



HAL
open science

Amélioration de la durée de vie du matériau C/MAC consolidé par voie liquide

Dominique Jehl

► **To cite this version:**

Dominique Jehl. Amélioration de la durée de vie du matériau C/MAC consolidé par voie liquide. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2006. Français. NNT: . tel-03615448

HAL Id: tel-03615448

<https://hal.science/tel-03615448>

Submitted on 21 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 : 3268

THÈSE

présentée à

l'Université Bordeaux 1

Ecole Doctorale des Sciences Chimiques

par **Dominique JEHL**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : **PHYSICO-CHEMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE**

**AMÉLIORATION DE LA DURÉE DE VIE DU MATÉRIAU C/MAC
CONSOLIDÉ PAR VOIE LIQUIDE.**

Soutenue le 23 novembre 2006

Après avis de :

MM.	Gilbert FANTOZZI	Professeur Université Lyon 1	Rapporteurs
	Philippe MIELE	Professeur Université Lyon 1	

Devant la commission d'examen formée de :

Mme	Marie - Anne DOURGES	Ingénieur de recherche CNRS	Président
MM.	Gilbert FANTOZZI	Professeur Université Lyon 1	
	Alain GUETTE	Professeur Université Bordeaux 1	
	Jacques LAMON	Directeur de recherche CNRS	
	Philippe MIELE	Professeur Université Lyon 1	
	Jean-Marie PARENTEAU	Ingénieur SPS	

Membres invités :

MM.	René PAILLER	Ingénieur de recherche CNRS
	Yves PREL	Ingénieur CNES

Table des matières

Introduction	7
1 Synthèse bibliographique	11
1.1 Introduction	12
1.2 Les éléments constitutifs d'un Composite Thermostructural : Fibre et Matrice	12
1.2.1 Les Fibres : Compétition entre Performance et Coût	12
1.2.2 Les Matrices : du Carbone au Carbure de Silicium, applications	15
1.3 Les procédés d'élaboration	19
1.3.1 Le procédé de Densification par Voie Gazeuse	20
1.3.2 Les procédés de Densification par Voie Liquide	21
1.3.3 Les procédés Hybrides : amélioration des propriétés, abaissement des coûts	25
1.4 L'amélioration des propriétés mécaniques des CMC face à l'oxydation	28
1.4.1 Le comportement mécanique de composites C/SiC : ductilité par multifissuration	28
1.4.2 Protection accrue des CMC face à l'oxydation : mise au point de la Matrice Auto-Cicatrisante	32
1.5 Conclusion	38
2 Mise en place du sujet : démarche adoptée et techniques expérimentales	39
2.1 Introduction	40
2.2 Démarche adoptée : méthode comparative	40
2.2.1 Travaux préliminaires : Définition des matériaux référé- rences	40
2.2.2 Hiérarchisation des besoins d'une préforme consolidée	41
2.3 Développement des outils de caractérisation	42
2.3.1 Outil mécanique : rigidité globale de la préforme	42
2.3.2 Outil morphologique intra-fil : infiltrabilité de la pré- forme consolidée	43

2.4	Techniques expérimentales	45
2.4.1	Préforme et précurseurs testés	46
2.4.2	Elaboration des échantillons	46
2.4.3	Flexion 3 points	48
2.4.4	Préparation métallographique des enrobés	48
2.5	Elaboration des matériaux C(CVL)/MAC	49
2.5.1	Elaboration et découpe des matériaux	49
2.5.2	Caractérisation mécanique en traction à température ambiante et fatigue (600°C et 1200°C) sous air	49
2.6	Conclusion	50
3	Paramètres de consolidation : Etude et Optimisation	53
3.1	Introduction	54
3.2	Etude des précurseurs de Carbone	54
3.2.1	Précurseur de type Resol : consolidation inter-fils	54
3.2.2	Précurseur de type Novolaque : consolidation intra-fil	58
3.2.3	Confrontation des résultats Resol / Novolaque	61
3.3	Etude des précurseurs de Céramique	62
3.3.1	Polysilazane et Polysiloxane : bonnes propriétés intra-fil	63
3.3.2	Conclusion : mise au point d'un critère de validation global	66
3.4	Développement des procédés de consolidation mixte	69
3.4.1	Méthode Bi-Matrice ou Double Consolidation	69
3.4.2	Méthode Mélange de précurseurs Carbone & Céramique	73
3.5	Conclusion	79
4	Qualification des Matériaux C(CVL)/MAC : Traction et Fa-	81
	tigue	
4.1	Introduction	82
4.2	Comportement en traction à Température Ambiante	84
4.2.1	Traction Monotone	84
4.2.2	Traction Cyclée	84
4.2.3	Bilan - Discussion	90
4.3	Comportement en Fatigue à Haute Température	92
4.3.1	Fatigue à 600°C :	92
4.3.2	Fatigue à 1200°C :	105
4.3.3	Conclusion	118
	Conclusion	129
	A Article 1	141
	B Article 2	151
	C Article 3	161

D Article 4	169
E Courbes de durée de vie à 600°C	181
F Courbes de durée de vie à 1200°C	187

Introduction

L'apparition des matériaux composites a permis de faire progresser considérablement certains secteurs tels que l'automobile, l'aéronautique ou encore les sports et loisirs. Ces matériaux sont reconnus pour leur légèreté et leur solidité, deux caractéristiques essentielles à ces secteurs industriels. Le principe de base d'un composite réside dans l'association d'au moins deux matériaux non miscibles dont les propriétés individuelles se complètent pour obtenir un matériau aux caractéristiques globales améliorées, propriétés qu'aucun des constituants pris à part ne pourrait atteindre. Généralement, on distingue (i) les fibres (ou *renfort*), qui sont le constituant procurant les propriétés de rigidité et (ii) la matrice, qui assure le maintien, la protection et le transfert des efforts à travers les fibres lors d'une sollicitation.

Les composites Structuraux : Les matériaux composites les plus couramment utilisés et développés depuis les années 50 sont constitués de fibres de verre ou de carbone (pour les matériaux qualifiés de haute performance) et d'une matrice plastique organique (Composite à Matrice Organique, CMO) de type epoxy ou phénolique. Ce type de matériau permet d'alimenter très largement le domaine du sport de compétition (ski, cyclisme, golf...) et le secteur aéronautique, si bien que le marché des fibres de carbone a littéralement explosé ces dernières années, les fabricants étant obligés de doubler leur production. L'ouvrage de Bathias [2005] rassemble des informations techniques (mise en oeuvre, comportement) et économiques sur ce type de matériaux composites et détaille les applications actuelles.

Ces matériaux composites sont sans cesse en développement afin de mettre au point le composite idéal pour l'application voulue. Dans les années 80, un laboratoire hollandais met au point le Glare, composite à fibres de verre et matrice epoxy/aluminium. Cette association permet d'obtenir un matériau doté d'une grande résistance mécanique (fibres de verre) accompagnée d'une grande capacité de déformation (matrice aluminium ductile). Sa grande résistance au feu et au rivetage en font un excellent candidat pour les fuselages des gros porteurs A310 et plus récemment A380. En terme de gain de masse et donc de réduction de la consommation de carburant, le matériau composite a été la solution idéale pour répondre aux exigences

strictes du cahier des charges de l'A380. Celui-ci est le premier avion pour lequel le caisson central est entièrement en composite à fibres de carbone, ce qui a permis l'économie d'une tonne. D'ici à 10 ans, le secteur aéronautique souhaite doubler la part des composites de ce type pour atteindre les 50 % en masse.

Les composites ThermoStructuraux : Des cycles carbone/résine haute performance élaborés par Corima^{®1}, PME d'une quinzaine de personnes, jusqu'aux tuyères de fusée carbone/carbone fabriqués par Snecma Propulsion Solide², filiale du groupe SAFRAN, les matériaux composites sont au coeur d'autant de type d'entreprises que de secteurs industriels. Les autres domaines porteurs avec l'aéronautique concernent l'industrie militaire et spatiale. Par rapport aux composites froids, les composites à vocations militaires ou spatiales doivent non seulement être très résistants mais doivent faire face à des températures extrêmes de l'ordre de 1000°C à 2000°C (rentrée atmosphérique) tout en étant peu sensibles à l'oxygène ravageur dans ces conditions. A ce stade, on parle de Composites à Matrice Céramique (CMC), réfractaires, où les fibres sont en carbone ou en carbure de silicium (SiC). Les premières, peu onéreuses ($\simeq 30$ €/kg [Berreur et al., 2002]) car très répandues sont très vulnérables face à l'oxydation. Les secondes, stables sous oxygène, ont du mal à conquérir le marché du fait de leur prix très élevé (≥ 1000 €/kg). C'est ainsi que les matériaux composites à fibres de carbone, protégées par une matrice SiC, ont été mis au point dans les années 80. Ils sont actuellement de bons candidats pour les volets chauds, en sortie de réacteurs d'avions militaires (600°C). En ce qui concerne le domaine spatial proprement dit, ce sont les composites carbone/carbone qui sont les plus utilisés pour les tuyères ou col de tuyères de la fusée Ariane 5, ou encore pour les protections thermiques des corps de rentrées atmosphériques (missile balistique). Pour ces applications, le carbone est retenu pour sa résistance thermique (jusqu'à 3000°C), en prenant en compte, dans le dimensionnement des pièces, une épaisseur suffisante pour compenser la consommation du carbone par l'oxygène, phénomène appelé « l'ablation ». Une grande voie de recherche se développe dans le but de remplacer ces composites carbone/carbone par des composites C/SiC ou SiC/SiC pour assurer la « réutilisation » des protections, ce qui aurait un impact économique bénéfique (véhicule de rentrée).

Les matériaux composites thermostructuraux ont un fort potentiel, ce qui motive le LCTS et d'autres laboratoires partenaires à améliorer leur performances et plus particulièrement la durée de vie, c'est-à-dire leur capacité à résister dans le temps aux sollicitations mécanique et thermique et ce sous at-

¹Loriot (26)

²Le Haillan (33)

mosphère oxydante. Dans cette optique et dans la lignée du développement du C/SiC, la Matrice dite Auto-Cicatrisante (MAC) a été mise au point récemment. Il s'agit d'une matrice céramique multicouche présentant les intérêts (i) de dévier les fissures matricielles et retarder ainsi la progression de l'oxygène vers les fibres de carbone, et (ii) de créer des oxydes protecteurs par réaction de l'oxygène avec certaines couches, permettant ainsi de cicatrifier les fissures. La durée de vie des matériaux carbone/céramique a alors été multipliée par 100. Si les recherches continuent à faire progresser ainsi les performances de ces matériaux, ceux-ci pourraient bientôt remplacer les métaux super-alliages des moteurs d'avions civils.

Contexte industriel de la thèse : C'est dans le contexte de l'amélioration des performances du matériau à fibre de carbone/matrice auto-cicatrisante (MAC) que les travaux de recherche dont il est question dans ce mémoire se sont déroulés, le sujet étant lié en partie à la réduction des coûts du procédé. Effectivement, l'élaboration de la matrice MAC s'effectue selon un procédé d'infiltration par voie gazeuse ou Chemical Vapour Infiltration (CVI). Cette méthode de densification consiste à déposer la matrice au sein d'un tissu fibreux par craquage des molécules d'un précurseur gazeux dans des conditions de température et de pression spécifiques. Le tissu fibreux doit être maintenu dans un outillage de consolidation en graphite, et le dépôt matriciel s'effectue de manière concentrique autour de chacune des fibres. L'outillage est ensuite retiré pour continuer la densification. L'inconvénient de ce type de procédé est lié aux temps de densification qui approchent la centaine d'heures, ce qui le rend relativement onéreux. Ainsi, il a été décidé par Snecma Propulsion Solide d'alléger les coûts de fabrication en remplaçant l'outillage de consolidation externe par une consolidation in-situ. Celle-ci s'effectuerait via le procédé d'imprégnation par voie liquide, ou Polymer Impregnation and Pyrolysis (PIP), qui consiste à imprégner la préforme fibreuse par un précurseur organique liquide et à le traiter thermiquement pour obtenir un résidu réfractaire solide. Ce type de procédé est celui adopté pour l'élaboration des CMO et permet de bénéficier d'une plus grande liberté de moulage des pièces, notamment pour les pièces de grandes dimensions. Lorsque le matériau est consolidé à la forme voulue, la densification MAC par CVI peut alors s'effectuer sans outillage, ce qui augmente le rendement du procédé. L'objectif de la thèse est ensuite « *d'améliorer la durée de vie du matériau C/MAC consolidé par voie liquide* ».

Le sujet de thèse : Plus précisément, les travaux consistent à fabriquer des matériaux composites par un procédé « hybride » combinant les procédés PIP et CVI. Les procédés sont mis au point selon des critères d'ordre méca-

nique et morphologique relatifs aux matériaux intermédiaires obtenus après la première étape de fabrication par voie liquide. Des relations propriétés mécaniques/microstructure sont établies afin d'identifier et de comprendre les mécanismes d'endommagement des matériaux achevés (consolidation par voie liquide PIP puis densification par voie gazeuse CVI) en traction à température ambiante et fatigue à haute température (600°C et 1200°C) sous atmosphère oxydante. L'influence des phases issues de la consolidation voie liquide sur les propriétés mécaniques des matériaux densifiés est étudiée.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

Sommaire

1.1	Introduction	12
1.2	Les éléments constitutifs d'un Composite Thermostructural : Fibre et Matrice	12
1.2.1	Les Fibres : Compétition entre Performance et Coût	12
1.2.2	Les Matrices : du Carbone au Carbure de Silicium, applications	15
1.3	Les procédés d'élaboration	19
1.3.1	Le procédé de Densification par Voie Gazeuse	20
1.3.2	Les procédés de Densification par Voie Liquide	21
1.3.3	Les procédés Hybrides : amélioration des propriétés, abaissement des coûts	25
1.4	L'amélioration des propriétés mécaniques des CMC face à l'oxydation	28
1.4.1	Le comportement mécanique de composites C/SiC : ductilité par multifissuration	28
1.4.2	Protection accrue des CMC face à l'oxydation : mise au point de la Matrice Auto-Cicatrisante	32
1.5	Conclusion	38

1.1 Introduction

Les Matériaux Composites à Matrice Céramique regroupent une large gamme de matériaux. La grande famille des Matériaux Composites de synthèse est complète si on leur associe les Composites à Matrice Organique et les Composites à Matrice Métallique. D'autres classifications sont établies en fonction des applications, en séparant les Composites dits de Grande Diffusion, occupant une grande part de marché, et les Composites à Hautes Performances réservés aux secteurs de forte valeur ajoutée tels que l'aéronautique, le médical ou encore les sports et loisirs. On étudiera ici les caractéristiques des matériaux se rapprochant du sujet de thèse, à savoir ceux appartenant à la fois à la famille des Composites à Hautes Performances et des Composites à Matrice Céramique.

Ainsi, après la définition des matériaux de base Fibre / Matrice constitutifs d'un Composite à Matrice Céramique ou Composite ThermoStructural, les différentes voies d'élaboration sont décrites ainsi que les domaines d'application. Un paragraphe est spécialement consacré à l'étude des matériaux dont la Matrice est Auto-Cicatrisante (MAC). L'intérêt de la matrice MAC est montré à travers un comparatif des comportements mécaniques à haute température des composites à matrices SiC et MAC.

1.2 Les éléments constitutifs d'un Composite Thermostructural : Fibre et Matrice

1.2.1 Les Fibres : Compétition entre Performance et Coût

Lorsque l'on parle des Matériaux Composites ThermoStructuraux, il est sous-entendu que l'on parle de matériaux réfractaires capables de conserver leurs propriétés mécaniques en température. En général, deux types de fibres sont concernées, les fibres à base de carbure de silicium et les fibres de carbone.

Les fibres de Carbure de Silicium, SiC

Elaboration Les premières fibres de carbure de silicium sont élaborées au cours des années 1970-75, à partir de la dechloration, par du sodium fondu, du dimethyldichlorosilane DMDCS dans le xylène à 130°C sous atmosphère neutre. Le polydimethylsilane PDMS ainsi produit est chauffé aux alentours de 450°C sous atmosphère d'argon en autoclave afin d'obtenir le précurseur de SiC, le polycarbosilane PCS. Celui-ci subit par la suite plusieurs traitements se déclinant en trois étapes successives [Yajima, 1975] :

- Filage du précurseur PCS fondu : le polymère est distillé à 280°C pour améliorer ses propriétés de viscosité et filé pour obtenir les fibres.

- Stabilisation : les fibres sont réticulées via une oxydation sous air jusqu'à 200°C.
- Pyrolyse : les fibres sont traitées à $\simeq 1200\text{-}1300^\circ\text{C}$ sous flux d'azote ou sous vide pour obtenir finalement les fibres SiC continues.

Ce procédé a mené à la fabrication de fibres de *1^{ère} génération*, non stoechiométriques de type Si-C-O (fibre Nicalon) ou, par modification du PCS avant filage, de type Si-Ti-C-O (fibre Tyranno). Des variantes au procédé ont été mises au point par la suite pour tendre vers des fibres stoechiométriques. Ainsi les fibres de *2^{nde} génération* ont été développées par stabilisation via une irradiation puis une pyrolyse à 1300°C. Ces fibres sont de la forme SiC + C (Hi-Nicalon). Les fibres de *3^{ème} génération* sont obtenues soit (i) à partir du premier procédé, avec un traitement 1800°C post-pyrolyse (Tyranno SA, Sylramic), soit (ii) à partir de la voie irradiation, à la suite d'une pyrolyse à 1600°C sous atmosphère neutre enrichie en hydrogène pour obtenir une fibre SiC (Hi-Nicalon S) [Pailler et al., 2005].

Propriétés Les propriétés mécaniques des fibres SiC ont évolué avec les procédés d'élaboration. Les fibres de *1^{ère} génération* ont un module d'Young de l'ordre de 220 GPa, valeur relativement faible par rapport au SiC pur (400 GPa), puisqu'elles sont composées de nanocristaux de SiC enrobés dans une matrice amorphe de type Si-C-O [Naslain, 2004]. La capacité de déformation de ces fibres est par conséquent assez importante ($\varepsilon_R = 1,4\%$). Les procédés d'élaboration des fibres de *3^{ème} génération* ont permis d'obtenir des fibres très raides ($E \simeq 400$ GPa) et stables jusqu'à 2000°C. L'inconvénient majeur de ces fibres avancées, dont les propriétés correspondent à celles requises pour un composite thermostuctural, réside dans leur coût très élevé (≥ 1000 €/kg) qui limite considérablement leur utilisation. C'est principalement pour cette raison que l'attention reste tournée vers les fibres de carbone, moins onéreuses du fait de leur large utilisation pour les CMO, pour l'élaboration de CMC à coût réduit.

Les fibres de Carbone, C

Elaboration Les fibres de carbone ont suscité un intérêt particulier dès les années 1950-60, lorsqu'un besoin de réduction de masse des pièces aéronautiques est apparu. Les fibres les plus répandues actuellement sont fabriquées à partir de polyacrylonitrile PAN et de brais isotrope ou anisotrope.¹ On s'attardera à décrire le procédé d'élaboration des fibres ex-PAN (Fig. 1.1), ces fibres étant au centre de l'étude.

Le procédé consiste au traitement selon trois étapes du précurseur

¹Autres précurseurs : viscosse ou rayonne, cellulose.

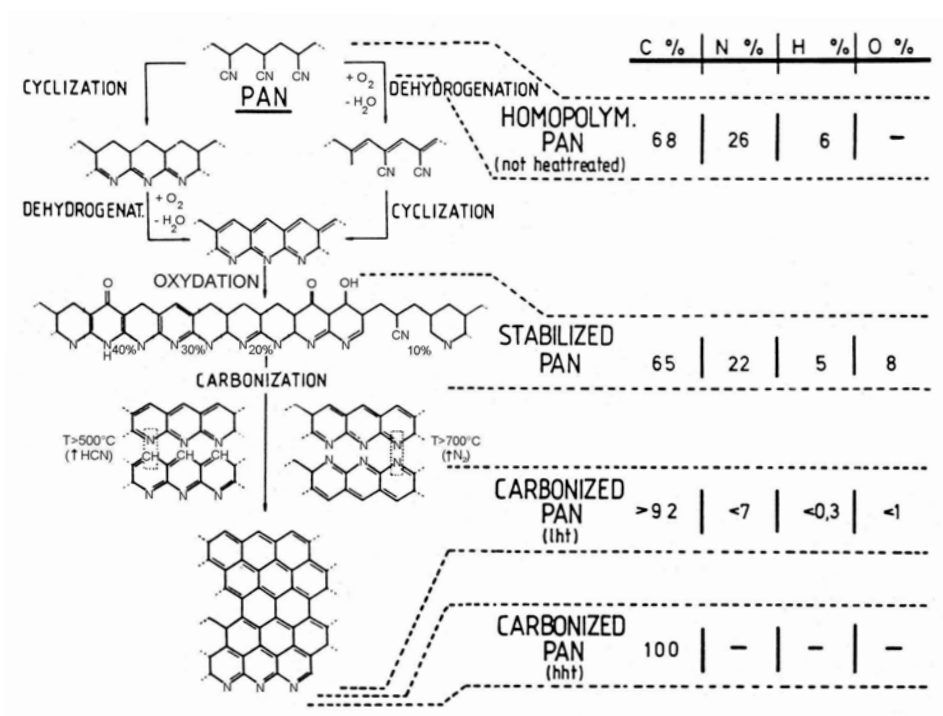


FIG. 1.1 – De la fibre PAN à la fibre de carbone. D’après [Fitzer, 1989].

PAN sous forme de fibres [Johnson, 1990; Fitzer, 1989] :

- Stabilisation et étirage des fibres PAN : les fibres polymères sont oxydées à 220°C pour les rendre infusibles. Au cours de ce traitement, les fibres sont étirées pour abaisser leur diamètre et améliorer leur structure.
- Carbonisation : les fibres sont pyrolysées jusqu’à 1200-1700°C sous atmosphère neutre afin d’éliminer les atomes d’azote N et d’hydrogène H, principalement sous forme d’acide cyanhydrique HCN, d’ammoniac NH₃, d’oxygène O d’azote et d’eau. Aux alentours de 1500°C, la conversion des molécules de PAN en feuillets de carbone graphitique est complète.
- Graphitisation : les fibres de carbone peuvent être traitées jusqu’à 2500-2800°C afin d’aligner les feuillets de graphène pour augmenter significativement leur module d’Young.

Les fibres de carbone ex-PAN se déclinent sous différentes formes, fonctions de leur stade avancé ou non dans le procédé. Ainsi on distingue les fibres de Haut Module HM - anciennement de type I - lorsqu’elles sont graphitisées, les fibres Haute Résistance HR - type II - lorsqu’elles sont pyrolysées aux alentours 1200°C et enfin les fibres à Module Intermédiaire IM - type III

- lorsqu'elles sont pyrolysées à des températures intermédiaires. Les fibres de carbone ex-braï mésophasique sont intrinsèquement de type HM ou Ultra Haut Module UHM car les molécules polyaromatiques planes, source des plans de graphène et présentes dans la mésophase, sont alignées dans l'axe de la fibre lors du filage.

Structure et Propriétés Les fibres de carbone sont composées d'un enchevêtrement complexe de plans de graphènes disposés parallèlement entre-eux et majoritairement dans le sens longitudinal. Les défauts d'orientation, comme montrés (Fig. 1.2 a), sont à la base du comportement de rupture précoce des fibres de carbone par rapport au cristal de graphite parfait ($\sigma_R = 100$ GPa). En effet, les cristallites désorientées sont soumises à des surcontraintes locales qui se traduisent, lors de la mise sous tension de la fibre, par des contraintes de cisaillement causant la rupture du plan basal [Bennett et al., 1983]. Les fibres de carbone ont donc des contraintes à rupture de l'ordre de 2 à 5 GPa selon le type. La diffraction des rayons X permet d'accéder aux paramètres d_{002} , L_c et L_a des domaines cohérents (Tab. 1.1). On remarque alors que les fibres HM ou UHM ont des domaines cohérents de plus grandes dimensions par rapport à une fibre HR, ce qui leur confère un module d'Young de l'ordre de 400-600 GPa contre $\simeq 250$ GPa respectivement. Comme signalé auparavant, il est possible d'améliorer les propriétés mécaniques des fibres de carbone en apportant l'énergie nécessaire à la réorientation des cristallites. La Fig. 1.3 montre des clichés Haute Résolution de Microscopie Electronique en Transmission (MET) d'une fibre de carbone ex-PAN HR brute (température d'élaboration $\simeq 1200^\circ\text{C}$) et de la même fibre traitée à 1600°C . L'augmentation sensible de la longueur de cohérence est bien mise en évidence, ce qui élève le module de 260 à 320 GPa, et la contrainte à rupture de 3,5 à 4,5 GPa.

Les fibres de carbone sont donc de très bons éléments de renforts pour les composites thermostructuraux. Elles sont capables de résister à des températures allant jusqu'à 3000°C . Cependant, l'inconvénient majeur de ces fibres réside dans leur faible résistance à l'oxydation sous température, débutant dès 450°C . Ainsi, pour les applications "longues durées" et haute température, il convient de les protéger efficacement contre l'oxydation lors de la mise au point de la matrice.

1.2.2 Les Matrices : du Carbone au Carbure de Silicium, applications

Les Composites C/C

Les composites Carbone/Carbone sont développés depuis les années 1960 principalement pour les applications aérospatiales. Ils répondent aux

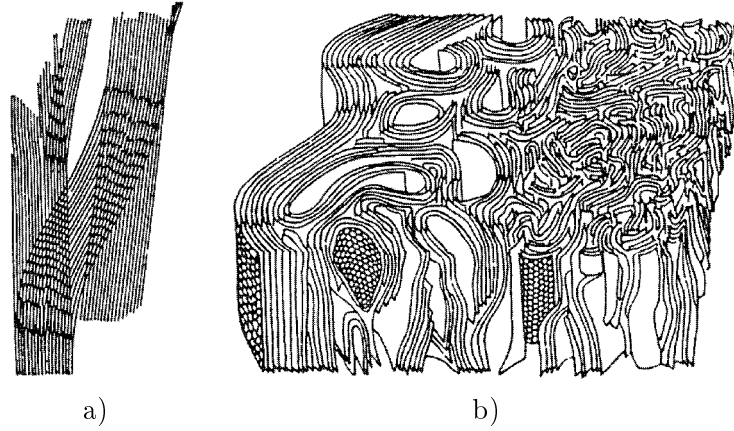
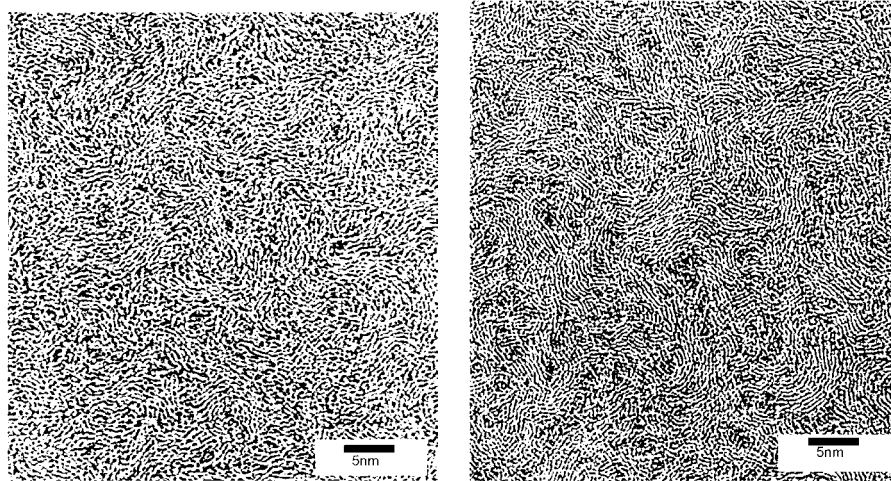


FIG. 1.2 – Microstructure a) longitudinale et b) tri-dimensionnelle d'une fibre de carbone ex-PAN HM selon Johnson. D'après [Bennett et al., 1983].

TAB. 1.1 – Propriétés structurales et mécaniques de fibres de carbone. D'après [Naslain, 2005a; Bernhart, 2003].

Propriétés		d_{002} (nm)	L_a (nm)	L_c (nm)	E (GPa)	σ_R (GPa)	ε_R (%)
ex-PAN	HR	0.360	2-4	1.7	200-300	3.5-4.9	1.5-2.0
	HM	0.350	8-10	6.0	400-600	2.7-4.0	0.7-1.0
ex-Brai	HM	0.342	5-10	12.5	400-600	≈ 2.0	0.4-0.5
	UHM	0.337	9-12	27	≥ 600	≈ 2.3	0.3



a) Brute : $d_{002} = 0.354$ nm, $L_c = 1.5$ b) THT : $d_{002} = 0.348$ nm, $L_c = 2.3$

FIG. 1.3 – Clichés MET Haute Résolution d'une fibre ex-PAN HR a) brute b) THT 1600°C.

exigences de réduction de masse ($\rho = 1,3-2,5$, contre 7,5 pour l'acier et 4-5 pour les alliages de Titane), de forte conductivité thermique nécessaire à l'évacuation de la chaleur et de bonnes propriétés mécaniques (E jusqu'à 300 GPa, σ_R jusqu'à 900 MPa) [Windhorst and Blount, 1997]. Ils présentent le grand avantage de conserver, voire d'améliorer leur résistance mécanique au-dessus de 1200°C, seuil à partir duquel les superalliages commencent à faiblir. Le principal problème connu des C/C, déjà soulevé dans le cas des fibres de carbone, concerne leur sensibilité à l'oxydation qui débute aux alentours de 450-500°C et s'intensifie avec la température. La ruine du matériau est imminente lorsque l'oxygène diffuse au sein des fibres assurant la tenue mécanique, et détériore les propriétés globales du composite.

Les composites C/C ne sont pas pour autant affectés industriellement, bien qu'ils ne se limitent encore qu'à l'industrie aéronautique, spatiale ou du sport haute technologie en raison de leur fort coût de production. Grâce à leurs remarquables propriétés de friction, les disques de freins d'avions, développés par Messier-Bugatti, sont élaborés en composites C/C ainsi que les freins de formule 1 (Fig. 1.4 a). En freinage d'atterrissage classique, la température et les temps de sollicitation restent assez bas pour l'utilisation du C/C. Une autre grande application concerne la propulsion spatiale (col de tuyère & tuyère Ariane 5, Fig. 1.4 b) développée par Snecma Propulsion Solide. Dans ces conditions extrêmes de température ($T = 3000^\circ\text{C}$), l'érosion de la pièce au cours de la poussée est prise en compte dans le dimensionnement. Les C/C sont enfin largement utilisés comme bouclier thermique de missiles balistiques (tête des ogives nucléaires) lors de la rentrée atmosphérique. On ne considère qu'une seule utilisation du matériau. La biocompatibilité du carbone avec les tissus organiques humains en font des matériaux potentiels pour les prothèses. Cependant, leur coût élevé limite leur utilisation face aux actuelles prothèses en Titane.

Les composites C/C sont donc bien implantés dans l'industrie de haute technologie. Dans le domaine aérospatial, l'objectif actuel est de concevoir des matériaux ré-utilisables pour lesquels les matrices à base de carbure de silicium sont à envisager.

Les matrices à base de Carbure de Silicium

Au même titre que les C/C, les composites C/SiC sont caractérisés par de très bonnes propriétés mécaniques et thermiques conservées à haute température ($\geq 1200^\circ\text{C}$). La stabilité du carbure de silicium face à l'oxygène (jusqu'à 1500°C) a permis aux C/SiC de remplacer le superalliage Inconel 718 pour les volets externes des moteurs militaires M 53 et M 88-2 (Fig. 1.5 a) dès les années 1980 [Naslain and Christin, 2003; Christin, 2002]. Cette application longue durée (700°C, environnement oxydant) convient

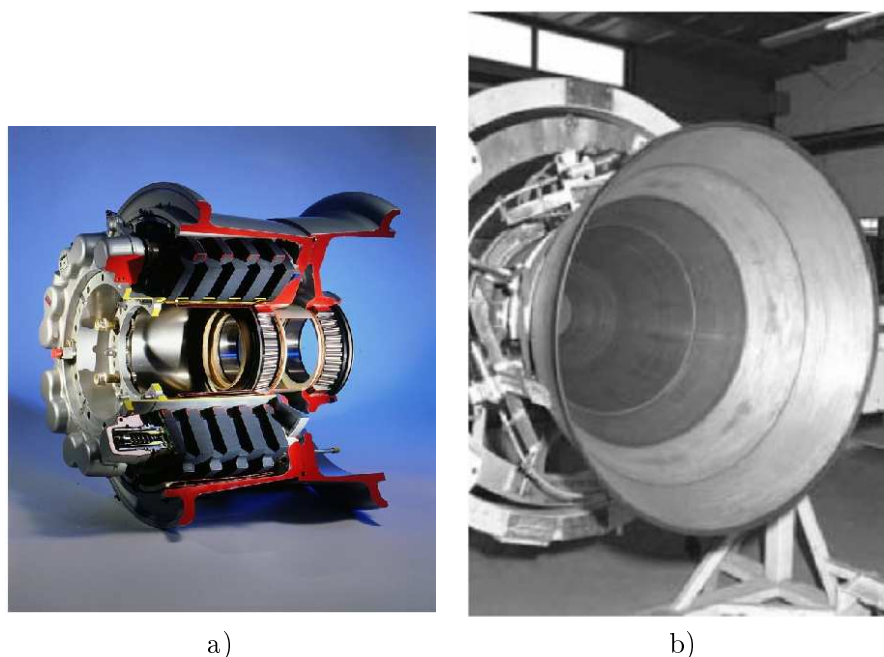


FIG. 1.4 – Matériaux composites C/C a) Puits de chaleur d'A 320 d'après Messier Bugatti b) Tuyère de lanceur d'après Snecma Propulsion Solide.

parfaitement à ce type de matériau et répond à la demande de réduction de la masse (50 % de gain par rapport au superalliage), des coûts (par rapports aux SiC/SiC) et d'augmentation de la durée de vie (par rapport aux C/C). D'autres pièces non-rotatives internes des moteurs peuvent être remplacées par les composites carbone/céramique. Cependant, l'environnement étant plus agressif ($\simeq 1100^{\circ}\text{C}$), il faut considérer une matrice céramique avancée plus performante que la matrice SiC monolithique. Effectivement, une pièce C/SiC est caractérisée par une fissuration importante de la matrice lors du refroidissement après élaboration due aux différences de coefficient de dilatation ($\text{CTE}_{\text{FibreC}} \simeq -0,1 \text{ à } -0,5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$, $\text{CTE}_{\text{MatriceSiC}} \simeq 4 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$). Une nouvelle matrice dite autocicatrisante fut développée récemment pour répondre au besoin. Cette matrice céramique est séquencée et composée de phases productrices de verre lors de l'oxydation, ce qui cicatrise les ouvertures et protège plus efficacement les fibres (cf. § 1.4.2). Le matériau C/MAC a déjà été évalué pour l'application volet interne. Sa durée de vie a été de l'ordre de 1000 h [Naslain and Christin, 2003]. La dernière étape visée, avant les pièces rotatives et la céramisation totale des moteurs [Ravaud, 2005], serait la chambre de combustion où la température est de l'ordre de 1200°C et l'atmosphère est davantage corrosive. Ces matériaux sont encore au stade de développement.

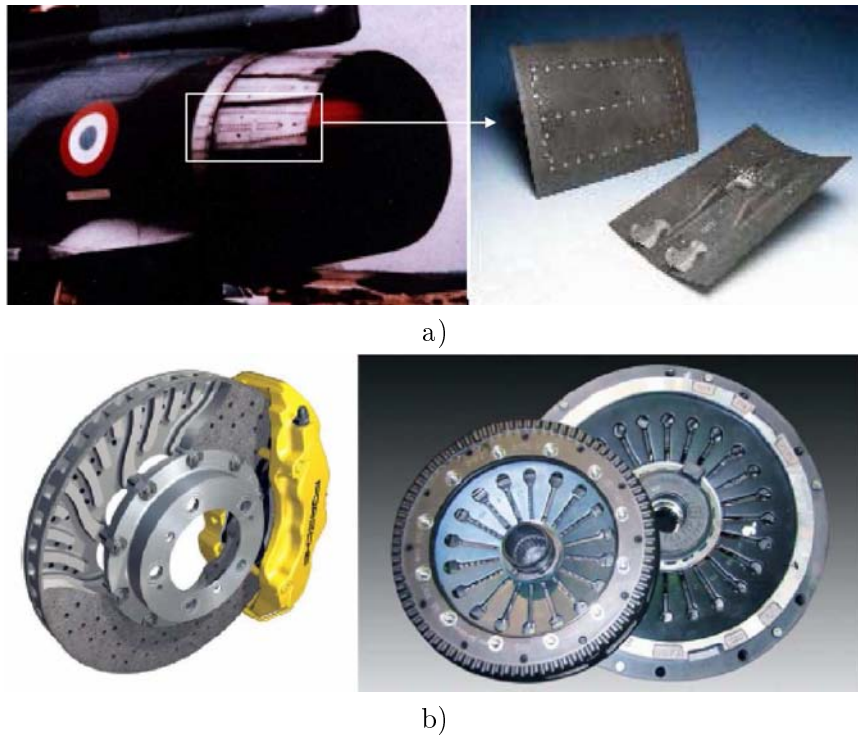


FIG. 1.5 – Matériaux composites C/SiC a) Volets externes Moteur M 88 d'après Snecma Propulsion Solide b) Disque de frein et d'embrayage de Porsche d'après [Krenkel and Berndt, 2005].

D'autres applications des C/SiC en cours de développement concernent le freinage et le spatial [Krenkel and Berndt, 2005; Schmidt et al., 2004; Fouquet, 2003]. Du côté freinage, les propriétés tribologiques semblent être améliorées (augmentation du coefficient de frottement). Concernant la rentrée atmosphérique, les matériaux C/SiC sont envisagés pour la fabrication de boucliers réutilisables. Les températures de fonctionnement sont de l'ordre de 800°C à 1600°C et les boucliers sont soumis à des chocs thermiques et des chargements cycliques sous atmosphère oxydante passive et active [Naslain, 2005b]. La matrice auto-cicatrisante est à envisager pour cette application. C'est précisément dans ce contexte que le CNES et Snecma Propulsion Solide ont défini le sujet de thèse dont il est question dans ce mémoire.

1.3 Les procédés d'élaboration

L'élaboration des matériaux composites consiste à densifier une préforme fibreuse, représentant l'âme mécanique du composite, par la future matrice. Plusieurs voies d'élaboration existent et le choix d'un procédé par rapport à un autre est souvent fonction des propriétés attendues du matériau et du

coût de fabrication global. Les procédés de fabrication des composites thermostrostructuraux se regroupent suivant trois grandes classes. On compte les procédés de densification par voie gazeuse, par voie liquide, et par une combinaison de procédés appartenant aux deux classes précédentes. Les procédés dits « hybrides » sont de plus en plus étudiés puisqu'ils permettent, toujours en fonction de l'application visée, d'améliorer certaines caractéristiques des matériaux.

1.3.1 Le procédé de Densification par Voie Gazeuse

Principe Le procédé de densification par voie gazeuse (Chemical Vapour Infiltration, CVI) consiste en la décomposition, au sein d'une préforme fibreuse, d'un précurseur gazeux dans des conditions de température et de pressions spécifiques. Le procédé est isobare et isotherme. La température se situe autour de 900-1100°C, la pression est réduite aux alentours de 1-15 kPa [Loumagne et al., 1995a]. La composition de la phase gazeuse introduite dans le réacteur est le troisième paramètre influençant la nature des dépôts effectués [Loumagne et al., 1995a]. La Fig. 1.6 donne un aperçu d'un réacteur industriel et de la réaction chimique globale de la transformation du Méthyl-TrichloroSilane MTS en SiC et d'un hydrocarbure en carbone, en général CH₄. Le précurseur gazeux, supporté par un gaz vecteur H₂ (dans le cas du MTS), traverse le réseau poreux de la préforme maintenue dans un outillage perméable, et subit une décomposition chimique donnant naissance à la phase matricielle croissant autour des fibres.

Caractéristiques Le grand intérêt de la densification matricielle par CVI réside dans le parfait contrôle de la composition et de la microstructure du dépôt réalisé [Loumagne et al., 1995b], ce qui est primordial pour la qualité du composite. Ce procédé a la particularité de réaliser des dépôts concentriques autour des fibres, si bien que chacune des fibres est individuellement protégée par la matrice. L'aspect protecteur est important lorsque les matériaux sont soumis à l'oxydation. La CVI offre la possibilité de faire des dépôts successifs permettant ainsi de déposer l'interphase² de pyrocarbone précédant la matrice céramique [Naslain, 2004]. De manière plus fine, il est possible de réaliser des dépôts séquencés et successifs d'épaisseur nanométrique, aspect intéressant lorsque l'on veut promouvoir la déviation des fissures pour augmenter les propriétés mécaniques [Tagushi et al., 2004].

Le procédé CVI comporte certains inconvénients. De par le mode de dépôt concentrique de la matrice, les composites sont intrinsèquement poreux, de l'ordre de 10 à 15 %, ce qui pénalise la conductivité thermique

²La notion d'interphase est abordée § 1.4.1.

(cf. § 1.3.3). Les temps de densification sont en général de l'ordre de la centaine d'heures, la vitesse de dépôt devant être obligatoirement réduite pour éviter de boucher trop rapidement les pores les plus petits. Certains paramètres du procédé, tel que le gradient de pression ou le gradient thermique peuvent être modifiés pour augmenter la vitesse de dépôt [Golecki et al., 1995; Besmann, 1995]. Le procédé devient alors très vite onéreux en terme de coût de fonctionnement et de maintenance. De même, l'utilisation de l'outillage de maintien est pénalisant car il doit subir des ré-usinages réguliers, il réduit le rendement du procédé et devient lourd d'utilisation lorsqu'il s'agit d'élaborer de grandes pièces ou des pièces de formes complexes. Cela se traduit par des hausses des coûts du procédé. On aborde ici le contexte du sujet de thèse, qui consiste à développer une méthode de consolidation in-situ de la préforme fibreuse dans le but, à terme, d'éliminer l'outillage de maintien.

Il faut également souligner le fait que la réaction de décomposition du MTS produit de l'acide chlorhydrique qu'il faut absolument piéger (cf. Fig. 1.6). D'autres précurseurs ont été développés permettant d'augmenter le rendement (5 à 10 % avec MTS) et limiter les résidus pénalisants d'un point de vue environnemental. Ils restent malheureusement trop onéreux pour élargir leur utilisation.

1.3.2 Les procédés de Densification par Voie Liquide

Principe Les procédés « voie liquide » les plus courants consistent à imprégner une préforme fibreuse par un précurseur sous forme liquide dilué ou non. Le réseau poreux de la préforme est ainsi comblé par le précurseur, l'imprégnation sous pression ou sous vide pouvant améliorer la densification à coeur de préforme. Les précurseurs de carbone couramment utilisés sont des résines de type phénolique ou des brais de pétrole ou de houille. Dans le cas des résines organiques (procédé PIP, Polymer Impregnation and Pyrolysis), un traitement thermique de polymérisation ou réticulation aux alentours de 200°C sous oxygène est réalisé afin de rendre le polymère solide et infusible. La phase carbonée est obtenue après pyrolyse sous atmosphère neutre ($\simeq 900-1000^{\circ}\text{C}$) du matériau solidifié, après élimination des divers composés volatils [Fisher, 1993]. Les brais sont thermoplastiques, ce qui complique le procédé. Il faut tenir compte de l'évacuation des gaz à travers la matrice liquide et la réduire par une carbonisation sous pression nécessitant alors un outillage [Fitzer and Manocha, 1998b]. Les matrices SiC sont obtenues également par voie PIP, par pyrolyse d'un précurseur liquide tels que les PolyCarboSilane PCS ou Polyvinylsilanes. Le précurseur peut être imprégné sous forme de poudre provenant du broyage de la résine polymérisée, ou sous forme d'un mélange de résine et de poudre [Gonon et al., 1995a]. Le procédé LSI, Liquid Silicon Infiltration, diffère du procédé PIP. Il consiste à

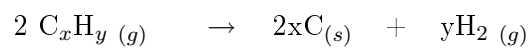
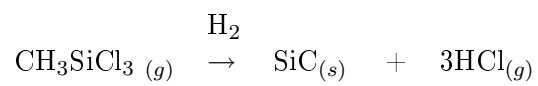
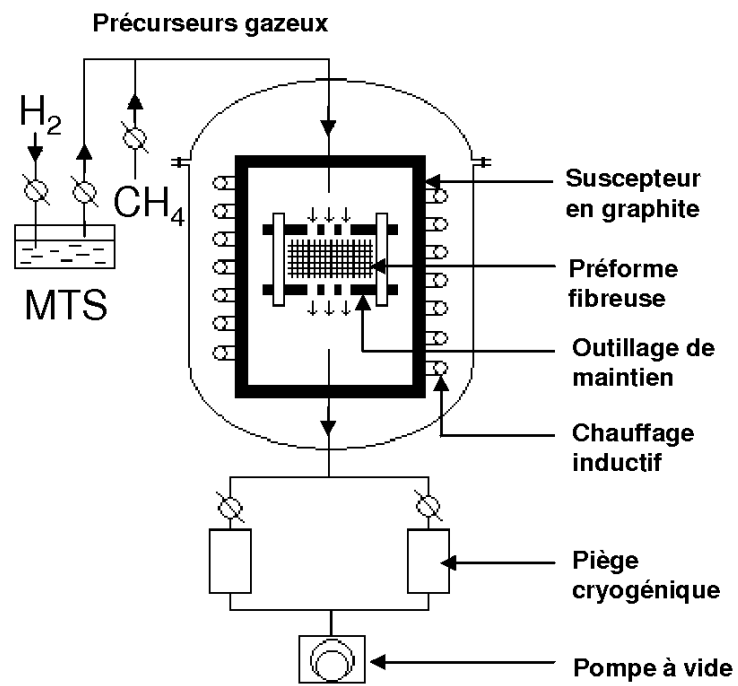


FIG. 1.6 – Schéma représentatif d'une installation industrielle de densification CVI. D'après [Naslain, 2004].

imprégner une préforme, pré-densifiée par du carbone CVI ou PIP, par du silicium sous forme liquide (1410°C). Le silicium réagit avec le carbone de consolidation pour donner le carbure correspondant [Naslain, 2004]. La suite du paragraphe concerne uniquement le procédé PIP.

Caractéristiques Le procédé de densification PIP présente l'intérêt d'être peu contraignant en terme d'appareillages rendant le procédé simple et offre de plus amples possibilités de moulage par rapport à la CVI par exemple. L'apparition de porosités et de fissures matricielles provenant du retrait volumique lié au départ des composés volatils lors de la pyrolyse, nécessite souvent la multiplication des cycles imprégnation/pyrolyse (jusqu'à 7 à 10 cycles) [Fisher, 1993] afin d'atteindre la densité désirée. Ces cycles permettent d'augmenter les propriétés mécaniques du composite [Takeda et al., 1999]. Pour diminuer les cycles d'imprégnation, des résines à hauts rendements ont été développées [Fisher, 1993] mais leur coût élevé n'a pas permis de dépasser le stade du laboratoire. D'autres solutions consistent à ajouter des charges dans le polymère (poudres de carbone, SiC ou métalliques) permettant de réduire les porosités et d'améliorer encore les propriétés mécaniques [Kohyama et al., 2000; Stantshev et al., 2005]. D'un point de vue microstructural, il est quasi impossible d'obtenir une matrice aux propriétés aussi bien contrôlées que par la voie CVI. Le carbone obtenu après pyrolyse d'une résine phénolique est isotrope non-graphitizable, composé de domaines de faibles dimensions ($d_{002} = 0,377$, $L_c = 1,1$ nm) avec peu d'organisation prépondérante [Fitzer and Manocha, 1998a]. Des zones davantage texturées existent près de la surface des fibres. Les contraintes dues au retrait de la résine au cours de la carbonisation sont plus importantes en ces zones et conduisent à une anisotropie locale. De même, le SiC obtenu par pyrolyse à 900-1000°C est souvent amorphe. Un traitement à haute température 1300-1500°C est en général nécessaire pour cristalliser le résidu céramique [Gonon et al., 1995a].

Précurseurs Carbone de type Phénolique Resol

Un précurseur de type phénolique est obtenu par la réaction de formaldéhydes (F) avec des groupements phenols (P) en milieu acide ou basique. Lorsque le rapport molaire P/F est inférieur à 1 et la réaction catalysée sous environnement basique, la résine phénolique obtenue est de type *Resol*. Ces résines sont souvent liquides et polymérisent par polycondensation des monomères. A l'inverse, lorsque la réaction est menée sous pH acide avec un excès de phenol, la résine phénolique est de type *Novolaque* [Knop and Scheib, 1979; Lenghaus et al., 2002]. Le précurseur est alors composé de chaînes linéaires plus longues. Un agent durcisseur est nécessaire à leur réticulation.

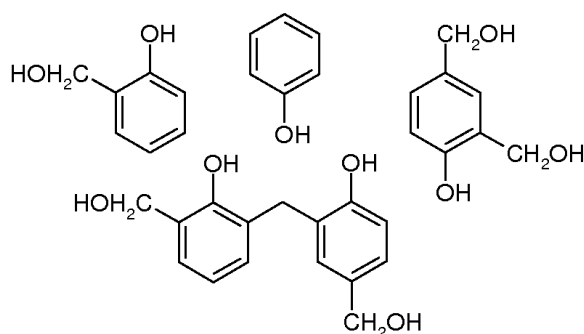


FIG. 1.7 – Résine phénolique de type Resol.

Polymérisation Un précurseur phénolique de type Resol est composé de monomères de faible masse moléculaire. Ce sont des motifs phénoliques uniques ou reliés par un pont méthylénique (Fig. 1.7). La polymérisation de la Resol consiste en la polycondensation, aux alentours de 160-180°C, des différents monomères donnant naissance ainsi à un réseau tridimensionnel amorphe et infusible [Bathias, 2005]. Chaque monomère est alors relié principalement par des ponts méthyléniques qui vont se scinder et réagir entre-eux au cours de la pyrolyse.

Pyrolyse Le mécanisme chimique de pyrolyse d'une résine phénolique polymérisée proposé reprend celui de Trick and Saliba [1995]. Certaines différences peuvent être mises en évidence avec d'autres modèles, les étapes principales restant néanmoins identiques [Baudry, 2004]. Trois étapes majeures sont à distinguer selon la température. Dans le premier domaine de température ($300 \leq T \leq 550^\circ\text{C}$), les ponts méthyléniques en bout de chaîne polymère se rompent donnant, selon l'endroit de rupture, des groupements crésols ou phénols (cf. Fig. 1.8 a). Parallèlement, la condensation de groupes phénols avec les ponts méthyléniques produit des groupements R-CH et de l'eau (b). A plus haute température, pour $400 \leq T \leq 800^\circ\text{C}$, les groupements phénols restant mènent à la formation de ponts éthers et à la production d'eau (c). L'apparition d'hydrogène H₂, provenant de la rupture d'une part de ponts méthyléniques et d'autre part des groupements R-CH, réagit avec les fonctions méthylènes permettant la création d'une structure carbonée avec liaison simple C-C (d). L'eau produite au cours des réactions précédentes peut réagir également avec les groupes fonctionnels alimentant le système en H₂ et monoxyde de carbone CO. La décomposition des ponts éthers préalablement produits est également source de CO. Enfin, la dernière étape, jusqu'à 900°C, consiste en la déshydrogénation des carbonisats donnant un résidu de pyrolyse uniquement composé de carbone (e).

La décomposition d'une résine polymérisée produit des gaz et tous ne participent pas au mécanisme. D'un point de vue hygiène et sécurité, la carbonisation d'une résine nécessite donc un bon contrôle des gaz rejetés en sortie de four (CH_4 , H_2 , CO ...) se traduisant par l'utilisation d'une évacuation aspirante ou de charbons actifs. Le choix d'une résine à rendement convenable (≥ 50 - 60 %) présente le double intérêt de diminuer les cycles d'imprégnation/pyrolyse et également de réduire les émissions gazeuses.

Précurseurs Carbone de type Phénolique Novolaque

Réticulation Contrairement à la Resol, le précurseur Novolaque est déjà sous la forme polycondensée. Elle est composée de chaînes linéaires formées de 8 à 12 unités phénoliques reliées par des ponts méthyléniques [Bateman et al., 2001]. La réticulation de ces chaînes nécessite l'apport d'un durcisseur, généralement l'hexaméthylentetramine HMTA. Celui-ci réagit avec les sites réactifs des chaînes créant des intermédiaires réactionnels de type benzoxazine et benzylamine aux alentours de 90 - 120°C (Fig. 1.9) [Zhang et al., 1997]. La décomposition de ces intermédiaires à plus haute température mène à la production de pontages méthyléniques avec les chaînes phénoliques. Au stade réticulé, cela se traduit par une extension des chaînes pour former un réseau hautement réticulé [Zhang et al., 1998]. Les proportions de durcisseur HMTA influencent la structure chimique finale de la Novolaque réticulée.

Pyrolyse Le mécanisme de pyrolyse d'une résine Novolaque reste celui identifié dans le cas de la Resol. Les premières étapes consistent à casser les pontages méthyléniques. Les diverses réactions de condensation et de déshydrogénation mènent à purifier les chaînes carbonées.

1.3.3 Les procédés Hybrides : amélioration des propriétés, abaissement des coûts

Chaque procédé de fabrication présente certains avantages et inconvénients. Les procédés dits « hybrides » consistent à combiner au moins deux procédés de fabrication, l'objectif étant à la fois (i) d'améliorer les propriétés du composite et (ii) de réduire les coûts globaux de fabrication. La plupart des procédés hybrides consistent à densifier une préforme dans un premier temps par voie gazeuse, les propriétés matricielles proches de la fibre étant ainsi bien contrôlées. Des cycles d'imprégnation par PIP peuvent ensuite diminuer le taux de porosités, assez élevé après une première densification par CVI [Masaki et al., 1995]. L'amélioration post-CVI de l'étanchéité d'un composite par voie liquide permet également d'augmenter les propriétés thermiques et mécaniques. Gonon et al. [1995b] montrent qu'au bout de cinq cycles d'imprégnation/pyrolyse, la contrainte à rupture du composite (SiC/C - SiC - SiC) passe de 149 à 380 MPa. L'étanchéité d'un matériau peut

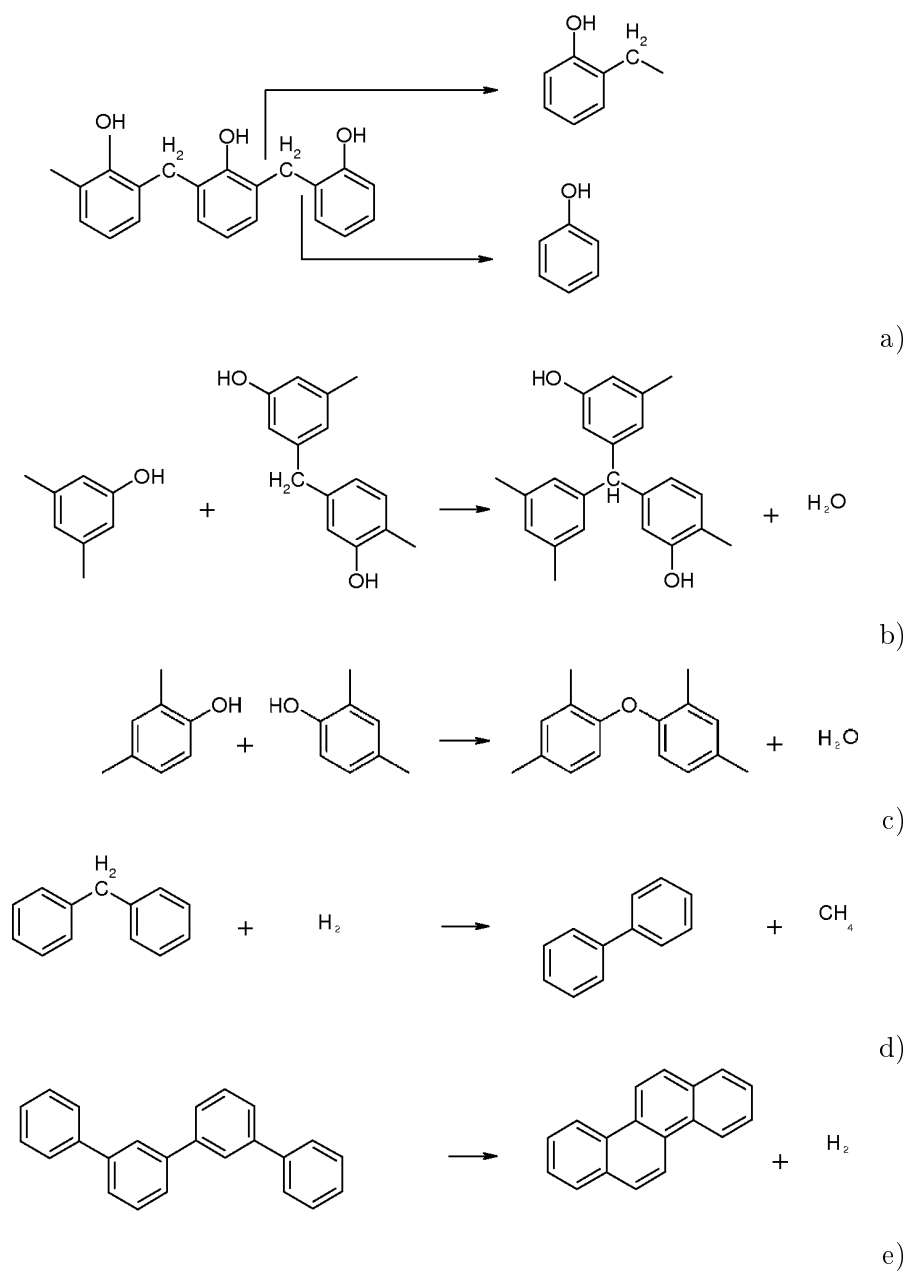


FIG. 1.8 – Mécanismes de pyrolyse d'une résine phénolique polymérisée. D'après [Trick and Saliba, 1995].

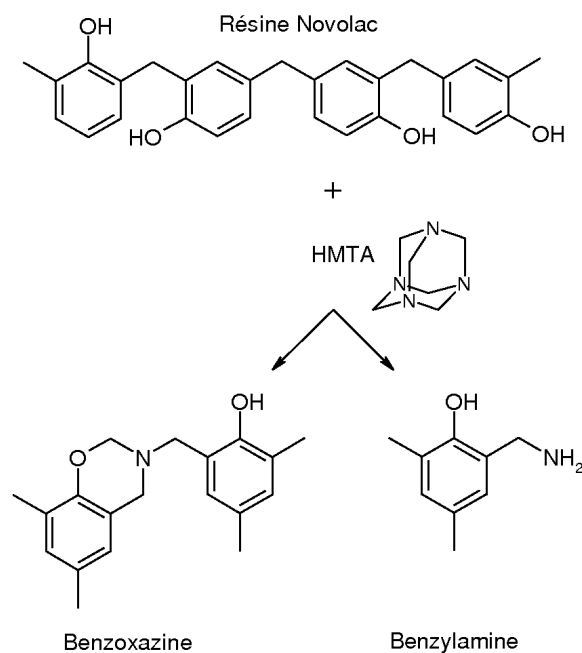


FIG. 1.9 – Intermédiaires réactionnels lors de la réticulation de la Novolaque.

également être améliorée par des cycles RMI (Reactive Melt Infiltration) complémentaires. Ortona et al. [2000] et Nannetti et al. [2002] combinent les procédés CVI et PIP pour améliorer la densification matricielle de préformes dont l'épaisseur dépasse 4 mm. Les préformes trop épaisses peuvent effectivement subir des gradients de densification trop importants pour être densifiées uniquement par CVI. D'autres voies consistent à combiner les procédés PIP et Reaction Sintering RS [Kotani et al., 2001]. Wielage et al. [2003] combinent deux procédés PIP utilisant deux précurseurs différents. L'imprégnation par un précurseur de SiC permet de boucher les fissures provenant de la pyrolyse, en première imprégnation, d'une résine phénolique. Un gain de tenue à l'oxydation est ainsi obtenu. Casadio et al. [1995] mettent au point un procédé de densification comportant quatre cycles d'imprégnation PIP, avec une résine chargée de particules nanométriques de SiC. La porosité résiduelle étant de 20 %, un cycle de densification CVI est prévu.

1.4 L'amélioration des propriétés mécaniques des CMC face à l'oxydation

De par les propriétés intrinsèques des constituants, les CMC sont caractérisés par un comportement mécanique complexe et intéressant à décrire³. Alors que dans le cas des CMO, les fibres assurent la fonction de rigidification de la matrice souple, les fibres des CMC augmentent la ténacité, ou plutôt, améliorent la capacité de déformation du composite dont la matrice est fragile. Les CMC peuvent être ainsi qualifiés de composites *inverses*. Comme dans tout composite, le comportement est alors totalement géré par l'interface entre les fibres et la matrice, à l'échelle du fil et de la fibre. Dans le cas des CMC, l'interphase, constituant qui lie les fibres à la matrice, joue un rôle primordial sur le comportement mécanique global du composite.

1.4.1 Le comportement mécanique de composites C/SiC : ductilité par multifissuration

L'Interphase

Le comportement mécanique d'un composite est dicté par la force de liaison existant entre les fibres et la matrice. La liaison F/M doit être ajustée pour permettre (i) la déviation des fissures s'initiant dans la matrice fragile, pour retarder la rupture du composite, et (ii) la déviation des fissures sans décohésion importante de la matrice, sinon la contribution de la matrice serait nulle [Lamon, 2005]. L'interphase a donc été proposée.

De manière plus précise, l'interphase d'un composite SiC/SiC (valable pour C/SiC) doit remplir des fonctions bien précises [Naslain, 1995] :

- assurer le transfert de charge de la matrice vers les fibres,
- dévier, parallèlement aux fibres, les fissures s'initiant dans la matrice,
- absorber une partie des contraintes résiduelles dues à l'élaboration (coefficients de dilatation F/M),
- diminuer la diffusion de gaz vers les fibres,
- être chimiquement stable aux températures de fonctionnement des composites.

Il apparaît alors qu'un matériau capable à la fois d'adhérer aux fibres et à la matrice, de s'endommager de manière contrôlée dans une direction privilégiée, tout en consommant de l'énergie de fissuration, doit posséder une organisation cristallographique très bien prononcée, dans laquelle les couches seraient orientées parallèlement aux fibres. Ainsi la propagation de la fissure

³On ne considérera que les composites à matrice céramique SiC, à renfort tissé ou multidirectionnel.

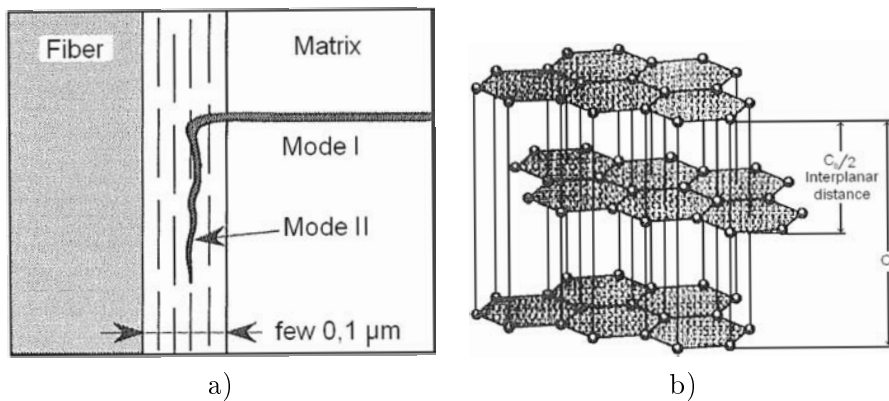


FIG. 1.10 – a) Déviation d'une fissure matricielle au sein d'une interphase organisée b) Structure cristallographique du graphite. D'après [Naslain, 1995].

matricielle est ralentie et déviée (Fig. 1.10). En règle générale, l'interphase d'un CMC est en Pyrocarbone PyC anisotrope élaboré par voie CVI. L'énergie de la fissure arrivant au niveau de l'interphase est absorbée par la décohésion des couches de graphène. Le phénomène de déviation d'une fissure dans une interphase peut également être développé à l'échelle supérieure, en considérant un interphase multicouche séquencée [Tagushi et al., 2004]. La fissure sera alors déviée en premier lieu grâce à la décohésion des séquences PyC/SiC, chacune d'une épaisseur de l'ordre de 10 à 100 nanomètres. Les recherches menées sur l'élaboration et les mécanismes d'endommagement des matériaux multicouches ont permis de développer des composites à matrice séquencée, permettant de dévier les premières fissures à l'échelle de la matrice (cf. § 1.4.2), retardant ainsi l'arrivée de l'oxygène aux fibres.

