.35$ ). Following the example of only silicon melt infiltrated preforms, this type of composite are multiphased as shown in figure 12. However, the distribution of the different phases doesn't seem perfectly homogeneous and fibres - matrix decohesion can be observed. Deflection cracks are clearly visible inside the matrix.



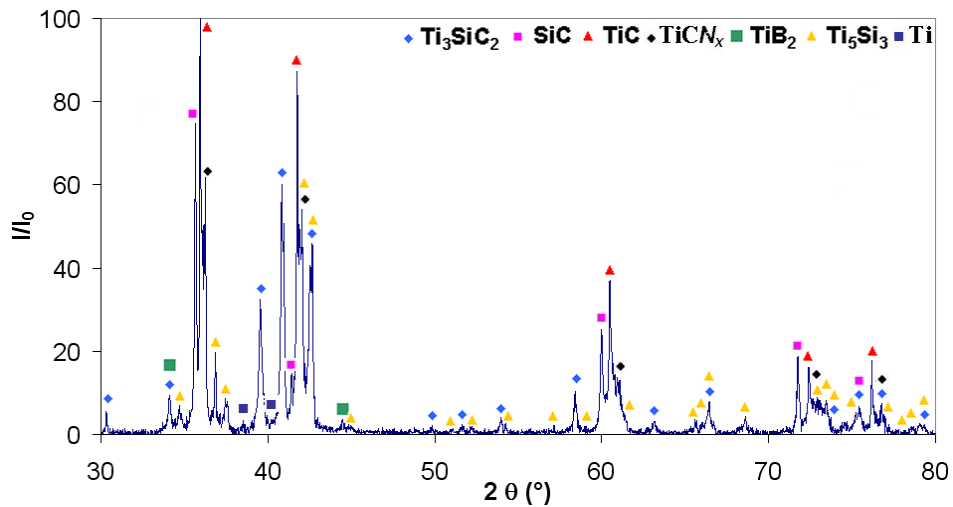
**Figure 12:** Optical micrographs of polished section of preform densified by silicon melt infiltration at 1450°C – 1500°C and then by titanium melt infiltration at 1700°C – 1750°C.

More information is provided in figure 13 showing a matrix composed of multilayered grains with no particular orientations. Several fibres degradation regions are observable but this degradation doesn't appear more advanced than before RMI with titanium.



**Figure 13:** SEM micrographs of preform densified by silicon melt infiltration at 1450°C – 1500°C and then by titanium melt infiltration at 1700°C – 1750°C.

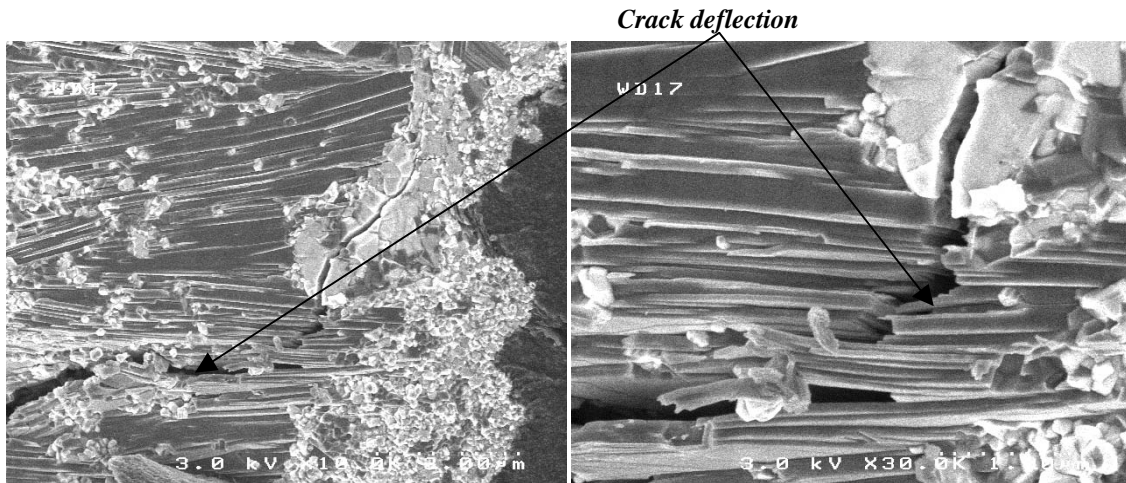
The identification of the different matrix phases using XRD (see figure 14) confirms the presence of the desired  $Ti_3SiC_2$  with a satisfactory content to give a convincing crack deflection power to the matrix.



**Figure 14:** XRD phase diagram of  $C_r$  (pyrocarbon) /  $TiC-B_4C$  densified by silicon melt infiltration at 1450°C and then by titanium melt infiltration at 1700°C – 1750°C.

Typical  $Ti_3SiC_2$  cracks deflection already observed with the RMI synthesized pellets were detected in the formed matrix as reported in figure 15.





**Figure 15:** SEM micrographs showing a crack propagation path in matrix multilayer grains ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ) with crack deflection and crack bridging

Nevertheless, the final matrix nature is much more complicated than expected with SiC, TiC and  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  [26,27] as refractory phases,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  as a crack deflection phase and  $\text{TiB}_2$  as a boron phase (self-healing from  $600^\circ\text{C}$ ) [28,29]. Finally, the synthesized intermetallic-ceramic matrix composites show very promising intrinsic properties and are potentially interesting for aeronautics applications in the temperature range  $600^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$  even though a phase like TiC could involve a weakness of the matrix in terms of oxidation resistance (the other phases are recognized to be oxidation resistant).

#### 4. Conclusions

Carbon fibres intermetallic-ceramic matrix composite in the Si-B-C-Ti system were elaborated in the view of aeronautics applications ( $600^\circ\text{C}$  to  $1100^\circ\text{C}$ ). Such a matrix should present atypical combination of refractory phase, deflection phase and boron phase for self-healing. The synthesis of the material was conducted following a two steps process with an electrophoretic impregnation of the fibrous structure using TiC- $\text{B}_4\text{C}$  ethanolic suspensions followed by a densification using RMI in order to in-situ form the MAX phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  as a crack deflection phase. First of all, feasibility of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$  composite fabrication using silicon melt infiltration and in-situ displacement reaction of TiC and Si was demonstrated. This matrix revealed unique crack deflection and damage tolerance behaviour. The extension of the study to the impregnated fibrous preforms revealed to be more complicated with the necessity to find a compromise between favouring  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  matrix content and decreasing the final porosity of the composite. Finally a solution was proposed with the combination of two successive RMIs, first with silicon and secondly with titanium. The final material presented a more complex multiphased matrix as expected with the formation of three refractory phases: SiC, TiC and  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , as well as  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  as a deflection phase and  $\text{TiB}_2$  as the bringing boron phase. This material is very promising even if thermomechanical characterisations remain to be carried out.

## Aknowledgements

DGA and Snecma Solid Propulsion are greatly acknowledged for their financial support. Yann Lepetitcorps (LCTS / ICMCB, Pessac, France) and Michel Lahaye (Cecama, ICMCB, Pessac, France) are greatly acknowledged for having carried out and discussed respectively the microhardness and AES analyses.

## References

- [1] D. Gay  
Matériaux composites 4ème édition revue et augmentée  
Hermès, 1997
- [2] L. Zhang, and J. Wu  
*Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-based alloys: alloying behaviour, microstructure and mechanical property evaluation*  
Acta mater., Vol. 46, N° 10, pp 3535 – 3546, 1998
- [3] R. Rosenkranz, G. Frommeyer and W. Smarsky  
*Microstructures and properties of high melting point intermetallic Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and TiSi<sub>2</sub> compounds*  
Materials Science and Engineering A, Vol. 152, N° 1-2, pp 288-294, 1992
- [4] A. K. Bhattacharya  
*Effect of silicon carbide reinforcement on the properties of combustion-synthesized titanium silicide*  
J. Am. Ceram. Soc. 74, Vol. 10, pp 2707 – 2710, 1991
- [5] R. Radhakrishnan, C. H. Henager, J. L. Brimhall and S. B. Bhaduri  
*Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/ SiC and TiSi<sub>2</sub>/ SiC composites using displacement reactions in the Ti-Si-C system*  
Scripta Materialia, Vol.34, No 12, pp 1809 – 1814, 1996
- [6] Y. Zhou, Z. Sun, J. Sun, Y. Zhang and J. Zhou  
*Titanium Silicon Carbide: a ceramic or a metal?*  
Z. Metallkd. 91, Vol. 4, pp 329 – 334, 2000
- [7] Z. Sun, Y. Zhou and M. Li  
*Oxidation behaviour of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. based ceramic at 900 – 1300°C in air*  
Corrosion Science 43, pp 1095 - 1109, 2001
- [8] S. Li, J. Xie, J. Zhao and L. Zhang  
*Mechanical properties and mechanism of damage tolerance for Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>*  
Materials Letters 57, pp 119 – 123, 2002
- [9] T. El-Raghy, A. Zavaliangos, M. W. Barsoum and S. R. Kalidindi  
*Damage mechanisms around hardness indentations in Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>*  
J. Am. Ceram. Soc. 80, Vol. 2, pp 513 – 516, 1997
- [10] F. Lamouroux, R. Pailler, R. Naslain and M. Cataldi  
*Matériaux composites thermostructuraux avec renfort en fibres de carbone ou revêtues de carbone, ayant une résistance accrue à l'oxydation*  
French Patent n°95 14843, 1995
- [11] S. Li, J.-X. Xie, L.-T. Zhang and L.-F Cheng  
*Mechanical properties and oxidation resistance of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/SiC composite synthesized by in situ displacement reaction of Si and TiC*  
Materials Letters 57, pp3048 -3056, 2003
- [12] B. Lim, S.-W. Park, S.-S. Lee and T.-W. Kim  
*The synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> by Si melt infiltration*  
25<sup>th</sup> Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B, pp 89- 95, 2001  
Editor: M. Singh, T. Jessen

- [13] N. Eberling-Fux, R. Pailler, A. Guette, S. Bertrand and E. Philippe  
*Impregnation of 3D woven carbon fibre preforms by electrophoretic deposition of nanoscale TiC and mix TiC + B<sub>4</sub>C powders*  
2006
- [14] J.C. Ichard  
*Composites à matrice céramique à conductivité thermique améliorée*  
Thèse, Université de Bordeaux1, 2002
- [15] J. Lamon  
*Relations structure-propriétés dans les composites à matrice céramique et renfort textile*  
Ann. Chim. Sci. Mat. 30 (6), pp 621 – 636, 2005
- [16] Claude Bathias and al.  
**Materiaux Composites**  
L'Usine Nouvelle DUNOD, 2005
- [17] Y. Du, J.C. Schuster  
*Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Titanium-Silicon-Carbon system*  
J. Am. Ceram. Soc. 83, Vol. 1, pp 197 – 203, 2000
- [18] C. Racault, F. Langlais and C. Bernard  
*On the CVD of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> from TiCl<sub>4</sub>-SiCl<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> gas mixtures. 1- A thermodynamic approach.*  
J. Chemical Vapor Deposition, 1994
- [19] S. Yang, Z.M. Sun and H. Hashimoto  
*Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> powder from 1Ti/(1+x)Si/2TiC*  
Journal of Alloys and Compounds, 2003
- [20] S.-B. Li, J.-X. Xie, L.-T. Zhang, L.-F. Cheng  
*In situ synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/SiC composite by displacement reaction of Si and TiC*  
Materials Science and Engineering, 2004
- [21] C. Racault, F. Langlais and R. Naslain  
*Solid state synthesis and characterization of the ternary phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>*  
J. Mater. Sci. 29, p 3384, 1994
- [22] J.D. Kuntz, G.-D. Zhan, A.K. Mukherjee  
*Nanocrystalline-matrix ceramic composites for improved fracture toughness*  
MRS bulletin, pp 22 – 27, january 2004
- [23] K. Tang, C. Wang, X. Xu and Y. Huang  
*A study on powder X-ray diffraction of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>*  
Materials Letters 55, pp 50 – 54, 2002
- [24] J. Lis, Y. Miyamoto, R. Pampuch and K. Tanihata  
*Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> based materials prepared by HIP-SHS techniques*  
Mater. Lett. 22, pp 163 – 168, 1995
- [25] Y. Zhou and Z. Sun  
*Micro-scale deformation of polycrystalline Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> under room-temperature compression*  
Journal of the European Ceramic Society 21, pp 1007 – 1011, 2001
- [26] J. Li, D. Jiang and S. Tan  
*Microstructure and mechanical properties of in situ produced Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/TiC nanocomposites*  
Journal of the European Ceramic Society 22, pp 551 – 558, 2002
- [27] L. Zhang, and J. Wu  
*Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-based alloys: alloying behaviour, microstructure and mechanical property evaluation*  
Acta mater., Vol. 46, N° 10, pp 3535 – 3546, 1998

