

N° d'ordre : 4903

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'Université de Bordeaux I

École Doctorale de Sciences Chimiques

Par **Bruno ABCHICHE**

Ingénieur ENSCPB

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Augmentation de la limite élastique des
composites à matrice céramique : SiC/SiC ou
SiC/MAC

Soutenue le 25/11/2013

Devant la commission d'examen formée de :

Jean-Marc HEINTZ	Directeur de l'ENSCBP	Président
Gilbert FANTOZZI	Professeur Emérite, MATEIS, Lyon	Rapporteur
Samuel BERNARD	Chargé de recherche, IEM, Montpellier	Rapporteur
René PAILLER	Ingénieur de recherche, LCTS, Bordeaux	Directeur de Thèse
Alain GUETTE	Professeur Emérite, LCTS, Bordeaux	Directeur de Thèse
Francis TEYSSANDIER	Directeur de recherche, LCTS-CNRS	Examineur
Eric PHILIPPE	Ingénieur Herakles, Le Haillan	Examineur
Marie-Anne DOURGES	Ingénieure de recherche, LCTS, Bordeaux	Invitée

Au petit bout...

Remerciements

Cette étude a été réalisée au Laboratoire des Composites Thermostructuraux à Pessac. Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements à messieurs Alain GUETTE et Francis TEYSSANDIER, directeurs successifs du LCTS, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie chaleureusement messieurs René PAILLER et Alain GUETTE, mes directeurs de thèse, pour leurs précieux conseils. Cela a été une chance pour moi de pouvoir profiter de leurs connaissances. Je suis très reconnaissant tant pour la qualité de leur encadrement que pour la patience qui a été la leur lors de l'écriture de ce mémoire. Rédiger en ayant quitté le laboratoire a rendu la rédaction autant difficile pour moi que pour eux.

Je remercie également messieurs Gilbert FANTOZZI et Samuel BERNARD qui ont jugé ce travail en tant que rapporteurs.

Je tiens à manifester ma gratitude à Marie-Anne Dourges pour son investissement et sa disponibilité, aussi bien scientifique qu'humaine tout au long de ces quelques années.

J'ai eu la chance de pouvoir compter sur la contribution d'un stagiaire, Damien POTELLE, qui a grandement participé à la réalisation, en parallèle, des deux voies d'élaboration de cette étude. Je souhaite également associer au succès de cette thèse toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu collaborer. Plus particulièrement, Patrick WEISBECKER et Muriel ALRIVIE qui m'ont permis d'illustrer ce mémoire avec des micrographies de grande qualité, Bruno HUMEZ pour la réalisation des essais mécaniques et Thierry MALARD qui a réalisé quelques sauvetages informatiques. Il paraît que maintenant les MAC et PC sont 100% compatibles. Il paraît...

J'exprime aussi ma grande gratitude envers Eric BOUILLON et Eric PHILIPPE, qui ont suivi mon travail du côté de Herakles.

D'un point de vue plus personnel, j'adresse un clin d'œil à tous ceux que j'ai eu le plaisir de rencontrer et de côtoyer depuis mon arrivée à Bordeaux. Merci à Simon, le Gui, Pinouille, Kiki, Nathalie, MAD, Elodie, Herbretal, Vince, Patxi et Ivanoé qui étaient des collègues et sont maintenant de très proches amis.

Enfin, je souhaite remercier toute ma famille pour son soutien, à l'ABC pour leur amitié sans faille et à Solène, pour m'avoir supporté et sans qui je ne serais certainement pas en train d'écrire ces quelques lignes qui marquent la fin d'une très belle aventure remplie de découvertes tant scientifiques que sur moi même.

Introduction générale

Les matériaux composites connaissent un large succès et couvrent un nombre d'applications de plus en plus important, des produits de grande diffusion aux composants à haute valeur ajoutée. Ils offrent des performances mécaniques, le tout combiné à de faibles densités. Pour ces raisons, ces matériaux, malgré leur coût de fabrication élevé, deviennent de plus en plus concurrentiels par rapport aux métaux dans les industries aérospatiales et aéronautiques. Notamment pour cette dernière, où à l'heure actuelle, l'augmentation continue du prix du pétrole rend de plus en plus essentielle la diminution de la masse des appareils afin d'en augmenter la charge utile ou d'économiser du carburant.

Malgré tout, le marché des matériaux composites en termes de production ou de chiffre d'affaires est encore loin de supplanter celui des métaux. L'intérêt envers les CMC se porte essentiellement pour les pièces fonctionnant à haute température en raison de leurs performances inégalées en fatigue thermomécanique. Ceci est directement lié à l'association faite entre les fibres, la matrice céramique et l'interphase s'interposant entre les deux. Principalement centré sur des applications militaires, la transition vers le marché aéronautique civile impose un temps d'utilisation accru des CMC. La durée de vie des CMC est limitée en raison de leur faible déformation à rupture qui entraîne un endommagement prématuré du matériau. La présence précoce de fissures matricielles ouvre autant de portes d'entrée à des environnements agressifs entraînant un fort abattement des propriétés mécaniques du matériau. Arriver à retarder la fissuration matricielle devient donc une étape clé de cette transition technologique.

Les travaux de cette thèse se sont inscrits dans cette logique, où pour protéger les fibres et l'interphase de l'oxydation et de la corrosion, les propriétés de la matrice ont tenté d'être modifiées afin de limiter l'endommagement par accroissement de la limite élastique et ainsi travailler dans un domaine où l'apparition de fissures est limitée.

Le premier chapitre de ce mémoire est une étude bibliographique décrivant les différents constituants d'un matériau composite à matrice céramique. Leurs propriétés usuelles sont également détaillées.

Le deuxième chapitre débute par une bibliographie des différentes voies d'élaboration de nanofibres en carbure de silicium. Une attention particulière est portée au procédé Vapeur-Liquide-Solide en condition CVI (Chemical Vapor Infiltration). Les différentes nanostructures obtenues et l'impact de la présence de nanofibres dans la matrice composite sur les propriétés mécaniques du matériau sont détaillés.

Le troisième chapitre commence par une bibliographie des méthodes d'élaboration de composites par imprégnation et pyrolyse de polymère. Il décrit l'utilisation de charges réactives dans le cadre d'un nouveau procédé d'émoussement des macropores inter-fils par voie liquide. Les différentes étapes de ce procédé sont détaillées et les caractéristiques mécaniques des matériaux issus de l'étape d'émoussement des angles aigus des macropores sont analysées.

CHAPITRE I :

Généralités sur les matériaux composites

TABLE DES MATIERES CHAPITRE 1

1. Généralités sur les composites :	11
2. Constituants d'un composite à matrice céramique	12
2.1. L'architecture fibreuse	13
2.1.1. Les fibres	13
2.1.2. La texture fibreuse :	15
2.2. Le rôle de l'interphase :	18
2.3. La matrice céramique :	21
2.3.1. La voie gazeuse :	22
2.3.2. La voie liquide	28
3. Comportement mécanique des CMC	32
4. Conclusion du chapitre 1	35

1. GENERALITES SUR LES COMPOSITES :

Depuis maintenant près de 60 ans les matériaux composites à matrices céramiques (CMC) ont été étudiés en vue d'applications dans des domaines tels que l'aérospatiale, l'aéronautique et le nucléaire [1]. Les composites thermo-structuraux ont évolué au cours de cette période pour répondre aux demandes de résistances mécaniques et thermiques de plus en plus élevées dans des environnements de plus en plus agressifs.[2, 3] Leur bio-compatibilité leur a même valu d'être utilisés dans un domaine d'application très différent, les biomatériaux [4, 5].

Les premiers CMC étaient composés de fibres et d'une matrice en carbone [6, 7]. Ces composites dits C/C ont pour avantages leur légèreté et leurs excellentes propriétés thermomécaniques [8, 9, 10], ainsi qu'une bonne résistance à l'ablation [11] et un fort coefficient de friction à haute température [12, 13]. L'oxydation du carbone est toutefois rapide dès 450°C, ce qui limite l'utilisation prolongée des composites C/C en atmosphères neutres et réductrices. Le caractère sensible à l'oxydation du carbone a donc favorisé l'émergence de matrices moins réactives vis-à-vis de l'oxygène, notamment celles à base de carbure de silicium. D'autres carbures (TiC, ZrC... [14, 15, 16]) ou des nitrures (BN, Si₃N₄...[17, 18, 19]) peuvent également être employés pour constituer tout ou partie d'une matrice non oxyde. Ces matériaux présentent d'autres intérêts, mais ceux à matrice SiC restent plus courants en raison de leur meilleure résistance à l'oxydation et de leur plus faible densité (3,21 contre 4,93 pour le TiC et 6,73 pour le ZrC). Il existe enfin des matrices verres ou vitrocéramiques, à base d'oxydes comme SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, MgO ou Li₂O. Ces matrices ont un faible coût d'élaboration mais leur utilisation est plus limitée en température (<1000°C).

Les matrices, les renforts fibreux et leur interphase, dans le domaine des composites à hautes performances mécaniques, thermiques et environnementales, n'ont cessé d'évoluer pour aboutir aux composites actuels. Dans cette étude il a été décidé de se focaliser sur les composites SiC/SiC ou SiC/MAC (Matrice Auto-Cicatrisante) car ils sont les plus à même de répondre aux défis mécaniques, en matière de résistance à l'oxydation mais aussi économiques que représente une future utilisation dans l'aviation civile [20].

Leurs principaux avantages sont leur performance à haute température par rapport aux superalliages et leur caractère non fragile par rapport aux céramiques monolithiques [21].

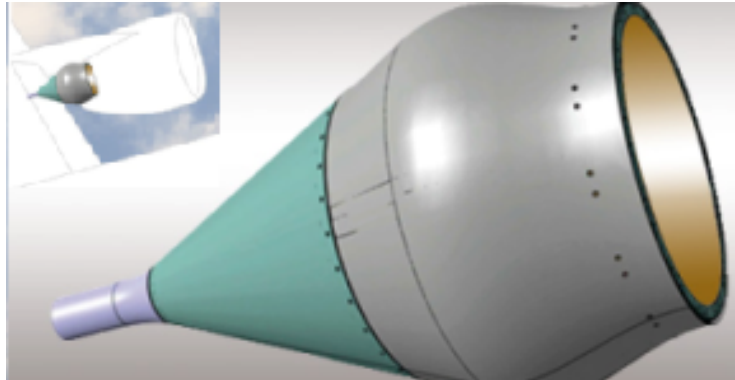


Figure 1 : Plug Herakles en CMC en essai chez Airbus

Ceci sera développé dans la suite de ce chapitre, reprenant les éléments constituant un CMC, les enjeux techniques qui y sont associés et enfin une explication des choix matériaux et des attentes inhérents à cette étude.

2. CONSTITUANTS D'UN COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE

Un matériau composite est l'association d'au moins deux matériaux non miscibles. Les composites à matrice céramique et à fibres longues sont des matériaux hétérogènes et anisotropes. Leur avantage est qu'ils peuvent combiner (i) une tenue mécanique comparable aux matériaux homogènes (comme par exemple l'acier) et (ii) une faible masse volumique [1].

Ils comportent tous 3 constituants différents :

- Un renfort fibreux
- Une matrice céramique mono ou multiphasée
- Une interphase

2.1. L'architecture fibreuse

2.1.1. Les fibres

Généralement deux types de fibres sont utilisés comme renfort pour les matrices en SiC : les fibres de carbone et les fibres base SiC. Bien qu'elles soient chimiquement compatibles avec la matrice en SiC, de coûts raisonnables et mécaniquement intéressantes, les fibres de carbone présentent deux désavantages par rapport à celles en SiC :

- Elles sont généralement anisotropes
- Elles s'oxydent à « basse » température (dès 350 °C selon la texture).

Leur coefficient d'expansion thermique est anisotrope et différent de celui du SiC. Il en résulte une tendance à la création de microfissures matricielles dès l'élaboration du composite C/SiC. Ceci rend ce type de fibre inadapté à cette étude. Ces microfissures facilitent l'interaction du renfort fibreux avec l'oxygène ambiant, ce qui entraîne, compte tenu de l'oxydation active du carbone dès 350 °C, une détérioration à « basse » température du composite. Les fibres SiC présentent une bien meilleure stabilité à l'oxydation et se dégradent à des températures avoisinant les 1000 °C pour les fibres de première génération [30].

La 1^{ère} génération de fibre « tissable » en SiC fût réalisée par Yajima et al. [22, 23] et développée par la société Nippon Carbon. Ce sont des fibres « ex-polymère » obtenues à partir d'un précurseur polycarbosilane (PCS), qui contrairement aux premières fibres SiC obtenues par dépôt CVD sur une âme de carbone ou de tungstène, possèdent un diamètre 10 fois inférieur (environ 10 - 15 µm contre 100 – 140 µm) ce qui les rend apte à être tissées.

Les fibres se caractérisent par plusieurs données comme leur titre ou TEX (poids en gramme d'un ensemble de fils de 1000 m de longueur) et leurs propriétés mécaniques.

Les principales caractéristiques attendues pour une fibre sont :

- Une résistance et une déformation à la rupture les plus élevées possibles
- Une stabilité chimique et thermique
- Une densité la plus faible possible
- Une mise en forme facile

- Un coût le plus faible possible

Propriétés	Nicalon	Hi-Nicalon	Hi-Nicalon S	Tyranno SA
Ret	Ox	e-	e-	Ox
T _{pyrolyse}	1200	1500	1800	1800
Oxygène (%mass)	11,1	0,5	0,2	0,3
C/Si (atomique)	1.22	1,39	1,05	1,08
Carbone (% mass)	30,4	37,1	30,8	31,3
Silicium (% mass)	58,3	62 ,4	68,9	67,87
Domaine d'utilisation (°C)	< 1100	<1400	<1500	<1600
Densité	2,55	2,7	3,10	3,05
Coût (€/kg)	800	4000	8000	6500

Tableau 1 : Différentes compositions de fibres [1, 23, 24]

Les fibres choisies pour cette étude sont les Nicalon (NL 207) car elles répondent le mieux au besoin mécanique et de résistance à l'oxydation avec un coût d'élaboration accessible [1].

Naslain et al. ont étudié l'oxydation de différentes fibres céramiques couramment utilisées pour l'élaboration de CMC, dont la fibre Nicalon (Si-C-O) qui a été utilisée pour ces travaux de thèse [26]. Son oxydation fait intervenir d'une part l'oxydation passive du SiC pour former de la silice et des oxydes de carbone ; et d'autre part l'oxydation active du carbone libre contenu dans la fibre. L'oxydation est limitée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche de silice protectrice qui est formée à la surface de la fibre. Une cinétique d'oxydation de type parabolique peut donc être observée ; sa constante suit une loi d'Arrhénius jusqu'à la décomposition de la phase amorphe SiC_xO_y (Figure 2) [26].

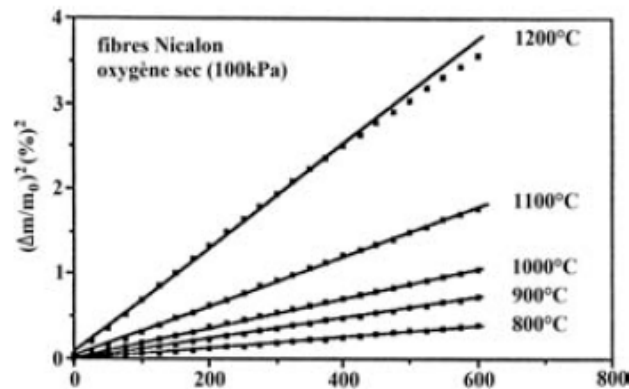


Figure 2 : Cinétique de l'oxydation de la fibre Nicalon à différentes températures et sous air sec [26].

Lors de cette étude nous avons cherché à développer des matériaux capables de résister à des milieux extérieurs « agressifs » sur plusieurs milliers d'heure. C'est pour cela que le renfort fibreux en SiC a été un choix naturel au vu de sa meilleure tenue à l'oxydation.

Mais les propriétés mécaniques et la stabilité chimique des fibres ne sont pas les seules qualités attendues pour la texture. Leur tissage joue également sur deux domaines en présentant un défi à la densification matricielle et en créant des CMC mécaniquement « plus ou moins » anisotropes.

2.1.2. La texture fibreuse :

Les fils sont assemblés pour former des nappes ou des tissus. Un tissu est constitué (Figure 3) :

- D'une chaîne, ensemble de fils parallèles répartis dans un plan suivant la longueur du tissu
- D'une trame, ensembles des fils s'entrecroisant avec les fils de chaînes précédents

L'architecture fibreuse a aussi une importance capitale dans la réalisation des composites car elle présente par sa structure spatiale complexe un défi à la réalisation

d'une matrice dense et sans défaut. Le tissage de par sa nature, ne présente pas les mêmes espacements inter-fibres.

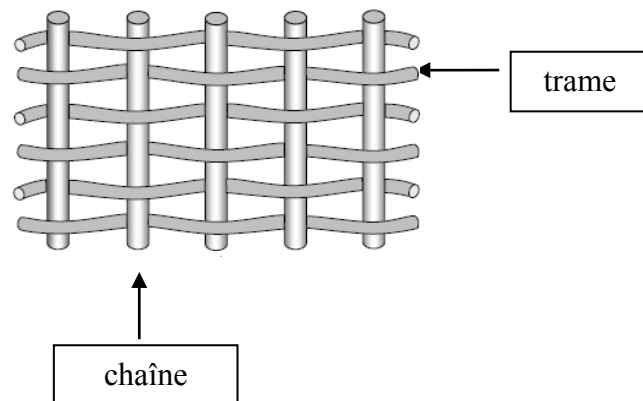


Figure 3 : Représentation de fils de trame et de chaîne dans un tissu 2D

On peut voir dans les différents types de tissage (Figure 4) que l'organisation structurale de la préforme fibreuse entraîne des difficultés pour l'infiltration matricielle. Les tissages 2D ou 3D conduisent à des zones inter-fibres à géométrie variable.

Cette difficulté est encore accrue quand interviennent des renforts de tissage dans l'axe z permettant au composite un renfort mécanique dans la troisième direction en vue notamment de limiter les phénomènes de délaminage.

Des exemples des différentes géométries et tissages (2D, 3D et 4D) sont présentés Figure 4.

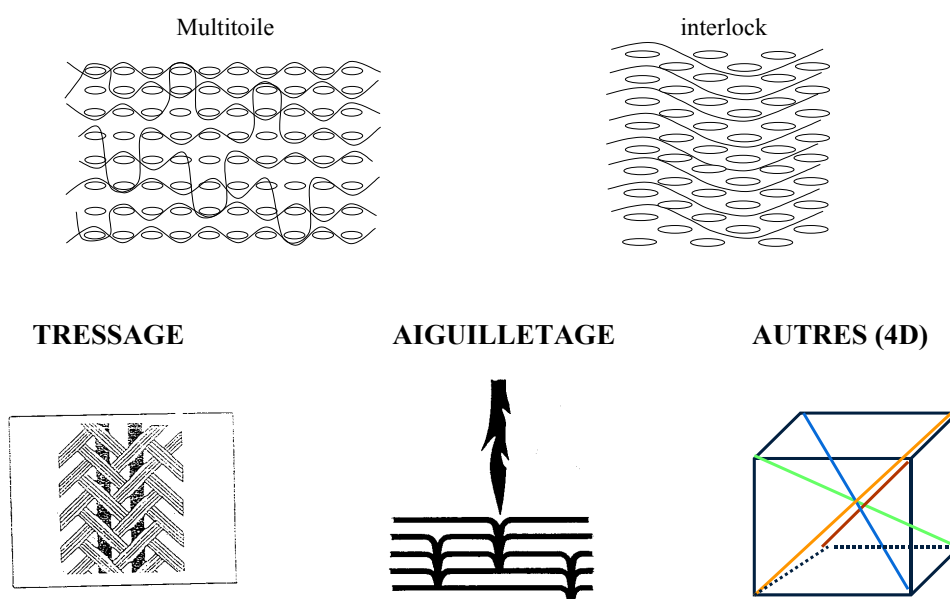


Figure 4 : Quelques textures fibreuses utilisées dans les composites thermostructuraux

Les textures multi-toiles ont leurs trames présentes dans le plan (x, y) et leur fils de chaîne « plongeant » dans le sens z pour donner un effet 3D à la texture. Cette effet 3D peut être obtenu aussi en tressant les fils, en réalisant de l'aiguilletage de texture 2D.

Les textures utilisées dans cette étude sont de type multi-couches. Un exemple de sergé est visible dans la figure 5.

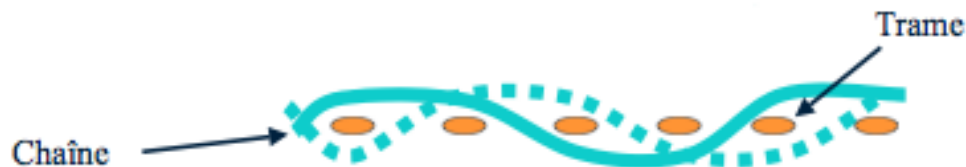


Figure 5 : Schéma de tissage sergé

Sur la texture (Figure 6) on peut observer les types d'irrégularités spatiales générées par ce type de texture. L'espace inter-fils et la géométrie des fils sont des paramètres très variables.



Figure 6 : Micro-Tomographie d'une texture sèche

Il est facilement observable sur les différents types de tissage détaillés ci-dessus que la densification matricielle ne va pas rencontrer les mêmes contraintes spatiales dans toute la préforme. La difficulté est de réaliser une densification homogène de la préforme, mais qui elle-même ne l'est pas, afin de ne pas créer de zone de faiblesse mécanique entraînant une fissuration prématurée du CMC.

Un autre constituant qui joue un rôle prépondérant dans la formation et la propagation des fissures est : l'interphase. Dans la partie suivante, son rôle sera détaillé et le choix de l'interphase pour cette étude sera commenté.

2.2. Le rôle de l'interphase :

L'interphase est présente sous la forme d'un dépôt concentrique autour de la fibre. Elle est de faible épaisseur (entre 100 et 500 nm généralement) et peut être formée d'un ou de plusieurs constituants.

Sa place est prépondérante dans le contrôle des propriétés du composite, elle va en effet permettre:

- le transfert de charge entre la fibre et la matrice,
- la déviation des fissures matricielles (fonction de fusible mécanique),
- la limitation des sur-contraintes locales dues aux contraintes résiduelles d'origine thermique.

Pour cela, sa microstructure doit être cristalline et lamellaire avec des couches parallèles à la surface des fibres. De plus, sa liaison avec la matrice et les fibres doit être adaptée de façon à permettre la déviation des fissures au sein de l'interphase et non à la surface des fibres [27].

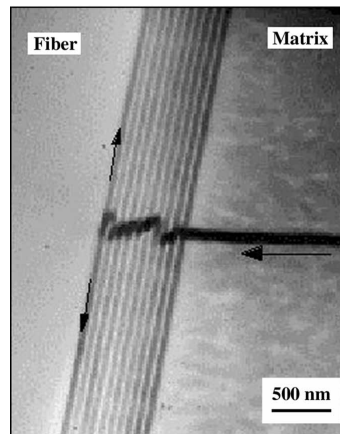


Figure 7 : exemple de déviation de fissure dans une interphase [27]

L'interphase peut être soit déposée à la surface des fibres préalablement à la densification, soit formée in situ par la réaction chimique de constituants élémentaires du composite lors de l'élaboration.

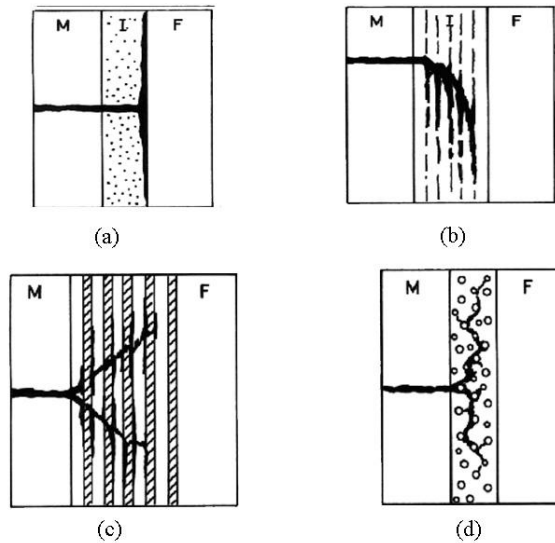


Figure 8 : Exemple de déviation de fissure dans une interphase [27, 53]

Deux types de constituants pour interphases sont majoritairement utilisés, le pyrocarbone (PyC), interphase choisie dans cette étude, et le nitrure de bore (BN). Le nitrure de bore est plus intéressant du fait de sa meilleure résistance à l'oxydation que le pyrocarbone mais il est plus difficile à obtenir sous forme cristallisée. Une autre type d'interphase est l'interphase multicouche. Le principe est de déposer par CVI pulsée, une alternance de couches nanométriques (quelques dizaines de nanomètres) de PyC et de SiC ou de BN et de SiC [28]. Ces dernières permettent d'améliorer la tenue thermomécanique des CMC en atmosphère oxydante en favorisant la multi-déviation des fissures.