Loi de comportement en traction

Un composite à matrice céramique présente l'intérêt, lorsqu'il est sollicité, de s'endommager sans rompre, si bien que sa capacité de déformation ($\varepsilon_{SiC/PyC/SiC} \simeq 0,7-0,9 \%$) est supérieure à celle de la matrice SiC considérée séparément ($\varepsilon_{SiC} \leq 0,1 \%$) [Lamon, 2005]. Cette particularité se traduit par l'apparition de domaines bien distincts dans la courbe de comportement en traction d'un composite SiC/SiC (Fig. 1.11) :

- une première zone linéaire correspondant à la déformation élastique du composite,
- une seconde zone non-linéaire traduisant la fissuration de la matrice (flèches),
- une troisième zone linéaire lorsque les fils longitudinaux se déforment élastiquement,

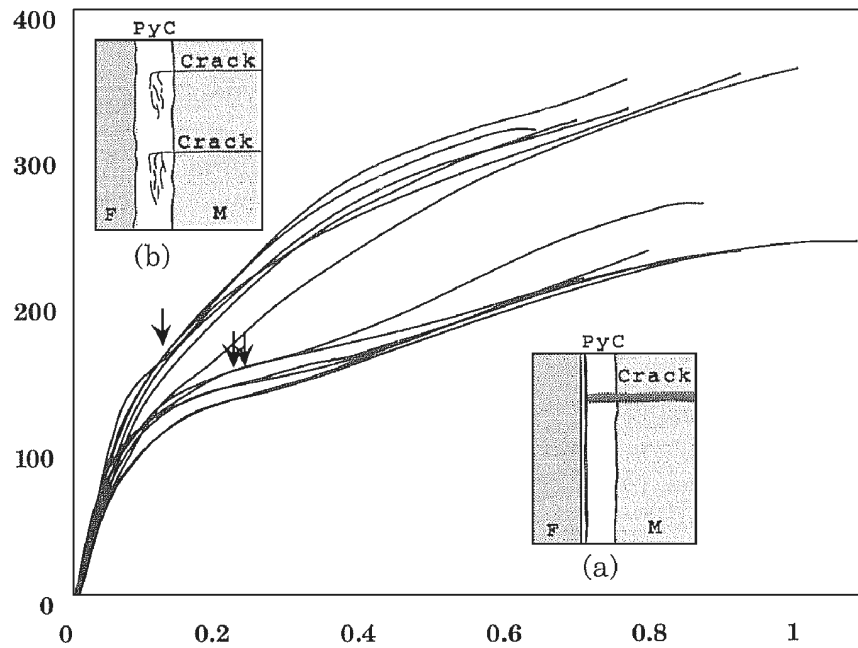


FIG. 1.11 – Courbe comportementale de composites SiC/SiC sollicité en traction : a) interphase faible b) interphase forte. D'après [Naslain, 1995; Droillard, 1993].

- une dernière zone (pas toujours visible) faisant apparaître les premières ruptures de fibres menant à la ruine du matériau.

Le domaine élastique est peu étendu, généralement jusqu'à 0,05 % de déformation pour un SiC/SiC. Il est à noter qu'un composite C/SiC ne possède pas ou que très peu de domaine linéaire puisque la matrice s'endommage lors du refroidissement du four. La matrice SiC se dilatant davantage que les fibres de carbone, la diminution de température mène à la création de fissures longitudinales. Le matériau C/SiC est donc pré-endommagé. Son comportement en traction est rigoureusement identique à celui du SiC/SiC, en considérant un changement d'origine de la courbe.

Le comportement mécanique de ces composites est qualifié d'*élastique-endommageable*. Cela suppose que la matrice, plus raide, participe à la résistance du matériau, mais s'endommage au cours de la sollicitation, amenant les non-linéarités. La loi des mélanges $E_c = E_m V_m + E_f V_f$ permet d'illustrer ce comportement : le terme $E_m V_m$ est prépondérant au départ, la multifissuration de la matrice diminue progressivement sa part dans le comportement, pour arriver au rechargement sur les fibres avec E_c proche de $E_f V_f$.

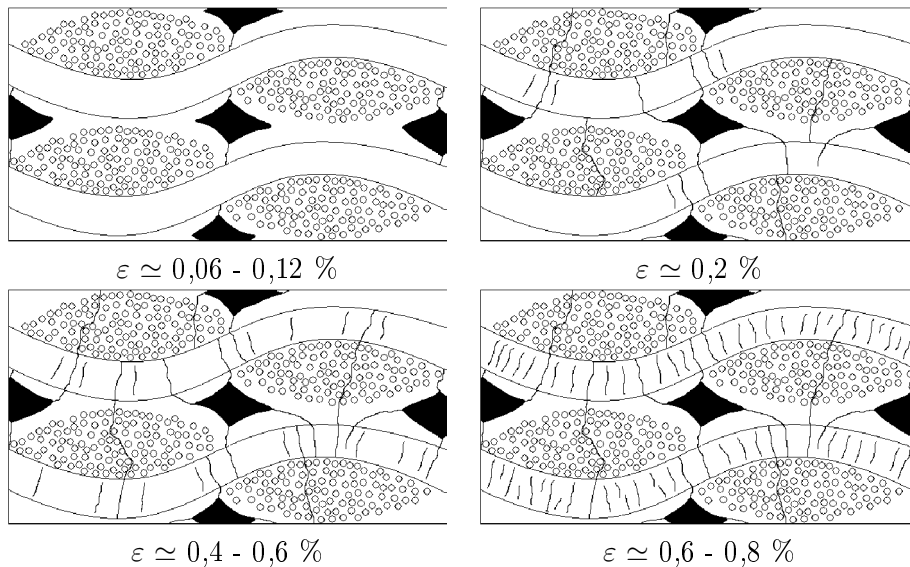


FIG. 1.12 – Mécanisme d'endommagement hiérarchisé d'un CMC lorsqu'il est sollicité en traction. D'après [Lamon, 2005].

Mécanismes d'endommagement

La multifissuration matricielle d'un composite CMC à renfort tissé est un phénomène hiérarchisé pour lequel on établit des modes d'endommagement bien précis et reproductibles. On peut ainsi différencier 3 grandes étapes dans la fissuration de la matrice (Fig. 1.12) :

- A faible déformation, jusqu'à $\varepsilon \simeq 0,12 \%$, les fissures sont amorcées aux *macropores*, là où les concentrations de contraintes sont les plus élevées. Elles sont arrêtées par les fils.
- Les *files transverses* à l'effort appliqué se fissurent ensuite jusqu'à $\varepsilon \simeq 0,2 \%$. Elles sont arrêtées au niveau des fils également. En fonction des interfaces mises en jeu, certaines fissures initiées au stade inférieur peuvent se propager dans les fils transverses si elles ne sont pas déviées.
- Des microfissures transverses se créent ensuite dans les fils longitudinaux jusqu'à $\varepsilon \simeq 0,8 \%$. Elles restent confinées dans les fils, et sont déviées par les monofilaments.

Ce mécanisme de multifissuration matricielle correspond au cas idéal d'un composite SiC/SiC⁴ 2D avec une interphase forte assurant parfaitement son rôle de déviation des fissures. On remarque effectivement qu'à chaque niveau hiérarchique, l'interface Fibre/Matrice ou Fil/Matrice intervient

⁴équivalent pour un C/SiC, déjà fissuré dans les fils transverses après élaboration.

pour stopper ou ralentir la propagation d'une fissure. Ce mécanisme décrit bien le lot de courbes de la Fig. 1.11 correspondant au cas b), où l'interphase forte permet de stopper des fissures en son sein, obligeant la matrice à s'endommager davantage. Le pas de fissuration après saturation est de l'ordre de 80 à 200 μm . La charge est donc progressivement transmise aux fibres. A l'inverse, le lot de courbes du cas a) montre un comportement caractéristique d'une interphase trop décohésive, ne remplissant pas ses fonctions. Les fissures sont certes déviées, mais les longueurs de décohésions matricielles intervenant sont alors trop importantes. Les plateaux visibles vers $\varepsilon \simeq 0,2\%$ pour ces courbes traduisent alors des frottements importants induits par un faible transfert de charge de la matrice vers les fibres. La seconde étape de fissuration décrite précédemment serait, dans ce cas, davantage caractérisée par l'apparition de fissures longitudinales interfils menant à des glissements entre strates.

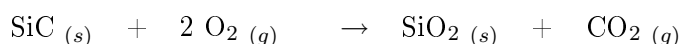
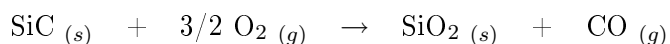
Le bonne gestion de l'interface F/M est donc primordiale. Une protection efficace d'un C/SiC face à l'oxydation passe par un bon contrôle de la liaison F/M afin de limiter les fissures de grandes tailles. Cependant, il apparaît qu'en plus de l'interphase, la matrice doit être travaillée afin de limiter la progression de l'oxygène pour éviter l'atteinte des fibres.

1.4.2 Protection accrue des CMC face à l'oxydation : mise au point de la Matrice Auto-Cicatrisante

Avant de décrire le principe de fonctionnement de la matrice céramique auto-cicatrisante, il convient de connaître les matériaux céramiques intervenant dans sa composition et de comprendre leur mécanismes d'oxydation.

Mécanismes d'oxydation des céramiques dans le système Si-B-C

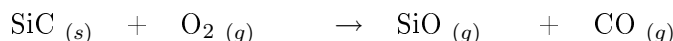
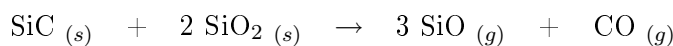
La carbure de silicium SiC Comme déjà abordé au § 1.2.2, le carbure de silicium est un matériau réfractaire dont l'intérêt réside dans sa conservation des propriétés mécaniques et sa stabilité chimique jusqu'à des températures de l'ordre de 1000 à 1200°C. A partir de 1200°C, le SiC commence à s'oxyder en donnant naissance à une couche de silice SiO₂ selon les réactions chimiques suivantes :



Ce mécanisme d'oxydation correspond à l'oxydation passive du SiC se formant sous forte pression partielle d'oxygène [Narushima et al., 1989]. Cette couche peut agir comme une barrière protectrice et imperméable à la pénétration de l'oxygène. Cependant, le rôle protecteur de la silice est

inhibé à plus haute température, celle-ci devenant instable. Jusqu'à 1500°C, l'oxydation du SiC est contrôlée par la diffusion des molécules d'oxygène à travers la couche de silice. La cinétique d'oxydation du SiC est difficilement mesurable, puisqu'elle est fonction de l'état de cristallisation de la silice (silice amorphe ou cristobalite) et de la nature elle-même du SiC selon qu'il est obtenu par frittage ou par CVI. Costello and Tressler [1985] montrent qu'un SiC très dense, élaboré par CVD ou frittage haute pression, est davantage hermétique à la pénétration de l'oxygène qu'un SiC moins dense élaboré avec des agents de frittage, pour lequel l'oxygène pénètre sur 10 à 15 μm après la barrière de silice (jusqu'à 1400°C). Dean-Mo [1997] montre également que la quantité d'agents de frittage de type Al_2O_3 et Y_2O_3 diminue les énergies d'activation par modification de la viscosité de la silice devenant alors davantage perméable à la pénétration de l'oxygène (entre 1200 et 1350°C). A plus haute température (jusqu'à 1700°C) et toujours sous O_2 , l'oxydation est davantage contrôlée par l'oxygène via des mécanismes de diffusion intersticielle ou par l'intermédiaire de sites vacants (rupture des liaisons Si-O) [Narushima et al., 1989]. Dans ce domaine de température, la transformation de la silice en cristobalite diminue la pénétration de l'oxygène au sein de l'oxyde.

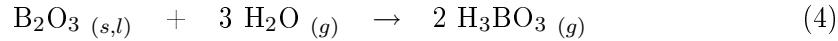
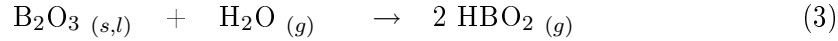
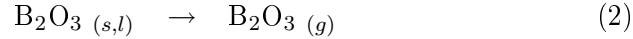
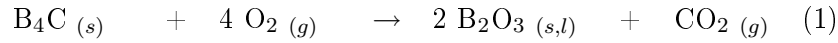
Lorsque la pression d'oxygène est basse, l'oxydation de SiC est qualifiée d'active. La couche passivante va réagir et produire le monoxyde de silicium SiO selon les réactions suivantes :



L'oxydation active, à l'inverse de l'oxydation passive, mène à une perte de masse liée à la consommation de l'oxyde SiO_2 et du SiC.

Le carbure de bore B_4C Le carbure de bore est un matériau réfractaire que l'on peut obtenir par CVD aux alentours de 900-1000°C à partir d'un précurseur de type BCl_3 . Les conditions d'élaboration ainsi que les mécanismes de dépôt ont été étudiés en détails [Berjonneau, 2005]. Le système Bore-Carbone étant relativement complexe (solution solide), le carbure de bore B_4C co-existe en général avec du carbone libre. L'intérêt du B_4C par rapport au SiC réside dans son oxydation, débutant à des températures inférieures, en produisant un verre à bas point de fusion (450°C). Cependant, la volatilisation à haute température du verre formé et sa réactivité avec l'eau diminuent la stabilité de l'oxyde de bore. Les réactions d'oxydation, de volatilisation et de réaction avec l'eau sont les suivantes [Viricelle et al., 2001] :

Sous air sec, l'oxydation du B_4C entre 600°C et 800°C suit une loi para-



bolique qui montre, comme dans le cas du SiC, que l'oxydation est contrôlée par la diffusion au sein de la couche de B_2O_3 . A 900°C , la volatilisation de l'oxyde devient non négligeable mais la production d'oxyde reste positive. Ceci est relié au fait que l'oxyde devient plus fluide donc plus perméable à l'oxygène pour atteindre la sous-couche de B_4C . Sous atmosphère humide, les phénomènes sont les mêmes que ceux décrits précédemment à 700 et 800°C , mais sont amplifiés, l'eau augmentant la diffusion. A 900°C par contre, la production est moindre puisqu'à la consommation accrue de B_2O_3 par l'eau (éq. 3 et 4) s'ajoute sa volatilisation (éq. 2). A 600°C , Viricelle et al. [2001] montrent que les phénomènes ne sont plus reproductibles. L'oxydation du B_4C et la consommation de B_2O_3 sont des réactions compétitives. La couche d'oxyde créée est trop fine, la perte de masse de l'échantillon traduit alors l'oxydation du carbone libre menant à la création de porosités, ce qui entraîne la réaction avec l'eau. Ces mécanismes de formation de l'oxyde confirment ceux préalablement mis en évidence par Sogabe et al. [1995].

Les céramiques dans le système Si-B-C La mise au point de céramiques ternaires Si-B-C a été motivée pour remplir les même fonctions que les céramiques SiC et B_4C mais aux températures intermédiaires à celles pour lesquelles ces dernières sont efficaces en terme de production d'oxydes protecteurs, c'est-à-dire aux alentours de 800°C pour l'oxyde de bore et 1200°C pour la silice. Vandenbulcke and Goujard [1996] et Goujard et al. [1994] ont dans un premier temps tenté d'améliorer la protection anti-oxydante des composites C/C en élaborant un revêtement composé d'une superposition de céramiques B_4C et SiC. Si la couche de SiC est externe, c'est-à-dire une séquence SiC/ B_4C /SiC, la production d'oxyde dans une fissure du SiC aux alentours de 850°C est possible, ainsi qu'à 1300°C et 1500°C . Cependant, la volatilisation de l'oxyde de bore ne peut pas être évité. Vandenbulcke and Goujard [1996] ont donc remplacé la phase B_4C par une phase Si-B-C permettant de diminuer la température de production d'oxyde par rapport au SiC pure. Smeacetto et al. [2003, 2002] et Schulte-Fischedick et al. [2004] ont récemment travaillé sur l'optimisation de la protection externe de C/C par des protections du même type par l'ajout d'oxyde. Goujard and Vandenbulcke [1994], Goujard et al. [1995] ainsi que Berjonneau [2005] ont étudié les mécanismes de dépôts des céramiques base Si-B-C.

L'intérêt de ces céramiques réside dans la flexibilité du comportement d'oxydation avec le pourcentage de bore. Il existe un liquide borosilicaté pour toutes les compositions de SiO_2 et B_2O_3 pour des températures supérieures à 450°C , température de fusion du B_2O_3 [Michaux, 2003]. L'efficacité du ternaire en terme de protection oxydante, qui est fonction de la viscosité, dépendra de la quantité de bore.

La Matrice Auto-Cicatrisante : déviation et cicatrisation des fissures

Principe La matrice auto-cicatrisante (MAC) a été développée aux cours des années 90 dans le but d'augmenter les propriétés de résistance mécanique des C/Céramique en atmosphère oxydante. L'efficacité de la matrice céramique MAC réside dans l'utilisation, à bon escient, de la fissuration matricielle [Lamouroux et al., 1999]. A l'inverse d'un matériau composite à matrice SiC monolithique, pour lequel une fissure matricielle est stoppée ou déviée au niveau des interphases, la matrice MAC possède une architecture multicouche qui suggère la déviation des fissures au sein de la matrice. Cette première caractéristique permet de retarder la progression de l'oxygène vers les fibres en augmentant la longueur du chemin d'accès vers les fibres (Fig. 1.13). La deuxième caractéristique de cette matrice concerne la nature des couches, qui sont des céramiques de différents types productrices d'oxydes et améliorant l'étanchéité de la matrice. Le séquençage d'une telle matrice doit être travaillé en vue d'optimiser au mieux les deux aspects déviation des fissures et production d'oxydes au sein des fissures. Une séquence de type interphase permet de faire la jonction entre les phases matricielles permettant de multiplier le nombre de fissures de petites tailles et améliorant ainsi la cicatrisation [Lamouroux et al., 1999]. En fonction du domaine de température considéré, certaines phases agiront préférentiellement : pour $T \leq 800^\circ\text{C}$, le verre provenant de l'oxydation du carbure de bore B_4C intervient, alors que pour $T \geq 1200^\circ\text{C}$, la protection est assurée par la silice. Entre ces deux températures, on considère une phase borosilicatée provenant de l'oxydation du ternaire Si-B-C.

Propriétés mécaniques La Fig. 1.14 donne un exemple de courbe comportementale en traction d'un composite C/MAC multicouche et d'un C/SiC monolithique. Le matériau à matrice multicouche rompt à une contrainte à rupture inférieure à celle du C/SiC, mais à déformation supérieure. Ceci provient de la complaisance de la matrice MAC, supérieure à celle de la matrice SiC puisqu'elle est composée de plusieurs séquences de carbone inter-couches [Lamouroux et al., 1999]. Le mécanisme de multifissuration matricielle mène à des frottements conséquents aux interfaces de la matrice MAC, phénomène se traduisant par de larges hystérésis lors des cycles de charge/décharge. Les déformations résiduelles, au même titre qu'un C/SiC, proviennent de

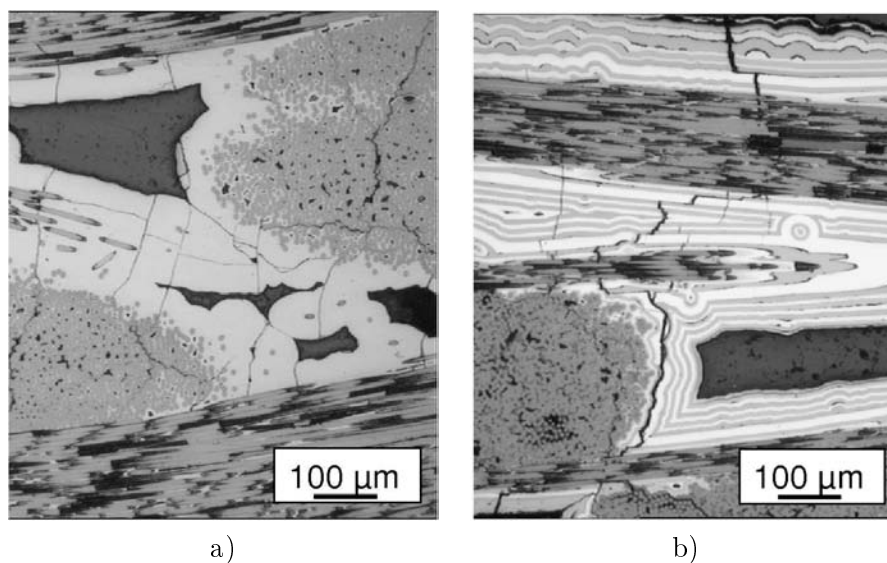


FIG. 1.13 – Progression d'une fissure au sein d'une matrice céramique a) monolithique b) multicouche. D'après LCTS.

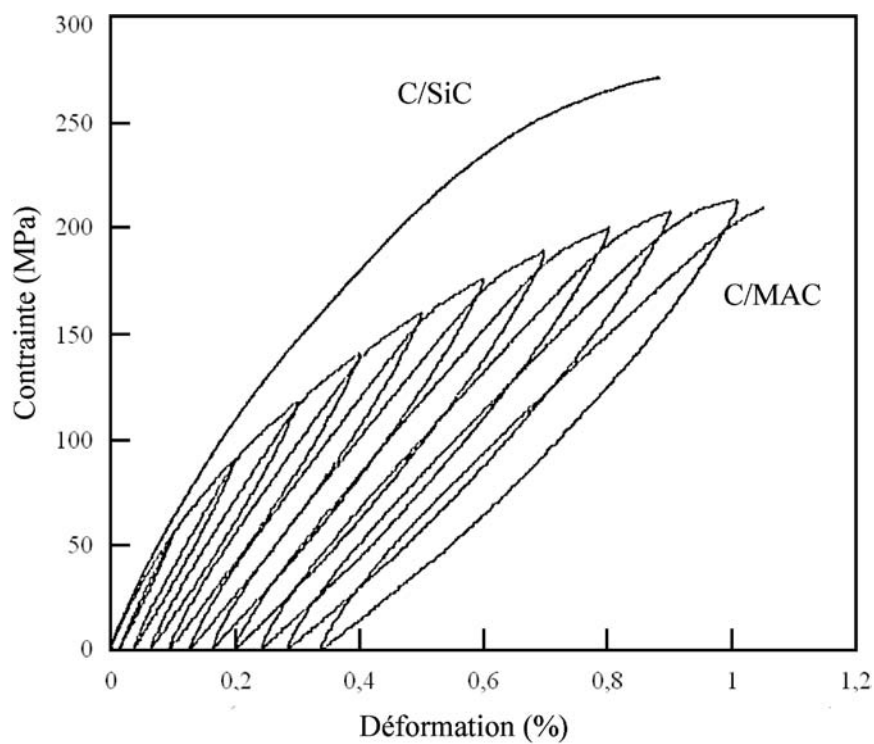


FIG. 1.14 – Exemple de courbes de traction des matériaux C/SiC monolithique et C/MAC multicouches. D'après [Lamouroux et al., 1999].

TAB. 1.2 – Durée de vie d’un matériau C/SiC et d’un matériau C/MAC à 600°C et à 1200°C. D’après [Michaux, 2003].

	600°C	1200°C
C/SiC	18 h 30	42 min ^a
C/MAC	96 h	150 h
	185 h	≥ 190 h

^aTempérature d’essai du C/SiC : 1100°C.

la relaxation des contraintes internes d’origine thermique présentes dans le matériau.

Tenue à l’oxydation Les matériaux composites à matrice auto-cicatrisante sont en général testés en fatigue (traction cyclée charge/décharge), en température et sous atmosphère oxydante. Michaux [2003] met en évidence la différence de durée de vie d’un matériau C/SiC monolithique et d’un composite C/MAC testés dans les mêmes conditions. Le Tab. 1.2 renseigne les résultats de durée de vie à 600°C et à 1200°C. La durée de vie des matériaux à matrice séquencée auto-cicatrisante est largement supérieure à celle du C/SiC, passant d’une dizaine d’heures à plus d’une centaine d’heures à 600°C, et de quelques minutes à plus de 150 heures à 1200°C. On note également que les résultats de durée de vie sont connus pour être dispersés, les phénomènes intervenant étant complexes et pas toujours reproductibles. Michaux [2003] montre que les mécanismes d’endommagement en cours d’essais sont très différents. Le module d’Young du C/SiC diminue très fortement et de façon linéaire jusqu’à rupture, traduisant la consommation progressive de l’interphase de pyrocarbone par l’oxygène, transférant la charge mécanique aux fibres de carbone qui rompent alors rapidement. Dans le cas des matériaux C/MAC, le module varie beaucoup moins vite après cependant une période d’accommodation à l’endommagement s’effectuant les premières heures. Les mêmes types d’évolution sont mises en évidence pour les déformations maximales des matériaux en cours d’essais.

Les différences mises en jeux sont principalement dues à la cicatrisation matricielle. A 600°C, l’oxydation des phases B₄C permet de ralentir la progression de l’oxygène. Comme précisé précédemment, le ternaire Si-B-C intervient dans le matériau C/MAC testé. A 1200°C, la durée de vie est en général améliorée puisque la formation de silice provenant de l’oxydation des

couches externes de SiC intervient, augmentant la viscosité du verre borosilicaté.

1.5 Conclusion

Ce chapitre a permis d'introduire le sujet de thèse à travers la description des procédés les plus couramment utilisés et dont l'association améliore les propriétés des matériaux hybrides fabriqués. Le sujet vise à développer un procédé hybride à partir des deux procédés PIP et CVI. Comme il a été vu, la combinaison de ces deux procédés s'effectue généralement selon une première étape de densification par voie gazeuse, afin de contrôler au maximum les propriétés de la matrice proche des fibres (interphase), suivie d'une seconde étape de densification par CVI ou RMI. Dans le cadre de l'étude, l'originalité réside dans le fait que la première étape du procédé hybride est une imprégnation par voie liquide pour apporter des propriétés de rigidité à la préforme. Les mécanismes de consolidation de différentes résines précurseurs de carbone ou céramique doivent être étudiés pour connaître et maîtriser la disposition des phases de consolidation à l'intérieur de la préforme et étudier leur influence sur la potentialité de la préforme consolidée à être densifiée par la matrice MAC par CVI. Cette étude, abordée dans le chapitre 3, permet de mettre au point les procédés de consolidation les plus adaptés.

La disposition des différents éléments de matrice, provenant des étapes de consolidation puis de densification par voie gazeuse, va par la suite modifier le comportement global des matériaux. Des essais de traction simple/cyclée ainsi que des tests de fatigue en température (600°C et 1200°C) et sous atmosphère oxydante ont pour but de mettre en évidence le rôle de chacun des constituants sur le comportement global des composites. Des relations entre la microstructure des matériaux hybrides (interfaces Fibres/Matrices, disposition spatiale des matrices...) et les propriétés résultantes participent à la compréhension des mécanismes d'endommagement. L'impact des phases de consolidation sur la capacité de cicatrisation de la matrice MAC doit être pris en compte. L'objectif final est de proposer des modifications de structure des matériaux pour améliorer leur comportement et notamment leur durée de vie. Cette étude microstructure/propriétés est abordée dans le chapitre 4.

Enfin le chapitre suivant décrit la démarche d'étude suivie ainsi que les outils qui ont été développés et nécessaires à l'avancement des travaux.

Chapitre 2

Mise en place du sujet : démarche adoptée et techniques expérimentales

Sommaire

2.1	Introduction	40
2.2	Démarche adoptée : méthode comparative	40
2.2.1	Travaux préliminaires : Définition des matériaux références	40
2.2.2	Hiérarchisation des besoins d'une préforme conso- lidée	41
2.3	Développement des outils de caractérisation	42
2.3.1	Outil mécanique : rigidité globale de la préforme	42
2.3.2	Outil morphologique intra-fil : infiltrabilité de la préforme consolidée	43
2.4	Techniques expérimentales	45
2.4.1	Préforme et précurseurs testés	46
2.4.2	Elaboration des échantillons	46
2.4.3	Flexion 3 points	48
2.4.4	Préparation métallographique des enrobés	48
2.5	Elaboration des matériaux C(CVL)/MAC	49
2.5.1	Elaboration et découpe des matériaux	49
2.5.2	Caractérisation mécanique en traction à tempéra- ture ambiante et fatigue (600°C et 1200°C) sous air	49
2.6	Conclusion	50

2.1 Introduction

Le déroulement du projet de recherche a fait appel à la mise en place d'une démarche rigoureuse dont l'application a permis un avancement optimal. Cela passe par une identification correcte des besoins industriels et leur hiérarchisation, cela induit le développement d'outils propres à la problématique. Des méthodes de travail ont été suivies, des appareillages utilisés et entretenus. Les paragraphes qui suivent détaillent ces points qui ont été essentiels à l'obtention des résultats.

2.2 Démarche adoptée : méthode comparative

Plusieurs matériaux composites ont été fabriqués au cours des travaux, chacun correspondant à une méthode de consolidation de la préforme. La difficulté première est de qualifier la méthode de consolidation par rapport au problème posé. La réponse à la question : « Quels sont les besoins industriels ? » permet de définir des critères de sélection et de validation d'un process de consolidation. Pour répondre à cette question, il convient de revenir sur les travaux antérieurs au démarrage du doctorat.

2.2.1 Travaux préliminaires : Définition des matériaux références

Les travaux sur la consolidation voie liquide se sont engagés à Snecma Propulsion Solide (SPS). Plusieurs préformes ont été consolidées, infiltrées par la Matrice Auto-Cicatrisante (MAC) et la durée de vie des matériaux résultant a été évaluée. Ces études préliminaires ont permis d'établir un référentiel constituant les premiers points de repères :

- lors de l'imprégnation d'une préforme, le taux de fibres est ramené à 40 % en volume (préforme sèche : 2,9 mm, 30 % vol. de fibres).
- une préforme consolidée se présente comme un composite à forte porosité, constitué d'une matrice à taux inférieur à 10 % en volume.
- un matériau consolidé est directement densifié par la matrice MAC, sans infiltration préalable de l'interphase, qui fait office de consolidation lors de la fabrication d'un C/MAC entièrement par voie gazeuse.

Ces caractéristiques étant imposées, les matériaux consolidés par voie liquide les plus récemment fabriqués par SPS ont été désignés comme matériaux références. Le Tab. 2.1 rassemble les données concernant ces matériaux. On y distingue le matériau réf-conso, préforme consolidée à 10 % vol de carbone ex-Resol, qui constitue la référence en terme de rigidité à l'état consolidé. La rigidité des matériaux fabriqués sera évaluée relativement à

TAB. 2.1 – Matériaux références utilisés au cours des travaux.

Matériaux	Consolidation	Taux fibres ^a (% vol)	DDV _{600°C,5kN} (h)
réf-conso	C _{Resol} , 10 % vol	40	-
réf-conso _{CVI}	C _{Resol} , 10 % vol	40	3
réf-infil _{CVI}	SiCN _{Polysilazane} , 8 % vol	30	120
réf-tout _{CVI}	-	42	≥ 95

^aPost-consolidation.

réf-conso. Le matériau réf-conso_{CVI} correspond au matériau réf-conso densifié MAC. Sa durée de vie (DDV) à 600°C est de 3 h. La durée de vie du matériau réf-infil_{CVI} est largement supérieure à celle de réf-conso_{CVI}. Cela est relié au procédé de consolidation. Le matériau réf-infil_{CVI} constitue une référence en matière d'infiltrabilité CVI.

Ces trois matériaux sont consolidés par voie liquide. Le composite réf-tout_{CVI} est un C/MAC fabriqué par voie gazeuse. Il représente la référence en terme de durée de vie.

L'expertise morphologique de ces matériaux a permis de dégager les caractéristiques essentielles des matériaux compatibles avec l'application industrielle. Ceux-ci font l'objet du paragraphe suivant.

2.2.2 Hiérarchisation des besoins d'une préforme consolidée

La consolidation par voie liquide d'une préforme doit permettre d'obtenir un matériau suffisamment résistant pour supporter une densification par CVI sans maintien externe. La préforme consolidée doit *bénéficier d'une résistance mécanique suffisante* (i) pour le transport de la pièce et (ii) pour la conservation de la forme lors des cycles de densification (préforme auto-porteuse). Le premier besoin identifié d'une préforme consolidée concerne donc la rigidité, qui sera définie à partir du matériau réf-conso.

Le critère de sélection mécanique est une condition nécessaire mais insuffisante à la validation d'un procédé de consolidation. Effectivement, le Tab. 2.1 permet de mettre en évidence une relation simple entre le taux de fibre volumique et la durée de vie pour les deux matériaux réf-conso_{CVI} et réf-infil_{CVI} : la diminution du taux de fibres lors de la pyrolyse du précurseur polysilazane a permis, après densification CVI, d'augmenter la durée de vie. Il faut également tenir compte du fait que la consolidation avec un résidu non oxydable peut être un facteur déterminant sur la durée de vie. La

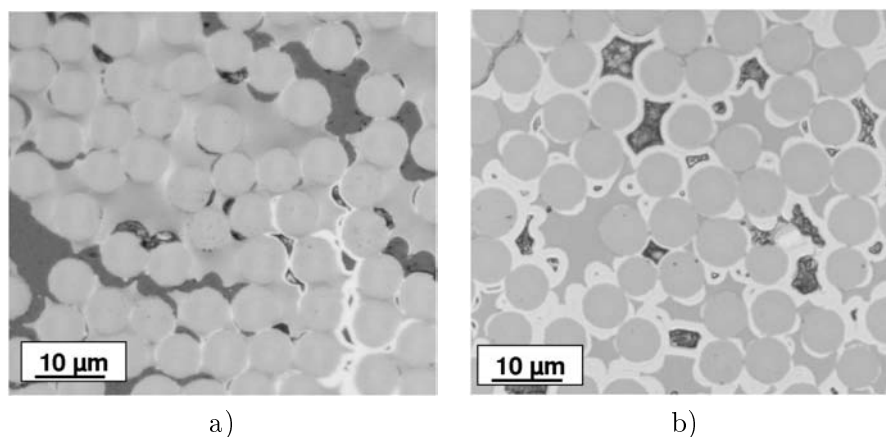


FIG. 2.1 – Morphologie intra-fil des matériaux a) réf-conso_{CVI} et b) réf-infil_{CVI}.

Fig. 2.1 permet d'obtenir un élément de compréhension : après consolidation, le matériau réf-infil_{CVI} bénéficie d'une densification à coeur de fil optimale, protégeant individuellement les fibres, à l'inverse du matériau réf-conso_{CVI}. Les taux de porosité post-consolidation de chacun de ces deux matériaux confirment cette hypothèse : réf-conso_{CVI} 39 %, réf-infil_{CVI} 59 %. Ce constat oriente la définition du second besoin relatif à une préforme consolidée : la méthode de consolidation à développer doit *permettre une densification matricielle post-consolidation suffisante à coeur de fil*, afin de protéger chacune des fibres individuellement.

Une méthode de consolidation n'est validée que si les deux conditions mécanique et morphologique sont remplies. Les critères de sélection mécanique et morphologique correspondant restent encore à définir.

2.3 Développement des outils de caractérisation

La définition des deux caractéristiques principales nécessite à présent l'établissement de critères de validation. Pour ce faire, des outils de caractérisation ont été mis au point et vont permettre de mesurer ou d'évaluer les deux caractéristiques mécanique et morphologique des matériaux consolidés. La description de ces outils est abordée dans les deux paragraphes suivants.

2.3.1 Outil mécanique : rigidité globale de la préforme

La rigidité apportée par la consolidation d'une préforme est évaluée par flexion 3 points. Cet essai a été jugé comme étant le plus pertinent pour répondre au problème posé. Il permet de solliciter directement la tenue mécanique des fils de la préforme. Les taux de matrice mis en jeu étant très faibles, l'essai de traction simple aurait très rapidement sollicité les fibres

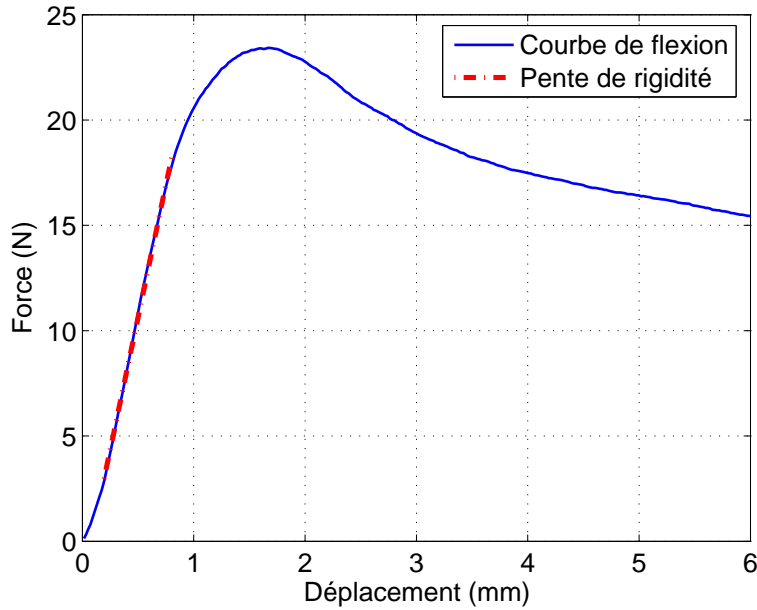


FIG. 2.2 – Courbe de flexion 3 points du matériau réf-conso.

longitudinales, ce qui n'aurait pas apporté d'informations utiles sur la consolidation.

La rigidité des matériaux composites a été calculée à partir de la pente de la partie linéaire $\frac{\Delta F}{\Delta x}$ lors de l'essai de flexion. Une interprétation plus complète, comprenant l'évaluation de la contrainte maximale en flexion σ_{Max} et du module d'élasticité en flexion E_B , ne serait pas justifiée, les formules correspondantes n'étant pas solidement vérifiées dans le cas des matériaux à fort taux de porosité [Davies and Rawlings, 1994]. La Fig. 2.2 présente la courbe Force/Déplacement relative à la sollicitation en flexion du matériau réf-conso. Le coefficient directeur de la droite en pointillés, 25 N.mm^{-1} , est retenu comme étant la rigidité du matériau réf-conso. Tous les matériaux sont par la suite testés de la même manière. Pour simplifier l'évaluation de la tenue mécanique des échantillons, on définit un coefficient de rigidité qui correspond à la rigidité normalisée par rapport à celle de réf-conso.

2.3.2 Outil morphologique intra-fil : infiltrabilité de la préforme consolidée

Evaluation des taux surfaciques de fibres

L'outil morphologique mis en place a pour objectif de quantifier la potentialité de la préforme consolidée à être densifiée par la matrice CVI dans les fils, soit le potentiel d'infiltration ou *l'infiltrabilité intra-fil*. Il s'agit de

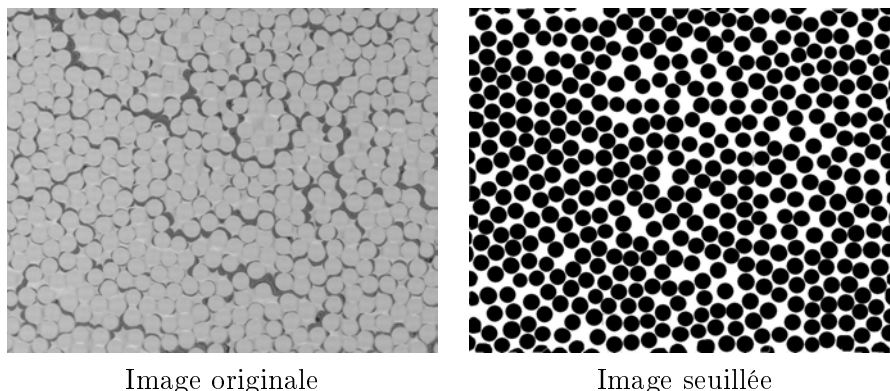


FIG. 2.3 – Seuillage d’une image intra-fil MO de réf-conso. Isolation des fibres.

connaître la proportion relative surfacique de fibres, de matrice de consolidation et de porosité dans le fil. Pour optimiser l’accès des gaz à l’intérieur des fils, on cherchera à maximiser le taux de porosité ou diminuer le taux de fibres intra-fil. Pour les matériaux densifiés, le calcul du taux de matrice CVI permettra de rendre compte de la qualité de densification intra-fil.

L’évaluation morphologique intra-fil est effectuée par traitement d’images. Quatre clichés intra-fil (grossissement $50\times$) distincts pris en Microscopie Optique (MO) pour chacun des matériaux permet d’établir une tendance. Chaque cliché subit ensuite un seuillage binaire afin d’isoler les constituants fibres, matrice et porosité (Fig. 2.3).

On peut ainsi évaluer la distribution surfacique des constituants intra-fil des matériaux références. La Fig. 2.4 confirme la faible densification CVI de réf-conso_{CVI} en intra-fil ($Tx_{CVI} = 2\%$), réduisant de très peu la porosité intra-fil. A l’inverse, réf-infil_{CVI} bénéficie d’un taux de matrice CVI de l’ordre de 25 %, valeur supérieure à réf-tout_{CVI}. On voit que le taux de fibres de ces deux matériaux sont très distincts, de l’ordre de 50 % pour réf-infil_{CVI} et 69 % pour réf-tout_{CVI}. La forte densification CVI de réf-infil_{CVI} a réduit sa porosité à moins de 10 %.

L’expertise de ces matériaux a permis de définir le critère morphologique. Une préforme consolidée doit avoir un taux de fibres surfacique inférieur à 55 %. Ce critère sous-entend que la porosité intra-fil doit être conséquente et accessible. Des mesures de porosimétrie mercure sur l’échantillon réf-infil_{CVI} au stade consolidé donne une évaluation du volume poreux intra-fil nécessaire à une infiltrabilité acceptable : de l’ordre de 20 % vol. avec une taille de pores variant de 1 à 10 μm , un maximum à 4 μm (cf. annexe B et C).

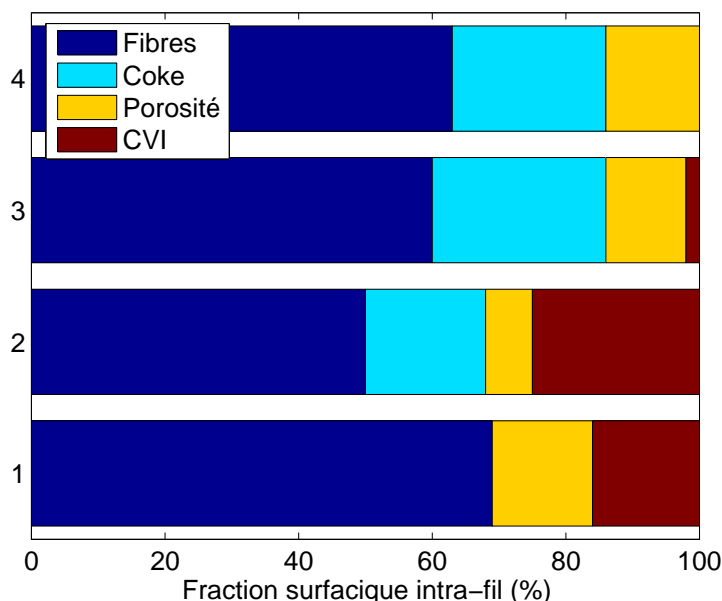


FIG. 2.4 – Répartition des taux surfaciques des constituants des fils pour les matériaux réf-conso (4), réf-conso_{CVI} (3), réf-infil_{CVI} (2) et réf-tout_{CVI} (1).

Evaluation de la compacité des fils

Un programme de quantification de la compacité des fils a été développé à partir des images seuillées. Il consiste à calculer, dans un fil, la distance moyenne qui sépare une fibre de ses 10 premières fibres voisines. La Fig. 2.5 montre le résultat de l'application du programme sur les clichés optiques des matériaux références. Il apparaît deux variations distinctes : celle des matériaux réf-conso, réf-conso_{CVI}, réf-tout_{CVI} et celle du matériau réf-infil_{CVI}. Les trois premiers matériaux ont des courbes de variation très similaires traduisant une compacité et une disposition des fibres en intra-fil comparables. La courbe morphologique du matériau réf-infil_{CVI} montre une disposition des fibres les unes par rapport aux autres largement plus écartée ; les calculs montrent que les fibres ne sont pas collées et ce même pour la première fibre voisine. Pour les quatre matériaux, la courbe quasi-linéaire (à partir de la 3^{ème} voisine pour réf-tout_{CVI}, réf-conso_{CVI} et réf-conso) montre que la disposition des fibres est globalement homogène, ne présentant pas d'agrégats.

2.4 Techniques expérimentales

Cette section décrit sommairement les appareillages utilisés au cours des travaux. Les modes opératoires d'élaboration des matériaux consolidés ainsi

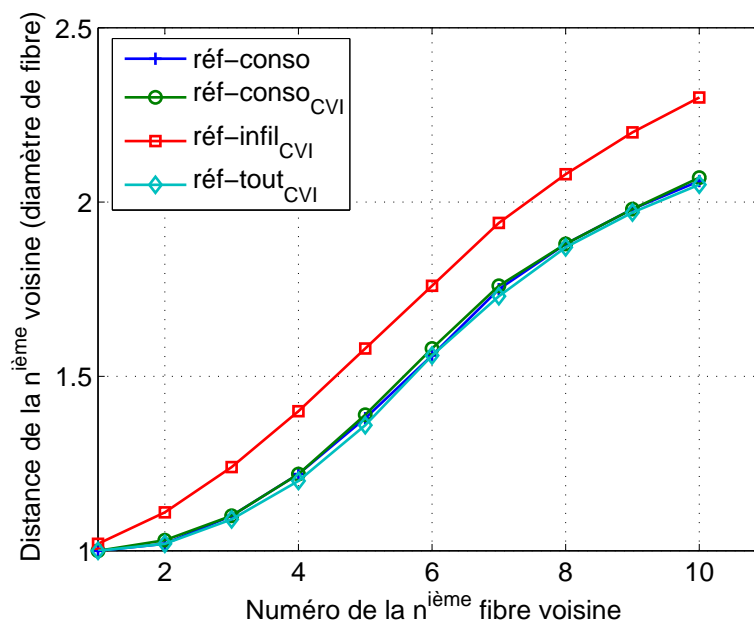


FIG. 2.5 – Compacité des fils des matériaux références.

que de préparation métallographique y sont résumés.

2.4.1 Préforme et précurseurs testés

La préforme d'étude est un tissu multidirectionnel (Guipex[®]) composé de fibres de carbone ex-PAN. Un traitement thermique à haute température a été réalisé pour stabiliser les fibres et améliorer leur structure. Les études de consolidation menées sont iso-préformes. Le diamètre des fibres est de l'ordre de $7 \mu\text{m}$, le module d'Young se situe aux alentours de 300 GPa.

Les précurseurs de carbone dont il est question sont de types phénolique, Resol (R) et Novolaque (N). Les résines pré-céramique sont de type Polysilazane (PSZ) et Polysiloxane (PSX). Les rendements après polymérisation et pyrolyse ainsi que les masses volumiques des produits à chaque stade sont répertoriés dans le Tab. 2.2.

2.4.2 Elaboration des échantillons

Un échantillon est élaboré dans le but d'évaluer une méthode de consolidation selon les critères définis précédemment. On verra que l'on distingue l'élaboration des échantillons d'évaluation et celle des matériaux C(CVL)/MAC proprement dits (§ 2.5).

Un échantillon consiste en la consolidation d'une préforme de dimensions $8 \times 2 \text{ cm}^2$. En général, les quantités de résine à imprégner sont faibles. Pour

TAB. 2.2 – Rendement après polymérisation et pyrolyse des précurseurs étudiés.

Résine	Précurseur	Polymérisation		Pyrolyse	
		η (%)	ρ (g.cm ⁻³)	η (%)	ρ (g.cm ⁻³)
Resol R	Carbone	80	1,27	60	1,55
Novolaque N	Carbone	98	1,17	35	1,23
Polysilazane PSZ	Céramique SiCN	90	1,13	75	2,2
Polysiloxane PSX	Céramique SiCO	92	1,15	75	1,82

TAB. 2.3 – Cycles de polymérisation des précurseurs organiques.

Résine	Cycle	Rampe
Resol R	80°C 1h, 120°C 2h, 160°C 1h	5°C.min ⁻¹
Novolaque N	80°C 1h, 120°C 2h, 160°C 1h	5°C.min ⁻¹
Polysilazane PSZ	200°C 2h	5°C.min ⁻¹
Polysiloxane PSX	200°C 16h	5°C.min ⁻¹

améliorer la dispersion de la résine au sein de la préforme, une dilution est effectuée dans l'éthanol pour les précurseurs phénoliques, le TetraHydroFu-rane (THF) pour les précurseurs de céramique. L'imprégnation est effectuée de manière à saturer la préforme par le mélange. Après imprégnation, le solvant est évaporé pendant 1 à 2 h sous hotte. La résine est ensuite polymé-risée en étuve sous bâche à vide pour maintenir le taux de fibres à 40 % vol (calage à 2,15 mm). Certaines expérimentations ont été réalisées sans bâche à vide, afin d'étudier l'impact de l'étape de transformation de la résine sur la préforme. Les cycles de polymérisation sont répertoriés dans le Tab. 2.3.

La dernière étape concerne la conversion de la résine polymérisée en car-bone ou céramique. La pyrolyse a été menée entre 800 et 1100°C dans un four doté de trois zones de chauffe indépendantes. Le câblage du four est tel que l'on peut piloter indépendamment la température de la zone centrale et la température des zones extérieures. La température de consigne en zones

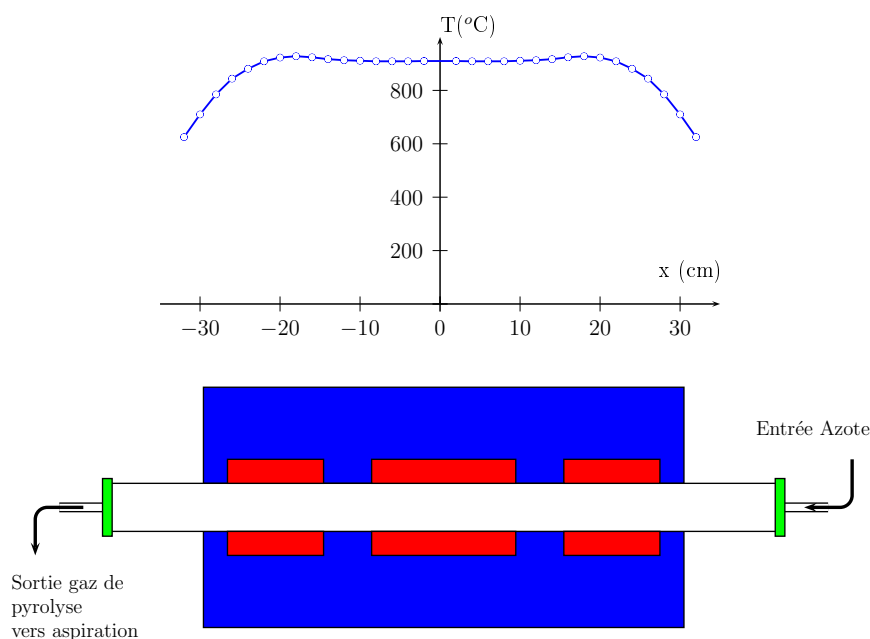


FIG. 2.6 – Four de pyrolyse utilisé au cours de la thèse et profil thermique à 900°C.

extérieures supérieure de 100°C à la température de consigne en zone centrale permet d'obtenir une température homogène sur 30 cm (Fig. 2.6).

2.4.3 Flexion 3 points

La rigidité est évaluée à partir d'une éprouvette de dimensions 6×2 cm² préparée à partir de l'échantillon global de dimensions 8×2 cm². La flexion 3 points est réalisée avec une distance entre appui de 40 mm. La vitesse de la traverse est de 1 mm.min⁻¹.

2.4.4 Préparation métallographique des enrobés

La caractérisation morphologique des échantillons en microscopie optique nécessite la préparation d'un enrobage epoxy. Celui-ci est effectué en deux temps. L'échantillon restant de dimensions 2×2 cm² est enrobé une première fois horizontalement afin de figer la microstructure intra-fil du matériau. L'enrobage est ensuite découpé en son milieu. L'une des deux moitiés est enrobée une nouvelle fois verticalement pour une observation en sens transverse. Cette double préparation est nécessaire pour ne pas fausser les calculs de compacité.

2.5 Elaboration des matériaux C(CVL)/MAC

La démarche mise au point a permis de développer au stade de l'échantillon des procédés de consolidation qui répondent de manière satisfaisante aux critères décrits. Le second axe des travaux concerne alors l'élaboration des matériaux consolidés puis densifiés MAC. Il s'agit de préparer des plaques de matériaux à partir desquelles on usinera les éprouvettes permettant d'évaluer l'influence des paramètres de consolidation sur (i) le comportement en traction à température ambiante et (ii) la tenue en fatigue à haute température et en conditions oxydantes.

2.5.1 Elaboration et découpe des matériaux

Deux méthodes de consolidation ont été développées. Leur mise au point est détaillée dans le chapitre suivant. Le travail à réaliser consiste à transposer le procédé de consolidation du stade échantillon au stade de la fabrication des éprouvettes de « qualification ». Les plaques imprégnées, de dimensions $14 \times 22 \text{ cm}^2$, ont été polymérisées sous bâche à 40 % de fibres en volume, puis partagées en deux parties. La Fig. 2.7 présente le plan de découpe. Une première bande ($2 \times 22 \text{ cm}^2$) a été conservée à l'état pyrolysé pour caractérisation mécanique (2 éprouvettes) et morphologique. La porosité est en plus étudiée par intrusion de mercure. La seconde partie a été densifiée par CVI dans les installations industrielles de SPS.

Après le premier stade d'infiltration MAC, les éprouvettes de caractérisation sont usinées : deux éprouvettes haltères pour la traction à température ambiante, deux éprouvettes haltères pour la fatigue à chaud. Un deuxième cycle d'infiltration MAC est mené pour revêtir la surface externe et étanchéifier les éprouvettes.

2.5.2 Caractérisation mécanique en traction à température ambiante et fatigue (600°C et 1200°C) sous air

Traction à température ambiante

Les essais de traction à température ambiante sont réalisés sur une installation INSTRON 4505. La vitesse de déplacement de la traverse est de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Durant l'essai, les mors des éprouvettes sont maintenus sous 5 MPa. Deux extensomètres INSTRON sont placés en vis-à-vis sur chacune des deux tranches de l'éprouvette. La déformation est moyennée sur les deux acquisitions. Des essais de traction monotone et cyclée ont été réalisés.

Fatigue à chaud

La durée de vie des matériaux C(CVL)/MAC est évaluée sur une installation hydraulique INSTRON 8501, équipée d'un four résistif pouvant

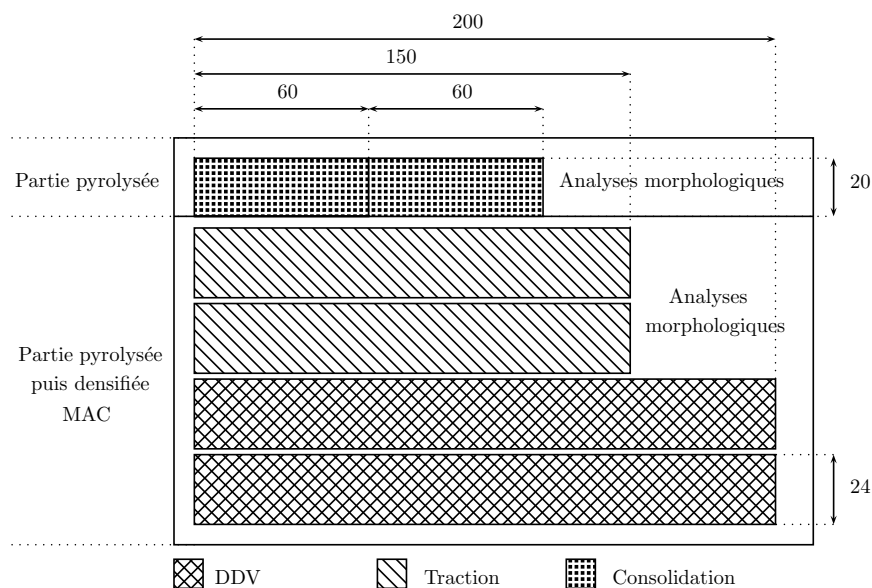


FIG. 2.7 – Plan de découpe des éprouvettes des matériaux C(CVL)/MAC.

atteindre 1400°C. Les éprouvettes sont soumises à un cycle sinusoïdal de traction/traction asservi en force, 0-5000 N. Pour éviter le glissement de l'éprouvette dans les mors comme cela s'est produit une fois, les mors des éprouvettes sont soumis à une pression de 10 MPa. Un extensomètre MTS, dont les couteaux sont en alumine, permet de faire l'acquisition de la déformation au sein du four. Les températures d'essai sont fixées à 600°C et 1200°C au centre de l'éprouvette. Avant chaque essai, la température du four est stabilisée 1 h hors éprouvette, et 1 h autour de l'éprouvette.

Le programme d'acquisition des cycles est automatique. Les dix premiers cycles sont acquis, puis les cycles 10, 20, ..., 100, 200, ..., 1000, 2000, ..., 10000, 15000, 20000..., etc... Au temps t , un buffer tournant permet la sauvegarde des données relatives aux cycles de fatigue compris entre $t-13 \text{ min}$ et t . Ceci permet de connaître le comportement du matériau 13 minutes avant sa rupture, ce qui rend compte du type de rupture (fragile, ductile avec ouverture d'une macro-fissure...).

2.6 Conclusion

La mise en place d'une démarche précise et comparative à partir de l'expertise de matériaux considérés comme références a été effectuée selon deux axes d'études. Le premier concerne le développement d'un procédé de consolidation, la démarche consistant à évaluer le matériau élaboré selon deux critères mécanique et morphologique. Ces critères sont identifiés et définis à partir de la problématique industrielle : il s'agit de bénéficier

d'une rigidité suffisante se rapprochant le plus possible de celle du matériau réf-conso (coefficient de rigidité de 1) et d'une morphologie intra-fil « ouverte » permettant la densification CVI (compacité intra-fil ≤ 55 %). Le deuxième axe d'étude concerne l'élaboration et la caractérisation de matériaux consolidés d'après les méthodes développées, et densifiés par la matrice MAC. La caractérisation mécanique des matériaux en traction à température ambiante et fatigue à haute température et sous atmosphère oxydante permet d'étudier l'influence de la consolidation voie liquide sur le comportement du matériau densifié. Des relations microstructure/propriétés seront établies pour proposer des mécanismes d'endommagement des matériaux.

Le prochain chapitre concerne la description des premiers travaux de consolidation. Ceux-ci ont mené à des conclusions sur le comportement de consolidation des résines phénoliques, qui ont permis d'aboutir au premier procédé de consolidation validé.

Chapitre 3

Paramètres de consolidation : Etude et Optimisation

Sommaire

3.1	Introduction	54
3.2	Etude des précurseurs de Carbone	54
3.2.1	Précurseur de type Resol : consolidation inter-fils	54
3.2.2	Précurseur de type Novolaque : consolidation intra-fil	58
3.2.3	Confrontation des résultats Resol / Novolaque	61
3.3	Etude des précurseurs de Céramique	62
3.3.1	Polysilazane et Polysiloxane : bonnes propriétés intra-fil	63
3.3.2	Conclusion : mise au point d'un critère de validation global	66
3.4	Développement des procédés de consolidation mixte	69
3.4.1	Méthode Bi-Matrice ou Double Consolidation	69
3.4.2	Méthode Mélange de précurseurs Carbone & Céramique	73
3.5	Conclusion	79

3.1 Introduction

Ce chapitre présente, avec un souci de synthèse, les premiers travaux de mise en oeuvre de consolidation menés sur la préforme d'étude en respectant la méthode de travail décrite précédemment. La mise au point progressive des procédés de consolidation validés pour l'élaboration des matériaux C(CVL)/MAC y est détaillée. Une partie des résultats scientifiques sont résumés dans les deux articles présentés en annexe A page 141 et B page 151. Le premier concerne les travaux de caractérisation par pull-out monofilamentaire visant à identifier les contraintes de cisaillement interfacial existant entre les fibres et les précurseurs de carbone. Ce texte a été présenté au congrès européen ECCM 12. Le second reprend les principaux résultats obtenus sur la consolidation par les résines phénoliques. Ce travail a été présenté à la conférence internationale ISMSE 2006. Dans le cadre de ce congrès, l'article a été soumis au journal « High Performance Polymers Journal ».

3.2 Etude des précurseurs de Carbone

La consolidation de la préforme carbone par les précurseurs de carbone a permis de comprendre les mécanismes de consolidation. Ceux-ci sont décrits pour chacune des deux résines. Les échantillons présentés ont été polymérisés sans bache à vide afin d'évaluer l'impact des transformations thermiques de la résine sur la morphologie intra-fil et inter-fils de la préforme consolidée.

3.2.1 Précurseur de type Resol : consolidation inter-fils

Le Tab. 3.1 présente les caractéristiques d'élaboration des 4 échantillons consolidés avec le précurseur phénolique Resol. La quantité de carbone imprégnée varie pour étudier son influence sur le gain de rigidité. Les résultats sont confrontés au matériau de référence réf-conso.

Variation de la rigidité

Un premier résultat à noter concerne les échantillons R1 et R2, pour lesquels l'augmentation de la quantité de carbone (+ 23 %) n'a pas d'influence sur le coefficient de rigidité, restant autour de 0,16. L'apport de carbone en masse de + 37 % et + 68 % par rapport à R2 permet alors d'obtenir une rigidité respectivement 5 et 11 fois supérieure. Ce résultat rend compte d'un comportement de consolidation non linéaire. Les matériaux réf-conso et R3 affichent une rigidité équivalente pour un taux de matrice en volume semblable. On note cependant que le taux de fibres de réf-conso est de 40 % vol. ce qui correspond à une épaisseur de préforme réduite à 2 mm contre 2.8 mm

TAB. 3.1 – Paramètres d’élaboration des échantillons et coefficient de rigidité associé.

Echantillon	Taux de carbone (% vol)	Taux de carbone (% wt)	Taux de fibres (% vol)	Coefficient de rigidité
réf-conso	10	20	40	1
R1	5	13	28	0,16
R2	6	16	28	0,16
R3	10	22	30	0,8
R4	12	27	30	1,8

pour R3. Cela explique la plus faible quantité de carbone qui a été nécessaire pour consolider réf-conso.

Analyse de la morphologie Inter-fils

La Fig. 3.1 présente l’état inter-fils des matériaux révélé en microscopie optique. Les clichés de R3 et R4 permettent d’établir un lien entre la répartition du carbone ex-résine et le fort gain de rigidité obtenu par rapport à R2. Des pontages de carbone sont mis en évidence entre les fils, ce qui permet de bloquer la structure macroscopique du matériau. L’échantillon R2 présente à l’inverse une morphologie inter-fils pauvre en carbone. Le cliché concernant réf-conso confirme la plus faible épaisseur de l’échantillon, car les macroporosités sont moindres. Des mesures de porosimétrie mercure montrent que la porosité inter-fils est comprise entre 216 et 58 μm pour réf-conso (cf. annexe C page 161) alors qu’elle est comprise entre 300 et 100 μm pour R2 (cf. annexe B page 151). On bénéficie donc, au sein du matériau réf-conso, d’une surface de contact fils-fils plus conséquente permettant de ponter efficacement avec une quantité moindre de carbone.