[28] A.Kulpa and T. Troczynski  
*Oxidation of  $TiB_2$  powders below 900°C*  
J. Am. Ceram. Soc. 79, Vol. 2, pp 518 – 520, 1996

[29] R.G. Munro  
*Material properties of titanium diboride*  
J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 105, 709-720, 2000

[30] M.W. Barsoum,  
*The  $M_{N+1}AX_N$  phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates*  
Prog. Solid St. Chem. Vol. 28, pp 201 - 281, 2000

[31] D.B. Marshall, B.R. Lawn and A.G. Evans  
Elastic / Plastic Indentation damage in ceramics: the lateral crack system  
J. Am. Ceram. Soc. 65, Vol. 11, pp 561 – 566, 1982







## Impregnation of 3D woven carbon fibre preforms by electrophoretic deposition of single and mix of non oxide ceramic nanoscale powders, and densification of the composite material

N. Eberling-Fux<sup>1</sup>, R. Paillet<sup>1</sup>, A. Guette<sup>1</sup>, S. Bertrand<sup>2</sup> and E. Philippe<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire des Composites Thermostructuraux, UMR 5801 CNRS-Snecma-CEA-UB1, 3 allée de la Boétie 33600 Pessac, France

<sup>2</sup> Snecma Propulsion Solide, Les cinq chemins 33187 Le Haillan, France

[eberling@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:eberling@lcts.u-bordeaux1.fr), [paillet@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:paillet@lcts.u-bordeaux1.fr), [quette@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:quette@lcts.u-bordeaux1.fr),  
[sebastien.bertrand@snecma.fr](mailto:sebastien.bertrand@snecma.fr), [eric.philippe@snecma.fr](mailto:eric.philippe@snecma.fr)

**Keywords:** electrophoretic deposition, ceramic matrix composite, SPS, carbon preform

**Abstract.** 3D woven carbon fibre preforms (~ 2 mm thickness) were impregnated with single or mixture of non oxide ceramic nanoscale powders in ethanolic suspensions using electrophoretic deposition (EPD). The measurement of the  $\zeta$  potential of the suspension compared with its behaviour in sedimentation permits to conclude about the optimal concentration of surfactant necessary to get the most stable suspension. The experimental results were in agreement with the theoretical ones obtained using DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek) theory. EPDs were carried out by applying a constant voltage between the 3D carbon fibre preform serving as deposition electrode and counter electrodes in graphite. The effect of the powder concentration on the ratio and the quality of impregnation was studied. A qualitative model based on the experimental results and literature was then proposed. Experiments were not only carried out on raw 3D fibrous preforms but also on preforms with interphases. SEM and optical micrographies of fractured and polished sections of the infiltrated fabrics revealed that a quite high degree of infiltration (ratios of impregnation estimated between 50 and 70 %) was obtained. At last, the composite was densified using spark plasma sintering (SPS).

**Introduction.** Ceramic matrix composites (CMC), in particular C<sub>fibres</sub> / SiC composites, are promising thermostructural materials. They represent very good candidates as aeronautic materials, for instance in flaps for planes. Various techniques are usually used to elaborate C<sub>f</sub> / SiC composites, principally chemical vapour infiltration (CVI). However, these processes are expensive and time-consuming. Electrophoretic deposition (EPD), has recently appeared as a new, simple and cost effective alternative in order to carry out impregnation of 2D or 3D woven fibre preforms with oxide or non oxide ceramic powder [1,2]. We propose here the impregnation of 3D carbon fibre preforms by EPD using single nanoscale SiC or a mix SiC + sintering additives (SAd) in ethanolic suspension. The objective is to carry the different elements into the preform before the densification. To promote the impregnation of the preform by the powders, a colloidal stable suspension with high-charged and well-dispersed particles was necessary. Indeed, it should lead to higher packing densities and a more homogeneous green structure [3]. A specific dispersant was selected with this aim in view. After the EPD impregnation, the green composite was densified using spark plasma sintering (SPS).



**Experimental.**

**Materials.**  $C_f$  / SiC composites were fabricated from 3-D woven carbon fibres preforms (~ 2 mm thickness) with or without interphases. Nanoscale SiC and SAd powders were used for the experiments.

**Ceramic Suspensions.**

Single SiC or a mix SiC + SAd of nanoscale ceramic powders were mixed in ethanol with a specific surfactant that we denominated A. To find the concentration of A conducting to the most stable and dispersed suspension with high charged particles,  $\zeta$  potential (electrophoretic mobility) measurements were carried out on samples with different A quantity (Zetasizer 3000 Malvern). Then the results were compared with tests on the behaviour in sedimentation of SiC suspensions (10 wt %, 12 days‘rest) elaborated with the same A concentrations.

**Electrophoretic Deposition (EPD).** EPD experiments were performed under constant voltage conditions. The carbon preform serving as deposition electrode was placed between two counter graphitic electrodes. The experiment was stopped when a sufficient matrix thickness enveloped the preform. The impregnated preform was then dried in normal air.

**Densification Processes.** Spark plasma sintering (SPS) process was experimented to densify the EPD impregnated preforms. Preforms with thin interphases were put into a 30 mm diameter graphite die and then sintered using the SPS equipment presented in figure 1 (DR. Sinter 2080, Toulouse, France). The sintering temperature was held between 1600°C and 1700°C under 10 MPa. X-ray diffractometry analyses (XRD) and X microprobe analyses were conducted to characterize the final composite.

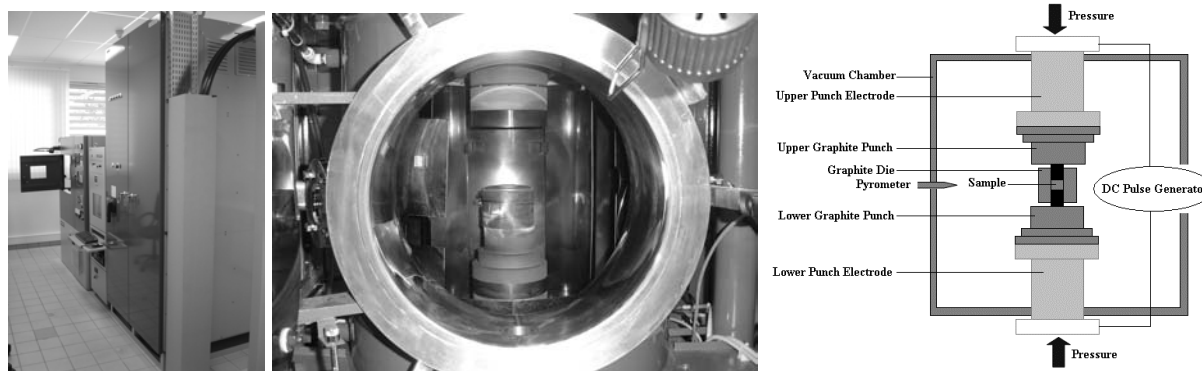
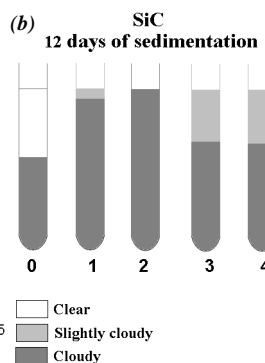
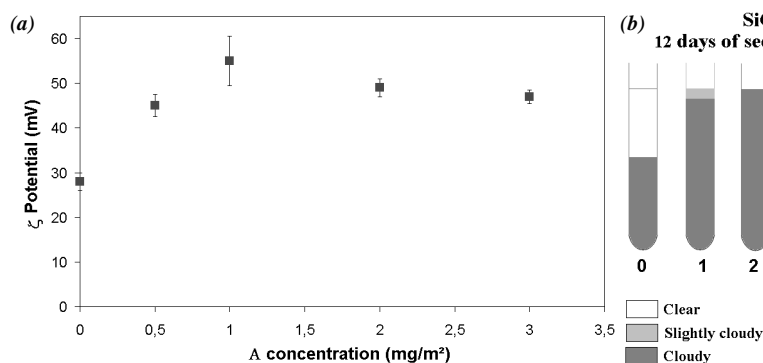


Fig. 1: Spark Plasma Sintering equipment used in this study and scheme of the system.

**Results and discussion**

**Measurements of  $\zeta$  potential and sedimentation experiments.** The results of  $\zeta$  potential measurements as a function of the A addition (Fig. 2) represent a quite effective mean of comparison between the suspensions with different A concentrations.



**Fig. 2:**

(a)  $\zeta$  potential evolution for SiC as a function of A concentration (0, 0.5, 1, 2, and 3 mg/m<sup>2</sup>).

(b) Sedimentation tests after settling for 12 days for SiC 10 wt % suspensions with different A concentrations (0: 0 mg/m<sup>2</sup>, 1: 0.5 mg/m<sup>2</sup>, 2: 1 mg/m<sup>2</sup>, 3: 2mg/m<sup>2</sup> and 4: 3mg/m<sup>2</sup>).

Fig. 2 reveals that a A concentration of 1 mg/m<sup>2</sup> appeared appropriate to obtain the most stable and well-dispersed suspension, and moreover with the highest charged particles ( $\zeta = 55 \pm 5$  mV).

**Stability of SiC suspensions via DLVO theory, comparison with the experimental results.** DLVO theory (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek) shows, in first approximation, if a particles suspension is kinetically stable [4]. This theory, using electrostatic arguments, describes the interaction between two particles as the opposition of two energy terms:  $V_R$  linked to electrostatic repulsions, and  $V_A$  to Van der Waals attraction forces. DLVO theory expresses the total potential interaction energy  $V_T$  between particles as the sum of  $V_A$  and  $V_R$ .

Fig. 3 shows the evolution of  $V_T$  as a function of the A concentration. For the different patterns, experimental  $\zeta$  potentials and a particle diameter of 60 nm were used.

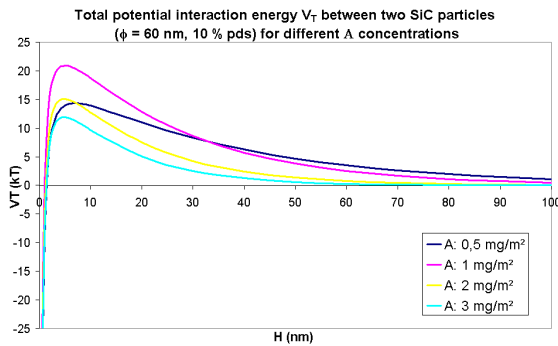


Fig. 3: Influence of A concentration (associated with the experimental  $\zeta$  potentials) on the stability of 10 wt % SiC suspensions using DLVO theory. The dissociation rate of A was set to 50%; T at 298 K. H is the shortest distance between two particles.

Fig. 3 shows the energy barrier  $V_{Tmax}$  is maximal with the optimum experimental parameters (1mg/m<sup>2</sup> of A and  $\zeta = 55$ mV). In this case, with an energy barrier > 15kT, the SiC suspensions can already be considered stable without taking steric forces into account [5]. So DLVO theory applied to SiC suspensions corroborates pretty well the experimental observations.

### Electrophoretic infiltration of the 3D carbon preform.

**Influence of the solid content of the suspension on the impregnation quality.** E. Müller [1] noticed that the success of the infiltration was conditioned by the particles concentration of the suspension. In order to check this phenomenon in our case, EPD were carried out on preform without interphases for 2.7 vol % (10 wt %), 10 vol % and 15 vol %. Impregnation ratio estimations are reported in table 1.