Le comportement mécanique des composites à matrice céramique à renforts fibreux dépend fortement de l'intensité de la liaison entre fibre et matrice. Celle-ci conditionne l'aptitude qu'a l'interphase à dévier les fissures matricielles.

On peut référencer de trois façons le type de liaison [fibre / matrice]. Ces trois types de liaison ont une incidence directe sur le type de comportement du composite. La liaison peut être :

- Forte : Si la liaison inter faciale fibre/matrice est trop forte, une fissure se propageant dans la matrice se propagera de la même façon dans la fibre sans consommation importante d'énergie. Ceci aurait pour effet d'occasionner une

détérioration prématurée du composite. Ce type de matériau possède un comportement mécanique fragile.

- Faible : Si l'interface fibre matrice est trop faible, les contraintes mécaniques que subit le composite entraînent une déliaison entre la matrice et la fibre le long de celle-ci. Ceci a pour conséquence d'empêcher le transfert de charge des fibres vers la matrice et conduit à des matériaux présentant de faible contrainte à rupture et une courbe de comportement mécanique à plateau.
- Système intermédiaire : Quand on se trouve dans un système ayant une force de liaison fibre/matrice intermédiaire, le composite présente un comportement dit pseudo-ductile. La rigidité du matériau diminue progressivement au cours de la sollicitation mécanique. Ce type de liaison a l'avantage de permettre au matériau composite d'avoir une contrainte à la rupture relativement élevée. C'est ce type de liaison qui est recherché pour l'obtention d'un composite optimal.

L'interphase PyC, est très sensible à l'oxydation (Figure 9). C'est pour cela que le rôle de la matrice, qui sera explicité dans la partie suivante, et notamment son aptitude à retarder la fissuration, est prépondérant pour la durée de vie des CMC.

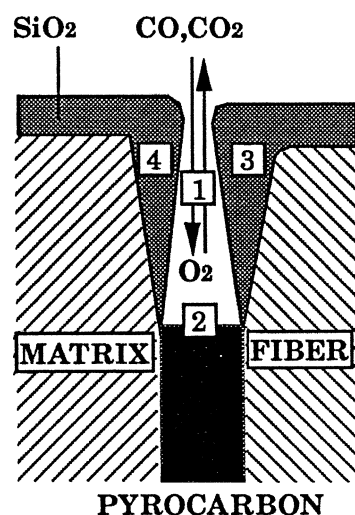


Figure 9 : Schéma montrant les principaux phénomènes se produisant durant l'oxydation d'un CMC SiC/PyC/SiC : (1) Diffusion du réactif (O₂) et des produits (CO/CO₂) par la porosité ou des fissures, (2) oxydation active de l'interphase de PyC, (3) (4)

Formation d'une couche de SiO_2 passivante sur les surfaces de la matrice et de la fibre [29].

2.3. La matrice céramique :

La matrice céramique assure la cohésion du matériau. Elle protège le renfort fibreux du milieu extérieur et transmet les efforts mécaniques. Chaque fissure matricielle constitue une porte d'entrée du milieu extérieur jusqu'aux fibres. Gagner en limite élastique, donc retarder le début de la fissuration matricielle, est une étape clé pour augmenter la durée de vie des composites à matrice céramique.

Suivant les applications, la matrice peut être en carbone, en SiC, en MAC (Matrice Auto Cicatrisante) ou en multicouche séquencé. Pour des applications sur le long terme (plusieurs milliers d'heures) à moyennes et hautes températures (600 - 1400°C) sous atmosphère oxydante, les fibres bases SiC et les CMC à matrice SiC ou MAC sont privilégiés en raison de la sensibilité à l'oxydation du carbone dès 450°C [30].

Dans le cadre des propriétés recherchées pour cette étude, la matrice en SiC est la mieux adaptée en raison de ses propriétés mécaniques remarquables à haute température [30] et de la relative « simplicité » de sa réalisation.

L'oxydation sous air sec d'une matrice monolithique de SiC déposée par CVI donne lieu à la formation d'une couche de silice protectrice selon une loi parabolique (figure 10) [26].

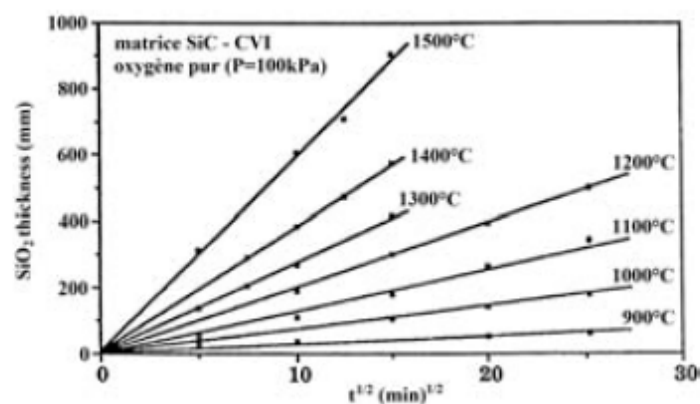


Figure 10 : Cinétique de l'oxydation de la matrice SiC-CVI à différentes températures et sous air sec [26].

La formation de cette couche de silice protectrice requiert toutefois une température suffisante; elle n'apparaît pas en quantité significative en dessous de 1000 °C.

Une fissuration matricielle prématurée entraîne un accès direct à l'oxygène de l'air (figure 9) jusqu'à l'interphase de PyC. Une fois cette interphase « consommée », la liaison [fibre/matrice] n'est plus assurée et on obtient une dégradation prématurée du composite car la matrice, dans ce cas, ne peut plus jouer son rôle de répartition des contraintes mécaniques [30].

Le SiC étant chimiquement et thermodynamiquement compatible avec le carbone et l'interphase pyrocarbone, comme vu au sous chapitre précédent, étant la plus simple à déposer, l'interphase PyC s'impose comme le meilleur choix pour cette étude [31].

Pour parvenir à densifier les préformes en réalisant une matrice céramique, deux voies sont généralement mises en œuvre : La voie gazeuse et la voie liquide.

2.3.1. La voie gazeuse :

Le dépôt se fait sur les fibres revêtues d'une interphase par dépôt chimique à partir de précurseurs gazeux. Le SiC peut être obtenu à partir de plusieurs précurseurs mais le plus fréquent est le méthyltrichlorosilane (MTS) dilué avec de l'hydrogène [32, 33].

Le principal intérêt de cette méthode est que la température d'obtention du dépôt céramique est dans le domaine de stabilité thermique de la préforme fibreuse, ce qui permet de préserver au mieux les fibres pendant la réalisation de la matrice. Son principal désavantage est la création d'un dépôt préférentiel en bord de préforme par rapport au cœur. En effet les espèces gazeuses en diffusant plus lentement vers l'intérieur de la préforme vont réagir et s'appauvrir en cours de route et conduire à un dépôt plus important en surface de matériau qu'à cœur. Ceci se traduit par une porosité résiduelle relativement importante (~10-15 %) subsistant in fine lorsque les pores d'entrée sont obstrués et ceci malgré des écrouâges destinés à rétablir le flux de matière vers le centre des pièces à densifier [50].

Le choix des conditions opératoires est donc capital pour orienter le système vers une densification à cœur la plus importante possible. De nombreuses méthodes de dépôt CVI ont été développées pour améliorer la densification de ce genre de matériau, mais la plus utilisée pour la densification de préformes, en particulier des composites SiC/SiC, est l'I-CVI (Isothermal-Isobaric CVI) [28].

i) Principe général de la CVD / CVI :

Le Dépôt ou Infiltration Chimique en phase Vapeur (CVD / CVI) est un procédé qui permet de réaliser un dépôt à partir de précurseurs gazeux sur un substrat chauffé. Le substrat est placé à l'intérieur d'un réacteur dans lequel certains gaz sont transportés. Le principe fondamental en est qu'une réaction chimique se produit entre les différents gaz sources. Le produit de la réaction est un matériau solide qui se dépose sur toutes les surfaces chaudes à l'intérieur du réacteur.

Il existe de nombreuses variantes de la méthode CVD / CVI. Le Dépôt Chimique en phase Vapeur à basse pression (I-CVI) en est le système le plus simple (figure 11). Le procédé I-CVI permet de réaliser des strates en composite avec une excellente uniformité d'épaisseur et de caractéristiques mécaniques [28, 33].

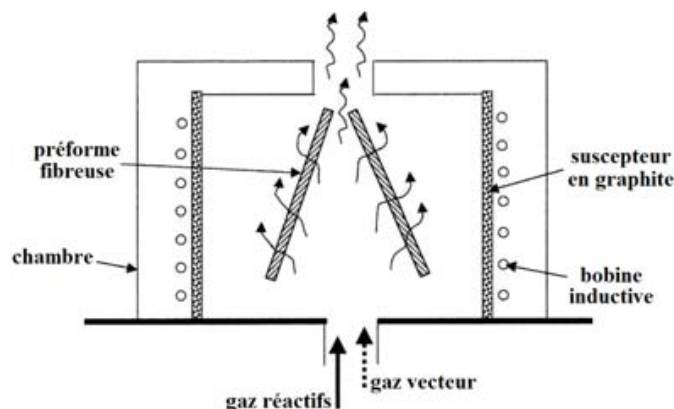


Figure 11 : Diagramme schématique du procédé I-CVI [33]

Pour maîtriser le dépôt CVI, qui est d'une grande pureté, il est nécessaire de contrôler sa microstructure en jouant sur les différents paramètres expérimentaux : composition de la phase gazeuse, température, pression, débit des gaz et géométrie de la préforme. La décomposition d'alcanes permet par exemple de déposer du carbone, le MTS du SiC. Des

mélanges gazeux plus complexes permettent de déposer du Si_3N_4 , BN, B_4C ou encore Al_2O_3 [52, 34 - 36].

Différentes densifications matricielles ont été utilisées lors de cette étude : le SiC et la MAC. La MAC est une variante de la matrice SiC, elle se compose de matrices multicouches dites auto-cicatrisantes.



Figure 12 : Micrographie électronique de la section transverse d'un composite unidirectionnel à matrice multiséquencée [37].

Leur but est d'améliorer la protection contre l'oxydation des composites SiC/SiC et augmenter ainsi leur durée de vie en atmosphère oxydante [37, 38]. L'approche utilisée est (i) de mieux contrôler la propagation des fissures au sein de la matrice lorsque le matériau est sous contrainte et (ii) de se servir d'oxydes fondus formés in situ par oxydation pour obtenir un phénomène de cicatrisation des fissures.

Ces matrices se composent d'une alternance de couches céramiques et de matériaux capables de jouer le rôle de fusible mécanique. Lors de la mise sous contrainte du matériau, des micro fissures apparaissent le long des couches céramiques de surface puis sont déviées par le fusible mécanique dans les couches inférieures. Lors de l'oxydation du matériau, l'oxygène n'a plus un accès direct à l'interphase ni aux fibres [37].

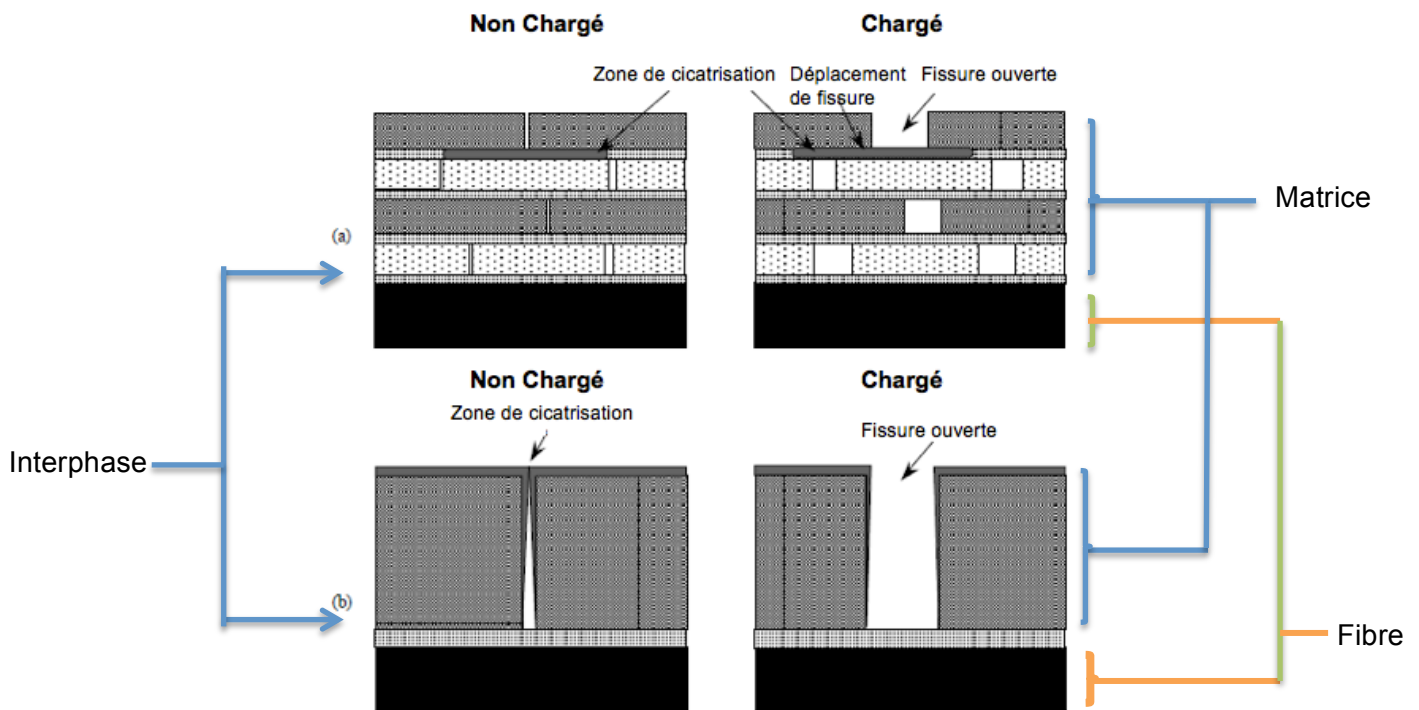


Figure 13 : Schéma de l'ouverture des fissures sous charge et du processus de cicatrisation dans: a) un composite à matrice multicouche b) un composite à matrice monocouche [37]

ii) Le dépôt en phase gazeuse :

Les réactions chimiques devant être activées, le substrat est chauffé, à une température généralement inférieure à la température de fusion ou de décomposition du matériau à déposer.

Les principales étapes du dépôt CVI peuvent ainsi se résumer :

- 1) Transport par convection forcée du mélange gazeux introduit dans le réacteur vers la zone chaude où se trouve le substrat (poreux)
- 2) Elévation de la température du mélange gazeux entraînant la décomposition du précurseur et la formation d'intermédiaires réactionnels

- 3) Transport par convection et par diffusion des espèces intermédiaires dans la porosité du substrat
- 4) Réactions chimiques hétérogènes de ces espèces au contact du substrat faisant intervenir : (i) l'adsorption des espèces réactives (ii) les réactions de surface entre espèces adsorbées et des espèces présentes dans la phase gazeuse (iii) désorption des espèces adsorbées et en particulier des produits de réaction
- 5) Transport par diffusion des espèces n'ayant pas réagi et des produits de réaction gazeux par diffusion à travers la couche limite puis par convection forcée vers la sortie du réacteur

Pour maîtriser le dépôt CVI il est donc nécessaire de maîtriser les différents paramètres physiques et thermodynamiques afin d'orienter au mieux les réactions physicochimiques complexes qui se mettent en place au niveau de la préforme.

La figure 14 présente un appareil de dépôt chimique en phase gazeuse :

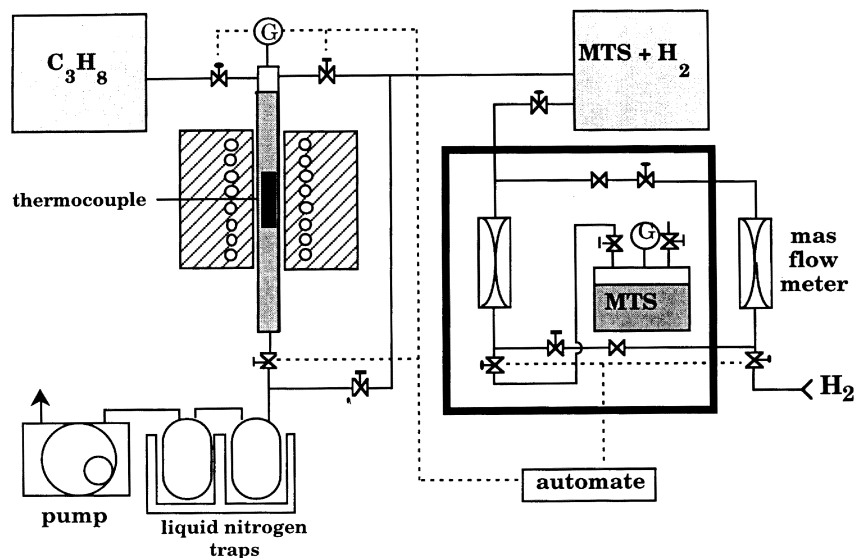
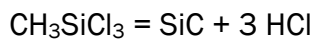


Figure 14 : Schéma d'un montage CVD / CVI [49]

Pour tous les différents types de croissance de SiC (surfacique ou 1D) qui ont été réalisés lors de cette étude, les précurseurs qui ont été choisis sont le MTS comme source de carbone et de silicium et l'hydrogène comme gaz vecteur.

La décomposition du MTS pour former un dépôt de SiC peut être résumée suivant la réaction globale ci-dessous bien que les mécanismes réactionnels et les lois cinétiques soient en réalité beaucoup plus complexes :



Ceci étant un condensé des 2 étapes principales suivantes :

- (i) la décomposition en phase homogène du MTS : $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{SiCl}_2 + \text{HCl}$
et
- (ii) la réaction hétérogène de dépôt : $\text{SiCl}_2 + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{SiC} + \text{H}_2 + 2 \text{HCl}$

La croissance de SiC, sous forme de dépôt continu ou de nanofibre, peut se former dans le même environnement réactionnel (MTS + H₂). La différence se situe au niveau de l'interface de réaction qui n'est plus la surface de l'échantillon mais une bille de métal en fusion qui sert de catalyseur de réaction [procédé de type VLS (Vapeur-Liquide-Solide)].

Dans un cas, la réaction se passe au niveau de la surface des fibres comme vu précédemment. Dans le second cas, la bille de catalyseur sert d'interface préférentielle, où après une réaction de surface, le silicium et le carbone se dissolvent dans le métal en fusion, cristallisent et enfin croissent de façon unidirectionnelle. Une compétition réactionnelle a lieu entre [MTS-catalyseur métallique] et [MTS-support].

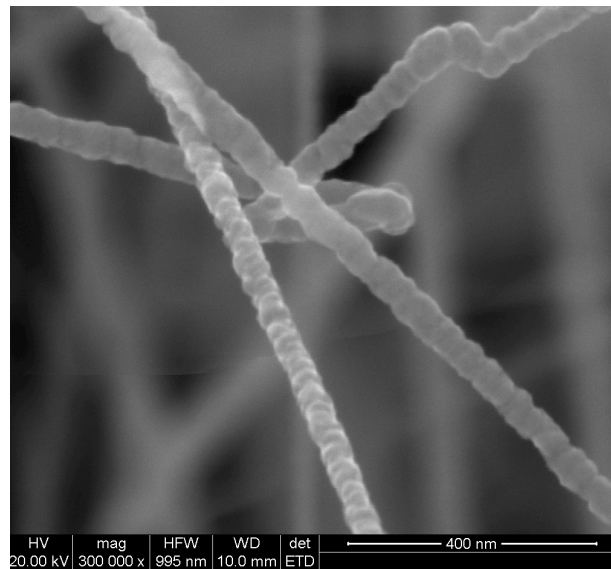


Figure 15 : Image MEB d'une croissance de nanofibre de SiC obtenue au LCTS

2.3.2. La voie liquide

Deux méthodes d'imprégnation liquide sont régulièrement associées à la densification de préformes par une matrice céramique : l'imprégnation PIP (Polymer Impregnation Pyrolysis) et l'imprégnation par le silicium liquide dite « Melt infiltration » (MI) (s'il n'y a pas de réaction avec le silicium, ou « Reactive Melt Infiltration » (RMI) dans le cas contraire).

i) La voie MI ou RMI :

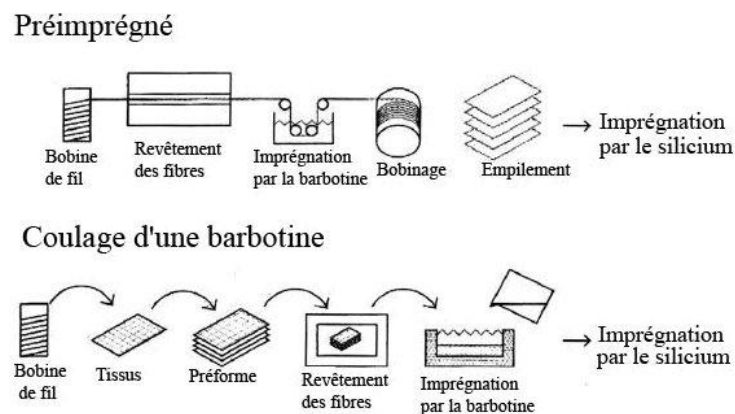


Figure 16 : Schéma d'imprégnation par le silicium fondu breveté par General Electric [39]

Deux voies d'imprégnation au silicium fondu ont, par exemple, été développées par General Electric (GE) : la voie "prepeg" (pré-imprégné) et la voie "slurry cast" (coulage d'une barbotine) [54].

La voie "prepeg" (Figure 16) peut se résumer aux étapes suivantes : les mèches de Hi-Nicalon S sont préalablement recouvertes par un dépôt d'une interphase de nitrure de bore dopé ou non au silicium puis d'une couche de SiC. Elles sont ensuite, dans un second temps, imprégnées par une barbotine contenant du SiC, des particules de carbone, des liants organiques et un solvant. Enfin pour être prêtes à tisser, elles sont bobinées autour d'un mandrin. Après séchage, les mèches sont coupées puis étalées et comprimées pour former une préforme poreuse. A ce stade la préforme peut être découpée selon la géométrie finale désirée. L'infiltration par le silicium liquide (Figure 16), suivant un des différents procédés mis au point par G.E., a lieu après une étape intermédiaire à 500 °C permettant la décomposition des produits organiques en carbone.

La seconde voie dite "slurry cast" (Figure 16) diffère de la précédente du fait que les fibres sont d'abord tissées ou tressées puis compactées pour former une préforme fibreuse. Une interphase identique à la précédente [BN ou BN(Si) + SiC] est déposée par CVI. La préforme ainsi consolidée est imprégnée par la même barbotine que précédemment puis densifiée par le silicium liquide.

La RMI n'a pas été retenue pour cette étude car elle nécessite une température de mise en œuvre (>1410 °C : Température de fusion du silicium) supérieure au domaine d'utilisation des fibres Nicalon (Tableau 1). C'est pour cela que GE utilise des fibres Hi-Nicalon-S pour ses travaux sur la RMI.

ii) La voie PIP :

La technique de densification par imprégnation et pyrolyse d'un polymère (PIP : Polymer Infiltration and Pyrolysis) consiste à faire pénétrer un précurseur polymère liquide ou en solution dans une préforme fibreuse, puis à le transformer en céramique par pyrolyse [40, 41].

Elle peut se décomposer en trois étapes :

- 1. imprégnation du précurseur dans la préforme ;
- 2. réticulation in situ du précurseur ;
- 3. pyrolyse conduisant à la matrice céramique.

Ces opérations peuvent être répétées jusqu'à obtention de la densification désirée. En effet, en raison d'un retrait volumique important durant la pyrolyse du précurseur, de nombreux cycles [imprégnation / pyrolyse] sont nécessaires pour obtenir une porosité résiduelle du même niveau que celle des matériaux densifiés par CVI [42, 43].

Différentes techniques peuvent être employées pour faire pénétrer la résine précéramique dans la préforme. Un bon mouillage de la préforme par la résine est indispensable pour faire pénétrer un maximum de matière et rendre cette étape efficace.

Les plus employées sont l'imprégnation sous pression réduite, qui consiste à réaliser un vide primaire dans une enceinte contenant l'échantillon immergé dans la résine; et le procédé RTM (Resin Transfer Molding) où la résine est injectée sous pression dans une préforme placée dans un moule [1].

Type de Précurseurs		Température(°C) / Atmosphère	Produit	Rendement massique
[-Si-Si-] [-Si-O-] [-Si-C] [-Si-N-] [-Si-N-B-]	méthylsilane	950 / Ar	SiC	0,85
	methyilsiloxane	1000 / He	SiO _x C _y	0,85
	silaéthylène	1200 / N ₂	SiC	0,87
	méthylsilazane	800 / NH ₃	Si ₃ N ₄	0,85
	Borosilazane	1000 / Ar	BN / Si ₃ N ₄	0,90

Tableau 2 : Quelques polymères précéramiques et le produit de leur pyrolyse [44]

Malgré un rendement massique intéressant (Tableau 2) et un protocole de mise en oeuvre très simple comparé aux autres principaux procédés, les précurseurs précéramiques sont limités, pour des applications de densification matricielle, par un phénomène de retrait très important et une augmentation marquée de la porosité lors de

la conversion polymère-céramique. Par exemple, la densité augmente d'un facteur 2 ou 3 du précurseur (1g/cm^3) à la céramique (SiO_2 : $2.2 - 2.6\text{ g/cm}^3$, Si_3N_4 and SiC : $3.0 - 3.2\text{ g/cm}^3$) avec un retrait volumique pouvant excéder les 50% [45].