Analyse de la morphologie Intra-fil

La Fig. 3.2 présente la répartition intra-fil de fibres, coke et porosité pour les 4 échantillons et réf-conso. Les caractéristiques de la préforme sèche sont également répertoriées. Il est intéressant de noter l’effet compactant induit par le retrait de la résine lors de la carbonisation : le taux de fibres intra-fil passe de 48 % pour la préforme sèche à 56-59 % pour les matériaux R1, R2, R3 et R4. On souligne également l’invariance des taux de fibres et coke intra-fil (26-30 %) avec la quantité de coke global. La Fig. 3.3 confirme ce résultat. Le comportement d’imprégnation non linéaire de la résine phéno-

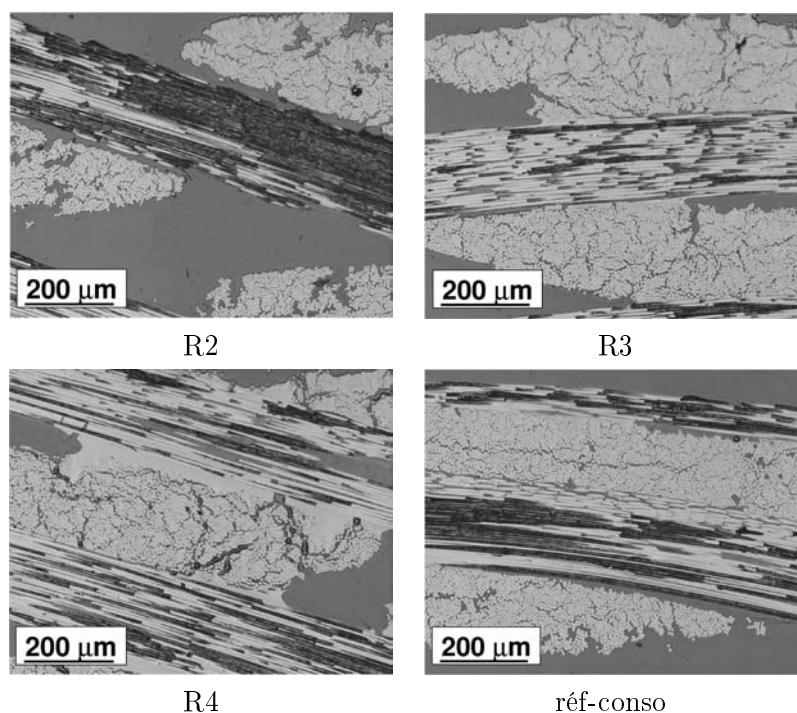


FIG. 3.1 – Morphologie inter-fils des échantillons R2, R3, R4 et réf-conso.

lique supposé au § 3.2.1 semble confirmé. La première étape consiste en la saturation des fils en résine due aux forces de capillarité plus importantes dans un réseau finement poreux. Lorsque cette étape est atteinte, la résine s'amalgame entre les fils pour former les pontages mis en évidence (R3 et R4) et apportant alors la rigidité. D'un point de vue strictement mécanique, on constate donc que la consolidation intra-fil (R1 et R2) apporte très peu de rigidité à la préforme.

La polymérisation du matériau réf-conso a été réalisée à SPS sous bache à vide pour atteindre 40 % de fibres en volume. Le taux de fibres intra-fil augmente seulement de + 13 % par rapport à R3, pour une augmentation du taux de fibres volumique de plus de 30 %. Le compactage réduit les macroporosités de la préforme mais influe peu sur la morphologie intra-fil. De plus, le taux de porosité intra-fil semble être équivalent à celui des 4 échantillons polymérisés sans bache. Ces porosités traduisent l'espace intra-fil laissé par la transformation de la résine et la volatilisation des gaz de pyrolyse. On conclut alors qu'indépendamment du mode de polymérisation et de la quantité de résine imprégnée, la consolidation par la résine phénolique Resol apporte le même type de morphologie intra-fil.

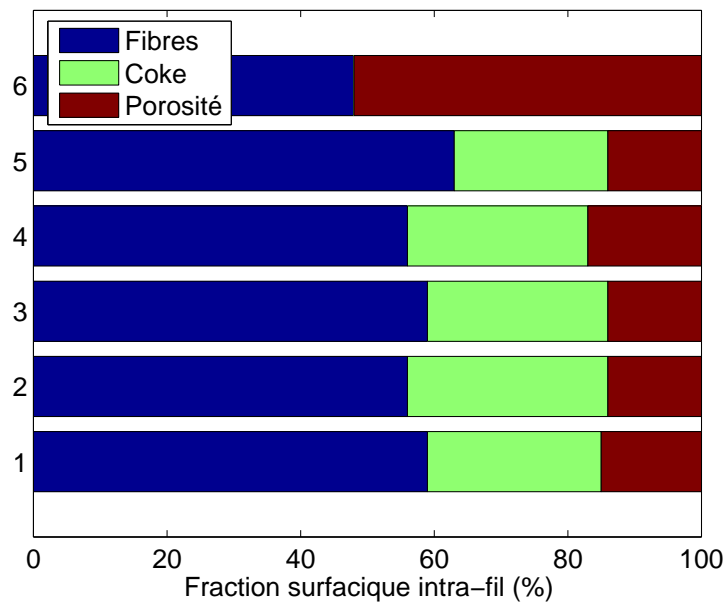


FIG. 3.2 – Répartition des taux surfaciques des constituants des fils pour la préforme sèche (6), le matériau réf-conso (5), R1 (4), R2 (3), R3 (2) et R4 (1).

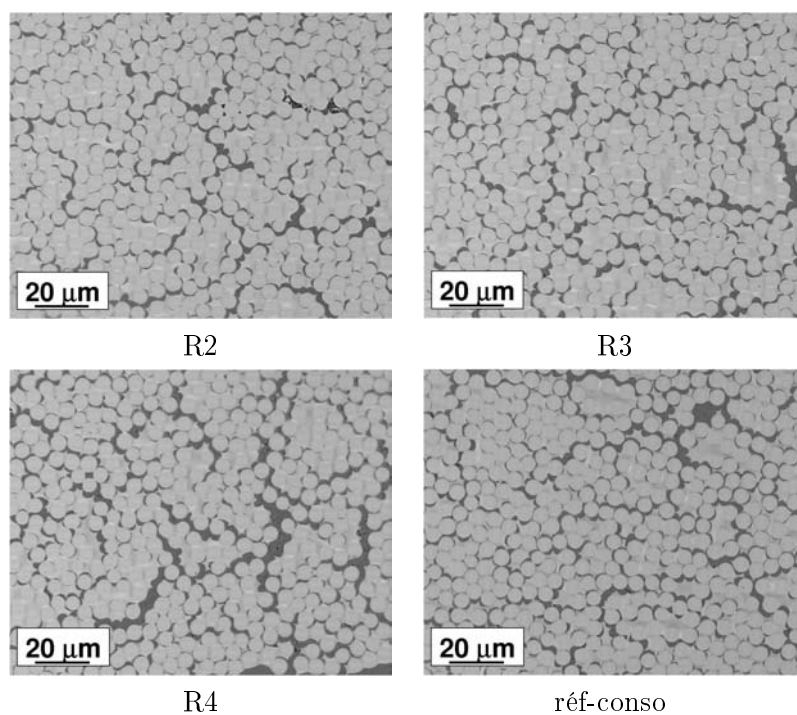


FIG. 3.3 – Morphologie intra-fil des échantillons R2, R3, R4 et réf-conso.

Bilan - Discussion

Cette étude a permis de comprendre les mécanismes de consolidation d'un tissu carbone multidirectionnel par la résine phénolique de type Resol. Il apparaît que la consolidation n'est effective qu'à partir du moment où la résine forme une matrice externe aux fils après saturation des porosités intra-fil. La Resol est donc efficace en inter-fils. En ce qui concerne la problématique, cette méthode de consolidation présente peu d'intérêt. Bien que la consolidation soit efficace pour un volume matriciel faible (10 %), le taux de fibres intra-fil reste supérieur au critère imposé de 55 %. De même, à rigidité équivalente, le volume poreux des fils évalué par porosimétrie mercure est d'environ 10 % pour R3 et réf-conso, la taille des pores s'étalant respectivement de 0,8 à 5 μm et 0,5 à 4,5 μm (cf. annexe C). Le volume poreux intra-fil et la distribution de taille des pores reste donc insuffisante par rapport au critère défini. On suppose également que, d'après ces résultats, la diminution du taux de fibres volumique (polymérisation sans bache) n'est pas bénéfique en terme d'infiltrabilité puisque peu d'amélioration est apportée en intra-fil. Ce procédé de consolidation ne peut être validé.

3.2.2 Précurseur de type Novolaque : consolidation intra-fil

Le Tab. 3.2 présente les caractéristiques d'élaboration des 4 matériaux consolidés avec le précurseur phénolique de type Novolaque. De la même façon, la quantité de résine imprégnée varie pour en étudier son influence sur la rigidité.

Variation de la rigidité

Contrairement à ce qui a été mis en évidence pour la Resol, le carbone ex-Novolaque semble rigidifier la préforme dès les faibles taux de matrice. L'apport de 7 % en masse de carbone par rapport à la préforme fixe le taux de rigidité à 0,4. L'augmentation de plus de 50 % en masse pour N2 double la rigidité. De même pour N3, l'apport de + 45 % double à nouveau la rigidité pour atteindre un coefficient de 1,6. Le comportement de consolidation semble être plus progressif que celui identifié dans le cas de la consolidation par le précurseur de type Resol. La rigidité de N4 diminue malgré un apport de + 13 % de carbone. Techniquement, il a été difficile d'imprégner davantage de résine qu'il n'a été possible pour N3 en une seule impregnation. La rigidité de N4 est faussée car une petite quantité de résine a été expulsée de la préforme au cours de la polymérisation.

Analyse de la morphologie Inter-fils

La Fig. 3.4 révèle la morphologie inter-fils des échantillons N2 et N3. Aucun pontage inter-fils n'est mis en évidence au sein de N2. L'échantillon

TAB. 3.2 – Paramètres d’élaboration des échantillons et coefficient de rigidité associé.

Echantillon	Taux de carbone (% vol)	Taux de carbone (% wt)	Taux de fibres (% vol)	Coefficient de rigidité
N1	3	7	29	0,4
N2	5	11	30	0,8
N3	8	16	30	1,6
N4	9	18	29	1,5

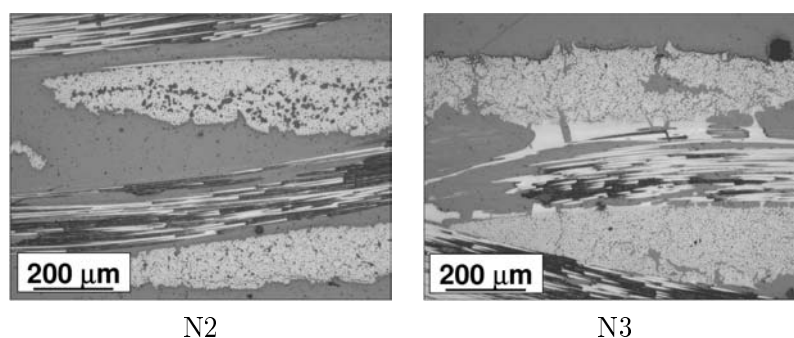


FIG. 3.4 – Morphologie inter-fils des échantillons N2 et N3.

N3 montre des pontages relativement fins qui permettraient d’expliquer le gain de rigidité obtenu entre N2 et N3. La comparaison des échantillons N2 et R2 (Fig. 3.1 page 56 et 3.4) permet d’avancer l’hypothèse selon laquelle le carbone ex-Novolaque en intra-fil participe grandement à la consolidation. En effet, les deux échantillons ne présentent pas de pontages inter-fils. La rigidité 4 fois plus importante de l’échantillon N2 proviendrait donc de la rigidité intra-fil.

Analyse de la morphologie Intra-fil

La Fig. 3.5 donne un aperçu de la répartition des constituants des fils. On s’aperçoit que les matériaux N2 et N3 sont plus compacts que N1 et N4, 64 % contre respectivement 58 et 56 %. Les valeurs des écarts types sur les 4 images (disponibles à l’annexe B page 151) sont de 1,7 pour N2 et N3 et 4,9 et 3,4 respectivement pour N1 et N4. Le taux de fibres des échantillons N2 et N3 est donc davantage représentatif que dans le cas de N1 et N4. Le faible rendement de pyrolyse de la Novolaque est supposé responsable des taux de fibres globalement plus importants par rapport à la Resol, accentuant la

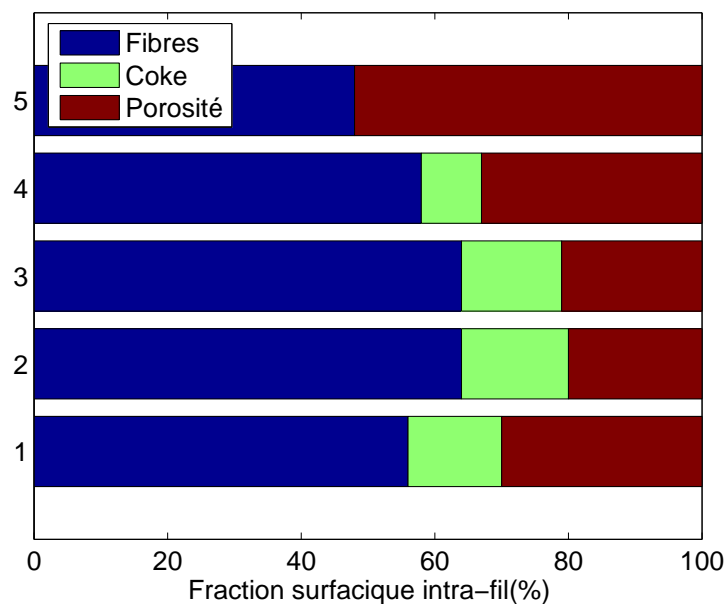


FIG. 3.5 – Répartition des taux surfaciques des constituants des fils pour la préforme sèche (5), N1 (4), N2 (3), N3 (2) et N4 (1).

contraction du fil lors de la transformation de la résine. De même, les taux de coke intra-fil sont réduits de presque 50 % par rapport à la Resol, augmentant par conséquent le taux de porosité d'autant.

La Fig. 3.6 présente les clichés intra-fil des 4 échantillons. On remarque la morphologie du coke ex-Novolaque, plus dicrète et localisée sous forme de pontages reliant chacune des fibres. A la différence du coke intra-fil ex-Resol davantage décohéré de la fibre, cette disposition du coke ex-Novolaque dans le fil semble participer au processus de rigidification de l'architecture fibreuse.

Bilan - Discussion

Le mécanisme de consolidation de la résine Novolaque identifié est différent de celui observé pour la Resol. La localisation du carbone intra-fil sous forme de liens inter-fibres semble participer à la consolidation globale de la préforme et améliore ainsi la rigidité pour les faibles taux de matrice. Cette méthode de consolidation semble être plus intéressante que la précédente utilisant la Resol, d'autant plus que le taux de porosité intra-fil est plus important. La mesure de porosité mercure évalue le volume poreux intra-fil à 13 % (cf. annexe B page 151), supérieur à celui développé par la Resol ($\simeq 10\%$). La taille des pores en intra-fil varie de 0.8 à 7 μm , avec un pic centré autour de 2 μm (cf. annexe B).

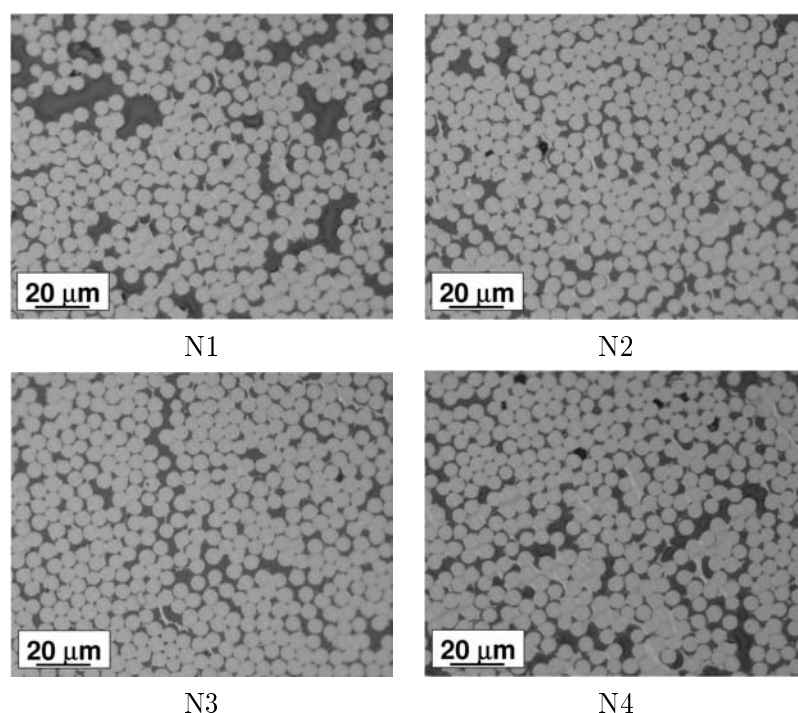


FIG. 3.6 – Morphologie intra-fil des échantillons N1, N2, N3 et N4.

L'échantillon N3 a été densifié par CVI (matrice SiC) pour évaluer sa capacité de densification. De la même façon que réf-conso (chapitre 2), la densification CVI est largement insuffisante ($Tx_{CVI} \simeq 6\%$). Ainsi, le taux de fibres intra-fil ou la compacité est un critère que l'on pourrait qualifier de rang 1, par rapport au taux de porosité de rang 2, c'est-à-dire qu'il peut avoir un impact plus exclusif (ou négatif) en terme d'infiltrabilité que le taux de porosité. En d'autres termes, la porosité plus développée dans les fils des échantillons consolidés par la Novolaque n'a pas permis d'améliorer la densification CVI en intra-fil, du fait de sa compacité trop importante. Le procédé de consolidation par la Novolaque ne peut être retenu pour l'application considérée.

3.2.3 Confrontation des résultats Resol / Novolaque

Ce travail sur l'étude de l'influence de la variation du taux de carbone sur la rigidité d'une part et la morphologie intra-fil d'autre part a permis d'identifier et de comprendre deux mécanismes de consolidation distincts. L'article présenté en annexe B reprend certains des résultats détaillés et compare les deux comportements mis en évidence.

Il faut souligner néanmoins que la consolidation ex-Novolaque est plus efficace que la consolidation ex-Resol pour une quantité équivalente de coke.

Ce résultat important a orienté les travaux vers la compréhension de ce phénomène. La force de la liaison entre les fibres et le carbone ex-Novolaque a été supposée supérieure à celle développée avec le carbone ex-Resol, ce qui aurait pu expliquer l'amélioration de la consolidation apportée par la Novolaque. Une partie du temps a donc été consacrée au développement d'une méthode de détermination de la contrainte de cisaillement interfacial entre les fibres utilisées et les deux carbones ex-résine. Ce travail n'est pas détaillé dans le mémoire mais fait l'objet du texte présenté en annexe A page 141.

Ce travail a permis de mettre en évidence que les contraintes de cisaillement interfacial sont du même ordre de grandeur. Elle est aux alentours de 3 MPa pour le carbone ex-Resol et de 2 à 4 MPa pour le carbone ex-Novolaque. Peu de mesures ont été effectuées en raison de la complexité de l'essai. Elles sont cependant suffisantes pour affirmer que la liaison développée entre les deux types de carbone et les fibres est davantage décohésive qu'elle ne l'est en considérant les mêmes fibres sans traitement thermique, qui créent une liaison plus forte de l'ordre de 20 MPa au minimum.

La consolidation efficace apportée par la résine Novolaque pour de plus faibles quantités en comparaison avec la résine Resol proviendrait donc davantage de sa disposition au sein de la préforme que de la force de sa liaison avec les fibres. Sa capacité de consolidation intra-fil doit être prise en compte, mais ce n'est pas le seul aspect à considérer. Les mécanismes de polymérisation des deux résines sont différents et sont supposés intervenir. Dans le cas de la Novolaque, les intermédiaires réactionnels produits lors de la réaction du durcisseur avec les sites réactifs conduisent à la production de pontages méthyléniques entre les chaînes phénoliques déjà très longues de la Novolaque. Cela se traduit par une extension des maillons pour former un réseau hautement réticulé. La polycondensation des courtes chaînes de la Resol ne peut mener à un tel développement. Sa polymérisation mènera davantage à des blocs de matrices condensés localement mais peu étendus dans la préforme.

3.3 Etude des précurseurs de Céramique

Le Tab. 3.3 présente les paramètres d'élaboration de quatre échantillons consolidés avec les précurseurs céramique polysilazane (PSZ) et polysiloxane (PSX). De la même façon, la polymérisation de ces échantillons est menée sans outillage.

TAB. 3.3 – Paramètres d’élaboration des échantillons et coefficient de rigidité associé.

Echantillon	Taux de carbone (% vol)	Taux de carbone (% wt)	Taux de fibres (% vol)	Coefficient de rigidité
PSZ 1	6	23	26	0,1
PSZ 2	12	37	26	0,4
PSX 1	8	25	25	0,3
PSX 2	14	35	28	0,4

3.3.1 Polysilazane et Polysiloxane : bonnes propriétés intra-fil

Variation de la rigidité

La rigidité apportée par les précurseurs de céramique n’est pas comparable à celle apportée par les précurseurs de carbone. Une quantité de 6 % et 8 % en volume rigidifie peu la préforme, les coefficients de rigidité étant de 0,1 et 0,3 respectivement pour le précurseur polysilazane et polysiloxane. Lorsque le volume consolidant est doublé jusqu’à 12 et 14 %, la rigidité augmente jusqu’à un taux de 0,4, valeur encore trop faible pour assurer une consolidation suffisante.

Analyse de la morphologie Inter-fils

La morphologie inter-fils des échantillons PSZ2 et PSX2 les plus consolidés est présentée Fig. 3.7. On met clairement en évidence la présence d’une matrice inter-fils, plus significative que dans le cas de la Resol (Fig. 3.1 page 56) en raison de la quantité deux fois plus importante introduite dans les échantillons PSZ2 et PSX2. On relève également que (i) la matrice inter-fils est fissurée en blocs d’une taille de l’ordre de 200 et 140 μm , régulièrement séparés (60 et 80 μm respectivement pour PSZ2 et PSX2) et (ii) aucun des blocs matriciels n’est adhérent aux fils. Ces deux caractéristiques permettent d’expliquer la consolidation inefficace apportée par ces précurseurs. La présence de cette matrice inter-fils est néanmoins responsable de l’augmentation du coefficient de rigidité jusque 0,4, en limitant la mobilité relative des fils lors du test de flexion 3 points.

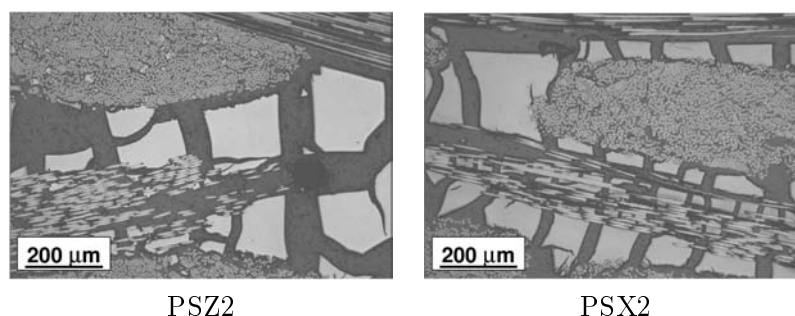


FIG. 3.7 – Morphologie inter-fils des échantillons PSZ2 et PSX2.

Analyse de la morphologie Intra-fil

La répartition des taux de fibres, coke et porosité intra-fil est illustrée à la Fig. 3.8. Le premier résultat remarquable concerne le taux de fibres intra-fil des échantillons qui reste de l'ordre de grandeur de celui de la préforme non-consolidée, respectivement 46, 49, 49 et 52 % pour PSZ1, PSZ2, PSX1 et PSX2 (Fig. 3.9). La transformation de la résine en céramique n'a donc pas influé le taux de fibres, contrairement à ce qui avait été noté en utilisant les précurseurs de carbone (resserrement des fils). Les taux de fibres globaux disponibles au Tab. 3.3 montrent également leur diminution (26 %) par rapport à ceux des échantillons consolidés avec les précurseurs de carbone. Lors de la pyrolyse des échantillons consolidés avec les précurseurs de céramique, les fibres de la préforme sont relâchées en raison de la très faible interaction chimique développée entre la résine et les fibres : l'épaisseur en sortie de four s'élève à 3-3,1 mm contre 2,9 mm pour la préforme sèche.

Les échantillons PSZ1 et PSX1 présentent un taux de céramique intra-fil similaire autour de 15 %. En revanche, les échantillons PSZ2 et PSX2 se différencient, avec un taux de céramique pour PSX2 deux fois supérieur à PSZ2. Le mode d'imprégnation intervient ici, puisque les 2 échantillons PSZ1 et PSX1 ont été imprégnés par dilution, ce qui avantage le drainage en intra-fil. En revanche, les échantillons PSZ2 et PSX2 ont été imprégnés sans solvant. L'oxygène du précurseur polysiloxane pourrait améliorer le mouillage de la résine sur les fibres de carbone, augmentant ainsi la pénétration en intra-fil.

La porosité surfacique intra-fil de ses échantillons est largement plus développée que dans le cas des matériaux consolidés avec les précurseurs de carbone. On atteint des valeurs supérieures à 35 % pour PSZ1, PSZ2 et PSX2.

Discussion - Bilan

Cette dernière étude permet de conforter certaines hypothèses globales déjà émises précédemment. La rigidification de la préforme étudiée semble

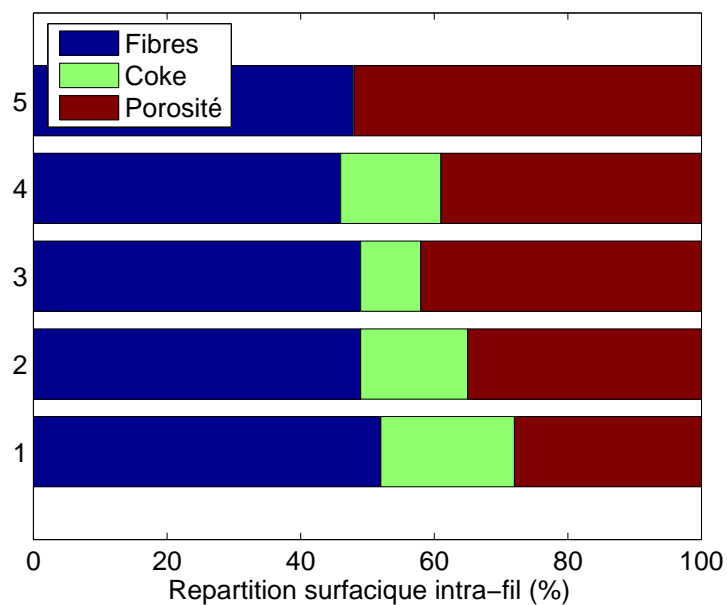


FIG. 3.8 – Répartition des taux surfaciques des constituants des fils pour la préforme sèche (5), PSZ1 (4), PSZ2 (3), PSX1 (2) et PSX2 (1).

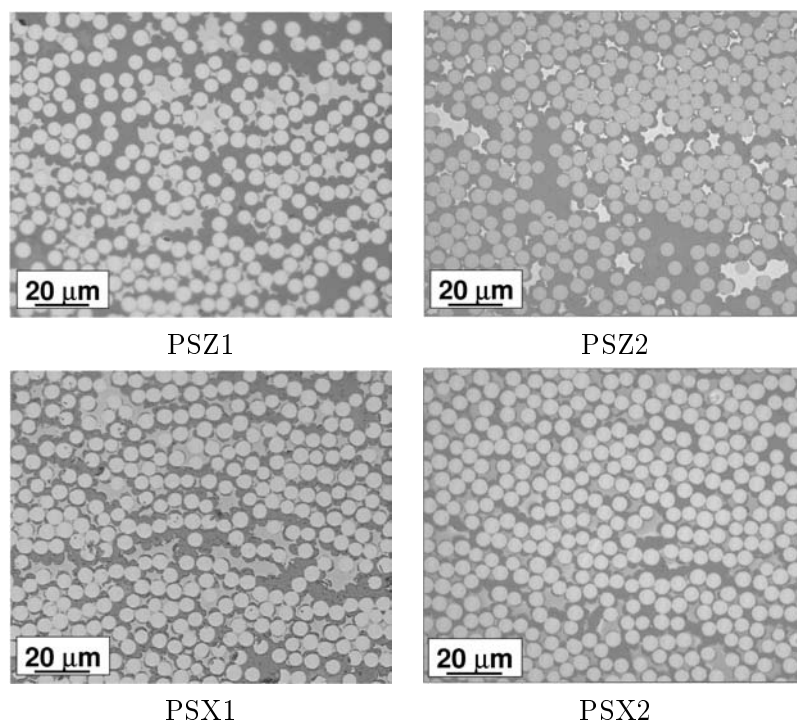


FIG. 3.9 – Morphologie intra-fil des échantillons PSZ1, PSZ2, PSX1 et PSX2.

davantage dépendre de la disposition et de l'état de fissuration de la matrice de consolidation que de la liaison F/M développée. Certes, aucune affinité chimique n'est mise en évidence entre les fibres traitées et les céramiques. Cependant, le manque de consolidation mécanique est supposée davantage lié à l'état de fissuration significatif des matrices céramiques qu'à leur liaison F/M quasi nulle¹. Pour illustrer ce propos, on rappelle la différence de mécanisme de consolidation mis en évidence entre la Novolaque et la Resol, qui est à corrélérer avec la disposition plus étendue et moins fissurée au sein de la préforme. L'interaction chimique entre la matrice de consolidation et les fibres semble davantage avoir un impact sur la morphologie intra-fil du composite consolidé.

A ce propos, le matériau réf-infil_{CVI} dont la consolidation a été réalisée par le précurseur polysilazane PSZ (cf. Fig. 2.1 page 42 et annexe C page 161), confirme les hypothèses concernant la bonne infiltrabilité de la préforme obtenue avec l'utilisation de cette résine. L'échantillon PSX1 a été densifié par CVI, et bénéficie également d'une densification optimale en intra-fil. Ces échantillons remplissent la condition morphologique définie au chapitre 2. Le volume poreux intra-fil de ces échantillons est de l'ordre de grandeur de celui évalué pour réf-infil_{CVI} au stade de consolidation, $\simeq 20\%$ (cf. annexe B) et le taux de fibres surfacique intra-fil inférieur à 55 %.

3.3.2 Conclusion : mise au point d'un critère de validation global

L'investigation entreprise sur chacun des précurseurs de carbone ou de céramique permet de jauger les caractéristiques mécanique et morphologique des préformes consolidées. Globalement, on retient que le précurseur phénolique Resol consolide efficacement mais la présence de coke obstrue les pores intra-fil et gêne la densification. De même, le précurseur Novolaque est limité par sa compacité intra-fil trop élevée. Les résines pré-céramique permettent d'obtenir de bonnes propriétés morphologiques intra-fil, mais aucune ou très peu de rigidité n'est obtenue.

L'étude proposée en guise de conclusion vise à définir une relation globale, prenant en compte les deux caractéristiques mécanique et morphologique intra-fil des échantillons consolidés, et permettant de visualiser l'intérêt relatif des échantillons par rapport au problème posé. Cet outil donne également la possibilité d'évaluer l'intérêt des procédés de consolidation dont la mise au point est détaillée à la section 3.4.

Définition du « Critère Morphologique et Mécanique CM₂ » Les paramètres analysés au cours des études et que l'on souhaite corrélérer sont

¹La liaison F/M_{Céramiques} a été étudiée par pull-out. La fissuration importante des gouttes de matrice rend l'essai difficile à contrôler.

les suivants :

- coefficient de rigidité (R)
- taux de fibres intra-fil (ou compacité) (F)
- porosité surfacique intra-fil évaluée par imagerie (P_s) ou porosité volumique évaluée par intrusion de mercure (P_v)
- taux de coke intra-fil (C)

L'équation 3.1 proposée permet de relier chacun de ces paramètres :

$$CM_2 = \frac{P}{C} \frac{1}{F} R \quad (3.1)$$

On cherche effectivement à obtenir des échantillons poreux en intra-fil, ce qui revient à maximiser le rapport $\frac{P}{C}$. De même, on souhaite une compacité faible, ce qui revient à maximiser $\frac{1}{F}$. Enfin, le coefficient de rigidité R est pris en compte en tant que facteur multiplicatif.

Optimisation La Fig. 3.10 montre l'application du critère CM_2 sur cinq échantillons choisis : PSZ1, R2, R3, N3 et réf-conso. Le cas 1 prend en compte le volume poreux évalué par porosimétrie mercure, le cas 2 la porosité intra-fil déterminée par imagerie. On remarque peu de distinctions entre les deux cas. N3 semble être le matériau répondant le mieux au critère puisque sa rigidité est élevée (coefficient de 1,6) et son taux de porosité également ($P_v = 13 \%$, $P_s = 20 \%$). R2 ne présente pas d'intérêt particulier car ses deux critères sont bas ($R = 0,16$ et $P_v = 9 \%$, $P_s = 14 \%$). Ces résultats sont cohérents.

En revanche, le critère tel qu'il est défini semble privilégier le matériau réf-conso à R3 ou même à PSZ1, ce qui a priori ne peut être acceptable vu l'intérêt limité qu'il présente en terme de morphologie intra-fil. De plus, l'intérêt présenté par N3 semble démesuré par rapport à PSZ1 alors qu'ils peuvent être placés au même niveau, N3 étant rigide mais peu infiltrable, PSZ1 étant infiltrable mais peu rigide.

Ainsi on propose de hiérarchiser les caractéristiques Tx_{fibres} F , $Tx_{porosite}$ P et Tx_{coke} C . L'importance des critères avait déjà été abordée en section 3.2.2, en remarquant que le taux de fibres intra-fil était un critère de rang 1 par rapport au taux de porosité intra-fil de rang 2. Ces deux caractéristiques sont donc affectées des exposants n et m tel que le décrit l'équ. 3.2, avec a priori $m \geq n$.

$$CM_2 = \frac{P^n}{C} \frac{1}{F^m} R \quad (3.2)$$

Pour connaître la valeur des coefficients n et m , on établit le système d'équations 3.3, en supposant que N3 et PSZ1 présentent le même intérêt, ainsi que R3 et réf-conso :

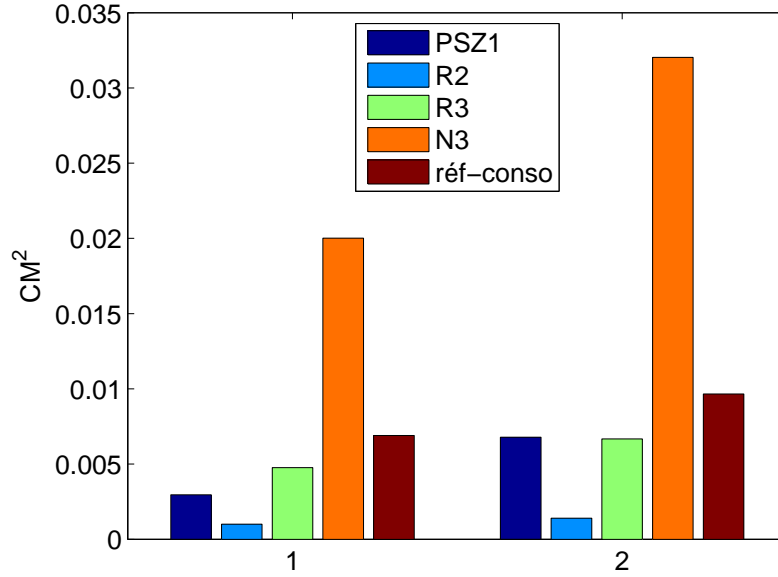


FIG. 3.10 – Loi CM_2 appliquée aux échantillons PSZ1, R2, R3, N3 et réf-conso. 1) Porosité volumique 2) Porosité surfacique.

$$\begin{cases} CM_2(N3) = CM_2(PSZ1) \\ CM_2(R3) = CM_2(ref - conso) \end{cases} \quad (3.3)$$

La résolution du système d'équations donne $n = 3,84$ et $m = 4,15$ lorsque l'on considère la porosité volumique (cas 1), $n = 1,77$ et $m = 4,15$ pour la porosité surfacique (cas 2). Les deux relations 3.4 et 3.5, ajustées du facteur corrigeant les valeurs, correspondent respectivement aux cas 1 et 2 :

$$CM_2 = \frac{P_v^{3,84}}{C} \frac{10^5}{F^{4,15}} R \quad (3.4)$$

$$CM_2 = \frac{P_s^{1,77}}{C} \frac{10^7}{F^{4,15}} R \quad (3.5)$$

La Fig. 3.11 montre le résultat de l'application des formules au cas des matériaux proposés. Les tendances sont bien respectées dans les 2 cas : R2 ne présente pas d'intérêt particulier, R3 et réf-conso sont plus rigides donc plus intéressants. N3 et PSZ1 sont plus attractifs respectivement pour leur propriétés mécanique et morphologique.

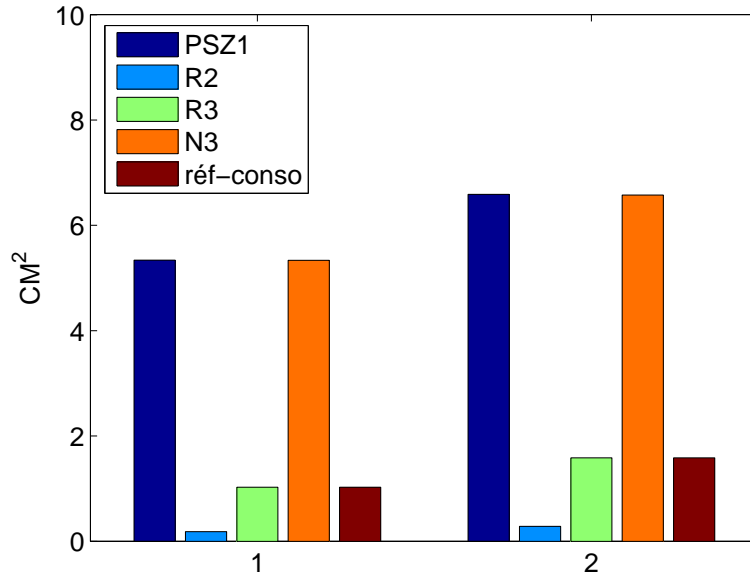


FIG. 3.11 – Loi CM_2 corrigée et appliquée aux échantillons PSZ1, R2, R3, N3 et réf-conso. 1) Porosité volumique 2) Porosité surfacique.

3.4 Développement des procédés de consolidation mixte

La section abordée à présent détaille les deux procédés de consolidation développés pour satisfaire au mieux les critères mécanique et morphologique. A l'issue des premières études, deux échantillons se distinguent apparemment : N3 et PSZ1, les échantillons consolidés par le précurseur Resol étant définitivement éliminés. On sait cependant que l'échantillon N3 présente une densification matricielle en intra-fil quasi nulle, puisqu'il ne répond pas au critère primordial de départ, à savoir une compacité inférieure à 55 % ($F(N3) = 64\%$). La méthode mise au point se base alors sur l'échantillon PSZ1, pour lequel la rigidité doit absolument être améliorée en prenant soin de conserver les propriétés intra-fil.

3.4.1 Méthode Bi-Matrice ou Double Consolidation

Principe de consolidation

L'analyse des propriétés de consolidation du précurseur Resol a souligné le rôle significatif de la matrice externe localisée entre les fils, permettant ainsi de les relier et de bloquer la structure tissée. Le même principe de consolidation est visé ici, en rigidifiant une préforme, initialement imprégnée

TAB. 3.4 – Paramètres d’élaboration des échantillons consolidés Bi-Matrice et coefficient de rigidité associé

Echantillon	Taux de céramique (% vol)	Taux de carbone (% vol)	Taux de fibres (% vol)	Coefficient de rigidité
BM1	5,6	0	26	0,13
BM2	5,6	1,6	26	0,13
BM3	7,1	4,7	25	0,52
BM4	5,8	5,4	26	0,68

de précurseur polysilazane, par l’apport de pontages de carbone inter-fils.

Les échantillons élaborés dans cette section sont donc consolidés par un système bi-matrice céramique en intra-fil, carbone en inter-fils. Les premiers essais ont établi que la quantité de résine à imprégner en intra-fil doit représenter un volume de 18-20 % après la première polymérisation. La seconde étape d’imprégnation consiste à remplir la porosité inter-fils par un mélange éthanol/Resol, les proportions de Resol augmentant pour les quatre échantillons élaborés. Une deuxième polymérisation est effectuée. Les échantillons présentés ont été polymérisés sans bache à vide pour ne pas influencer le comportement des résines au sein de la préforme. Une pyrolyse commune est ensuite réalisée pour convertir les résines en résidus réfractaires. Le Tab. 3.4 présente les quantités de céramique intra-fil et de carbone inter-fils mis en jeux pour les quatre échantillons.

Variation de la rigidité

L’échantillon BM1 a été fabriqué en guise de référence. Il présente les mêmes caractéristiques mécanique et morphologique que l’échantillon PSZ1. L’apport de moins de 2 % vol de carbone ex-Resol n’apporte aucune amélioration en terme de rigidité (BM2). En revanche, lorsque la quantité de coke consolidant est triplée, le coefficient de rigidité augmente jusqu’à 0,5. Enfin l’échantillon BM4 permet d’obtenir 70 % des besoins en terme de rigidité, résultat encourageant.

Analyse de la morphologie Inter-fils

La Fig. 3.12 permet de mettre en évidence la présence du carbone ex-Resol dont sa localisation en inter-fils a été visée. On met bien en évidence une matrice de carbone externe dont l’étendue s’est limitée en bordure de fils. Le blocage des porosités intra-fil en première imprégnation s’est correctement

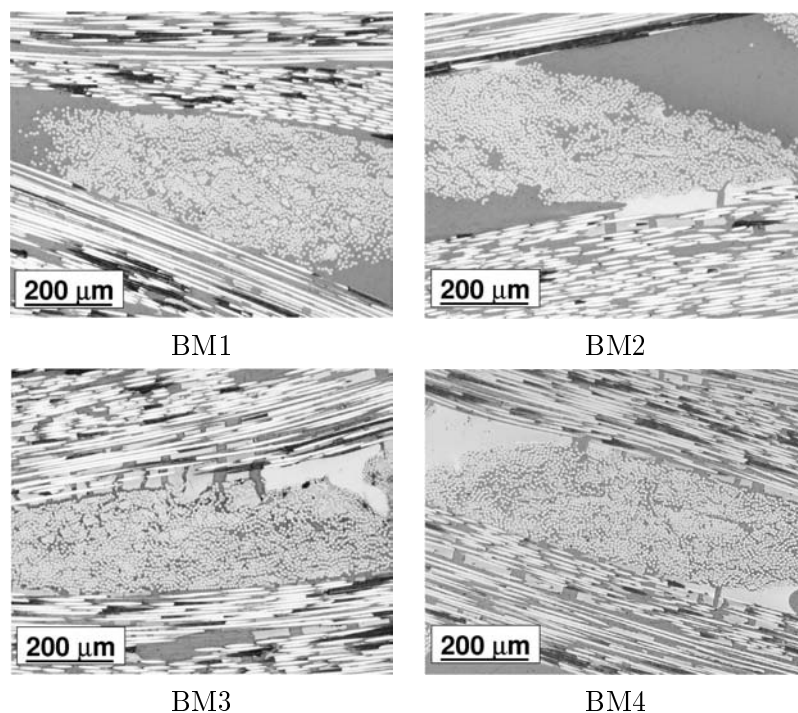


FIG. 3.12 – Morphologie inter-fils des échantillons BM1, BM2, BM3 et BM4.

déroulé. Des blocs de matrice céramique sont visibles en inter-fils surtout pour l'échantillon BM3, pour lequel la quantité de résine pré-céramique en intra-fil a été trop importante (Tab. 3.4). L'échantillon BM4 présente des pontages de carbone conséquents en inter-fils qui permettent de consolider la préforme avec un coefficient de rigidité de 0,7.

Analyse de la morphologie Intra-fil

Les valeurs des taux de fibres, coke et porosité en intra-fil pour les quatre échantillons sont données à la Fig. 3.13. Le taux de fibres de chacun des échantillons reste de l'ordre de grandeur de la préforme sèche, avec une petite augmentation pour BM3 et BM4 (49 %) par rapport à BM1 et BM2 (46 et 45 %). La présence de carbone entre les fils a limité leur ouverture. La Fig. 3.14 montre la morphologie intra-fil de ces échantillons, propice à la densification CVI. On confirme que la présence de carbone en inter-fils n'a en rien altéré les propriétés d'ouverture du fil apportées par le précurseur polysilazane.

Les taux de céramique intra-fil sont également relativement bas, équivalents à ce qui avait été évalué pour PSZ1, entre 15 et 20 %. De plus, la déliaison de la céramique aux fibres garantit la bonne infiltration CVI à l'échelle de la fibre, c'est à dire une protection complète de la fibre par la

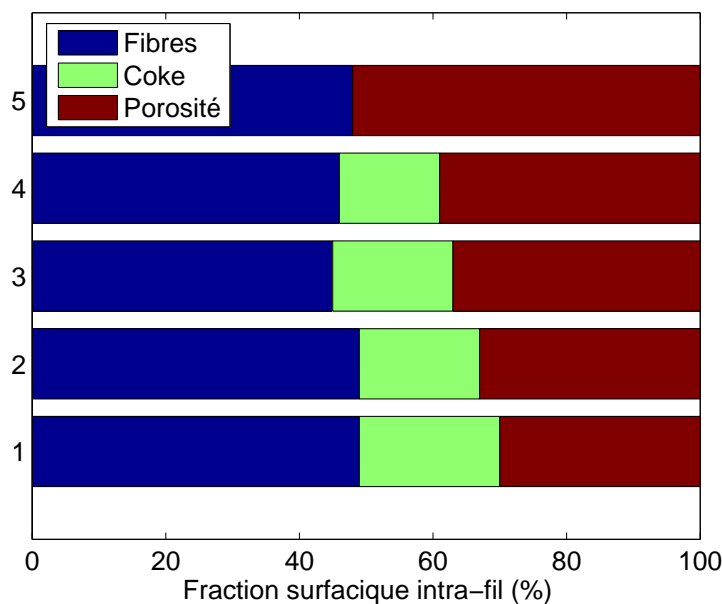


FIG. 3.13 – Répartition des taux surfaciques des constituants des fils pour la préforme sèche (5), BM1 (4), BM2 (3), BM3 (2) et BM4 (1).

matrice CVI. Le taux de porosité est logiquement important, supérieur à 30 % surfacique.

Discussion - Bilan

La méthode Double Consolidation proposée répond au critère morphologique de manière très satisfaisante ($F = 49\%$) et permet d'améliorer la rigidité de l'échantillon (coefficient de rigidité de 0,7). On souligne l'importance de chacun des constituants choisis pour ce procédé de consolidation : le précurseur de céramique permettant d'optimiser la morphologie intra-fil, le précurseur de carbone permettant de rigidifier la préforme par le biais de pontages inter-fils. La localisation relative de chacun des deux précurseurs est primordiale.

Néanmoins, le gonflement de la préforme pendant la carbonisation a un impact certain sur le taux de fibres volumique global, diminuant jusqu'à 25 %. Alors que le taux de fibres volumique du matériau référence réf-tout_{CVI} est fixé à 42 %, celui obtenu par le procédé de consolidation Bi-Matrice semble bas d'un point de vue strictement mécanique. On montre ici que le carbone ex-Resol permet de consolider la préforme mais ne permet pas la conservation du taux de fibres volumique.

La Fig. 3.15 montre l'intérêt apporté par la méthode de consolidation Bi-Matrice céramique/carbone par rapport aux matériaux décrits en sec-

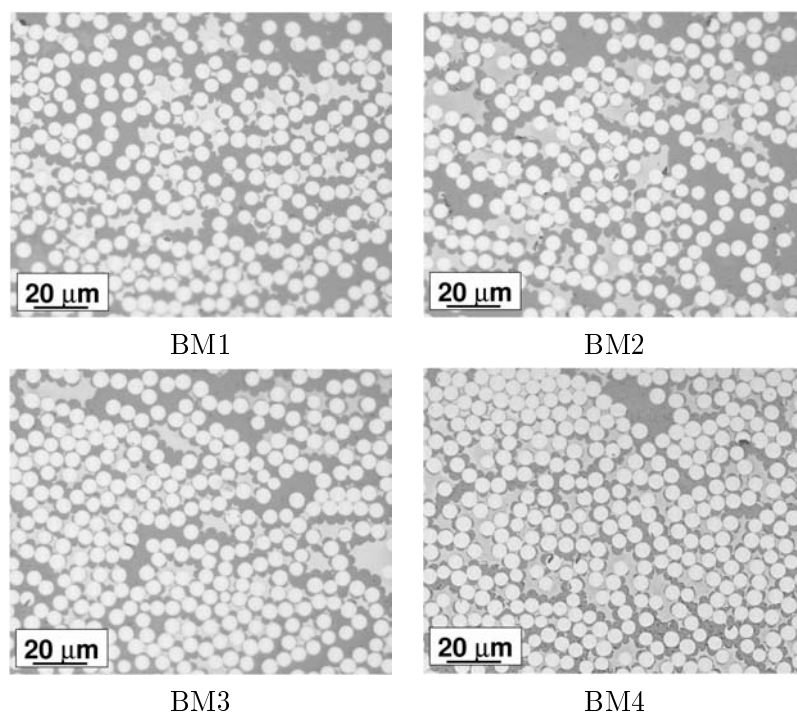


FIG. 3.14 – Morphologie intra-fil des échantillons BM1, BM2, BM3 et BM4.

tion 3.3.2. Le critère CM_2 a été appliqué en prenant en compte les porosités intra-fil surfaciques (équ. 3.5 page 68). L'adéquation des deux échantillons BM3 et BM4 avec la problématique imposée est nettement visible.

Le même procédé de consolidation a été évalué en remplaçant le précurseur Resol par le précurseur Novolaque. L'étude ne sera pas développée ne présentant pas davantage d'intérêts que la dernière. Les propriétés intra-fil sont conservées et la rigidité est améliorée.

3.4.2 Méthode Mélange de précurseurs Carbone & Céramique

Principe de consolidation

Ce procédé de consolidation met davantage l'accent sur la consolidation intra-fil. En effet, la méthode Bi-Matrice présente l'inconvénient majeur de ne pas promouvoir la consolidation des fibres les unes aux autres. Elle fonctionne davantage par une macro-consolidation fil à fil assurée par les plages de carbone inter-fils. Cette caractéristique impacte la rigidité en flexion, qui se voit limitée lors de la compression des fils, composés de fibres non reliées mécaniquement, durant l'essai de flexion.

Il a donc été décidé de travailler sur une consolidation efficace en intra-fil. Les précurseurs de carbone utilisés en une seule imprégnation restent écartés.

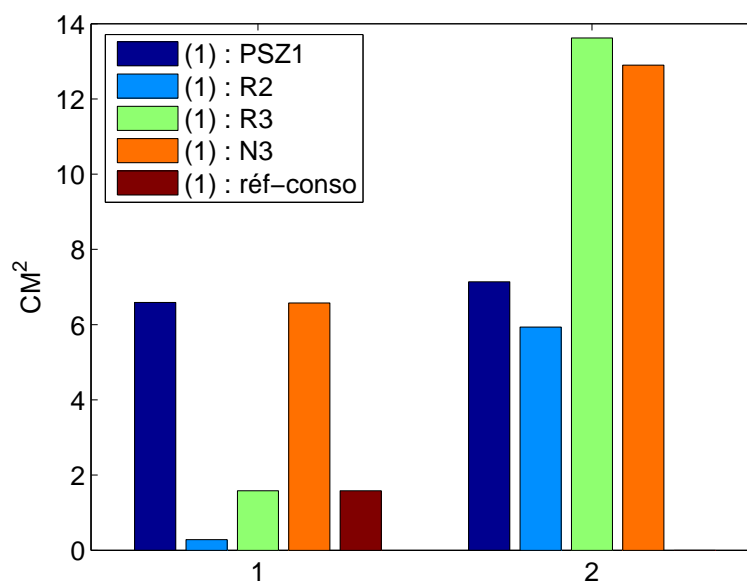


FIG. 3.15 – Loi CM_2 appliquée aux échantillons BM1, BM2, BM3 et BM4 (2). Comparaison avec les matériaux PSZ1, R2, R3, N3 et réf-conso (1).

Il conviendrait de profiter du comportement des précurseurs de céramique qui ont tendance à laisser les fils de la préforme ouverts. Cependant, la liaison du résidu céramique avec les fibres doit être améliorée pour limiter la décohésion lors de la carbonisation et assurer une consolidation intra-fil.

La méthode proposée consiste en la réalisation d'un mélange d'imprégnation des précurseurs de céramique et de carbone. Le précurseur polysilazane n'est pas retenu en raison de sa réactivité chimique avec les groupements hydroxyles présents dans les précurseurs de carbone. On utilise donc la résine polysiloxane, enrichie par la résine phénolique de type Resol ou Novolaque.

Le Tab. 3.5 récapitule les données concernant l'élaboration des échantillons consolidés selon le principe du mélange de résines. Les échantillons présentés sont ceux dont la polymérisation a été effectuée sous bêche à vide, en calant la préforme à 40 % de fibres.

Variation de la rigidité

Une très nette distinction est à faire entre les échantillons Mélange Novolaque (MN) et Mélange Resol (MR). Pour des quantités de carbone équivalentes, les échantillons pour lesquels la Novolaque intervient sont 5 à 7 fois mieux consolidés. On note également les taux de fibres volumiques globaux fortement dispersés, alors que le taux initial était de 40 %. On ressent l'influence du précurseur Novolaque qui, de la même manière que lors de son uti-

TAB. 3.5 – Paramètres d’élaboration des échantillons consolidés Mélange et coefficient de rigidité associé.

Echantillon	Taux de céramique (% vol)	Taux de carbone (% vol)	Taux de fibres (% vol)	Coefficient de rigidité
MR1	7,4	1,5	30	0,28
MR2	5,4	2,2	34	0,24
MN3	9,6	1,3	32	1,28
MN4	9,8	2,7	38	1,76

lisation en simple imprégnation, a tendance à limiter l’expansion volumique de par sa répartition au sein de la préforme favorisant une consolidation efficace.

Analyse du phénomène consolidant

L’analyse de la seule morphologie inter-fils ne suffit pas ici à comprendre le gain de rigidité obtenue grâce au mélange polysiloxane/Novolaque. La Fig. 3.16 fournit quatre clichés du matériau MN4. Ces images permettent d’émettre l’hypothèse selon laquelle les deux phases du mélange se sont démixées lors de l’imprégnation. On distingue sur l’image b) la séquence $C_{ex-Novolaque}$, entourant entièrement la fibre au milieu de la plage Céramique $SiCO_{ex-PSX}$. Ce phénomène surprenant est minoritaire par rapport aux autres phénomènes de démixion visibles. L’image c) montre une plage de céramique dont l’accrochage est assuré sur les fibres environnantes par l’intermédiaire du carbone. De même, l’image d) présente une plage de céramique inter-fils dont les extrémités sont carbonées. La présence de carbone permet a priori de rendre l’accrochage effectif entre les fibres et la matrice céramique. Dans le cas du mélange PSX/Resol, cette morphologie séquencée n’a pas été aussi clairement décelée, ce qui explique les différences au niveau de la rigidité.

Lors de l’imprégnation, le mouillage préférentiel de la résine Novolaque sur le carbone des fibres par rapport au polysiloxane est supposé responsable de la formation de cette « séquence » Fibre/ $C_{ex-Novolaque}$ / $SiCO_{ex-PSX}$. Cependant, peu d’éléments d’explication sont avancés en raison du manque d’expérimentations réalisées pour comprendre le phénomène. Une étude sur fil montre que le solvant (THF) peut avoir une influence sur (i) le mécanisme de démixion et (ii) sur la rigidité globale mais aucune mesure n’a pu être effectuée. Les éléments du procédé de consolidation pouvant intervenir sont les suivants :

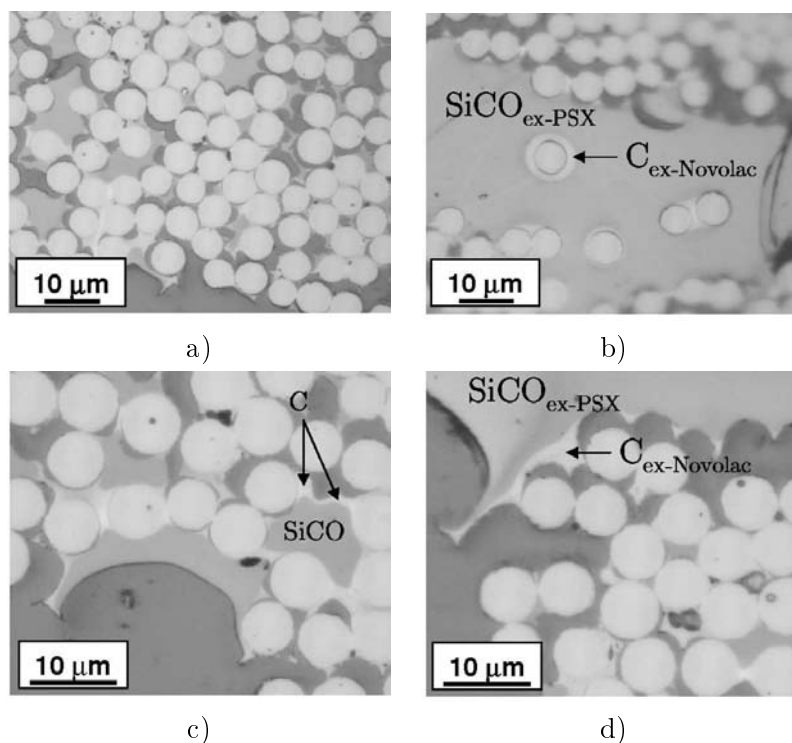


FIG. 3.16 – Morphologie de l'échantillon MN4.

- le solvant utilisé pour le mélange (ici : THF), qui modifie forcément les tensions de surfaces mises en jeux,
- l'agitation (stabilisation) du mélange avant imprégnation (ici : agitateur magnétique jusqu'à homogénéisation du mélange),
- la nature du précurseur Novolaque sous forme de poudre,
- la nature chimique polycondensée du précurseur Novolaque (ainsi que son réticulant) par rapport à la Resol.

Analyse de la morphologie Intra-fil

La Fig. 3.17 présente le tri des composants intra-fil des échantillons MR1 & 2 et MN3 & 4. Les clichés intra-fil de chacun des échantillons sont disponibles à la Fig. 3.18. Les deux échantillons MN semblent avoir un taux de fibres surfacique plus élevé ($F = 55$ et 59%) que les échantillons MR, mais restent cependant moins compacts que le matériau de référence réf-conso ($F = 63\%$). La contribution compactante de la Novolaque est mise en évidence. Dans les deux cas on note la porosité intra-fil relativement élevée, entre 20 et 25% pour la version MN et près de 30% pour la version MR. Ceci correspond à l'utilisation de la résine pré-céramique dont le retrait

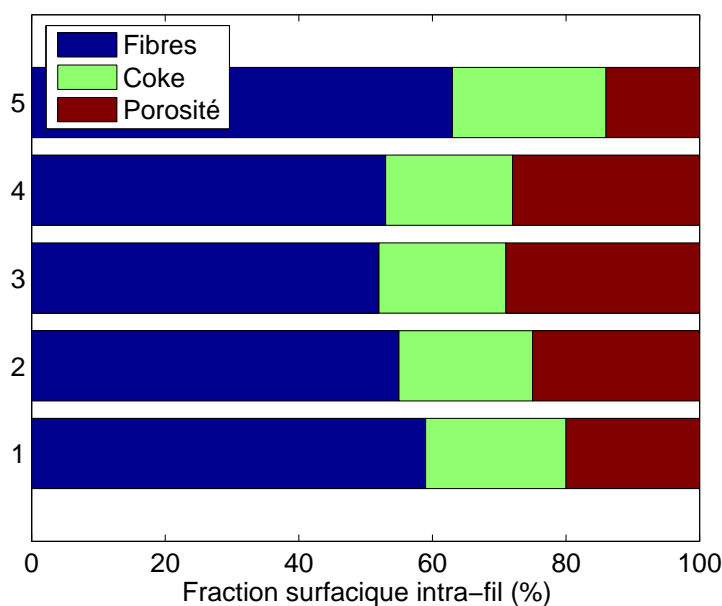


FIG. 3.17 – Répartition des taux surfaciques des constituants des fils pour réf-conso (5), MR1 (4), MR2 (3), MN3 (2) et MN4 (1).

« libre » a tendance à augmenter la porosité intra-fil. Les caractéristiques principales des résines Novolaque et polysiloxane utilisées pour les échantillons MN sont donc combinées en une imprégnation.

Discussion - Bilan

Le procédé Mélange polysiloxane/Novolaque proposé ici semble convenir à la problématique de la consolidation par voie liquide. En un seul cycle d'imprégnation/polymérisation, contrairement au procédé Bi-Matrice nécessitant deux imprégnation/polymérisation successives, la préforme est consolidée ($R \geq 1$) en conservant une porosité assez développée ($P_s = 20\%$). Cependant, la compacité est assez élevée. Un échantillon consolidé selon le même procédé, polymérisé sans bache à vide et ayant des propriétés intra-fil équivalentes a bénéficié d'une densification SiC intra-fil tout à fait correcte, avec une fraction de CVI évaluée à 18 % ($Tx_{CVI}(\text{réf-infil}_{CVI}) = 20-25\%$, $Tx_{CVI}(\text{réf-tout}_{CVI}) = 16\%$).

La Fig. 3.19 évalue l'intérêt de la méthode en considérant tous les paramètres influant avec le critère CM_2 . On compare les résultats avec les échantillons types de l'étude générale (cas (1)) et ceux correspondant à la consolidation Bi-Matrice (cas (2)). On remarque assez logiquement que le matériau présentant le plus d'intérêt sur les 4 derniers est le matériau MN3. Il répond au critère morphologique ($P_s = 55\%$) et mécanique ($R = 1,28$).

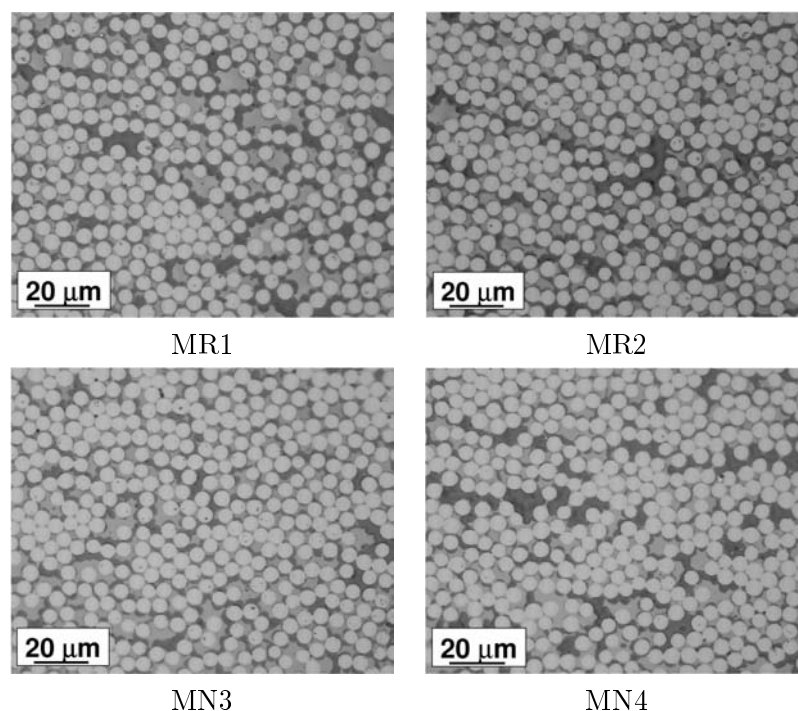


FIG. 3.18 – Morphologie intra-fil des échantillons MR1, MR2, MN3 et MN4.

Le matériau MN4 est limité par sa compacité importante qui prend le pas sur la rigidité très importante.

Dans l'état actuel de l'avancement des travaux, cette méthode souffre d'un manque de compréhension du phénomène de rigidification. On a clairement identifié le carbone survenant aux extrémités des plages de céramique après démixion des deux résines permettant d'améliorer considérablement la consolidation. Cette rigidification pourrait également être due au réseau réticulé étendu de la Novolaque qui diminue la fissuration du précurseur céramique.