Table 1: Impregnation parameters and estimated impregnation ratios of the preforms for 2.7, 10 and 15 % vol SiC suspensions (the fibre ratio is about 30 %)

SiC concentration [vol %]	Estimation of the impregnation ratio
2.7	<b>45 ± 10 %</b>
10	<b>60 ± 10 %</b>
15	<b>70 ± 20 %</b>

Table 1 shows a constant improvement of the impregnation with the increase of the solid content in the suspension. The micrographies in Fig. 4 prove a high packing density of the particles inside and between the tows is obtained with a minimal solid concentration of 10 vol %. Indeed, for a preform impregnated with a 2.7 vol % SiC suspension, porosity at the heart of the composite is more significant. For preforms impregnated with 10 or 15 vol %, the

difference in the impregnation quality is discernible with more difficulty. There are no large pores between the tows and the porosity seems to be principally due to, on the one hand, degassing ( $H_2$ ) during the experiment at the deposition electrode, and on the other hand, the shrinkage and the cracking of the deposit during the drying step (degassing of ethanol).

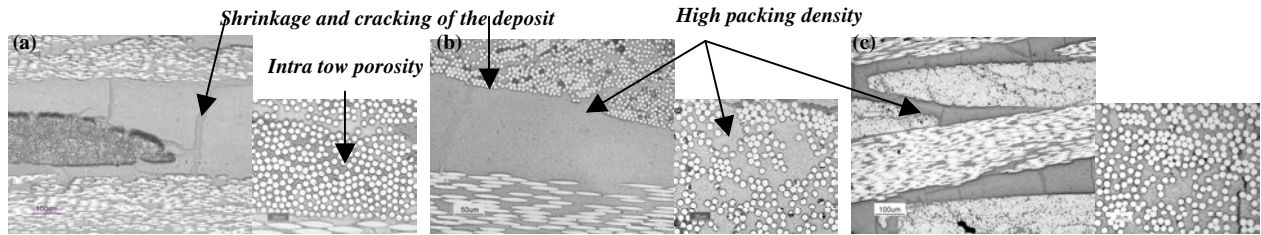


Fig. 4 : Optical micrographies of polished section of 3D carbon preform impregnated by EPD by using a 2.7 % vol (a), 10 % vol (b) and 15 % vol (c) SiC suspension.

A qualitative model based on [1,4,6] was proposed to explain the physicochemical phenomena conducting to these experimental observations. This model is exposed in Fig. 5.

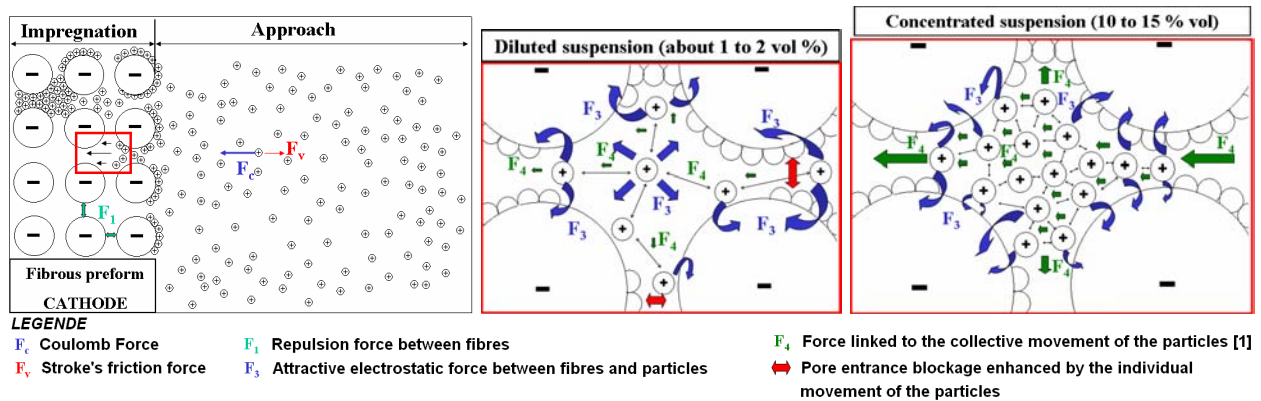


Fig. 5: Model describing the positively SiC charged particles movement during EPD in the solvent and in the negatively charged fibrous preform (impregnation) (based on [6])

The particles movement can be divided following two areas.

In the first one, the particles begin simultaneously and randomly their approach of the preform under the application of an external electric field [6]. During their movement, the particles are principally slowed down by friction forces due to suspension viscosity. In the second one, the particles enter into the preform. For concentrated suspension ( $\bullet$  10 % vol), two groups of forces with opposing effects are considered. Firstly, there is the attraction force  $F_3$  between the positively charged particles and the negatively charged fibres, and, secondly, there is the force  $F_4$  linked to the collective movement of the particles [1]. Indeed, the particles cannot be deposited on the fibres since they are pushed toward the heart of the fibrous material by the ones coming into the preform. For diluted suspension,  $F_4$  is significantly reduced which favours the blockage of the material entrance pores.

**Influence of the addition of sintering additives (Sad) powder in the suspension.**

SiC-SAd suspensions were carried out using different ratios mSAd/mSiC (see table 2). Due to low values of mSAd/mSiC ratios, SAd influence on the suspension was disregarded. The SAd powders behaviour was supposed to be the same as the SiC powder one. Experiments showed SAd addition doesn't involve negative effects on the suspension properties and on the impregnation ratio and quality as shown in table 2 and Fig. 6.

Table 2: SAd concentration impact on the preform impregnation ratio after EPD

mSAd/mSiC	Estimation of the impregnation ratio
0,1	$60 \pm 20 \%$
0,14	$68 \pm 20\%$
0,21	$70 \pm 20 \%$

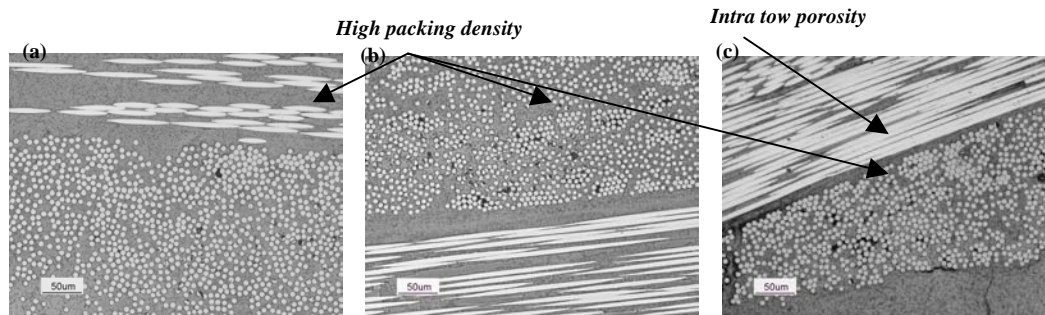


Fig. 6: Optical micrographies of polished section of 3D carbon preform impregnated by EPD using SiC-SAd suspensions with mSAd/mSiC = (a) 0.1, (b) 0.14 and (c) 21.

For the rest of the study, the mSAd/mSiC ratio was kept to 0.14. As shown farther, this ratio was proved to be sufficient to finally conduct to a satisfactory sintering of the composite matrix.

**Influence of the interphase on the EPD impregnation with SiC-SAd suspension.** SiC-SAd impregnations were carried out using preforms with thin and thick interphases. The different results are shown in table 3 and Fig. 7.

Table 3: Impact of the interphase thickness on the preform impregnation ratio after EPD

Interphase	Estimation of the impregnation ratio
<b>None</b>	<b><math>68 \pm 20 \%</math></b>
<b>Thin</b>	<b><math>60 \pm 15\%</math></b>
<b>Thick</b>	<b><math>55 \pm 10 \%</math></b>

Table 3 and Fig. 7 revealed a decrease of the ratio and quality of impregnation with the presence of an interphase. Moreover, this negative aspect was all the more significant than the thickness of the pyrocarbone layer was important. Indeed, by rigidifying the preform, the pores accessibility decreased in particular in the intra-tow region (fibres stuck between them). Nevertheless, the quality of the impregnation remains satisfactory for the densification steps.

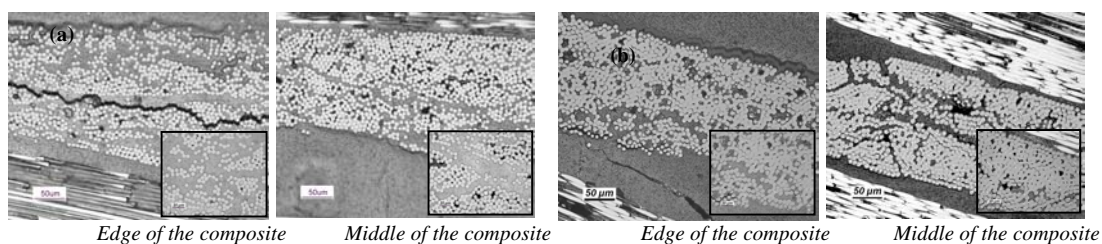


Fig. 7: Optical micrographies of polished section of 3D carbon preforms with a (a) thin, (b) thick interphase (SiC-SAd suspensions).

**Densification of EPD impregnated preforms.** After EPD, preforms were densified by SPS, a sintering technique largely used in Japan which permits to consolidate to full density fine ceramic or metallic powder in a very short duration and at temperatures a few hundred degrees below the ones necessary in other sintering processes [7]. Here, the objective is to carry out dense  $C_f$ / SiC composites while minimizing the grain growth in order to elaborate a nanostructured matrix (grain size  $< 1\mu\text{m}$ , notably reinforcement of mechanical properties). In

this paper, only morphological and physicochemical analyses were carried out. Mechanical tests will be attempted and exposed in a future article

The sintering parameters, open porosity and density are shown in table 4.

Table 4: SPS parameters, open porosity and density of the sintered samples

Sample	$C_f / SiC-B_4C$
Reaction parameters	1600°C – 1700°C, 10MPa, vacuum
Density using helium pycnometers	$2.52 \pm 0,01$
Open porosity [%]	$10 \pm 4$

The measured porosities are low compared with the ones usually observed in CVI (around 15 % minimum) and suggest an almost full dense composite; tendency confirmed by Fig. 8. Moreover, the fibres network doesn't seem to have been damaged by SPS (pressure application) and the porosity seems to be principally involved by microscale and nanoscale cracks in the matrix. These cracks, perpendicular to the fibres axis, are initiated during the cooling down after the sintering process because of the expansion coefficients mismatch between SiC ( $4.3$  to  $4.8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) and the carbon fibre in their axis direction ( $\sim -1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) [8].

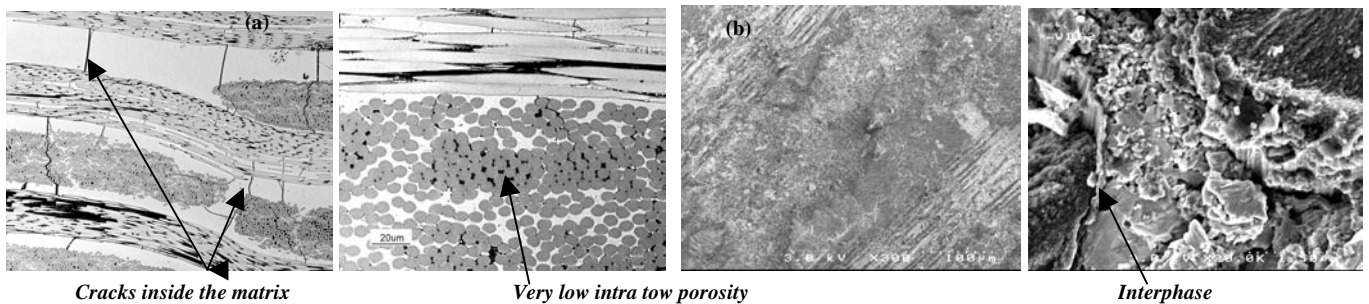


Fig. 8: (a) Optical and (b) SEM micrographies of preform impregnated by EPD (SiC-Sad suspension) and then sintered by SPS.

XRD patterns (see Fig. 9) reveal characteristic peaks of a well crystallised SiC phase as well as a peak corresponding to badly organized carbon (fibres). Furthermore, the sintered matrix seems to be characterized by a uniform and homogeneous composition in Si and C elements (See Fig. 9 (b)).