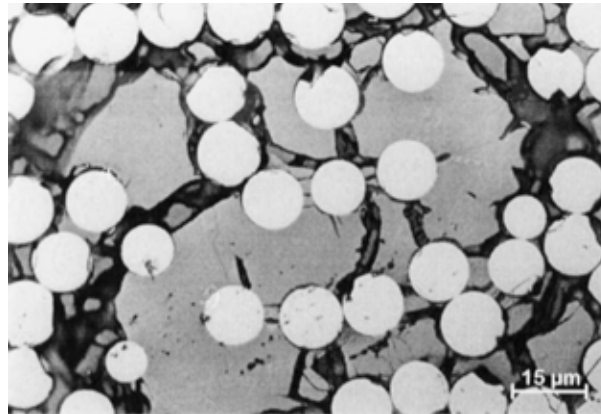


Figure 17 : Micrographie électronique de la section transverse d'un composite SiC/SiCN obtenu après 5 cycles PIP effectués avec un polysilazane sur une préforme en fibres Hi-Nicalon S [42].

La figure 17 illustre les difficultés à obtenir une matrice monobloc même après plusieurs cycles PIP. Le principal inconvénient de cette technique est le retrait volumique du précurseur lors de la pyrolyse, qui laisse une porosité importante et un matériau très pré-fissuré.

Pour limiter le phénomène de retrait il est possible de rajouter des charges aux précurseurs. Mais l'augmentation de la viscosité du mélange réduit l'efficacité de l'imprégnation. Ces charges peuvent être inertes (SiC , Si_3N_4 , B_4C ,...) ou réactives (Al , Ti , ...). Mélangées au précurseur, ces charges réactives sont destinées à réagir pendant la pyrolyse pour former de nouvelles phases avec un accroissement de volume, afin de compenser le retrait volumique du précurseur lors de la pyrolyse.

[Bibliographie détaillée au Chapitre 3 : Emoussement des macropores matriciels résiduels]

Les composites à matrice fragile sont une combinaison de matériaux fragiles (fibres et matrice), qui combinés forment un matériau qui n'est plus fragile, mais est plutôt tolérant aux dommages [46]. Dans la partie suivante le comportement des composites SiC/SiC et SiC/MAC, en particulier, sera explicité.

3. COMPORTEMENT MECANIQUE DES CMC

Les SiC/SiC sont des matériaux élastiques endommageables qui présentent plusieurs domaines de comportement consécutifs. Il s'agit d'une succession de domaines linéaires et non linéaires.[46] On peut estimer trois domaines explicitant le comportement mécanique de ces matériaux (Figure 18) :

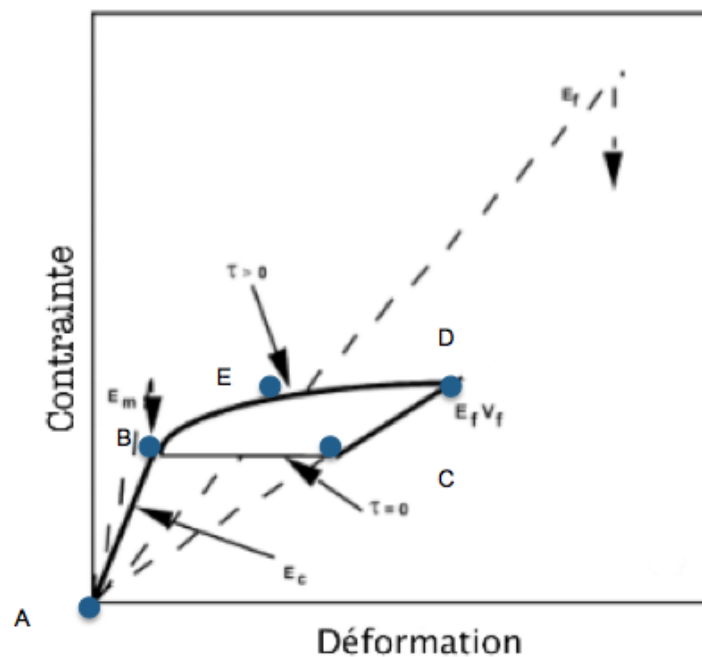


Figure 18 : Schéma représentant l'impact des fibres, de l'interphase et de la matrice sur le comportement [Contrainte / Déformation] d'un composite SiC / SiC où E_m , E_f et E_c sont le module de la matrice, des fibres et du composite et τ la contrainte de cisaillement limite de l'interphase.

Premier domaine [A-B] : Il est linéaire. Le comportement du CMC est purement élastique. Les défauts originels présents dans le composite ne croissent pas sous l'effet du chargement. Aucune fissuration n'est générée ou augmentée lors de cette phase. La limite élastique en déformation est de l'ordre de 0,05%. Les déformations des fibres et de la matrice sont égales.

Deuxième domaine [BC] ou [BE] : Il s'agit d'un domaine non linéaire, les déformations sont plus grandes que dans le domaine élastique. Ce changement de comportement du CMC est induit par la multi-fissuration matricielle (Figure 18) pour le composite présentant une faible déformation à rupture [BC] ou forte déformation à rupture [BE]. Lorsque la déformation augmente, la multifissuration matricielle engendre un report progressif des efforts sur les fils longitudinaux. Lorsque la matrice atteint un état saturé de fissuration (C) ou (E), le comportement du composite redevient linéaire (domaine III) et la tenue du composite est assurée par les fibres longitudinales. Le gradient de contrainte qui s'installe le long des fibres est dépendant d'une propriété mécanique de l'interphase : τ ou contrainte de cisaillement limite, inférieure à la contrainte de cisaillement de la matrice. Si la matrice possède des défauts de sévérité variable la multi-fissuration ne se produira pas à contrainte constante. La courbe de comportement suivra plutôt le trajet [A-B-E-D].

Troisième domaine [C-D] ou [E-D] : le module est plus faible que dans le premier car la participation de la matrice à la reprise des efforts est quasi nulle. La décohésion entre les fibres et la matrice est suffisamment importante pour que la charge ne puisse plus être transmise à la matrice. Le module du composite est étroitement lié à celui des fibres longitudinales.

La rupture ultime des fibres composites peut se produire de deux façons, de manière fragile par une rupture quasi-simultanée de toutes les fibres ou de manière progressive avec une extraction progressive des fibres de leur gaine matricielle.

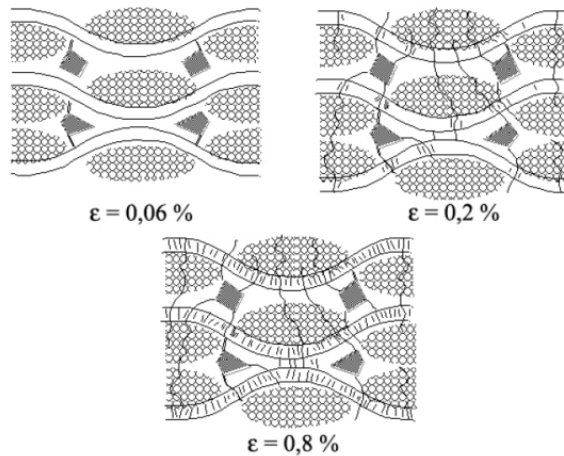


Figure 19 : Processus d'endommagement de la matrice dans un composite 2D-SiC/SiC au cours d'un essai de traction uni axiale uniforme à déformation imposée dans la direction des fils longitudinaux [47]

Ces trois domaines de comportement sont liés à un mode d'endommagement par multifissuration qui se compose de mécanismes chronologiques et séquentiels propres à chaque domaine (Figure 18). Ces mécanismes s'activent successivement au fur et à mesure que la déformation augmente.

[A - B]	$e < 0,05 \%$	Domaine Elastique
[B - C] et [B - E]	$0,05 < e < 0,15 \%$	Fissuration au niveau de la matrice interfils
[C - D] et [E - D]	$0,15 < e < 0,35 \%$	Fissuration des la matrice des fils transversaux
[D - ...]	$0,35 \% < e$	Fissuration des la matrice des fils longitudinaux

Tableau 3 : Différents domaines de la fissuration d'un CMC SiC / SiC en fonction de la déformation appliquée [47, 48]

Le premier mode de fissuration du matériau intervient aux niveaux de la matrice inter-fils. La fissuration se transmet ensuite au niveau de la matrice des fils transverses puis longitudinaux. Pour retarder le début de la fissuration et donc augmenter la limite élastique de ce type de composite, il faut donc repousser le premier mode de fissuration, c'est à dire la fissuration inter-fils.

4. CONCLUSION DU CHAPITRE 1

Les propriétés thermiques et mécaniques permettent aux CMC d'être des matériaux de choix en aéronautique. Dans un premier temps les CMC ont été obtenus en associant des fibres et une matrice de carbone. Malgré des propriétés mécaniques stables jusqu'à très haute température, le comportement à l'oxydation du carbone a conduit à la recherche d'une autre matrice dans un premier temps et d'un renfort fibreux dans un autre temps pour suppléer le carbone en milieu fortement oxydant. Le choix s'est porté sur le carbure de silicium. En effet, l'utilisation du carbure de silicium pour le renfort fibreux et la matrice permet d'allier propriétés mécaniques et résistance à l'oxydation d'un très bon niveau.

C'est pour ces deux raisons qu'il a été décidé lors de ces travaux sur les composites à matrice céramique d'opter pour un renfort fibreux et une matrice en carbure de silicium ou MAC. Ce matériau, dans une gamme de prix accessible pour des applications en aéronautique et aérospatial, permet de donner des garanties en matière de résistance à un environnement agressif et en matière de résistance mécanique.

Ce travail sur l'amélioration de la durée de vie des SiC/SiC afin d'envisager une utilisation accrue de ceux-ci en aéronautique. Pour ce faire, deux voies d'étude ont été mises en œuvre. La première a porté sur l'introduction de SiC-NF à l'intérieur de la préforme fibreuse et la deuxième sur l'émoussement des macropores résiduels inter-fils. L'objectif étant pour la première voie de tenter de limiter la germination des grains de SiC et de favoriser la croissance matricielle dans des zones peu accessibles par CVI (croisements inter-fils, ...) et d'autre part pour la deuxième voie, de limiter au maximum la présence d'angles saillants aux niveaux des macropores, avec à chaque fois comme objectif l'augmentation de la limite élastique du composite en retardant son premier mode d'endommagement et d'en augmenter par voie de conséquence la durée de vie.

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE 1 :

- [1] R. Naslain. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors : an overview. *Composites Science and Technology*, vol. 64, no. 2, pages 155–170, 2004.
- [2] F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain, M. Cataldi, Oxidation-resistant carbon fiber reinforced ceramic-matrix composites., *Composites Science Technology*; n°59 : pages 1073–85, 1999.
- [3] E. Bouillon, F. Abbe, S. Goujard, E. Pestourie, G. Habarou, B. Dambrine, Mechanical and thermal properties of a self-healing matrix composite and determination of the life-time duration. *Ceramic Engineering Science Proceeding* ; n°21, pages 459–67, 2000.
- [4] L.L. Hench. Bioceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 7, pages 1705–27, 1998.
- [5] T. Kokubo, H.-M. Kim & M. Kawashita. Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials*, vol. 24, no. 13, pages 2161– 75, 2003.
- [6] F. Christin. Design, fabrication and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC and SiC/SiC composites. *Advanced Engineering Materials*, vol. 4, no. 12, pages 903–12, 2002.
- [7] F. Christin. A global approach to fiber nD architectures and self-sealing matrices : from research to production. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 2, no. 2, pages 97–104, 2005.

- [8] E. Fitzer. The future of carbon-carbon composites. *Carbon*, vol. 25, no. 2, pages 163–90, 1987.
- [9] J.E. Sheehan, K.W. Buesking et B.J. Sullivan. Carbon-carbon composites. *Annual Review of Materials Science*, vol. 24, no. 1, pages 19–44, 1994.
- [10] : T. Windhorst et G. Blount. Carbon-carbon composites : A summary of recent developments and applications. *Materials and Design*, vol. 18, no. 1, pages 11–15, 1999.
- [11] D.L. Schmidt, K.E. Davidson et L.S. Theibert. Unique applications of carbon-carbon composite materials. *SAMPE Journal*, vol. 35, no. 3, pages 27–39, 1999.
- [12] C. Blanco, J. Bermejo, H. Marsh & R. Menendez. Chemical and physical properties of carbon as related to brake performance. *Wear*, vol. 213, no. 12, pages 1–12, 1997.
- [13] W. Krenkel et T. Henke. Design of high performance CMC brake discs. *Key Engineering Materials*, vol. 164-65, pages 421–24, 1999.
- [14] C.R. Rambo, N. Travitzky, K. Zimmermann et P. Greil. Synthesis of TiC/Ti-Cu composites by pressureless reactive infiltration of TiCu alloy into carbon preforms fabricated by 3D-printing. *Materials Letters*, vol. 59, no. 8-9, pages 1028–31, 2005.
- [15] Z. Wang, S. Dong, X. Zhang, H. Zhou, D. Wu, Q. Zhou et D. Jiang. Fabrication and properties of Cf /SiC-ZrC composites. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 10, pages 3434–36, 2008
- [16] L. Zou, N .Wali, J.-M. Yang & N.P. Bansal. Microstructural development of a Cf /ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 6, pages 1527–35, 2010.
- [17] R.D. Veltri et F.S. Galasso. Chemical-vapor-infiltrated silicon nitride, boron nitride, and silicon carbide matrix composites. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 7, pages 2137–40, 1990.

- [19] M. Drissi-Habti et K. Nakano. Microstructure and mechanical properties of Hi-Nicalon/BN/silicon nitride ceramic matrix composites. *Composites Science and Technology*, vol. 57, no. 11, pages 1483–89, 1997.
- [20] R.Naslain et F. Christin, SiC-Matrix Composite Materials for Advanced Jet Engines, *MRS Bulletin*, pages 654-658, 2003
- [21] : H. Ohnabe, S. Masaki, M. Onozuka, K. Miyahara, T. Sasa, Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components, *Composites: Part A* 30, pages 489–496, 1999
- [22] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori et K. Okamura, Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength. *Nature*, vol. 5562, no. 261, pages 683–85, 1976.
- [23] S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi et M. Omori. Synthesis of continuous SiC fibers with high tensile strength. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 59, no. 78, pages 324–27, 1976.
- [24] S.T. Mileiko. Metal and ceramic based composites. Elsevier, 1997.
- [25] C.G. Papakonstantinou, P. Balaguru et R.E. Lyon, Comparative study of high temperature composites. *Composites Part B : Engineering*, vol. 32, no. 8, pages 637–49, 2001.
- [26] R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, S. LeGallet, F. Lamouroux, L. Filipuzzi et C. Louchet, Oxidation mechanisms and kinetics of SiC-matrix composites and their constituents. *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 24, pages 7303–16, 2004.
- [27] R.Naslain, Introduction aux matériaux composites, 2-matrices métalliques et céramiques, Ed. CNRS-IMC Bordeaux, 1985.

- [28] : S. Bertrand, Amélioration de la durée de vie des composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées (PyC/SiC)_n et (BN/SiC)_n, Thèse de l'Université Bordeaux I, N°1927, 1998.
- [29] : R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, S. Le Gallet, F. Lamouroux, L. Filipuzzi, C. Louchet, Oxidation mechanisms and kinetics of SiC-matrix composites and their constituents, *Journal of materials science*, volume 39, pages 7303–16, 2004
- [30] : R. Naslain, Chemical reactivity in the processing and the interactions with the environment of ceramic matrix composites, *Solid State Ionics* n°103, pages 959-73, 1997
- [31] R. Naslain, The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites, *Composites Part A* 29A, 1145–55, 1998
- [32] K.L. Choy. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*, vol. 48, no. 2, pages 57–170, 2003.
- [33] F. Christin, Les composites carbone-carbone-carbure de silicium : une nouvelle famille de matériaux destinés à des applications à haute température. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 1979.
- [34] M.K. Kim, D.P. Kim et G.-Y. Chung, Preparation of TiB₂/C composites in a CVI reactor. *Key Engineering Materials*, vol. 334-35, no. 1, pages 329–32, 2007.
- [35] Y.S. Liu, L.F. Cheng, L.T. Zhang, Y.D. Xu et Y. Liu, Preparation and characterization of C/Si₃N₄ composites by chemical vapor infiltration. *Journal of Inorganic Materials*, vol. 20, no. 5, pages 1208–14, 2005.
- [36] : T. Tago, M. Kawase, K. Morita et K. Hashimoto. Fabrication of silicon carbide whisker/alumina composite by thermal-gradient chemical vapor infiltration. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 12, pages 3393–00, 1999

- [37] : F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain, M. Cataldi, Oxidation resistant carbon fiber reinforced ceramic matrix composites, *Composites Science and Technology*, 59, 1073-1085, 1999.
- [38] : S. Goujard, L. Vandenbulke, Deposition of Si-B-C materials from the vapour phase for applications in CMC, *Ceramic Transactions*, 46, 925-935, 1994.
- [39] K.L. Luthra, G.S. Corman, Melt infiltration SiC/SiC composites for gas turbine applications, *High Temperature Ceramic Matrix Composite (HTCMC-IV)*, pages 744-53, 2001.
- [40] S.M. Dong, Y. Katoh, A. Kohyama, S.T. Schwab et L.L. Snead, Microstructural evolution and mechanical performances of SiC/SiC composites by polymer impregnation/microwave pyrolysis (PIMP) process, *Ceramics International*, vol. 28, no. 8, pages 899–905, 2002.
- [41] Kotani, Masaki, Kohyama, Akira, Okamura, Kiyohito, Inoue et Takahiro, Fabrication of high performance SiC/SiC composite by polymer impregnation and pyrolysis method. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol. 20, no. 4, pages 309–16, 1999.
- [42] G. Ziegler, I. Richter et D. Suttor. Fiber-reinforced composites with polymer derived matrix : processing, matrix formation and properties, *Composites PartA : Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, no. 4, pages 411–17, 1999.
- [43] R. Jones, A. Szweda et D. Petrak. Polymer derived ceramic matrix composites. *Composites - PartA : Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, no. 4, pages 569–75, 1999.
- [44] : P. Greil, *Polymer Derived Engineering Ceramics*, *Advanced engineering materials* 2, No. 6, 2000.
- [45] P. Greil, *Journal of the American Ceramic Society* 1995, 78, 835.

- [46] : J. Lamon, A micromechanics-based approach to the mechanical behavior of brittle-matrix composites, *Composites Science and Technology* 61, 2259–72, 2001
- [47] : Guillaumat, Thèse Bordeaux 1 : « Microfissures des CMC : relation avec la microstructure et le comportement mécanique », 1994
- [48] : O. Loseille, Prédiction de la durée de vie des composites à matrice céramique autocicatrisante, en fatigue statique, à haute température (= 800°C), Thèse Bordeaux 1, 2010
- [49] : Roger Naslain, The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites, *Composites Part A* 29A, pages 1145–1155, 1998
- [50] : A.K. Mühlratzer, Production, properties and applications of ceramic matrix composites, *Ceramic Forum International*, n°76, pages 30-35, 1999.
- [51] : W. Yanga, H. Araki, A. Kohyama, S. Thaveethavorn, H. Suzuki et T. Noda, Fabrication in-situ SiC nanowires/SiC matrix composite by chemical vapour infiltration process, *Materials Letters* 58, pages 3145-48, 2004.
- [52] H. Hannache, R. Naslain et C. Bernard, Boron nitride chemical vapour infiltration of fibrous materials from $\text{BCl}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$ or BF_3/NH_3 mixtures : A thermodynamic and experimental approach. *Journal of The Less-Common Metals*, vol. 95, no. 2, pages 221–46, 1983.
- [53] R. Naslain, R. Pailler, X. Bourrat, S. Bertrand, F. Heurtevent, P. Dupel, et F. Lamouroux. Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI, *Solid State Ionics* 142 : pages 541 - 548, 2001.
- [54] : J. Magnant, Composites fibreux denses à matrice céramique autocicatrisante élaborés par des procédés hybrides, Thèse Bordeaux 1, 2010

CHAPITRE 2 :

Création d'un réseau de Nano Fibres de carbure de silicium

TABLE DES MATIERES CHAPITRE 2

1. Les nano fibres SiC	7
1.1. Introduction aux Nano Fibres (NF):	7
1.2. Intérêts des NF	8
2. Différents MOYENS de croissance de NF	12
2.1. Croissance en « une étape » dans un réacteur CVD :	13
2.2. Obtention SiC-NF à partir de « nanotubes de carbone (NTC) »	16
2.3. La croissance catalysée des SiC-NF en condition CVI à « partir d'un film métallique »	18
2.4. Croissance de SiC-NF avec « le catalyseur dans le précurseur »	19
2.5. Obtention de SiC-NF à partir d'un xérogel de silice	21
3. Méthode de croissance des SiC-NF en condition CVI catalysée en mode V-L-S	22
3.1. Le mode de croissance V-L-S	23
3.2. L'importance du catalyseur	31
3.3. Les résultats obtenus pour les différents catalyseurs	36
3.3.1. Le fer, le cérium et le cobalt	36
3.3.2. Le nickel	38
3.3.3. Le transport « aérien » du catalyseur	41
4. Maîtrise de la croissance des NF	45
4.1. Les principaux paramètres de croissance :	46
4.1.1. La température	46
4.1.2. La pression	48
4.1.3. Le temps de croissance	49
4.2. Les structures observées	51
4.3. Dépôt d'un film de silicium sur les SiC-NF	54
4.4. Les paramètres choisis	55
5. Caractérisation mécanique :	57
5.1. Procédure expérimentale :	57
5.1.1. Description des éprouvettes :	57
5.1.2. Dispositif de traction :	57
5.2. Observations Post Mortem :	58
5.2.1. Observations de l'échantillon avec NF :	58
5.2.2. Observations des éprouvettes sans NF (références) :	60
5.3. Résultats mécaniques :	61
5.4. Perspectives de l'utilisation de NF dans les CMC	62
6. Conclusion du chapitre:	63

Sigles et Abréviations :

VLS : Vapeur-Liquide-Solide

NF : Nano-fibres

SiC : Carbure de Silicium

CVD : Chemical Vapor Deposition

CVI : Chemical Vapor Infiltration

NTC : Nano-Tube de Carbone

PyC : Pyrocarbone

SLS : Solution-Liquide-Solide

CMR : Cancérigène, Mutagène, Reprotoxique

VSS : Vapeur Solide Solide

VS : Vapeur Solide

α : Rapport entre les débits de gaz vecteur et précurseur gazeux

EPI : Equipements de Protection Individuelle

1. LES NANO FIBRES SiC

1.1. Introduction aux Nano Fibres (NF):

Les nanostructures sont des structures qui ont au moins une de leurs dimensions comprise entre 1 et 100 nm. Les nano fibres se définissent donc géométriquement exactement de la même façon que les fibres dites classiques mais à une échelle et une structure différentes. Elles ont seulement pour particularité d'avoir un diamètre inférieur à 100 nm. Les nano structures en général, ont reçu un grand intérêt de la part de la communauté scientifique en raison de propriétés physiques et chimiques supérieures à leur homologue de taille « macro ». La découverte des nanotubes de carbone par Iijima en 1991 [1] a ouvert de nouvelles perspectives de recherches dans le domaine des matériaux en permettant d'insérer des matériaux nano dans des objets de taille macro pour en améliorer les propriétés.

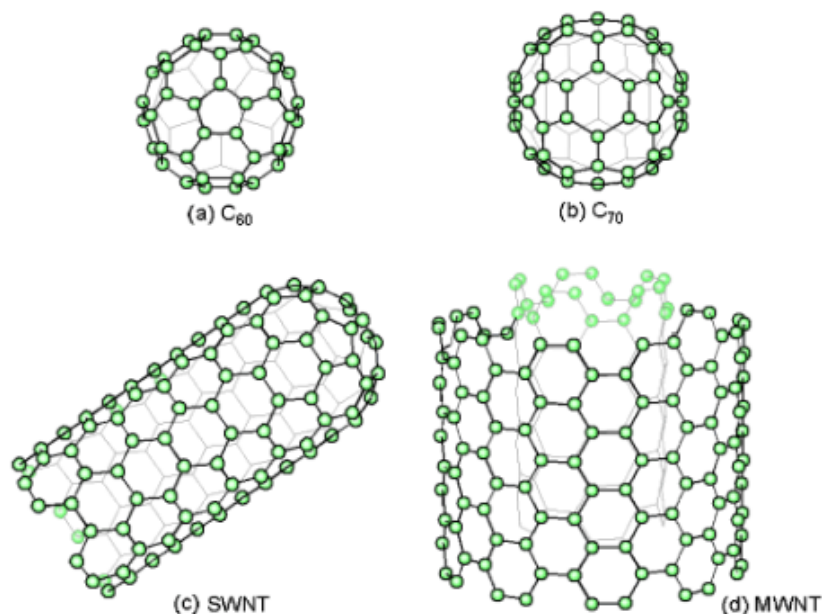


Figure 1 : Représentations schématiques de fullerène (a, b) et de Nano Tube de Carbone mono (c) et multi parois (d).