Outre la problématique de consolidation par voie liquide, ce procédé d'élaboration peut être intéressant pour l'élaboration d'un matériau C/SiC 100 % PIP, en multipliant les cycles d'imprégnation. En général, le procédé PIP prend part davantage dans des procédés hybrides. Ce procédé pourrait permettre la fabrication d'un C/SiC PIP à bas coûts, utilisable pour des applications basses températures (600°C). Il faut cependant bien contrôler la quantité de carbone pour ne pas créer des accès préférentiels de l'oxygène. On peut considérer un ou deux premiers cycles réalisés avec un mélange polysiloxane/phénolique puis des cycles complémentaires de résine polysiloxane uniquement pour boucher les macroporosités, le carbone des premières imprégnations améliorant la liaison interfaciale avec les fibres et pouvant alors assurer le rôle d'interphase.

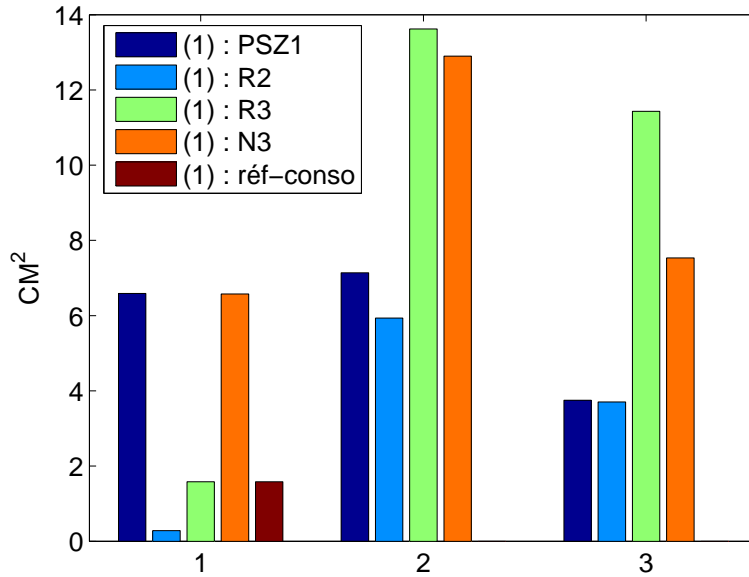


FIG. 3.19 – Loi CM_2 appliquée aux échantillons MR1, MR2, MN3 et MN4 (3). Comparaison avec les échantillons PSZ1, R2, R3, N3 et réf-conso (1) et BM1, BM2, BM3 et BM4 (2).

3.5 Conclusion

Ce chapitre a synthétisé la majeure partie des travaux menés sur la problématique de la consolidation par voie liquide. L'apport des précurseurs de carbone Resol et Novolaque a été analysé en relation avec les critères mécanique et morphologique mis au point au chapitre 2. Il apparaît que le précurseur Resol consolide par le biais de pontages inter-fils conséquents. En revanche, le précurseur de type Novolaque semble apporter, par le biais de sa disposition particulièrement étendue au sein de la préforme, une consolidation déjà effective en intra-fil. Des porosités plus avantageuses sont obtenues dans le cas de la Novolaque ($P_s \simeq 20\%$).

Les précurseurs céramique de type polysiloxane et polysilazane présentent l'intérêt majeur de rendre l'espace intra-fil accessible à la CVI. La compacité des fils est diminuée ($F \leq 50\%$) et les porosités augmentées ($P_s \geq 30\%$).

Le développement d'une loi empirique basée sur des considérations relatives à la problématique permet de comparer les échantillons élaborés. On montre ainsi que la méthode de consolidation Bi-Matrice, qui associe les propriétés de consolidation du précurseur polysilazane en intra-fil et Resol en inter-fils, répond de manière optimale à la problématique du sujet ($R = 0,7$, $F \leq 50\%$). Le second procédé mis au point se base sur un mélange polysi-

loxane/Novolaque dans le but d'améliorer la rigidité dans le fil. La méthode élève le critère de rigidité ($R \geq 1$) en créant une liaison carbonée entre les fibres et la céramique.

La suite des travaux concerne l'application des deux procédés de consolidation à l'élaboration des matériaux C(CVL)/MAC et à leur caractérisation mécanique, tel que défini dans la section 2.5 page 49.

Chapitre 4

Qualification des Matériaux C(CVL)/MAC : Traction et Fatigue

Sommaire

4.1	Introduction	82
4.2	Comportement en traction à Température Ambiante	84
4.2.1	Traction Monotone	84
4.2.2	Traction Cyclée	84
4.2.3	Bilan - Discussion	90
4.3	Comportement en Fatigue à Haute Température	92
4.3.1	Fatigue à 600°C :	92
4.3.2	Fatigue à 1200°C :	105
4.3.3	Conclusion	118

TAB. 4.1 – Paramètres d’élaboration des matériaux C(CVL)/MAC et coefficient de rigidité associé.

Matériaux	Etat consolidé				Etat densifié
	Coefficient de rigidité	Taux de fibres (% vol)	Taux de céramique (% vol)	Taux de carbone (% vol)	Volume poreux ^a (% vol)
réf-tout _{CVI}	-	42	-	-	13
réf-conso	1	40	0	10	14
BM0	0.1	30	5,4	0	26
BMR4	0.6 (0.52 - 0.67)	35	6,1	4	26
BMR6	0.8 (0.7 - 0.8)	34	6,2	6,4	20
BMN3	0.6 (0.56 - 0.76)	34	6,4	3 ^b	23
MN	1.4 (1.2 - 0.68)	37	9.3	2.6	16

^avolume poreux global évalué par porosimétrie mercure

^bC_{ex-Novolaque}

4.1 Introduction

Cinq matériaux C(CVL)/MAC ont été fabriqués. Quatre d’entre-eux ont été consolidés par le procédé Bi-Matrice (BM0, BMR4, BMR6, BMN3), un par le procédé Mélange (MN). Les articles présentés en annexe C page 161 et D page 169 résument les résultats concernant respectivement l’élaboration des matériaux consolidés Bi-Matrice et leur caractérisation mécanique.

Les paramètres d’élaboration au stade consolidé ainsi que le taux de porosité global à l’état densifié de chacun des matériaux sont consignés dans le Tab. 4.1. Les propriétés surfaciques intra-fil sont présentées à la Fig. 4.1 et Fig. 4.2. Les matériaux Bi-Matrice présentent un taux de fibres volumique faible de 30 à 35 % et par conséquent une porosité volumique globale après densification (premier cycle MAC) assez élevé autour de 20 à 26 %. BM0 ne présente pas de carbone inter-fils, d’où les taux de fibres volumique et de porosité globale respectivement le plus bas et le plus haut. Les rigidités relatives sont de l’ordre de celles identifiées au stade échantillon, avec un coefficient maximum de 0,8. Le matériau consolidé avec le procédé Mélange affiche comme prévu un taux de fibres plus élevé de 37 % et un coefficient

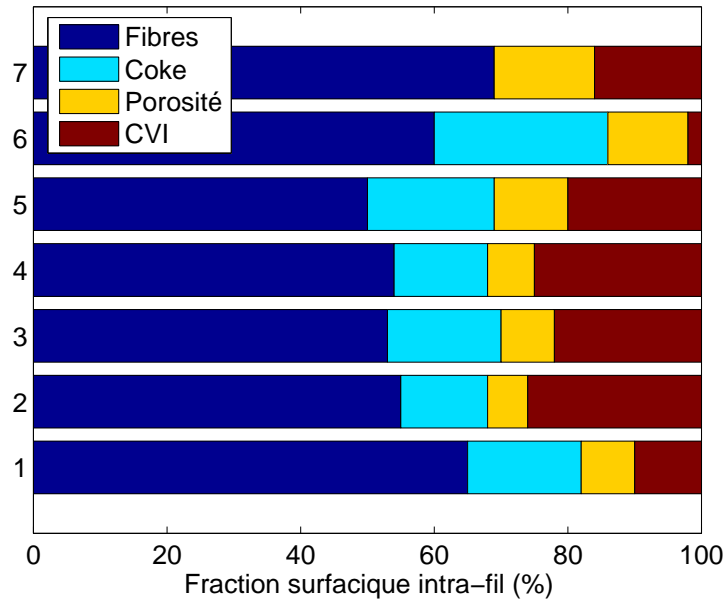


FIG. 4.1 – Répartition des taux surfaciques des constituants des fils pour les matériaux réf-tout_{CVI} (7), réf-conso_{CVI} (6), BM0 (5), BMR4 (4), BMR6 (3), BMN3 (2) et MN (1).

de rigidité de 1,4.

La répartition des taux surfaciques intra-fil confirme l'importante densification matricielle au sein des fils des matériaux BM. Ils sont caractérisés par un taux de matrice CVI compris entre 20 et 25 %, quantité supérieure à celle infiltrée au sein du matériau consolidé voie gazeuse réf-tout_{CVI}. En revanche, la densification du matériau MN est largement réduite, avec un taux de matrice moyen inférieur à 10 %, en raison du taux de fibres surfacique intra-fil beaucoup plus important (65 %) qu'il n'avait été au stade échantillon. La courbe de compacité est de l'ordre de celle de réf-tout_{CVI}. Les observations morphologiques en microscopie optique montrent une densification matricielle très hétérogène (écart type sur taux de matrice, 5) due à la forte pénétration de carbone ex-Novolaque au sein des fils qui provoque un resserrement de ces derniers (cf. chapitre 3). La démixion attendue ne s'est pas produite efficacement à l'échelle de la fibre, mais davantage au niveau des fils. Cela est peut-être lié aux quantités mises en jeu pour élaborer le matériau. La transposition à l'échelle supérieure n'a pas permis une reproduction parfaite des phénomènes établis au stade échantillon.

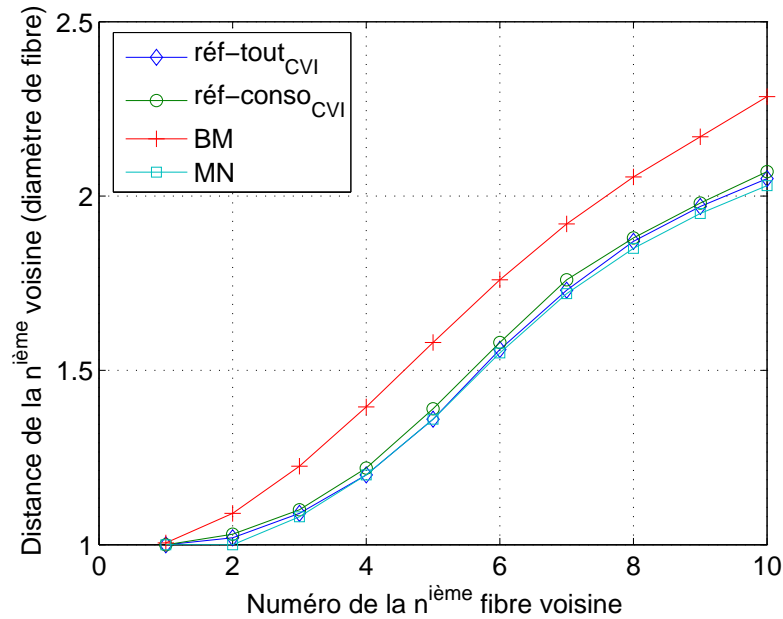


FIG. 4.2 – Compacité des fils des matériaux.

4.2 Comportement en traction à Température Ambiante

4.2.1 Traction Monotone

La Fig. 4.3 montre le comportement des matériaux composites en traction simple à température ambiante. Les matériaux BM0 et BMR6 présentent des comportements en traction identiques, de même avec les matériaux BMN3 et BMR4. La présence de la matrice carbone externe aux fils n'influence donc pas le comportement mécanique. Un point remarquable concerne le comportement à plateau des matériaux BM0 et BMR6, qui traduit une interface Fibre/Matrice MAC faible. Le matériau réf-tout_{CVI} présente également un plateau mais beaucoup moins prononcé. A l'inverse, la courbe de traction du matériau MN ne montre pas de plateau et se rapproche davantage du matériau réf-conso.

4.2.2 Traction Cyclée

Analyse de la déformation résiduelle

La Fig. 4.4 illustre la variation de la déformation résiduelle des matériaux au cours de leur sollicitation en traction cyclée. On constate une déformation résiduelle importante des matériaux BM0 et BMR6, relative à la relaxation

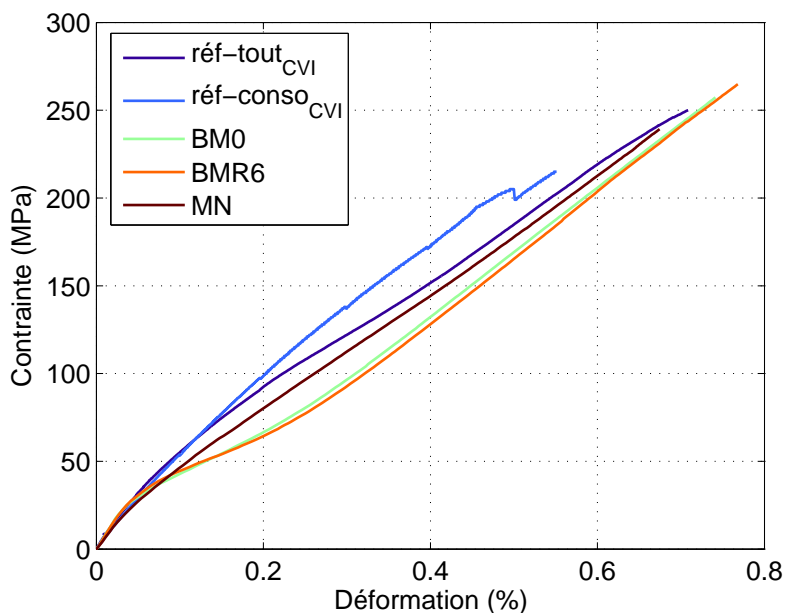


FIG. 4.3 – Courbe comportementale en traction monotone à température ambiante.

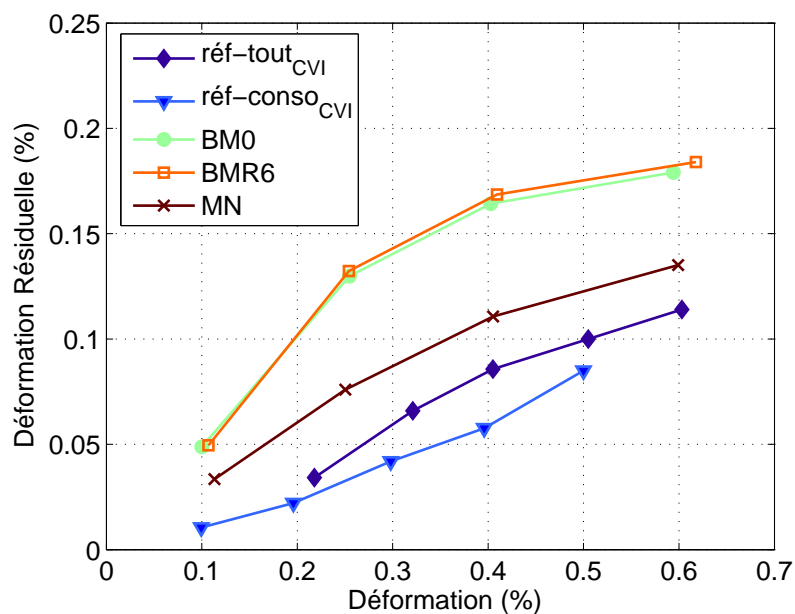


FIG. 4.4 – Variation de la déformation résiduelle au cours de l'essai de traction cyclée.

des contraintes d'origine thermique s'initiant au cours du refroidissement du four de densification. Ce résultat illustre à nouveau l'incapacité de l'interface Fibre/MAC à absorber l'énergie de fissuration matricielle correspondant ici à la disparité des coefficients de dilatation thermique entre les fibres de carbone et la matrice céramique ($\alpha_{f_{longi}} \leq \alpha_m$). Le matériau réf-tout_{CVI} présente une déformation résiduelle diminuée du fait de la présence de l'interphase entre les fibres et la matrice MAC.¹ De même, réf-conso_{CVI} présente la déformation résiduelle la plus basse en raison de la faible interaction Fibre/MAC existante au sein des fils. La présence de coke en intra-fil limite logiquement les phénomènes d'incompatibilité thermique. En comparaison avec réf-conso_{CVI}, la déformation résiduelle de MN est plus élevée ce qui corrobore la plus grande quantité de matrice CVI infiltrée en intra-fil et la plus faible quantité de carbone présente au sein du fil.

Analyse énergétique

La dissipation de l'énergie au cours de l'essai correspond aux pertes par frottements induits aux interfaces entre les fibres et les matrices carbone et céramique voie liquide d'une part, et les couches de la matrice MAC voie gazeuse d'autre part. Elle correspond à l'aire des boucles d'hystérésis charge/décharge. La Fig. 4.5 présente la variation de la perte d'énergie en fonction de la déformation appliquée. BM0 et BMR6 dissipent moins d'énergie que réf-tout_{CVI} et MN aux faibles déformations ($\varepsilon \leq 0,3$ %), la tendance s'inversant à partir de 0,4 % de déformation, en atteignant 85 et 72 kPa respectivement pour BM0 et réf-tout_{CVI}. On confirme que l'interphase absorbe certains frottements. Le matériau réf-conso_{CVI} affiche une perte d'énergie globale relativement faible, ne dépassant pas 21 kPa. A nouveau les composites consolidés avec une quantité importante de carbone en intra-fil subissent moins de glissements interfaciaux. La Fig. 4.6 présente la variation de la largeur à mi-hauteur des cycles avec la déformation. Les mêmes variations sont observées. L'ouverture des cycles des matériaux BM0 et BMR6 est de moitié supérieure à celle de réf-tout_{CVI} et MN, ce qui montrent que les glissements interfaciaux s'étalent sur des longueurs plus importantes.

Variation du Module Moyen

La Fig. 4.7 présente l'endommagement des composites au cours de l'essai, en traçant la variation du module moyen de rechargement (corrélation linéaire de la boucle d'hystérésis) en fonction de la déformation. L'augmentation des modules de BM0, BMR6 et MN peut être attribuée à (i) l'acquisition des données à une fréquence trop faible par rapport à réf-tout_{CVI} et réf-conso_{CVI} (testés à SPS), qui rend difficile le calcul du module initial et

¹On rappelle que les matériaux C(CVL)/MAC sont densifiés par les cycles matriciels sans interphase spécifique préalable.

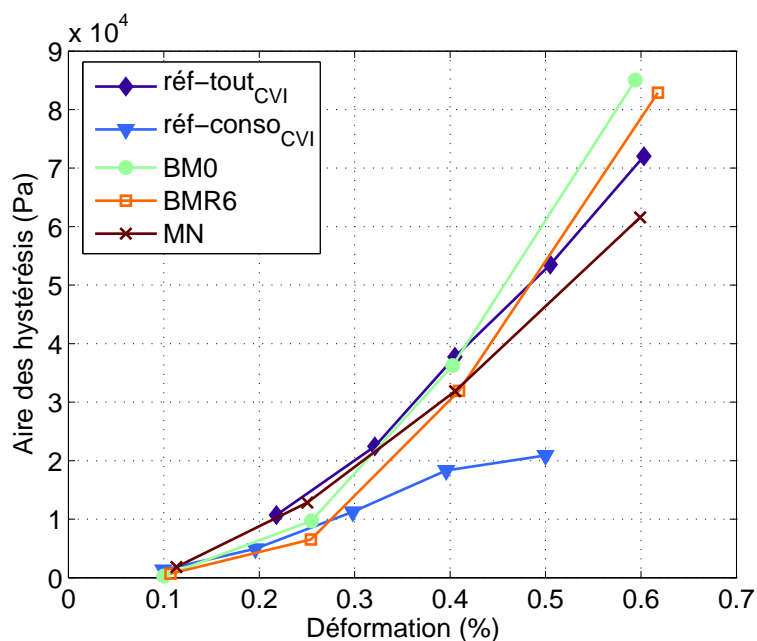


FIG. 4.5 – Variation de l'énergie dissipée au cours de l'essai de traction cyclée.

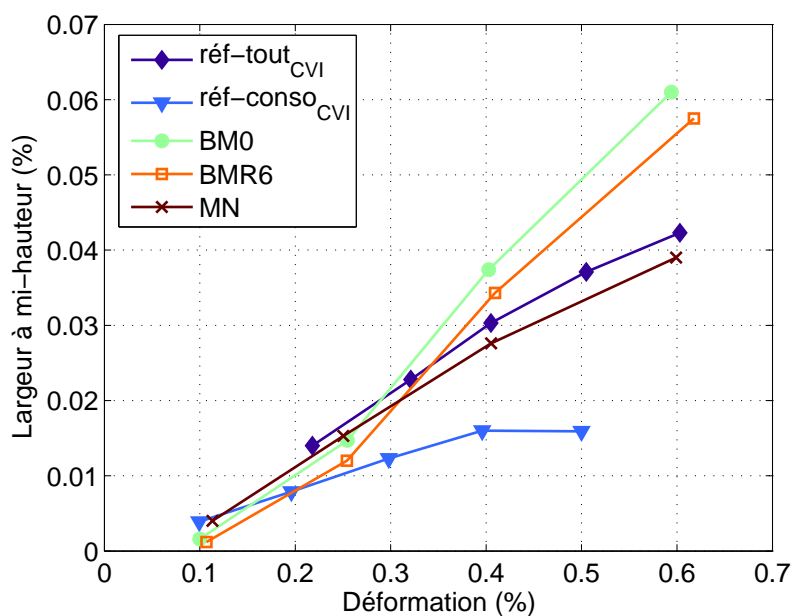


FIG. 4.6 – Variation de la largeur à mi-hauteur des hystérésis au cours de l'essai de traction cyclée.

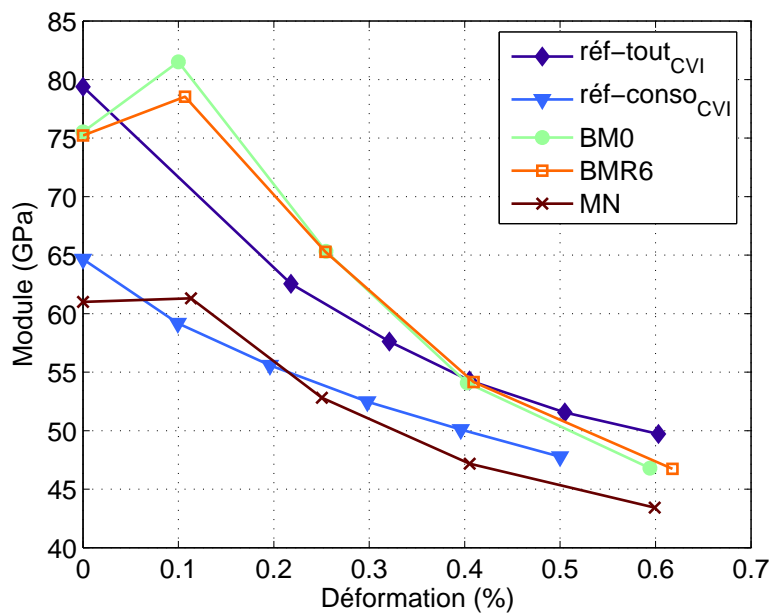


FIG. 4.7 – Variation du module moyen au cours de l'essai de traction cyclée.

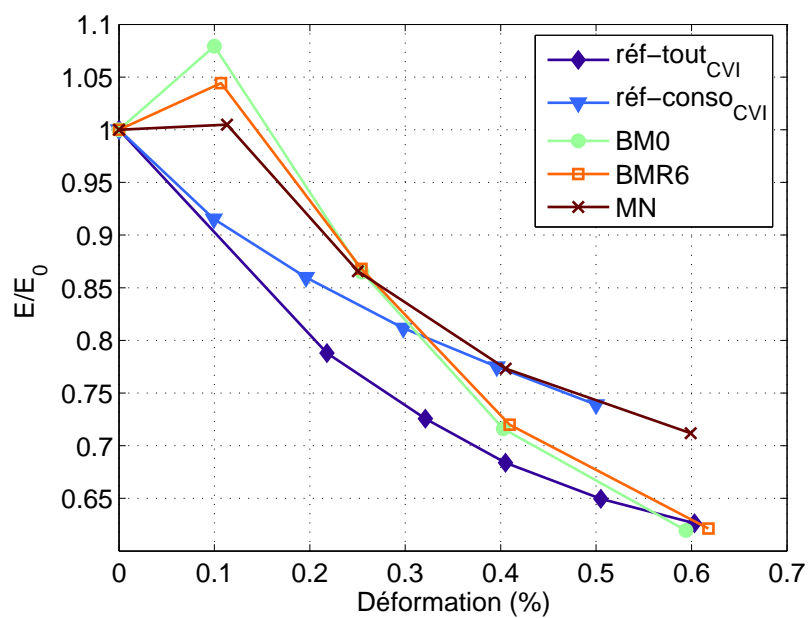


FIG. 4.8 – Variation du module relatif moyen au cours de l'essai de traction cyclée.

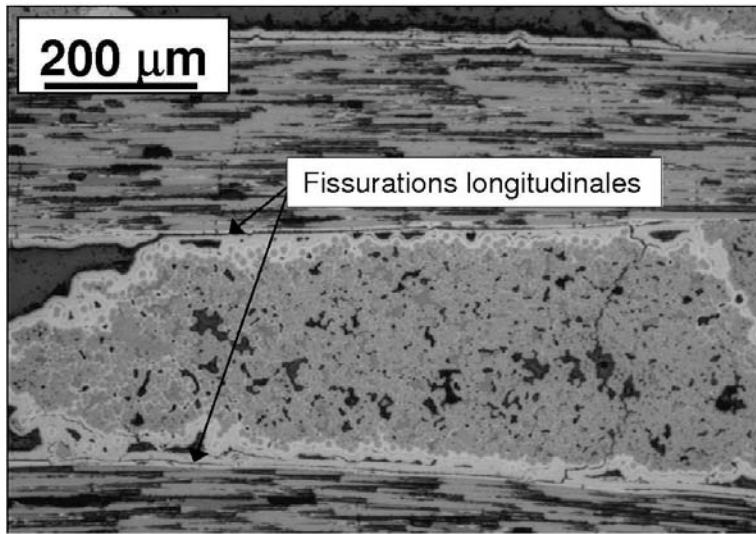


FIG. 4.9 – Fissurations longitudinales inter-fils au sein de BM0.

(ii) des déformations irréversibles importantes qui mènent à des réaligements des fils longitudinaux. Le cliché optique présenté à la Fig. 4.9 montre des fissurations longitudinales importantes entre les fils du matériau BM0 qui pourraient être à l'origine d'un tel effet. Les matériaux BM0, BMR6 et réf-tout_{CVI} les plus densifiés en intra-fil sont caractérisés par des modules plus élevés (75 à 80 GPa) que les deux matériaux réf-conso_{CVI} et MN (60 à 65 GPa). La contribution intra-fil de la matrice MAC, plus raide que le carbone et la céramique ex-résines (respectivement $\simeq 300$ à 400 GPa contre 60 GPa pour le carbone) élève la raideur globale des matériaux. Globalement, peu de distinctions sont à faire concernant l'endommagement relatif des matériaux à la Fig. 4.8. L'endommagement de réf-tout_{CVI}, plus prononcé que réf-conso_{CVI}, est à attribuer à la fissuration intra-fil qui diminue la contribution de la matrice. En revanche, réf-conso_{CVI} travaille rapidement sur les fils longitudinaux dont la matrice carbone ex-résine est moins raide que les fibres ($\simeq 250$ à 300 GPa) et dont l'endommagement ne joue pas sur la raideur globale du composite. Le même phénomène permet d'expliquer la chute de module importante de BM0 et BMR6 : la perte de la contribution intra-fil importante de la matrice céramique. Les pas de fissurations longitudinales des matériaux BM0, BMR6 et MN, évalués dans la matrice CVI en surface, sont respectivement de 871, 798 et 511 μm . Ces résultats confirment la perte de raideur moins importante du matériau MN à partir de 0,3 % de déformation (Fig. 4.8), lié à la forte présence de Novolaque (et donc la faible quantité de matrice CVI infiltrée en intra-fil) qui améliore les propriétés interfaciales, permettant ainsi une fissuration de la matrice plus dense et des glissements moindres.

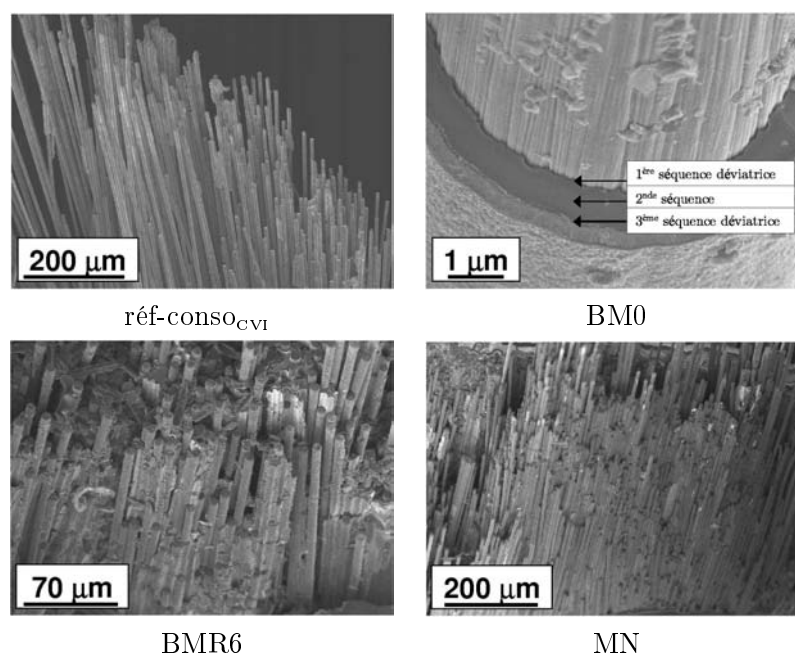


FIG. 4.10 – Fractographie intra-fil MEB des matériaux après sollicitation en traction.

Analyse de la rupture

La Fig. 4.10 montre les faciès de rupture intra-fil des matériaux réf-conso_{CVI}, BM0, BMR6 et MN. Les composites consolidés Bi-Matrice présentent des déchaussements de fibres d'une longueur de l'ordre de 100 à 150 μm (cf. BMR6), représentatifs de la faible interaction existant entre les fibres et la matrice MAC. Le même type de faciès est observé pour BMR4 et BMN3. Le cliché de BM0 montre la décohésion de la première séquence du cycle d'infiltration de la matrice MAC, n'assurant pas toutes les fonctions d'interphase. Son épaisseur faible est dimensionnée pour assurer la cohésion entre les séquences matricielles, mais semble inadaptée pour absorber l'énergie de fissuration matricielle à l'interface et limiter ainsi les décohésions F/MAC. Réf-conso_{CVI} et MN montrent des longueurs de décohésion de fibres de l'ordre du millimètre, provenant de leur extraction hors de la matrice carbone intra-fil plus souple que ces dernières.

4.2.3 Bilan - Discussion

L'analyse du comportement mécanique en traction monotone et cyclée a montré que les matériaux consolidés par le procédé Bi-Matrice, caractérisés par une forte densification MAC en intra-fil, présentent les caractéristiques typiques de matériaux à interface F/MAC faible :

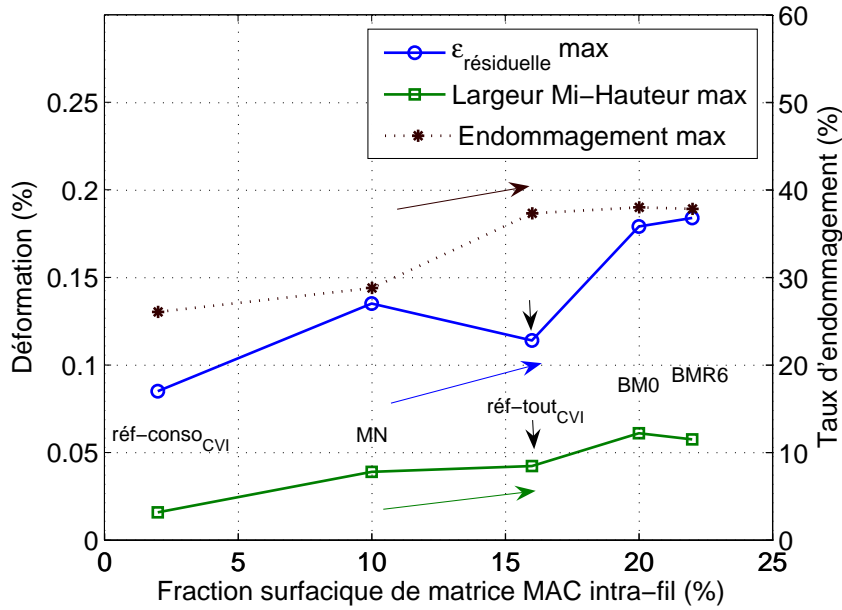


FIG. 4.11 – Variation de ε_{max} , de la largeur à mi-hauteur max et de l'endommagement max en fonction de la fraction surfacique de matrice CVI intra-fil.

- présence d'un plateau prononcé dans la courbe comportementale avant rechargement sur les fibres, indiquant une fissuration matricielle faible,
- déformations résiduelles maximales importantes ($\simeq 0,2$ % contre $\simeq 0,1$ % pour réf-tout_{CVI} et réf-conso_{CVI}),
- dépense énergétique et ouverture des hystérésis significative (jusqu'à 80 kPa et 0,06 %, contre respectivement 72 et 21 kPa et 0,04 et 0,016 % pour réf-tout_{CVI} et réf-conso_{CVI}) évoquant la présence de frottements interfaciaux importants,
- longueur de déchaussement de fibres importante ($\geq 100 \mu\text{m}$).

Les caractéristiques du matériau consolidé via le mélange de résines se rapprochent de réf-conso_{CVI}, avec un comportement type C/C en intra-fil. La valeur des modules moyens de rechargement sont plus bas et l'endommagement relatif est moindre, ce qui correspond à une contribution intra-fil du carbone ex-résine au détriment de la matrice céramique MAC faiblement infiltrée.

La Fig. 4.11 montre la variation de trois caractéristiques des matériaux en fonction du taux de matrice infiltrée en intra-fil. Une corrélation nette apparaît : l'augmentation de la fraction de matrice MAC élève la déformation rési-

duelle et la largeur à mi-hauteur des boucles d'hystérésis. On note l'influence positive de la présence d'une interphase pour le matériau réf-tout_{CVI} qui tend à abaisser ces deux caractéristiques, en absorbant certaines énergies de fissuration. L'endommagement relatif global des matériaux s'accroît lorsque la quantité de céramique intra-fil devient importante. Cela correspond à la matrice MAC intra-fil qui participe de moins en moins au cours de l'essai, et dont la fissuration et les glissements interfaciaux diminuent d'autant le module. Cette analyse permet également de mettre en avant l'importance de la composition des fils (morphologie intra-fil), qui gèrent en grande partie le comportement mécanique globale des composites.

4.3 Comportement en Fatigue à Haute Température

Cette section concerne la caractérisation détaillée des matériaux C(CVL)/MAC en fatigue sous air à 600°C et à 1200°C. Dans les deux cas le chargement maximal des cycles est de 5000 N, correspondant à une contrainte d'environ 100 MPa. De la même façon, les résultats sont comparés à ceux de réf-tout_{CVI} et réf-conso_{CVI} (à 600°C).

4.3.1 Fatigue à 600°C :

Résultats bruts

Le Tab. 4.2 présente les durées de vie des matériaux. On constate des durées de vie très basses de 3 h et 7 h respectivement pour réf-conso_{CVI} et MN qui peuvent être associées à la faible quantité de matrice MAC CVI infiltrée en intra-fil, respectivement 2 et 10 % en moyenne, avec une densification très hétérogène pour MN. Les durées de vie des autres matériaux sont de l'ordre de la centaine d'heures. La présence de carbone en inter-fils ne semble pas affecter la durée de vie.

Les courbes de durée de vie sont présentées à l'annexe E. La Fig. E.3 page 183 montre l'acquisition erronée des données de BM0 en raison d'un glissement de l'éprouvette dans les mors maintenus à 5 MPa. Les autres essais ont été réalisés avec une pression de maintien de 10 MPa. Les acquisitions effectuées durant les 13 dernières minutes avant la rupture des matériaux BMR4, BMR6, BMN3 et MN montrent aucune évolution de la déformation. Cela indique une rupture soudaine des éprouvettes hors de la zone extensométrée et sans ouverture de fissures en zone utile. Seul le matériau MN présente une légère évolution de la déformation. Enfin, chacune des éprouvettes testées à 600°C a rompu en limite de congé inférieur, hormis MN, dont l'éprouvette a cassé en limite de congé supérieur.

TAB. 4.2 – Durée de vie des matériaux testés en fatigue sous air à 600°C.

Matériaux	DDV (h)
réf-tout _{CVI} ^a	≥ 95
réf-conso _{CVI}	3
BM0	67
BMR4	87
BMR6	70
BMN3	117
MN	7

^aPas de rupture.

Evolution des déformations résiduelles

La Fig. 4.12 présente l'enveloppe des courbes de durée de vie des matériaux. Peu de distinctions sont à faire entre les matériaux consolidés Bi-Matrice : une augmentation régulière des déformations a lieu pendant les 15 premières heures, correspondant à l'accommodation des contraintes thermique, mécanique et environnementale (oxydation interfaciale, progression de la fissuration interfaciale), suivie d'un plateau relatif au régime stationnaire ou permanent. Les déformations maximales des matériaux réf-conso_{CVI} et MN augmentent régulièrement jusqu'à rupture, respectivement 0,41 et 0,32 %. Réf-tout_{CVI} présente une enveloppe moins ouverte. Deux paramètres peuvent expliquer ce meilleur comportement : (i) le taux de fibres volumique plus important (42 contre 35 %) et (ii) l'interphase. La présence de l'interphase est supposée responsable de la limitation des déformations résiduelles. Enfin, les matériaux BMR4, BMR6, BMN3 et MN ne présentent aucune évolution des déformations durant les 13 dernières minutes avant rupture. Il est intéressant de comparer l'évolution de la déformation maximale pour le matériau réf-tout_{CVI}, plus importante que les matériaux BM pendant les 10 premières heures. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène :

- Les matériaux BM subissent un frettage intra-fil qui tend à améliorer la liaison entre les fibres et la matrice MAC intra-fil. Effectivement, en prenant en compte les résidus céramique PSZ en intra-fil, les matériaux BM présentent une fraction de matière céramique de l'ordre de 35 à 40 % contre 16 % pour réf-tout_{CVI}. Les porosités intra-fil sont réduites également à 8 % contre 14 %. De ce fait, même si le volume

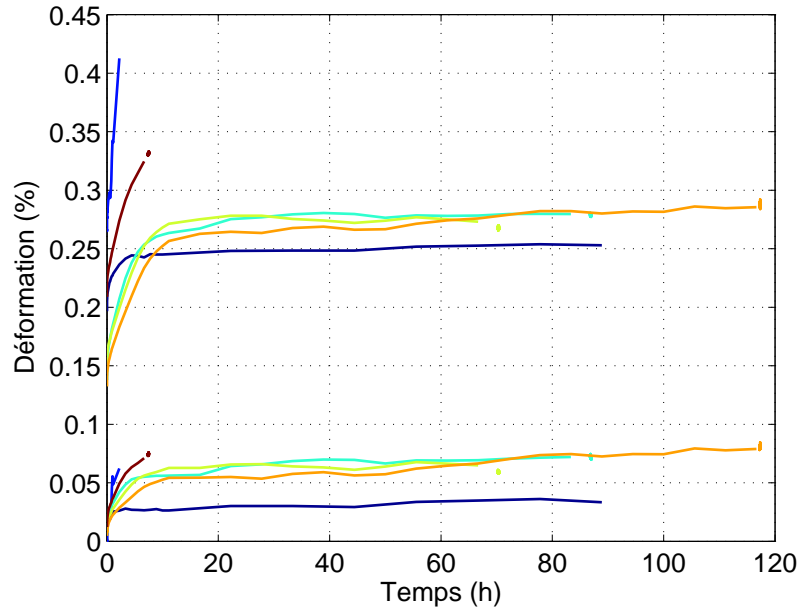


FIG. 4.12 – Evolution des déformations résiduelles et maximales : — réf-tout_{CVI}, — réf-conso_{CVI}, — BMR4, — BMR6, — BMN3, — MN.

global occupé par les fils est plus important pour les matériaux BM, à quantité de fibres équivalente, les résidus de PSZ renforcent la liaison de la matrice avec les fibres via leur dilatation thermique. Ainsi, le niveau de déformation maximale est restreint pendant les 10 premières heures. Toutefois l'absence d'interphase spécifique augmente le niveau de déformation maximale en régime permanent, en comparaison à réf-tout_{CVI}.

- L'oxydation intra-fil peut également intervenir dans le phénomène. On peut considérer que la consommation de l'interphase carbone pour certaines fibres du matériau réf-tout_{CVI} (cf. analyse morphologique, Fig. 4.19 page 103 a) est à l'origine des déformations maximales importantes par déliaison des fibres. Dans le cas des matériaux BM, les plages de carbone en inter-fils retardent la progression de l'oxygène en intra-fil via leur consommation. Cette hypothèse relative à l'oxydation intra-fil corrobore l'évolution des déformations maximales des deux matériaux réf-conso_{CVI} et MN, dont l'oxydation matricielle importante en intra-fil est prouvée (cf. analyse morphologique, Fig. 4.19 page 103 b et h).

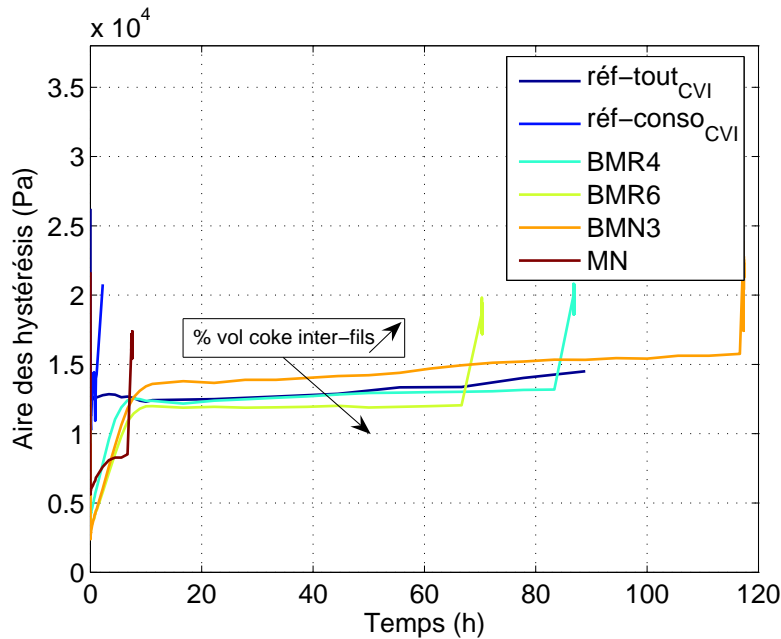


FIG. 4.13 – Evolution de l’aire des hystérésys charge/décharge.

De manière globale, les phénomènes intervenant au début des essais de fatigue illustrent une compétition entre (i) l’oxydation interfaciale responsable de la déliaison fibre/matrice et de l’avancement de la longueur de fibres déliée (largeur des fissures), (ii) l’oxydation du carbone ex-résine agissant comme une pompe à oxygène locale dans le cas des matériaux BM et (iii) la formation de verre de B_2O_3 plus ou moins riche en silice limitant la pénétration de l’oxygène au sein du fil.

Evolution des hystérésis charge/décharge

L’évolution de l’aire des hystérésis de charge/décharge est montrée à la Fig. 4.13. Réf-conso_{CVI} montre une dissipation d’énergie atteignant très rapidement la valeur de rupture. Ce matériau est très vite soumis à des frottements aux interfaces importants, que l’on relie à la pénétration de l’oxygène à coeur de fil, consommant le carbone ex-Resol présent entre les fibres. Les matériaux Bi-Matrice présentent une évolution énergétique corrélée à celle de l’enveloppe des courbes (Fig. 4.12) : une augmentation relative aux frottements de départ induits par une modification de la liaison interfaciale des matériaux due aux effet environnementaux (température, contrainte, oxygène), suivie d’un plateau. On remarque que la valeur du plateau décroît avec la quantité de carbone inter-fils. De surcroît, la hauteur du plateau est étonnamment liée à la durée de vie : le matériau dont les frottements internes sont les plus significatifs (BMN3) affiche la tenue mécanique la plus

longue. Les dernières minutes montrent une dépense énergétique augmentée qui prouve que la rupture serait davantage provoquée par des phénomènes d'oxydation que de fatigue mécanique : la dépense énergétique élevée est due à l'ouverture des cycles, ce qui traduit un déséquilibre aux interfaces F/MAC. En effet, les analyses morphologiques montrent la quantité importante de phase cicatrisante produite en intra-fil, supposée à l'origine de la rupture fragile des composites : on peut considérer que la migration de l'oxygène à travers le verre B_2O_3 entraîne à terme une diminution de la contrainte à rupture des fibres via un phénomène de picqûre des fibres. En ce qui concerne réf-tout_{CVI}, la dépense énergétique est plus importante au début de l'essai en raison de la capacité de fissuration de la matrice apportée par la présence de l'interphase.

Evolution du module moyen

Module absolu L'endommagement progressif des matériaux au cours de la sollicitation en fatigue est illustrée Fig. 4.14. Il s'agit de l'évolution du module moyen, calculé à partir de la pente de la droite moyennant chaque cycle Contrainte/Déformation. Les deux matériaux réf-conso_{CVI} et MN montrent un endommagement significatif et quasi linéaire jusqu'à la rupture ultime. L'évolution du module moyen des autres matériaux est similaire, une chute importante pendant les premières heures suivie d'un plateau durant lequel les matériaux s'endommagent peu. On note cependant que réf-tout_{CVI} atteint son endommagement maximal plus tôt que les matériaux BM, en raison de l'oxydation interfaciale supposée plus importante en début d'essai que dans le cas des matériaux BM. Après cicatrisation de la matrice (début plateau), réf-tout_{CVI} maintient un niveau de raideur plus élevé en régime permanent (52 GPa contre \simeq 48 GPa pour BM). Cette distinction est à relier à la diminution des phénomènes d'oxydation : l'interphase du matériau réf-tout_{CVI} permet de limiter alors les glissements interfaciaux. Dans le cas des matériaux BM, la chute de module semble plus progressive en raison de l'oxydation interfaciale réduite par consommation des pontages inter-fils. De plus, le comportement à interface faible mis en évidence pour les matériaux BM provoque des décohésions interfaciales plus importantes dans le sens des fibres longitudinales qui mènent à un rechargement moindre de la matrice, se traduisant par une baisse du module en régime permanent. Le pas de fissuration moyen dans les fils longitudinaux pour les matériaux BM est de l'ordre de 550 μm contre 430 μm dans le cas de réf-tout_{CVI}.

Le comportement des matériaux durant la première heure de fatigue est visible à la Fig. 4.15. La représentation en échelle logarithmique permet de mieux appréhender les premiers instants de sollicitation. On note dans un premier temps la position relative des matériaux, qui est logiquement fonction de la quantité de matrice CVI présente au sein des fils : BMN3, 26 %, BMR6, 22 %, réf-tout_{CVI}, 16 %, MN, 10 % (hétérogène), réf-conso_{CVI},

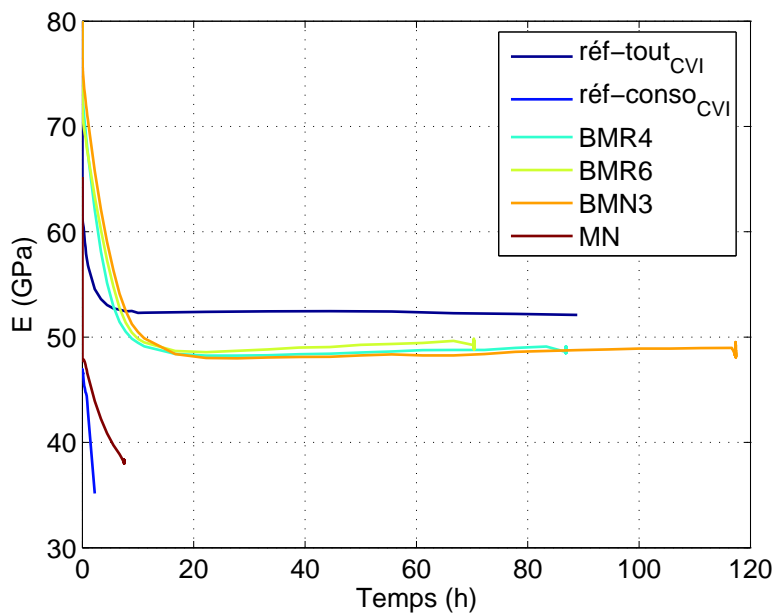


FIG. 4.14 – Evolution du module moyen.

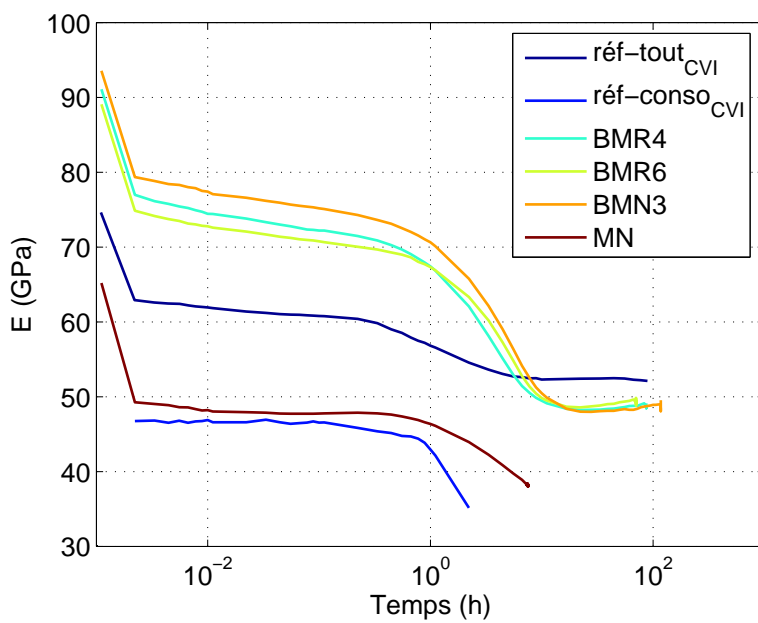


FIG. 4.15 – Evolution du module moyen. Echelle logarithmique.

2 %. Il est intéressant de souligner que la position des trois matériaux Bi-Matrice est inversée par rapport au plateau, ce qui pourrait également être lié à la qualité de densification CVI : plus la quantité de céramique infiltrée augmente, plus son endommagement se ressent sur les propriétés globales. Il faut également prendre en compte les phénomènes d'oxydation interfaciale au sein des fils, qui sont d'autant plus importants que la quantité de matrice céramique protectrice est limitée.

Module relatif L'endommagement des matériaux relativement au module initial est montré à la Fig. 4.16. La représentation en échelle logarithmique est donnée à la Fig. 4.17. Ces deux figures permettent de conforter certaines hypothèses. L'endommagement contrôlé (30 %) de réf-tout_{CVI} est confirmé par rapport aux trois matériaux BM ($\simeq 50$ %). Concernant réf-conso_{CVI}, la courbe d'évolution du module relatif est faussée (Fig. 4.17), le premier cycle n'ayant pas été correctement acquis. Le module initial E_0 considéré est donc celui du deuxième cycle. La Fig. 4.17 illustre le fait que les matériaux BM s'endommagent de manière quasi-semblable durant les premiers instants, ce qui conforte l'hypothèse selon laquelle la quantité de CVI influencerait le module absolu. Relativement au module initial maximal, l'effet est annulé. Il est ensuite intéressant de souligner la position relative de chacun des plateaux : la diminution de la quantité de carbone volumique augmente l'endommagement après les 15 premières heures d'essai, ce qui corrobore la hausse de la friction aux interfaces notée Fig. 4.13. L'étude morphologique montre effectivement que les plages de carbone ex-résine présentes entre et autour des fils s'oxydent, retardant par voie de conséquence l'oxydation interfaciale intra-fil en début d'essai (cf. Fig. 4.19 page 103 e et f). Ainsi, cet effet inhibiteur est réduit lorsque la quantité de carbone est diminuée (cas de BMN3), ce qui explique l'endommagement plus significatif aux interfaces en régime établi, correspondant à un état de cicatrisation matricielle équivalent pour les 3 matériaux BM (Fig. 4.16). Une autre hypothèse à émettre pour expliquer l'endommagement plus important de BMN3 serait de considérer que les pontages de carbone limitent les contraintes résiduelles au sein des matériaux par déviation de fissures ou absorption d'énergie aux interfaces plages de coke/MAC lors du refroidissement dans le four d'élaboration. Cela menerait à une diminution de l'endommagement des fils longitudinaux (BMR6 vs. BMN3). Ce phénomène de déviation est visible et confirmé à 1200°C puisque les plages de carbone sont conservées après essai.

Analyse morphologique

Analyse de la rupture : MEB Les clichés MEB analysant le faciès de rupture des matériaux sont répertoriés à la Fig. 4.18. Le cliché correspondant à réf-tout_{CVI} (Fig. 4.18 a) montre un faciès de rupture avec des déchaussements de fibres sur des longueurs supérieures à 100 μm . On note ici le rôle

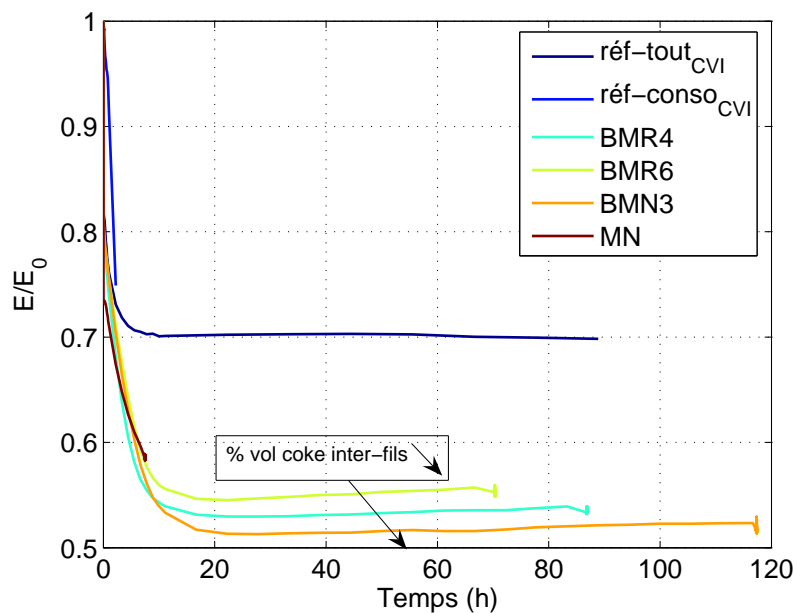


FIG. 4.16 – Evolution du module moyen relatif.

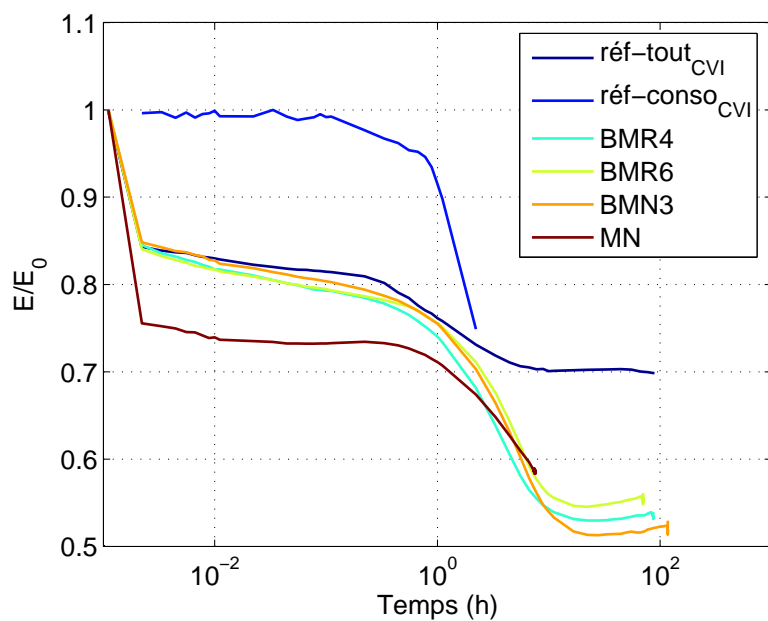


FIG. 4.17 – Evolution du module moyen relatif. Echelle logarithmique.

de l'interphase sur la rupture. Réf-conso_{CVI} (Fig. 4.18 b) présente des fils constitués de fibres sans protection matricielle. Le carbone ex-Resol a donc été consommé par l'oxygène, diminuant la répartition correcte des efforts entre les fibres. Les fils dépourvus de matrice reprennent donc entièrement la charge de fatigue, et rompent rapidement. Il faut également tenir compte de l'oxydation des fibres qui diminue les contraintes à rupture et limite la durée de vie du matériau. Le faciès de rupture type des matériaux BM correspond à celui de BM0 (Fig. 4.18 c) : une composition intra-fil riche en matrice céramique, menant à une rupture de type fragile, avec des déchaussements de fibre d'une longueur $\leq 10 \mu\text{m}$. Ce cliché montre également la quantité de verre formé dans le fil, responsable de la modification des interfaces et élevant la dissipation d'énergie. Deux hypothèses peuvent expliquer le faciès de rupture fragile des matériaux BM :

- le renforcement de l'interface F/MAC par frettage intra-fil (hypothèse 1 émise à la page 93) en raison de la forte présence de matière céramique. Cependant, le pas de fissuration des matériaux BM reste inférieur à celui de réf-conso_{CVI}.
- la forte présence de verre en intra-fil qui crée des pontages inter-fibres.

Le cliché de BMN3 (Fig. 4.18 e) présente la consommation de la phase borée (visible intacte à la Fig. 4.10 page 90) modifiant l'interface F/MAC par production de verre. On note que les fibres semblent peu oxydées après 117 h de fatigue. L'oxydation diffusive à travers les fortes quantités de verre intra-fil homogénéise les phénomènes et réduit ainsi l'oxydation de fibres par paquet qui mène généralement à une ruine rapide du matériau.

Le cliché du matériau BMR6 (Fig. 4.18 d) met en avant l'espace inter-fils. On remarque clairement que l'espace est comblé par une phase solide. L'analyse Auger en profondeur montre la présence de bore (30 % atomique), d'oxygène (60 % atomique) et des traces de silicium, carbone et azote. Il s'agit donc d'un verre riche en bore, formé à partir de l'oxydation de la séquence borée en contact direct avec la plage de carbone et/ou les fibres de carbone environnantes. En ce qui concerne le matériau MN (Fig. 4.18 f), le cliché met en évidence l'hétérogénéité de densification de l'intra-fil, présentant à la fois un faciès de type fragile avec peu de déchaussements de fibres (partie supérieure gauche de l'image) et un faciès se rapprochant de réf-conso_{CVI} dont les fibres sont sans protection matricielle (partie inférieure droite de l'image).

Analyse structurale : MO La Fig. 4.19 rassemble des clichés optiques transverses dans les fils longitudinaux des matériaux après fatigue à 600°C. L'analyse de BM0 et de réf-tout_{CVI} montre une attaque des fils longitudinaux par l'oxygène, selon deux principaux modes : (i) une consommation

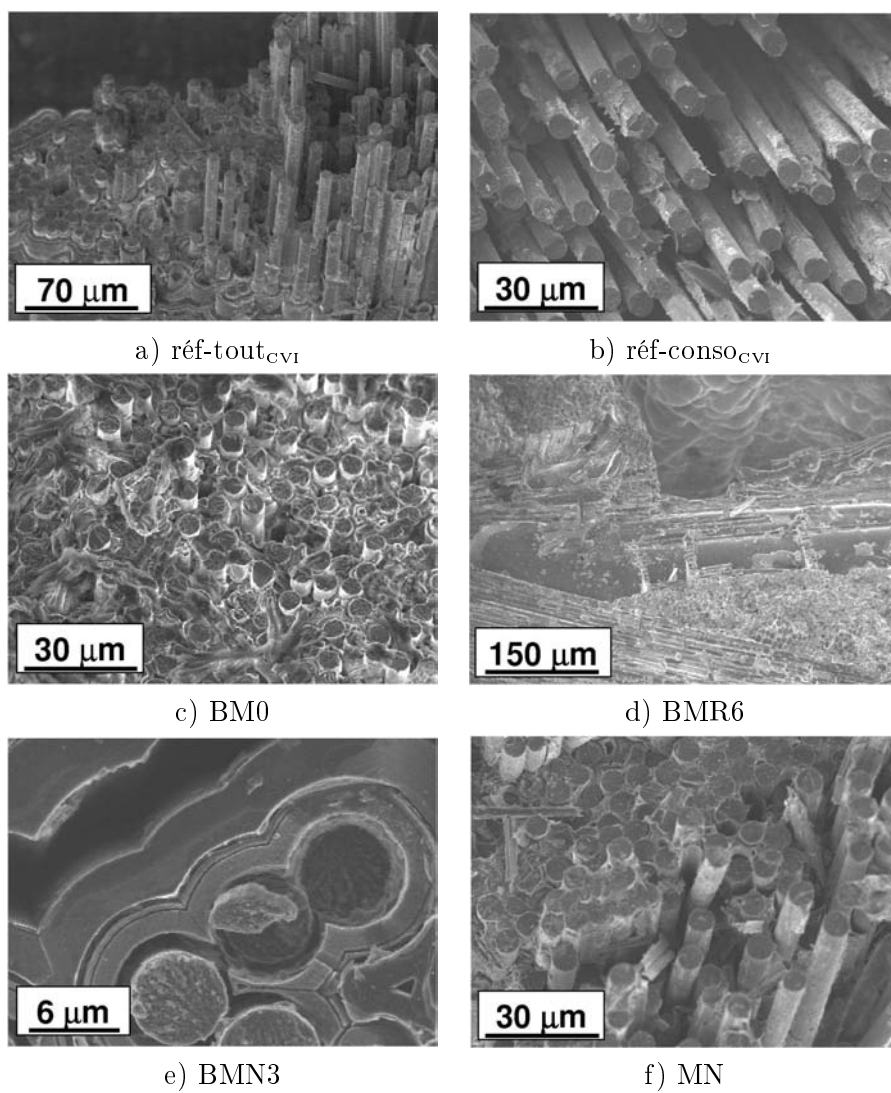


FIG. 4.18 – Fractographie des matériaux réf-tout_{CVI}, réf-conso_{CVI}, BM0, BMR6, BMN3 et MN après sollicitation en fatigue à 600°C.

de la périphérie des fibres des fils de surface, sans consommation excessive des fibres elle-mêmes (Fig. 4.19 a et c), confirmée par le cliché de BMN3 à la Fig. 4.18, (ii) une oxydation intra-fil par picqûre à coeur de matériau (Fig. 4.19 d) valable également pour réf-tout_{CVI}.

Ces deux résultats concernent également les matériaux BMR4, BMR6 et BMN3. Les Fig. 4.19 e et f de BMR6 montrent que les plages de carbone interfils sont consommées, cependant l'oxygène ne progresse pas dans le fil. Seules les fibres en contact avec le carbone consommé semblent être atteintes par l'oxygène. La présence de ces pontages semble réduire l'oxydation des fils à coeur : sur 30 fils étudiés, 14 fils sont indemnes pour le matériau BM0, 15 fils pour BMN3, 20 fils pour BMR6. Ces résultats semblent conforter l'hypothèse émise à la page 98 selon laquelle la présence des plages carbonées réduit pendant un certain temps la pénétration de l'oxygène à l'intérieur des fils.

Les clichés concernant MN montrent que l'oxydation a principalement atteint le carbone ex-Novolaque intra-fil, laissant chacune des fibres sans matrice. Le cliché Fig. 4.19 g montre l'arrachement après polissage du fil transversal, ce qui prouve l'absence d'une quelconque matrice carbone ou matrice céramique CVI reliant mécaniquement les fibres. L'image Fig. 4.19 h confirme la présence de fibres non ou peu oxydées, mais dépourvues de matrice. Ainsi, le matériau MN (même conclusion pour réf-conso_{CVI} Fig. 4.19 b) rompt davantage par fatigue mécanique lorsque les fils sans matrice reprennent la charge de traction et cassent rapidement (transfert de charge F/Matrice quasi nul).