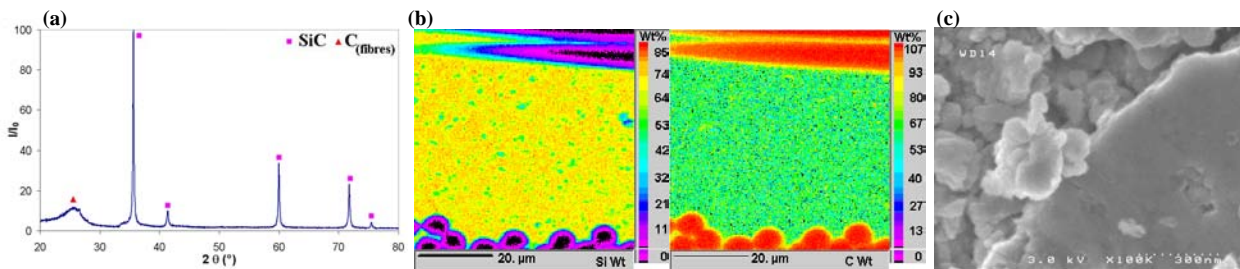


Fig. 9: (a) RX phase diagram of  $C_f / SiC$  sintered by SPS  
 (b) Si and C elements mapping of the matrix in the heart of a  $C_f / SiC$  composite sintered by SPS (X microprobe analysis)  
 (c) Typical SiC grains sizes after SPS observed using SEM

Finally, the combination of all these characterizations (see Fig. 9) tends to support the formation of a final  $C_f / SiC$  composite with a matrix characterized by a fine nano(submicro)structure of crystallized SiC grains.

**Conclusion.** 3D carbon fibrous preforms were impregnated with nanoscale SiC and SiC-SAd suspensions using EPD. Importance of solid concentration was demonstrated and solid contents of 10 to 15 vol% are necessary to obtain a satisfactory degree of infiltration. The addition of SAd doesn't disturb the impregnation quality. On the contrary, the presence of an interphase rigidifies the system and decreases slightly the quality of infiltration. EPD impregnated preforms were then densified using SPS. The final materials present a dense and promising C<sub>f</sub>/SiC composite even so some optimisations remain to be done as well as mechanical tests.

**Acknowledgement.** DGA and Snecma Solid Propulsion are greatly acknowledged for their financial support as well as Jean Galy (CEMES, Toulouse, France) for his important contribution concerning SPS experiments.

## References

- [1] E. Müller, R. Dittrich , K. Moritz: *Advanced Engineering Materials* 6 (7) (2004), p 568
- [2] A. R. Boccaccini, C. Kaya, K. K. Chawla: *Composites: Part A* 322 (2001), p 997
- [3] F. Tang, T. Uchikoshi, K. Ozawa and Y. Sakka: *J. Eur. Ceram. Soc.*, article in press (2005)
- [4] Robert J. Hunter: *Foundations of Colloid Science* (Oxford Science Publications, 1989)
- [5] G. Wang, P. Sarkar, P.S. Nicholson: *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (4) (1997), p 965
- [6] E. Stoll, P. Mahr, H.G. Krüger, H. Kern, B. J. C. Thomas and A.R. Boccaccini: *J. Eur. Ceram. Soc.*, article in press (2005)
- [7] T. Yamamoto, H. Kitaura, Y. Kodera, T. Ishii, M. Ohyanagi and Z.A. Munir: *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (8) (2004), p 1436
- [8] F. Lamouroux, X. Bourrat, R. Naslain and J. Thebault: *Carbon* 33 (4) (1995), p 525









## **Elaboration de composites $C_f/SiC$ à partir de préformes carbonées 3D imprégnées par électrophorèse à partir de mélanges de nanopoudres SiC - aides au frittage, puis densifiées par frittage flash.**

***N. Eberling-Fux<sup>a</sup>, N. Marraud<sup>a</sup>, R. Paillet<sup>a</sup>, A. Guette<sup>a</sup> and J. Galy<sup>b</sup>***

<sup>a</sup> *Laboratoire des Composites Thermostructuraux, UMR 5801 CNRS-Snecma Propulsion Solide-CEA-UB1,*

*3 allée de la Boétie - 33600 Pessac, France,*

*[eberling@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:eberling@lcts.u-bordeaux1.fr), [marraud@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:marraud@lcts.u-bordeaux1.fr), [paillet@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:paillet@lcts.u-bordeaux1.fr),*

*[guette@lcts.u-bordeaux1.fr](mailto:guette@lcts.u-bordeaux1.fr)*

<sup>b</sup> *Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, 29 rue Jeanne-Marvig - 31055 Toulouse Cedex 4 – France, [galy@cemes.fr](mailto:galy@cemes.fr)*

---

### **RESUME:**

*Des composites à renfort fibreux carboné 3D et matrice céramique carbure de silicium ont été élaborés en utilisant un nouveau procédé hybride. Les préformes carbonées avec ou sans interphase déposée sur les fibres par voie CVI ont été imprégnées par électrophorèse (EPI) à partir de suspensions de poudres nanométriques de SiC avec l'ajout d'aides au frittage. Les échantillons imprégnés ont alors été densifiés par frittage flash (FF) à différentes températures. La réalisation de composites à matrice SiC bien cristallisée et nanostructurée a été mise en évidence ainsi qu'une diminution de la porosité finale du matériau avec l'augmentation de la température de frittage. Des microfissures ont été observées au sein de la matrice après refroidissement en raison de la différence entre les coefficients de dilatation de la matrice et des fibres. Enfin, des essais mécaniques ont été menés sur composites réalisés par frittage flash puis comparés à des essais sur échantillons référence  $C_f / SiC$  élaborés par CVI dans les fours de Snecma Propulsion Solide.*

**MOTS-CLES :** imprégnation par électrophorèse, composite à matrice céramique, frittage flash

---

### **1. Introduction**

Alliant légèreté, réfractarité et bonne résistance à l'oxydation à des propriétés thermomécaniques remarquables, les composites à matrice céramique à base de carbure de silicium (CMCs SiC) représentent une nouvelle gamme de matériaux hautes performances pour applications aéronautiques [1,2]. Ils consistent généralement en un arrangement hétérogène 2D ou 3D de fibres longues de carbone ou de carbure de silicium formant l'architecture du matériau (renfort), et dont la cohésion est maintenue par une matrice à base de carbure de silicium. A l'interface fibre – matrice, un matériau à structure lamellaire appelé interphase est déposé in-situ afin de moduler la liaison fibre – matrice et contribuer, par conséquent, au caractère non fragile de ce type de matériau [3,4]. Une certaine épaisseur de ce matériau est nécessaire pour que l'interphase puisse assurer ce rôle. Les composites à renfort fibreux carboné et matrice à base de SiC ( $C_f / SiC$ ) représentent d'excellents candidats dans le cadre d'applications entre 600°C et 1000°C telles que les volets internes et externes en sortie des turboréacteurs d'avions. Pour des raisons principalement d'ordre économique, ils sont privilégiés par rapport à des composites  $SiC_f / SiC$  dans ce domaine de température. A l'heure actuelle, la production industrielle de CMCs SiC est assurée par infiltration par voie gazeuse (CVI) au niveau d'industriels tels que Snecma Propulsion Solide (Le Haillan, 33). Cependant, malgré sa grande flexibilité, ce procédé est relativement cher notamment en raison de temps de consolidation de préformes fibreuses très longs. De plus, les matériaux élaborés présentent une porosité résiduelle significative voisine de 15% qui peut faciliter l'accès d'espèces gazeuses oxydantes à cœur du matériau. De manière à palier ces défauts, une nouvelle voie d'élaboration de composites  $C_f / SiC$  par un procédé hybride combinant imprégnation par électrophorèse (EPI) et frittage flash (FF) a été explorée. L'EPI est un procédé colloïdal qui est récemment apparu comme

une technique alternative séduisante et efficace dans le cadre de l'imprégnation de préformes fibreuses 2D ou 3D [5,6]. En appliquant un champ électrique, de fines particules céramiques dispersées et chargées en suspension vont se déplacer vers la préforme carbonée conductrice servant d'électrode de dépôt puis infiltrer la structure fibreuse. A ce titre, des suspensions de poudres nanométriques de SiC ont été réalisées en utilisant un système de dispersants adapté afin d'obtenir une densité de particules élevée et homogène au sein du réseau fibreux.

Le matériau préimprégné est par la suite densifié par frittage flash. Ce procédé de densification est généralement utilisé dans le cadre du frittage de fines poudres métalliques ou céramiques pour des temps de séjour très court et des températures apparentes inférieures de quelques centaines de degrés à celles utilisées habituellement dans d'autres procédés de frittage [7,8]. Un des principaux avantages de cette technique repose sur un meilleur contrôle de la microstructure du matériau final avec une minimisation de la croissance des grains [9]. Dans cette étude, l'élaboration de CMCs  $C_f$  / SiC à matrice nanostructurée devrait permettre l'amélioration de la ténacité de la matrice et de ses propriétés mécaniques [10]. De manière à faciliter le frittage de la matrice, des aides au frittage sous forme de particules nanométriques non oxydés a également été entrepris. Pour assurer les propriétés mécaniques du matériau composite, des préformes présentant une interphase entourant chaque fibres ont été utilisées pour les imprégnations par EPI suivies d'une densification par FF.

## 2. Expérimentation

### 2.1. Matériaux

Des préformes 3D en carbone à fils continus d'environ 2 mm d'épaisseur ont été utilisées dans le cadre de l'élaboration de composites  $C_f$  / SiC par le procédé EPI / FF. Des préformes sans interphases sont utilisées dans le cadre de l'optimisation des paramètres conditionnant la bonne imprégnation de la structure fibreuse. Seules des préformes présentant une interphase déposée par CVI ont été soumises à l'ensemble du procédé d'élaboration. L'utilisation d'interphases fines (3 à 4 fois moins épaisses que celles rencontrées dans les matériaux élaborés par Snecma propulsion Solide) est apparue comme un bon compromis pour assurer l'imprégnation à cœur du matériau poreux tout en conservant un bon contrôle de la liaison fibre – matrice par l'intermédiaire de l'interphase.

Des poudres nanométriques de SiC (< 100 nm) et d'aides au frittage (< 200 nm) ont été utilisées pour la réalisation des suspensions. L'utilisation de particules aussi fines laisse présager l'obtention de CMCs à matrice nanostructurée après densification par frittage flash.

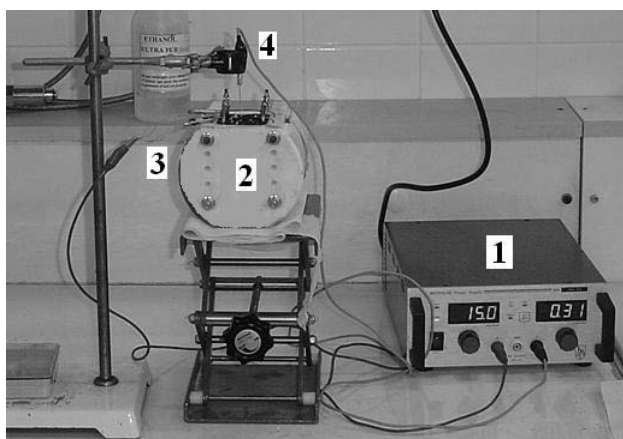
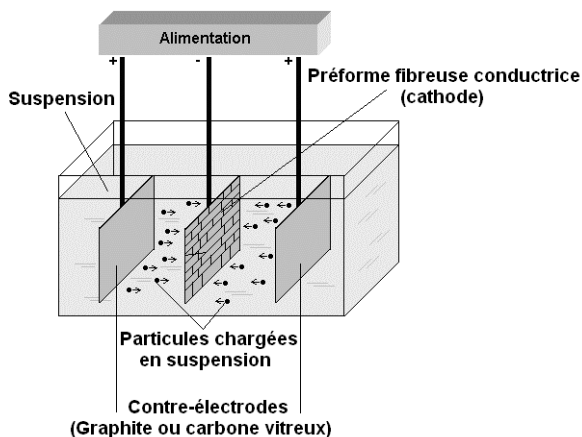
### 2.2. Suspensions de poudres céramiques et imprégnation par électrophorèse (EPI)

Des suspensions de mélanges de poudres SiC + aides au frittage (AF) avec un rapport  $V_{AF}/V_{SiC} = 0,1$  ont été réalisées en milieu éthanolique. Une concentration en poudres supérieure à 10 % vol. a été choisie de manière à favoriser l'imprégnation à cœur du matériau fibreux comme décrit par [5,11]. Un système dispersif adapté a été sélectionné pour assurer la stabilité de la suspension.