Les nano-fibres de carbure de silicium (SiC-NF) comme la globalité des nano fibres présentent des propriétés physiques très intéressantes comme par exemple une résistance à la flexion de 54 GPa et un Module de Young pouvant atteindre 650 GPa [2] (à titre de comparaison, le module de Young est de 190 et 400 GPa respectivement pour les fibres Nicalon et High-Nicalon S). Leur diamètre est de l'ordre de 50 nm et leur longueur peut atteindre 100 μ m [3].

Les nano objets du fait de leur taille (100 000 fois plus petites que celles des cellules humaines moyennes) apportent, par rapport aux mêmes objets de dimension supérieure, de nouveaux risques sanitaires.

[Les précautions de manipulation liées à ces matériaux sont développées à l'annexe 1]

1.2. Intérêts des NF

En réduisant la taille des grains, on peut espérer diminuer la taille des défauts et ainsi augmenter la résistance à la rupture. Le réseau de NF à l'intérieur de la préforme joue le rôle d'obstacle physique à la croissance des grains de SiC. La structure gagne ainsi, de façon fractale, une nouvelle dimension en créant une structure dans la structure. Ceci se rapproche du système des tendons observables dans le corps humain.

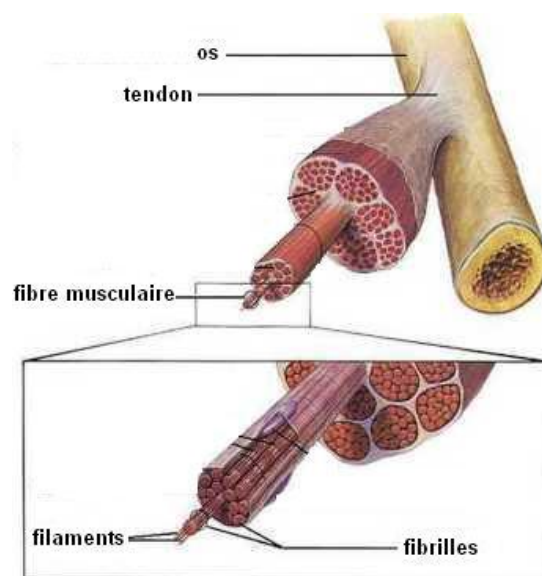


Figure 2 : Observations de l'organisation en sous-ensemble des tendons humains

Depuis la découverte des nano tubes de carbone, de nombreuses autres structures de croissance préférentielle 1D ont été découvertes. En dehors des nanotubes de carbone, des nanostructures unidirectionnelles en WS₂ [4], CS₂ [4], MoS₂ [5], BN [6], BC₂N [7], AlN

[8], GaN [9], Si₃N₄ [10], Si [11],... et des carbures de nano tubes et nano fibres ont été synthétisés.

Lors de cette thèse, les travaux de recherche ont été centrés sur les nano fibres en carbure de silicium. En effet, l'objectif est d'étudier sur le modèle des tendons humains l'effet de l'ajout d'une texture nanométrique dans une préforme fibreuse. Les fibres de la préforme étant des fibres en carbure de silicium, nous avons essayé de reproduire une structure de NF la plus proche possible de leur composition.

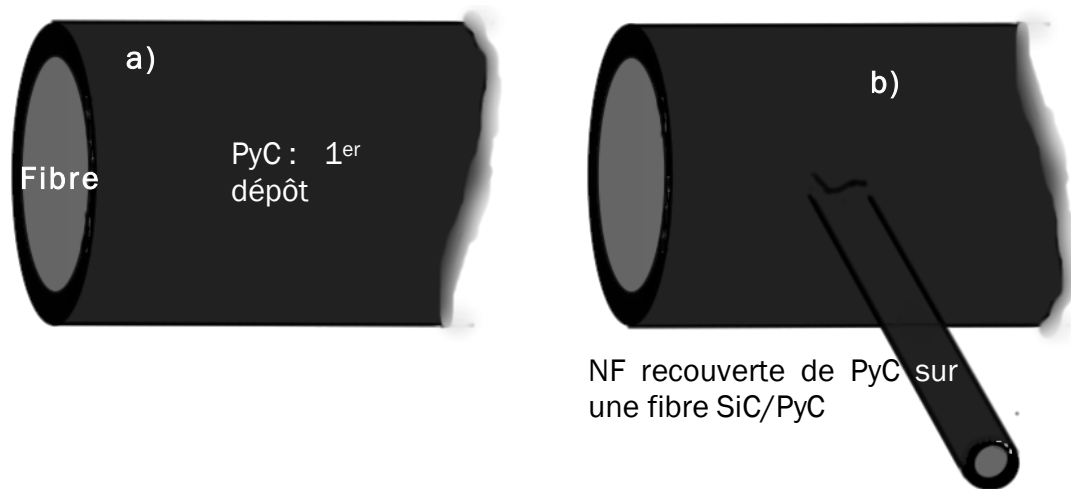


Figure 3 (a) et (b) : Schéma de l'addition de NF de SiC recouverts de PyC sur une préforme SiC/PyC

En diminuant la taille de grain de la matrice, une augmentation de la limite élastique est attendue comme le prévoit, jusqu'à une taille limite, la loi de Hall et Petch, introduite pour les métaux et transposable aux céramiques.

$$\sigma_c = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}$$

σ_c est la contrainte à la limite élastique, σ_0 est la contrainte (en GPa) de friction nécessaire au déplacement de dislocations, k est la constante ou encore la pente de Hall et Petch et d est la taille moyenne d'un grain.

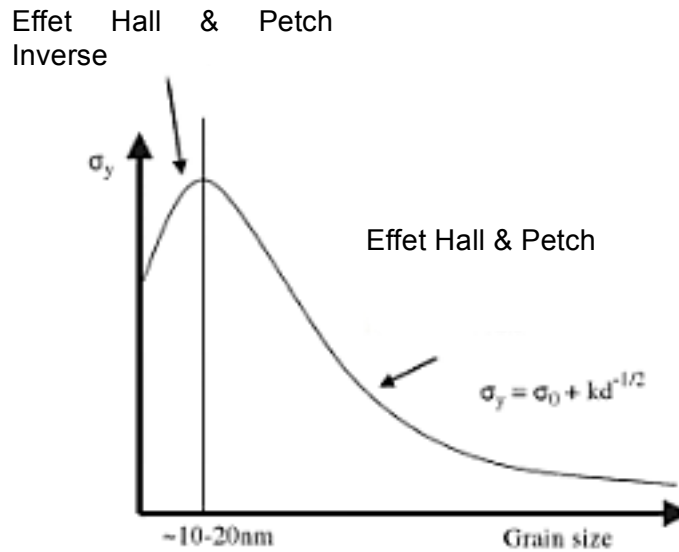


Figure 4 : Exemple de l'évolution de la limite élastique en fonction de la taille des grains de SiC [12]

Des travaux antérieurs ont montré une stabilité de la valeur du module de Young et une augmentation de la limite élastique du matériau lorsque la taille des grains diminuait [13 - 15].

De plus les travaux de G. He, sur les verres métalliques, ont montré que l'incorporation de nanostructures peut jouer un rôle très favorable sur les propriétés mécaniques des composites. G. He et son équipe ont réalisé un matériau base titane ayant un réseau de dendrites de titane (Figure 5) [16].

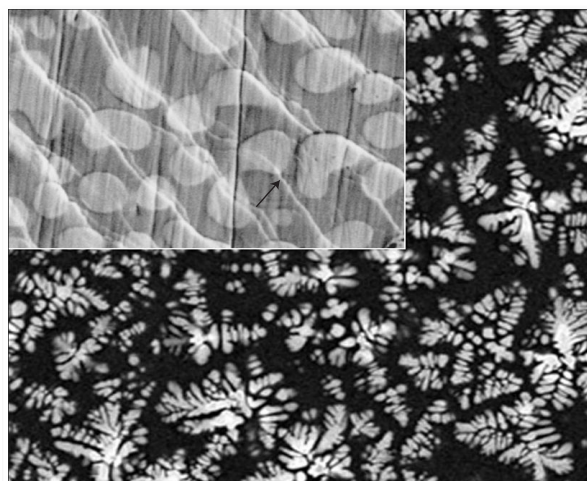


Figure 5 : Cliché MEB en mode rétrodiffusion d'une matrice composite présentant des dendrites de Ti-B (Ta, Sn) formées in situ [17]

Dans ce matériau, les bandes de cisaillement sont très localisées et limitées aux régions inter-dendritiques. La déformation se produit sous forme de bandes de cisaillement dans la matrice et par des dislocations dans les dendrites. L'instabilité mécanique du matériau est retardée par l'interaction des dendrites avec les bandes de cisaillement. La haute résistance du composite est attribuable à la matrice nanostructurée avec les dendrites agissant comme des obstacles limitant la déformation.

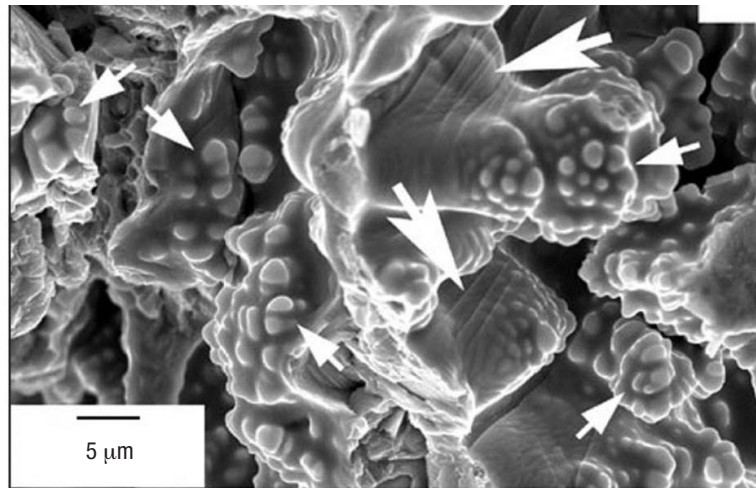


Figure 6 : Cliché MEB d'une zone sollicitée mécaniquement.

Sur le cliché, les petites flèches montrent les branches des dendrites et les grandes flèches présentent les bandes de cisaillement obstruées par des dendrites [16].

Les motifs caractéristiques en forme de craquelures dans la zone inter-dendritique de la surface de rupture indiquent que les bandes de cisaillement ont connu une déformation importante avant la rupture.

L'objectif de réaliser une croissance de nanostructure à l'intérieur de la matrice du composite devrait permettre à la fois une augmentation de la limite élastique en jouant sur la diminution de la taille des grains de SiC [18 - 20] et au réseau de jouer le rôle d'obstacle à la fissuration. L'objectif est de transposer aux céramiques les résultats observés sur les verres métalliques [16, 17]. De plus, comme il a été vu au chapitre 1 la croissance de la matrice CVI se fait par un dépôt surfacique, la présence de SiC-NF dans des zones difficilement densifiables permettrait d'avoir une base de croissance pour diminuer la forte porosité inhérente à ce type de densification.

2. DIFFERENTS MOYENS DE CROISSANCE DE NF

Pour réaliser la croissance de NF de nombreuses voies d'élaboration sont aujourd'hui utilisées aussi bien en recherche que dans l'industrie. Il sera détaillé dans un premier temps les principales d'entre elles. Par la suite, les raisons qui ont conduit à orienter cette étude vers la croissance de nano fibres selon le procédé Vapeur-Liquide-Solide (VLS) dans des conditions de Chemical Vapor Infiltration (CVI) seront développées et le procédé sera expliqué.

Le mode de croissance recherché doit remplir au mieux les conditions suivantes :

- Ne pas altérer les fibres (en utilisant par exemple une température de croissance trop élevée) : la majorité de la contrainte mécanique soumise au matériau est supportée par la préforme fibreuse. Il est donc important de ne pas venir endommager cette structure.
- Permettre une croissance homogène à l'intérieur de la préforme fibreuse : en introduisant des SiC-NF dans la préforme, la surface spécifique favorable à la future infiltration CVI en est augmentée. Si la croissance de nano-fibres se produit majoritairement en surface, le risque de voir la matrice non infiltrée correctement à cœur en serait tout autant augmenté.
- Réaliser un réseau de SiC-NF dense : pour présenter un réseau d'obstacle de croissance important et limiter la taille des grains de SiC comme vu en introduction de ce chapitre
- Obtenir des SiC-NF de longueur suffisante pour combler tout ou partie de l'espace inter-fils
- Etre transposable à l'industrie

Dans la littérature, les procédés de croissance des NF respectant au mieux les contraintes énoncées précédemment sont présentés dans la partie suivante.

2.1. Croissance en « une étape » dans un réacteur CVD :

Des SiC-NF peuvent être synthétisées à partir d'une source solide de silicium et de carbone placée dans un réacteur contenant un filament chauffé à haute température. Les NF peuvent avoir une enveloppe de Carbone [21], de SiO₂ [22] ou de BN [23]. Il est possible par cette voie d'élaboration, outre une croissance unidirectionnelle « classique », de réaliser des NF organisées en réseau [24], en un empilement de cônes [25] ou de dimensions macroscopiques [30].

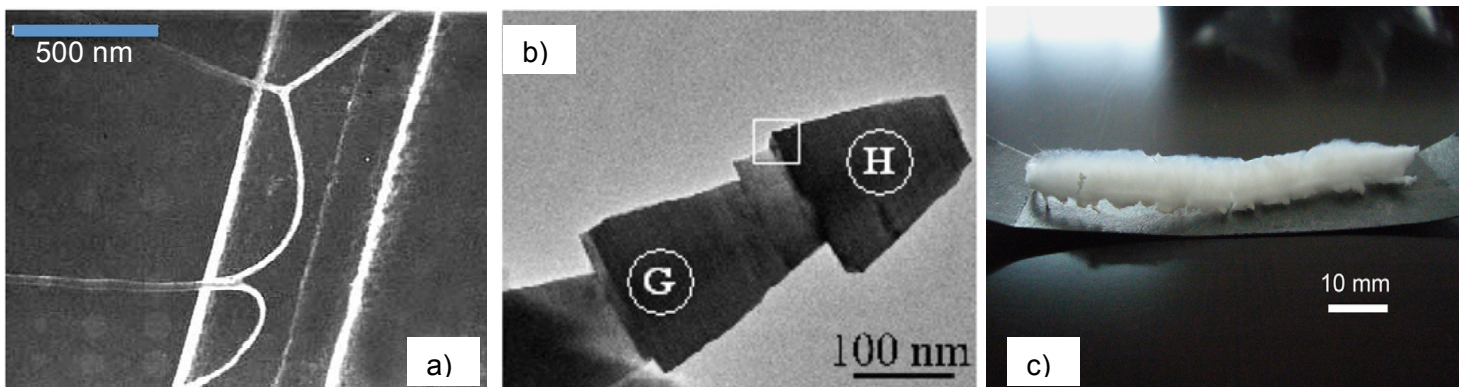


Figure 7 : Clichés MEB montrant différentes croissances de SiC-NF a) organisés en réseau [24] b) comme un empilement de cônes [25] et c) de taille macroscopique [26]

D'après le protocole mis en œuvre par Zhou et ses collaborateurs, les sources de silicium et de carbone sont apportées par un mélange compacté équimolaire de poudre de silicium [diamètre moyen 5 μm , pureté de 97,5 %] contenant des impuretés constituées de Ni, Al, Ca, Cr, Fe et Co, et de poudre de graphite [taille de grain moyen de 30 μm]. Les différentes impuretés métalliques qui se retrouvent dans le silicium vont jouer le rôle de catalyseur de croissance. Le mélange des poudres est une étape clé de ce procédé car la bonne homogénéité de la préparation est nécessaire pour obtenir un haut rendement de la réaction de croissance [27].

Le mélange compacté est ensuite placé proche de filaments de tungstène chauffés à plus de 2000 °C dans un réacteur CVD. Le réacteur est maintenu à une pression de 150 mbar et est balayé par un courant d'hydrogène de très haute pureté afin d'éviter toute réaction parasite. L'hydrogène réagit avec les poudres pour former des produits de réaction gazeux tels que SiH_x, CH_x ou des molécules organo-siliciées qui vont à leur tour

réagir et engendrer un début de nucléation à partir des impuretés de Nickel utilisé comme catalyseur, suivi d'une croissance de SiC-NF sur une plaque en silicium. Le temps de croissance est relativement court. Deux heures, par exemple, suffisent pour obtenir des SiC-NF de plusieurs μm de longueur et d'environ 10-30 nm de diamètre.

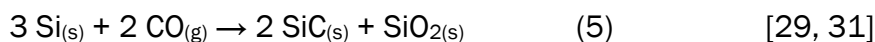
Suivant le même principe de mélange de poudres, il est également possible d'obtenir une croissance de SiC-NF sous une autre atmosphère que l'hydrogène. Le milieu réactionnel contient des poudres de Si seul ou un mélange Si-SiO₂, le graphite se trouvant sous forme de poudre, de barre ou même de creuset. Différents mécanismes réactionnels rentrent en jeu dans la formation des SiC-NF [29 - 31]. La 1^{ère} étape implique toujours la formation d'un oxyde par oxydation directe du silicium ou du carbone :



En partant d'un mélange de poudre de Si et de SiO₂, il y a formation, à partir de 1300°C de SiO_(g) suivant la réaction :



Le SiO et CO gazeux sont formés comme explicité dans les réactions (1), (2) ou (3). Dans un deuxième temps ces oxydes réagissent avec les poudres de graphite, de silicium ou ensemble pour former les SiC-NF (Réaction 4, 5 ou 6).



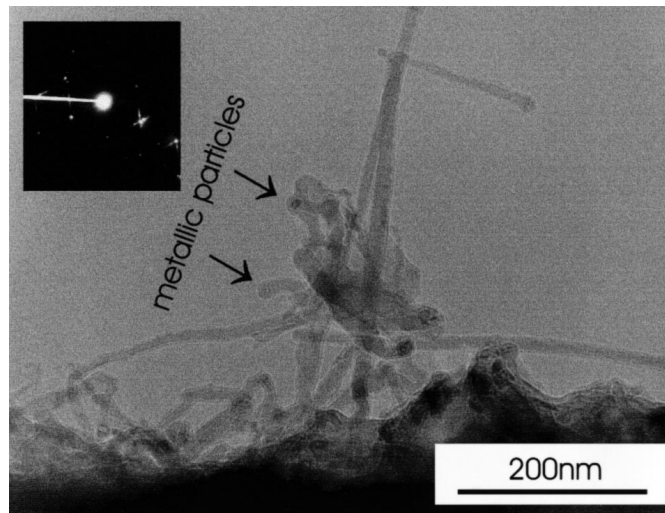


Figure 8 : Image MET de SiC-NF en 2000 obtenues par Zhou, Wang et al. [27]

L'avantage de ce mode de croissance des SiC-NF est qu'il se déroule en une seule étape et qu'il n'est pas nécessaire de déposer le catalyseur. Celui-ci est directement contenu dans les précurseurs (dans la poudre de silicium). A un niveau industriel, il est difficile de travailler avec des gaz ultra purs et d'avoir un filament chauffé à 2000 °C dans un réacteur de gros volume. De plus la longueur des SiC-NF est relativement faible (seulement quelques μm) ou alors il faut faire appel à des intermédiaires catalytiques difficiles à contrôler pour la maîtrise de la croissance [30]. Ceci rend cette méthode plutôt adaptée à la réalisation de dépôt en surface et non à cœur d'un échantillon ayant des géométries complexes.

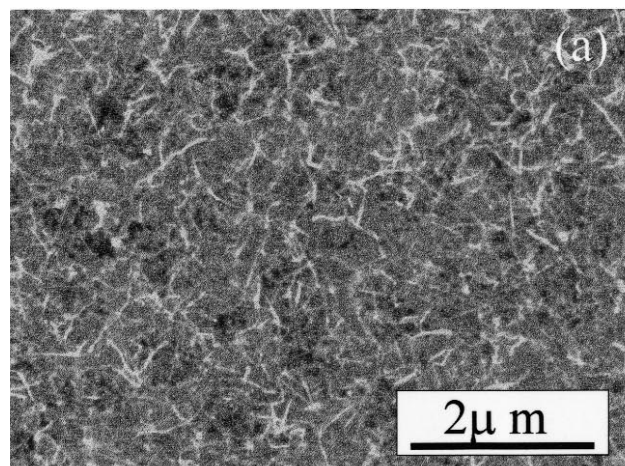
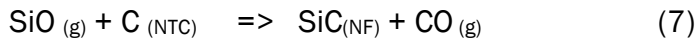


Figure 9: Image MEB de la croissance de SiC-NF obtenues par la méthode « 1 étape » [27]

2.2. Obtention SiC-NF à partir de « nanotubes de carbone (NTC) »

Il est possible d'obtenir des SiC-NF en utilisant des nano tubes (NTC) de carbone comme support. Chiu et al. [32] ont obtenu des SiC-NF en faisant réagir du SiO gazeux sur des NTC (Figure 11) selon la réaction suivante :



Il se base sur le même type d'interaction qu'au sous-chapitre précédent mais a comme principal avantage que le produit de réaction conserve la forme des NTC initiaux. Le monoxyde de silicium gazeux est obtenu par réaction d'un mélange équimolaire de silice et de silicium porté à 1300°C sous argon purifié. Dans un creuset sont disposés au fond le mélange générateur de SiO(g) et au-dessus un feutre de NTC (Figure 10).

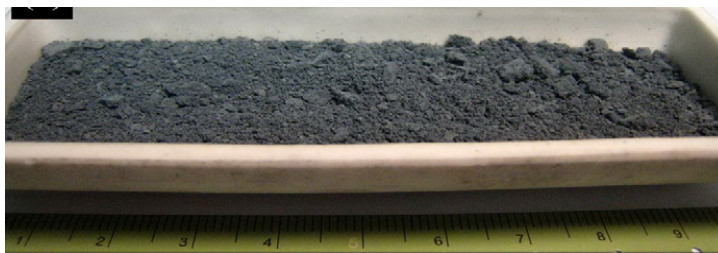


Figure 10 : Image des SiC-NF produite par Chiu et al. dans un creuset en alumine [32]

Après la réaction, il se trouve dans le creuset : des SiC-NF en haut et milieu du creuset, des SiC-NF et des SiO₂-NF en bas du creuset avec des NTC résiduels n'ayant que partiellement ou pas réagi avec le SiO gazeux.

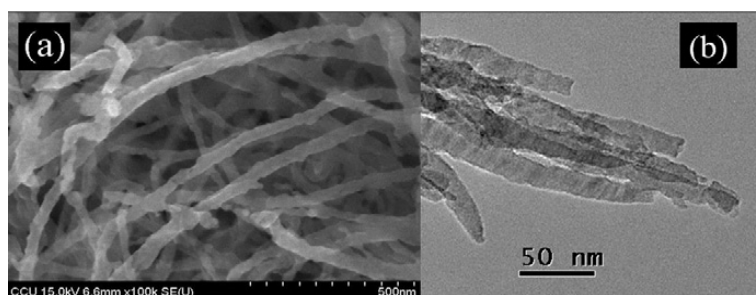
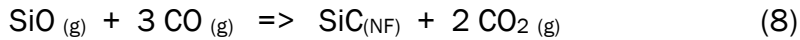


Figure 11 : Image a) MEB et b) MET de SiC-NF synthétisées dans un creuset à 1300°C [32]

Les SiC-NF ont un diamètre sensiblement équivalent à celui des NTC dont elles sont issues, c'est à dire entre 20 et 70 nm. Il se produit des variations de géométrie entre le NTC initial et la SiC-NF formée. Ceci est dû à 2 réactions additionnelles qui entrent en compétition avec celle menant à la formation directe des SiC-NF.

Elles peuvent être résumées de la façon suivante :



Les SiO et CO gazeux, issus des réactions (1, 2), réagissent et commencent une réaction de croissance épitaxiale qui tend à augmenter le diamètre des SiC-NF par rapport au NTC.



La réaction (9) a pour effet de diminuer le diamètre et la taille des NTC.