Bilan - Discussion

L'analyse du comportement en fatigue à 600°C des matériaux permet de noter trois résultats primordiaux :

- la durée de vie est largement améliorée lorsque la densification matricielle intra-fil est homogène et conséquente (réf-tout_{CVI} et BMs).
- la présence d'une interphase limite les déformations maximales du matériau (réf-tout_{CVI}).
- la présence de carbone de consolidation localisé en inter-fils n'affecte pas la durée de vie (BMR6).

Ce dernier point est important, puisque si la présence de carbone en inter-fils ne diminue pas ou peu la durée de vie des matériaux, on peut ainsi imaginer qu'un travail supplémentaire d'optimisation pourrait améliorer encore la durée de vie. Dans le cadre de l'étude, seule la variation de la quantité et du type de carbone est analysée. On constate que les résultats de durée de vie semblent indépendants de la rigidité des matériaux au stade

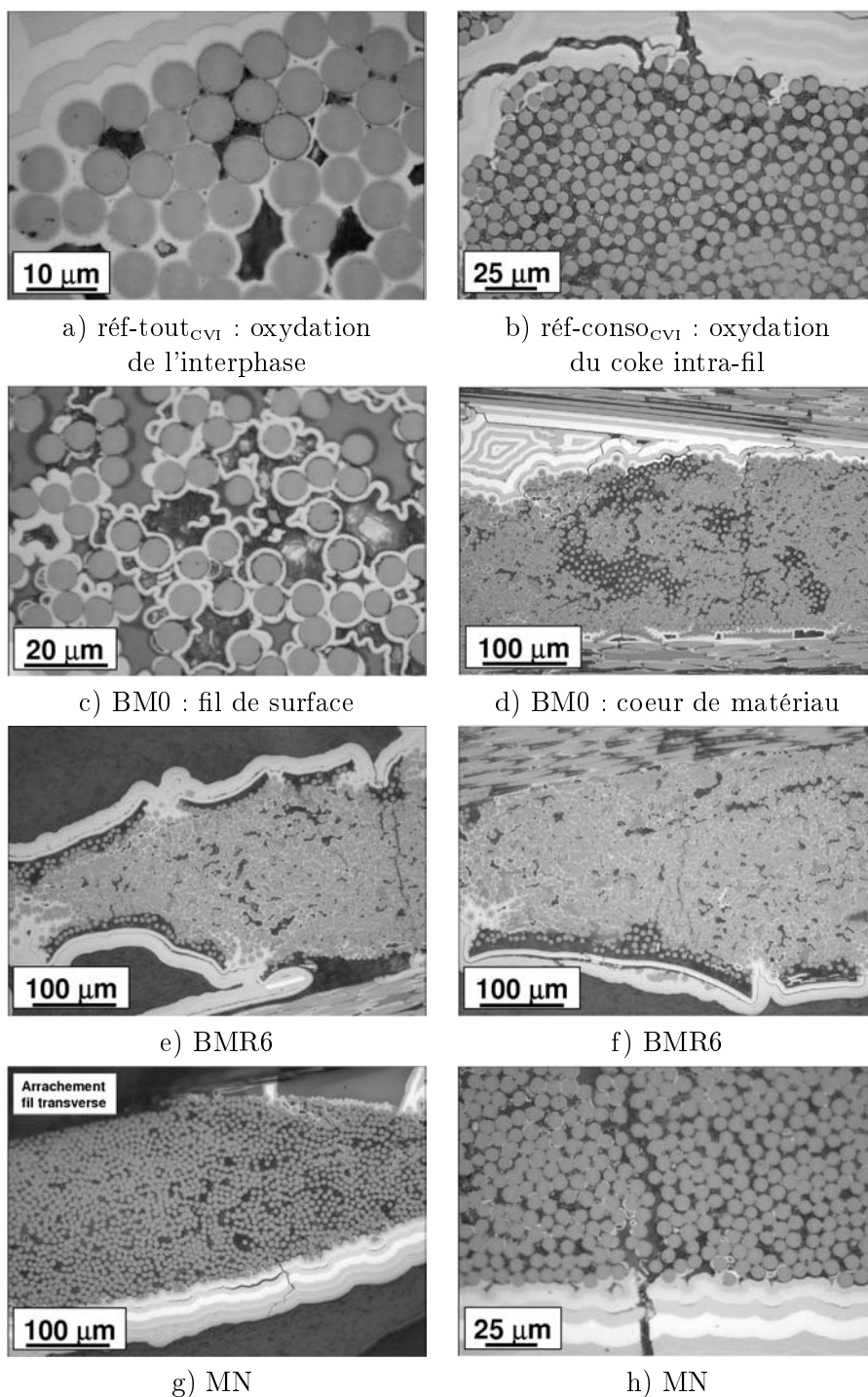


FIG. 4.19 – Morphologie optique des matériaux réf-tout_{CVI}, réf-conso_{CVI}, BM0, BMR6 et MN : fils longitudinaux, observation transverse, milieu éprouvette.

consolidé. De même, le type de carbone ne joue pas sur le comportement. Seule la quantité de carbone semble influencer, même si les distinctions sont peu prononcées. On montre ainsi que le matériau possédant la quantité de carbone la plus faible (BMN3) semble s'endommager davantage (Fig. 4.13 page 95 et 4.16 page 99) que celui dont la quantité inter-fils est importante (BMR6). L'incohérence relatif à ce résultat concerne les durées de vie qui augmentent avec l'endommagement, BMN3, 117 h, BMR6, 70 h. Cependant, la rupture fragile localisée en limite de congé inférieur pour tous les matériaux BM sans exception tend à montrer que la rupture est indépendante de l'endommagement mécanique causé par la fatigue, mais davantage liée à des phénomènes thermique et oxydatif, couplés aux surcontraintes mécaniques existantes intrinsèquement au sein des éprouvettes haltères². L'interprétation locale des ruptures est ainsi masquée. Elles sont localisées là où la température est exactement de 560°C. A cette température, la volatilisation de l'oxyde protecteur B₂O₃ est active et plus importante qu'à 600°C au centre de l'éprouvette [Garitte and Rebillat, 2005]. La cicatrisation se voit ainsi diminuée dans la zone proche des congés inférieurs. Par voie de conséquence, le matériau est moins protégé. Ce phénomène ne se reproduit pas dans la zone symétrique supérieure, car la température est plus élevée par « effet cheminée » et l'humidité de l'air ambiant, activant la volatilisation de l'oxyde, est réduite.

La rupture fragile des éprouvettes est supposée liée (i) à la quantité importante de verre produite en intra-fil, qui crée des points d'accrochage entre les fibres, et (ii) au frettage intra-fil dû à la dilatation de la matière céramique. La rupture d'une fibre amène rapidement à la rupture d'un fil (Fig. 4.20 a), puis du composite entier (Fig. 4.20 b).

L'hypothèse selon laquelle les pontages de carbone présents en inter-fils limitent l'oxydation en intra-fil est assez forte. D'autres essais devraient être menés pour vérifier le phénomène. De même, on peut envisager de réaliser un travail précis de modélisation pouvant conforter l'hypothèse. Le temps imparti ne suffisant pas pour réaliser l'étude en question, la démarche à suivre est décrite dans le travail de Rebillat [2006]. Cette étude vise à modéliser les phénomènes d'oxydation des phases de la matrice MAC en vue de prédire la durée de vie des matériaux. Elle considère une fissure matricielle et modélise les mécanismes d'oxydation en son sein. Elle prend en compte un certain nombre de phénomènes intervenant simultanément :

- la quantité locale d'oxygène consommé par les parois de la fissure,
- les régimes de diffusion de l'oxygène,

²On précise que chacune des éprouvettes testées en traction simple ou cyclée ont cassé alternativement en limite de congé inférieur et supérieur.

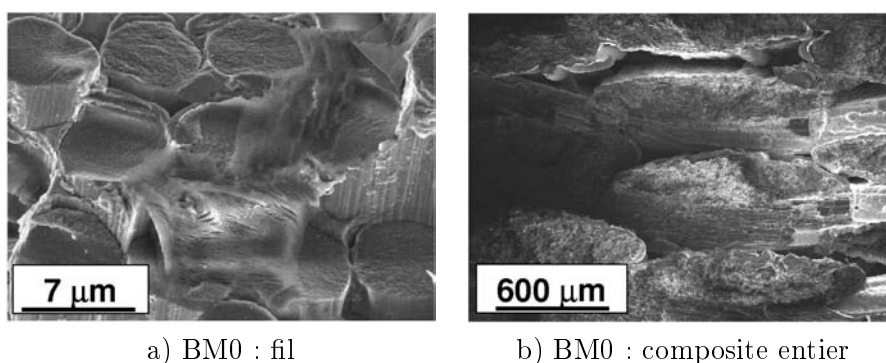


FIG. 4.20 – Rupture fragile de BM0.

- la non-conservation du nombre total de moles après la réaction à travers le flux de Stephan,
- l'épaisseur de la couche d'oxyde produit par oxydation des couches matricielles,
- la consommation respective en oxygène le long de la fissure,
- la consommation de l'oxygène et la production de dioxyde de carbone par le carbone ex-résine.

En entrant dans le modèle les données concernant l'architecture de la matrice et la largeur de la fissure, on récupère en sortie le temps nécessaire à l'oxygène pour atteindre la fibre, et ce dans des conditions de température, pression et atmosphère fixées. Ainsi serait-il intéressant de considérer une couche intermédiaire de carbone réactif entre la fibre et les séquences de la matrice, avec une couche de B_4C en contact directe avec le carbone. Il faudrait pouvoir montrer que la rapide oxydation du carbone voie liquide (vitesse constante de l'ordre de $20 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, avec $P_{O_2} = 20 \text{ kPa}$) libère l'espace nécessaire pour accueillir le verre crée par oxydation simultanée de la phase borée. La fissure serait-elle bouchée avant progression de l'oxygène vers la fibre ? Si tel est le cas, plusieurs paramètres (épaisseur de la plage carbone, plage de carbone chargée en B_4C ...) pourraient être modifiés pour analyser l'impact sur la qualité du bouchon. De même, il faudrait pouvoir montrer que la création de réservoirs, en périphérie des fils lors de la consommation du carbone, est intéressante puisqu'ils éviteraient l'expulsion des phases vitreuses lors de la fermeture des fissures par les cycles de fatigue.

4.3.2 Fatigue à 1200°C :

Résultats bruts

Les durées de vie des matériaux testés à 1200°C sont consignées dans le Tab. 4.3. Les valeurs sont assez dispersées, de 42 h pour BM0 à 245 h

TAB. 4.3 – Durée de vie des matériaux testés en fatigue sous air à 1200°C.

Matériaux	DDV (h)
réf-tout _{CVI} ^a	-
réf-conso _{CVI} ^b	-
BM0	42
BMR4	125
BMR6	245
BMN3	90
MN	14

^aNon testé.

^bNon testé.

pour BMR6. Le matériau MN affiche une durée de vie faible de l'ordre de 14 h. Sa durée de vie est doublée par rapport à 600°C, mais reste insuffisante. Les matériaux de référence réf-tout_{CVI} et réf-conso_{CVI} n'ont pas été testés à 1200°C. Les courbes relatives aux essais sont disponibles à l'annexe F page 187. La première différence frappante concerne l'évolution des dernières minutes avant rupture, qui montre l'ouverture nette d'une fissure dans la zone utile extensométrée. On note que les dernières acquisitions des déformations du matériau BMR4 sont faussées (Fig. F.2 page 188). Cela peut être relié à la présence d'une fissure hors zone extensométrée, s'ouvrant sur les derniers cycles, diminuant ainsi la déformation de la zone utile. La seconde remarque à faire concerne la rigidification des matériaux entre les cycles 500 et 10000 (cf. Fig. F.1 et F.4). Des explications de ce phénomène seront données ultérieurement.

Evolution des déformations résiduelles

L'enveloppe des courbes de durée de vie est donnée à la Fig. 4.21. Le matériau MN est caractérisé par une déformation maximale s'élevant jusqu'à plus de 1 % avant sa rupture. En revanche, les matériaux BM présentent un comportement similaire à celui mis en évidence à 600°C : une augmentation des déformations maximales et résiduelles pendant les premières heures (jusqu'à 2,5 h), puis un plateau au cours lequel les déformations maximales évoluent peu. Ce plateau est atteint plus vite à 1200°C qu'à 600°C (15 h). Plusieurs explications peuvent être mises en avant :

- L'état contraint du matériau à 1200°C : la dilatation transverse ou

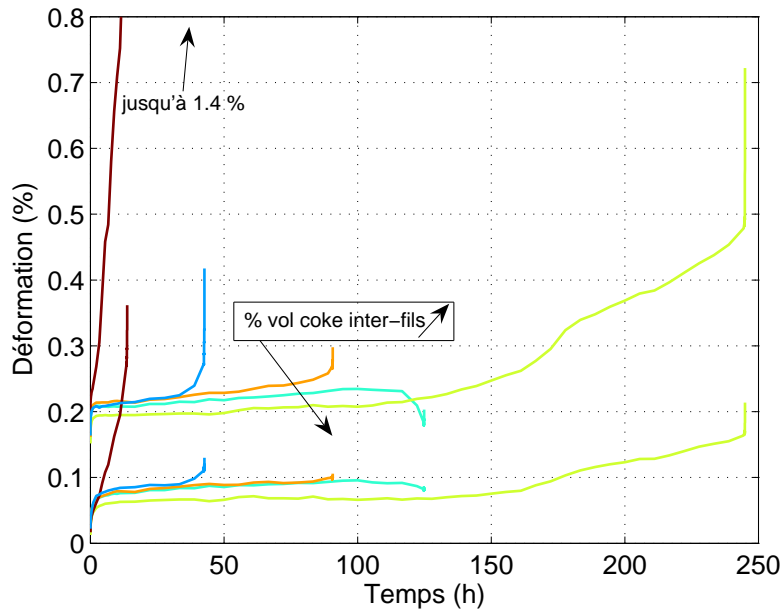


FIG. 4.21 – Evolution des déformations résiduelles et maximales : — BM0, — BMR4, — BMR6, — BMN3, — MN.

radiale des fibres, 5 à 6 fois plus importantes qu'en sens longitudinal à 1200°C [Jehl et al., 2003], ainsi que le gonflement des matrices céramiques ($\alpha_m \simeq \alpha_{f\text{transverse}}$) améliorent la liaison interfaciale par frettage et donc élève le module.

- La température d'essai est supérieure à la température d'élaboration. Les fissures sont donc partiellement refermées ce qui diminue l'oxydation intra-fil. De même, la contribution de la silice, améliorant les propriétés de cicatrisation, étanchéifie efficacement le matériau (cf. analyse morphologique, Fig. 4.29 page 115 a et b). Par rapport à la température de 600°C, les matériaux deviennent étanches plus rapidement et atteignent leur niveau d'endommagement maximal (mais moindre car cicatrisation efficace) plus tôt.

Le matériau BMR6 montre une troisième étape d'endommagement à partir de 150 h de fatigue. Cette évolution est attribuée à la quantité de verre de plus en plus importante produite au sein du matériau, provoquant des glissements inter-fils et inter-couches dans la matrice MAC. Les phénomènes visco-plastiques deviennent alors prépondérants. La déformation maximale atteint 0,4 % les 100 h suivantes. Le résultat remarquable concerne ici le niveau de déformation maximale des matériaux BMR4, BMR6 et BMN3 en

régime établi, diminuant lorsque la quantité de carbone inter-fils est importante (BMR6).

Evolution des hystérésis charge/décharge

L'évolution de l'aire des cycles de charge/décharge est présentée aux Fig. 4.22 et 4.23 et est clairement différente de celle obtenue à 600°C. L'énergie dépensée au premier cycle est aux alentours de 25 kPa pour BM0, BMR4, BMN3 et MN et 17,5 kPa pour BMR6, valeurs supérieures à celles obtenues à 600°C en raison de l'amélioration des propriétés interfaciales menant à une fissuration plus importante de la matrice. En effet, la densité de fissures intra-fil longitudinales moyenne post-fatigue est de 1,80 fissures.mm⁻¹ à 600°C et de 2,46 fissures.mm⁻¹ à 1200°C. Les valeurs énergétiques diminuent ensuite (saturation de la fissuration matricielle) jusqu'à un minimum autour de 5 kPa. Le même type de comportement est mis en évidence à 600°C. Ensuite, les matériaux testés à 1200°C réduisent leur dépense énergétique jusqu'à 15 h d'essai, alors qu'à 600°C, l'ouverture des cycles augmente déjà. Cette distinction peut être attribuée à une oxydation intra-fil restreinte à 1200°C en raison d'une protection plus efficace de la MAC (production de verre rapide à 1200°C). De même, les contraintes matricielles thermiques résiduelles étant supposées relaxées à cette température par rapport à 600°C, les glissements interfaciaux de la matrice sont moins importants. Durant la totalité de l'essai de fatigue, le matériau BMR6 est le plus stable, ce qui corrobore sa durée de vie importante. Concernant MN, peu de distinctions sont à noter du fait de la morphologie intra-fil de type C/C.

Variation du Module Moyen

Module absolu L'endommagement de chacun des matériaux est présenté aux Fig. 4.24 et 4.25. Le composite MN présente un endommagement rapide et important jusqu'à la rupture, comportement semblable à celui obtenu à 600°C. En revanche, les matériaux BM montrent une évolution totalement différente : un endommagement initial après le premier cycle suivi d'un endommagement faible qui n'évolue pratiquement pas jusqu'à 1 h (Fig. 4.25). Les matériaux BM subissent alors un raidissement illustré par l'élévation du module. Reynaud et al. [1998a,b] supposent que cet effet, mis en évidence dans le cas similaire de composites à matrice céramique à renfort tissé testés en fatigue cyclique, peut être corrélé à une refermeture de fissures diminuée en raison de déplacements irréversibles créés dans les fils transverses. Ces phénomènes augmentent ainsi la déformation permanente et provoquent un réalignement des fils longitudinaux. Le module apparent augmente donc. Dans le cas traité, il faut considérer les mécanismes de cicatrisation de la matrice, qui peuvent amplifier le phénomène. La cicatrisation des fissures par un verre borosilicaté dont la viscosité est élevée, pourrait participer à la

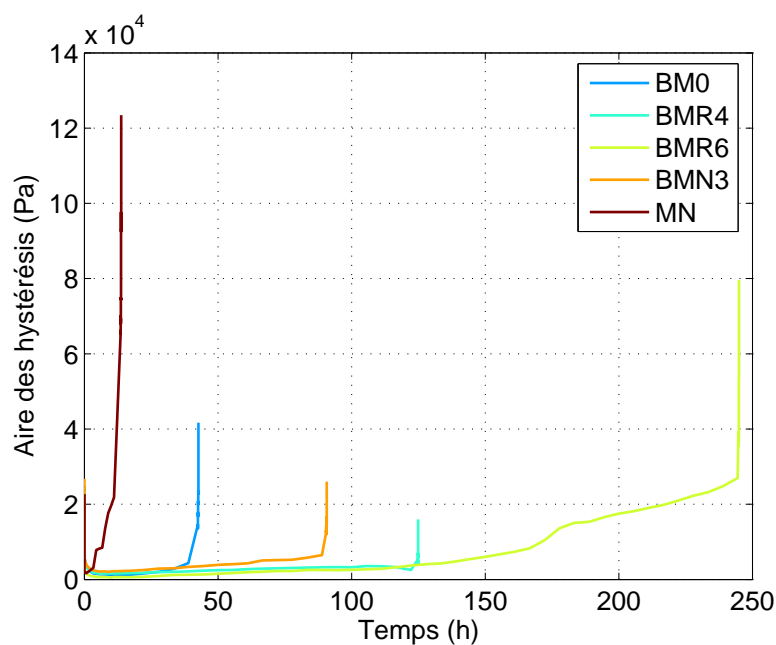


FIG. 4.22 – Evolution de l'aire des hystérésis charge/décharge.

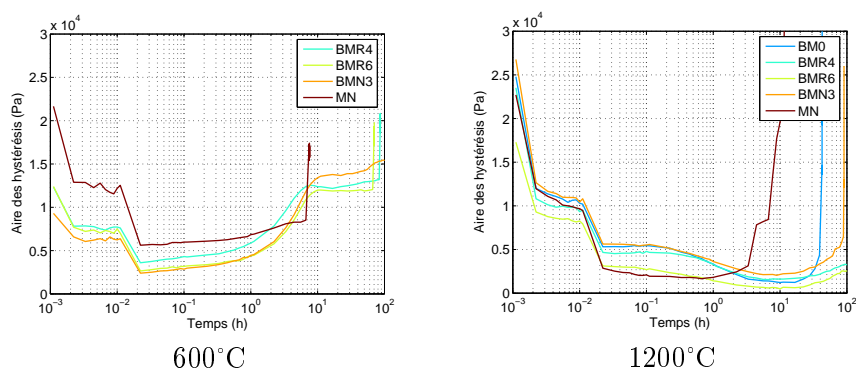


FIG. 4.23 – Comparaison de l'évolution énergétique des matériaux C(CVL)/MAC aux premiers instants.

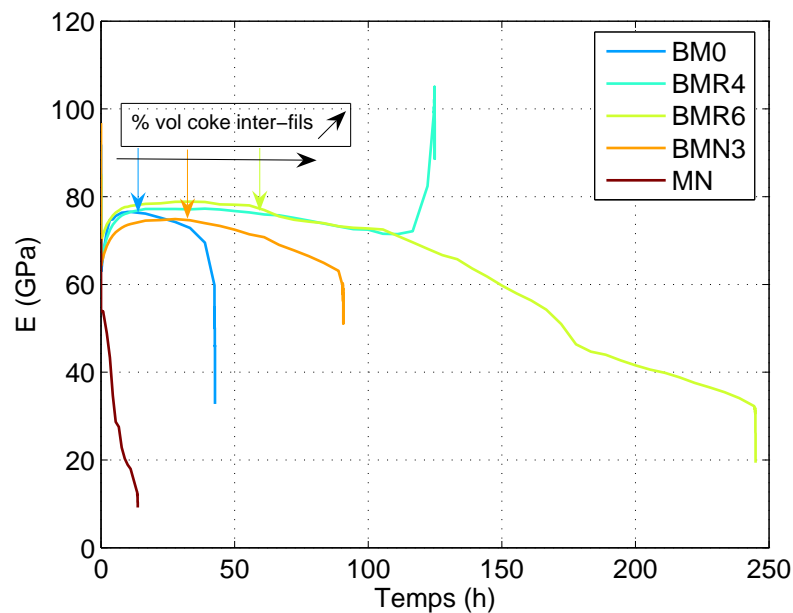


FIG. 4.24 – Evolution du module moyen.

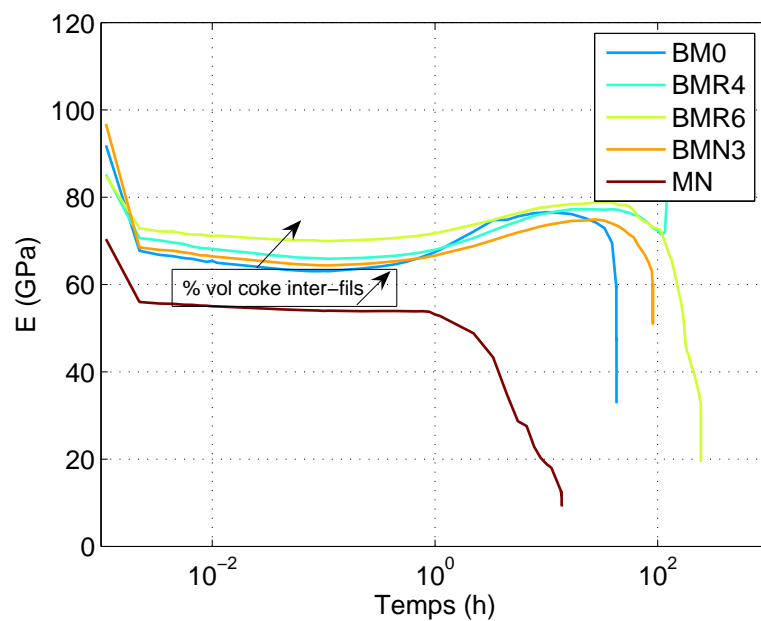


FIG. 4.25 – Evolution du module moyen. Echelle logarithmique.

non-fermeture mécanique de fissures.

La Fig. 4.25 montre que le module initial de BMN3 est supérieur à celui de BMR6. Dès le deuxième cycle, la tendance s'inverse : on constate que la quantité importante de carbone inter-fils au sein de BMR6 a limité sa perte de module. Une corrélation apparaît entre la quantité de coke inter-fils et la perte de module. Contrairement à 600°C, cela pourrait provenir de la présence des pontages carbone inter-fils, qui sont conservés au cours de l'essai grâce à la cicatrisation matricielle efficace à 1200°C, et qui limitent certaines fissurations et réduisent donc la perte de la contribution céramique rigide. Un éclaircissement de ce point est donné ultérieurement (§ analyse morphologique).

Enfin, on constate un autre effet à relier à la présence de carbone inter-fils : la perte de module progressive après la rigidification est retardée lorsque la quantité de carbone inter-fils augmente (Fig. 4.24). A nouveau, on considère une diminution de l'endommagement assuré par la présence des plages de carbone inter-fils.

Module relatif L'investigation de l'évolution du module moyen relatif aux Fig. 4.26 et 4.27 confirme que l'endommagement est plus prononcé dans le cas des matériaux à faible taux de coke inter-fils (BM0 et BMN3) comparé à ceux dont la quantité est plus grande (BMR4 et BMR6). Durant les premières minutes, on note que MN s'endommage également moins que BM0 et BMN3, et s'endommage moins qu'à 600°C. Après 1 h d'essai, la perte de module est très conséquente, liée à une consommation importante des fils (Fig. 4.29 page 115 e et f).

Analyse morphologique

Analyse de la rupture : MEB La Fig. 4.28 montre les faciès de rupture des matériaux BM0 et BMR6. Les clichés de BMR6 sont difficiles à interpréter, tant la quantité de verre produite est grande. Une dissolution du verre dans l'eau distillée pendant 24 h a été effectuée mais n'a pas améliorée la visibilité du faciès de rupture. Dans les deux cas néanmoins, on met en évidence une rupture non-fragile, avec des déchaussements de fibres de l'ordre de 150 à 200 μm . Le comportement de rupture à 1200°C est donc largement différent de celui à 600°C, résultat prévisible au vu des importantes déformations atteintes en fin d'essai. La rupture fragile des matériaux à 600°C est supposée liée entre autre à la quantité de verre importante formée, créant des jonctions entre les fibres. A l'inverse on peut supposer qu'à 1200°C, le comportement mécanique se rapproche de celui identifié en traction à l'ambiante, malgré les fortes contraintes de frettage qui ne suffisent pas à rompre les matériaux de manière fragile. On a supposé également que la relaxation des contraintes thermiques referment certaines fissures d'élaboration, ce qui limitent l'oxydation en intra-fil et donc la présence de verre.

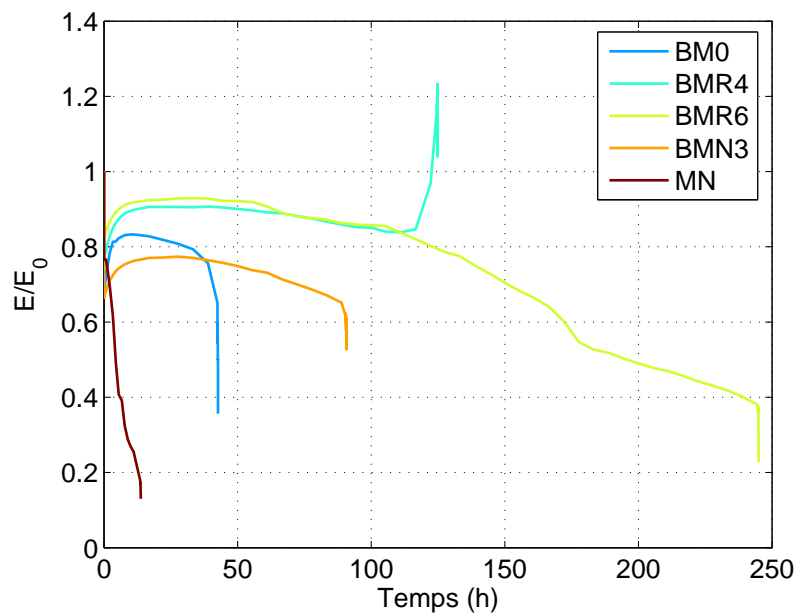


FIG. 4.26 – Evolution du module moyen relatif.

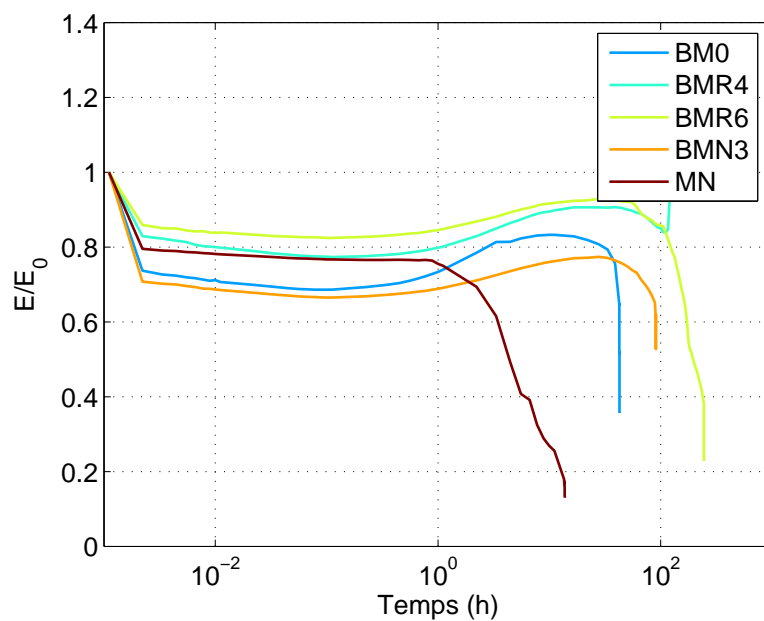


FIG. 4.27 – Evolution du module moyen relatif. Echelle logarithmique.

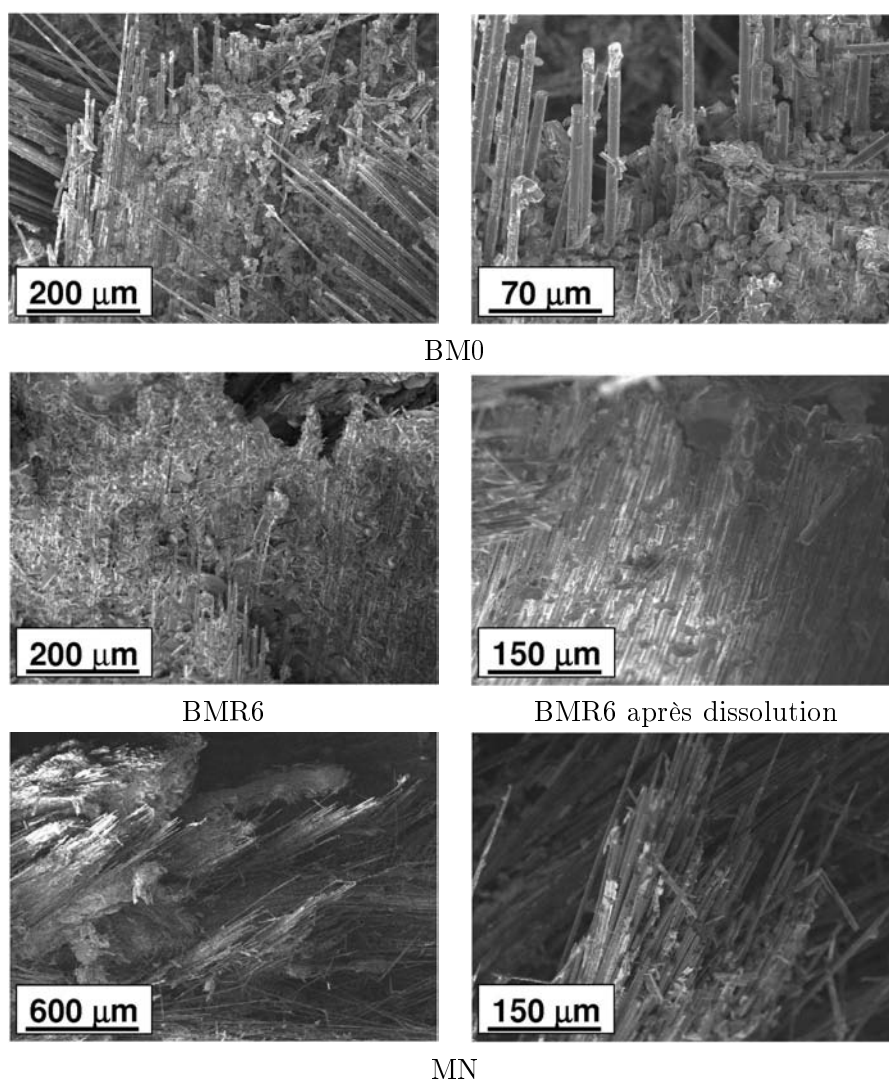


FIG. 4.28 – Fractographie des matériaux BM0, BMR6 et MN après sollicitation en fatigue à 1200°C.

Les clichés de rupture du matériau MN sont également difficiles à utiliser tant le matériau présente un état désorganisé. De nombreux fils sont arrachés. Par rapport aux clichés de BMR6, peu de matrice est mise en évidence entre les fibres.

Analyse structurale : MO La Fig. 4.29 présente des clichés optique transverse des matériaux BM0, BMR6 et MN. La première différence notable avec les observations faites à 600°C concerne la parfaite conservation des fils de surface (Fig. 4.29 a), ainsi que des fils à coeur de matériaux (Fig. 4.29 b). Le fonctionnement de la matrice MAC est optimal. La contribution de la silice joue un rôle important, tant au niveau de sa formation à 1200°C (inexistante à 600°C) que de sa forte viscosité qui réduit ainsi l'écoulement du verre [Napolitano et al., 1965; Futakawa and Steinbrech, 1998; Riebling, 1964]. L'image b) montre la couche de silice produite à la surface, ainsi qu'un bouchon de verre borosilicaté. Les photos concernant BMR6 mettent en évidence deux résultats importants : (i) les pontages carbone ex-Resol sont toujours présents après 245 h d'essai à 1200°C (Fig. 4.29 c), (ii) lorsque l'oxygène traverse toutes les couches matricielles et atteint la sous-couche carbone, un bouchon se forme rapidement, phénomène similaire à celui observé à 600°C (Fig. 4.29 d). Le premier résultat permet de vérifier l'hypothèse de la non-pénétration de l'oxygène à coeur de fil, le carbone voie liquide agissant ici comme témoin. La dépense énergétique moindre de BMR6 vu précédemment est confirmée : peu d'oxydation aux interfaces F/MAC intra-fil. Le second résultat montre à nouveau l'intérêt des pontages carbone, qui rentrent en jeu lorsque la totalité de la matrice a été consommée. D'autres observations de BMR6 ont montré une consommation de fils due à la disparition totale de la matrice (Fig.4.29 g et h). On peut considérer que le phénomène limitant la durée de vie du matériau BMR6 est la consommation de la matrice elle-même plutôt que celle des fibres de carbone. Cela corrobore l'augmentation des déformations maximales et permanentes durant les 100 dernières heures d'essais, assimilé à la forte production de phases vitreuses (Fig. 4.21 page 107). Le carbone voie liquide tel qu'il est disposé dans BMR6 permet d'améliorer la protection de l'intra-fil lorsque la matrice est consommée localement (Fig.4.29 d) en accueillant (après oxydation du pontage) le verre provenant des macroporosités et/ou de la consommation des phases borées adjacentes.

Le matériau MN subit une oxydation importante des fils de surface (Fig. 4.29 e) probablement due à l'hétérogénéité de la morphologie intra-fil. Il en est de même à coeur de matériau, où l'oxydation a été très importante (Fig. 4.29 f). On montre ici la nécessité d'obtenir des matériaux densifiés de manière homogène, ce qui assure une parfaite protection de chacune des fibres lors de la pénétration de l'oxygène dans les fils. Dans le cas du matériau MN, certains fils étaient comblés de carbone ex-Novolaque, dont la

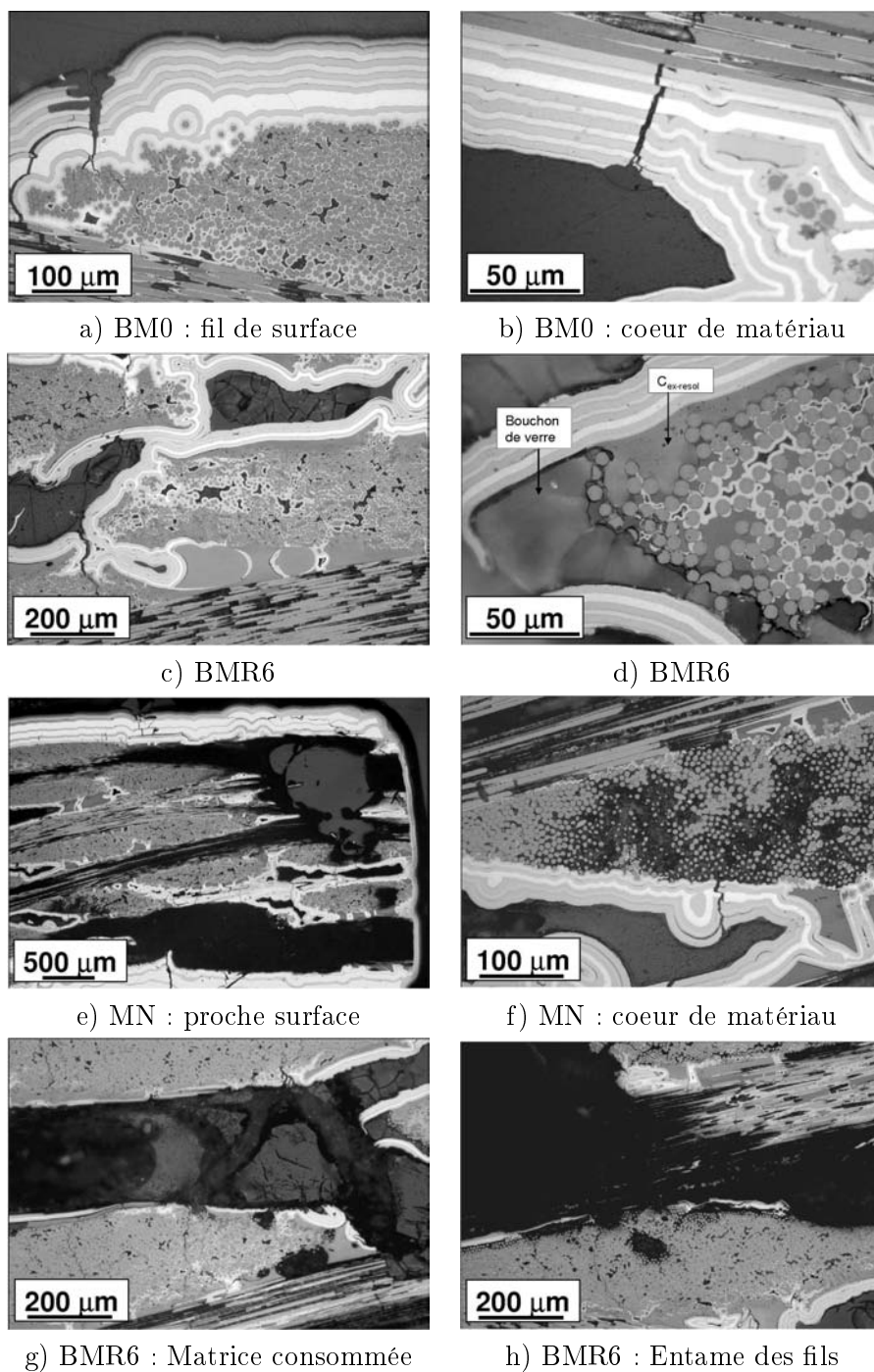


FIG. 4.29 – Morphologie optique des matériaux BM0, BMR6 et MN : fils longitudinaux, observation transverse, milieu éprouvette.

consommation rapide promeut la ruine mécanique de l'éprouvette.

Le très bon état intra-fil du matériau BM0 après fatigue à 1200°C permet d'avancer l'hypothèse selon laquelle le matériau a été dégradé davantage par la fatigue mécanique que par l'oxydation, la matrice MAC jouant parfaitement son rôle. La Fig. 4.30 présente la variation de la densité de fissures longitudinales, calculées pour 5 fils sur leur longueur totale ($\simeq 2$ cm), avec la quantité de carbone inter-fils. On voit ainsi que le matériau BMR6 présente une densité de fissures longitudinales réduite par rapport aux autres matériaux. Les matériaux BMR4 et BMN3 semblent se fissurer davantage. Il faut rester prudent quant à la validité de ces résultats qui dépendent fortement de la qualité de polissage de l'échantillon et de l'oeil humain... Néanmoins, une seconde analyse effectuée uniquement pour BM0 et BMR6 sur les fils transversaux à la direction de sollicitation montre que $\simeq 75$ % des fissures intra-fil transverses de BM0 sont débouchantes, se propageant dans les fils longitudinaux, contre $\simeq 37$ % pour BMR6. L'hypothèse mise en avant ici concerne le rôle mécanique positif des pontages carbone (lorsqu'il sont conservés) en tant qu'« absorbant » mécanique. En effet, certaines fissures intra-fil dans les fils longitudinaux de BMR6 restent confinées dans le fil (cf. Fig. 4.31 b), la décohésion de la plage de carbone absorbant l'énergie de propagation. De même, certaines fissures émergeant dans la matrice MAC en périphérie de fil sont déviées par décohésion, limitant l'ouverture du fil et donc l'endommagement du matériau. Les clichés de la Fig. 4.31 a) confirment que, sans la présence des plages carbone en périphérie des fils et entre les fils, les fissures apparaissant dans la matrice se propagent dans le fil.

Bilan - Discussion

L'analyse du comportement mécanique en fatigue traction-traction des matériaux C(CVL)/MAC à 1200°C sous air permet d'affirmer les deux points suivants :

- la durée de vie est élevée lorsque la densification est conséquente et homogène au sein de chacun des fils.
- la présence de carbone dans les espaces inter-fils ne limite pas la durée de vie, voire l'améliore.

Effectivement, de la même façon qu'à 600°C, les résultats de durée de vie ne semblent pas être fonction de la rigidité à l'état consolidé, mais davantage de la quantité de carbone localisée en inter-fils. Les matériaux BM sont caractérisés par une dissipation énergétique par frottements aux interfaces moins prononcée après 1 h d'essai qu'à 600°C, résultat à relier avec la très faible pénétration de l'oxygène à coeur de fil (Fig. 4.29 page précédente). Deux résultats valident cette hypothèse : (i) la conservation des pontages carbone inter-fils (Fig. 4.29 page précédente c) et (ii) les faciès de rupture

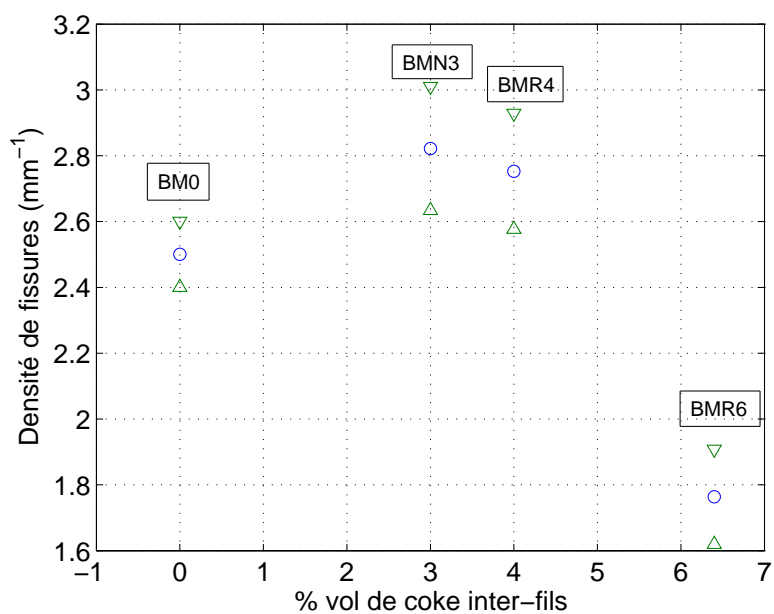


FIG. 4.30 – Variation de la densité de fissures longitudinales avec la quantité de coke inter-fils.

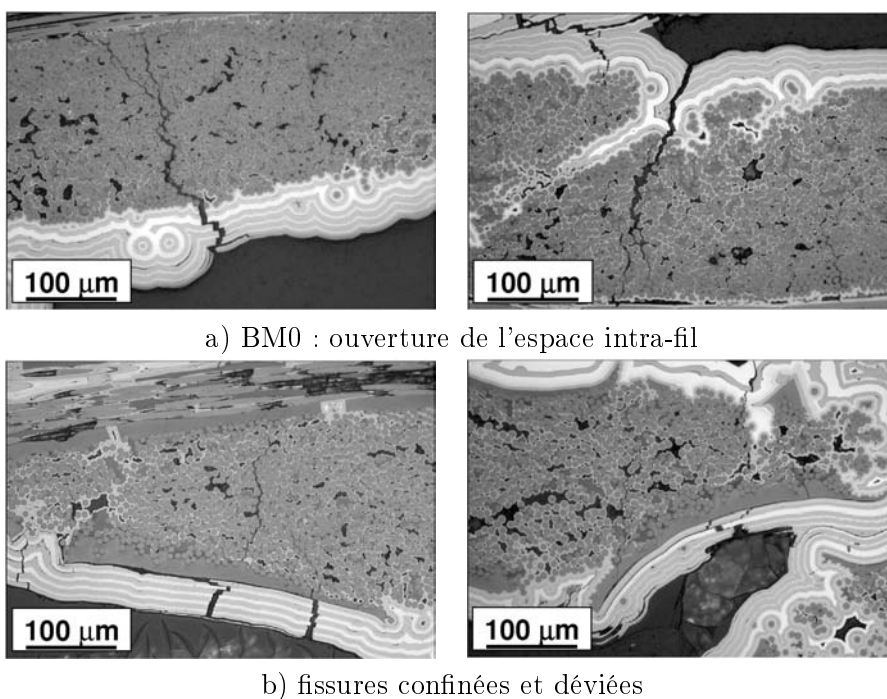


FIG. 4.31 – Comportement de fissuration des matériaux BM0 et BMR6 : fils longitudinaux, observation transverse, milieu éprouvette.

non-fragiles avec déchaussement de fibres significatif. Par ailleurs, l'ajout de ce carbone consolidant semble avoir un impact sur la fissuration longitudinale (Fig. 4.30 page précédente, BM0 et BMR6), réduite par absorption de l'énergie de fissuration en favorisant la déviation des fissures et/ou le confinement des fissures dans le fil. Les fils du matériau BMR6 sont ainsi davantage étanches à l'oxydation, si bien que la durée de vie est alors limitée principalement par l'oxydation des phases borées de la matrice (Fig. 4.29 page 115 g et h) plutôt que par la consommation des fibres. Ce résultat est bien conforté par le comportement de « fluage » de BMR6 mis en évidence à la Fig. 4.21 page 107 : la matrice se transforme progressivement en verre. La déformation augmente largement pendant 100 h sans rupture du fait des qualités physico-chimique du borosilicate formé, visqueux et occupant un volume significatif dans l'éprouvette.

L'état actuel du matériau consolidé par le procédé Mélange (MN) est peu intéressant. Il souffre, de la même façon qu'à 600°C, de l'hétérogénéité de densification CVI et de la présence de coke fortement oxydable à coeur des fils. Même si, comme montré dans le cas des matériaux BM, l'oxydation intra-fil est limitée voire nulle à 1200°C, certaines porosités intra-fil peuvent néanmoins accueillir de l'oxygène. Dans le cas de MN, la pénétration de l'oxygène est fatale, résultat montré à la Fig. 4.29 page 115 e et f.

4.3.3 Conclusion

Considérations générales sur les durées de vie des matériaux

Les différents résultats émanant des essais de fatigue aux deux températures 600°C et 1200°C sont complexes à interpréter, mais mènent à la conclusion selon laquelle la présence de pontages carbone en inter-fils n'abaisse pas les propriétés, et semble même être efficace à haute température. Indépendamment de la problématique de consolidation voie liquide, l'intérêt que présente le procédé Bi-Matrice semble positif. Il est intéressant de remarquer que la durée de vie est néanmoins élevée aux deux températures, alors qu'il avait été montré que le comportement à froid était à plateau, comportement relatif à une interface F/MAC de faible intensité. On est donc en mesure de considérer que le dépôt d'une interphase contrôlée réduisant la fissuration matricielle, ou plus précisément favorisant la fissuration matricielle sur des courtes distances, améliorerait significativement le comportement mécanique à chaud.

Le devenir de la céramique SiCN présente en intra-fil n'a pas été abordée. Elle ne subit pas de dommage dû à l'oxydation car elle reste très stable à 600°C et n'est pas ou peu atteinte par l'oxygène à 1200°C. D'un point de vue mécanique, il a été supposé qu'elle participerait à un freinage intra-fil renforçant la liaison F/MAC.

En ce qui concerne le procédé Mélange de résines, son intérêt semble li-

mité au vu des résultats de durée de vie. Cependant, il maintient son avantage en terme de facilité d'élaboration mais nécessiterait d'améliorer la stabilité du mélange et de déterminer les quantités idéales à imprégner. On peut utiliser la Fig. 3.19 page 79, qui montre que le matériau MN3 est plus intéressant que MN4. Lors de l'élaboration de la plaque MN, ce critère n'avait pas été développé. Les quantités de MN4 ont alors été choisies pour répondre le mieux possible au critère mécanique. La quantité de résine Novolaque mise en solution a donc été trop importante.

Quel que soit le procédé considéré, l'homogénéité de la densification par voie gazeuse au sein du fil est primordiale. Le moindre déséquilibre apparaissant dans un fil en terme d'oxydation ou de fatigue mécanique peu mener à la rupture ultime du matériau. C'est le cas du matériau MN. Il est important de souligner que ce procédé maintient le taux de fibres volumique à 37 % au lieu de 35 % pour le procédé BM, ce qui pourrait influencer à iso-infiltration, au niveau de l'architecture des couches matricielles déposées à coeur de matériau.

En terme de rupture, on remarque qu'il est parfois délicat de qualifier un matériau à partir d'une acquisition correspondant à la zone où les ruptures n'interviennent pas, lorsqu'elles sont localisées hors zone extensométrie. C'est le cas pour la totalité des essais à 600°C, et c'est également le cas pour les éprouvettes des matériaux BM0 et BMR4 à 1200°C. Cependant, dans le cas de BM0, l'acquisition de la déformation lors des derniers cycles avant rupture montre l'évolution croissante de la déformation maximale, synonyme de l'ouverture progressive d'une macrofissure au centre de l'éprouvette. La rupture aurait donc pu se localiser au centre de l'éprouvette. En ce qui concerne BMR4, l'ouverture de la fissure en limite de congé inférieur a faussé les acquisitions en zone utile. Pour BMR6, l'évolution de la déformation confirme l'ouverture d'une fissure durant les dernières minutes. L'éprouvette post-mortem montrait également la présence d'une macrofissure dans le congé inférieur, qui aurait pu provoquer la rupture de l'éprouvette (au même titre que BM0). Enfin, concernant BMN3, l'acquisition met peu en évidence une fissuration au centre de l'éprouvette alors que la rupture a été localisée entre les couteaux. On se rend compte alors qu'il faut rester prudent quant aux conclusions à tirer, notamment à 600°C, puisque la rupture n'est pas à relier uniquement au matériau lui-même, mais doit prendre en compte les paramètres extérieurs tels que (i) les contraintes intrinsèques à la forme de l'éprouvette haltère, et (ii) les phénomènes liés à la volatilisation du B_2O_3 à 560°C en présence d'humidité [Garitte and Rebillat, 2005; Quemard et al., 2006; Viricelle et al., 2001]. Il faut garder également à l'esprit que dans les conditions d'essai (air ambiant), le taux d'humidité n'est pas nul. Ainsi, les durées de vie brutes, à 600°C surtout, ne sont pas toujours représentatives des phénomènes intervenant dans le matériau.

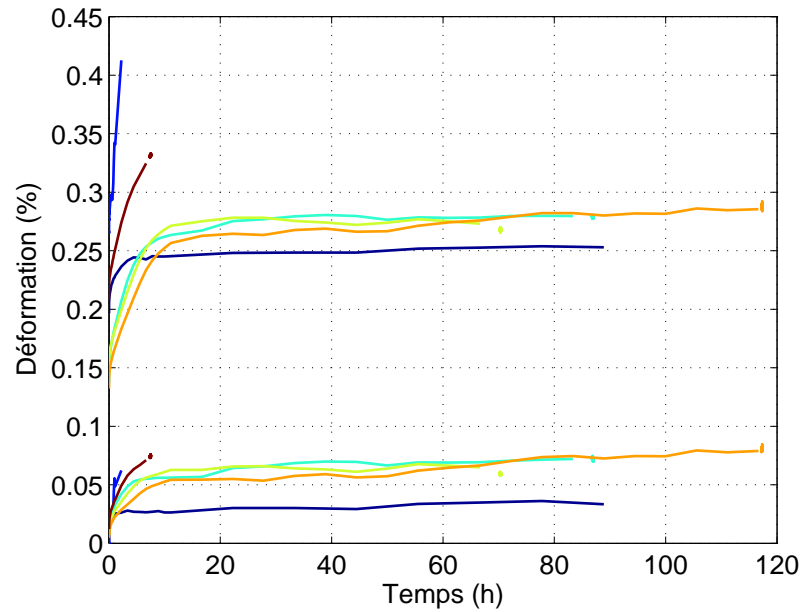


FIG. 4.32 – Evolution des déformations résiduelles et maximales à 600°C :
 — réf-tout_{CVI}, — réf-conso_{CVI}, — BMR4, — BMR6, — BMN3, — MN.

Modélisation de l'endommagement des C(CVL)/MAC de l'étude sous chargement cyclique en environnement oxydant

Ce dernier paragraphe a pour but de donner une explication schématique simplifiée de l'évolution de l'endommagement des matériaux étudiés, en prenant en compte les différents composants des matériaux tant d'un point de vue spatial que chimique et la compétition entre leurs oxydations (vitesse, nature des oxydes formés). Trois états sont décrits : l'état initial en température (premier chargement), l'état transitoire d'accommodation des contraintes environnementales et l'état correspondant au régime permanent. Les travaux ayant été étroitement orientés vers l'étude de la morphologie intra-fil, les schémas présentent une morphologie type intra-fil transverse de fils longitudinaux. Les déformations maximales et résiduelles acquises pour les matériaux à 600°C et 1200°C sont rappelées aux Fig. 4.32 et Fig. 4.33.

Réf-conso_{CVI} et MN - 600°C La Fig. 4.34 présente l'évolution de l'endommagement du matériau réf-conso_{CVI} à 600°C. Le matériau MN présente le même type d'évolution. En raison de leur endommagement rapide, seuls deux états sont présentés :

- Etat intra-fil initial sous tension (ouverture des fissures)(Fig. 4.34 a) : le taux de fibres intra-fil est élevé (55-60 % surfacique), la quantité

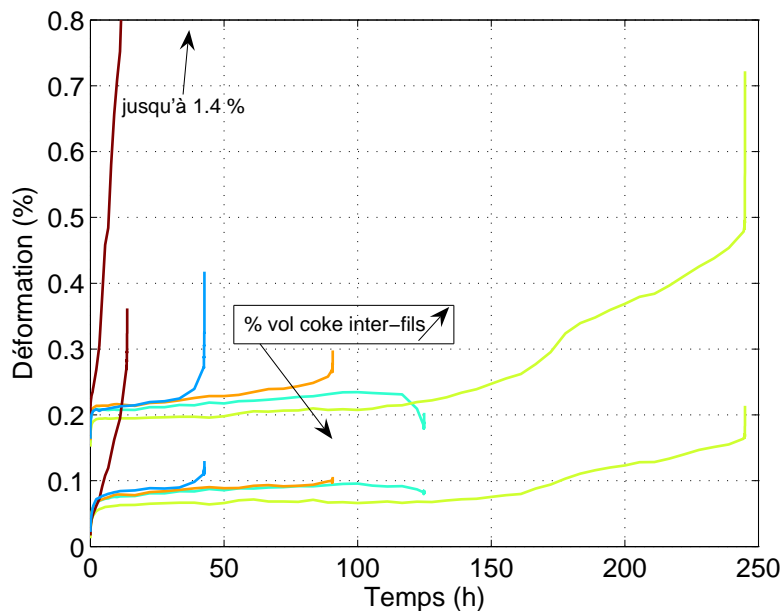


FIG. 4.33 – Evolution des déformations résiduelles et maximales à 1200°C :
 — BM0, — BMR4, — BMR6, — BMN3, — MN.

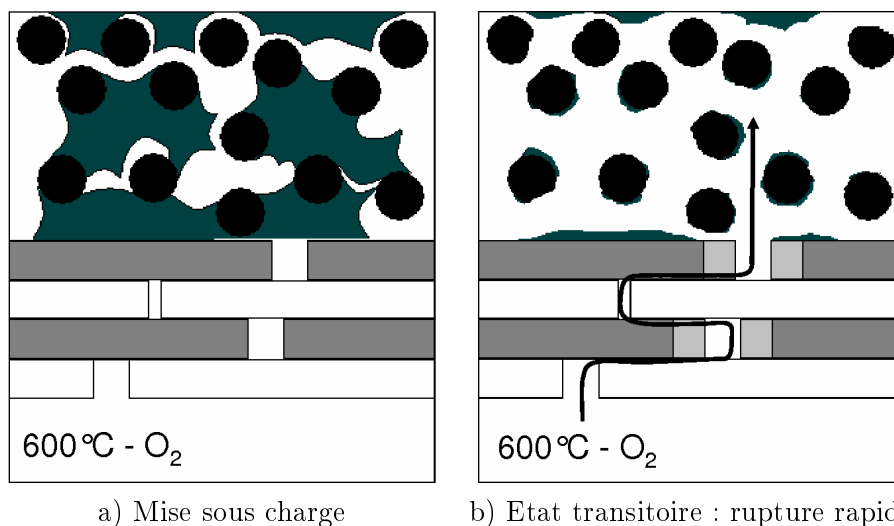


FIG. 4.34 – Evolution de l'endommagement d'un matériau type ref-conso_{CVI} ou MN à 600°C.

de carbone de consolidation (apparaissant en vert) est importante au sein du fil (25 %) et la quantité de matrice MAC est très faible (2 %). La fissuration intra-fil est supposée nulle en raison de la bonne adéquation interfaciale entre les fibres de carbone et le carbone ex-résine. Certaines fissures initiées dans la matrice MAC peuvent être déviées à l'interface carbone ex-résine/MAC.

- Etat transitoire (Fig. 4.34 b) : le processus de cicatrisation est en cours, l'oxygène pénètre à travers la fissure et consomme les phases borées pour former du verre B_2O_3 (apparaissant en gris clair). Les fissures ne sont pas encore refermées, ce qui permet une progression de l'oxygène au sein du fil. La consommation du carbone ex-résine est très rapide, certaines fibres sont oxydées. Les déformations maximales augmentent jusqu'à 0,4 % car le transfert de charge entre les fibres et la matrice carbone devient quasi-nul et la contrainte à rupture des fibres est diminuée. **Rupture rapide, durée de vie faible ≤ 10 h.**

Réf-tout_{CVI} - 600°C La Fig. 4.35 présente l'évolution de l'endommagement du matériau réf-tout_{CVI} à 600°C.

- Etat intra-fil initial sous tension (Fig. 4.35 a) : le taux de fibres intra-fil est important (≥ 65 % surfacique), le matériau a été consolidé par voie gazeuse via un dépôt d'interphase, la densification de matrice MAC est homogène en intra-fil (16 % surfacique). Certaines fissures formées dans la matrice MAC se propagent dans le fil.
- Etat transitoire (Fig. 4.35 b) : le processus de cicatrisation est en cours, l'oxygène pénètre à travers la fissure et consomme les phases borées pour former du verre B_2O_3 . Les fissures sont en train de se refermer, ce qui autorise une progression assez importante de l'oxygène au sein du fil. La consommation de l'interphase (en rouge) de certaines fibres est supposée à l'origine des déformations supérieures à celles des matériaux BM en début d'essai.
- Régime permanent (Fig. 4.35 c) : le processus de cicatrisation est complet et la pénétration de l'oxygène dans le fil à travers la couche d'oxyde est réduite. Les phénomènes d'oxydation interfaciale intra-fil sont plus lents, ce qui stabilise la déformation (0,25 %). L'interphase spécifique permet d'assurer un bon transfert de charge au cours de l'essai. Le pas de fissuration moyen dans les fils longitudinaux est $\simeq 430 \mu\text{m}$. **La durée de vie est augmentée, $\simeq 100$ h.**

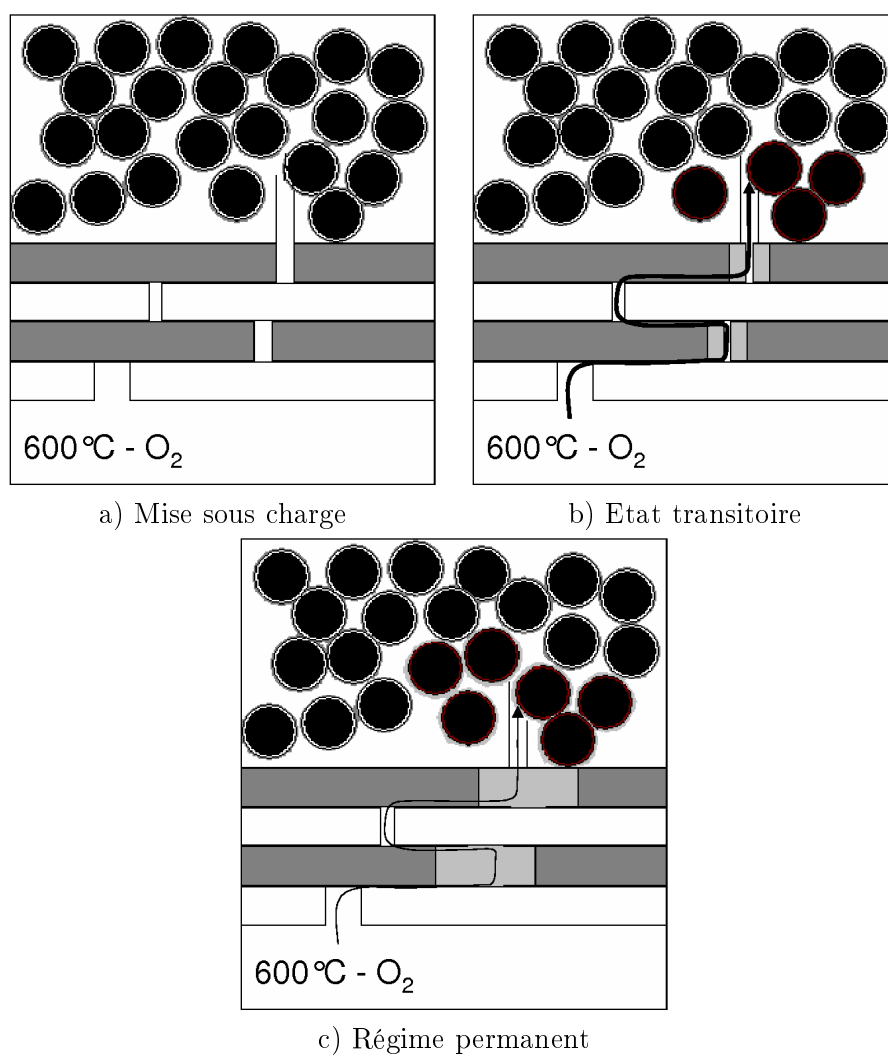


FIG. 4.35 – Evolution de l'endommagement d'un matériau type réf-tout_{CVI} à 600°C.