Les expériences d'EPI ont été conduites dans une cellule en téflon en appliquant un voltage constant entre l'électrode de dépôt et deux contre-électrodes en graphite. Les temps d'imprégnation sont de l'ordre de 1 à 2 minutes. Une étape de séchage à l'air ambiant achève l'élaboration du composite à matrice pulvérulente.

La qualité de l'imprégnation par électrophorèse est suivie à travers l'observation de sections polies et brutes au microscope optique (MO) et au microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons imprégnés.

Un schéma du procédé EPI et un cliché du dispositif expérimental sont présentés à la figure 1.

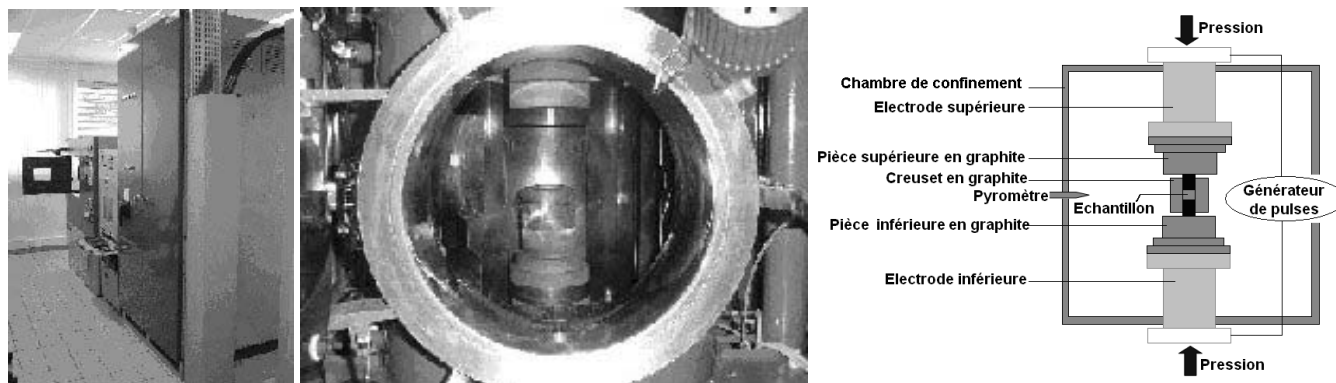


**Figure 1 :** (a) Schéma du dispositif utilisé pour réaliser les imprégnations par électrophorèse (EPI)  
 (b) Appareillage EPI utilisé: 1 Alimentation stabilisée  
 2 Cellule d'électrophorèse  
 3 Anodes en graphite  
 4 Cathode (préforme carbonée)

### 2.3. Procédé de densification par frittage flash

Des préformes présentant une interphase et préalablement imprégnées ont été frittées par frittage flash en utilisant l'appareillage de la plateforme nationale de frittage flash de Toulouse (DR. Sinter 2080 Sumitomo). La température de frittage a été maintenue entre 1600°C et 1700°C en appliquant une pression de 25 MPa.

Un schéma du dispositif et des clichés de l'appareillage dédié au frittage flash à Toulouse sont présentés à la figure 2.



**Figure 2 :** Equipement utilisé pour le frittage flash (DR. Sinter 2080 Sumitomo , Toulouse, France) et schéma du système.

L'état de densification et la microstructure des composites à matrice céramique réalisés ont été étudiés à l'aide des microscopies optique et «électronique à balayage. L'effet du procédé de densification sur le réseau fibreux notamment en raison de l'application de la pression uniaxiale a également été suivi par ces méthodes.

Des analyses en diffraction de rayons X (DRX) et en microsonde X ont permis une caractérisation plus fine du matériau final élaboré.

### 2.4. Essais de flexion trois points, mesure de dureté Vickers de la matrice et étude des empreintes

Des échantillons élaborés à partir du procédé EPI/FF de dimensions 50 x 15 x 2 mm<sup>3</sup> ont été soumis à des essais de flexion 3 points.

Une longueur de jauge de 30 mm est utilisée ce qui a limité les essais à l'unique mesure de la contrainte à rupture des différents matériaux élaborés. Cette limitation est liée à la taille des

échantillons ne pouvant dépasser 50 mm de long en utilisant l'appareillage de frittage flash de Toulouse.

Les composites élaborés par EPI/FF sont également comparés à des matériaux référence  $C_f / SiC$  élaborés par CVI dans les fours de Snecma Propulsion Solide. Ces échantillons possèdent la même architecture fibreuse et la même nature d'interphase que ceux conçus à partir du procédé EPI/FF. Une différence non négligeable entre les deux types de composite est tout de même à noter et elle aura des conséquences sur les résultats présentés par la suite. Cette différence repose sur l'épaisseur d'interphase 2 à 3 fois supérieure dans le cas des matériaux de Snecma Propulsion Solide par rapport aux composites issus de l'EPI/FF.

Les éprouvettes après rupture seront observées au MEB de manière à caractériser leur comportement face à l'endommagement.

Des mesures de dureté Vickers et l'étude des zones endommagées autour des empreintes d'indentation sont également réalisées de manière à caractériser mécaniquement la matrice seule (charge appliquée de 5 N). Une comparaison avec la matrice des matériaux de référence densifiés par CVI est à nouveau menée.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Imprégnation par électrophorèse des préformes 3D à partir de suspensions de SiC + AF

Des suspensions de SiC + AF ont été réalisées avec un rapport  $V_{AF}/V_{SiC} = 0,1$ . La quantité en ajout de frittage est largement suffisante pour promouvoir le frittage de la matrice.

Des imprégnations par EPI ont été réalisées sur des préformes sans interphase servant de référence et des préformes avec interphase. L'effet de cette interphase sur le remplissage de la préforme peut être ainsi mis en évidence.

Le tableau 1 présente les taux d'imprégnations  $\tau$  estimés dans chaque cas.

$\tau$  est déterminé à partir de l'équation 1.

$$\tau = 100 \frac{m_f - m_0}{0,74 \phi_{matrice} V_{échantillon} \rho_{SiC}} \quad (\text{Equation 1})$$

avec:  $m_f$  : masse finale de la préforme

$m_0$  : masse initiale de la préforme

$\phi_{matrice}$  : volume occupé par la matrice (en %)

$V_{échantillon}$  : volume moyen de l'échantillon (volume géométrique)

$\rho_{SiC}$  : masse volumique de la poudre de SiC

0,74 : compacité maximale pour des particules sphériques

Pour la détermination de  $\tau$ , la compacité maximale des particules est supposée être de 0,74 ce qui expérimentalement relève de l'utopie. Cette valeur implique une sous-estimation du taux de remplissage de la préforme. Toutefois, cette sous-estimation est compensée par l'incertitude de la valeur calculée du taux d'imprégnation. Cette incertitude prend en compte :

- Les erreurs sur la détermination du volume géométrique en raison de la rugosité de surface de ce type d'échantillon et l'existence d'un dépôt de surface de 50 à 100  $\mu\text{m}$  après l'EPI,
- l'écart type relevé suite au grand nombre d'échantillons imprégnés.

**Tableau 1**

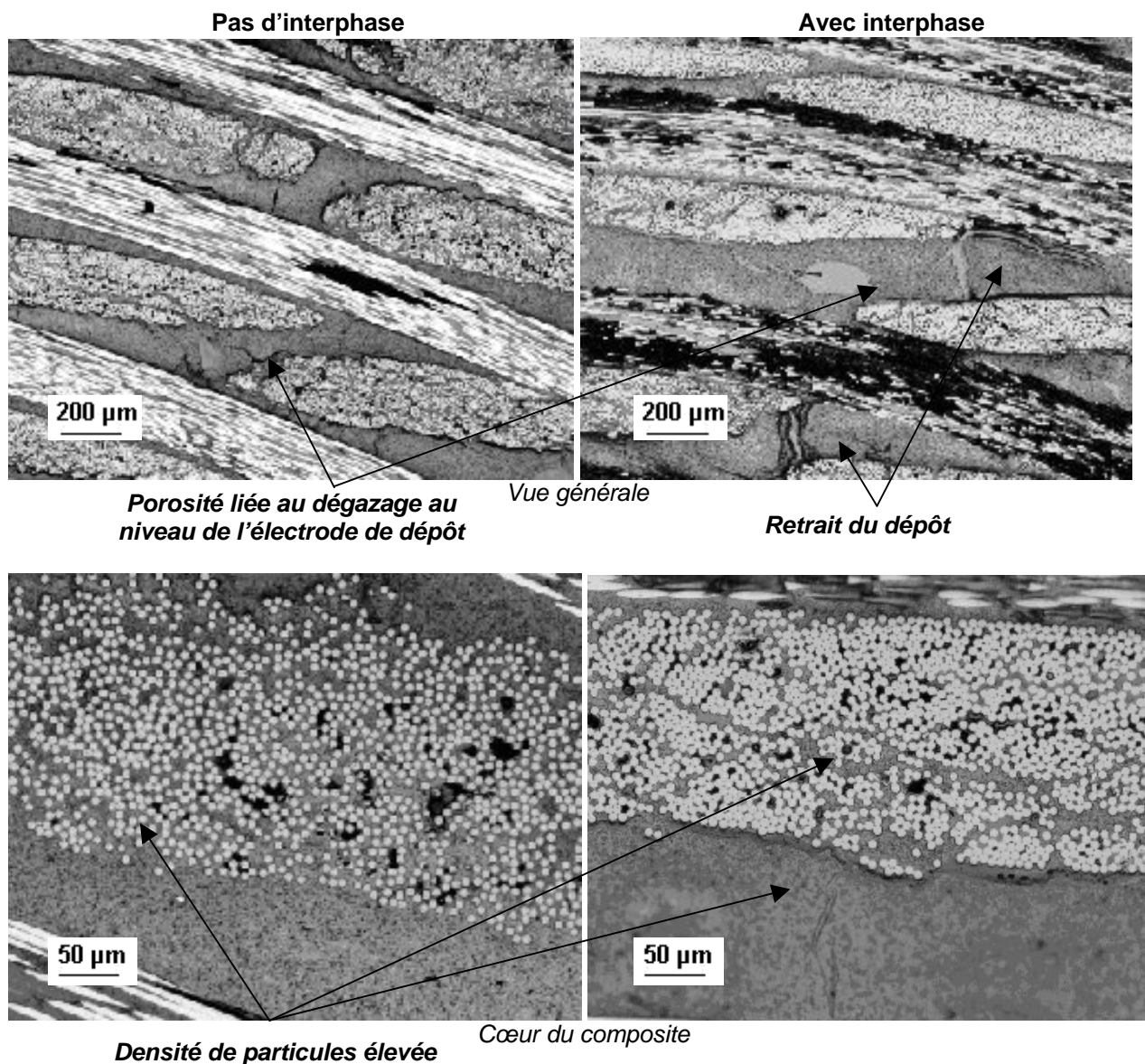
**Taux d'imprégnation  $\tau$  estimé pour des préformes avec ou sans interphase imprégnées par électrophorèse à partir de suspensions à base de poudres de SiC (taux volumique de fibres autour de 30 %)**

Composite	Interphase	$\tau$
$C_f / SiC$	non	$70 \pm 20$ %
$C_f / SiC$	oui	$60 \pm 15$ %

**Compacité maximale fixée à 0,74 pour les calculs**

Les taux d'imprégnations relevés sont relativement élevés et tendent à démontrer la très bonne imprégnation à cœur du matériau fibreux. Comme démontré par [5,11], l'imprégnation de la structure fibreuse par les poudres en suspension est liée à leur pénétration simultanée dans la préforme. Cette dernière est également facilitée par l'écartement des fibres au sein de la préforme du fait de la répulsion mutuelle des fibres chargées.

Le tableau 1 montre que la consolidation par CVI de la préforme avant électrophorèse a un impact négatif sur le taux ainsi que la qualité d'imprégnation (cf. figure 3). En effet, l'ajout d'une interphase a pour effet de rigidifier la préforme et de diminuer l'accessibilité aux pores inter et intra-fils en raison d'un accolement des fibres. De plus l'effet d'écartement des fibres par répulsion mutuelle lors de l'application du champ électrique est significativement réduit. Toutefois, dans le cas présent, ce phénomène n'est pas catastrophique comme le prouvent les micrographies optiques de la figure 3.