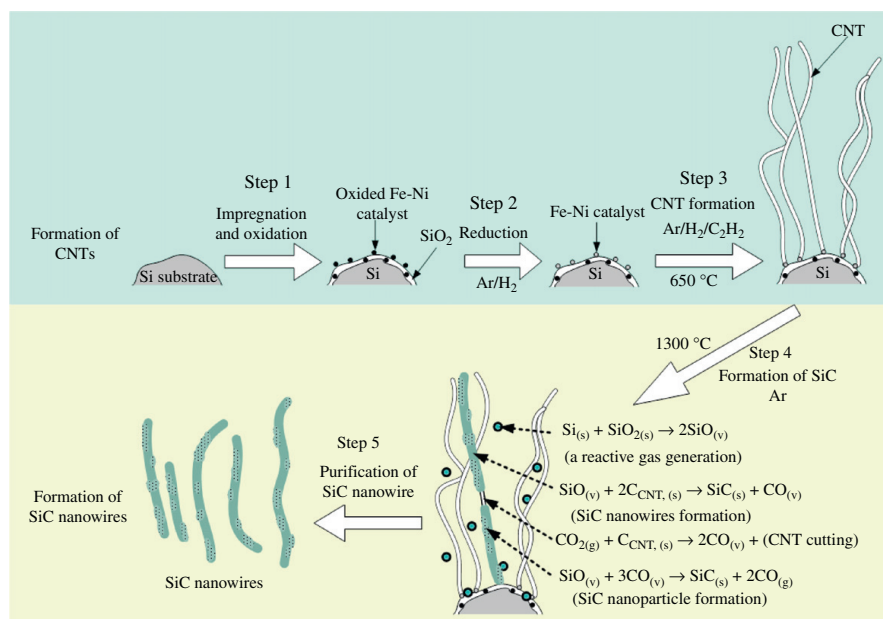


Figure 12 : Schéma de la croissance de SiC-NF obtenue à partir de NTC [33]

Cette méthode d'élaboration de SiC-NF est intéressante, car les NTC sont facilement obtenus industriellement mais il est difficile d'envisager une répartition homogène des NF dans une préforme tissée de type multi-satin au vu des contraintes géométriques de ce types de préforme. [Voir Chapitre 1 - Texture 3D]

2.3. La croissance catalysée des SiC-NF en condition CVI à « partir d'un film métallique »

La croissance de SiC-NF peut être obtenue par dépôt chimique à partir d'un organométallique ou MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) en utilisant comme précurseurs du Dichlorométhylvinylsilane $[\text{CH}_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2]$ ou du Diéthylméthylsilane $[\text{CH}_3\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$. Ces deux composés ont été choisis comme précurseurs car ils contiennent tous les deux du silicium et du carbone et qu'ils sont très volatils à basse température ce qui permet de se passer de gaz vecteur. Un film de nickel de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur tient le rôle de catalyseur réactionnel. Il est préalablement déposé sur un substrat de silicium. La réaction de formation des SiC-NF se produit à basse température $[900^\circ\text{C}]$, basse pression $[50 \text{ mTorr}]$ et faible temps de croissance $[0.5 - 2 \text{ heures}]$. Ce qui est un avantage pour tous les échantillons thermosensibles [34, 35].

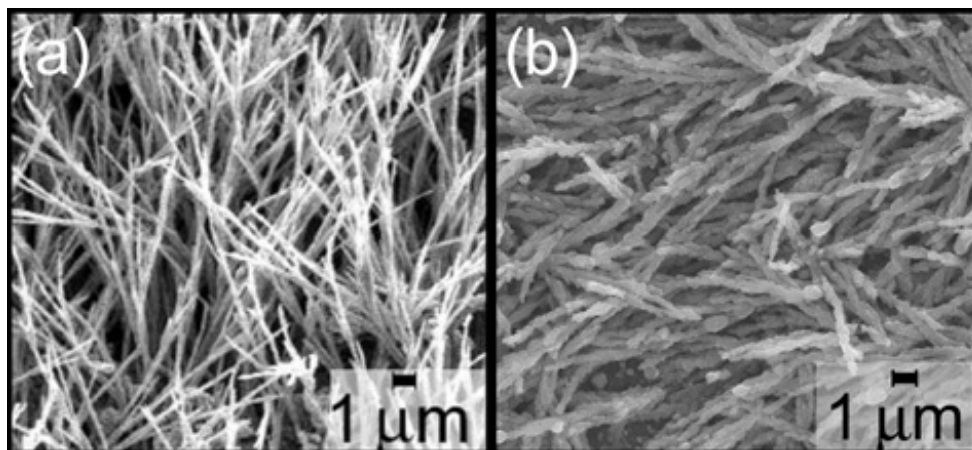


Figure 13 : Image MEB de SiC-NF recouvertes d'une couche de pyrocarbone obtenues par (a) dichlorométhylvinylsilane et (b) par diéthylméthylsilane à 900°C [35]

Quel que soit le précurseur, les NF obtenues présentent un diamètre compris entre 40 et 100 nm, une longueur moyenne supérieure à $10 \mu\text{m}$ et sont revêtues d'une couche de carbone de l'ordre de 2 nm. Ce dépôt de carbone n'est pas forcément préjudiciable car il représente la même interphase que l'on dépose sur les fibres. En effet, comme il a été vu précédemment le Pyrocarbone (PyC) comme interphase joue un rôle important dans les propriétés mécaniques du composite, il est attendu la même chose de ce dépôt surfacique. Par contre s'il est facile de pouvoir déposer du PyC par ce procédé ou par d'autres [36], il est moins facile d'obtenir une croissance homogène de SiC-NF. Dans ce cas les dépôts se font sur une surface plane mais on peut imaginer qu'il est difficile

d'envisager ce type de croissance dans des préformes fibreuses où les perturbations spatiales (flux perturbés, appauvrissement de gaz réactifs entre le bord et le cœur de préforme...) sont importantes. Ceci étant le cas des préformes fibreuses tissées, cette méthode semble difficilement transposable au type de composite envisagé [37].

2.4. Croissance de SiC-NF avec « le catalyseur dans le précurseur »

Il est possible de réaliser la croissance de SiC-NF à « basse température ». Ce procédé utilise les réactions entre du sodium métallique, du tetrachlorure de silicium [SiCl_4] et du ferrocène [$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$] dans un autoclave à 500°C . Dans ce procédé, le ferrocène est utilisé non seulement comme matériau source de C, mais également en tant que catalyseur.

Le mécanisme de croissance est schématisé à la figure 14 :

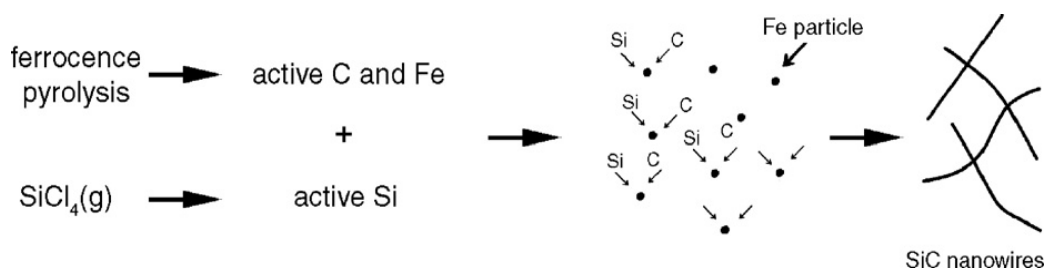


Figure 14 : Schéma de croissance de SiC-NF à basse température (500°C) [38]

Tous les réactifs sont analytiquement purs, et employés sans autre purification. La réaction s'effectue dans un autoclave en acier inoxydable. La solution de croissance chargée dans l'autoclave comprend SiCl_4 et $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ et un excès de sodium métallique. L'autoclave est scellé et chauffé dans un four électrique. La température est portée à 500°C et est maintenue à ce niveau pendant 10h. L'autoclave est refroidi naturellement à température ambiante. Les produits dans l'autoclave sont collectés et traités avec de l'éthanol, un acide chlorhydrique et 40% de solution de HF. Enfin le tout est lavé avec de l'eau distillée et de l'éthanol plusieurs fois pour éliminer les dernières impuretés puis séché sous vide pendant 4 heures [38].

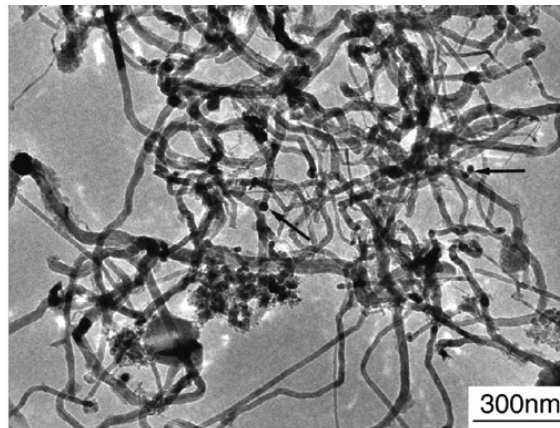
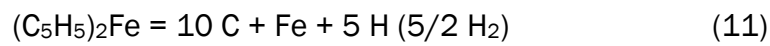


Figure 15 : Cliché MEB de SiC-NF réalisées par une croissance en solution et à basse température (500 °C) [38]

La formation des SiC-NF peut se résumer par la réaction :



La réaction (10) se décompose selon les trois réactions suivantes :



Le mécanisme de croissance par solution catalysée est dit dans ce cas Solide-Liquide-Solide (SLS). Il est proche du mécanisme VLS cité précédemment. Dans ce cas une gouttelette métallique à l'échelle nanométrique catalyse la décomposition des précurseurs et la croissance cristalline des nano-fibres. Le protocole de croissance est simple et facilement maîtrisable.

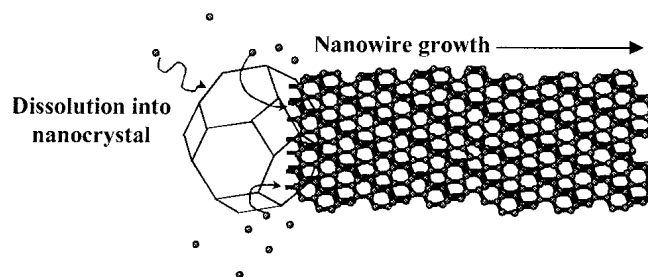


Figure 16 : représentation du mécanisme de croissance catalysée du NF en solution [39]

Par contre, la croissance est ex-situ et l'introduction des SiC-NF dans un deuxième temps se heurte aux contraintes spatiales occasionnées par la texture fibreuse. Il s'agit des mêmes difficultés que pour la croissance de SiC-NF à partir de NTC.

2.5. Obtention de SiC-NF à partir d'un xérogel de silice

Il est possible d'obtenir des SiC-NF en utilisant comme base de croissance des xérogels de silice.

Dans ce cas, la réduction carbothermique des xérogels contenant des nanoparticules de carbone peut être réalisée dans un four. Les granulés de xérogel réactifs sont chargés dans des creusets en graphite et placés dans la zone chaude de l'enceinte [40, 41].

Ce mécanisme opératoire a été réalisé par Meng et ses collaborateurs, en utilisant un programme de chauffage des xérogels avec une montée en température de 15 ° C/min depuis la T_{amb} jusqu'à 1650 °C, maintenue pendant 1,5 h, suivi d'une montée à 1800 °C, pendant 30 min. L'enceinte du réacteur a été maintenue sous un balayage d'argon à une pression constante de 0,1 MPa sous un débit de 1500 l/min pendant l'ensemble de l'expérience [42].

Lors de l'expérience, la réaction de réduction entre le SiO₂ et le carbone (C/SiO₂ xérogel) peut provoquer la formation de vapeur d'oxyde de carbone et de silicium (CO, SiO), à partir de 1650 °C, suivant les réactions : [43, 44]



Ensuite, les réactions (4) et (7) peuvent avoir lieu dans le four :



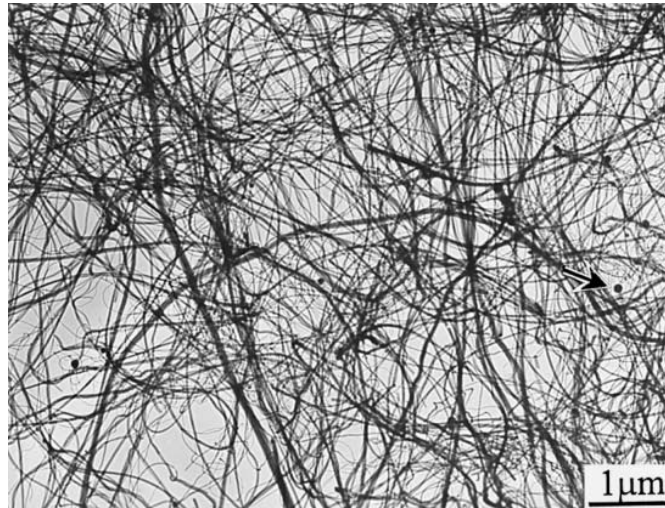


Figure 17 : Cliché d'une croissance de SiC-NF obtenue par réduction carbothermique de Xérogel de Silice à haute température catalysée par du Fer [45]

Cette technique se base sur le même mécanisme réactionnel qu'au sous chapitre 2.1. mais présente l'avantage de pouvoir réaliser directement la croissance de SiC-NF en cœur de préforme. En effet, il est possible d'imaginer un système où le Sol-Gel réalisé en cœur de matériau pourrait mener à une germination de NF [46]. Le problème de cette méthode est la température d'obtention des NF qui se réalise entre 1500 et 1800°C dans un milieu riche en oxydes. Le risque d'endommagement de la structure fibreuse est important. [Voir Chapitre 1 - Fibres]

Pour toutes les raisons vues précédemment (croissance ex-situ, température de croissance supérieure à la température max de stabilité des fibres SiC, ...) ces différents procédés n'ont pas été retenus pour cette étude. Le procédé retenu est la croissance VLS (Vapor-Liquid-Solid) en mode CVI. Une présentation de ce dispositif, ainsi que ces avantages et inconvénients sont discutés dans la partie qui suit.

3. METHODE DE CROISSANCE DES SiC-NF EN CONDITION CVI CATALYSEE EN MODE V-L-S

La croissance VLS après un dépôt du catalyseur via une solution de nitrate de X (X étant le métal choisi comme catalyseur) a été retenue comme méthode de croissance des SiC-NF à l'intérieur de la préforme. Le mécanisme VLS est en effet un des seuls procédés

permettant d'obtenir un réseau contrôlé de nano-fibres de carbure de silicium à l'intérieur d'une préforme fibreuse et à « basse température » (entre 900 °C et 1100 °C).

L'utilisation du catalyseur est indispensable, même si la croissance est possible sans, pour maîtriser le renforcement par des SiC-NF. De nombreux paramètres, tels que la température, le débit, la pression et le temps de croissance influent directement sur la géométrie et la nature des SiC-NF obtenues par ce type de croissance.

Dans cette partie, nous présenterons une étude détaillée du mécanisme VLS et du choix du catalyseur. En suivant, les résultats expérimentaux sur le positionnement du catalyseur et le développement du protocole de croissance seront détaillés et illustrés.

3.1. Le mode de croissance V-L-S

La croissance catalysée et contrôlée de whiskers, et plus récemment de nano-fibres, a été découverte par Wagner et Ellis en 1964 [11]. Ils ont montré que des whiskers de Si peuvent être produits en chauffant un substrat de Si recouvert par des particules d'or dans un environnement gazeux de SiCl_4 et H_2 . Ils ont déterminé que le diamètre des Si-NF est déterminé par la taille des particules d'or. Ils ont nommé ce mécanisme VLS pour les trois phases en présence : le précurseur en phase vapeur, la gouttelette de catalyseur liquide et le produit solide cristallin (Figure 18).

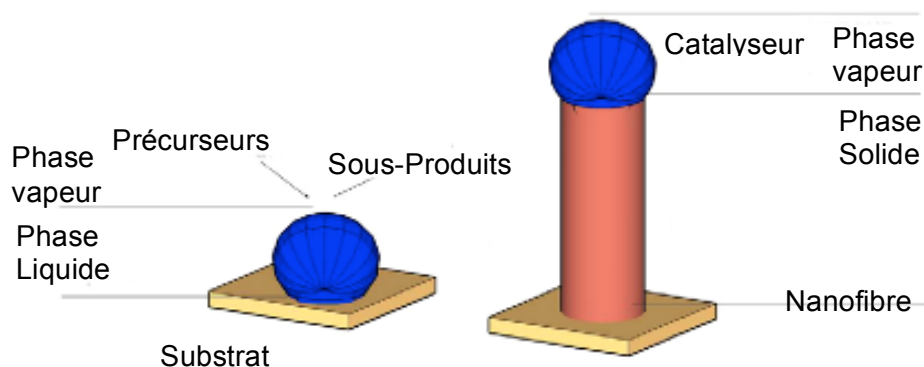


Figure 18 : Schéma montrant les différents paramètres intervenant dans une croissance de nano-fibre [48]

Ce mécanisme a été utilisé aussi pour décrire la croissance de Whiskers, de NTC et de NF. Toute croissance unidirectionnelle utilisant un catalyseur métallique est assimilée à une croissance de type VLS. On parle de croissance assimilée VLS car dans certains procédés on utilise un modèle Vapor-Solid-Solid (VSS) ou Solid-Liquid-Solid (SLS) comme vu au sous-chapitre précédent [62]. Il est important de comprendre pourquoi la croissance s'effectue selon une direction privilégiée et comment en maîtrisant les différents paramètres de la croissance on peut influencer sur l'orientation, pour passer d'une germination conduisant à un dépôt « surfacique » à une croissance présentant une orientation privilégiée. A titre d'exemple, la répartition du catalyseur, son emplacement et sa nature, agit sur la densité de structure 1D que l'on va retrouver en surface de support de croissance [50]. La température, la pression, le flux de gaz réactifs et les variations de sa composition vont influencer directement sur des paramètres comme la vitesse de croissance ou sur les propriétés structurales comme la longueur et le diamètre des nano fibres (Figure 19) [51, 52].

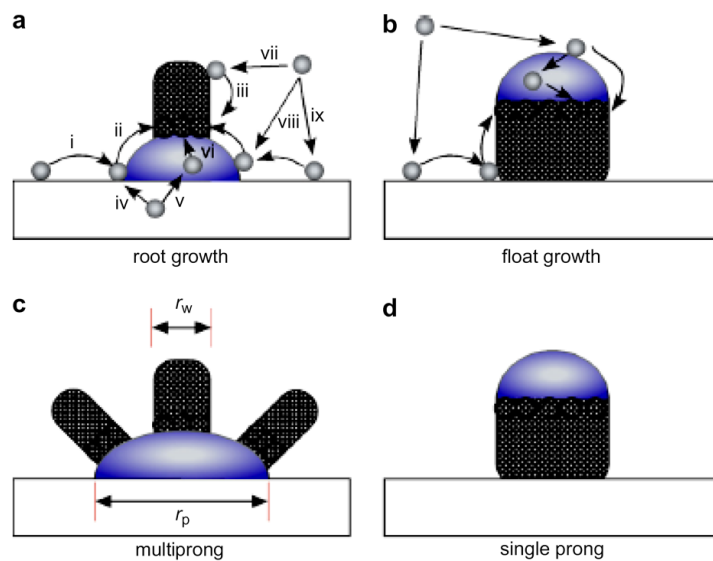


Figure 19 : Les processus catalysés probables (a) « Root Growth » : la particule reste au bas de la nano-fibre. (b) « Float Growth » : le catalyseur reste dans la partie supérieure de la nano-fibre. (c) « Multiprongs Growth » : plus d'une nano-fibre croît sur la bille de catalyseur. (d) « Single Prongs Growth » : une NF correspond à une bille de catalyseur [61].

Dans la plupart des cas observés lors de ces différents types de croissance, on a une croissance de la NF avec une progression de la goutte de catalyseur en sommet de celle-ci. Dans notre cas, aucune goutte de catalyseur n'a été observée au sommet des NF,

l'absence pourrait être expliquée par une chute de la bille de catalyseur (Figure 20) [55 - 57].

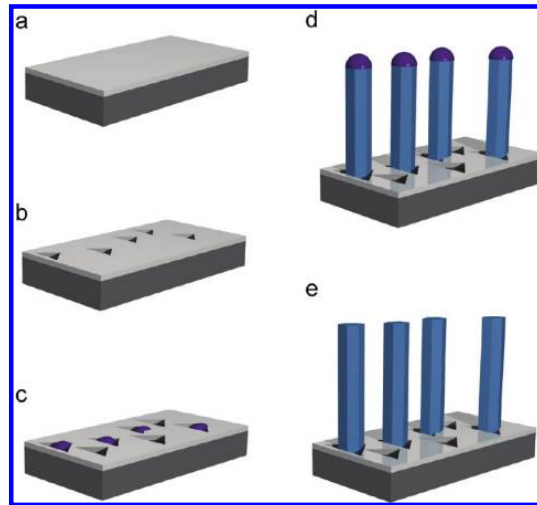


Figure 20 : Schéma de croissance de nano-fibres de In-As. La chute de la bille de catalyseur d'indium se produit lors du refroidissement de l'échantillon [59]

Ce n'est pas la seule possibilité. Il a été observé une croissance de SiC-NF présentant, dans certains cas, une diminution du diamètre entre la base et le sommet. Le haut de la structure formant une pointe. Deux mécanismes possibles expliquent l'effilage des nano-fibres synthétisées: Soit le nickel présent à l'extrémité de la NF est transféré en partie dans la NF lors de la croissance. Ceci réduit graduellement la taille de la nanoparticule de catalyseur et de la NF. Une fois que la pointe est complètement déchargée de nickel, un dépôt final de silicium non catalysé provoque un épaississement de la pointe. Autre possibilité, une croissance non catalysée sur les parois latérales de la NF maintient une forme conique à la croissance unidirectionnelle (Figure 21).

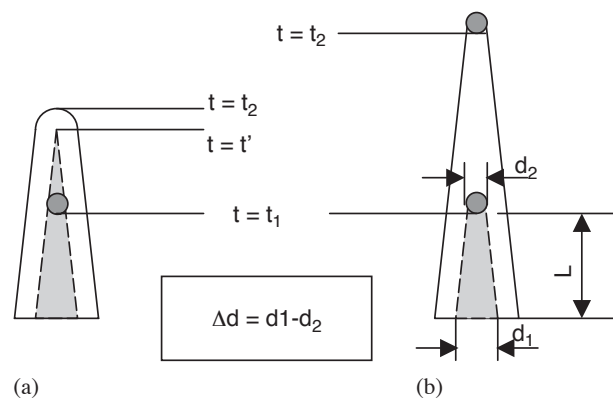


Figure 21 : Schéma d'une croissance VLS ne laissant pas de catalyseur en pointe [60]

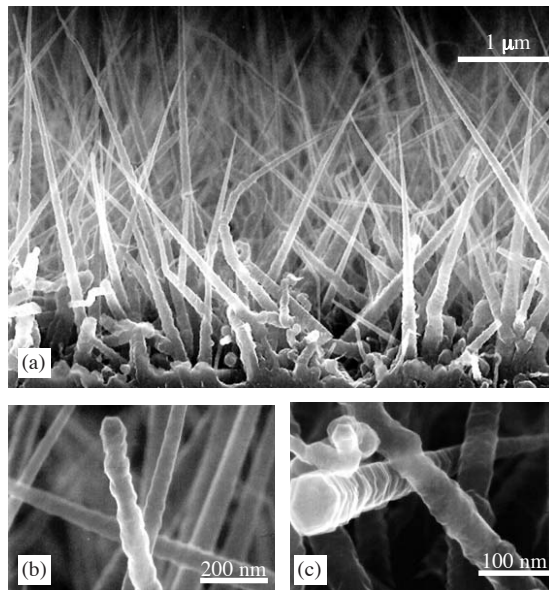


Figure 22 : clichés MEB montrant une croissance VLS de silicium sans une bille de catalyseur en pointe de nano-fibre [60]

Lors d'une croissance de Si-NF catalysée par du titane, le réseau observable sur la figure 22 a été obtenu [60]. Ceci se rapproche du type de croissance que l'on a parfois observé lors de cette étude (Figure 23).

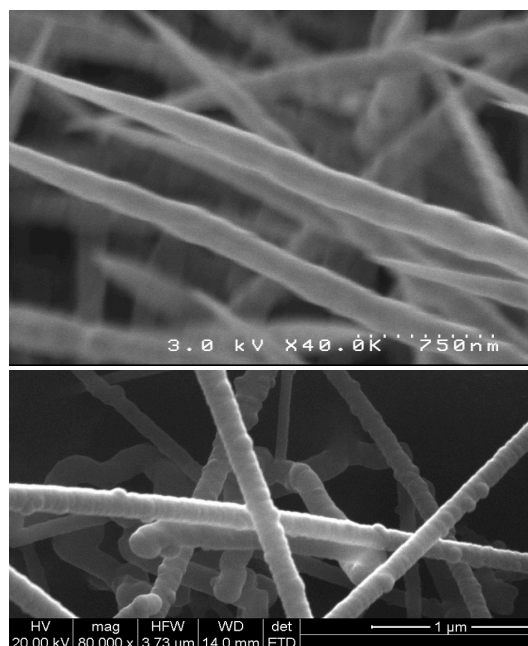


Figure 23 : clichés MEB montrant une croissance VLS obtenue au LCTS.

Une autre possibilité est un mode de croissance de type « root growth », vu au début de ce chapitre. C'est à dire que la croissance se fait avec la bille de catalyseur en contact avec le support. C'est le mode de croissance principal supposé des NF lors de cette étude (cf paragraphe 3.2 *L'importance du catalyseur*).