BM - 600°C La Fig. 4.36 présente l'évolution de l'endommagement des matériaux BM à 600°C.

- Etat intra-fil initial sous tension (Fig. 4.36 a) : le taux de fibres intra-fil est faible (50 % surfacique), on note la présence de céramique de consolidation intra-fil (décohésion importante). L'interphase spécifique n'a pas été déposée, la densification de matrice MAC est très homogène et conséquent (25 % surfacique). Des plages importantes de carbone inter-fils sont présentes. Certaines fissures initiées dans la matrice MAC peuvent être déviées à l'interface plage de coke inter-fils/MAC. Les fissures sont moins nombreuses mais plus ouvertes. La dilatation de la matière céramique peut améliorer l'interface F/MAC.
- Etat transitoire (Fig. 4.36 b) : le processus de cicatrisation est en cours, l'oxygène pénètre à travers la fissure et consomme les phases borées pour former du verre B_2O_3 . Les fissures sont en train de se refermer, ce qui permet la consommation du carbone inter-fils et une production de CO_2 (contre-flux). La pénétration de l'oxygène au sein du fil est retardée (retard de l'oxydation interfaciale), les déformations maximales sont diminuées.
- Régime permanent (Fig. 4.36 c) : le processus de cicatrisation est complet et la pénétration de l'oxygène dans le fil est réduite en raison de la présence de la couche d'oxyde entre les phases matricielles et dans les réservoirs « libres » du carbone inter-fils. Les phénomènes d'oxydation intra-fil sont plus lents, ce qui stabilise la déformation. L'absence d'interphase spécifique limite la fissuration, mais augmente les glissements interfaciaux et par conséquent les déformations maximales (0,27 %). Le pas de fissuration moyen dans les fils longitudinaux est $\simeq 550 \mu m$. La forte production de verre en intra-fil protège efficacement les fibres mais perturbe l'interface F/MAC. **La durée de vie est améliorée, $\simeq 70$ à 120 h.**

BM - 1200°C La Fig. 4.37 présente l'évolution de l'endommagement des matériaux BM à 1200°C. Les essais ayant été effectués uniquement sur ces matériaux, les matériaux réf-tout_{CVI} et réf-conso_{CVI} ne seront pas détaillés.

- Etat intra-fil initial sous tension (Fig. 4.37 a) : le taux de fibres est faible (50 % surfacique), on note la présence de céramique de consolidation intra-fil (décohésion importante). L'interphase spécifique n'a pas été déposée, la densification de matrice MAC est très homogène et conséquent (25 % surfacique). Des plages importantes de carbone

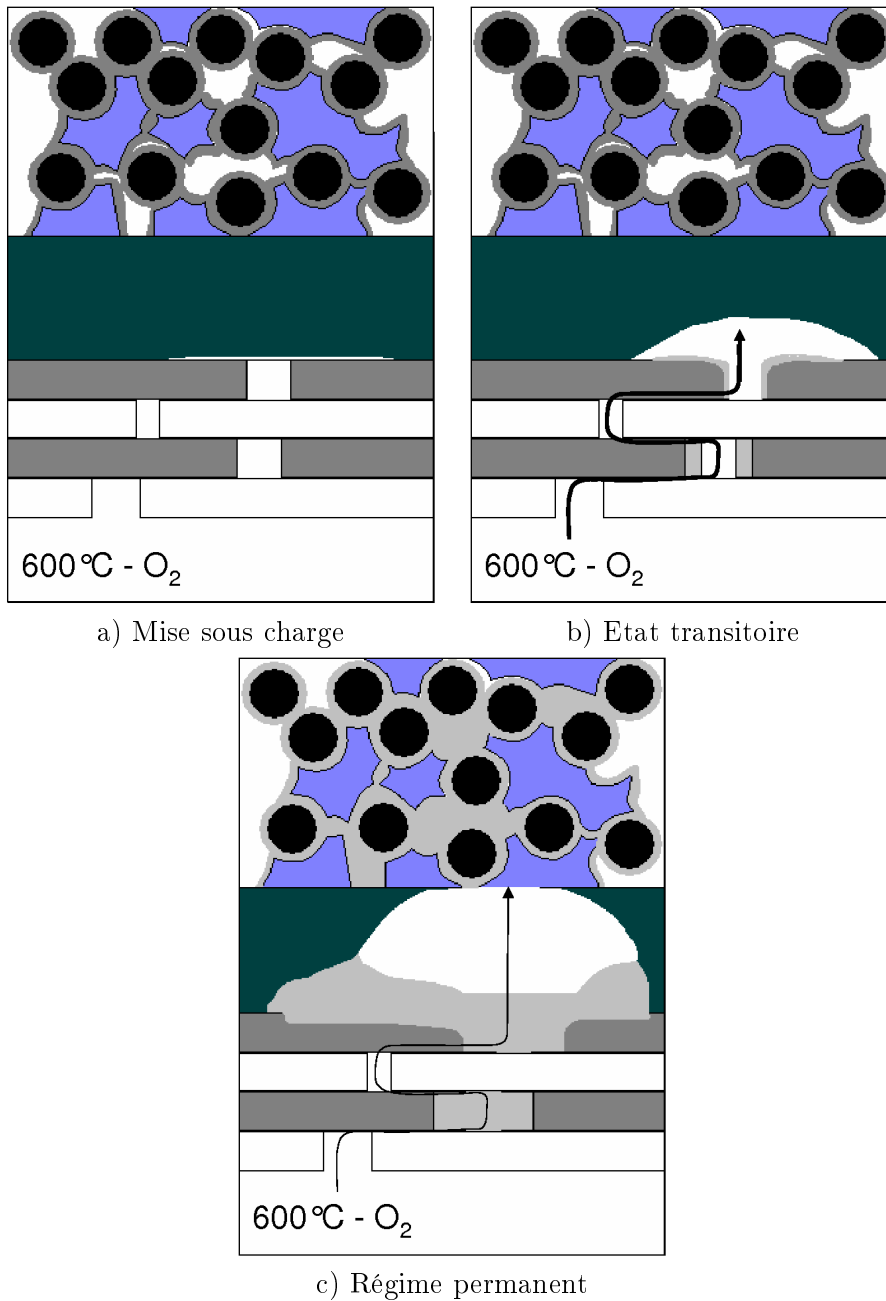


FIG. 4.36 – Evolution de l'endommagement d'un matériau type Bi-Matrice à 600°C.

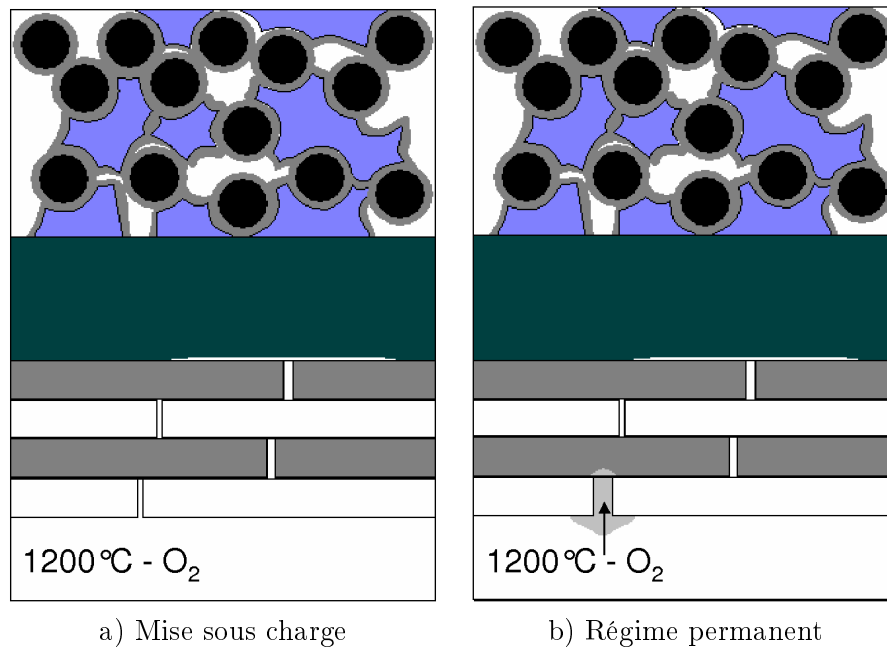


FIG. 4.37 – Evolution de l'endommagement d'un matériau type Bi-Matrice à 1200°C.

inter-fils sont présentes. Certaines fissures initiées dans la matrice MAC peuvent être déviées à l'interface plage de coke inter-fils/MAC. Les fissures présentes dans la matrice se referment en partie en raison de la température d'essai supérieure à la température d'élaboration. Les contraintes d'élaboration sont relaxées. Des contraintes de renforcement de la liaison interfaciale intra-fil F/MAC apparaissent (fretage intra-fil).

- Régime permanent (Fig. 4.37 b) : le processus de cicatrisation est très rapide, ce qui stabilise très vite le matériau (2 h). L'oxydation du carbure de silicium (en blanc) à 1200°C permet la production d'un verre borosilicaté qui possède des propriétés de cicatrisation améliorées par rapport au B_2O_3 formé à 600°C. Les déformations maximales ne dépassent donc pas 0,23 %. La densité de fissures est supérieure à celle créée à la température de 600°C (pas de fissuration $\simeq 400 \mu\text{m}$), à moins que la quantité de carbone soit suffisante pour assurer les déviations ou les confinements de fissures intra-fil (cas de BMR6, pas de fissuration longitudinale réduit, $\simeq 550 \mu\text{m}$). Les fils sont étanches à la pénétration de l'oxygène. La majorité des pontages carbone est conservée et ceux-ci participent à l'absorption des contraintes mécaniques dans le matériau. La forte production de verre entre les couches matricielles augmentent les phénomènes

visco-plastiques et élèvent donc les déformations en fin d'essai. **La durée de vie est élevée, jusqu'à 245 h.**

Conclusion générale & Perspectives

Les travaux menés sur la consolidation par voie liquide ont permis le développement de nouveaux procédés de consolidation et la mise au point d'outils de validation selon des critères relatifs d'une part à la rigidité globale d'une préforme consolidée et d'autre part à la morphologie intra-fil. Les propriétés mécaniques des matériaux consolidés selon les méthodes développées, puis densifiés par la matrice autocicatrisante, ont été évaluées en traction simple à température ambiante puis en fatigue à chaud sous atmosphère oxydante à 600°C et 1200°C.

Il a été montré que la consolidation simple par le biais de précurseurs de carbone de type phénolique Resol est intéressante pour la rigidité apportée à taux de matrice modéré (≤ 10 % vol). Son utilisation est cependant limitée par le fait que les fils sont riches en carbone, obstruant la densification de la matrice CVI. Les durées de vie sont très limitées, en raison de la consommation rapide de la matrice carbone par l'oxygène traversant les fissures de la matrice. Le précurseur phénolique de type Novolaque permet la consolidation d'une préforme pour de faibles quantités de matrice (de l'ordre de 5 % vol) du fait de sa capacité de consolidation intra-fil, contrairement au précurseur de type Resol. Les porosités intra-fil sont importantes (≥ 20 % surfacique) par rapport à celles développées par l'utilisation de la Resol ($\simeq 15$ %). L'utilisation de la résine Novolaque pour la consolidation est problématique du fait du taux de fibres intra-fil important des préformes, aux alentours de 65 %, valeur limitant fortement la densification par voie gazeuse.

Les essais menés avec les précurseurs de céramique de type polysiloxane ou polysilazane montrent un potentiel de consolidation faible d'un point de vue mécanique en raison (i) de la faible interaction chimique existant entre les fibres et les résidus céramiques et (ii) de la forte fissuration des résidus au cours de la pyrolyse. Par contre, ils présentent l'avantage de libérer l'accès aux gaz précurseurs de la matrice CVI au sein des fils.

Ces études ont mis en évidence la possibilité de considérer des procédés de consolidation mixte permettant d'allier les caractéristiques intéressantes de chacun des précurseurs. Le premier procédé « Bi-Matrice » développé, fait partie d'un brevet déposé. Il consiste en l'obstruction des porosités intra-fil par une première imprégnation de précurseur céramique, suivie d'une seconde imprégnation par un précurseur phénolique, dans le but d'assurer une consolidation inter-fils. Après pyrolyse, la préforme ainsi consolidée présente une rigidité relative satisfaisante (coefficient de rigidité 0,8) associée à des fils très ouverts, cette caractéristique permettant une importante densification des fils par la matrice céramique CVI, et conduit ainsi à l'obtention de matériaux à durée de vie améliorée. Le second procédé « Mélange de Résines » développé vise à améliorer la liaison interfaciale fibres/céramique de consolidation, par l'ajout d'un précurseur carbone. L'imprégnation de la préforme se fait en une fois, la démixion des phases permettant d'obtenir une consolidation importante (coefficient de rigidité ≥ 1) par création de séquences fibres/carbone/céramique.

L'analyse des comportements de tenue en fatigue à haute température a permis d'identifier des endommagements distincts vis à vis de l'oxydation, qui sont fonctions des paramètres de consolidation. Ainsi, il apparaît que la présence de carbone inter-fils provenant de la consolidation par le procédé Bi-Matrice peut influencer la tenue à l'oxydation :

- à 600°C, en assurant le rôle de pompe locale à oxygène diminuant l'endommagement interfacial intra-fil et régulant les déformations en début d'essai. De même, les espaces libérés par la consommation du carbone peuvent accueillir du verre de cicatrisation, réduisant l'oxydation intra-fil par formation d'un bouchon.
- à 1200°C, en absorbant les contraintes mécaniques par déviation de fissures de la matrice ou de fissures intra-fil, favorisant l'isolation des fils. Par contre, ce résultat n'est possible qu'en soulignant l'efficacité de la matrice MAC à cette température qui permet d'obtenir des durées de vie élevées.

De manière générale, il faut souligner que la durée de vie des matériaux composites à matrice auto-cicatrisante dépend fortement de la compétition entre les différents phénomènes intervenant tels que (i) l'oxydation interfaciale responsable de la déliaison fibre/matrice et de l'avancement de la longueur de fibres déliée (largeur des fissures), (ii) la vitesse de formation du verre cicatrisant et (iii) la composition plus ou moins riche en silice limitant la pénétration de l'oxygène au sein du fil.

Ces travaux nécessiteraient certaines études complémentaires afin de

confirmer ou d'infirmier des hypothèses. La première étude à mener viserait l'élaboration de deux matériaux BM, un de type BM0 sans carbone inter-fils et un de type BMR6, en forçant la quantité de carbone inter-fils. Les mêmes cycles d'infiltration matricielle doivent être effectués *après* un premier dépôt d'interphase. Cette étude est primordiale pour conforter les hypothèses suivantes :

- la présence de l'interphase limite les glissements interfaciaux. On devrait vérifier que les déformations maximales sont amoindries en régime permanent.
- la présence de l'interphase limite les ouvertures de fissures. La cicatrisation doit être plus efficace, le retard d'oxydation intra-fil par la consommation du carbone inter-fils devrait être amplifié.

Par contre, ces essais nécessiteraient de mettre au point un cycle de dépôt d'interphase spécialement conçu pour les matériaux à faible taux de fibres volumique et densifiés sans outillage. Si le dépôt d'interphase à base de carbone est trop épais en intra-fil, la quantité de matrice MAC infiltrée par les cycles suivants sera réduite, ce qui influencera négativement les durées de vie.

Le deuxième point à aborder concernerait un travail de modélisation visant à éclairer la compréhension des mécanismes de cicatrisation, notamment lorsqu'une plage de carbone réactif est en contact avec les couches à base de bore de la matrice, localisée entre les fibres et la matrice. La compréhension et la connaissance plus approfondies de la compétition entre l'oxydation du carbone, la formation de CO_2 , la formation de verre... permettraient de dégager encore d'autres voies d'amélioration pour augmenter la durée de vie des matériaux C/MAC.

Enfin, il serait intéressant de maîtriser davantage les paramètres du procédé Mélange de Résines, qui reste attractif sur le plan industriel, en raison des propriétés de consolidation obtenues par un procédé d'imprégnation en une seule étape.

Pour finir, ces travaux montrent la possibilité de développer des matériaux à durée de vie améliorée sans axer le travail sur les couches de la matrice proprement dites, mais plutôt sur l'agencement structural des différentes phases du matériaux (fibres, résidus issus de la consolidation...). En effet, les études ont été menées en considérant un type de matrice MAC, mais des procédés de consolidation différents. Les résultats de durée de vie varient alors avec les paramètres de consolidation.

Bibliographie

- S.A. Bateman, M.J. Caulfield, and D.H. Munton J.R., Solomon. Control of reactivity of novolac resins : the use of 3, 4-dihydro-2H-pyran as a labila protecting group. *Polymer*, 42 :6339–6345, 2001.
- C. Bathias. *Matériaux Composites*. L'usine nouvelle, 2005.
- P. Baudry. *Etude du résidu carboné et de la liaison fibre/matrice lors de la pyrolyse de composites carbone/phénolique*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2004.
- S.C. Bennett, D.J. Johnson, and W. Johnson. Strength-structure relationships in PAN-based carbon fibres. *Journal of Materials Science*, 18 :3337–3347, 1983.
- J. Berjonneau. *Mécanismes de dépôt CVD de céramiques bases B C et Si B C*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2005.
- G. Bernhart. *Cours de Matériaux Composites : Mise en oeuvre des matériaux composites à matrice organique*, volume 1. 2003.
- L. Berreur, B. De Maillard, and S. Nösperger. L'industrie française des matériaux composites : des enjeux prioritaires pour un développement durable. Technical report, Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie, mai 2002.
- T.M. Besmann. High-temperature ceramic-matrix composites II : CVI processing of ceramic matrix composites. In E.G. Evans and R. Naslain, editors, *Ceramic Transactions*, volume 58, pages 1–12. The American Ceramic Society, 1995.
- S. Casadio, A. Donato, C.A. Nannetti, A. Ortona, and M. Rescio. High-temperature ceramic-matrix composites II : Liquid infiltration and pyrolysis of SiC matrix composite materials. In E.G. Evans and R. Naslain, editors, *Ceramic Transactions*, volume 58, pages 193–198. The American Ceramic Society, 1995.

- F. Christin. Design, fabrication, and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC and SiC/SiC composites. *Advanced Engineering Materials*, 4(12), 2002.
- J.A. Costello and R.E. Tressler. Oxygen penetration into silicon carbide ceramics during oxidation. *Ceramics International*, 11(2) :39–44, 1985.
- I.J. Davies and R.D. Rawlings. Mechanical properties in flexure and tension of low density carbon-carbon composites. *Carbon*, 32(8) :1449–1456, 1994.
- L. Dean-Mo. Oxidation of polycrystalline α -silicon carbide ceramic. *Ceramics International*, 23 :425–436, 1997.
- C. Droillard. *Elaboration et caractérisation de composites à interphases séquençées PyC/SiC*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 1993.
- R. Fisher. *Essentials of Carbon-Carbon Composites : Manufacturing Considerations for carbon-carbon*, chapter 4, page 108. The Royal Society of Chemistry, 1993.
- E. Fitzer. PAN-based carbon fibers - present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters. *Carbon*, 27(5) :621–645, 1989.
- E. Fitzer and L.M. Manocha. *Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites : Microstructure of Carbon/Carbon Composites*, chapter 5, pages 165–172. Springer, 1998a.
- E. Fitzer and L.M. Manocha. *Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites : Processing of Carbon/Carbon Composites*, chapter 4, page 133. Springer, 1998b.
- S. Fouquet. *Comportement tribologique de matériaux composites à fibres de carbone et à matrice céramique dans le système Si-C*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2003.
- M. Futakawa and R.W. Steinbrech. Viscosity of amorphous oxide scales on sisic at elevated temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(7) :1819–23, 1998.
- E. Garitte and F. Rebillat. Etude de l'oxydation/corrosion de composites céramique. Technical Report SEMEC - 05 0014, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, 2005.
- I. Golecki, R.C. Morris, D. Narasimhan, and N. Clements. High-temperature ceramic-matrix composites II : Rapid densification of carbon-carbon composites by thermal-gradient chemical vapor infiltration. In E.G. Evans and

- R. Naslain, editors, *Ceramic Transactions*, volume 58, pages 231–236. The American Ceramic Society, 1995.
- M.F. Gonon, G. Fantozzi, M. Murat, and J.P. Disson. Manufacture of monolithic ceramic bodies from polysilazane precursor. *Journal of the European Ceramic Society*, 15 :591–597, 1995a.
- M.F. Gonon, G. Fantozzi, M. Murat, and J.P. Disson. Association of the CVI process and of the use of polysilazane precursor for the elaboration of ceramic matrix composites reinforced by continuous fibres. *Journal of the European Ceramic Society*, 15 :185–190, 1995b.
- S. Goujard and L. Vandenbulcke. Advances ceramic-matrix composites II : Deposition of SiBC materials from the vapor phase for applications in ceramic matrix composites. In J.P. Singh and N.P. Bansal, editors, *Ceramic Transactions*, volume 46, pages 925–935. The American Ceramic Society, 1994.
- S. Goujard, L. Vandenbulcke, and H. Tawil. The oxidation behaviour of two and three-dimensional C/SiC thermostructural materials protected by CVD coatings. *Journal of Materials Science*, 29(23) :6212–6220, 1994.
- S. Goujard, L. Vandenbulcke, and C. Bernard. On the Chemical Vapor Deposition of S/iB/C-based coatings in various conditions of supersaturation. *Journal of the European Ceramic Society*, 15 :551–561, 1995.
- D. Jehl, J.M. Goyh  n  che, C. Prad  re, and M.P. Kovacs. Caract  risation thermom  canique de fibres de carbone    haute temp  rature. Technical Report STEC-03-0002, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, 2003.
- D.J. Johnson. *Carbon Fibers Filaments and Composites : Structure and properties of carbon fibres*, pages 119–146. Kluwer Academic Publishers, 1990.
- A. Knop and W. Scheib. *Chemistry and Application of Phenolic Resins*, chapter 3, page 28. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1979.
- A. Kohyama, M. Kotani, Y. Katoh, T. Nakayasu, Yamamura T. Sato, M., and K. Okamura. High-performance SiC/SiC composites by improved PIP processing with new precursor polymers. *Journal of Nuclear Materials*, pages 565–569, 2000.
- M. Kotani, A. Kohyama, and Y. Katoh. Development of SiC/SiC composites by PIP in combination with RS. *Journal of Nuclear Materials*, 289 :37–41, 2001.

Bibliographie

- W. Krenkel and F. Berndt. C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems. *Materials Science & Engineering, A* 412 :177–181, 2005.
- J. Lamon. Relations structure - propriétés dans les composites à matrice céramique et renfort textile. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 30(6) :621–636, 2005.
- F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain, and M. Cataldi. Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites. *Composites Science and Technology*, 59 :1073–1085, 1999.
- K. Lenghaus, G.G. Qiao, D.H. Solomon, C. Gomez, F. Rodriguez-Reinoso, and A. Sepulveda-Escribano. Controlling carbon microporosity : the structure of carbons obtained from different phenolic resin precursors. *Carbon*, 40 :743–749, 2002.
- F. Loumagne, F. Langlais, and R. Naslain. Experimental kinetic study of the chemical vapour deposition of sic-based ceramics from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ gas precursor. *Journal of Crystal Growth*, 155 :198–204, 1995a.
- F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, D. Dorignac, and J. Sévely. Physicochemical properties of sic-based ceramics deposited by low pressure chemical vapour deposition from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$. *Thin Solid Films*, 254 :75–82, 1995b.
- S. Masaki, K. Moriya, T. Yamamura, M. Shibuya, and H. Ohnabe. High-temperature ceramic-matrix composites II : Development of Si-Ti-C-O fiber reinforced SiC composites by chemical vapor infiltration and polymer impregnation & pyrolysis. In E.G. Evans and R. Naslain, editors, *Ceramic Transactions*, volume 58, pages 187–190. The American Ceramic Society, 1995.
- A. Michaux. *Amélioration de la durée de vie de composites à matrice céramique à renfort carbone*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2003.
- C.A. Nannetti, B. Riccardi, A. Ortona, A. La Barbera, E. Scafe, and G. Vekinis. Development of 2D and 3D Hi-Nicalon fibres/SiC matrix composites manufactured by a combined CVI-PIP route. *Journal of Nuclear Materials*, 307-311 :1196–1199, 2002.
- A. Napolitano, P.B. Macedo, and E.G. Hawkins. Viscosity and density of boron trioxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 48(12) :613–616, 1965.
- T. Narushima, T. Goto, and T. Hirai. High-temperature passive oxidation of chemically vapor deposited silicon carbide. *Journal of American Ceramic Society*, 72(8) :1386–1390, 1989.

- R. Naslain. High-temperature ceramic-matrix composites II : The concept of layered interphases in SiC / SiC. In E.G. Evans and R. Naslain, editors, *Ceramic Transactions*, volume 58, pages 23–39. The American Ceramic Society, 1995.
- R. Naslain. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors : an overview. *Composites Science and Technology*, 64 :155–170, 2004.
- R. Naslain. Inorganic non-oxide fibers as reinforcement for CMCs. state of the art and recent advances. 2005a.
- R. Naslain. SiC-matrix composites : Nonbrittle ceramics for thermostructural application. *Int. J. Appl. Ceram. Technol*, 2(2) :75–84, 2005b.
- R. Naslain and F. Christin. SiC-matrix composites materials for advanced jet engines. *MRS Bulletin*, 2003.
- A. Ortona, A. Donato, G. Filacchioni, U. De Angelis, A. La Barbera, C.A. Nannetti, B. Riccardi, and J. Yeatman. SiC-SiC_f CMC manufacturing by hybrid CVI-PIP techniques : process optimisation. *Fusion Engineering and Design*, 51-52 :159–163, 2000.
- R. Pailler, J. Lamon, A. Guette, C. Sauder, and I. Martin-Litas. Les fibres céramiques non oxydes. Relations entre nanostructure ou composition et propriétés. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 30(6) :565–578, 2005.
- L. Quemard, F. Rebillat, A. Guette, H. Tawil, and Louchet-Pouillier C. Self-healing mechanisms of a SiC fiber reinforced multi-layered ceramic matrix composite in high pressure steam environments. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006. in press.
- M. Ravaud. Quel avion pour demain : Des matériaux sur mesure. *Journal du CNRS*, (185), juin 2005.
- F. Rebillat. Modélisation de la progression de l’oxydation dans les composites à matrice céramique autocicatrisante. In *Matériaux 2006*, Dijon, France, 2006.
- P. Reynaud, A. Dalmaç, C. Tallaron, D. Rouby, and G. Fantozzi. Apparent stiffening of ceramic-matrix composites induced by cyclic fatigue. *Journal of the European Ceramic Society*, 18 :1827–1833, 1998a.
- P. Reynaud, D. Rouby, and G. Fantozzi. Effects of temperature and of oxidation on the interfacial shear stress between fibres and matrix in ceramic-matrix composites. *Acta Materialia*, 46(7) :2461–2469, 1998b.

- E.F. Riebling. Structure of borosilicate and borogermanate melts at 1300°C ; a viscosity and density study. *Journal of the American Ceramic Society*, 47(10) :478–483, 1964.
- S. Schmidt, S. Beyer, H. Knabe, H. Immich, R. Meistring, and A. Gessler. Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology applications. *Acta Astronautica*, 55 :409–420, 2004.
- J. Schulte-Fischedick, J. Schimdt, R. Tamme, U. Kröner, J. Arnold, and B. Zeiffer. Oxidation behaviour of C/C-SiC coated with SiC-B₄C-SiC-cordierite oxidation protection system. *Materials Science and Engineering A*, 386 :428–434, 2004.
- F. Smeacetto, M. Salvo, and M. Ferrarris. Oxidation protective multilayer coatings for carbon-carbon composites. *Carbon*, 40 :583–587, 2002.
- F. Smeacetto, M. Ferrarris, and M. Salvo. Multilayer coating with self-sealing properties for carbon-carbon composites. *Carbon*, 41 :2105–2111, 2003.
- T. Sogabe, T. Matsuda, K. Kuroda, Y. Hirohata, T. Hino, and T. Yamashina. Preparation of B₄C-mixed graphite by pressureless sintering and its air oxidation behaviour. *Carbon*, 33(12) :1783–1788, 1995.
- G. Stantshev, M. Friess, R. Kochendörfer, and W. Krenkel. Long fibre reinforced ceramics with active fillers and a modified intra-matrix bond based on the LPI process. *Journal of the European Ceramic Society*, 25 : 205–209, 2005.
- T. Tagushi, T. Nozawa, N. Igawa, Y. Katoh, A. Jitsukawa, S. Kohyama, T. Hinoki, and L.L. Snead. Fabrication of advanced SiC fiber / F-CVI SiC matrix composites with SiC/C multi-layer interphase. *Journal of Nuclear Materials*, 329-333 :572–576, 2004.
- M. Takeda, Y. Kagawa, S. Mitsuno, Y. Imai, and H. Ichikawa. Strength of a Hi-Nicalon / silicon-carbide-matrix composite fabricated by the multiple polymer infiltration-pyrolysis process. *Journal of American Ceramic Society*, 82(6) :1579–1581, 1999.
- K.A. Trick and T.E. Saliba. Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. *Carbon*, 33(11) :1509–1515, 1995.
- L. Vandenbulcke and S. Goujard. Multilayer systems based on B, B₄C, SiC, SiBC for environmental composites protection. *Progress in Advanced Materials and Mechanics*, page 1198, 1996.
- J.P. Viricelle, P. Goursat, and D. Bahloul-Hourlier. Oxidation behaviour of a boron carbide based material in dry and wet oxygen. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63 :507–515, 2001.

- B. Wielage, A.G. Odeshi, H. Mucha, H. Lang, and R. Buschbeck. A cost effective route for the densification of carbon-carbon composites. *Journal of Materials Processing Technology*, 132 :313–322, 2003.
- T. Windhorst and G. Blount. Carbon-carbon composites : a summary of recent developments and applications. *Materials & Design*, 18(1) :11–15, 1997.
- S. Yajima. *Handbook of composites - Strong Fibres : Silicon Carbide Fibres*, volume 1, chapter 6, pages 201–236. Elsevier Science Publishers B. V., 1975.
- X. Zhang, M.G. Looney, D.H. Solomon, and A.K. Whittaker. The chemistry of novolac resins : 3. ^{13}C and ^{15}N n.m.r. studies of curing with hexamethylenetetramine. *Polymer*, 38(23) :5835–5848, 1997.
- X. Zhang, A.C. Potter, and D.H. Solomon. The chemistry of novolac resins : 5. reactions of benzoxazine intermediates. *Polymer*, 39(2) :399–404, 1998.

Annexe A

Article 1

Measurement of the fracture shear strength at carbon fibre/carbon matrix interfaces using a single-fibre pull-out testing method.

ECCM 12, Biarritz, 29 août - 1^{er} septembre 2006

MEASUREMENT OF THE FRACTURE SHEAR STRENGTH AT CARBON FIBRE/CARBON MATRIX INTERFACES USING A SINGLE-FIBRE PULL-OUT TESTING METHOD

D. Jehl^{1,2}, M.A. Dourges², G. Chollon², P. Weisbecker², R. Pailler², and A. Guette²

¹Centre National d'Etudes Spatiales, CNES - 18 avenue Edouard Belin, 31 401 Toulouse Cedex 4, France

²LCTS, UMR 5801 CNRS, SAFRAN, CEA, Université Bordeaux 1 - 3 allée de la Boétie, 33 600 Pessac, France

ABSTRACT

This study is to be placed in a global approach involving a hybrid Ceramic Matrix Composite processing route combining Polymer Impregnation and Pyrolysis (PIP) and Chemical Vapour Infiltration (CVI). It has been indeed established that a preliminary PIP cycle can significantly influence the mechanical behaviour of the final CVI-densified material. A new single-fibre pull-out testing method has been developed to investigate the interfacial fracture shear strength between carbon fibres and matrices derived from various liquid precursors. Three fibre/matrix sets generating different types of interface bonding have been studied. The pull-out results have been correlated with both Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) analyses. The preliminary results have shown the influence of a high temperature thermal treatment of the carbon fibres on the nature of the interface. The pull-out interfacial fracture shear stress of the treated fibres/carbon matrix is around of 3 MPa. On the other hand, the interfacial shear stress between the as-received fibres and the same carbon matrix is beyond 20 MPa. Such a difference is due to the surface reactivity of the fibres decreasing significantly after the thermal treatment. The technique developed in this study is among the few using a single fibre pull-out testing method to evaluate the interfacial shear stress in carbon/carbon materials. It provides reliable data and comprehensive correlations between the mechanical properties and the chemical and structural features of the fibre/matrix interfaces.

Key words: composites, ceramic, process, PIP, CVI.

1. INTRODUCTION

Ceramic Matrix Composites are able to withstand high strength and high-temperature and are therefore very promising materials for the aeronautic and spatial sectors. Many works have been focused on the development of new fabrication processes to reduce time and operating costs. A solution could be to combine non-expensive

processes, such as, for instance, Polymer Infiltration and Pyrolysis (PIP) with Chemical Vapour Infiltration (CVI). The present work concerns the first impregnation step by PIP. It has indeed been proved that a strong interaction between the PIP precursor and the fibres can weaken the final composite, even with a second CVI densification step. The aim of the present work was to develop a new single-fibre pull-out testing method to investigate the interfacial fracture shear strength between the carbon fibres and the matrices derived from various liquid precursors. Single-fibre pull-out test is one of the most accurate technique to evaluate the fibre/matrix interfacial properties. This test consists in extracting a fibre by pulling one of its free end, the other one being partially embedded in a droplet of matrix attached on an appropriate substrate [1]. The method is widely used to evaluate interfacial shear strength between carbon or glass fibres and a polymeric matrix. Fig. 1 shows a typical pull-out load-displacement curve. The initial linear part corresponds to the elastic elongation of the fibre. When the load reaches a maximal value F_{max} , the fibre/matrix interface fails, the fibre is extracted from the matrix (corresponding to a sudden decrease of the load) and a friction between the fibre and the matrix is observed (the load decreases gradually to zero). The interfacial shear strength τ is estimated by the ratio between F_{max} and the interface area [1], assuming that the interfacial shear is uniformly distributed along the embedded fibre. The expression of τ (Kelly-Tyson equation) is therefore (1) :

$$\tau = \frac{F_{max}}{\Pi d L} \quad (1)$$

where F_{max} is the load at the interface failure, d is the diameter of fibre and L is the fibre embedded length.

Several other single-fibre tests have been developed to determine the interfacial shear strength. The microbond technique [3, 4] is comparable to the pull-out test. The matrix droplet deposited on the fibre is blocked by a microviscous when the fibre is pulled out. The specimen used for the fragmentation method [5, 6] consists in a single fibre embedded in a matrix dogbone. It is strained along the fibre axis, the tensile load being transferred to

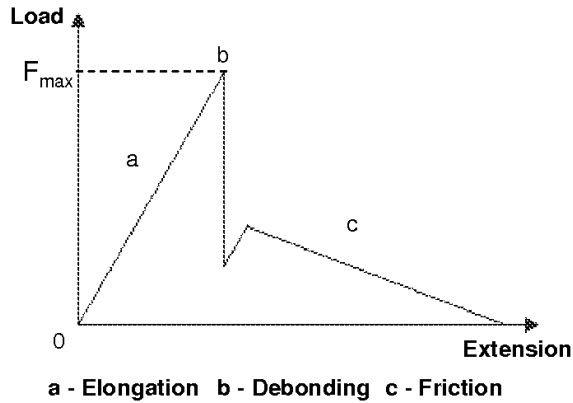


Figure 1. Typical pull-out graph [2].

the fibre through the interface. Beyond a sufficient load, the fibre fractures into shorter fragments. The length of the fragments is then measured to evaluate the interfacial shear strength via a Weibull analysis. Tab. 1 gives some examples of interfacial fibre/matrix shear strength values evaluated using various single-fibre methods. The dispersion arises mainly from the nature of the carbon fibre and from the inherent difficulties of the method considered. Only very few studies have been carried out on the evaluation of C/C interfacial shear strength using a single-fibre method. Baudry [6] evaluated the C/C interfacial shear strength via the fragmentation test of a dual Epoxy/Carbon matrix specimen. Fujita et al. [7] developed a pull-out method from a microcomposite, Brandstetter et al. [8] adopted a fibre-bundle pull-out test to estimate interface properties of C/C composites. Tab. 2 gives the interfacial shear strengths measured by these methods and shows the tendency, for fragmentation test, to overestimate the interfacial shear strength. The present work describes an original single-fibre pull-out method allowing to measure the interfacial fracture shear strength between a carbon fibre and a carbon matrix.

2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL TECHNIQUES

2.1. Carbon Fibres and Carbon precursors

The fibres analysed in the study are PAN-based carbon fibres Tenax HTA, in their as-received state (AR) and heat-treated at 1600°C (HT). These fibres are cylindrical with an average diameter around 7 micrometers. Two different types of phenolic resin have been chosen : Resol type (R) and Novolac type (N). The different fibre/matrix sets studied are AR-fibres/R-carbon, HT-fibres/R-carbon, HT-fibres/N-carbon.

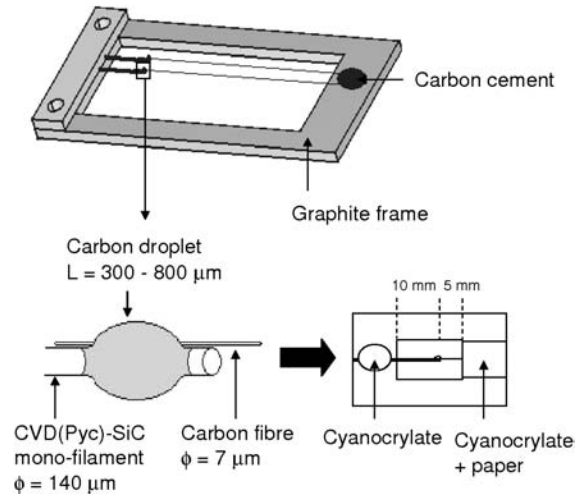


Figure 2. Pull-out samples preparation.

2.2. Preparation of the C/C pull-out samples

All the pull-out samples are prepared according to the same procedure. A two-centimetre-length of CVD-SiC monofilament (SCS-6 from Textron, $140 \mu\text{m}$ in diameter, with a $3 \mu\text{m}$ thick pyrocarbon coating) is used as the refractory holder of the carbon drop, from which the fibre is pulled-out. The specimens are mounted on a graphite frame to achieve the polymerization and carbonization (Fig. 2). The half-length of the CVD-SiC monofilament is first clamped with a removable part of the frame. One end of the carbon fibre is attached on the graphite frame with a carbon cement, the other being positioned on the CVD-SiC monofilament with a small sticking paper tab. The next step consists in depositing fine drops of resin with a specific tool on the end of the CVD-SiC monofilament, ensuring that the fibre is entirely coated by the droplet and well-aligned with the CVD-SiC monofilament. The thermal treatments are achieved on the whole system, the carbonization being performed up to 900°C. Each specimen (CVD-SiC monofilament/carbon droplet/fibre) is removed from the graphite tool and glued on a paper frame (Fig. 2). Each step of the preparation is performed under a binocularly magnifying lens to obtain a correct positioning of all the elements.

2.3. Pull-out tests

The pull-out tests are carried out using a monofilament tensile testing bench. The holding CVD-SiC monofilament (10 mm length) is clamped within the fixed grips connected to the load sensor (SEP, 0-5 N, 0.33 N.V^{-1}) whereas the fibre (5 mm length) is placed within the movable grips, connected to the displacement sensor (HBM, $\pm 1 \text{ mm}$, $100 \mu\text{m.V}^{-1}$). The load applied to the fibre induces the debonding of the fibre and the pull-out from the

Table 1. Examples of interfacial shear strength determined by single-fibre methods.

Fibre	Matrix	τ (MPa)	Method
Carbon	Epoxy	57 +/- 10	Microbond (Miller et al. [3])
Carbon	Epoxy	124	Pull-out (Pitkethly and Doble [9])
Carbon	Epoxy	65 +/- 5	Microbond (Gaur and Miller [4])
Carbon	Epoxy	16	Fragment. (Baudry [6])
Carbon	Epoxy	33	Fragment. (Rao et al. [5])
Carbon	Epoxy	68	Fragment. (Herrera-Franco and Drzal [10])
Carbon	Epoxy	27	Pull-out (Qiu and Schwartz [11])
Carbon	Phenolic	26	Fragment. (Baudry [6])
Glass	Epoxy	33	Microbond (Miller et al. [3])
Glass	Polyamide	42 +/- 5	Pull-out (Hampe and Marotzke [2])

Table 2. Examples of C/C interfacial shear strength determined by pull-out methods.

Fibre	Matrix type	Temp. treat. : τ (MPa)	Method
Carbon	Carbon ex-phenolic	1800°C : 8.8 +/- 3.2 2100°C : 7.9 +/- 0.8 2400°C : 3.75 +/- 0.6	Fibre-bundle pull-out (Brandstetter et al. [8])
Carbon	Carbon ex-furanic	1200°C : 2.4 2000°C : 7.27 2600°C : 4,3	Single-fibre pull-out (Fujita et al. [7])
Carbon	Carbon ex-phenolic	900°C : 19.6 - 23.6	Bi-matrices fragment. (Baudry [6])

carbon droplet. The elongation of the CVD-SiC monofilament is negligible ($1.6 \mu\text{m.N}^{-1}$) compared to that of the fibre ($520 \mu\text{m.N}^{-1}$). A numeric voltmeter combined with a computer is used for the data acquisition (load and displacement), with a frequency of 3 Hz. The displacement rate during the pull-out tests was $22 \mu\text{m.min}^{-1}$. The fracture shear strength is calculated using Equ. 1. Due to the complexity of the preparation, only five to ten experiments were carried out for each set of fibre/matrix.

2.4. Characterization of the pull-out specimens

The diameter of the tested fibres and the length of the carbon droplets were measured using a Scanning Electron Microscope (SEM, Hitachi S 4500, F.E.G., accelerating voltage 5 kV). The interface between the carbon fibre and the carbon droplet was observed with a Transmission Electron Microscope (TEM, Philips, CM30ST, LaB₆, accelerating voltage 300 kV). The chemical composition of the surface of the fibres was analysed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, V.G. - 220i-XL).

3. RESULTS.

3.1. Experimental Results : pull-out tests

3.1.1. AR-fibre/R-resol carbon

Typical pull-out curves from the AR-fibre/R-carbon specimens are reported in Fig. 3. Each curve shows a linear behaviour up to the rupture of the fibre. No debonding was observed for any of the specimens. The apparent Young's Moduli obtained were comparable to those of the single AR-fibres (250 GPa), showing that the linear displacement can be attributed only to the elongation of fibre. Fig. 4 shows three tensile curves obtained from single AR-fibres specimens (5 mm length). The fracture strength is, in this case, about twice that obtained from the pull-out tests. Fig. 5 shows the Weibull strength distribution of the AR-fibre/R-carbon pull-out specimens compared to that of the single AR-fibres (25 mm length). The characteristic strength and the Weibull modulus of the pull-out specimens are respectively lower than those of the tensile specimens, concluding that the presence of the carbon droplet reduces the mechanical properties of the AR-fibres (Weibull moduli : respectively 3.3 against 5.5). A minimum value of the fracture shear strength of 20 MPa was estimated from the specimens exhibiting the highest strengths ($L \leq 400 \mu\text{m}$, $\sigma_r \geq 2500 \text{ MPa}$), using the fracture load as F_{max} in Equ. 1.

3.1.2. HT-fibre/R-carbon

The pull-out curves from the HT-fibre/R-carbon specimens are presented Fig 6. The elastic elongation of the

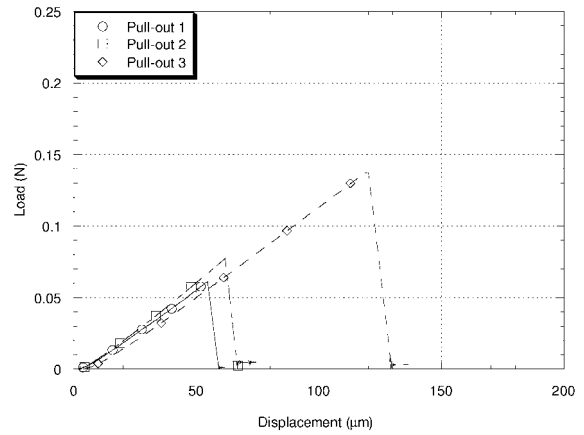


Figure 3. Pull-out graph of AR-fibre/R-carbon specimens (5 mm length).

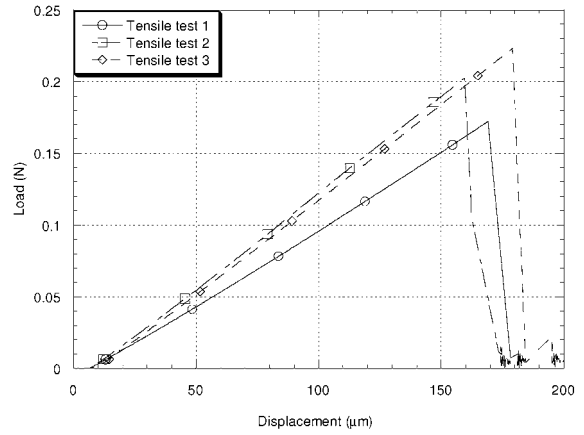


Figure 4. Tensile curves of single AR-fibre specimens (5 mm length).

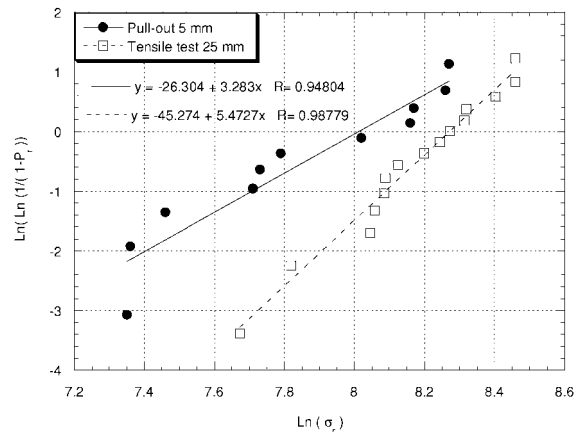


Figure 5. σ_r Weibull strength distribution of single AR-fibre specimens (25 mm length) and σ_r Weibull strength distribution of AR-fibre/R-carbon pull-out specimens.

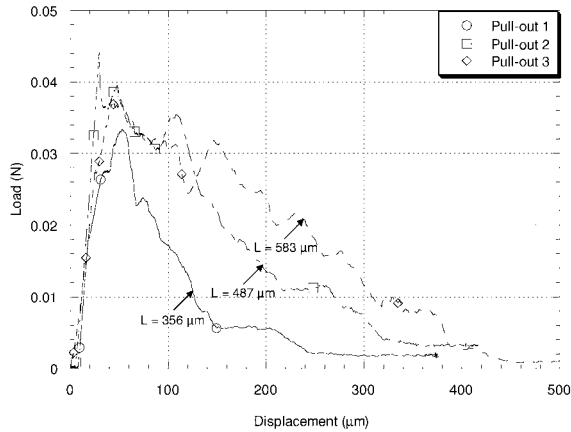


Figure 6. Pull-out graph of HT-fibre/R-carbon specimens (5 mm length).

fibre is first observed, it is followed by the fibre/matrix debonding occurring at F_{max} , and finally by the friction of the fibre through the carbon droplet. The fibre is totally extracted when the load reaches zero. The pull-out curve 1 shows a sudden change in the slope of the linear part, corresponding to the initiation of the crack [1, 12]. No rupture of the fibre was encountered during testing. Fig. 7 shows the variation of the interfacial fracture shear strength τ (Equ. 1), with the embedded length. The distribution $\tau = f(L)$ shows two distinct domains. A quasi-constant τ domain is observed between $L = 400$ and $800 \mu\text{m}$, with a value of about 3 MPa. This value is close to that deduced from a fibre-bundle pull-out test (ex-pan carbon fibre/ex-phenolic carbon) or with a single-fibre pull-out test (carbon fibre/ex-furanic carbon) [8, 7] (Tab. 2). When the fibre-embedded length decreases, the interfacial shear strength increases up to 10 MPa. This behaviour has been assigned to a maximal interfacial shear strength value for little embedment due to a variable load transfer along the fibre [9, 4]. The lesser the fibre embedment, the better the load transfer and the higher interfacial shear strength. These higher values of τ should be considered with a particular care. The wettability of resin, for such limited embedding, affects significantly the shape of the droplet and therefore could modify significantly the stress distribution at the interface.

3.1.3. HT-fibre/N-carbon.

Fig. 7 shows the variation of the fracture interfacial shear strength for the HT-fibre/N-carbon specimens with the fibre embedded length. The fibre of each specimen was always well-extracted from the N-carbon droplet. The interfacial shear strength is about 1-4 MPa. The fibre embedment was above $400 \mu\text{m}$ for all the specimens because of the effective wetting of the solvent-Novolac droplet spreading over the CVD-SiC monofilament.

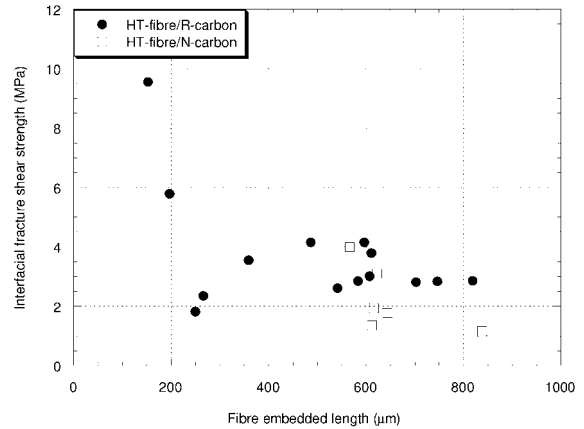


Figure 7. Variation of interfacial fracture shear strength of HT-fibre/R-carbon and HT-fibre/N-carbon with fibre embedded length.

3.2. Morphological and structural analyses

3.2.1. Scanning Electron Microscopy

The SEM pictures presented in Fig. 8 show specimens specially fabricated to investigate the interface between both the AR and HT fibres with R-carbon matrix. The droplets of resin were deposited on the fibres ensuring that the interfacial phenomena are comparable to those encountered for the pull-out specimens (droplet length/diameter). The shrinkage due to the carbonization of the resin induces the debonding of the carbon droplet deposited on the HT-fibre (Fig. 8 b). No debonding could be observed in the case of the AR-fibre specimens, the interface remaining totally cohesive. During the tensile testing of the latter specimens, the fracture surface occurs at the edge of the droplet without any visible debonding (Fig. 9 a), revealing a brittle mechanical behaviour of the AR-fibres embedded in R-carbon matrix. In contrast, the rupture of the HT-fibre occurs into the droplet, with a clear debonding, characteristic of the weak adhesion of the HT-fibre with R-carbon (Fig. 9 b).

3.2.2. Transmission Electron Microscopy

About ten fibres (AR and HT) were embedded in several juxtaposed droplets of resin and subsequently polymerized and carbonized. The specimens were encased in an alumina cement and cut into thin slices perpendicular to the fibres. The sections were then polished and AR-ion milled. The TEM micrographs of AR-fibre/R-carbon and HT-fibre/R-carbon interfaces (Fig. 10) show the good adhesion of the R-carbon on the AR-fibre (Fig. 10 a) and a complete debonding of the matrix along the interface of the HT-fibre/R-carbon specimen (Fig. 10 b). The bright field images (Fig. 11) confirm these two opposite interfacial features. The Selected Area Electron Diffraction (SAED) (Fig. 12) reveals a local anisotropy of the 002

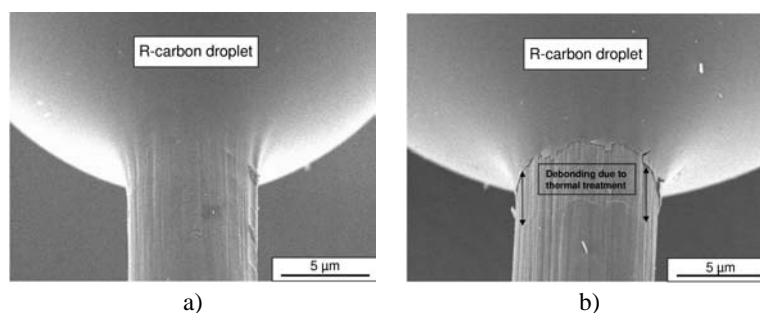


Figure 8. a) AR-fibre and b) HT-fibre embedded with R-carbon.

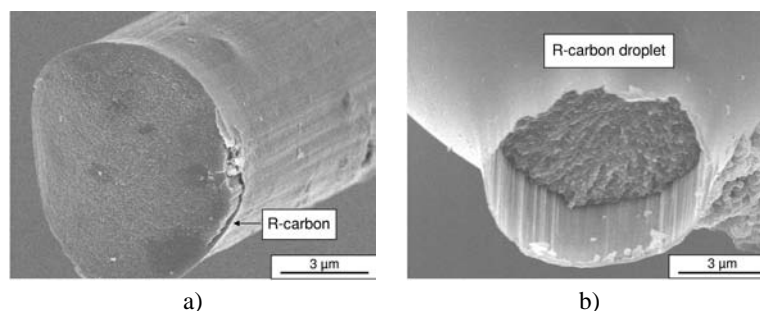


Figure 9. a) AR-fibre and b) HT-fibre fracture facies. Same specimens as Fig. 8, broken by traction test.

planes in the R-carbon close to AR and HT fibre interface. In both cases, the 002 graphene layers are oriented parallel to the surface of fibre .

3.3. Chemical analyses

Tab. 3 displays the atomic composition and the distribution of the carbon functional groups together with their respective binding energies for the two AR and HT-fibre surfaces. The AR-fibres surface is characterized by the presence of oxygen, around 17.7 % atomic. The carbon signal was deconvoluted into graphitic sp^2 carbon (284.12 eV), ether functional groups C-O (286.05 eV) and second range functional groups C-CO (284.65 eV), in approximately similar proportions. In the case of the HT-fibres, the carbon signal was mainly assigned to the sp^2 graphitic form. No oxygen containing groups could be pointed out.

4. DISCUSSION

Two types of fibre/matrix interaction have been encountered. A strong interface was obtained from the AR-fibres/R-carbon, with a minimum value of the interfacial shear strength of 20 MPa. A weaker interface was revealed in the case of the HT-fibre specimens, with an interfacial shear strength of about 3 MPa whatever the origin of carbon matrix. These distinct behaviours can be correlated with the chemical analyses. It is well

known that the presence of oxygen groups on their surface improves the reactivity of the fibres with the phenolic resin, resulting in a strong fibre/matrix adhesion at the polymer stage [13, 14, 15, 16]. It is noticeable, according to the morphological results (Fig. 8 a and Fig. 11 a), that the same behaviour holds true after carbonization. High-resolution TEM investigations are being carried-out from the AR-fibre/R-carbon specimen to investigate accurately the interface. The aim of these investigations would be to conclude either to the presence of an interpenetrating network of carbon layers at the interface or to a perfect adhesive bonding.

The strong interface obtained with the AR-fibre enhances the carbonization shrinkage of the droplet [16], which might increase the residual stresses in the fibre. In this case, the carbon droplet can be seen as a flaw weakening the AR-fibre (Fig. 5 and Fig. 8 a).

The high-temperature treatment removes the oxygen from the surface of HT-fibre. As a direct consequence, debonding is observed by SEM and TEM observations (Fig. 8 b and Fig. 11 b) revealing a weak interaction between the HT-fibres and the carbon matrix. The fracture shear strength measured for the two samples involving the HT-fibres could be assigned to a residual circumferential loading due to the shrinkage of the droplet [17], or residual stress arising from the coefficient of thermal expansion mismatch [12].

The shrinkage of the resin during carbonization induces an anisotropic texture in the carbon matrix close to and all along the fibre surface (Fig. 12). The TEM analysis shows that this texturing disappears away from the fibre [17]. It is interesting to mention that this texturing of the 002 graphene layers is surprisingly equivalent whatever

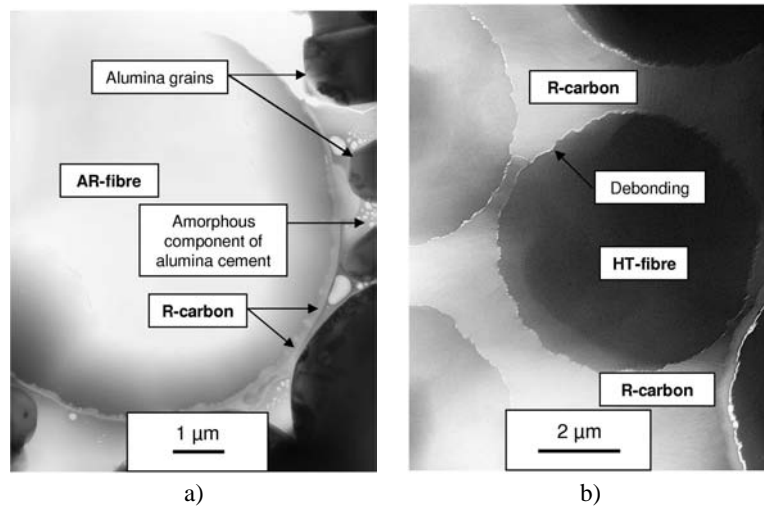


Figure 10. TEM micrographs of a) AR fibre/R-carbon and b) HT-fibre/R-carbon.

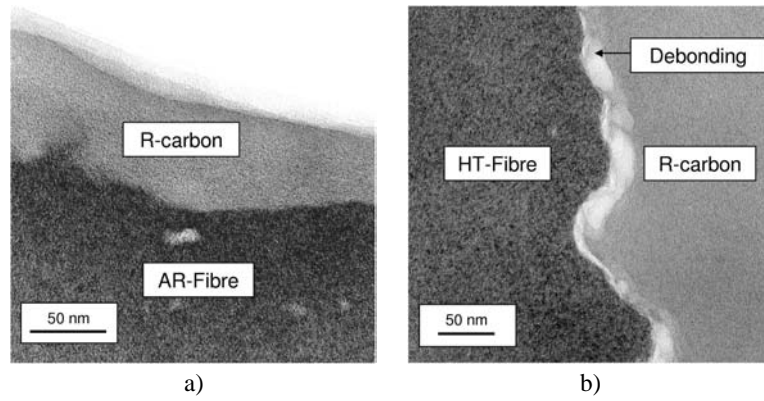


Figure 11. Bright-field images of a) AR fibre/R-carbon and b) HT-fibre/R-carbon.

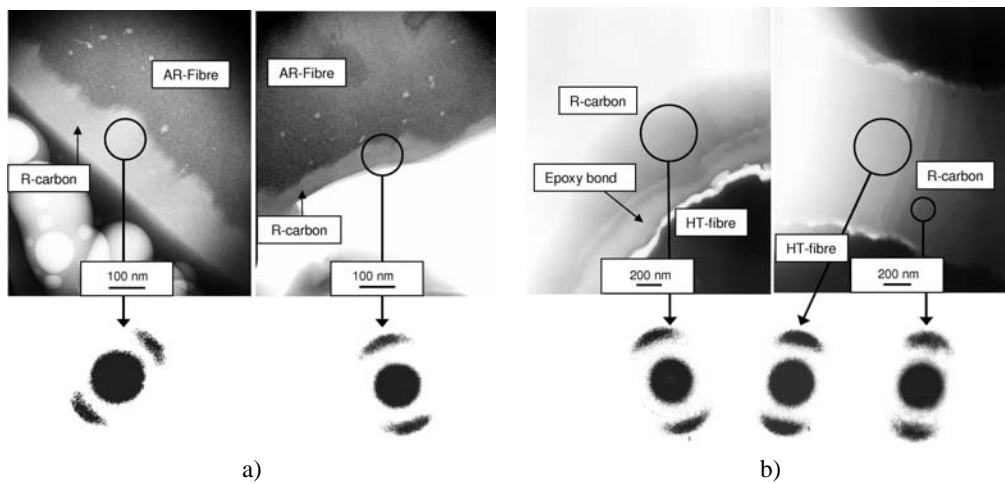


Figure 12. SAED diagrams of a) AR fibre/R-carbon and b) HT-fibre/R-carbon, the size of the circles corresponding to the diameter of the SA diaphragm.

Table 3. AR-fibre and HT-fibre surface composition analysed by XPS [6].

Fibre	Atomic composition (%)		Relative carbon functional groups distribution (%) and their binding energies		
	C	O	sp ²	C-0	C-CO
AR-Fibre	82.3	17.7	37.6	38.36	24.04
HT-Fibre	96.0	4.0	≈100	284.12 eV	284.65 eV

the fibre type implying that interface properties between fibre and carbon matrix would have no influence on the stress graphitization.

5. CONCLUSION

A new single-fibre pull-out testing method has been developed to assess the interfacial shear strength of model single-fibre carbon/carbon specimens. The interfacial shear strengths are directly correlated with the physicochemical state of the fibre surfaces. The AR-fibre is reactive and generates a strong interfacial bonding with the R-carbon matrix ($\tau \geq 20$ MPa). Such a strong interface leads to a brittle behaviour of the C/C composite. When the fibre is treated at high temperature, the oxygen is removed from the surface of the fibre, preventing the formation of strong chemical bonds during carbonization and therefore favouring fibre/matrix debonding. The interfacial shear strength in this case is indeed relatively low (around 3 MPa). The new single-fibre pull-out testing method appears to be valid however, some limitations may be noticed, suggesting some future improvements:

- The length of free fibre is probably too long (5 mm). A length of only few hundreds micrometers would be preferable to reduce the probability of failure of the fibre, to be able to characterize stronger interfaces.
- The shrinkage due to the pyrolysis process induces the cracking in the droplets which may modify the stress distribution. However, the small dispersion of the data tends to show that this phenomenon has a limited influence on measurement.
- The preparation of the pull-out specimens requires a long time and is very delicate; less than one half of the specimens prepared are successfully tested.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was financially supported by the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), Evry, France, and

Snecma Propulsion Solide (SPS), Le Haillan, France. The authors are grateful SPS Engineers for providing materials.

REFERENCES

- [1] A. Hampe, G. Kalinka, and E. Schulz. The fracture process in the interphase investigated by the single fibre pull out test. In P.J. Hogg, K. Schulte, and H. Wittich, editors, *Proceedings of the ECCM-CTS 2*. Woodhead Publishing, Abington, Cambridge CB1 6AH, England, 1994.
- [2] A. Hampe and C. Marotzke. Adhesion of polymers to reinforcing fibres. *Polymer International*, 28:313–318, 1992.
- [3] B. Miller, P. Muri, and L. Rebenfeld. A microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface. *Composites Sciences and Technology*, 28:17–32, 1987.
- [4] U. Gaur and B. Miller. Microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface : Evaluation of experimental parameters. *Composites Science and Technology*, 34:35–51, 1989.
- [5] V. Rao, P. Herrera-Franco, A.D. Ozzello, and L.T. Drzal. A direct comparison of the fragmentation test and the microbond pull-out test determining the interfacial shear strength. *J. Adhesion*, 37:65–77, 1991.
- [6] P. Baudry. *Etude du résidu carboné et de la liaison fibre/matrice lors de la pyrolyse de composites carbone/phénolique*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2004.
- [7] K. Fujita, H. Sakai, N. Iwashita, and Y. Sawada. Influence of heat treatment temperature on interfacial shear strength of c/c. *Composites, A* 30:497–501, 1999.
- [8] J. Brandstetter, H. Peterlik, K. Kromp, and Weiss R. A new fibre-bundle pull-out test to determine interface properties of a 2d-woven carbon/carbon composite. *Composites Science and Technology*, 63: 653–660, 2003.
- [9] M.J. Pitkethly and J.B. Doble. Characterizing the fibre/matrix interface of carbon fibre-reinforced com-

- posites using a single fibre pull-out test. *Composites*, 21(5):389–395, 1990.
- [10] P.J. Herrera-Franco and L.T. Drzal. Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites. *Composites*, 23(1):2–27, 1992.
- [11] Y. Qiu and P. Schwartz. A new method for study of the fiber-matrix interface in composites : single fiber pull-out from a microcomposite. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 5(9):741–756, 1991.
- [12] R.J. Kerans. Theoretical analysis of the fiber pullout and pushout tests. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(7):1585–96, 1991.
- [13] L.M. Manocha. Effect of carbon fiber surface-treatment on mechanical properties of c/c composites. *Carbon*, 26(3):333–337, 1988.
- [14] L.M. Manocha, O.P. Bahl, and Y.K. Singh. Mechanical behaviour of carbon/carbon composites made with surface treated carbon fibers. *Carbon*, 27(3): 381–387, 1989.
- [15] E. Fitzer, K.H. Geigl, and W. Hüttner. The influence of carbon fibre surface treatment on the mechanical properties of carbon/carbon composites. *Carbon*, 18:265–270, 1980.
- [16] S.R. Dhakate and O.P. Bahl. Effect of carbon fiber surface functional groups on the mechanical properties of carbon-carbon composites with HTT. *Carbon*, 41:1193–1203, 2003.
- [17] E. Fitzer and L.M. Manocha. *Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites*. Christiane Messerschmidt, Berlin, springer edition, 1998.