**Figure 3:** Micrographies optiques de sections polies de préformes avec ou sans interphase imprégnées par électrophorèse à partir de suspensions à base de SiC

La figure 3 révèle une imprégnation des matériaux avancée et homogène dans toute la préforme. L'architecture fibreuse semble presque entièrement remplie de poudres de SiC avec des densités de particules élevées dans les zones inter et intra fils. L'imprégnation de préformes consolidées par une interphase autour des fibres semble avoir été peu perturbée avec une qualité de remplissage comparable au cas des préformes sans interphase.

Une (macro) porosité résiduelle est également observée et peut être attribuée à :

4. un dégazage (notamment H<sub>2</sub>) au niveau de l'électrode de dépôt durant l'EPI (pore de forme ovale ou circulaire),
5. un retrait et fissuration du dépôt lors de l'étape de séchage sous air (dégazage de l'éthanol),
6. une porosité initiale non remplie durant l'EPI en raison de l'obturation de l'entrée de pores.

Une grande partie de la porosité (microporosité) des matériaux imprégnés à partir de suspensions de poudres réside dans le compactage des particules. En effet, celui-ci ne correspond pas à l'empilement compact théorique maximal de billes sphériques égal à 0,74 notamment en raison de la distribution granulométriques assez large des poudres de SiC nanométriques.

Finalement, l'imprégnation des composites apparaît tout à fait satisfaisante pour l'étape de densification du matériau par frittage flash.

### 3.2. Densification par frittage flash des composites imprégnés

Usuellement, le frittage du carbure de silicium est réalisé en phase solide ou liquide pour des températures pouvant varier de 1850°C à 2000°C suivant la nature des aides au frittage utilisés [12,13].

L'utilisation du frittage en phase solide a déjà fait l'objet de premières expériences dans le cadre de la densification de composites 2D C<sub>f</sub> / SiC imprégnés à l'aide de poudres de SiC. La technique utilisée était le procédé de compression à chaud avec notamment l'application d'une température de 2150°C [5].

De telles conditions expérimentales sont très sévères pour l'architecture fibreuse même dans le cadre de l'utilisation de fibres de carbone à haute stabilité thermique.

L'utilisation du frittage flash pourrait donc permettre une avancée technologique dans le frittage de composite à matrice céramique réfractaire telle que SiC.

Une première approche positive a déjà été relevée dans la littérature avec des expériences concluantes en terme de densification de la matrice. Cette étude a été conduite par Ding *et al.* [14] sur composites C<sub>f</sub>/SiC à fibres courtes (3 µm de longueur) entre 1600°C et 1650°C

Dans le cas présent, le procédé de frittage flash est utilisé pour la première fois à notre connaissance sur préformes 3D à fibres longues imprégnées par des poudres nanométriques de SiC + AF.

L'influence de la température sur l'état de densification de la matrice du composite a été étudiée en réalisant des essais à des températures T1 et T2 comprises entre 1600°C et 1700°C, avec T2 > T1.

Les résultats obtenus en termes de densité et de porosité ouverte pour les différents matériaux élaborés sont présentés dans le tableau 2.

Les analyses réalisées sur les échantillons C<sub>f</sub> / SiC consolidés par CVI sont également reportées dans le tableau 2.

**Tableau 2**

**Densité et porosité ouverte des échantillons densifiés par frittage flash et de la référence consolidée par CVI dans les fours de Snecma Propulsion Solide**

<i>Echantillons</i>	<b>C<sub>f</sub> / SiC (1)</b>	<b>C<sub>f</sub> / SiC (2)</b>	<b>CVI C<sub>f</sub> / SiC</b>
<i>Température apparente</i>	T1	T2	X
<i>Densité (pycnométrie He)</i>	2,28 ± 0,02	2,40 ± 0,01	2,30 ± 0,01
<i>Porosité ouverte(%)</i>	13 ± 4	6 ± 4	15 ± 4

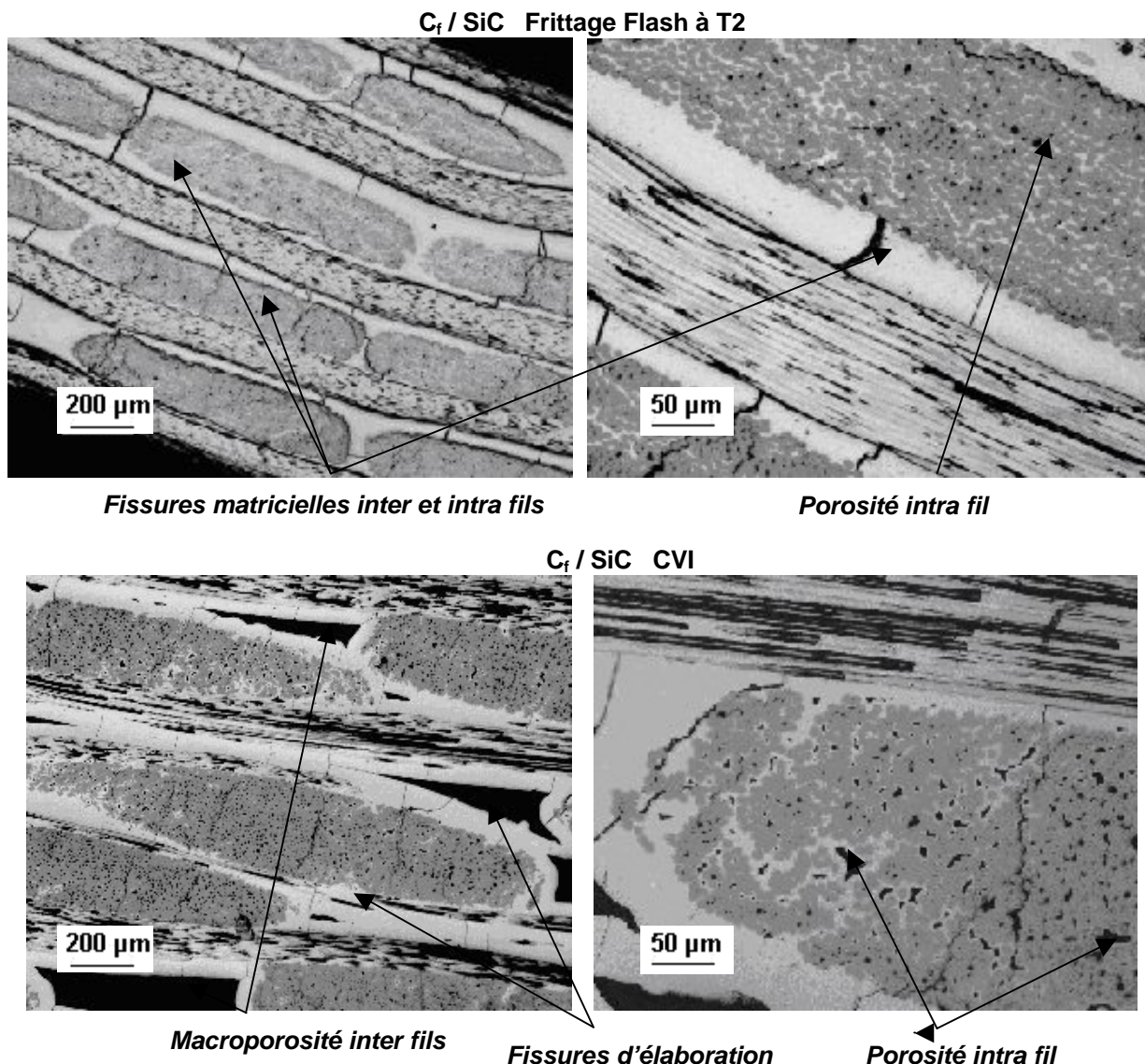
X: Echantillon de référence élaboré dans les fours de Snecma Propulsion Solide

1600°C ≤ T1 < T2 ≤ 1700°C

Le tableau 2 met en évidence une diminution de la porosité résiduelle du composite avec une augmentation de la température. Cette baisse de 13 % à 6 % de porosité ouverte est sans doute liée à une meilleure densification de la matrice du matériau. Ce phénomène mis en évidence notamment par Ding *et al.* n'est pas surprenant puisque les mécanismes du frittage sont thermiquement activés.

Les échantillons frittés à T2 présentent également une porosité résiduelle inférieure à celle mesurée autour de 15 % dans le cas de composites consolidés par CVI.

Les micrographies optiques présentées à la figure 4 permettent de mieux appréhender les différences entre les composites C<sub>f</sub>/SiC (2) conçus par le procédé EPI/FF et le composite de référence.



**Figure 4:** Micrographies optiques de sections polies d'une préforme avec interphase imprégnée par électrophorèse puis densifiée par frittage flash à la température T<sub>2</sub>. Un échantillon de référence consolidé par CVI est présenté à titre de comparaison.

Ainsi, les composites issus du procédé EPI/FF ne présentent pas de macroporosités contrairement à leurs homologues élaborés par CVI. La porosité apparente du matériau semble principalement liée à :

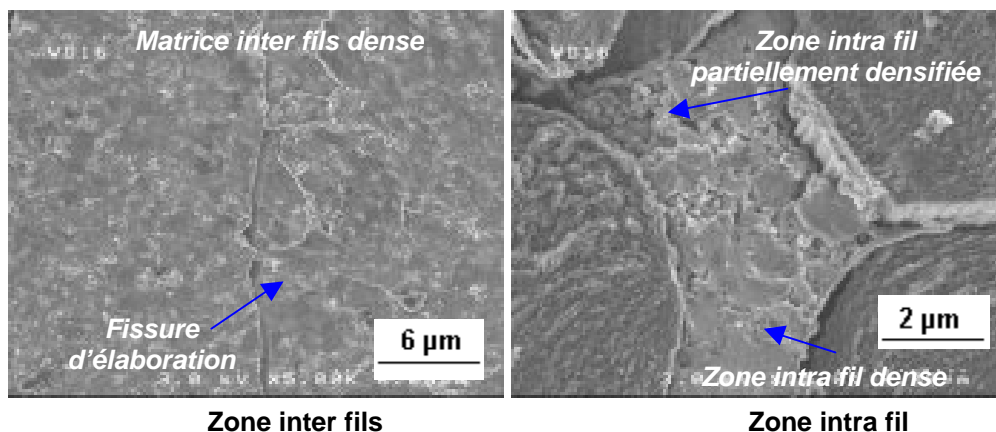
- la présence de pores intra fil probablement non remplis durant l'étape d'EPI,
- la présence de fissures perpendiculaires à l'axe des fibres.

Ces fissures dites d'élaboration, également présentes au niveau de l'échantillon issu de la CVI, sont initiées lors de la phase de refroidissement qui suit la densification à haute température du matériau. Elles sont principalement causées par la différence entre les coefficients de dilatation thermique de la matrice de SiC ( $4,3$  à  $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et des fibres de carbone suivant leur axe ( $\sim -0,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [15]. Une fissuration de la matrice due à l'existence d'un phénomène de retrait au cours du frittage reste envisageable.

Enfin, aucun endommagement ou déformation significatifs suite à la densification par frittage flash ne sont observables.

Des observations réalisées en microscopie électronique à balayage (cf. figure 5) permettent de fournir des renseignements supplémentaires sur l'état de densification de la matrice après frittage flash à T<sub>2</sub>.