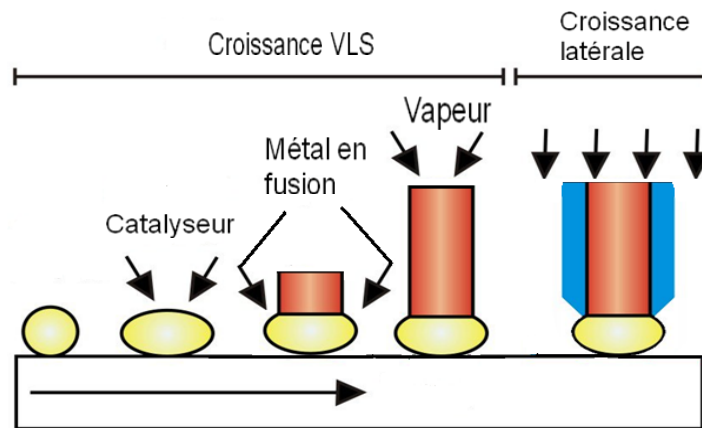


Figure 24 : Schéma reprenant les étapes de la croissance VLS et de la croissance latérale

Ce mode de croissance est essentiellement observé pour les NTC avec une croissance de type VS (Figures 24 et 25).

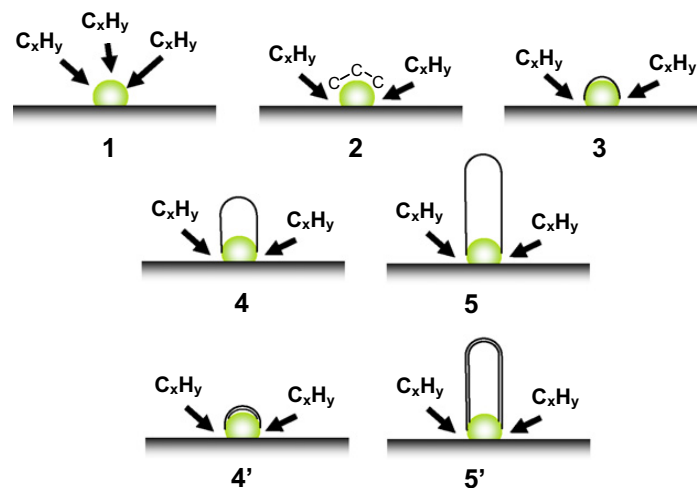


Figure 25 : Schéma reprenant les étapes de la croissance de NTC avec la bille de catalyseur qui reste fixée au support [54]

Il est difficile de pouvoir déterminer le type exact de croissance des nano-fibres. Il est possible qu'il y ait, en fonction des conditions environnementales et/ou surfacique, une croissance sur une bille de catalyseur qui reste en contact avec le support (root growth)

ou une croissance de type « top growth » avec chute ou appauvrissement de la bille de catalyseur ou même que les deux phénomènes se produisent simultanément. C'est cette dernière possibilité, qui est la plus probable dans le cadre de cette étude.

Même si le mode exact n'est pas déterminé avec certitude, et qu'il est possible que plusieurs modes de croissance se produisent simultanément, on peut néanmoins prendre en considération que pour chaque croissance de type VLS il est possible de fixer quatre éléments majeurs de croissance des NF :

- L'échange de la phase gazeuse avec la goutte de catalyseur métallique
- La sursaturation du catalyseur liquide en silicium et carbone
- Les conditions environnementales
- Le processus de germination

Les quatre éléments ci-dessus, qui permettent le passage de la bille de catalyseur aux nano-fibres, sont détaillés dans la partie suivante.

i) Échange entre la phase gazeuse et le catalyseur métallique :

Une étape préalable à la croissance VLS est le mouillage du support par la bille de catalyseur. Le diamètre de la bille influe sur le diamètre de la NF [50, 62, 63]. Dans un premier temps, les précurseurs doivent être acheminés vers la surface de l'échantillon et plus précisément vers la surface du catalyseur (Figure 26). Dans notre cas il s'agit du MTS véhiculé par l'hydrogène qui se décompose probablement en silicium et carbone au contact du catalyseur liquide. Dans un deuxième temps, les espèces réactives sont incorporées dans le catalyseur. Le coefficient d'incorporation est le rapport entre les espèces qui rentrent effectivement dans le catalyseur après avoir été adsorbées et celles qui désorbent ou diffusent ailleurs.

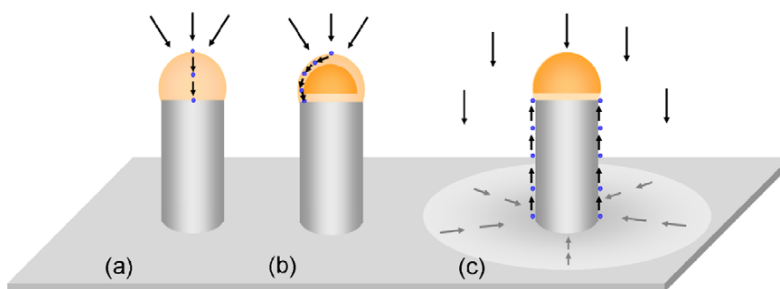


Figure 26 : Modèles de diffusion des molécules de précurseurs dans le catalyseur: (a) VLS classique avec diffusion à travers un catalyseur liquide, (b) une particule partiellement fondue avec l'interface liquide et le noyau solide, (c) un catalyseur de croissance solide ayant une interface liquide avec la nano-fibre et une zone de diffusion supplémentaire [64]

L'énergie d'activation de croissance peut être liée au phénomène d'adsorption ou de diffusion en surface. Le rôle essentiel du catalyseur semble être l'abaissement de l'énergie d'activation de la nucléation à l'interface [48].

ii) La sursaturation du catalyseur liquide

Pour parvenir à une croissance de nano fibres, le catalyseur métallique ou phase collectrice doit être sursaturé en espèces sources (ici en carbone et silicium) à un niveau suffisant pour permettre (i) la précipitation à l'interface liquide-vapeur ou liquide-solide et (ii) la croissance à l'interface [catalyseur/nano-fibre] [49, 50, 61].

iii) Les conditions environnementales

Les conditions environnementales jouent un rôle prépondérant sur la croissance de nano fibres. On peut par exemple noter que l'apport en précurseurs (débit du gaz vecteur, concentration des précurseurs,...) change la vitesse de solubilisation [65], la température du réacteur influe sur la tension de surface de la bille du catalyseur ou la solubilité de celle-ci (température du réacteur de croissance) [66], le support peut réagir avec le catalyseur et en changer la composition ou impliquer différentes orientations de croissance [67]. C'est pour cela que, en plus des espèces réactives et du catalyseur, la géométrie, l'emplacement et la densité des NF obtenues sont directement concernés par

la température, la pression, le débit des espèces réactives et du gaz vecteur, le choix du ou des précurseur(s) et le rapport [gaz vecteur/précurseur]. L'influence des divers paramètres expérimentaux sera discutée plus en détail dans la suite de cette étude.

iv) Le processus de germination

Les énergies de surface des plans $\{1\ 1\ 1\}$ du SiC- β sont d'environ $0,28\text{ erg.m}^{-2}$ (à 1100°C), ce qui est beaucoup plus faible que celles des autres plans réticulaires tels que le $\{1\ 1\ 0\}$ ($0,35\text{ erg.m}^{-2}$) et $\{2\ 1\ 1\}$ ($0,40\text{ erg.m}^{-2}$) [68, 69]. C'est pourquoi, les nano-fibres de SiC croissent de façon préférentielle dans la direction $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ pour minimiser l'énergie liée à la croissance [68, 70 - 73].

La croissance continue des nano-fibres de SiC le long de la direction $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ pourrait être expliquée comme une succession de dépôts d'atomes de Si et C sur la surface de croissance $\{1\ 1\ 1\}$ dans un processus de développement couche par couche [68, 74, 75].

Le SiC peut aussi croître le long d'autres axes que la direction principale $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$. Les changements d'orientation après la formation de défauts (par exemple, fautes d'empilement) sont thermodynamiquement favorables en termes de diminution de l'énergie libre totale [68, 75]. Ils peuvent conduire à la formation de différents types de défauts [72, 75].

L'effet des dislocations sur la croissance des cristaux a été rapporté pour la première fois par Burton et ses collaborateurs il y a 60 ans [76]. Dans un cristal parfait la croissance ne peut se produire que si des nouvelles surfaces sont formées et ceci couche-par-couche. Le taux de croissance des cristaux unidirectionnels est beaucoup plus élevé en raison de la présence de défauts (dislocations, ...). Le premier rapport traitant d'une croissance unidirectionnelle utilisant les dislocations a été rapporté par Sears en 1955 pour le mercure [77].

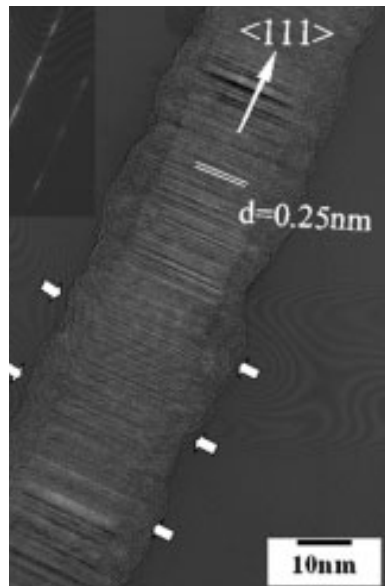


Figure 27 : image HRTM des différents plans de croissance de SiC empilés suivant la direction $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ du SiC-NF [74]

Le mode VLS, quel que soit le type (root, top, ...), permet de maîtriser le développement de SiC-NF en localisant la croissance au niveau de la bille de catalyseur métallique (fondue partiellement ou totalement). La direction préférentielle $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ permet de maintenir une tendance rectiligne à la croissance [72].

Plusieurs catalyseurs permettent de réaliser une croissance de SiC-NF. Mais pour cela, le catalyseur, comme il a été énoncé précédemment, ne doit pas être perturbé par l'environnement (gaz vecteurs, support de croissance,...) et doit être opérationnel dans les conditions acceptables pour la préforme fibreuse (température).

Dans la partie qui suit, la pertinence de différents catalyseurs est discutée.

3.2. L'importance du catalyseur

Bien que la croissance de SiC-NF soit théoriquement possible sans catalyseur, la germination pouvant débuter au niveau des défauts de surface de la couche de PyC (interphase) [47], le catalyseur permet de mieux maîtriser l'étape de germination et ainsi plus généralement la croissance.

On peut voir à la figure 28 un départ de croissance au niveau d'un défaut de surface.

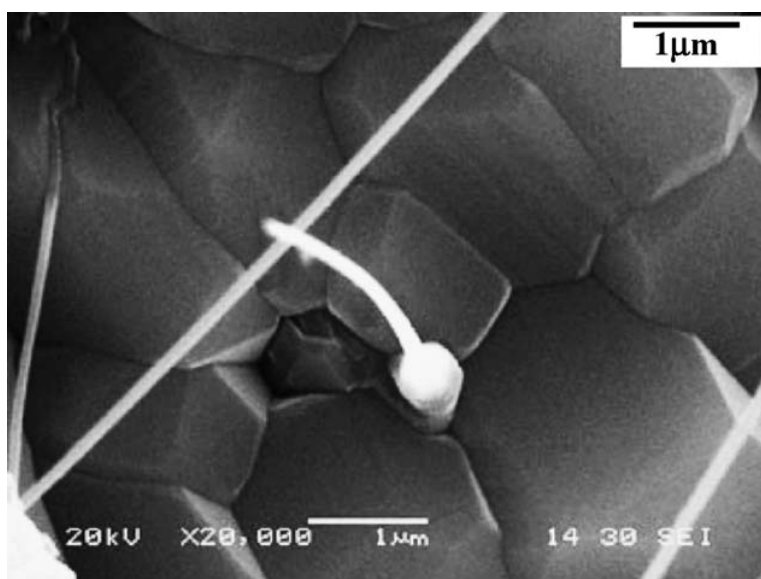


Figure 28 : croissance de SiC-NF au niveau d'un défaut surfacique d'un film de SiC [47]

En effet, le catalyseur permet de densifier plus ou moins la préforme en fonction de sa concentration et d'obtenir une croissance dans les zones plus difficilement accessibles aux gaz réactifs (comme le cœur de l'échantillon). Il est donc un élément essentiel à la croissance de NF dans une préforme fibreuse tissée 3D, si l'on souhaite un réseau de NF relativement dense et homogène.

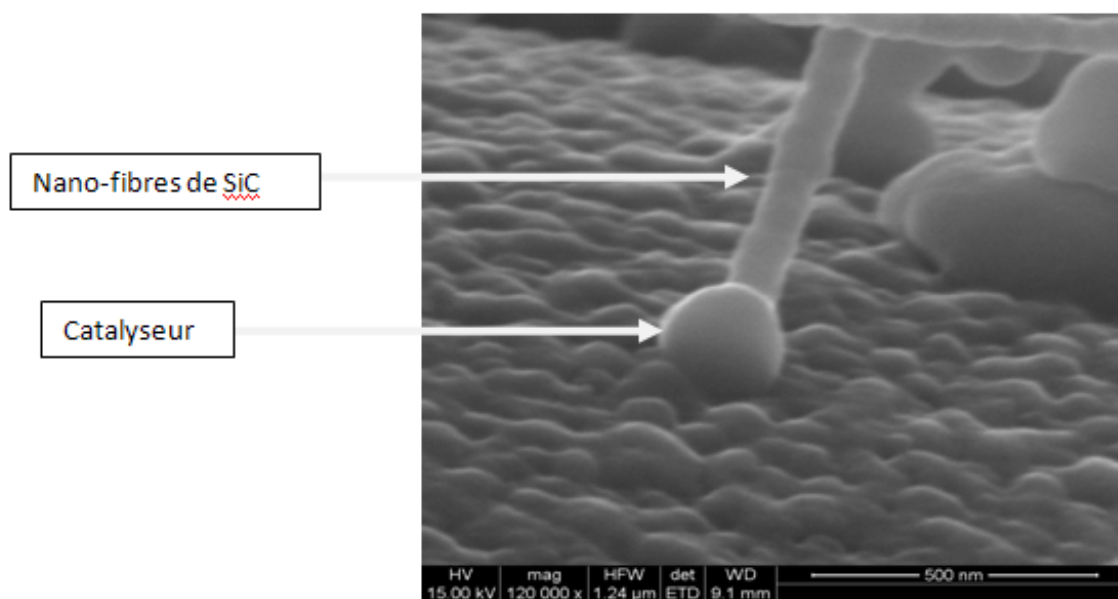


Figure 29 : Croissance de SiC-NF sur une goutte de catalyseur Nickel

Comme vu précédemment, le catalyseur doit permettre une dissolution convenable des gaz réactifs à la température fixée pour la croissance afin d'assurer la sursaturation nécessaire à la cristallisation de l'espèce souhaitée. Mais en même temps, il ne doit pas réagir avec le support (dans notre cas une interphase en PyC) au risque, par exemple, de former une couche inhibitrice de croissance sur la goutte de catalyseur.

Différents catalyseurs ont été testés lors de cette étude : Fer, Cobalt, Nickel et Cérium. Ils ont tous été fixés au niveau de l'échantillon en suivant le même protocole. Le catalyseur est déposé à partir d'une solution de nitrate métallique. Quatre étapes sont nécessaires pour répartir le catalyseur sur la préforme à partir de cette solution :

- (1) La préforme fibreuse est immergée pendant 15 min dans une solution de nitrate métallique à une concentration optimisée de 0,02 mole/L.
- (2) Après l'imprégnation, le solvant est évaporé en plaçant l'échantillon dans une étuve portée à 100°C.
- (3) Cette préforme est alors introduite dans un four CVI qui est porté progressivement en température jusqu'à 900°C, le nitrate déposé se transforme alors en oxyde.
- (4) L'oxyde est réduit sous H_2 et l'on obtient du métal pur en surface des fibres de la préforme.

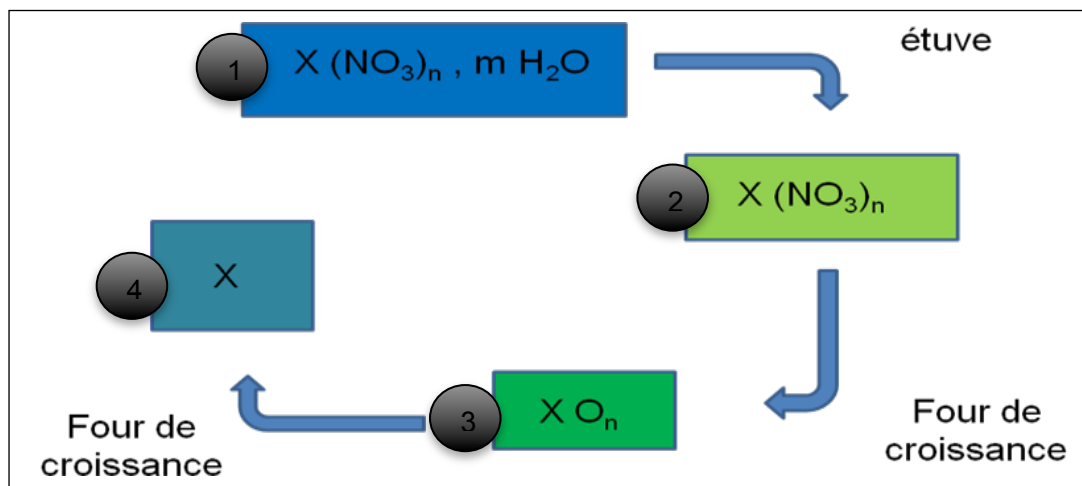


Figure 30 : Schéma représentant les étapes nécessaires pour déposer le catalyseur sous forme métallique sur la préforme

Afin d'obtenir la répartition du catalyseur la plus homogène et la plus dispersée possible deux étapes du protocole sont particulièrement importantes :

- Le choix d'un solvant qui permette une mouillabilité optimale,
- La réalisation d'une « évaporation flash » dans l'étuve.

Le solvant qui a été retenu est l'éthanol. Et ce pour trois raisons :

- Il permet, contrairement à l'eau, d'obtenir une mouillabilité suffisante de l'échantillon à cœur pour y déposer suffisamment le catalyseur.
- Sa température d'évaporation de 78°C permet la réalisation d'une évaporation « flash » à relativement basse température.
- Il n'est pas nocif et ne demande pas de précautions. Contrairement au butane-2-one qui permet une bonne mouillabilité de la structure mais nécessite l'utilisation d'EPI (Equipement de protection individuelle) en raison de son classement CMR.

On peut voir la différence de répartition de catalyseur entre une évaporation « instantanée » et progressive du catalyseur sur les figures 31 et 32.

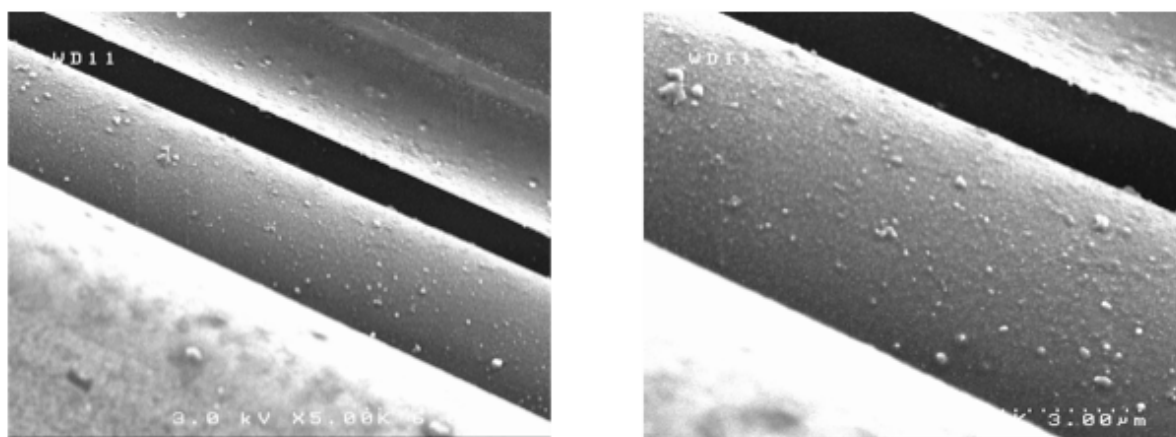


Figure 31 : clichés MEB : répartition du catalyseur sur tissu 2D [NL 202/PyC] après une évaporation « flash » du catalyseur à 100°C

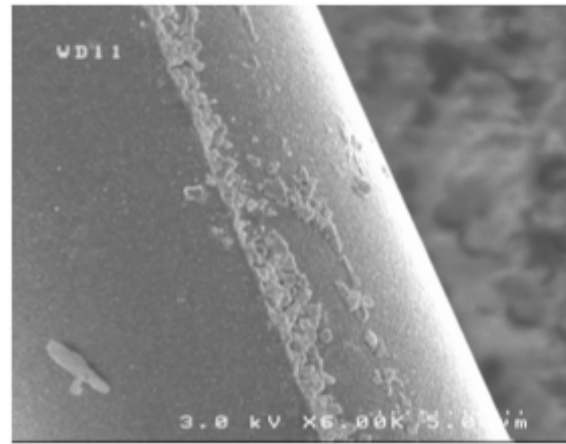
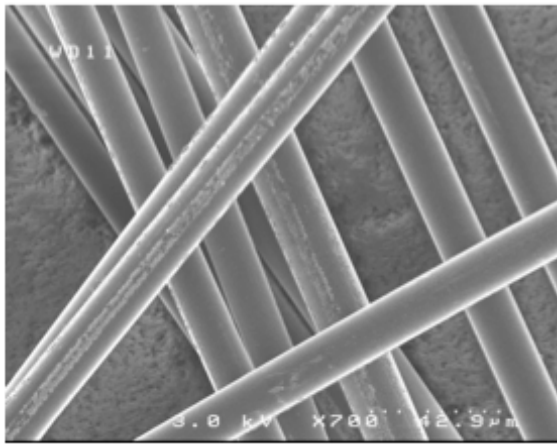


Figure 32 : clichés MEB : répartition du catalyseur sur tissu 2D [NL 202/PyC] après une montée de l'ambiante à 100°C en 1h

La répartition du catalyseur est moins homogène lors d'un séchage progressif et se caractérise par des amoncellements plus importants qui ont tendance à s'organiser selon les génératrices des fibres (peut-être au contact entre deux fibres) et forment des amas comme on peut le voir sur la figure 33.

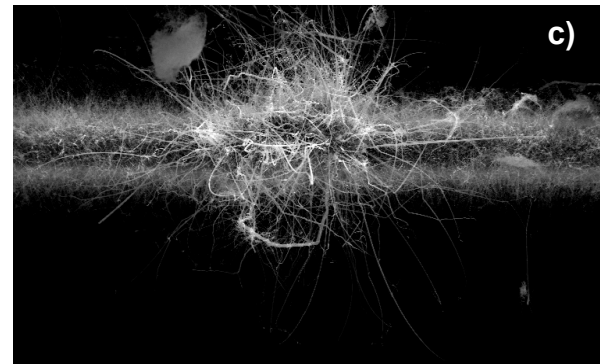
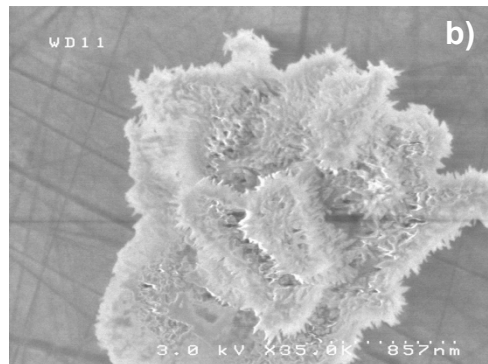
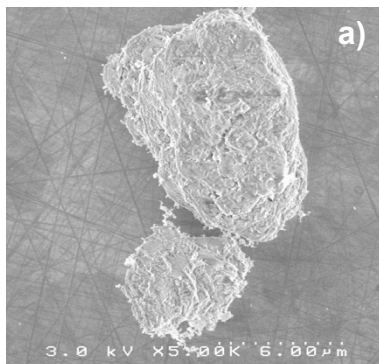


Figure 33 : a) et b) Amas de catalyseur présent sur un wafer de SiC après une montée progressive en une heure de T_{amb} à 100°C et c) défaut de croissance occasionné par un amas de catalyseur (« Multiprong Growth » - Cf *Chapitre 2 3.1. Mode de croissance VLS*)

La répartition homogène du catalyseur sur toute la préforme, et une taille des billes de catalyseur proche de celle des NF (~ 100 nm), est importante pour permettre une bonne croissance des NF. Elle conditionne la croissance tout comme les paramètres environnementaux.