Annexe B

Article 2

**Development of hybrid processing routes for ceramic matrix
composites : PIP / CVI combinations.**

ISMSE 2006, Collioure, 19 juin - 23 juin 2006

DEVELOPMENT OF HYBRID PROCESSING ROUTES FOR CERAMIC MATRIX COMPOSITES : PIP / CVI COMBINATIONS.

D. Jehl^{1,2}, M.A. Dourges², G. Couegnat², R. Paillet², and A. Guette²

¹Centre National d'Etudes Spatiales, CNES - 18 avenue Edouard Belin, 31 401 Toulouse Cedex 4, France

²LCTS, UMR 5801 CNRS, SAFRAN, CEA, Université Bordeaux 1 - 3 allée de la Boétie, 33 600 Pessac, France

ABSTRACT

The present work deals with the development of hybrid processing routes Polymer Impregnation and Pyrolysis (PIP)/Chemical Vapour Infiltration (CVI) and is principally focused on the first fabrication step by PIP. Carbon fibrous preforms have been impregnated by carbon or ceramic liquid precursors. Infiltrated preforms have been heat treated and resulting consolidated materials (with low matrix fraction, $\leq 15\%$ in volume) have been analysed in terms of mechanical resistance by 3-points-bending test, morphological intra or inter-bundles observations by optical microscopy. It is shown that the rigidity depends more on the repartition of the consolidating char in the preform rather than the interfacial shear strength developed between the fibres and the matrix. A single-fibre pull-out testing method has been developed to confirm the assumptions expressed. This paper gives potential PIP consolidation solutions. The feasibility of each method is discussed according to industrial requirements in relation to the second CVI densification step.

Key words: composites, ceramic, process, PIP, CVI.

1. INTRODUCTION

Carbon/Ceramic composites are potential high performance non-ablative materials for Thermal Protection System (TPS) for the development of future spacecrafts. For cost and technical considerations, it is worth taking into account the re-usable character of ceramic based materials TPS : they are able to withstand temperatures of more than 1000°C in severe environmental conditions. Ceramic Matrix Composites are manufactured by two different global ways : the liquid phase route and the gaz phase route. Polymer Impregnation and Pyrolysis (PIP) consists in impregnating a fibrous substrate by a liquid precursor. Thermal treatments of crosslinking and pyrolysis are achieved to obtain the refractory residue. The shrinkage due to the low carbonization yield (about 50 to 70 %) leads to the apparition of pores and cracks in the matrix, so that several PIP cycles are required to obtain a well-densified composite. Fillers can be added

in order to reduce this phenomenon and to enhance mechanical performances [1; 2]. The Reactive Melt Infiltration (RMI), another liquid route process, allows to get low porous composites, by impregnating a carbon-consolidated preform (by CVI for instance) with a molten metal. The metal in fusion reacts with carbon yielding the corresponding carbide. Concerning the gaz phase route, Chemical Vapour Infiltration (CVI) process consists in depositing the matrix within a fibrous preform, from the decomposition of a gaseous precursor in specific conditions of temperature and pressure [3]. This process has been widely studied because of its interest in the high control of the deposit structure and composition [4] and the limited fiber degradation. However, composite materials elaborated by the CVI route are characterized by a high residual porosity (10-15 %) reducing thermal conductivity because of a lack of hermeticity. Additional PIP cycles can fill the macropores of CVI-densified composites to enhance mechanical or thermic characteristics [5; 6; 7]. The main drawback of the CVI process concerns the high manufacturing cost because of the long processing times typically required, at least 100 h in general.

That is also for economical motivation that hybrid processing routes are developed. The present work deals with the combination of a PIP impregnation and a second CVI densification, in order to alleger costs of the CVI process by eliminating the graphite tool required to maintain the preform during the CVI densification. The main objective is indeed to develop intermediate C/C or C/Ceramic composites with a low fraction of matrix. The specimens have to be characterized by a sufficient rigidity corresponding to industrial requirements.

2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL TECHNIQUES

2.1. Carbon fibres and Carbon/Ceramic precursors

The preform used in this study is composed of PAN-based HTA carbon fibres heat-treated at high temperature ($\geq 1000^{\circ}\text{C}$). Two types of carbon and ceramic precursors have been chosen : Resol (R) and Novolac (N) for phenolic carbon precursors, Polysiloxane (PSX) and Polysi-

lazane (PSZ) for ceramic precursors.

2.2. Preparation of the intermediate composites

Intermediate composites have been manufactured according to a specific procedure. The fresh preform has been cut to prepare the specimens, $80 \times 20 \text{ mm}^2$ in dimensions. Each piece has been impregnated by diluting the resin in a solvent. Cross-linking and pyrolysis treatments were achieved without any tool in order to study the impact of the resin conversion on the fibres fraction. The Tab. 1 presents the characteristics of all the intermediate composites manufactured.

Each composite has been then cut in two specimens : one of $60 \times 20 \text{ mm}^2$ in dimensions, the other one of $20 \times 20 \text{ mm}^2$ in dimensions. The $60 \times 20 \text{ mm}^2$ specimens have been evaluated by 3-points-bending test to estimate the rigidity brought by the matrix. The coefficient of rigidity is interpreted as the ratio between the estimated rigidity of each sample and the value of the reference material corresponding to industrial need. The $20 \times 20 \text{ mm}^2$ specimens are conserved for the metallographic preparation. A first epoxy enrobement is done to block the intra-bundle morphology. It is then transversally cut and finally reembedded to observe the transversal section by optical microscopy. Each intermediate composite is analysed in terms of intra-bundle morphology by calculating the respective proportion of fibres, ex-resin char and porosity by numerical treatment of intra-bundle pictures.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. R-consolidated composites

The Tab. 2 shows the intra-bundle proportions of fibres, char and porosity and the rigidity coefficient of the four intermediate composites consolidated with R-resin. Increasing matrix fraction makes consolidation being more efficient, from 0 to 1.8 respectively for the fresh preform and R 4 specimen containing 12 % of R-carbon in volume. The wetting of the resin associated to its volumic shrinkage during the pyrolysis cycle increases the intra-bundle fibre rate from 48 % to more than 55 %. Furthermore, whatever the matrix fraction, the intra-bundle fibres as well as the carbon matrix and the porosity rates are equivalent for R 1 to R 4. As a consequence, the carbon matrix presented within the bundles does not participate in the gain of rigidity. To understand the consolidating phenomenon, inter-bundles morphology must be analysed (Fig. 1). R-carbon inter-bundles bonds are clearly visible for R 4 specimens in contrast with R 1 and R 2. These inter-bundles bonds are responsible of the rigidity raise between the specimens R 1 / R 2 and R 4. It is assumed that R-resin impregnating behaviour is done in two steps :

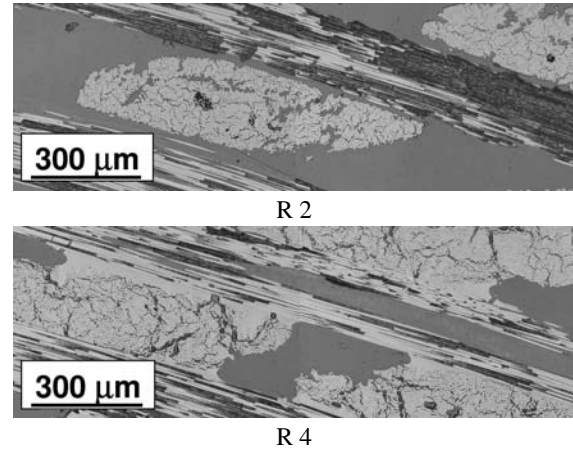


Figure 1. Inter-bundles morphology of R 2 and R 4 specimens.

- a first step consisting of an intra-bundle filling due to the high capillary forces existing within a bundle. No macroscopic consolidation of the preform is obtained.
- a second step consisting of an extra-bundles-porosity filling when the quantity impregnated permits it. Consolidation of the preform starts to be effective.

3.2. N-consolidated composites

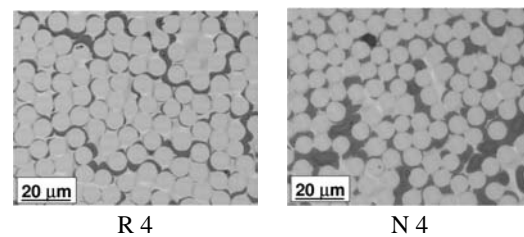


Figure 2. Intra-bundle morphology of R 4 and N 4 specimens.

Intra-bundle fibres rate (Tab. 3) seems to be higher than for R-consolidated specimens, with N 2 and N 3 around 64 %. For the 4 specimens, the intra-bundle carbon rates are half the ones of R-consolidated specimens, from 9 % for N 1 to 16 % for N 3. This result leads to a high intra-bundle porosity rate around 30 % in average. These differences are to be correlated to carbonisation behaviour of the resin, the carbon yield of N-resin from polymeric state being around 35 % against 65 % for R-resin. Due to this low conversion rate, the intra-bundle morphology is clearly different, as shown in Fig. 2. R 4 specimen is characterized by blocks of carbon matrix partially debonded from the fibres and homogeneously shared in the bundle. In contrast, N 4 intra-bundle morphology is

Table 1. Characteristics of the fabricated intermediate composites.

Preform	Precursor	Specimen	Matrix fraction in volume (%)	Matrix fraction in mass (%)	Fibres fraction in volume (%)
Heat Treated	Resol	R 1	5	13	28
		R 2	6	16	28
		R 3	10	22	30
		R 4	12	27	30
	Novolac	N 1	3	7	29
		N 2	5	11	30
		N 3	8	16	30
		N 4	9	18	29
	Polysilazane	PSZ 1	6	23	26
		PSZ 2	12	37	26
	Polysiloxane	PSX 1	8	25	25
		PSX 2	14	35	28

Table 2. Intra-bundle morphology and rigidity of the composites consolidated with R-resin.

Specimen	Intra-bundle fibres rate (%)	Intra-bundle carbon rate (%)	Intra-bundle porosity rate (%)	Rigidity coefficient
Fresh preform	48 3.4		52 3.4	0
R 1	56 3.9	27 2.1	17 5.9	0.16
R 2	59 3.5	27 1.2	14 3.6	0.16
R 3	56 3.9	30 4.3	14 1.2	0.8
R 4	59 3.2	26 3.7	15 2.1	1.8

Table 3. Intra-bundle morphology and rigidity of the composites consolidated with N-resin.

Specimen	Intra-bundle fibres rate (%)	Intra-bundle carbon rate (%)	Intra-bundle porosity rate (%)	Rigidity coefficient
Fresh preform	48 3.4		52 3.4	0
N 1	58 4.9	9 4.9	33 2.5	0.4
N 2	64 1.7	15 0.9	21 0.8	0.8
N 3	64 1.7	16 1.3	21 1.3	1.64
N 4	56 3.4	14 2.9	30 4.1	1.52

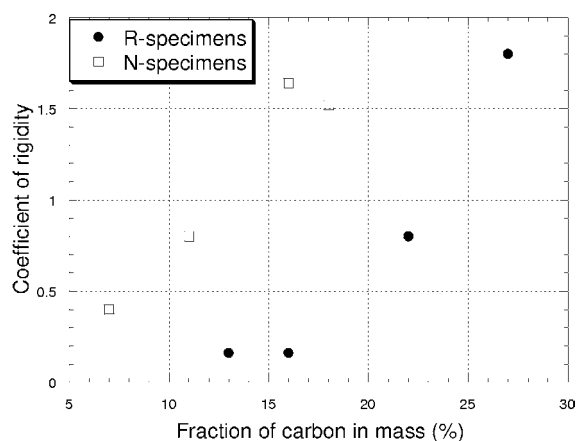


Figure 3. Variation of the coefficient of rigidity with carbon fraction in mass for R and N specimens.

characterized by discrete inter-fibres bonds which seem to move fibres closer during the carbonisation.

As well as for R-specimens, the rigidity coefficients increase with the carbon fraction, but the gain in rigidity is not comparable to the one obtained with R-resin (Fig. 3). Indeed, at comparable carbon fraction (16 % in mass), the rigidity brought by N-carbon is ten times that of R-carbon. At comparable rigidity, (0.8) N-carbon mass fraction required is half the quantity of R-carbon required, respectively 11 % and 22 %. Two assumptions can be postulated to explain this phenomenon:

- the interfacial shear strength developed between the carbon fibres and N-carbon is higher than the one developed with R-carbon.
- N-carbon intra-bundle bonds actively contribute to the consolidation of the preform.

In order to check the first assumption, a single-fibre pull-out test has been developed to measure the interfacial shear strength between the fibres and the two carbon precursors [8]. The analyse pointed out that the interfacial shear strengths between the carbon fibres and the two carbon matrices were equivalent, around 3 MPa. The consolidation properties of N-carbon could therefore arise from the repartition of the carbon within the preform. This is assumed to be linked to the cross-linking mechanisms.

Indeed, the polymerisation mechanisms of Resol and Novolac type carbon precursors are distinct. Resol precursors are low molecular weight phenol and polyphenolic units (Fig. 4). The polymerization of a resol precursor consists in the polycondensation of each monomer, leading to the formation of methylene bridges. The carbonisation process will break these bridges to further react, creating the carbon charred residue when the temperature is raised up to 700 - 900°C [9; 10]. The Novolac precursors are different because they consist of several phenolic

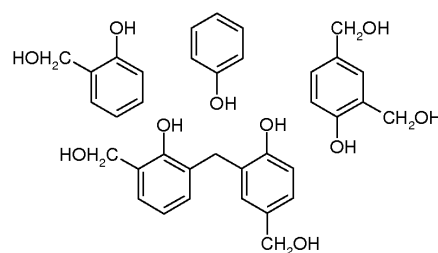


Figure 4. Resol type components of phenolic resin.

groups linked via methylene bridges [11; 12; 13]. As they are already polycondensed in their as-received state, Novolac precursors require a crosslinking agent, typically hexamethylenetetramine HTMA. The curing mechanism of these precursors have been studied accurately [14; 15]. It is established that curing Novolac with HTMA leads to the formation of intermediate molecules like benzoxazine or benzylamine (Fig. 5) which participate actively to link the phenolic rings via methylene bridges. This mechanism results in a chain extension and a highly cross-linking network.

It is supposed here that the curing mechanism can explain the differences pointed out concerning the consolidation behaviour. A Size Exclusion Chromatography experience has been performed in order to verify the composition of the precursors used in this work. The results obtained confirm the theoretical characteristics of each resin. The molecular weight of the majority of the molecules composing the resol type precursor is lower than 3200 g.mol⁻¹. Concerning the novolac type precursor, the linear chains have been characterized with a molecular weight ranging from 2400 to 15700 g.mol⁻¹. It is assumed that mechanical improvement highlighted concerning Novolac consolidation compared with Resol is due to the long phenolic rings leading to a large macroscopic network which could enhance the macroscopic consolidation. Resol polycondensation mechanism will create a local microscopic network. Sufficient quantity of resin has to be impregnated to provide a correct consolidation.

3.3. PSZ and PSX consolidated composite

The Tab. 4 presents the characteristics of PSZ and PSX consolidated specimens. Consolidating behaviour of the ceramic resins is clearly different compared to carbon precursors. Intra-bundle fibres rate are much lower, around 46 to 52 %, close to the preform in its fresh state. This is correlated to the low chemical interaction developed between the carbon fibres and the ceramic precursor which does not increase the compacity of the bundles during pyrolysis. The intra-bundle rate of ceramic residue for PSZ 1 specimen is comparable to PSX 1, evaluated around 15 %. On the contrary, PSX 2 intra-bundle ceramic rate is twice higher than the one calculating for PSZ 2. This difference is to be correlated with the impregna-

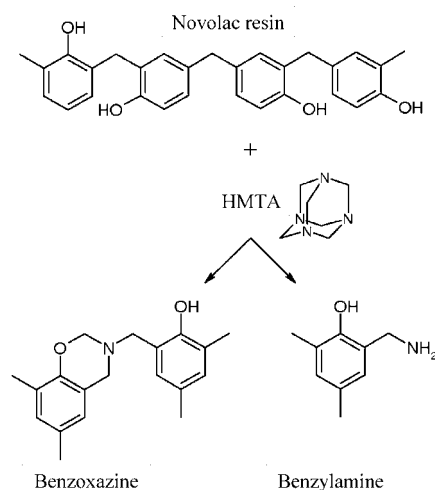


Figure 5. Intermediate molecules produced during reticulation of Novolac precursor, leading to high cross-linking network.

tion method. Indeed, PSZ 1 and PSX 1 have been impregnated with a solvent, in order to share out the precursor within the preform. Due to the capillarity forces and the good wetting of the solution, the resin has been concentrated inside the bundles. The impregnation of specimens PSZ 2 and PSX 2 has been performed without organic solvent. The wetting of polysiloxane resin towards the carbon fibres is improved by the presence of oxygen, enhancing the impregnation within the tow and increasing the intra-bundle ceramic rate (20 %) compared to the one obtained with the polysilazane. The volumic shrinkage of ceramic precursor during carbonisation is responsible of the very high intra-bundle porosity, around 35 % to 42 %. The porosity rate of specimen PSX 2 has been evaluated around 28 %. This can be linked to the homogeneous repartition of fibres for PSX 2 specimen compared to PSZ 2 (Fig. 6) arising from the best wetting character of polysiloxane.

Mechanical resistance of PSX and PSZ consolidated specimens is poor. The coefficient of rigidity reaches 0.4 with a high fraction of ceramic matrix (12 and 14 % in volume). This low consolidation character is due to (i) the absence of interfacial bonds between the fibres and the ceramic matrix and (ii) the high cracks density of the precursors during carbonisation. Fig. 7 shows the inter-bundles bonds present within PSZ 2 and PSX 2 composites, debonded from the longitudinal and transversal bundles. The two ceramic matrices are regularly cracked in blocks of approximately 200 and 140 μm in length respectively for PSZ 2 and PSX 2, separated with a constant inter-blocks distance of 80 and 60 μm respectively.

3.4. Analyse of the porosity of the specimens

The porosity has been investigated in term of pores size repartition in volume in the extra-bundles and Intra-

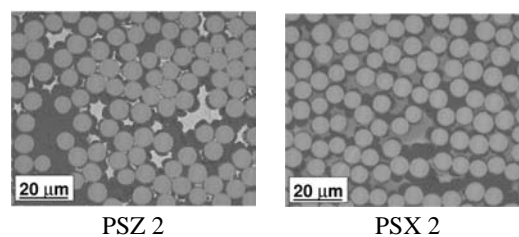


Figure 6. Intra-bundle morphology of PSZ 2 and PSX 2 specimens.

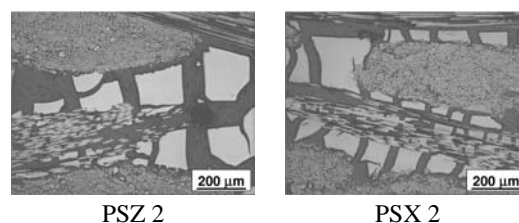


Figure 7. Inter-bundles morphology of PSZ 2 and PSX 2 specimens.

bundle spaces. Specimens R 2 and N 3 have been first analysed because of the different mechanical resistance they exhibit for the same carbon fraction. Porosity measurements have been confirmed by a numerical treatment of intra-bundle pictures consisting in the evaluation of the distance of the ten first nearby fibres within a bundle. The variation of the distance from a fibre to its ten nearby fibres gives direct information about the intra-bundle compacity of the specimen.

The Fig. 8 shows the compacity of the specimens analysed. The variation of the distance separating the ten first nearby fibres verifies the intra-bundle proportions results presented at the section 3.1, 3.2, 3.3 for the R and N specimens. Indeed N 3 specimen shows a higher bundle-compacity than R 2 and the specimen PSZ 1 presents large open bundles. The Fig. 9 shows the distribution of the pores corresponding to the low and the high pressure analyses of mercury intrusion. R 2 is characterized by a maximal pore size distribution around 215 μm , size ranging from 100 to 300 μm and occupying 38 % of the specimen volume. N 3 possesses a large porosity concentrated at 30 % around 150 μm , the size ranging from 51 to 206 μm . Considering the small porosity (assuming that it corresponds to the intra-bundle network) no maximal peak is clearly visible for R 2, otherwise an extended distribution is seen between 1 and 10 μm for 9 % of the volume. The peak of the small pores size distribution for the specimen N 3 is around 2 μm (range 0.8 - 7 μm) and occupy 13 % of the open porosity. The bundles of N 3 are more porous than the ones of R 2 but are more compact too (Fig. 8). This assumption attests the data given in Tab. 2 and 3. Finally, the analyse of PSZ 1 clearly confirms its great amount of open porosity, with a large-pores-peak centered around 270 μm for only 21 % of the volume, ranging from 100 to 376 μm . Compared with R 2 and N 3, PSZ 1 specimen possesses a very high

Table 4. Intra-bundle morphology and rigidity of the composites consolidated PSZ and PSX resin.

Specimen	Intra-bundle fibres rate (%)	Intra-bundle ceramic rate (%)	Intra-bundle porosity rate (%)	Rigidity coefficient
Fresh preform	48 3.4		52 3.4	0
PSZ 1	46 3.7	15 0.4	39 3.7	0.12
PSX 1	49 3.1	16 0.7	35 3.2	0.32
PSZ 2	49 6.5	9 1.8	42 5.4	0.4
PSX 2	52 3.1	20 1.9	28 1.4	0.4

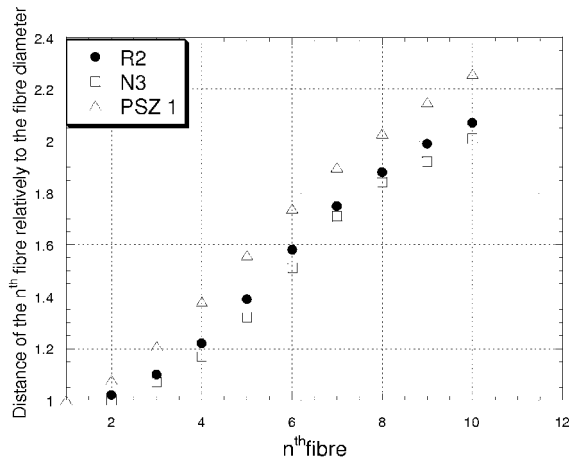


Figure 8. Variation of the distance separating a fibre to its ten nearby fibres for specimens R 2, N 3 and PSZ 1.

intra-bundle porosity, approximately 22 % of the volume is concentrated around $4 \mu\text{m}$ (from 1 to $10 \mu\text{m}$), large size porosity compared to the diameter of the fibres, around $7 \mu\text{m}$.

4. CONCLUSION

Several intermediate composite materials C/C and C/Ceramic have been fabricated with a low matrix fraction between 3 and 14 % in volume. The aims of the study was (i) to evaluate the mechanical resistance by 3-points-bending test relatively to a reference material and (ii) to investigate the intra-bundle morphology in terms of fibres compacity, porosity repartition and carbon or ceramic fraction. Several conclusions can be put forward :

- R-resin consolidation is effective when significant bonds are created between the bundles, performing a macroscopic consolidation. Intra-bundle morphology is closed by blocks of matrix partially debonded from the fibres. Very few opened porosity is consequently present in the bundles (9 %).
- N-resin consolidation mechanism is characterized

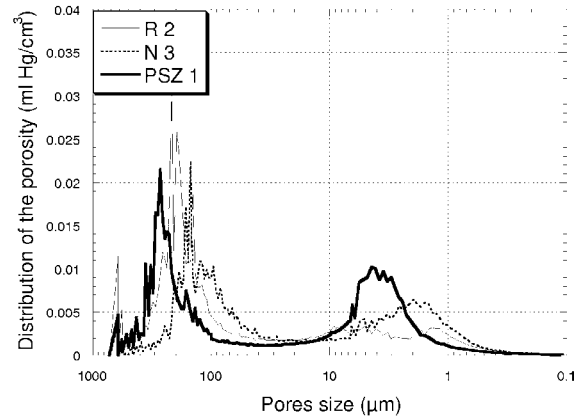


Figure 9. Distribution of the pores size for specimen R 2, N 3 and PSZ 1.

by a mechanical resistance already effective with very few carbon fraction compared with resol. Intra-bundle porosity is around $2 \mu\text{m}$ representing 13 % of the porous network. The bundles are however more compact because of the low conversion rate of the Novolac clearing intra-bundle spaces of carbon residue and moving fibres closer.

- It is assumed that the two distinct mechanisms of consolidation highlighted with resol and novolac type carbon precursors depend on the polymerisation way. Resol is principally characterized by a multiple polycondensation of low-molecular-weight molecules leading to the formation of dense localised blocks. Due to the presence of an amine-based hardener, Novolac reticulation is achieved through reactionnal intermediate molecules which link the high-length linear chains of the N-precursor creating a highly crosslinking network between the fibres which is assumed to improve the mechanical properties.
- Consolidation characteristics of the carbon preform by a ceramic precursor are mechanically poor. No chemical interaction with the fibre is obtained. The high cracks density of the inter-bundles bonds inhibits the mechanical consolidation.

Table 5. Maximal pores size and corresponding occupied volume.

Specimen	Large pores		Small pores	
	Range (Peak) (μm)	Occupied volume (%)	Range (Peak) (μm)	Occupied volume (%)
R 2	100 - 300 (215)	38	1 - 10 (-)	9
N 3	51 - 206 (150)	30	0.8 - 7 (2)	13
PSZ 1	100 - 376 (270)	21	1 - 10 (4)	22

5. FURTHER RESEARCH

Further research consists in the fabrication of densified materials C/Ceramic where the so-called ceramic matrix would be deposited by Chemical Vapour Infiltration. The consolidation step by PIP would allow to densify industrial pieces by CVI without any graphite tool. The work detailed in this paper gives several solutions. Best results in mechanical resistance have been obtained with the carbon precursors. Considering a CVI densification effective in the intra-bundle porosity to protect fibres from oxidation, the consolidation with Resol precursor has to be dropped in favour of ceramic consolidation because of the large intra-bundle porosity developed with the latter. The limitations of the PSZ and PSX precursors concern the poor mechanical resistance. Fibre / PSX-PSZ Ceramic matrix interfacial properties should be improved. Novolac carbon precursor impregnation could be a potential applied method. Nevertheless, a special attention should be paid to the compacity of the bundles which could limit the CVI densification in its porosity.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was financially supported by the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), Evry, France, and Snecma Propulsion Solide (SPS), Le Haillan, France. The authors are grateful to M. Jean-Marie Parenteau and Eric Philippe, Engineers at SPS, for providing materials and valuable discussions.

REFERENCES

- [1] A. Kohyama, M. Kotani, Y. Katoh, T. Nakayasu, Yamamura T. Sato, M., and K. Okamura. High-performance SiC/SiC composites by improved PIP processing with new precursor polymers. *Journal of Nuclear Materials*, pages 565–569, 2000.
- [2] G. Stantshev, M. Friess, R. Kochendörfer, and W. Krenkel. Long fibre reinforced ceramics with active fillers and a modified intra-matrix bond based on the LPI process. *Journal of the European Ceramic Society*, 25:205–209, 2005.
- [3] F. Loumagne, F. Langlais, and R. Naslain. Experimental kinetic study of the chemical vapour deposition of sic-based ceramics from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ gas precursor. *Journal of Crystal Growth*, 155:198–204, 1995.
- [4] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, D. Dorignac, and J. Sévely. Physicochemical properties of sic-based ceramics deposited by low pressure chemical vapour deposition from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$. *Thin Solid Films*, 254:75–82, 1995.
- [5] M.F. Gonon, G. Fantozzi, M. Murat, and J.P. Disson. Association of the CVI process and of the use of polysilazane precursor for the elaboration of ceramic matrix composites reinforced by continuous fibres. *Journal of the European Ceramic Society*, 15:185–190, 1995.
- [6] A. Ortona, A. Donato, G. Filacchioni, U. De Angelis, A. La Barbera, C.A. Nannetti, B. Riccardi, and J. Yeatman. SiC-SiC_f CMC manufacturing by hybrid CVI-PIP techniques : process optimisation. *Fusion Engineering and Design*, 51-52:159–163, 2000.
- [7] C.A. Nannetti, B. Riccardi, A. Ortona, A. La Barbera, E. Scafe, and G. Vekinis. Development of 2D and 3D Hi-Nicalon fibres/SiC matrix composites manufactured by a combined CVI-PIP route. *Journal of Nuclear Materials*, 307-311:1196–1199, 2002.
- [8] D. Jehl, M.A. Dourges, G. Chollon, P. Weisbecker, R. Pailler, and A. Guette. Measurement of the fracture shear strength at carbon fibre/carbon matrix interfaces using a single-fibre pull-out testing method. In *12th European Conference on Composite Materials*, Biarritz, France, 2006. European Society for Composite Materials & LCTS.
- [9] P. Baudry. *Etude du résidu carboné et de la liaison fibre/matrice lors de la pyrolyse de composites carbone/phénolique*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2004.
- [10] K.A. Trick and T.E. Saliba. Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. *Carbon*, 33(11):1509–1515, 1995.
- [11] A. Knop and W. Scheib. *Chemistry and Application of Phenolic Resins*, chapter 3, page 28. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1979.

- [12] K. Lenghaus, G.G. Qiao, D.H. Solomon, C. Gomez, F. Rodriguez-Reinoso, and A. Sepulveda-Escribano. Controlling carbon microporosity: the structure of carbons obtained from different phenolic resin precursors. *Carbon*, 40:743–749, 2002.
- [13] S.A. Bateman, M.J. Caulfield, and D.H. Munton J.R., Solomon. Control of reactivity of novolac resins: the use of 3, 4-dihydro-2H-pyran as a labila protecting group. *Polymer*, 42:6339–6345, 2001.
- [14] X. Zhang, M.G. Looney, D.H. Solomon, and A.K. Whittaker. The chemistry of novolac resins : 3. ^{13}C and ^{15}N n.m.r. studies of curing with hexamethylenetetramine. *Polymer*, 38(23):5835–5848, 1997.
- [15] X. Zhang, A.C. Potter, and D.H. Solomon. The chemistry of novolac resins : 5. reactions of benzoxazine intermediates. *Polymer*, 39(2):399–404, 1998.

Annexe C

Article 3

Development of hybrid processing routes for ceramic matrix
composites : PIP / CVI combinations - Part II.

DEVELOPMENT OF HYBRID PROCESSING ROUTES FOR CERAMIC MATRIX COMPOSITES : PIP / CVI COMBINATIONS - PART II.

D. Jehl^{1,2}, M.A. Dourges², R. Paillet², and A. Guette²

¹Centre National d'Etudes Spatiales, CNES - 18 avenue Edouard Belin, 31 401 Toulouse Cedex 4, France

²LCTS, UMR 5801 CNRS, SAFRAN, CEA, Université Bordeaux 1 - 3 allée de la Boétie, 33 600 Pessac, France

ABSTRACT

The present paper belongs to a global work consisting in the development of a new hybrid processing route for Ceramic Matrix Composites. It suggests a combination of Polymer Impregnation and Pyrolysis (PIP), liquid phase matrix impregnation, with Chemical Vapour Infiltration (CVI), gas phase matrix densification. The consolidation method developed consists in a first ceramic intra-bundle densification by PIP, followed by an inter-bundles carbon bounding by PIP. The consolidated materials obtained are further densified by a CVI ceramic matrix. The fabricated materials are characterized after processing. It appears that the rigidity post-consolidation increases with inter-bundles carbon fraction whereas intra-bundle ceramic matrix is maintained at the same fraction. The consolidation process allows to get a perfect intra-bundle infiltration of the gaseous phase, depositing ceramic matrix around each fibre. In order to characterize the repartition of each component of the consolidated preform, mercury intrusion porosimetry measurements are achieved on the fabricated specimens. The results are reinforced by optical microscopy investigation and intra-bundle images numerical treatments and are compared to a reference carbon-consolidated material.

Key words: composites, ceramic, process, PIP, CVI, mercury intrusion.

1. INTRODUCTION

Ceramic Matrix Composites (CMC) are high performance composites and could be considered as potential non-ablative materials for Thermal Protection System of spacecrafts. Naslain [1] has described in its overview the two global ways generally selected for the fabrication of CMC materials : a liquid phase route and a gas phase route. Costs reduction and materials lifetime improvement are the actual industrial leitmotiv : it is the only way to extend their application from spatial and military sectors to aeronautics. Hybrid route is one of the solutions which answer to these problematics. Many authors have worked on hybrid routes considering a first densi-

fication step by CVI. Generally, the motivation concerns the reduction of the residual porosity arising from CVI densification (up to 15-20 %) by further PIP densification cycles. The first CVI layer is achieved either to limit the fiber/matrix bonding in case of SiC fibers with SiC matrix (PyC interphase layer) [2] or to consolidate the bundles before PIP impregnation [3]. The use of additional PIP cycles is also verified in order to increase the matrix density within thick CVI-densified preforms (≥ 4 mm) [4, 5] : a matrix density gradient occurs due to the closing of entrance porosity on the surface of the thick plate. Further impregnations by PIP can reduce the effect.

The present work describes the development of a new fabrication way of Carbon/Ceramic composite consisting of a combination of Polymer Impregnation and Pyrolysis (PIP) as a first step and Chemical Vapour Infiltration (CVI) as a following step. The objective of the first impregnation step by PIP is here to bring sufficient mechanical resistance to the carbon preform to eliminate the graphite tool commonly used to densify a preform by CVI. The method proposed in this paper associates (i) cost reduction, because no more complex and expensive tool in terms of fabrication and maintenance is required for ceramic matrix deposition by CVI, (ii) technical improvement, because the preform can be moulded at low temperature ($\leq 200^\circ\text{C}$) in complex shape before the chemical infiltration step, using a basic reusable aluminium tool. The original aspect of the developed hybrid process concerns the first densification/consolidation step which is here realized by PIP route.

The paper exposes the new PIP consolidation methods based on a dual-matrix ceramic / carbon consolidation. The main objectives of the consolidation method are (i) the rigidification of the carbon preform (ii) allowing a CVI ceramic matrix densification within the bundles.

1.1. General background : preliminary results

This study is based on the conclusions of a previous work [6]. The consolidation behaviour of a carbon preform with a fraction of pyrolyzed phenolic resol (R) carbon

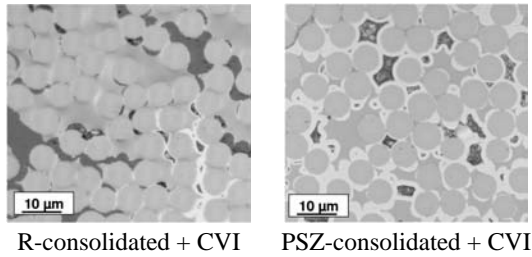


Figure 1. Intra-bundle morphology of CVI-densified R-consolidated and PSZ-consolidated composites. Comparison of the CVI matrix infiltration.

or polysilazane (PSZ) ceramic ($\leq 15\%$ in volume) was investigated. The mechanical resistance coefficient and the intra/inter-bundles porosity was correlated. The work lead to the conclusion that consolidation with phenolic ex-resol carbon is efficient when inter-bundles bonds are created within the preform. Mercury pressure intrusion porosimetry results also showed that intra-bundle porosity in such R-consolidated composite was less extended as it was in PSZ-consolidated specimens.

R-consolidated and PSZ-consolidated materials have been densified by a CVI ceramic matrix to complete their fabrication. Fig. 1 compares the intra-bundle state of the two obtained composites $C(R\text{-carbon})_{liq}/Ceramic_{gas}$ and $C(PSZ\text{-ceramic})_{liq}/Ceramic_{gas}$. PSZ-consolidated specimen exhibits well-densified bundles. Each fibre is surrounded by the ceramic matrix appearing in white. On the contrary, R-consolidated sample displays an heterogeneous densification, due to the presence of R-carbon blocking the access of the gaseous ceramic precursor. This default directly impacts on the lifetime assessed in fatigue at $600^{\circ}C$. The durability of R-consolidated material was 90 % lower than PSZ-consolidated specimen.

The CVI intra-bundle infiltrability of a consolidated preform is worth taking into account. Therefore, the purpose of the global research work is to develop a consolidation method allowing the intra-bundle densification of a preform by CVI. The rigidity of the preform after consolidation is the second primordial requirement of a consolidated preform. Considering this criterion, PSZ-consolidation cannot be considered as reliable method because no increase on mechanical properties is obtained [6].

The solution proposed to balance the problem is to mix the two precursors via a dual impregnation, ceramic expolysilazane in the intra-bundle porosity to favour the further CVI densification, resol or novolac carbon in the inter-bundles spaces to bring rigidity to the preform. In this study, R-consolidated specimen is further considered as the reference in terms of mechanical resistance. The rigidity of the dual-matrix consolidated materials will be qualify relatively to the R-consolidated reference composite.

2. MATERIALS, EXPERIMENTAL TECHNIQUES AND GENERAL BACKGROUND

2.1. Carbon fibres and Carbon/Ceramic precursors

The preform used in this study is composed of PAN-based HTA carbon fibres heat-treated at high temperature ($\geq 1000^{\circ}C$). Resol (R) and Novolac (N) phenolic resins have been used as carbon precursors and Polysilazane (PSZ) as ceramic precursor.

2.2. Preparation of the intermediate composites

Four intermediate composite materials have been fabricated, according to the same procedure. The first step consisted in the densification of the preform by the PSZ-ceramic precursor. Curing treatment has been achieved at $200^{\circ}C$ during 2 h. The objective of this first ceramic impregnation is to block intra-bundle porosity. The second step is a carbon precursor impregnation. The carbon precursor is aimed at being arranged between the bundles due to the presence of the first PSZ pre-ceramic impregnation. The type and the quantity of carbon precursor impregnated vary with each specimen. The curing treatment of the carbon precursor has been performed following the cycle $80^{\circ}C$ for 1 h, $120^{\circ}C$ for 2 h and $160^{\circ}C$ for 1 h. The fraction of fibres is fixed at 40 % thanks to a specific aluminium tool in a vacuum bag, maintaining the impregnated preform during polymerization processes. The final fabrication step consists in a pyrolysis treatment at $900^{\circ}C$ for 5 h in a nitrogen atmosphere.

Each intermediate composite, $14 \times 22\text{ cm}^2$ in dimensions, has been shared in two distinctive parts before the final densification step by CVI was achieved (Fig. 2). A small band, $2.5 \times 22\text{ cm}^2$ in dimensions, has been reserved for mechanical and morphological analyses. Specific samples are designed (i) to measure the rigidity by three-points-bending test ($6 \times 2\text{ cm}^2$ in dimensions) and (ii) to characterize the intra/inter-bundles morphology by optical microscopy¹ and mercury intrusion porosimetry (respt. $2 \times 2\text{ cm}^2$, $1 \times 1\text{ cm}^2$ in dimensions). The remaining plate is densified by CVI in an industrial furnace to finally deposit the ceramic matrix without any external consolidation tool.

The final $C(\text{SiCN-C})_{liq}/Ceramic_{gas}$ plates have been then machined to produce four characterization dogbones. Tensile and fatigue resistance features will be evaluated and further published.

¹The procedure adopted for samples embedment is detailed in [6].

Table 1. Characteristics of the fabricated intermediate materials.

Intermediate composite	Fibres fraction in volume (%)	SiCN fraction in volume (%)	Carbon precursor type	Carbon fraction in volume (%)	Rigidity rate
R-consolidated reference	40	0	Resol	10 ^a	1
DM-0	30	5,4	-	0	0.08
DMR-4	35	6,1	Resol	4	0.6 (0.52 - 0.67)
DMR-6	34	6,2	Resol	6,4	0.75 (0.7 - 0.8)
DMN-3	34	6,4	Novolac	3	0.63 (0.56 - 0.76)

^aas a single impregnation.

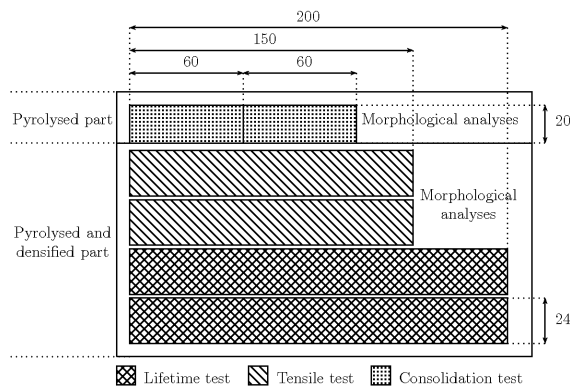


Figure 2. Scale pattern of machined samples.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of the intermediate composite materials

The fabrication characteristics of all the Dual Matrix (DM) intermediate materials are listed in Tab 1. DM-0 has been consolidated exclusively with PSZ-precursor, the post-pyrolysis SiCN fraction being around 5 %. The fibre fraction has decreased from 40 % to 30 % because of the low chemical interaction developed between the carbon fibres and the ceramic char during the ceramisation process of the precursor. The bundles of the preform are therefore relaxed. The rigidity rate, calculated relatively to the R-consolidated reference material, is extensively low. This is principally due to (i) the absence of interfacial bonds between the fibres and the ceramic matrix and (ii) the high cracks density of the resulting ceramic [6]. The composites DMR-4 and DMR-6 are characterized by an external R-carbon matrix localized between the bundles (Fig. 3). Due to this carbon matrix, the volumic fraction of fibres is retained to approximately 34 %. The rigidity rates for DMR-4 and DMR-6, measured on two samples, are clearly higher than for the one evaluated for DM-0. The increase of the carbon inter-bundles

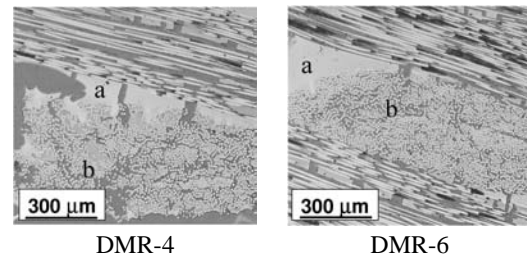


Figure 3. Inter-bundles morphology of DMR-4 and DMR-6 composite : a) Inter-bundles carbon matrix, b) Intra-bundle ceramic matrix.

quantity from 4 % to 6,4 % enhances the mechanical properties, from 0.6 to 0.75. Concerning the last material DMN-3, the rigidity is equivalent to DMR-4. A dispersion in the rigidity estimation between the two tested samples is to be noted. Nevertheless, N-carbon external matrix seems to improve the rigidity with a lower fraction than required by R-carbon. That can be correlated with the curing mechanism of Novolac resin, producing through its required amine-based hardener, reactional intermediate molecules which enhances crosslinked network around the bundles [7, 8]. The skeleton of this network is assumed to be conserved after pyrolysis treatment to consolidate the preform.

Mercury porosimetry intrusion has been performed to estimate the porosity network of each consolidated specimen. Fig. 4 shows the pore size distribution of specimen DM-0 and DMR-6 compared to the R-consolidated reference. The first main peak corresponds to the macroporosity of the materials (inter-bundles porosity), the second peak reveals the intra-bundle micro-porosity. It is seen that the presence of inter-bundles carbon matrix within DMR-6 switches its large porosity range from approximately 100 - 376 μm to 74 - 246 μm (Tab. 2). Important result concerns the preservation of the intra-bundle opened porosity of DMR-6 compared to DM-0 (Tab. 2 and Fig. 4) : the external carbon matrix does not close the access of the mercury into the intra-bundle porosity. The intra-bundle porosity of R-consolidated ref-

Table 2. Maximal pores size and corresponding volume of the intermediate materials.

Specimen	Large pores		Small pores		Total pores volume (%)
	Range (Peak) ^a (μm)	Occupied volume (%)	Range (Peak) (μm)	Occupied volume (%)	
Reference	58 - 216 (156)	16	0.5 - 4.5 (1)	11	39
DM-0	100 - 376 (270)	21	1 - 10 (4)	22	59
DMR-4	84 - 282 (179)	19	1 - 10 (3.5)	20	52
DMR-6	74 - 246 (150)	19	1 - 10 (3.5)	21	52
DMN-3	84 - 340 (205)	17	1 - 10 (3.5)	21	54

^acorresponds to the maximum of the distribution.

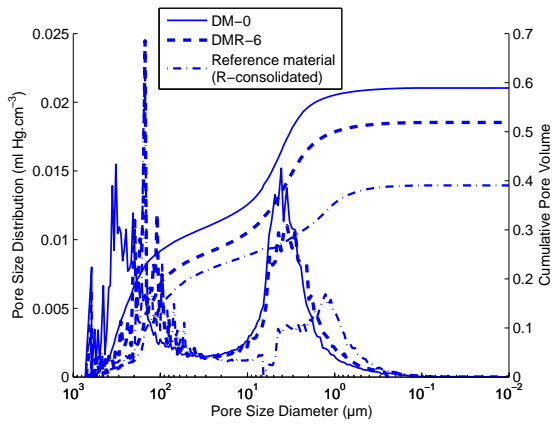


Figure 4. DM-0, DMR-6 and R-consolidated reference material characterized by mercury intrusion porosimetry.

reference material occupies only 11 % of the volume, size ranging from 0.5 to 4.5 μm , with a maximal peak centred around 1 μm . This amount of intra-bundle porosity is not adapted for CVI gaseous precursors to get into the bundle, in contrast with the porosity developed in DM-0 or DMR/N samples, ranging from 1 to 10 μm , centered around 3.5 μm and representing 20 % of the total volume.

The Fig. 5 represents the mean variation of the distance separating one fibre to its ten nearby first fibres. The curve is representative of the bundle compacity. Calculations have been performed from four optical intra-bundle images of each material (magnification 50 \times). The distance between each fibre has been automatically evaluated after a binary threshold of the images considering the fibres. It is shown that the dual matrix consolidated materials are less compact than the R-consolidated reference material. This is due to the polymer to coke conversion of R-resin which moves the fibres closer whereas PSZ-resin relaxes the fibres of the bundles. This result confirms the porous characteristics of each composite and explains the poor ability of R-consolidated reference towards CVI densification.

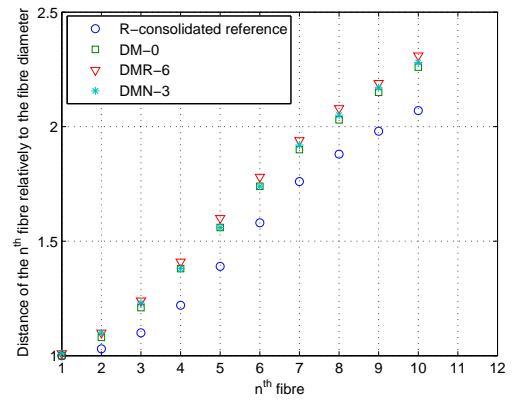


Figure 5. Variation of the distance separating a fibre to its ten nearby fibres : compacity of the bundles.

3.2. Characterization of the CVI densified complete composites

The remaining plate has been densified in an CVI industrial installation by a multi-layered SiBC ceramic matrix. The resulting $\text{C}(\text{SiCN-C})_{\text{liq}}/\text{SiBC}_{\text{gas}}$ composites have been analysed by optical microscopy and mercury pressure intrusion. Fig. 6 shows the inter-bundles organization of DM-0 and DMR-6 as well as their intra-bundle morphology. Inter-bundles carbon bonds are clearly visible on Fig. 6 b. As expected from porosity results of § 3.1, CVI gaseous precursors penetrated the micro-porosity and correctly filled the bundles, surrounding each fibre by the ceramic matrix. Fig. 7 shows the repartition of fibres, porosity, coke (or ceramic) and CVI matrix in surface, calculated from four optical intra-bundle pictures. The CVI matrix fraction is evaluated around 20 % for DMR/N materials, compared with the R-consolidated reference, with less than 2 %. It is linked to the important fraction of intra-bundle R-carbon (25 %), blocking the access of CVI matrix within the bundles. The fraction of porosity of R-consolidated specimen is surprisingly higher than that of the other dual-matrix consolidated materials : this

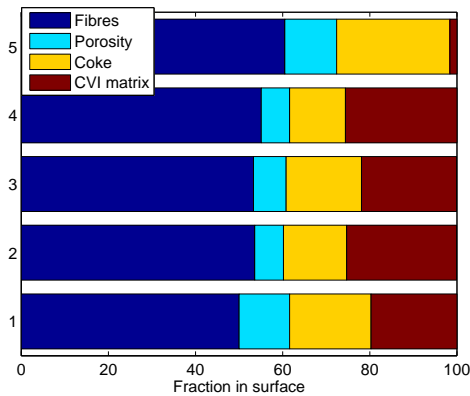


Figure 7. Intra-bundle repartition of fibres, porosity, coke ex-resin and CVI matrix for $C(SiCN-C)_{liq}/SiBC_{gas}$ materials : R-reference (5), DMN-3 (4), DMR-6 (3), DMR-4 (2), DM-0 (1).

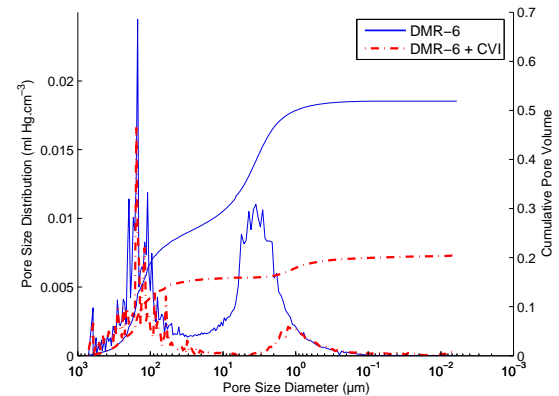


Figure 8. DMR-6 and DMR-6+CVI densified materials characterized by mercury intrusion porosimetry.

is to be correlated with the polymer to carbon conversion cracks of R-resin, creating a thin network remaining undensified. On the contrary, dual matrix consolidated specimens reveal few intra-bundle porosity after densification, due to the great amount of infiltrated ceramic matrix.

The Tab. 3 shows that R-consolidated reference and DMR-6 exhibit an equivalent peak of large pores, the total range occupying more volume in DMR-6 materials, 12 % against 5 %. Compared with the non-densified state, where the range and the volume were equivalent between the two materials (16 % and 19 %), that confirms that matrix deposition within R-consolidated reference material is significant in the inter-bundles pores rather than inside the bundles. Fig. 6 d and 8 attest the important CVI-densification within the bundles of DMR-6 material, reducing the intra-bundle porous network from 21 % to 3.6 % of the total specimen volume. Same results are obtained between the rate of porosity determined by images threshold and the one evaluated by mercury intrusion : the three DMR/N materials are characterized by 35 - 40 % less porous bundles than for R-consolidated reference material. This distinction in intra-bundle porosity between R-reference and DM materials is linked to the thin non-densified porosity of R-reference after CVI step.

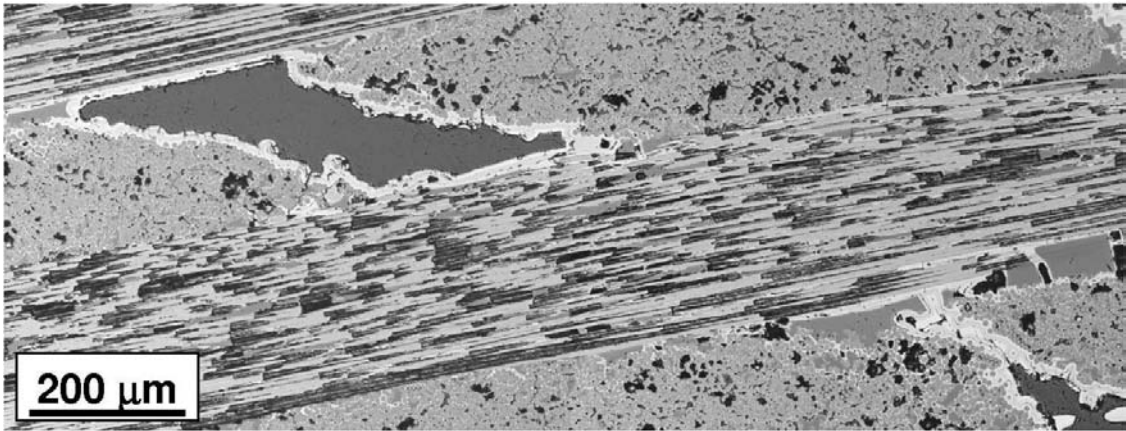
Interesting characteristic of dual matrix consolidated materials concerns the large porosity network which decreases by 25 % with densification whereas small porosity reduces by more than 50 % (Tab. 2 and 3). This is attributed to the area developed by the large pores network in the consolidation state (eg $0.01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for DMR-6), less important than the area developed by the small size porous network ($0.43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for DMR-6) which promotes CVI matrix growth.

4. CONCLUSION

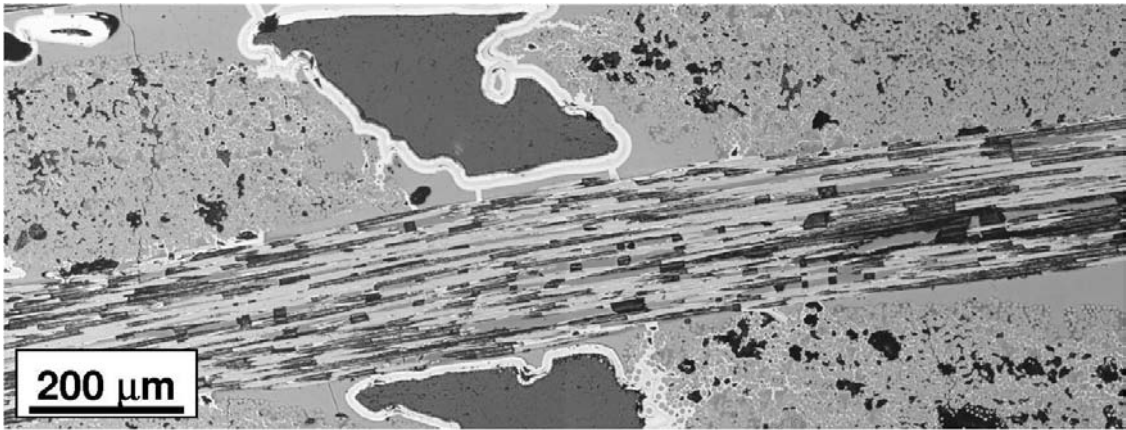
A new reduced cost hybrid processing route for CMC has been developed. The process consists in a first dual ceramic/carbon matrix densification step by PIP which is aimed to improve (i) mechanical resistance of the carbon preform by inter-bundles carbon matrix bonds, and (ii) the CVI-densification within the bundles, due to the presence of a ceramic matrix leading to a large intra-bundle porous network. DMR-6 material gives the expected results : the coefficient of rigidity reaches 80 % of the one of Resol-consolidated reference material, and the opened porous distribution is centred around $4 \mu\text{m}$ with 20 % of the porous volume (compared to 11 % around $1 \mu\text{m}$ for R-consolidated reference). A correct intra-bundle infiltration is obtained after CVI-densification, reducing porosity from 20 % to 3 % in volume, from $4 \mu\text{m}$ to $1 \mu\text{m}$ in size. The modification of the type of external carbon matrix precursor from resol to novolac seems to improve the mechanical resistance with a lower rate of carbon. The dispersion between the two tested samples makes the assumption hard to prove.

5. FURTHER RESEARCH

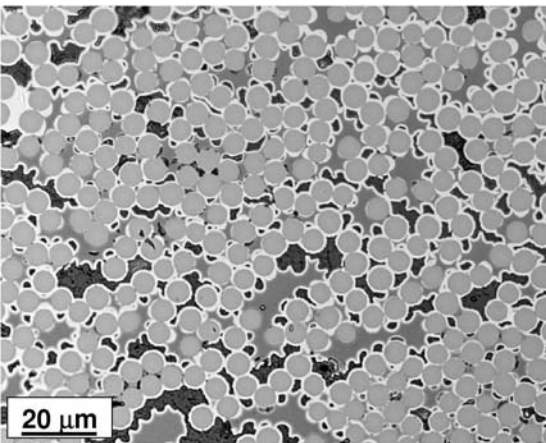
Further work will consist in the characterization of the mechanical properties of the $C(SiCN-C)_{liq}/SiBC_{gas}$ materials by room temperature tensile test. Lifetime experiments will be also performed to evaluate the durability of the materials at high temperature (600°C and 1200°C) under an oxygen containing atmosphere and subjected to specific charge/discharge cycles. The influence of the consolidation parameters - type and rate of inter-bundles carbon matrix, rigidity - on the global mechanical behaviour will be investigated. Damages mechanisms will be propose.



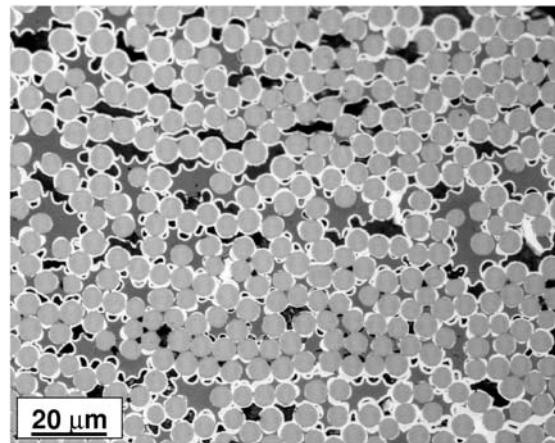
a - DM-0 inter-bundles morphology



b - DMR-6 inter-bundles morphology



c - DM-0 intra-bundle morphology



d - DMR-6 intra-bundle morphology

Figure 6. CVI-densified DM materials.

Table 3. Maximal pores size and corresponding volume of the CVI densified materials.

Specimen	Large pores		Small pores		Total pores volume (%)
	Range (μm)	Occupied volume (%)	Range (Peak) ^a (μm)	Occupied volume (%)	
Reference + CVI	43 - 197 (130)	5	0.2 - 2 (1)	5	14
DM-0 + CVI	100 - 283 (206)	15	0.5 - 2.5 (1.4)	4	26
DMR-4 + CVI	67 - 323 (215)	18	0.4 - 2.3 (1)	3	26
DMR-6 + CVI	51 - 283 (143)	12	0.3 - 2.3 (1)	3.6	20
DMN-3 + CVI	80 - 283 (179)	13	0.3 - 2.45 (1)	3	23

^acorresponds to the maximum of the distribution.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was financially supported by the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), Evry, France, and Snecma Propulsion Solide (SPS), Le Haillan, France. The authors are grateful to M. Jean-Marie Parenteau and Eric Philippe, Engineers at SPS, for providing materials and valuable discussions.

REFERENCES

- [1] R. Naslain. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview. *Composites Science and Technology*, 64:155–170, 2004.
- [2] M.F. Gonon, G. Fantozzi, M. Murat, and J.P. Disson. Association of the CVI process and of the use of polysilazane precursor for the elaboration of ceramic matrix composites reinforced by continuous fibres. *Journal of the European Ceramic Society*, 15: 185–190, 1995.
- [3] S. Masaki, K. Moriya, T. Yamamura, M. Shibuya, and H. Ohnabe. High-temperature ceramic-matrix composites II : Development of Si-Ti-C-O fiber reinforced SiC composites by chemical vapor infiltration and polymer impregnation & pyrolysis. In E.G. Evans and R. Naslain, editors, *Ceramic Transactions*, volume 58, pages 187–190. The American Ceramic Society, 1995.
- [4] A. Ortona, A. Donato, G. Filacchioni, U. De Angelis, A. La Barbera, C.A. Nannetti, B. Riccardi, and J. Yeatman. SiC-SiC_f CMC manufacturing by hybrid CVI-PIP techniques : process optimisation. *Fusion Engineering and Design*, 51-52:159–163, 2000.
- [5] C.A. Nannetti, B. Riccardi, A. Ortona, A. La Barbera, E. Scafe, and G. Vekinis. Development of 2D and 3D Hi-Nicalon fibres/SiC matrix composites manufactured by a combined CVI-PIP route. *Journal of Nuclear Materials*, 307-311:1196–1199, 2002.
- [6] D. Jehl, M.A. Dourges, G. Couegnat, R. Pailler, and A. Guette. Development of hybrid processing routes for ceramic matrix composites : PIP / CVI combinations. In *10th International Symposium on Materials in a Space Environment*, Collioure, France, 2006. CNES, ONERA, ESA. submitted.
- [7] X. Zhang, M.G. Looney, D.H. Solomon, and A.K. Whittaker. The chemistry of novolac resins : 3. ¹³C and ¹⁵N n.m.r. studies of curing with hexamethylenetetramine. *Polymer*, 38(23):5835–5848, 1997.
- [8] X. Zhang, A.C. Potter, and D.H. Solomon. The chemistry of novolac resins : 5. reactions of benzoxazine intermediates. *Polymer*, 39(2):399–404, 1998.

Annexe D

Article 4

Ceramic matrix composites fabricated by hybrid PIP / CVI
route : lifetime improvement.

CERAMIC MATRIX COMPOSITES FABRICATED BY HYBRID PIP / CVI ROUTE : LIFETIME IMPROVEMENT

D. Jehl^{1,2}, M.A. Dourges², R. Paillet², and A. Guette²

¹Centre National d'Etudes Spatiales, CNES - 18 avenue Edouard Belin, 31 401 Toulouse Cedex 4, France

²LCTS, UMR 5801 CNRS, SAFRAN, CEA, Université Bordeaux 1 - 3 allée de la Boétie, 33 600 Pessac, France

ABSTRACT

This paper belongs to a global research theme involving the development of a hybrid processing route for Ceramic Matrix Composites (CMC). It consists of a first consolidation step by a dual carbon/ceramic impregnation followed by a Chemical Vapour Infiltration (CVI) multilayered matrix infiltration. The consolidation method gives rigidity to the multidirectional woven preform and enables intra-bundle CVI densification. Room temperature tensile tests and cyclic fatigue experiments at 600°C and 1200°C under an oxygen-containing atmosphere have been performed. Tensile results have shown a weak fibre/Si-B-C matrix interaction inducing a limited multicracking of the matrix, leading to a long-distance debonding of the matrix. Fatigue experiments revealed that the Polymer Impregnation and Pyrolysis (PIP) dual-matrix consolidation method improved the durability of the C/Si-B-C composites compared to a reference material, which consisted in a consolidation via a simple carbon precursor impregnation followed by the same ceramic matrix CVI infiltration. The post-mortem morphology investigations as well as the mechanical analyses explained the gain obtained in lifetime and allowed to propose damage mechanisms at 600°C and 1200°C. It has been seen that correlations exist between the consolidation parameters and the behaviour in fatigue.

Key words: composites, ceramic, process, PIP, CVI, lifetime.

1. INTRODUCTION

Ceramic matrix composites (CMC) consists in SiC-based or C-based fibres preform embedded in a ceramic-based matrix. Due to the conservation of their mechanical properties in temperature up to 1500°C, they are principally used in structural hot applications as advanced engines, heat exchangers, and are potential future materials for Thermal Protection Systems (TPS) of spacecrafts or nuclear reactors. These composites are complicated materials in terms of manufacturing and durability

improvement and still require many works to extend their use in aeronautics. Numerous researches on CMC involve the enhancement of the lifetime in an oxygen containing environment by developing Boron-based ceramic protection [1, 2, 3, 4, 5]. Other kinds of work concern the development of new processing routes, combining well-known liquid and gas phase processes, in order to balance drawbacks of each process and to reduce manufacturing costs [6, 7, 8, 9].