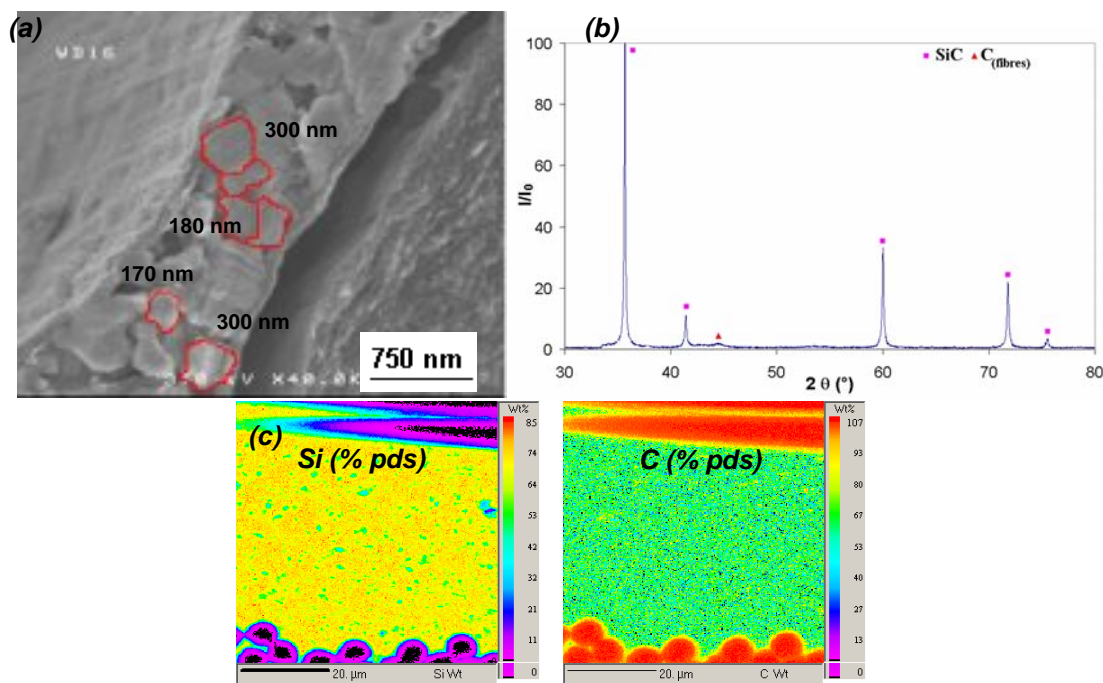


**Figure 5:** Micrographies MEB d'une section brute d'un composite  $C_f / SiC$  imprégné par électrophorèse puis densifié par frittage flash

La figure 5 montre que les composites  $C_f / SiC$  présentent un frittage avancé de la matrice inter et intra fils. Quelques nuances sont tout de même à formuler.

- La matrice en bord des échantillons élaborés présente un état de densification moindre que celle au centre du matériau. Ce phénomène est expliqué par Yucheng *et al.* [16] comme étant lié à l'existence d'un gradient de température décroissant s'établissant entre le centre et le bord de l'échantillon en contact avec la paroi interne du creuset en graphite.
- Des inhomogénéités dans la densification de la matrice au niveau des zones intra fil ont été observées. Ce phénomène semble lié à la présence des fibres. Ces dernières limiteraient la compression des particules céramiques lors de l'application de la charge uniaxiale ce qui défavoriserait le frittage des poudres dans les domaines intra fil.

La matrice réalisée est ensuite caractérisée d'un point de vue morphologique et physico-chimique. L'ensemble des résultats est présenté à la figure 6.



**Figure 6:** (a) Taille de grains observée dans la matrice après FF  
 (b) Diagramme de diffraction de RX d'un composite  $C_f / SiC$  densifié par FF  
 (c) Carte des éléments Si et C constituant la matrice à coeur d'un composite  $C_f / SiC$  après FF (analyses en microsonde X)

Le diagramme de DRX et la micrographie MEB permettent de mettre en évidence la formation d'une matrice dense cristallisée et nanostructurée de grains de SiC. La taille des grains est typiquement comprise entre 150 et 300 nm. Les analyses en microsonde X démontrent quant à elles une distribution homogène des éléments Si et C constituant la matrice.

### 3.3. Propriétés mécaniques de la matrice et des composites $C_f / SiC$ élaborés par EPI/FF

#### 3.3.1 Caractérisation de la matrice : mesure de dureté Vickers et étude des zones endommagées

Dans un premier temps, la matrice nanostructurée de SiC des composites  $C_f / SiC$  élaborés par EPI/FF a été caractérisée par l'intermédiaire de mesures de microduretés Vickers. Cette étude va permettre de caractériser la résistance à la pénétration de la matrice de SiC nanostructurée, et notamment la manière dont le matériau va accommoder la contrainte appliquée (5N dans ce cas). Une comparaison avec la matrice d'un composite  $C_f / SiC$  de référence a été entreprise. Dans chaque cas, les indentations sont réalisées loin du renfort fibreux ou de fissures issues de l'élaboration pour limiter toute interaction (distance fixée à 10 $\mu$ m).

Le tableau 3 fournit les mesures de dureté relevées pour le composite  $C_f / SiC$  (EPI/FF densifié à T2) et le composite  $C_f / SiC$  (CVI) de référence.

**Tableau 3**

**Dureté Vickers mesurée pour la matrice de composites élaborés par EPI/FF et CVI**  
**La charge appliquée est de 5N. La dureté reportée représente la moyenne de 8 mesures.**

Echantillons	Dureté Vickers $H_v$ (GPa)
$C_f / SiC$ (EPI/FF)	$33 \pm 4,8$
$C_f / SiC$ (CVI)	$34,5 \pm 2,4$

Les composites  $C_f / SiC$  EPI/FF et  $C_f / SiC$  CVI présentent des valeurs de dureté élevées et similaires, respectivement de 33 et 34,5 GPa. Ces valeurs sont comparables avec celles rencontrées dans la littérature concernant des céramiques monolithiques de SiC (~ 30 GPa). Ces résultats confirment également la bonne densification de la matrice des composites densifiés par frittage flash.

Une étude plus précise a été menée en étudiant les zones endommagées et le profil des fissures présentes au coin des empreintes Vickers. Le tableau 4 présente la longueur moyenne des fissures relevées et une estimation de ténacité de la matrice à partir du modèle de fissuration de Palmqvist exploité par K. Niihara [17,18]. Les équations 2 et 3 sont utilisées pour la détermination de  $K_{IC}$ .

$$K_{IC} = 0.0089 \left( \frac{E}{H_v} \right)^{2/5} \cdot \frac{P}{a.l^{1/2}} \quad (\text{Equation 2})$$

$$K_{IC} = 0.0122 \left( \frac{E}{H_v} \right)^{2/5} \cdot \frac{P}{a.l^{1/2}} \quad (\text{Equation 3})$$

Avec: E, module d'Young de la matrice fixée à 415 10<sup>9</sup> Pa (valeur moyenne trouvée dans la littérature)

$H_v$  : dureté Vickers (Pa)

P : charge appliquée (N)

2a : longueur de la diagonale de l'empreinte Vickers (m)

l : longueur de la fissure à partir du coin de l'empreinte (m)

**Tableau 4**

**Estimation de la longueur de fissures et de la ténacité de la matrice à partir du modèle de Palmqvist exploité par Niihara [17,18]**

	Longueur moyenne de fissures ( $\mu\text{m}$ )	$K_{IC}^*$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	$K_{IC}^{**}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )
$C_f / \text{SiC CVI}$	43	$2,2 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,6$
$C_f / \text{SiC-EPI/FF}$	19	$3,4 \pm 0,5$	$4,6 \pm 0,8$

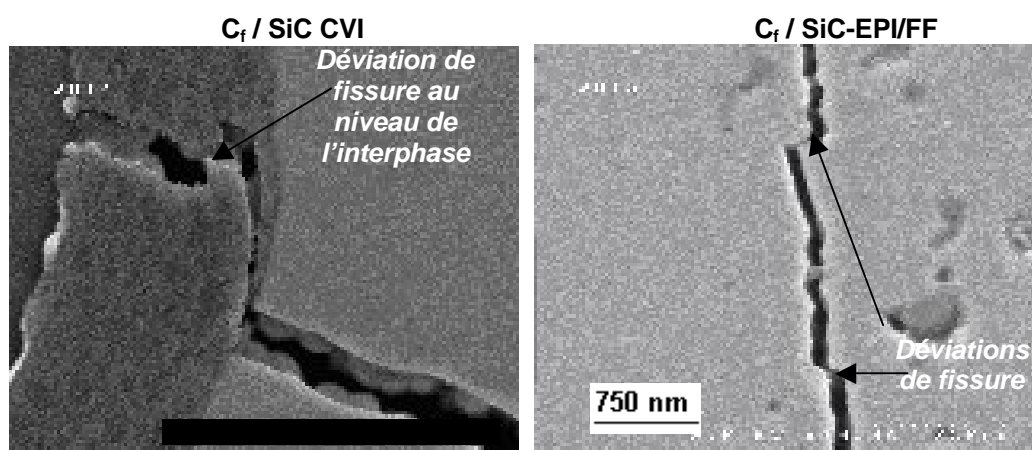
\*  $K_{IC}$  est estimée à partir du modèle de fissuration de Palmqvist et de l'étude réalisée par Niihara [25].

\*\*  $K_{IC}$  est estimée à partir du modèle de fissuration de Palmqvist et de l'étude réalisée par Niihara [26].

Les matrices SiC élaborées par EPI/FF et CVI se révèlent fragiles avec la formation de fissures radiales aux coins des empreintes. Toutefois, pour des longueurs similaires de diagonale d'empreinte ( $16,4 \mu\text{m}$  pour les indentation de la matrice CVI et  $16,8 \mu\text{m}$  pour celle de la matrice EPI/FF), les fissures sont beaucoup moins marquées pour la matrice SiC nanostructurée (procédé EPI/FF) en terme de longueur, largeur et profondeur.

Même si la détermination absolue de  $K_{IC}$  reste approximative, la comparaison entre les valeurs déterminées pour la matrice EPI/FF et la matrice CVI montre que la ténacité du matériau est environ 1,5 fois plus élevée dans le cas de la première. Ainsi, l'élaboration d'une matrice de SiC nanostructurée a permis d'accroître la robustesse du matériau et son accommodation aux contraintes mécaniques (charge de l'indentateur).

La figure 7 permet de mieux cerner les différents mécanismes de réponse à l'endommagement des matrices EPI/FF et CVI.



**Figure 7:** Aspects microstructuraux associés à l'endommagement causé par les indentations Vickers (accommodation des fissures et tolérance aux dommages) au niveau des matrices de composites  $C_f / \text{SiC}$  élaborés par EPI/FF et CVI

Au vu de la figure 7, les déviations de fissures favorisées par la multiplication des joints de grains apparaissent comme le principal mécanisme de renforcement rencontré dans les matrices EPI/FF. Au contraire, les matrices CVI présentent des fissures se propageant en ligne droite sans indication de quelconques déviations.

### 3.3.2 Caractérisation des composites : Essais de flexion trois points

Cet outil de caractérisation représente un moyen efficace de comparer le comportement mécanique des échantillons CVI et EPI/FF. Les valeurs de contrainte à rupture déterminées suite aux essais de flexion 3 points sont reportées dans le tableau 5.

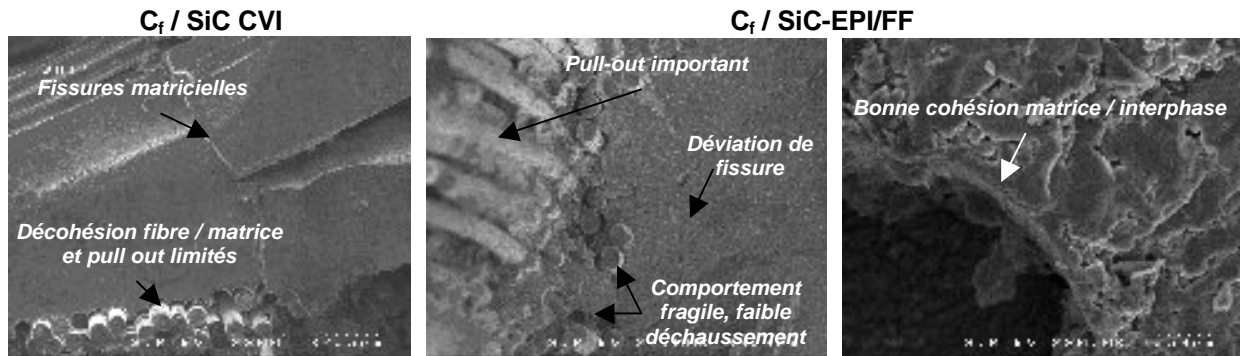
**Tableau 5**

**Comparaison entre les contraintes à rupture  $\sigma_R$  des échantillons élaborés par EPI/FF (à T2) et par CVI (référence) après des essais de flexion 3 points (distance entre appuis de 30 mm)**

Echantillons	Contrainte à rupture $\sigma_R$ (MPa)
$C_f / \text{SiC}$ (EPI/FF)	95
$C_f / \text{SiC}$ (CVI)	365

La valeur de  $\sigma_R$  relevée pour les échantillons  $C_f / SiC$  EPI/FF est 3 à 4 fois plus faible que celle de l'échantillon CVI de référence  $\sigma_{R\text{ Réf}}$ . Cette valeur est décevante par rapport à la bonne impression qui ressortait des différentes analyses physico-chimiques, morphologiques et mesures de dureté précédentes.

La figure 8 permet d'identifier les causes responsables de ces faibles valeurs de contraintes à rupture du matériau.