Une observation du rôle des catalyseurs sur la croissance des NF, de leur effet sur le rendement et une discussion sur leur intérêt sera menée lors de la partie suivante

3.3. Les résultats obtenus pour les différents catalyseurs

Le catalyseur doit donc être capable de réaliser une croissance de SiC-NF dans les conditions suivantes :

- Température maximale : 1200°C (Température maximale supportable par les fibres)
- Support de la bille de catalyseur : PyC
- Gaz vecteur : Hydrogène
- Gaz réactif : MTS

3.3.1. Le fer, le cérium et le cobalt

Le fer est un catalyseur utilisé pour la croissance de NTC et de SiC-NF. Il peut être utilisé à partir de nitrate de fer, [78] dans un mélange de poudres compactées, [79] ou en solution sous forme de ferrocène [38]. Le fer présente comme avantage de n'être soumis à aucune restriction sécuritaire particulière.

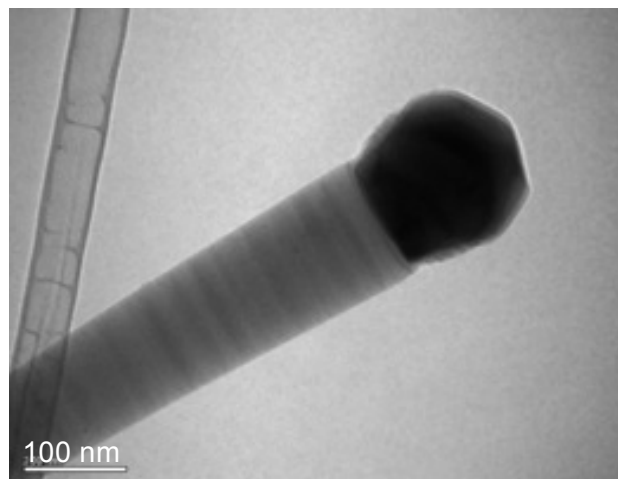


Figure 34 : cliché MEB : Croissance de SiC-NF à partir d'une goutte de fer par procédé VLS [80]

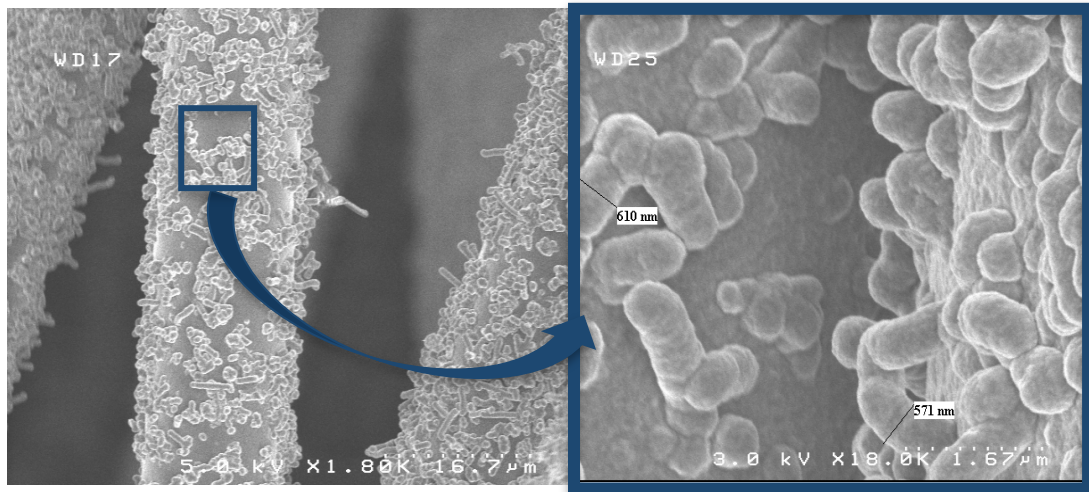


Figure 35 : cliché MEB : Croissance de bâtonnets avec comme catalyseur le fer sur fibre NL 202.

Le fer en tant que catalyseur permet une croissance colonnaire de « micro » fibres (Figure 36). Le diamètre moyen des structures unidirectionnelles est de l'ordre du micron. La longueur de ces structures est de quelques microns. La prise de masse est de l'ordre de 20% (par rapport à la masse de la préforme).

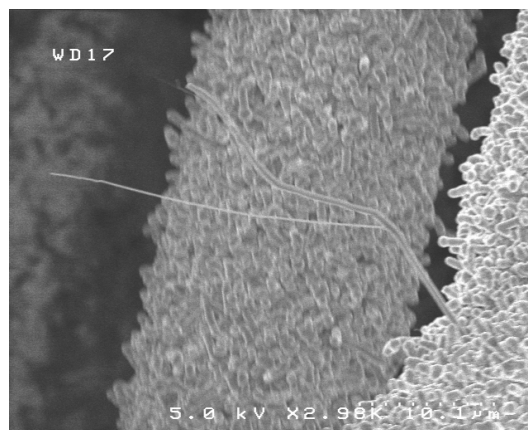
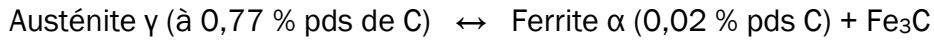


Figure 36 : cliché MEB : Croissance de « micro » composite avec comme catalyseur le fer sur fibre NL 202.

Le diagramme binaire du fer et du carbone montre un eutectoïde à 727°C et 0,77 % en poids de carbone constitué de ferrite α (à 0,02 % de carbone) et de cémentite Fe_3C (à 6,69 % de carbone).

La réaction au niveau de l'eutectoïde s'écrit :



Le catalyseur liquide dissout le carbone de l'interphase servant de substrat ; il en résulte un carbure ou une solution solide. Ceci entraîne une pollution du catalyseur qui ne peut plus jouer son rôle correctement.

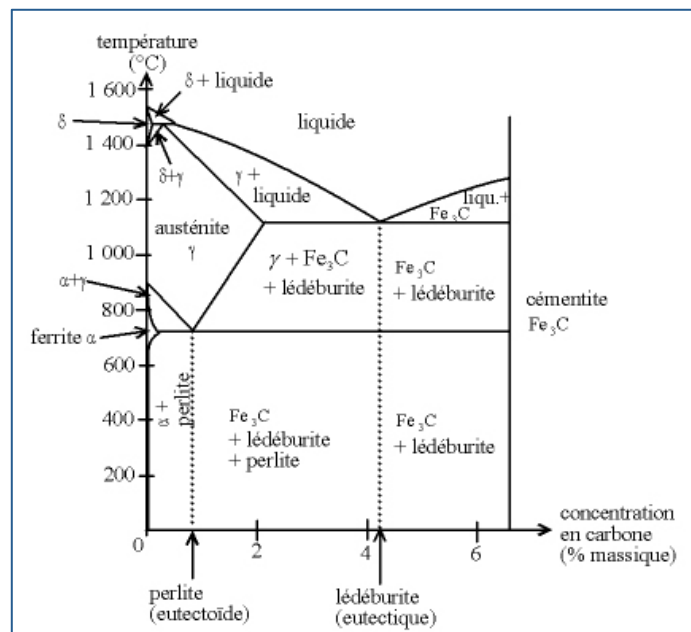


Figure 37 : diagramme fer-carbone [81]

Les résultats obtenus avec le cérium et le cobalt sont similaires à ceux obtenus avec le fer. On observe au mieux une croissance colonnaire dispersée.

3.3.2. Le nickel

Le nickel est le catalyseur qui a donné les meilleurs résultats quant à la croissance des SiC-NF, ce qui peut s'expliquer par l'absence de carbure de nickel. Il peut être utilisé dans cet objectif sous différentes formes. On peut retrouver une croissance de type VLS à partir de billes de catalyseurs, [82] de film de plusieurs dizaines de nanomètre [83], dans un mélange de poudres compactées [79].

Dans le cadre de cette étude, il a été utilisé sous forme de billes métalliques pures issues de la dispersion de nitrate de nickel sur l'interphase PyC de la préforme fibreuse.

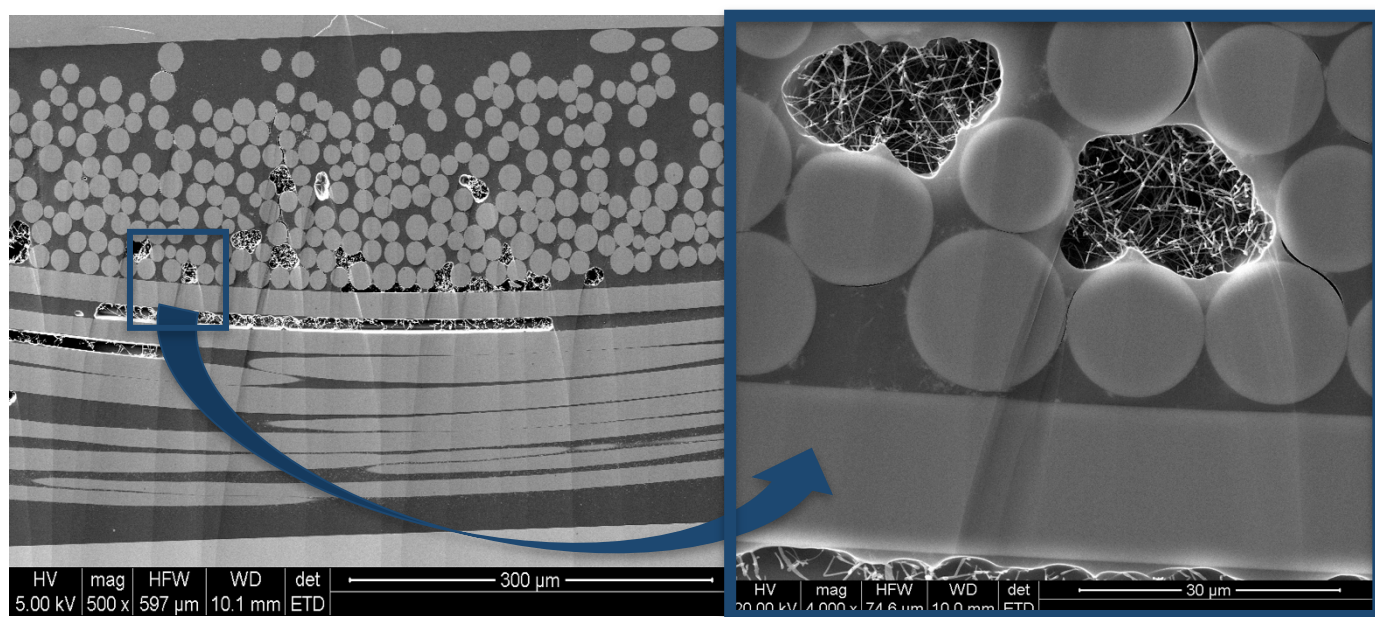


Figure 38 : cliché MEB : Présence de SiC-NF dans une préforme fibreuse NL 202 au niveau d'un croisement inter fils (préparation réalisée par imprégnation de cette préforme par une résine, polymérisation, découpe et polissage par décapage ionique à l'Ion-Slicer).

Au niveau du croisement inter fils (dans les espaces non occupés par la résine), zone difficilement accessible par les gaz réactionnels en cœur de préforme, une présence importante de SiC-NF est observée. Le catalyseur permet de densifier en NF des préformes 3D en formant des pontages inter-fibres (visibles sur l'agrandissement de la figure 38).

La croissance se produit aussi bien en surface qu'à cœur d'échantillon. Les conditions environnementales permettant d'obtenir ce réseau de SiC-NF seront explicitées par la suite. Cette croissance de SiC-NF est observable dans une texture 3D ayant une épaisseur de 5 mm (Figure 39a).

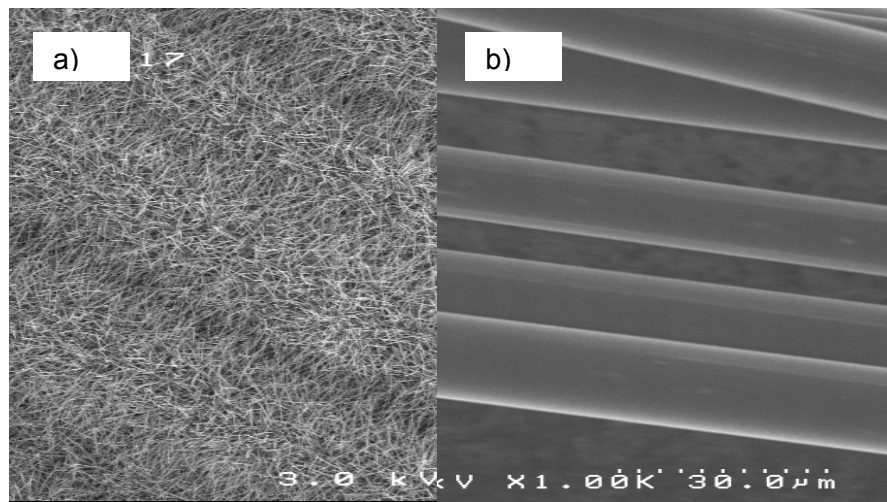


Figure 39 : cliché MEB : croissance de SiC-NF en cœur de préforme Guipex/PyC a) à gauche et b) fibres nues à droite

Le réseau de NF est dense et homogène. Les diamètres des NF sont compris entre 70 et 120 nm. Entre fibres voisines les NF se développent et s'enchevêtrent dans la zone inter fibres (Figure 40).

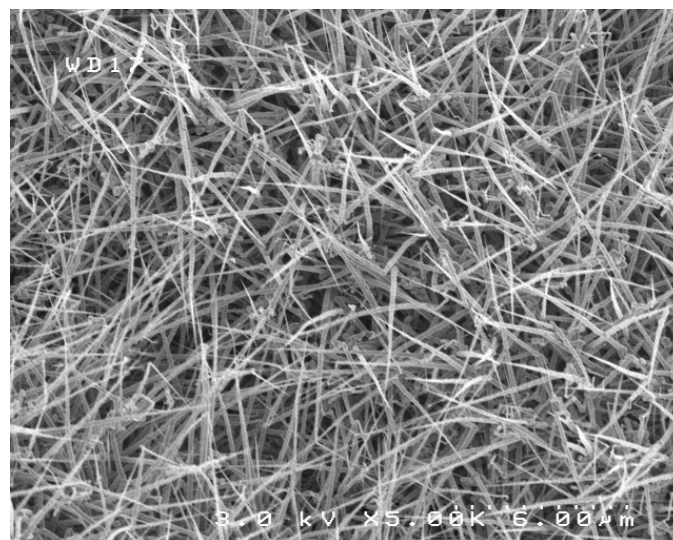


Figure 40 : cliché MEB : croissance de SiC-NF en cœur de préforme 3D SiC/PyC

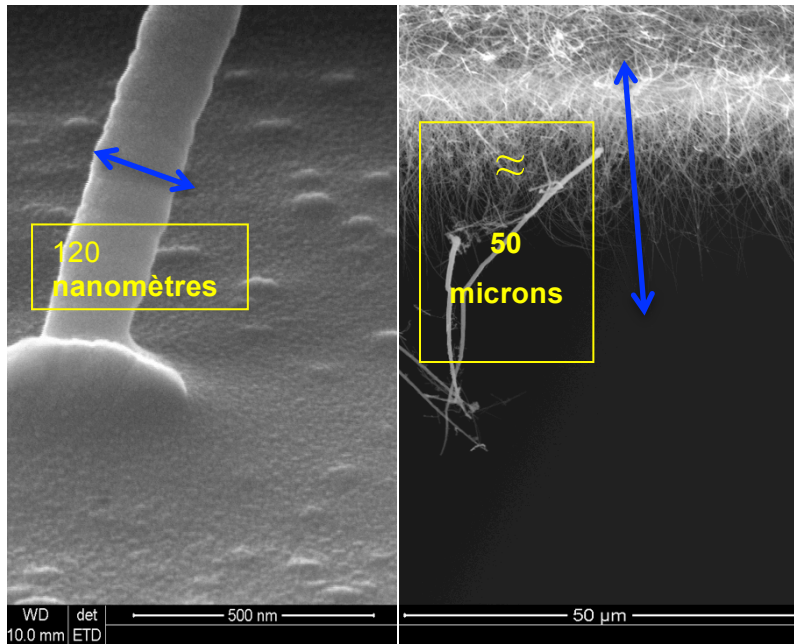


Figure 41 : cliché MEB : croissance de SiC-NF sur une fibre SiC/PyC

La prise de masse observée est comprise entre 7 et 10 % des masses des préformes Guipex® et se traduit par une augmentation de la surface spécifique importante de la préforme (cf *Chapitre 2 Annexe 2*).

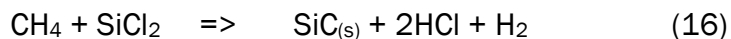
Le catalyseur peut entraîner la croissance directe de NF mais pas uniquement. Un phénomène de transfert de catalyseur a été observé. Son mode opératoire, ainsi que les conséquences sur la croissance seront discutés dans le sous-chapitre suivant.

3.3.3. Le transport « aérien » du catalyseur

Pendant le processus de croissance en condition CVI comme il a été vu au chapitre 1, le MTS se décompose en phase gazeuse selon la réaction que l'on peut résumer de la façon suivante : [84]



Et la réaction de dépôt de SiC étant :



Lors de chacune de ces deux réactions qui mènent à la formation du SiC, il y a une formation de chlorure d'hydrogène gazeux.

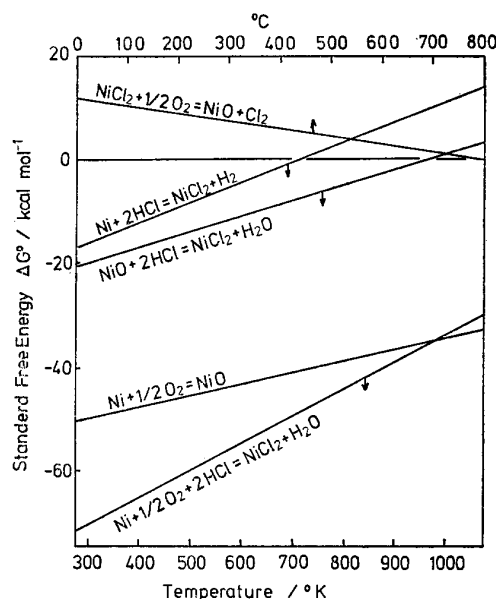


Figure 42 : Energies libres standard de réactions calculées à partir des données thermodynamiques en fonction de la température [85]

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ lors du traitement thermique sous hydrogène doit conduire à la formation d'un mélange d'oxyde de nickel et de nickel métallique. En présence d'HCl, seul NiO réagit lors de la montée en température sous $[\text{MTS} + \text{H}_2]$ pour former du NiCl_2 (g) qui est transporté dans la phase gazeuse. Lorsque la température dépasse environ 440°C, le mélange $[\text{NiCl}_2 + \text{H}_2]$ devient instable et redonne alors du nickel métallique qui sert à la croissance de SiC-NF (Diagramme Figure 42).

Ce nouvel ensemencement peut se faire de fibre à fibre ou en deux temps. Pour protéger le tube en silice du réacteur CVI, une feuille en graphite expansé/comprimé (Papiex ou Sigraflex) tapisse généralement l'intérieur de celui-ci. Le but de cette protection est d'éviter tout dépôt sur le tube en silice qui viendrait à le fragiliser. Dans notre cas, cette protection en Sigraflex a été retirée car le catalyseur se fixe au sein de cette protection. Lors de la manipulation suivante, le Sigraflex, connu pour contenir de nombreuses

impuretés, relâcherait le catalyseur pollué qui viendrait se déposer sur la nouvelle préforme en parasitant la nouvelle croissance des NF.

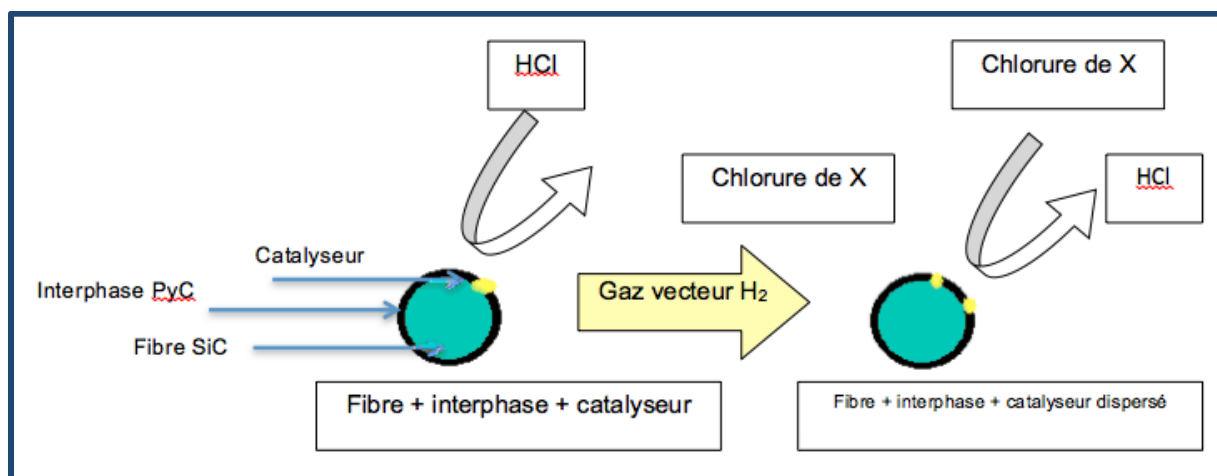


Figure 43 : Schéma représentant la migration du catalyseur d'une fibre vers une autre

Ou

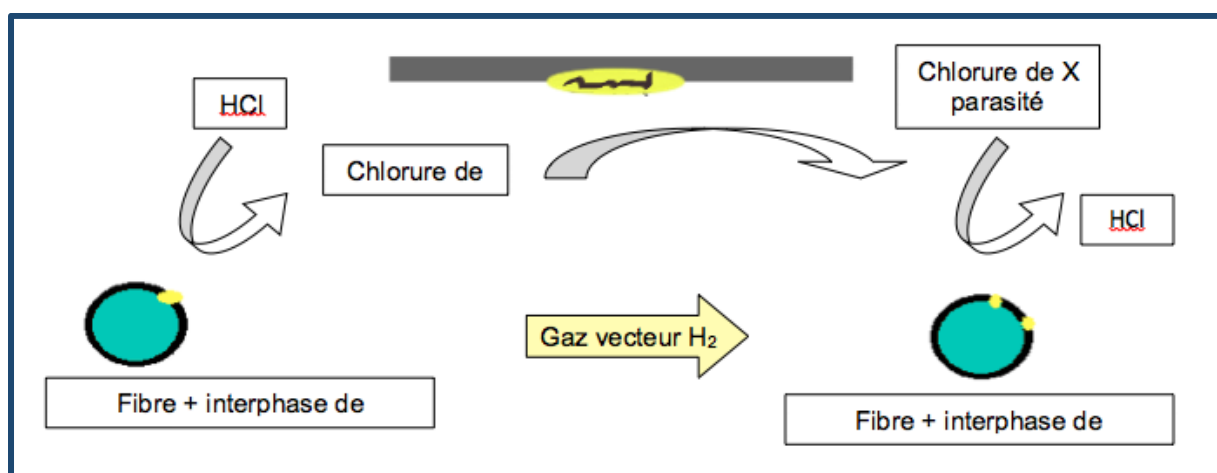
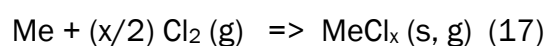


Figure 44 : Schéma représentant la migration du catalyseur d'une fibre à une autre après passage par le Sigraflex

Plusieurs éléments chlorés solides et gazeux peuvent se former à l'interface selon la réaction suivante :



Une comparaison des énergies libres de formation pour les différents chlorures divalents montre les plus fortes valeurs négatives pour CrCl_2 suivies par FeCl_2 et NiCl_2 (à 600°C :

CrCl_2 -286,0 kJ/mole; FeCl_2 -232,1 kJ/mole; NiCl_2 -174,2 kJ/mole). Selon ces données, un comportement moins réactif est prévu pour le nickel que pour le fer [86].

Les solides chlorés formés ont une vapeur d'équilibre $p_v(\text{Me}_x\text{Cl}_y)$ élevée et s'évaporent continument selon la réaction suivante :



Les deux clichés MEB, Figures 45 et 46, illustrent la croissance indirecte de fibre à fibre sur un tissu 2D comprenant respectivement du fer comme catalyseur et aucun catalyseur.