The present work is to be placed in the field of Chemical Vapour Infiltration (CVI) processing cost reduction. This process is an unequalled technique concerning the control of the deposit (matrix) microstructure [10, 11] and the ability in designing efficient multilayered matrix [12]. Unfortunately, this gas phase route requires several hours to densify a preform. Other drawback concerns the tool in which the preform is clamped, necessary for keeping its shape. It consists of perforated graphite plates separated by graphite bushes used in setting the desired fibres fraction. This equipment is adopted during the first densification cycles (usually during PyC interphase deposition) and is removed to further complete the densification when enough consolidation of the preform is obtained. This consolidation step is not economically attractive because (i) the yield of the process decreases with the on-tooling matrix deposition and (ii) a maintenance (re-machining) of the tool is necessary. The last restricting aspect concerns the fabrication of large-size composites as it is required in spatial sector, for TPS pieces : a gain in space is needed in the industrial densification facilities.

The aim of the global work is therefore to develop an in-situ consolidation process of a multidirectional carbon interlocked woven structure based on a PIP technique. Ceramic or carbon ex-resin refractory phase has to (i) provide mechanical resistance to the preform and (ii) favour a perfect densification of the deposit within the yarns of the woven preform. Indeed, the gaseous infiltration inside the bundles is essential to still promote the correct control of the deposit near the fibre and to correctly protect each fibre from oxidation. Two previous published work sum up the first activities lead on the subject [13, 14]. A dual-matrix ceramic/carbon consolidation method has

been developed answering the two consolidation requirements. It is based on a first intra-bundle pre-ceramic impregnation, which is aimed at blocking the bundle access towards the second carbon precursor impregnation, which will be localised between the bundles. The first ceramic matrix favours the intra-bundle CVI densification, whereas the external carbon matrix brings rigidity properties of the woven texture. Four dual-matrix plates has been fabricated, inter-bundles carbon matrix quantity and type (phenolic Resol (R) and Novolac (N)) varying. After the consolidation pyrolysis treatment, each plate has been densified by a Si-B-C multilayered ceramic matrix without any tool.

This paper deals with the characterization of the four $C(SiCN-C)_{liq}/Si-B-C_{gas}$ multidirectional composite materials fabricated. Room temperature tensile tests and cyclic fatigue tests at high temperature have been performed. The results expose the influence of the consolidation parameters on the tensile and fatigue behaviour of the materials.

2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL TECHNIQUES

2.1. Carbon fibres

The multidirectional woven multidirectional preform used as reinforcement is composed of PAN-based carbon fibres Tenax HTA. A high temperature heat treatment $\geq 1000^{\circ}C$ has been performed in order to stabilize the fibres.

2.2. Ceramic multilayered matrix deposition and samples preparation

The first densified material corresponds to the reference material (R-reference) in terms of rigidity before CVI densification (consolidation state). It consists of a classical C/C composite, the carbon matrix arising from a simple impregnation/pyrolysis cycle of resol (R) type phenolic resin. Four other dual-matrix consolidated plates have been densified in the CVI installation (Tab. 1).

The matrix deposition consisted of a multilayered self-healing structure made up of n sequences of Si-B-C composed phases. A first densification step has been performed. Each plate is then machined to produce two tensile test dogbones and two lifetime test specimens, according to the scale pattern presented Fig. 1. A second infiltration has been further achieved as a seal-coat deposition. The consolidation test specimens (not CVI densified) have been tested on a 3-point-bending installation to evaluate the rigidity of each plate in the consolidated state [14].

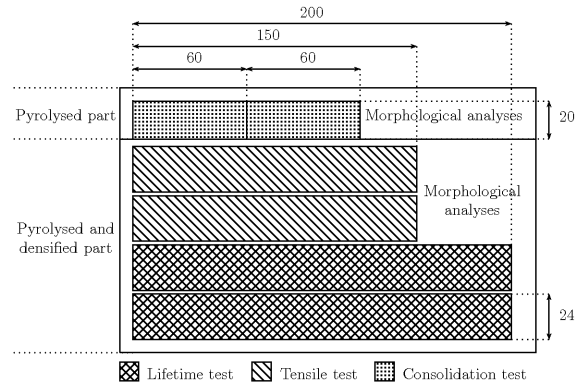


Figure 1. Scale pattern of machined samples.

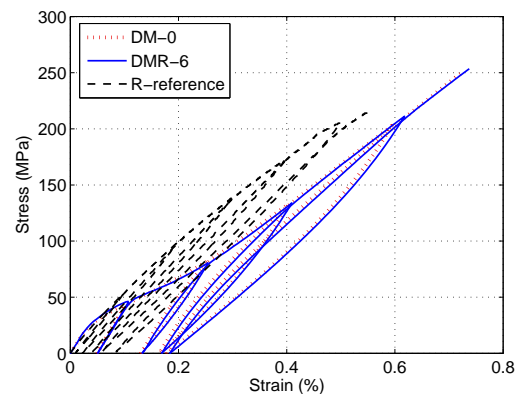


Figure 2. Tensile curves of DM-0, DMR-6 and R-reference materials.

2.3. Tensile and cyclic fatigue tests

Both room temperature (RT) monotone and cyclic tensile tests have been performed on an INSTRON 4505 device. The displacement rate was $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Lifetime experiments have been achieved on an INSTRON 8501 installation fitted out with a resistive furnace. Temperatures have been fixed at $600^{\circ}C$ and $1200^{\circ}C$. Each sample has been subjected to a 0-5000 N sinusoidal charge/discharge cycle, with a frequency of 0.25 Hz. Due to the low number of available specimens, no tensile tests have been realized at high temperature.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Tensile behaviour of the composites

The RT tensile behaviours of DM-0, DMR-6 and R-reference are presented in Fig. 2. First result concerns the total independence of the tensile behaviour with the presence of an external carbon matrix in DMR-6 material. The same curve is also obtained for DMR-4 and

Table 1. General features of the C/SiBC fabricated materials.

Materials	Fibres (% vol)	Intra-bundle SiCN (% vol)	Carbon precursor	Inter-bundles carbon (% vol)	Rigidity coefficient	Porosity ^a (% vol)
R-reference	40	0	Resol	10 ^b	1	14
DM-0	30	5,4	-	0	0.08	26
DMR-4	35	6,1	Resol	4	0.6 (0.52 - 0.67)	26
DMR-6	34	6,2	Resol	6,4	0.75 (0.7 - 0.8)	20
DMN-3	34	6,4	Novolac	3	0.63 (0.56 - 0.76)	23

^apost CVI-densification.

^bas a single impregnation.

DMN-3. The tensile behaviour is therefore to be correlated to the intra-bundle morphology, which is identical for the four concerned dual-matrix consolidated materials, consisted of a well-densified morphology (Fig. 3). Compared to the R-reference material, DM-0 and DMR-6 tensile curves exhibit a plateau-like feature correlated to a weak fibre/matrix interface [15, 16]. Fuse characteristic at the interface is not provided by the first CVI deposited sequence in contact with the fibres.

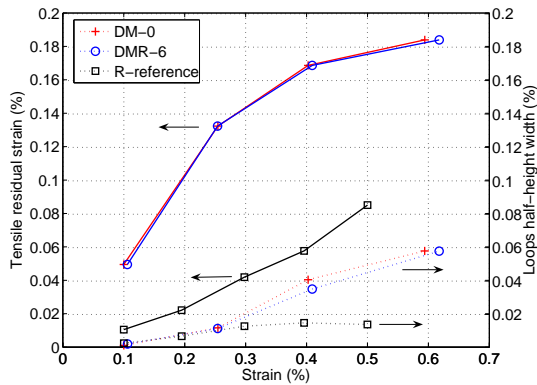


Figure 4. Tensile residual strain (solid line) and half-height width (dotted line) of DM-0, DMR-6 and R-consolidated reference materials.

This weak F/M interface characteristic is illustrated on Fig. 4. Indeed, the residual strain, tracing the thermal stresses relaxation arising from cooling down during fabrication (thermal mismatch), is at least twice lower for R-reference than DM-0 or DMR-6 materials. That confirms the F/M sliding character of the dual-matrix consolidated materials, which could not limit the strengths from dilatation coefficients mismatch. The half-height width of the unloading/reloading hysteresis loops, representative of the frictions at the F/M interface, is similar until $\varepsilon = 0.2-0.3$ % and considerably increases for DM-0 and DMR-6, reaching a three-time-upper value than R-reference. This increase in friction matches with the end of the plateau-like behaviour highlighted in Fig. 2, revealing the limited intra-bundle microcracks

deflected along the fibres, but over a long debonding matrix distance. This sliding phenomenon is responsible of a high energy loss. Matrix microcracking process rapidly reaches its saturation level (0.3-0.4 %), suddenly transferring the load to the longitudinal bundles (Fig. 2).

This weak fibre/matrix_{CVI} interaction is not pointed out with R-reference, interfacial features appearing more interesting. This aspect corroborates the intra-bundle morphology of R-reference (Fig. 3). The presence of R-carbon inside the bundles highly limited the gaseous infiltration. This carbon ex-resol, less stiff than the Si-B-C ceramic matrix, behaves as a fibres binder transferring progressively the load between the fibres during intra-bundle damage process. It acts like a fuse material. No high distance debonding of intra-bundle matrix occurs, no plateau is therefore exposed in the σ - ε curve of R-reference. This result confirms that the mechanical behaviour of a CMC can be correlated to its intra-bundle morphology.

3.2. Cyclic fatigue tests results

3.2.1. 600°C

Tab. 2 presents the lifetime results obtained at 600°C after cyclic fatigue experiments performed under an oxygen-containing atmosphere. The dual matrix consolidation, promoting the CVI intra-bundle infiltration, clearly enhances the lifetime of the materials.

Morphological investigation

Fig. 5 compares the intra-bundle SEM morphology of the post-mortem surface rupture. R-reference exhibits an opened bundle composed of fibres no longer embedded in R-carbon (Fig. 5 a). The R-carbon matrix has totally been consumed by the oxygen, which penetrated inside the bundle. The multilayered matrix of R-reference, localised around the bundles, did not ensure a correct protection towards oxygen penetration. Optical analyses have shown an oxidation of the fibres

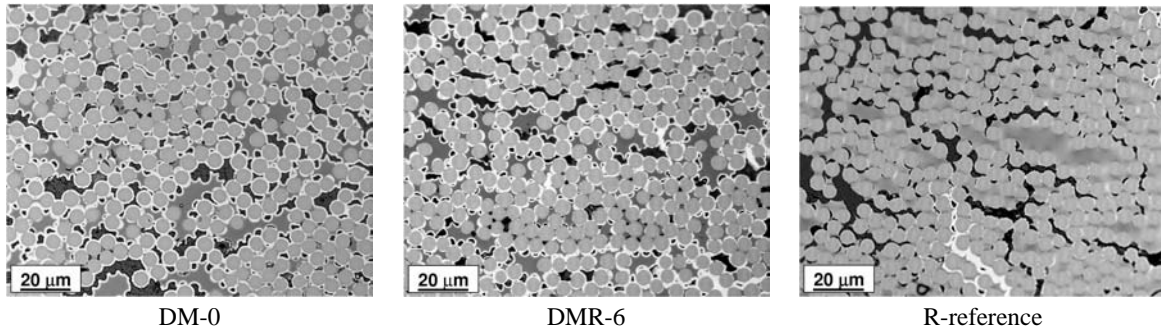


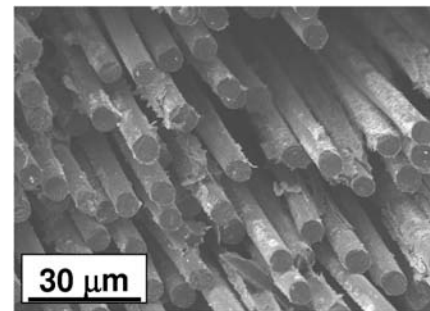
Figure 3. Intra-bundle morphology of DM-0, DMR-6 and R-reference materials.

Table 2. Lifetime results obtained after cyclic fatigue tests - 600°C.

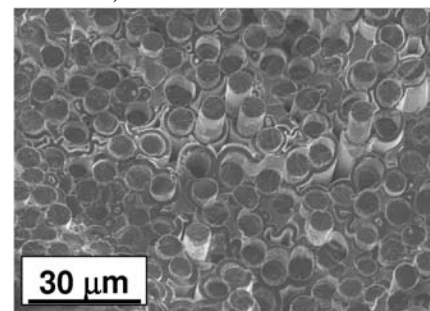
Materials	Lifetime (h)
R-consolidated reference	3
DM-0	67
DMR-4	87
DMR-6	70
DMN-3	117

themselves. DM-0 (as well as DMR-4, DMR-6 and DMN-3) reveals a fractography composed of fibres still surrounded of ceramic matrix (Fig. 5 b). Short debonding distance of fibres are pointed out ($\leq 10 \mu\text{m}$), concluding on the brittle type rupture of the materials. This is assumed to be due to (i) the amount of sealant produced inside the bundles and (ii) the large amount of ceramic matrix (liquid and gaseous source) reinforcing the F/M interface by thermal dilatation. In contrast with R-reference material, IMR/N intra-bundle CVI matrix played the expected functions and finally increased the lifetime : (i) an improvement of the protection of each fibre towards oxygen and, as a consequence, (ii) an improvement in the repartition of the load between the fibres.

The analyse of the DMR/N post-mortem inter-bundles state indicates that inter-bonds spaces are still filled. An Auger depth profile showed that the inter-bonds material visible on Fig. 6 is a boron and oxygen-based compound. It is supposed that this glass arised from the oxidation of the matrix sequences in contact with R-carbon bonds before its oxidation. Moreover, the consumption of R-carbon bonds leads to the production CO_2 . This phenomenon limits the intra-bundle penetration of the oxygen. As a consequence, optical investigation shows a reduction in intra-bundle oxidation concerning DMR-6 compared to DM-0: the analyse of the transversal section of the longitudinal bundles showed that 50 % of the bundles were oxidised for DM-0 against 35 % for DMR-6. However, this intra-bundle oxidation limitation was not



a) R-reference : after 3 h



b) DM-0 after : 67 h

Figure 5. SEM micrographs of a) R-reference and b) DM-0 materials intra-bundle fracture surface.

sufficient to improve the durability from DM-0 material to DMR-6.

Mechanical investigation

Fig. 7 a presents the evolution of the apparent mean modulus of the materials during lifetime experiments. This modulus is calculated as the slope of the σ - ϵ loops, and is representative of the macroscopic stiffness [17]. Erroneous strain data acquisition of DM-0 due to the sliding of the specimen in the grid during the first load cycle leads to an erroneous calculation of the modulus. DM-0 results are therefore not presented at this temperature. As far the other material are concerned, the evolution of the mean modulus is similar for DMR-4,

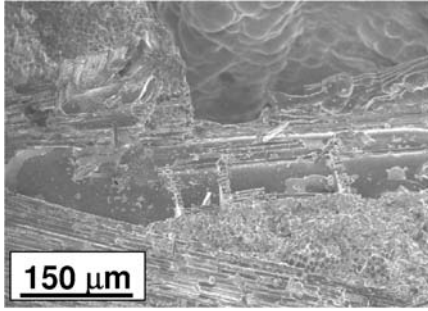
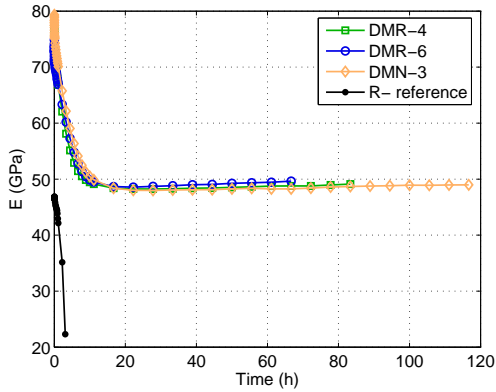
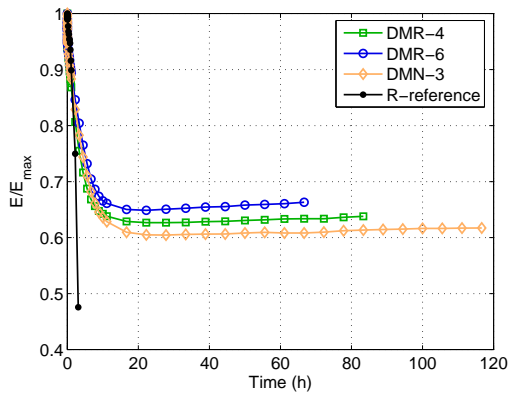


Figure 6. DMR-6 SEM image showing a inter-bond space (ex-carbon bond) filled by sealant.



a)



b)

Figure 7. Evolution of a) the apparent mean modulus and b) the relative apparent mean modulus during cyclic fatigue test at 600°C.

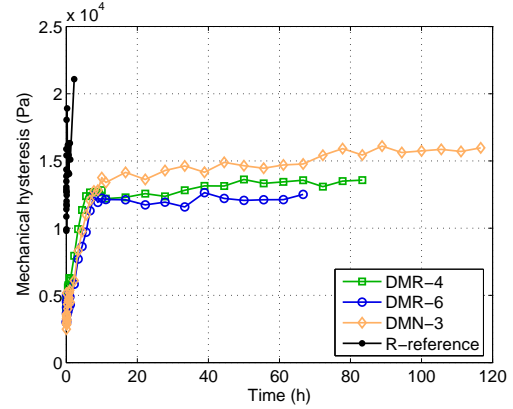


Figure 8. Evolution of the mechanical hysteresis during cyclic fatigue test at 600°C.

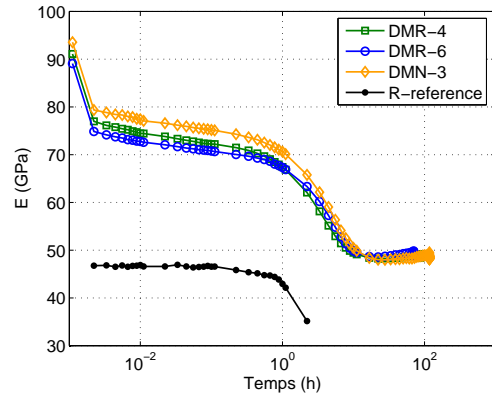


Figure 9. Evolution of the apparent mean modulus during cyclic fatigue test at 600°C. Log scale.

DMR-6 and DMN-3. Two steps are visible : (i) a rapid and regular decrease of the stiffness during the first 15 h, corresponding to the accumulation and accommodation of the thermal and mechanical strengths, (ii) a plateau with no longer evolution. This result is consistent with the evolution of the mechanical hysteresis, calculated as the area of the σ - ε loops, representing the energy dissipated by friction (Fig. 8). The mechanical hysteresis attains a plateau after ≈ 15 h, confirming that each material reached (i) a saturated matrix cracking situation or (ii) a limited intra-bundle interfacial oxidation arising from a complete healing process. R-reference material exhibits a rapid decrease in stiffness and an extensively high opening of tension/tension cycles until the rupture. Compared with dual-matrix consolidated materials, the oxygen progressed inside the bundles, oxidized the R-carbon intra-bundle matrix, and thus reduced its mechanical contribution as an interface binder.

Fig. 9 represents the evolution of the apparent mean modulus, time being represented in logarithmic scale. This representation allows a better investigation of the materials damage during the first hour. It is remarkable that the

apparent mean modulus of DMR-6 is lower than DMR-4 and DMN-3. This could be related to the amount of ceramic matrix infiltrated by CVI, which is supposed to be higher when inter-bundles carbon matrix is low (DMN-3). The more the quantity of ceramic matrix is important, the stiffer the material will be.

Fig. 7 b shows that the raise in inter-bundles carbon fraction decreases the relative damage, see the damage level of DMN-3 (3 % vol) compared with DMR-6 (6,4 % vol). This correlation is confirmed by the mechanical hysteresis evolution. DMN-3 reveals a interfacial damage wear dissipating more energy than DMR-6.

Discussion

According to these results, a damage mechanism of the dual-matrix carbon/ceramic consolidated materials, densified by a Si-B-C CVI matrix, in cyclic fatigue under an oxygen-containing atmosphere at 600°C is proposed:

- The temperature of 600°C is sensible for multilayered matrix. The cracks due to thermal coefficient mismatch during densification remain open [2], the healing process is therefore slow. As a result, R-carbon inter-bundles bonds are consumed by the oxygen. The resulting production of CO and CO₂ could act as an oxygen barrier towards the bundles during the first cycles (≤ 15 h, § 3.2.1).
- When R-carbon bonds have been totally consumed, boron-based layers in contact with R-carbon are oxidized, filling the macroporosity created after carbon bonds consumption (Fig. 6). This borosilicate glass can act as a protection toward intra-bundle oxidation. It can be considered that the healing process is complete, limiting the oxygen diffusion, reducing the interfacial consumption by oxygen (plateau). It is assumed that DMR-6 material is more protected due to the large size of the inter-bundles macroporosity filled.
- Based on this assumption, DMN-3 is therefore the less protected material. The intra-bundle oxygen entrance is supposed to be more important than for BMR-6, modifying F/M interfaces by an intra-bundle interfacial oxidation, explaining the opening of the loops hysteresis which traduce therefore the significant interfacial wear at the fibres interface.

According to this mechanism, lifetime results are difficult to explain. Cyclic fatigue tests under an oxygen-containing atmosphere are known to reveal dispersed results due to the complexity of the coupled phenomena. Durability results have been supposed not to be in correlation with inter-bundles carbon fraction. The Fig. 10 shows the residual strain of each material. DMN-3 exhibits a lower residual strain which is directly linked to the gain in lifetime (117 h). Nevertheless, no argument

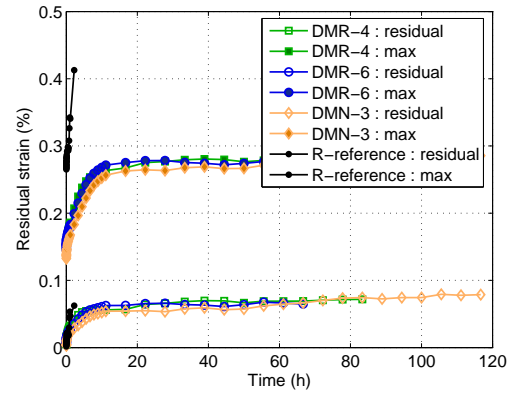


Figure 10. Evolution of the residual strain and maximal strain during cyclic fatigue test at 600°C.

Table 3. Lifetime results obtained after cyclic fatigue tests - 1200°C.

Materials	Lifetime (h)
DM-0	42
DMR-4	125
DMR-6	245
DMN-3	90

is advanced so far to explain the low residual strain in DMN-3 specimen.

3.2.2. 1200°C

The durability of the dual matrix CVI-densified materials tested under an oxidant cyclic fatigue experiment at 1200°C are summed up in the Tab 3. The experiment has not been achieved on R-reference material. Compared to the lifetimes at 600°C, results seem to be more dispersed, from 42 h to 245 h.

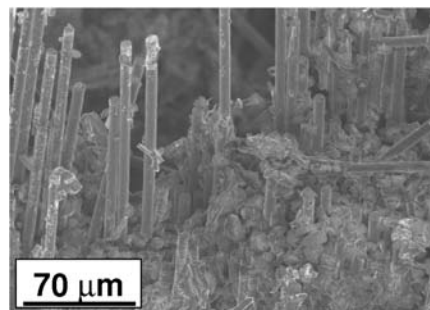


Figure 11. SEM fracture micrograph of DM-0 after 42 h.

Morphological investigation

SEM analyses have shown that fracture surface was totally different as it was concerning the specimens tested at 600°C. The Fig. 11 confirms a fibres debonding distance of about more than 100 μm . Fracture mode at 1200°C was therefore not brittle. It is assumed that this non-brittle fracture is related to the fact that oxygen penetrability inside the bundles was significantly reduced. Fig. 12 a shows an optical microscopic image confirming the matrix cracks healing by creation of a sealant arising from the oxidation of the SiC and B-based sequences. The oxygen was concentrated in the macropores, consuming the matrix phases. It is noteworthy that R-carbon inter-bundles bonds have not been consumed after 245 h of in-air-experiment. R-carbon can be considered as witnesses of the non-penetration of oxygen inside the bundles. Fig. 12 b presents a specific zone where the ceramic matrix has been consumed, opening the access to R-carbon. After its rapid consumption, the oxidation of the first B-based sequence, which was in contact with R-carbon, has been oxidized to produce the glass sealant, healing the gap. It can be considered also that the gap has been filled by the glass coming from the macroporosity. The gap filling phenomenon would seem to be very fast considering the conservation of the R-carbon layer localized behind the plugged gap : the bundle became completely hermetic, preserving the fibres.

The glass healing process in the gap formed by the consumption of R-carbon has also been mentioned concerning specimens tested at 600°C (§ 3.2.1). Nevertheless, the phenomenon could not protect the bundles as efficiently as it is proved at 1200°C. This is due to the properties of the borosilicate glass formed, varying with temperature. At 600°C, the glass produced is rich in boron (about 80 %) so that its viscosity is relatively low, close to 360 Pa.s [18]. Increasing temperature up to 1200°C makes the viscosity falling to 4 Pa.s. However silica formation has to be taken into account. Around 1200°C, the amount of silica ($\eta \simeq 10^{13}$ Pa.s [19]) in the $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ glass is considerably higher than it is at 600°C, increasing the viscosity up to 2000 Pa.s [20] with approximately 60 % SiO_2 . In the present study, the relative ratio of boron oxide and silica is difficult to evaluate in the materials. The conclusion that can be drawn is that the sealant glass produced at 1200°C is less permeable to oxygen due to its higher viscosity, improving the fibres protection.

Mechanical investigation

The Fig. 13 a and b presents respectively the evolution of the apparent mean modulus and the relative apparent mean modulus. The damage highlighted by the evolution of the absolute modulus and relative modulus reveals the same tendency : (i) a first increase in modulus up to 15 h of fatigue, (ii) a maximal value or a plateau, and (iii) a final progressive decrease until the fracture. It is worthy to note the delay of the starting decrease of the stiffness with the inter-bundles carbon fraction : DMR-6

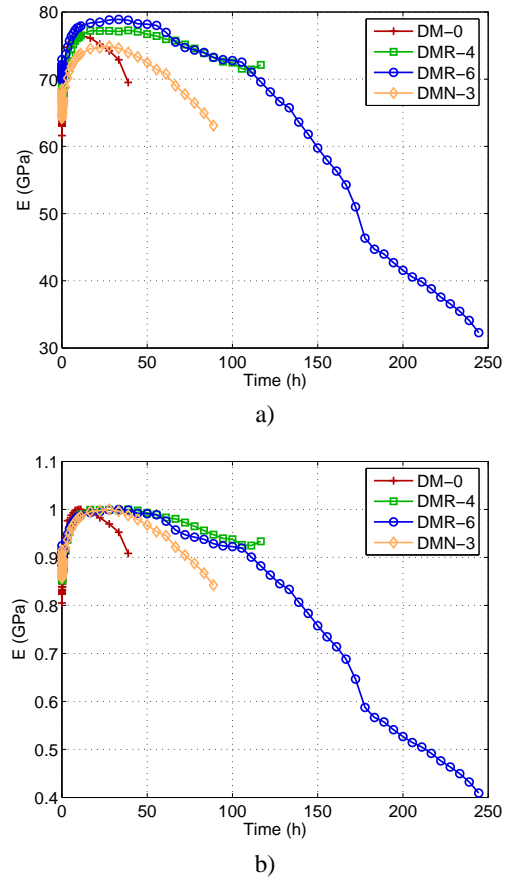


Figure 13. Evolution of a) the apparent mean modulus and b) the relative apparent mean modulus during cyclic fatigue test at 1200°C.

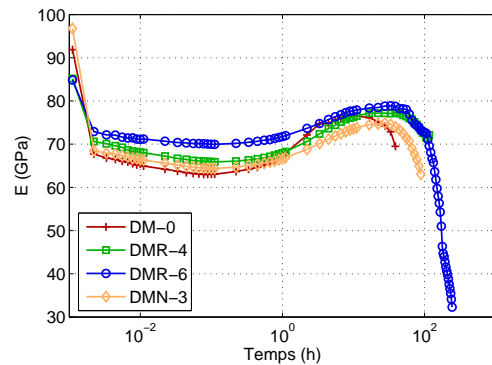


Figure 14. Evolution of the apparent mean modulus during cyclic fatigue test at 1200°C. Log scale.

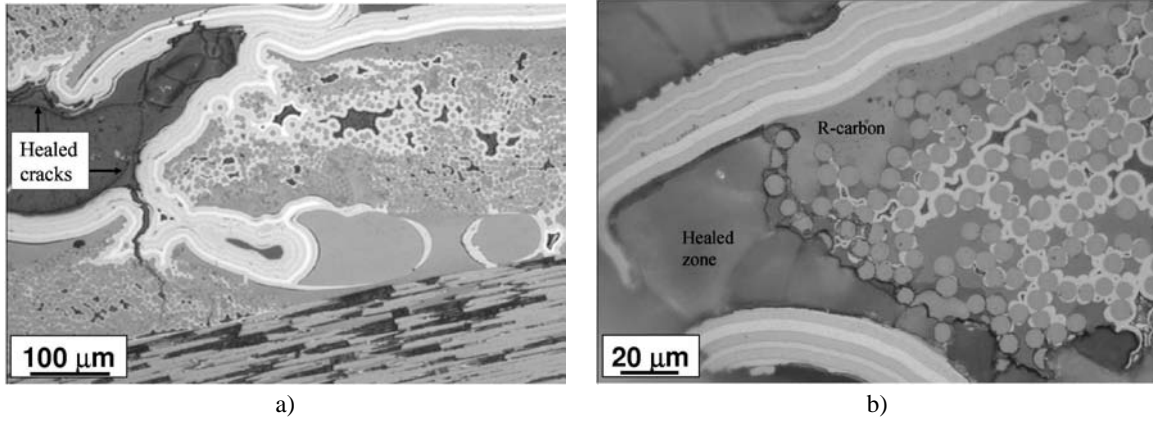


Figure 12. MO micrographs of DMR-6 after 245 h : a) healed crack inhibiting oxygen entrance, b) ex-R-carbon-zone filled by healant.

(6,4 %) starts to damage after 50 h of fatigue, DMN-3 (3 % vol) after 27 h, DM-0 (0 %) immediately after the maximum peak, that is 11 h. This result is consistent with the evolution of the mean modulus during the first solicitations (Fig. 14). Starting modulus level raises with inter-bundles carbon fraction. DM-0 is the first material which exhibits an increase in stiffness. According to [17, 21], this stiffening effect has been found in the case of ceramic matrix composites (complex woven architecture) tested in cyclic fatigue. It is attributed to a poor closure of the cracks (irreversible transverse displacements or rotations) created in the transverse bundles leading to an increase in residual strain and in a kind of re-alignment of the longitudinal bundles. This combined effect would lead to an increase in apparent mean modulus. In the present case, the oxidation of the matrix sequences have to be taken into account. DM-0 stiffening effect starts before the other materials. Transverse cracking is assumed to be more significant. Then, the decrease in stiffness, considering as being transversal bundle cracks propagating through longitudinal bundles, is more rapid as concerning the other material. The Fig. 15 confirms the fact that mechanical hysteresis of DM-0 evolves quickly compared to DMN-3 and DMR-6, traducing a significant interfacial wear arising from sliding of fibres in matrix.

The Fig. 16 shows the cyclic behaviour of DMR-6 material. Maximal strain is characterized by two steps : (i) a first plateau up to 100 h where the maximal strain does not much evolve and (ii) a significant and regular increase until the fracture which is assimilated as an increase in the production of glass after an important oxidation of the multilayered matrix, leading to an enhancement of visco-plastic phenomenon between the layers of the matrix. For all the materials, it is seen that the plateau is reached after 2 h against 15 h at the temperature of 600°C. It could be related to the healing kinetics, higher at 1200°C than at 600°C, which quickly stabilizes the intra-bundle oxidation.

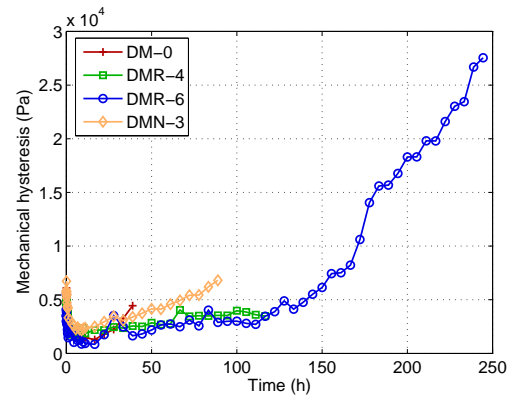


Figure 15. Evolution of the mechanical hysteresis during cyclic fatigue test at 1200°C.

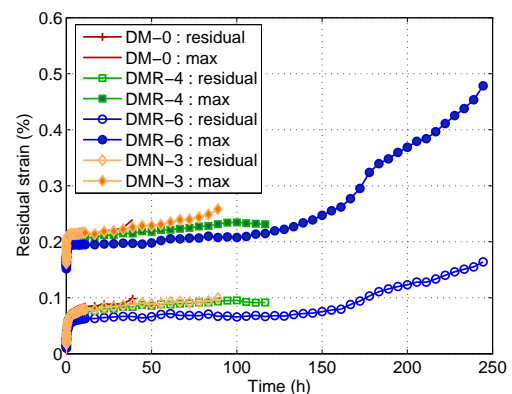


Figure 16. Evolution of the residual strain and maximal strain during cyclic fatigue test at 1200°C.

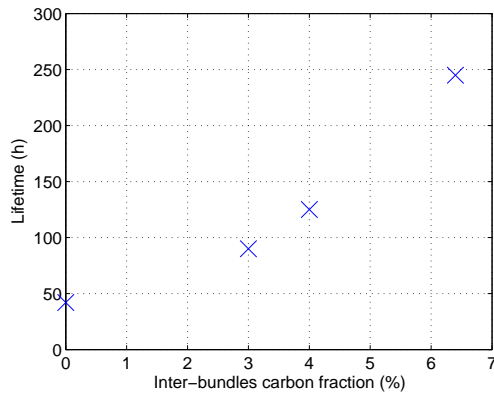


Figure 18. Variation of the lifetime with inter-bundles carbon matrix fraction.

Discussion

The analyse of the results on the characterization of the dual-matrix consolidated materials in cyclic fatigue at 1200°C in air leads to the proposed damage mechanism :

- The healing process of the matrix is more rapid and efficient than concerning the lower temperature of 600°C. This is linked to (i) a better cracks closure by thermal expansion [2] and (ii) a larger viscosity of the borosilicate arising from SiO₂ creation, which provides to the sealant a lower permeability towards oxygen. Carbon bonds for IMR/N materials are therefore conserved during fatigue test. The rapid sealant production leads to a enhanced stabilization of the maximal deformations (2 h).
- Based on this fact, inter-bundles carbon bonds are thought to play a significant role on the increase in lifetime, acting on the reduction of the mechanical stresses induced by fatigue experiment. Three arguments are proposed : (i) carbon bonds reduce the residual and maximal strains (Fig. 16), acting as well in narrower σ - ε loops, (ii) carbon bonds ensure a reduction of the transverse to longitudinal cracks propagation by bundle/bundle deflection (Fig.17), (iii) carbon bonds act as a global strengths absorbent, improving the insulation of the longitudinal bundles towards oxygen.

Fig. 18 shows the variation of the lifetime results with the inter-bundles external carbon matrix. The increase in durability is clearly highlighted and is consistent with the proposed mechanism.

4. CONCLUSION

The new proposed consolidation method, based on a first PIP intra-bundle ceramic impregnation and followed by

a further PIP carbon inter-bundles bonding, improves the lifetime of complete Si-B-C CVI matrix densified materials. Results after cyclic fatigue experiments at 600°C have shown that the oxidation of the carbon bonds leads to the delay in intra-bundle oxidation by the formation CO₂ and therefore the formation of an inter-bundles healing. However no improvement of lifetime has been obtained due to the permeability of the borosilicate towards oxygen, still penetrating inside the bundles and oxidizing the F/M interface. Conversely, fatigue experiments performed at 1200°C revealed that the increase in external carbon matrix had a beneficial impact on the lifetime. Indeed, the conservation of inter-bundles carbon bonds (6 % vol), allowed by a correct healing process of the Si-B-C matrix, has been assumed to reduce the mechanical strengths within the material by deflecting and absorbing the cracks propagated between the bundles. This work highlights the competition between the intra-bundle interfacial oxidation and the ability of the multilayered matrix to seal the cracks (600°C vs. 1200°C). Then, it is interesting to mention that an improvement of the lifetime can be obtained by optimizing on the global structure of the material (hybrid fabrication) rather than working on the layers of the matrix themselves.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was financially supported by the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), Evry, France, and Snecma Propulsion Solide (SPS), Le Haillan, France. The authors are grateful to M. Jean-Marie Parenteau and Eric Philippe, Engineers at SPS, for providing materials and valuable discussions, Bruno Humez for mechanical characterizations.

REFERENCES

- [1] S. Goujard, L. Vandenbulcke, and H. Tawil. The oxidation behaviour of two and three-dimensional C/SiC thermostructural materials protected by CVD coatings. *Journal of Materials Science*, 29 (23):6212–6220, 1994.
- [2] F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain, and M. Cataldi. Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites. *Composites Science and Technology*, 59:1073–1085, 1999.
- [3] R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, R. Pailler, F. Langlais, and X. Bourrat. Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace applications. *Journal of Solid State Chemistry*, 177:449–456, 2004.
- [4] F. Smeacetto, M. Ferrarris, and M. Salvo. Multilayer coating with self-sealing properties for carbon-carbon composites. *Carbon*, 41:2105–2111, 2003.
- [5] J.P. Viricelle, P. Goursat, and D. Bahloul-Hourlier. Oxidation behaviour of a multi-layered ceramic-

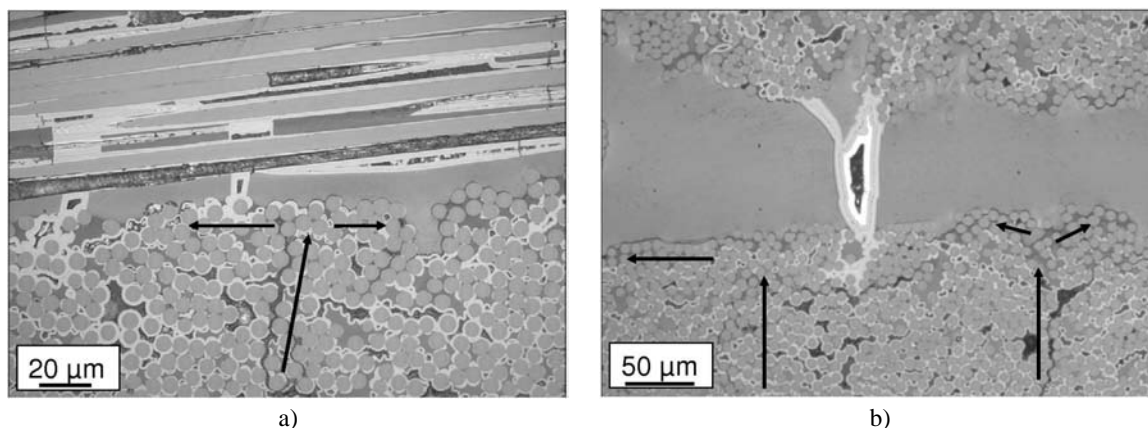


Figure 17. a) Deflection of a transverse to longitudinal intra-bundle crack and b) crack energy absorption in longitudinal bundle.

- matrix composite $\text{SiC}_f/\text{C}/\text{SiBC}_m$. *Composites Science and Technology*, 61:607–614, 2001.
- [6] M.F. Gonon, G. Fantozzi, M. Murat, and J.P. Disson. Association of the CVI process and of the use of polysilazane precursor for the elaboration of ceramic matrix composites reinforced by continuous fibres. *Journal of the European Ceramic Society*, 15:185–190, 1995.
- [7] A. Ortona, A. Donato, G. Filacchioni, U. De Angelis, A. La Barbera, C.A. Nannetti, B. Riccardi, and J. Yeatman. $\text{SiC}-\text{SiC}_f$ CMC manufacturing by hybrid CVI-PIP techniques : process optimisation. *Fusion Engineering and Design*, 51-52:159–163, 2000.
- [8] C.A. Nannetti, B. Riccardi, A. Ortona, A. La Barbera, E. Scafe, and G. Vekinis. Development of 2D and 3D Hi-Nicalon fibres/ SiC matrix composites manufactured by a combined CVI-PIP route. *Journal of Nuclear Materials*, 307-311:1196–1199, 2002.
- [9] B. Wielage, A.G. Odeshi, H. Mucha, H. Lang, and R. Buschbeck. A cost effective route for the densification of carbon-carbon composites. *Journal of Materials Processing Technology*, 132:313–322, 2003.
- [10] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, D. Dornnac, and J. Sévely. Physicochemical properties of sic-based ceramics deposited by low pressure chemical vapour deposition from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$. *Thin Solid Films*, 254:75–82, 1995.
- [11] R. Naslain. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview. *Composites Science and Technology*, 64:155–170, 2004.
- [12] T. Tagushi, T. Nozawa, N. Igawa, Y. Katoh, A. Jitsukawa, S. Kohyama, T. Hinoki, and L.L. Snead. Fabrication of advanced SiC fiber / F-CVI SiC matrix composites with SiC/C multi-layer interphase. *Journal of Nuclear Materials*, 329-333:572–576, 2004.
- [13] D. Jehl, M.A. Dourges, G. Couegnat, R. Pailler, and A. Guette. Development of hybrid processing routes for ceramic matrix composites : PIP / CVI combinations. In *10th International Symposium on Materials in a Space Environment*, Collioure, France, 2006. CNES, ONERA, ESA. submitted.
- [14] D. Jehl, Dourges, R. Pailler, and A. Guette. Development of hybrid processing routes for ceramic matrix composites : PIP / CVI combinations - Part II. 2006.
- [15] J. Lamon. Relations structure - propriétés dans les composites à matrice céramique et renfort textile. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 30(6):621–636, 2005.
- [16] R. Naslain. High-temperature ceramic-matrix compositesII : The concept of layered interphases in SiC / SiC . In E.G. Evans and R. Naslain, editors, *Ceramic Transactions*, volume 58, pages 23–39. The American Ceramic Society, 1995.
- [17] P. Reynaud, A. Dalmaz, C. Tallaron, D. Rouby, and G. Fantozzi. Apparent stiffening of ceramic-matrix composites induced by cyclic fatigue. *Journal of the European Ceramic Society*, 18:1827–1833, 1998.
- [18] A. Napolitano, P.B. Macedo, and E.G. Hawkins. Viscosity and density of boron trioxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 48(12):613–616, 1965.
- [19] M. Futakawa and R.W. Steinbrech. Viscosity of amorphous oxide scales on SiSiC at elevated temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(7):1819–23, 1998.
- [20] E.F. Riebling. Structure of borosilicate and borogermanate melts at 1300°C ; a viscosity and density study. *Journal of the American Ceramic Society*, 47(10):478–483, 1964.
- [21] P. Reynaud, D. Rouby, and G. Fantozzi. Effects of temperature and of oxidation on the interfacial shear stress between fibres and matrix in ceramic-matrix composites. *Acta Materialia*, 46(7):2461–2469, 1998.

Annexe E

Courbes de durée de vie à 600°C

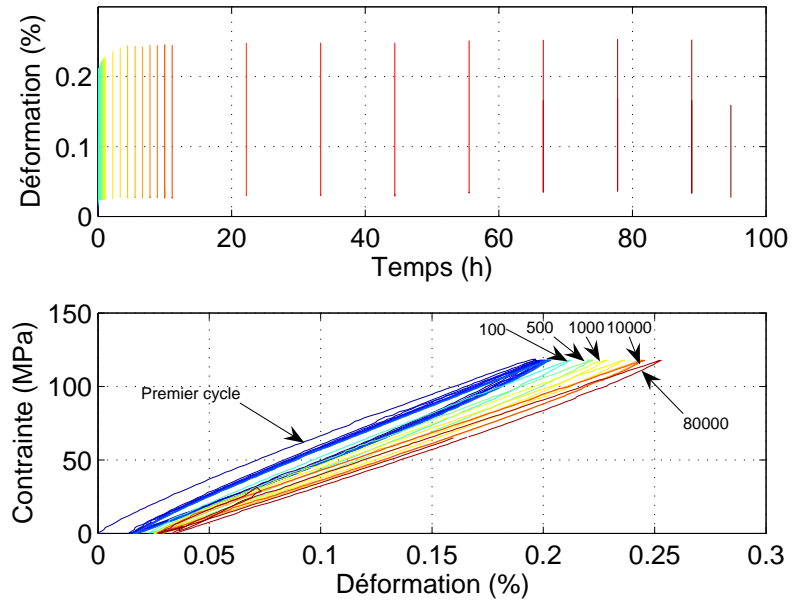


FIG. E.1 – réf-tout_{CVI}

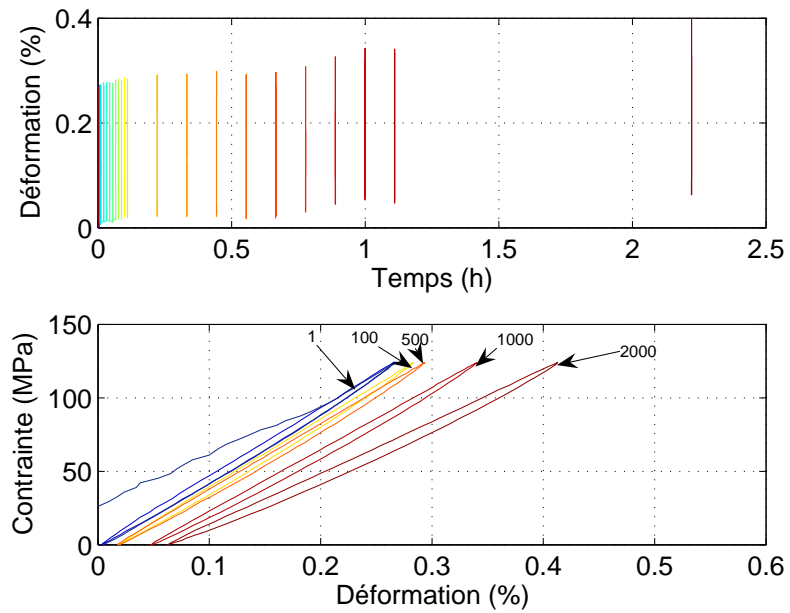


FIG. E.2 – réf-conso_{CVI}

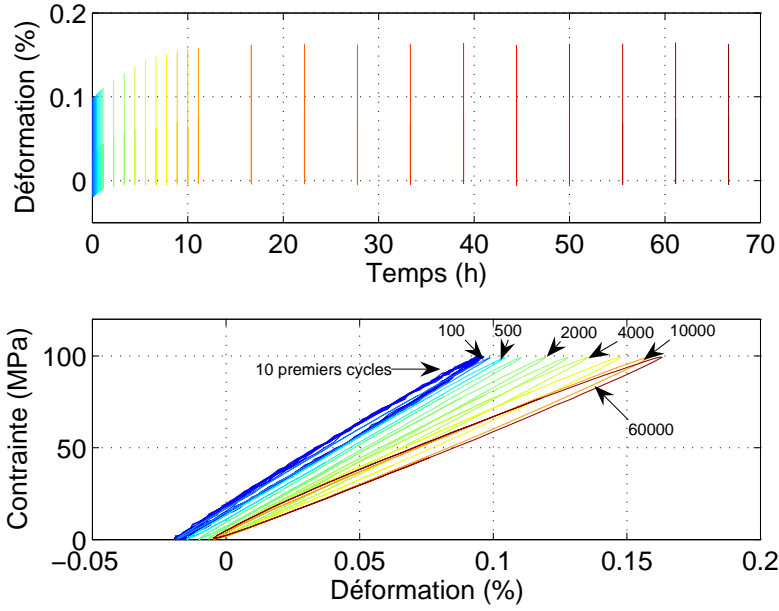


FIG. E.3 – BM0

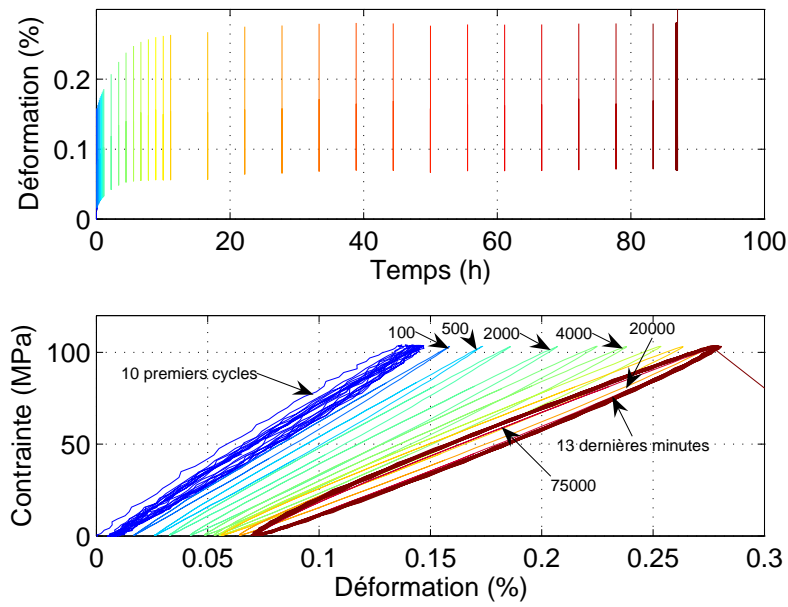


FIG. E.4 – BMR4

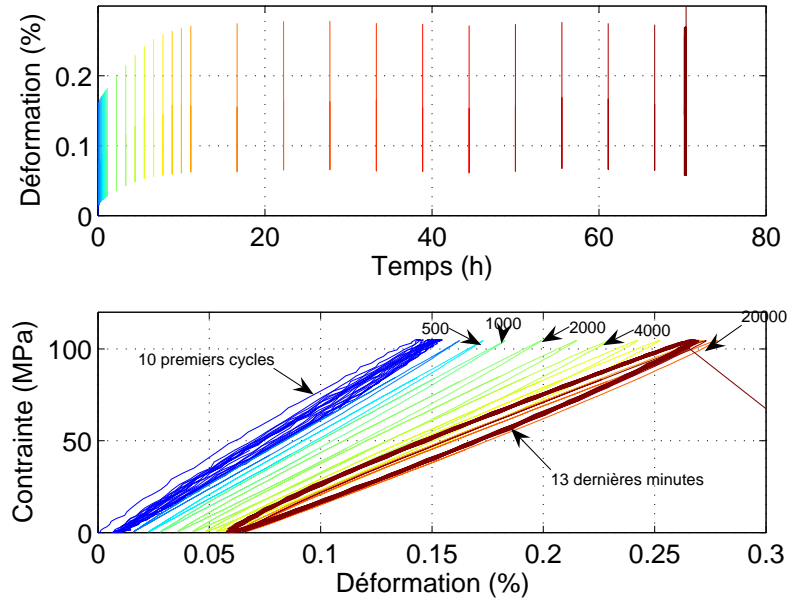


FIG. E.5 – BMR6

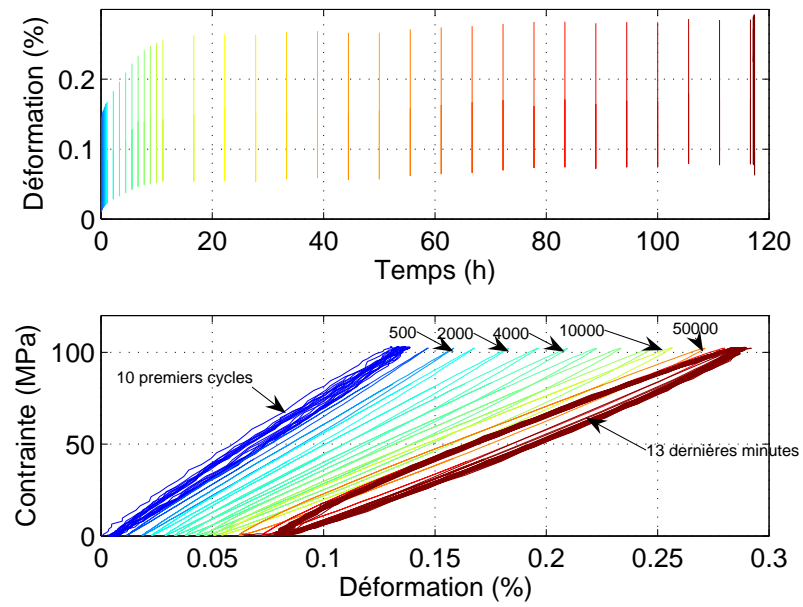


FIG. E.6 – BMN3

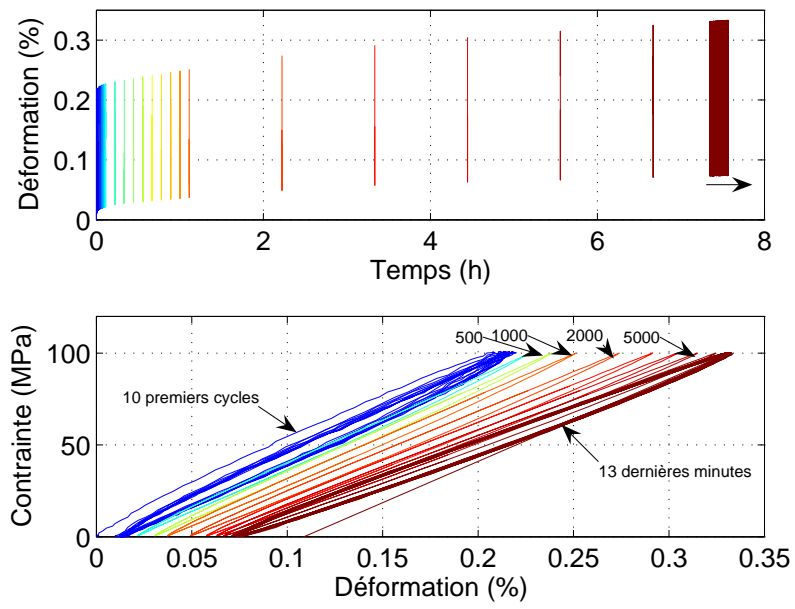


FIG. E.7 – MN

Annexe F

Courbes de durée de vie à 1200°C

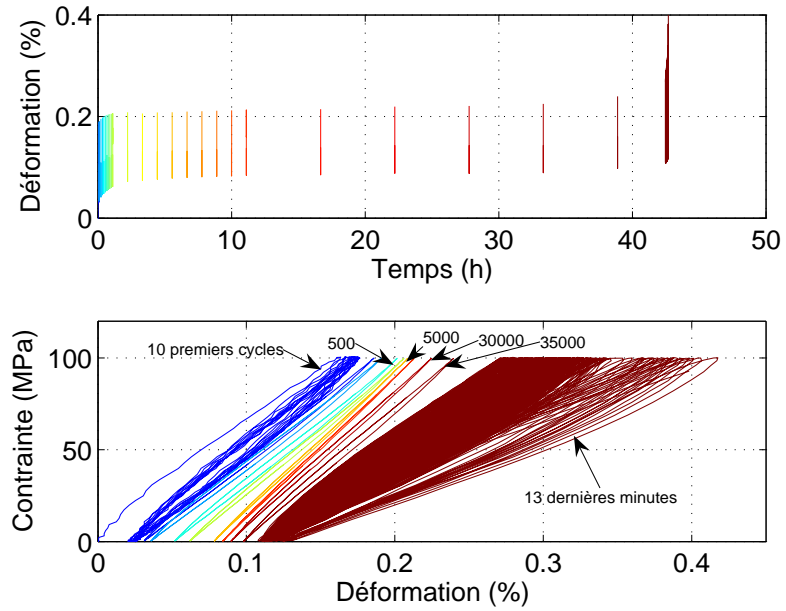


FIG. F.1 – BM0

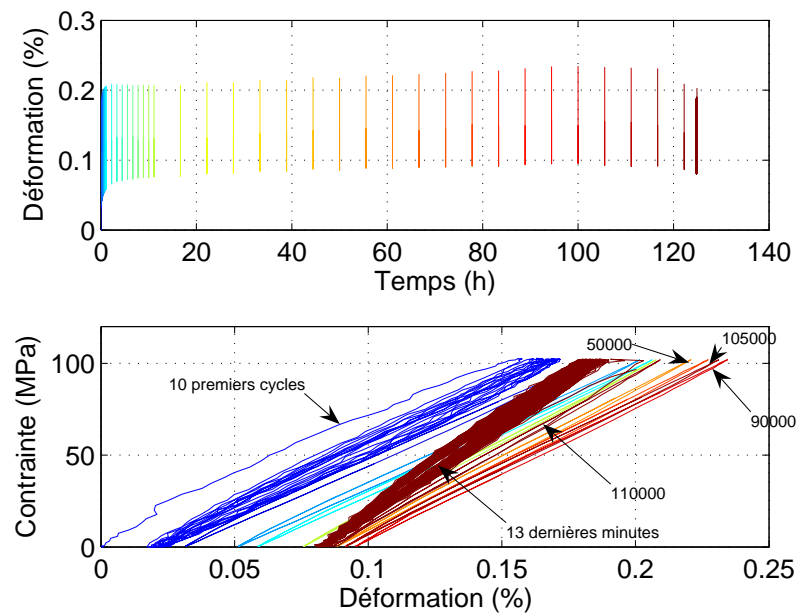


FIG. F.2 – BMR4

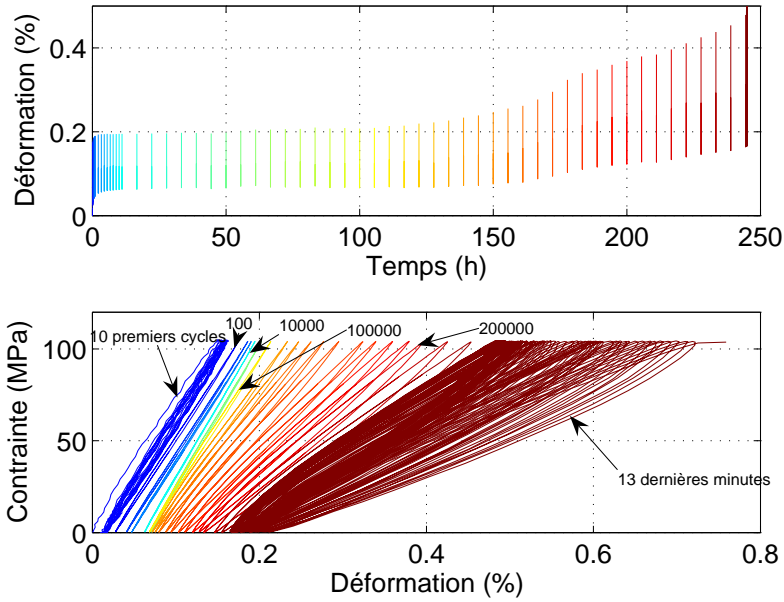


FIG. F.3 – BMR6

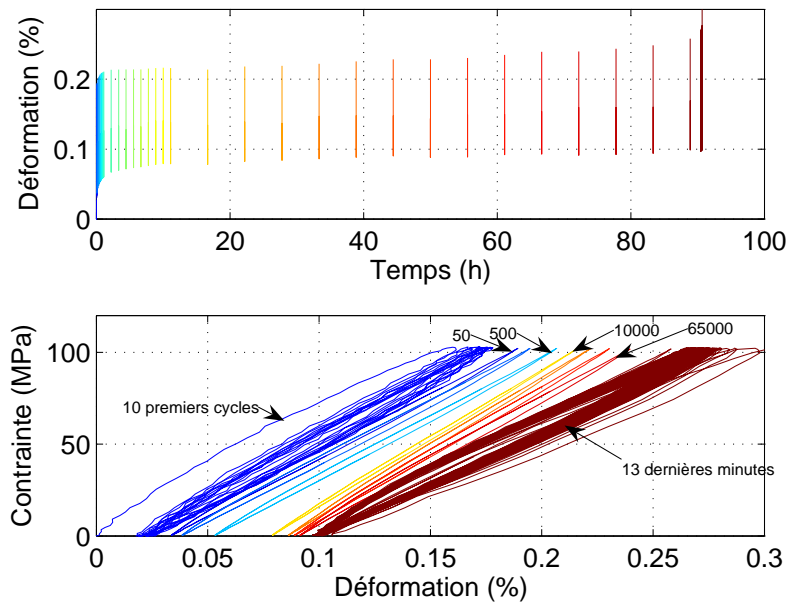


FIG. F.4 – BMN3

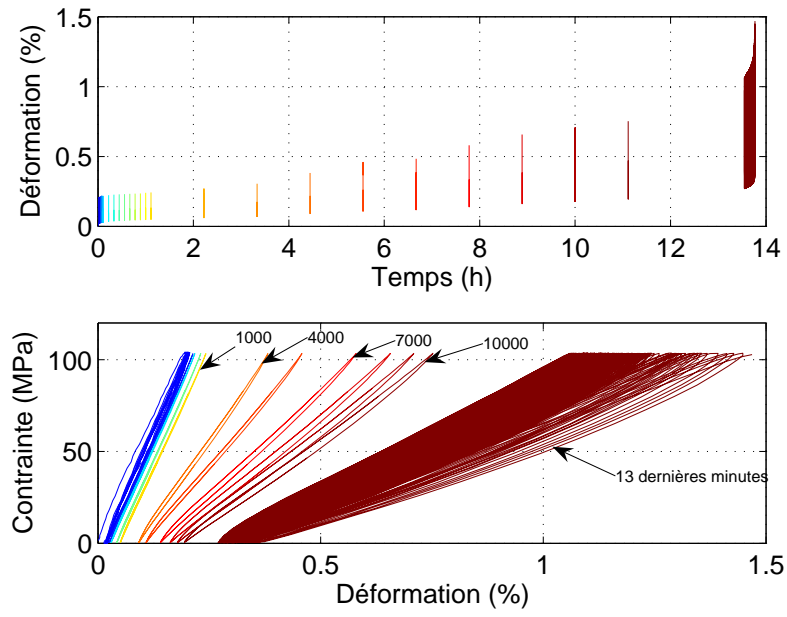


FIG. F.5 – MN

AMÉLIORATION DE LA DURÉE DE VIE DU MATÉRIAU C/MAC
CONSOLIDÉ PAR VOIE LIQUIDE.

RÉSUMÉ

Le travail mené concerne le procédé de consolidation par voie liquide d'une préforme carbone avant densification par voie gazeuse. Le matériau global est un matériau hybride voie liquide / voie gazeuse, dont les propriétés actuelles de durée de vie sont abaissées par rapport à celles du matériau de référence. L'étude des états mécanique et morphologique de préformes consolidées par des précurseurs de carbone et de céramique a permis le développement de nouveaux procédés. Il s'agit de procédés mixtes « Bi-Matrice » et « Mélange », permettant de combiner les propriétés de consolidation avantageuses de rigidité et d'infiltrabilité que présentent chacun des précurseurs. L'accent est mis sur la disposition intra-fil de la phase céramique et la disposition préférentiellement inter-fils de la phase carbone. La durée de vie des matériaux Bi-Matrice à 600°C et 1200°C sous atmosphère oxydante est largement améliorée ($\simeq 100$ h) par rapport au matériau de référence (≤ 10 h). La très bonne densification CVI intra-fil de la préforme consolidée Bi-Matrice permet en effet de protéger convenablement les fibres pendant les phases transitoires de cicatrisation de la matrice. Il est souligné l'intérêt de la présence de carbone inter-fils en tant que limiteur d'oxydation par pompage d'oxygène.

ABSTRACT

The work deals with the development of an hybrid processing route for Ceramic Matrix Composite, which combines the processes of Polymer Impregnation and Pyrolysis and Chemical Vapour Infiltration. It is principally focused on the first step by liquid route, consisting of the consolidation of the carbon preform. The durability the hybrid composite is poor relatively to the reference CVI composite. The analysis of the mechanical and morphological characteristics of carbon preforms consolidated with different carbon or ceramic precursors lead to the development of new PIP consolidation processes. A « Dual-Matrix » and a « Mixed » routes give the required consolidation properties to the preform towards the second CVI densification step. A specific attention is made on the respective intra-bundle and inter-bundles spatial disposition of the ceramic and carbon consolidation matrices within the preform. Cyclic fatigue experiments achieved at 600°C and 1200°C under an oxygen-containing atmosphere show that the durability is improved with the Dual-Matrix consolidation process. It is due to the perfect intra-bundles CVI densification, which improves the protection of the fibres during the healant process of the matrix. The investigation of the materials highlighted the benefic role of the inter-bundles carbon matrix, limiting the intra-fil oxydation by a local oxygen pumping.