**Figure 8:** Fractographies après essais de flexion 3 points de composites  $C_f / SiC$  élaborés par CVI (référence) et par le procédé EPI/FF

Dans les zones où la matrice intra fil est dense, la finesse de l'interphase (3 à 4 fois moins épaisse que celle des échantillons de référence CVI) ne permet pas d'assurer un comportement non fragile du matériau. Bien que l'épaisseur d'interphase utilisée pour les composites élaborés par EPI / SPS conduit à une bonne colonisation de l'architecture fibreuse par les poudres lors de l'électrophorèse, elle ne permet pas de réduire suffisamment les forces d'adhésion entre fibres et matrice. Les décohésions inter faciales sont peu voire non amorcées et les fibres sont extraites sur de faibles longueurs. Les mécanismes de déviation des fissures et de transmission des efforts mécaniques sont mal assurés. Dans certaines zones, l'interphase est absente entre fibre et matrice ce qui génère des points d'ancrage de la matrice sur la fibre. La rupture de la fibre est alors nette sans déchaussement. Cette absence d'interphase peut être liée :

- à une inhomogénéité du revêtement déposé par CVI autour des fibres,
- à la manipulation des préformes avant imprégnation par EPI (découpe, ...),
- aux conditions expérimentales du frittage flash avec l'application d'une pression uniaxiale.

Dans les zones où la matrice intra fil est partiellement frittée, les phénomènes de décohésion fibres / matrice et de pull-out sont très prononcés par rapport à l'échantillon de référence  $C_f / SiC$  CVI. La liaison fibre / matrice est très faible avec une fragmentation de cette dernière sous l'application de la charge mécanique.

Ces deux phénomènes combinés affectent donc la tenue mécanique du matériau et conduisent à la rupture prématurée du composite.

Toutefois, les zones matricielles, principalement inter fils, apparaissent moins fissurées dans ces matrices nanostructurées et la cohésion interphase / matrice est de qualité comparable à celle rencontrée pour l'échantillon  $C_f / SiC$  CVI.

L'élaboration de composites  $C_f / SiC$  par le procédé EPI/FF nécessite donc encore un certain nombre d'optimisations notamment au niveau du choix de l'épaisseur de l'interphase et de l'amélioration de la densification de la matrice.

#### 4. Conclusion

Des composites à renfort carboné et matrice SiC ont été élaborés par l'intermédiaire d'un nouveau procédé hybride. Dans un premier temps, des architectures fibreuses 3D ont été imprégnées par électrophorèse à partir de suspensions de poudres nanométriques de SiC + aides au frittage. Le composite préimprégné a ensuite été densifié par frittage flash pour des températures variant entre 1600°C et 1700°C. Une augmentation de la température a conduit à une amélioration de l'état de densification de la matrice du composite. Les analyses morphologiques et physico-chimiques ont démontrées la formation d'une matrice cristallisée nanostructurée tandis que les essais en microdureté ont mis en avant l'amélioration de la robustesse et de la tolérance aux dommages de cette dernière par rapport à une matrice élaborée par CVI.

Malheureusement, le comportement des composites en flexion trois points s'est révélé moins bon que celui des matériaux référence conçu par CVI dans les fours de Snecma Propulsion Solide. Les raisons avancées reposent sur l'utilisation d'une épaisseur d'interphase trop fine et d'une densification inhomogène des zones intra fil. Malgré tout, ce procédé innovant et rapide (par rapport au procédé CVI par exemple) reste très prometteur d'autant plus que des améliorations semblent pouvoir être apportées assez facilement, notamment en optimisant l'épaisseur voire la nature de l'interphase.

### Remerciements

Ces travaux ont été organisés dans le cadre d'un projet regroupant le CNRS, la Délégation Générale pour l'Armement et Snecma Propulsion solide. Ce dernier est notamment remercié pour son soutien scientifique et technique.

Jean Gally, CEMES (Toulouse) et Michel Lahaye, CECAMA ICMCB (Pessac) sont grandement remerciés pour leur contribution respective au niveau de l'utilisation de la plateforme de frittage flash de Toulouse et de la réalisation des analyses par microsonde X.

### Références:

- [1] R. Naslain, *SiC-matrix composites: non-brittle ceramics for thermostructural application*, Int. J. Appl. Ceram. Technol., Vol. 2, N° 2, pp 75 – 84, 2005
- [2] F. Christin, *A global approach to fiber nD architectures and self-sealing matrices : from research to production*, International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol. 2, N° 2, pp 97 – 104, 2005
- [3] R. Naslain, *Design, preparation and properties of non oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview*, Composites Science and Technology, Vol. 64, pp 155 -170, 2004
- [4] R. Naslain, *The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites*, Composites Part A 29A, pp 1145 – 1155, 1998
- [5] E. Müller, R. Dittrich , K. Moritz, *Studies on a novel route to C/SiC*, Advanced Engineering Materials, Vol. 6, N° 7, pp 568 - 572, 2004
- [6] A.R. Boccaccini, P.A. Trusty, D.M.R. Taplin et C.B. Ponton, *Colloidal processing of a mullite matrix material suitable for infiltrating woven fibre preforms using electrophoretic deposition*, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 16, pp 1319 – 1327, 1996
- [7] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, J.R. Groza et Z.A. Munir, *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process, I. Effect of dc pulsing on reactivity*, Materials Science and Engineering, Vol. A 394, pp 132 – 138, 2005
- [8] W. Yucheng et F. Zhengyi, *Study of temperature field in spark plasma sintering*, Materials Science and Engineering, Vol. B90, pp 34 – 37, 2002
- [9] T. Yamamoto, H. Kitaura, Y. Kodera, T. Ishii, M. Ohyanagi et Z.A. Munir, *Consolidation of nanostructured b-SiC by spark plasma sintering*, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 87, N° 8, pp 1436 – 1441, 2004
- [10] J.D. Kuntz, G.-D. Zhan and A.K. Mukherjee, *Nanocrystalline-matrix ceramic composites for improved fracture toughness*, MRS Bulletin, pp 22- 27, January 2004
- [11] N. Eberling-Fux, R. Pailler, A. Guette, S. Bertrand et E. Philippe, *Impregnation of 3D woven carbon fibre preforms by electrophoretic deposition of single and mix of non oxide ceramic nanoscale powders, and densification of the composite material*, Materials Science Forum, CIMTEC 2006, proceeding in press
- [12] G. Schwier, I. Teusel and M.H. Lewis, *Characterization of SiC powders and the influence of powder properties on sintering*, Pure & Appl. Chem., Vol. 69, n°6, pp 1305 – 1316, 1997
- [13] E. Gomez, J. Echeberria, I. Iturriza and F. Castro, *Liquid phase sintering of SiC with additions of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>*, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, pp 2895 – 2903, 2004

- [14] Y. Ding, S. Dong, Z. Huang and D. Jiang, *Fabrication of short C fiber-reinforced SiC composites by spark plasma sintering*, Ceramics International, 2005
- [15] F. Lamouroux, X. Bourrat, R. Naslain and J. Thebault, *Silicon carbide infiltration of porous C-C composites for improving oxidation resistance*, Carbon, Vol. 33, N° 4, pp 525 – 535, 1995
- [16] W. Yucheng and F. Zhengyi, *Study of temperature field in spark plasma sintering*, Materials Science and Engineering, Vol. B90, pp 34 - 37, 2002
- [17] K. Niihara, R. Morena and D.P.H Hasselman, *Evaluation of the KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios*, Journal of Materials Science Letters, Vol. 1, pp 13 – 16, 1982
- [18] K. Niihara, A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics, Journal of Materials Science Letters, Vol. 2, pp 221 – 223, 1983









## **Résumé**

Des matériaux composites à matrice céramique micro-nanostructurée et renfort fibreux en carbone ont été élaborés dans le système Si-B-C-X (X = Ti, N) par l'intermédiaire d'un nouveau procédé hybride alliant fiabilité, rapidité et minimisation des coûts. Ce dernier combine une étape d'imprégnation de préformes 3D (environ 2 mm d'épaisseur) à partir de suspensions de poudres céramiques nanométriques carbures et borures, suivie d'une étape de densification de la matrice pulvérulentes du composite. L'objectif repose sur la conception d'une matrice multiphasée améliorée présentant une ou des phases réfractaires, une phase borée assurant les mécanismes d'autocicatrisation dès 600°C et une phase déviatrice de fissures. Les applications envisagées sont aéronautiques pour un domaine de température de 600°C à 1100°C. Deux voies d'élaboration ont été explorées suivant la nature de la suspension initiale, à savoir des suspensions de poudres de carbure de silicium ou de carbure de titane dans lesquelles une poudre de carbure ou de nitrure de bore est ajoutée.

Dans le cas de suspensions à base de poudres de SiC, le mélange de particules est dispersé dans un système suspensif à base d'éthanol et de polyéthylène imine. Les préformes avec ou sans interphase sont imprégnées à coeur de matériau et présentent des taux de remplissage compris entre 55 % et 70 % pour des temps d'exposition de 1 à 2 min. Ces dernières sont ensuite densifiées par frittage flash ou par infiltration réactive à partir de titane ou d'alliages fondus de manière à former respectivement des composites  $C_f / SiC - B_4C$  ou  $SiC - BN$ , et des composites  $C_f / SiC(TiC) - TiB_2 - Ti_3SiC_2$ . Le nitrure de bore et la phase ternaire  $Ti_3SiC_2$  joue le rôle de fusible mécanique et d'interphase discrète au sein de la matrice composite. Dans le cas de suspensions à base de poudres de TiC, les particules sont préalablement soumises à un traitement acide en vue d'améliorer la dispersion du mélange de poudres dans le système éthanol + polyéthylène imine. Présentant des taux d'imprégnation compris entre 50 % et 60 %, le matériau préimprégné est ensuite infiltré par du silicium ou un de ses alliages de manière à réaliser des composites à matrice  $SiC(TiC) - TiB_2 - Ti_3SiC_2$ . L'ensemble des matériaux élaborés est caractérisé d'un point de vue morphologique, physico-chimique et mécanique. Des corrélations structure – propriétés sont établies.

## **Abstract**

Micro-nanostructured matrix composites with a carbon fibrous reinforcement were elaborated in the Si-B-C-X system (X = Ti, N) using a new fast, cost effective and reliable hybrid process. The developed process combines an impregnation step of 3D preform from nanoscale carbides and borides powders suspensions, and a densification step of the green body. The objective relies on the carrying out of an improved multiphased matrix with refractory phases, a boron-based phase ensuring self-healing mechanisms from 600°C and a crack deflection phase. The planned applications are in the aeronautics domain in a 600°C – 1100°C temperature range. Two elaborations ways were explored depending on the nature of the initial suspension: silicon carbide or titanium carbide with the addition of boron carbide or boron nitride.

In the case of SiC-based suspensions, the mix of particles was dispersed in ethanol using polyethylene imine as a surfactant. Preforms impregnation leads to high packing densities and homogeneous green structures with impregnation ratio including between 55 % and 70 % for 1 to 2 min impregnation times. Then, these preforms were densified using spark plasma sintering or reactive melt infiltration with liquid titanium or alloys in order to fabricate respectively  $C_f / SiC - B_4C$  or  $C_f / SiC - BN$  composites, and  $C_f / SiC(TiC) - TiB_2 - Ti_3SiC_2$  composites. Boron nitride and the ternary phase  $Ti_3SiC_2$  are used as mechanical fuses and discrete interphases inside the composite matrix. In the case of TiC-based suspensions, the particles are firstly submitted to an acidic treatment in order to improve the dispersion of the mix of powders in the ethanol + polyethylene imine system. With impregnation ratio between 50 and 60 %, the green composite is then infiltrated using liquid silicon or one of its alloys to carry out composites with a  $SiC(TiC) - TiB_2 - Ti_3SiC_2$  matrix. Finally, the different synthesized materials are characterized from a morphological, physicochemical and mechanical point of view. Structure – properties relationships are established.

## **Mots clés**

Composite à matrice céramique, imprégnation par électrophorèse, frittage flash, infiltration réactive à partir d'un alliage fondu, matrice nanostructurée,  $Ti_3SiC_2$

## **Key words**

Ceramic matrix composite, electrophoretic impregnation, spark plasma sintering, reactive melt infiltration, nanostructured matrix,  $Ti_3SiC_2$