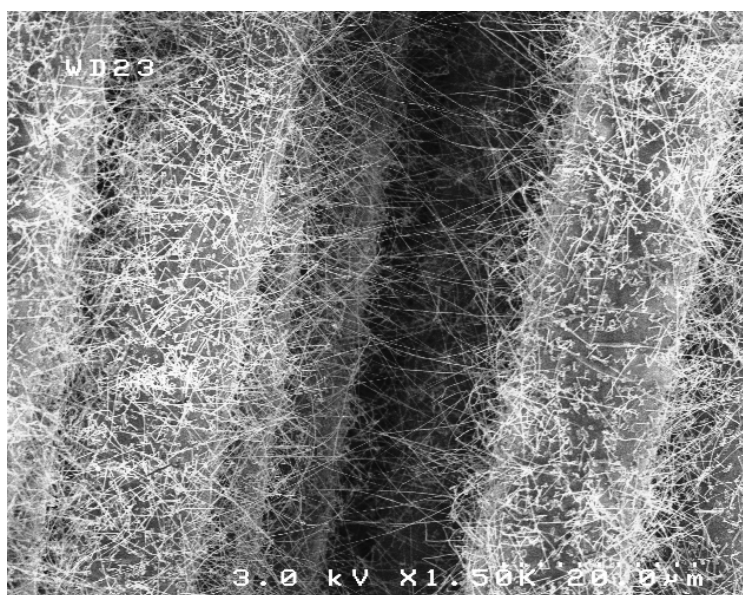


Figure 45 : cliché MEB : croissance de SiC-NF sur un tissu NL 202/PyCensemencé par du fer et proche d'un échantillonensemencé par du nickel

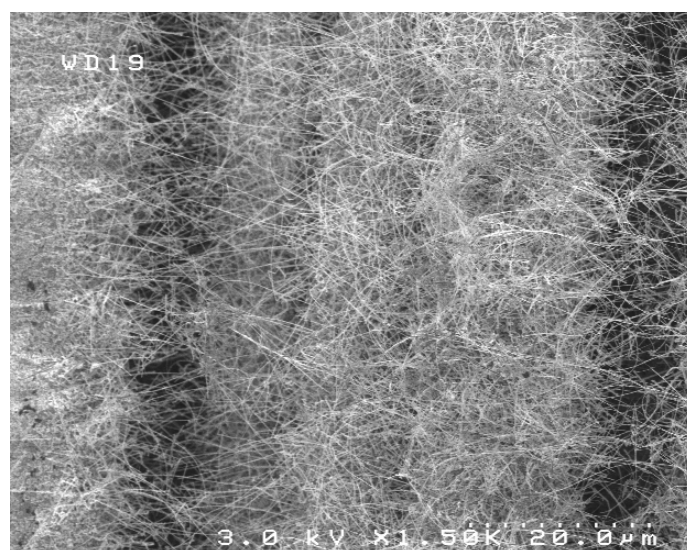


Figure 46 : cliché MEB : croissance de SiC-NF sur un tissu 2D NL 202/PyC sans catalyseur et proche d'un échantillonensemencé par du nickel.

La croissance des NF a été obtenue en mettant dans un même porte échantillon en alumine trois échantillons de tissus 2D contenant respectivement : aucun catalyseur (échantillon référence), catalyseur nickel et catalyseur fer (Figure 47).

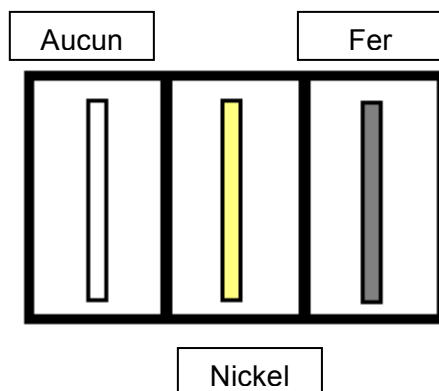


Figure 47 : Répartition des différents échantillons dans le support en alumine.

Le fait de déposer le Ni depuis sa forme nitrate permet d'avoir une taille de billes de croissance au diamètre ad hoc pour la croissance de NF, par étude statistique, d'environ 70 nm de diamètre. Cette croissance se produit certainement aussi de façon indirecte avec le Ni volatilisé puis redéposé sur les fibres. Par contre lorsque le Ni se redépose après avoir transité par la feuille de Sigraflex, il mène à une croissance anarchique colonnaire. Dans ce cas, le catalyseur est certainement pollué par des espèces présentes dans le Sigraflex.

Quel que soit le mode principal de dispersion du catalyseur pour parvenir à réaliser ce type de croissance, aussi bien en surface qu'à cœur de préforme, une optimisation des paramètres environnementaux a été nécessaire.

4. MAITRISE DE LA CROISSANCE DES NF

Le choix des paramètres de croissance a un rôle déterminant sur la morphologie des nano fibres obtenues. En effet il peut conditionner la vitesse de croissance, la longueur, le diamètre, la distribution et la composition des NF.

4.1. Les principaux paramètres de croissance :

Dans le cadre de la croissance de NF au sein d'une préforme fibreuse en vue de la réalisation d'un composite à matrice céramique, diverses opérations sont nécessaires avant et après la croissance des NF [70].

Ces opérations sont les suivantes :

- Désensimage de la préforme fibreuse: 1h à 900°C sous azote
- Dépôt d'une interphase de PyC : 35 min à 1000°C sous 30 mbar sous un mélange de propane et de méthane (9/1)
- Dépôt du catalyseur
- Croissance de SiC-NF entre 1000 et 1100°C
- Dépôt de PyC sur les SiC-NF pour les stabiliser et servir d'interphase avec la matrice de SiC : 10 min de dépôt à 1000°C sous le même mélange de propane et méthane (9/1)

Après avoir désensimé les fibres, une interphase de PyC y est déposée et la croissance de SiC-NF se déroule sur celle-ci après y avoir préalablement déposé le catalyseur.

Dans la prochaine partie nous allons nous intéresser aux conditions environnementales qui ont été choisies pour la croissance des NF dans un réacteur CVI.

4.1.1. La température

La température va jouer un rôle dans de nombreux processus, par exemple : l'adsorption dissociative, la diffusion en surface, la diffusion à travers le catalyseur, la composition du catalyseur (en affectant la mouillabilité du pyrocarbone par la bille de catalyseur, la stabilité thermodynamique de certaines phases solubilisées ainsi que la diffusion d'atomes dans le métal) [61, 67, 71]. Plus la température est élevée et plus la solubilité des espèces au niveau des gouttes de catalyseurs placées en surface des fibres va être

importante. Ceci va avoir une influence directe sur la nature des nano structures obtenues (forme, propriétés, direction de croissance,...) [50, 59, 67, 87, 88].

Si la température est insuffisante, on observe le développement non pas de NF mais de sphères en surface d'échantillon (Figure 48 a). En effet si la réaction de croissance latérale prend le dessus sur la croissance 1D et qu'il commence à se produire une interaction forte entre la croissance latérale de SiC (colonnaire) et la surface de la fibre, la goutte de catalyseur se retrouve entièrement recouverte de SiC, la réaction de solubilisation ne peut plus se produire et la croissance des NF est stoppée. Un inconvénient de la croissance VLS en condition CVI est le besoin de températures parfois « élevées » afin d'avoir une mobilité suffisante des atomes de surface [64, 65].

On observe sur les clichés de la figure 48 (a - d), une évolution de la structure du dépôt qui passe de sphères à des nano fibres.

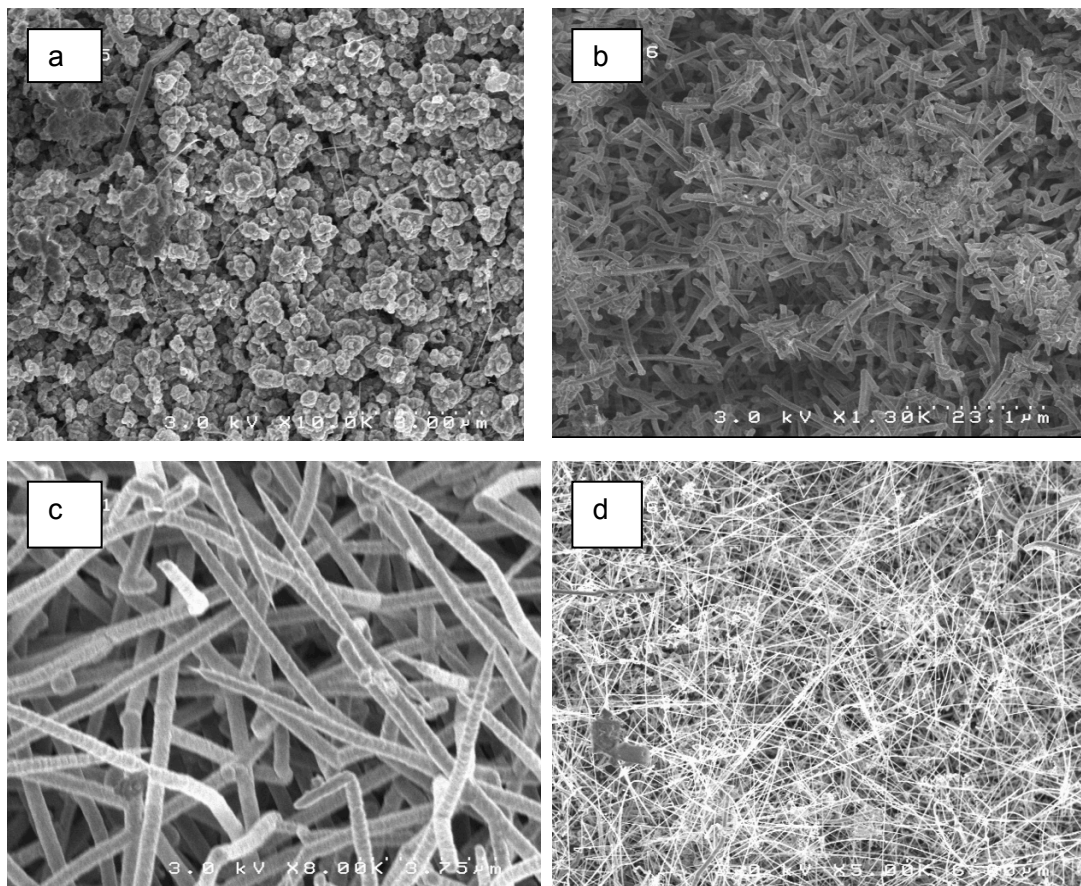


Figure 48 : cliché MEB : types de croissance observés pour différentes températures de dépôt sous une pression de 15 mbar : a) 950°C b) 1000°C c) 1050°C d) 1100°C

4.1.2. La pression

Plus la pression est basse à l'intérieur de l'enceinte CVI, plus la rencontre des différentes espèces est difficile. Les cinétiques de réaction sont donc ralenties. Ceci favorise la croissance 1D catalysée par rapport au dépôt surfacique [Figure 48c]. La pression permet d'obtenir plus ou moins rapidement la saturation du catalyseur à une température donnée [49, 64].

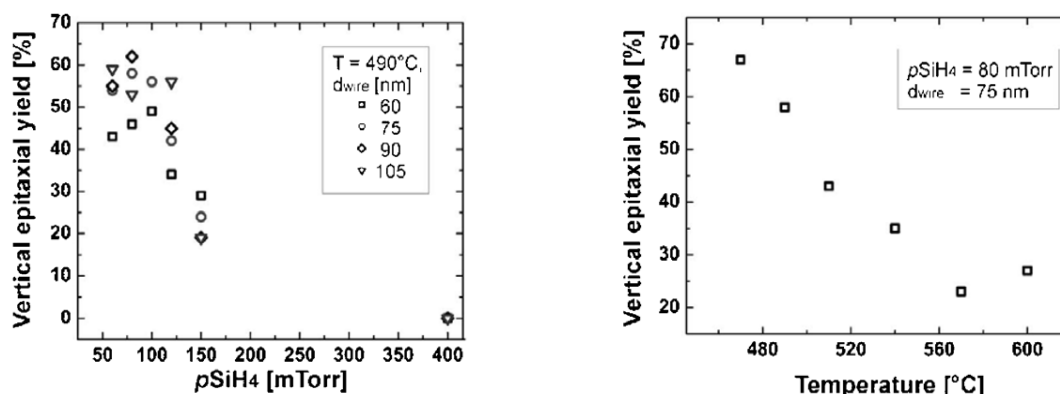


Figure 49 : Effet de la pression partielle du précurseur et de la température de croissance sur la direction de croissance de Si-NF [67]

La pression et température influent sur la croissance des NF : plus elles sont faibles, plus la croissance 1D est importante (Figure 49).

En conséquence, le fait d'avoir un α [i.e. le rapport (débit H_2) / (débit MTS)] élevé favorise la croissance 1D. Le réacteur de croissance type CVI se retrouve ainsi dans un système qui sera favorable à la croissance catalysée de structures 1D (Figure 49 et 50) [37, 49].

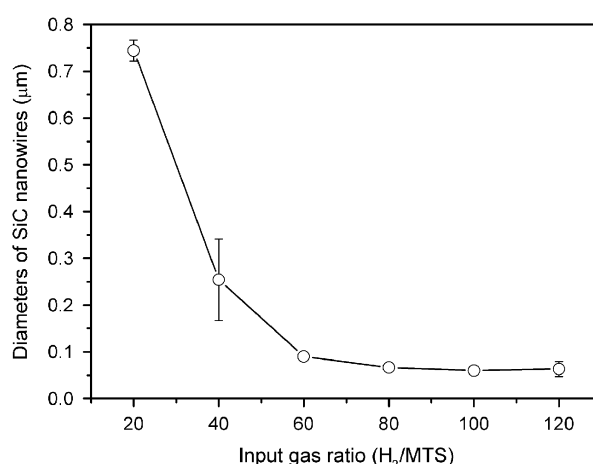


Figure 50 : Variation du diamètre moyen des SiC-NF en fonction du rapport α [73]

Comme on peut le voir sur les clichés MEB des figures 51 et 52, le changement de pression dans le réacteur CVI influe sur la nature des NF obtenues. Plus la pression est basse et plus le diamètre des NF est faible.

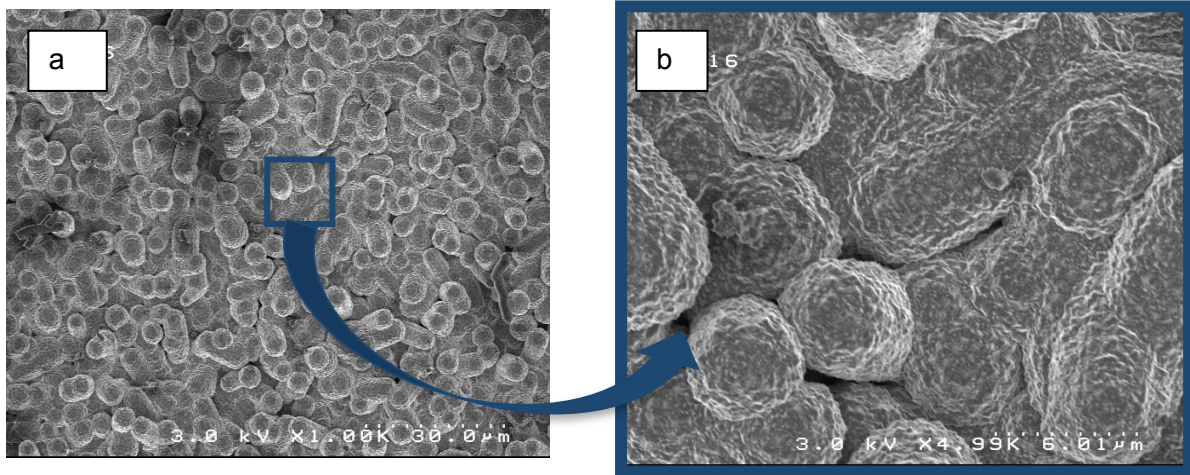


Figure 51 : Micro structures obtenues pour $P = 150$ mbar, $T = 1100^{\circ}\text{C}$ et $\alpha = 60$

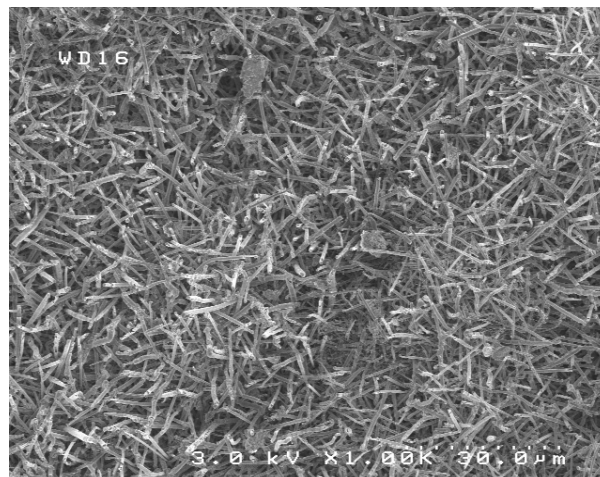


Figure 52 : Micro structures obtenues pour $P = 15$ mbar, $T = 1100^{\circ}\text{C}$ et $\alpha = 60$

4.1.3. Le temps de croissance

Le temps de croissance doit être choisi pour permettre à la fois au réseau de SiC-NF de devenir le plus abouti possible tout en évitant une croissance latérale trop importante. Comme il a été vu précédemment, les SiC-NF ne poussent pas de la même manière selon la taille de la bille de catalyseur et de sa position dans la préforme. Plus le temps de

réaction sera long et plus la croissance sera importante dans les zones peu accessibles. Une croissance homogène et dense des NF pourra alors être obtenue dans toute la préforme.

La croissance peut se produire à différents endroits : (i) au niveau de la bille de catalyseur, ce qui va dans le sens de la croissance unidirectionnelle mais (ii) également sur le support (dans notre cas le PyC recouvrant la fibre) comme un dépôt surfacique ou (iii) directement sur les parois des NF. Dans certains cas vus précédemment l'intérêt peut être de fonctionnaliser la fibre (dépôt de C, SiO₂ ou BN). Mais dans d'autres cas ce dépôt peut s'avérer problématique pour les propriétés souhaitées du composite (Figure 53).

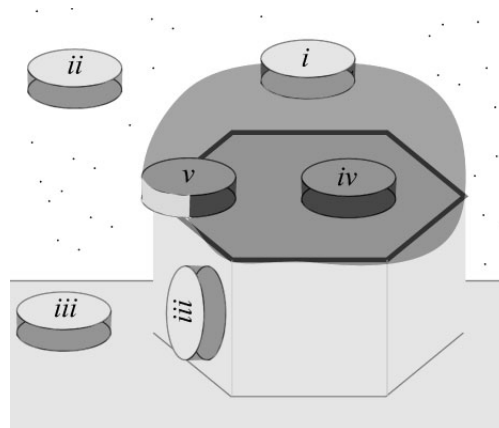


Figure 53 : Illustration représentant la nucléation au niveau des différentes interfaces dans un système triphasé. i) Nucléation sur une surface collectrice hétérogène (à l'interface Vapeur/Liquide). ii) Nucléation homogène ou auto nucléation. iii) Nucléation sur un cristal directement (croissance latérale). iv) Nucléation sur l'interface Liquide-Solide, et v) Nucléation à la frontière des trois phases [49]

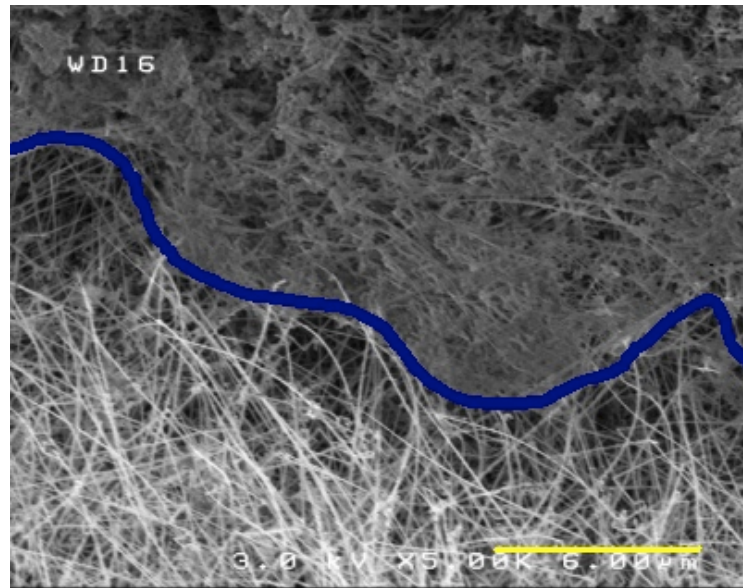


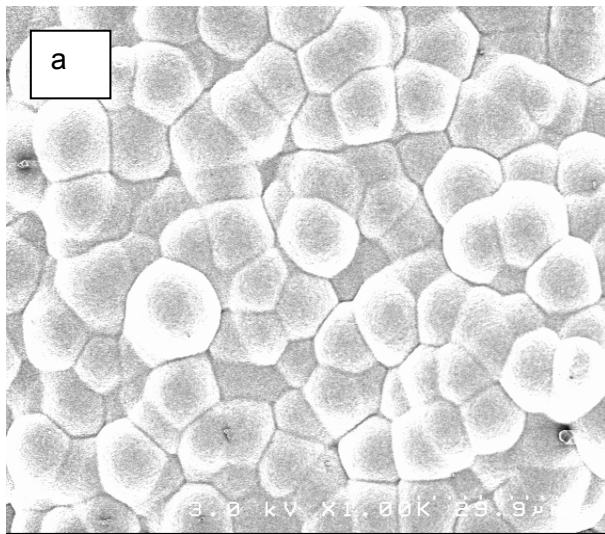
Figure 54 : cliché MEB de croissance de SiC nano et micro structures avec $P = 15$ mbar, $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 110$ et temps de croissance de 3h

La figure 54 montre clairement des croissances latérales sur les NF (au dessus de la ligne bleue) quand le temps de croissance est trop important. Ce phénomène est problématique car lors de la densification de la matrice par CVI, il bloquerait l'arrivée des gaz au cœur du matériau.

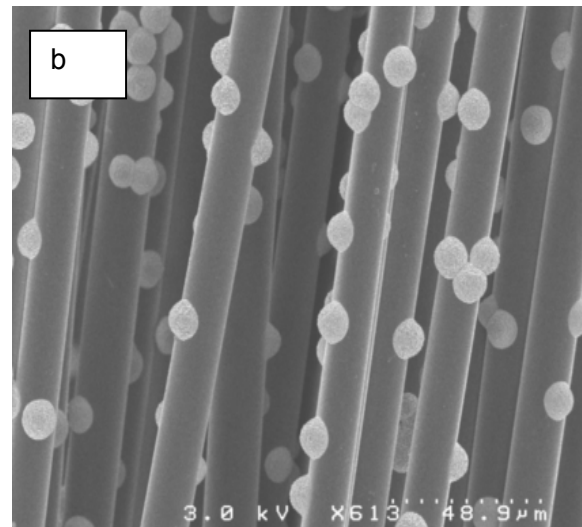
4.2. Les structures observées

En jouant sur les différents paramètres vus précédemment il est possible en fixant le système dans un domaine intermédiaire entre le dépôt surfacique et la croissance de NF de former des structures médianes. Ces structures ont servi d'indicateur du type de croissance en permettant de fixer les conditions non favorables à la réalisation de NF.

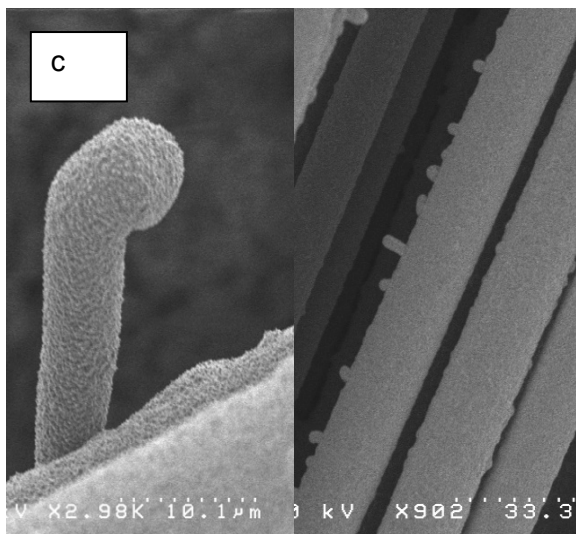
Les différentes morphologies de SiC que nous avons obtenues sont présentées aux figures 55 (a - d).



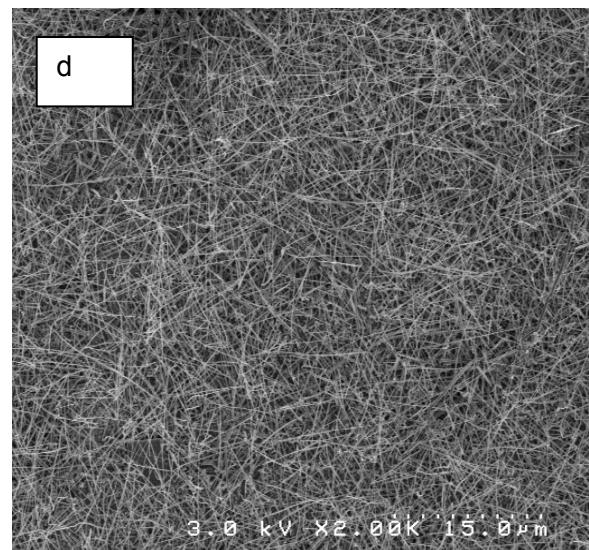
Fibre NL 202 T=1000°C, $\alpha = 110$
P = 150mbar : Pas de croissance filamentaire



Fibre NL 202 T=1100°C, $\alpha = 110$, P = 150mbar :
Croissance d'hémisphères (d=10 micron)



Fibre NL202, T=1100°C, P=50 mbar, $\alpha=50$:
Croissance de bâtonnets (d=5 micron)



Fibre NL202, T=1100°C, $\alpha=110$, P=15 mbar :
Croissance de SiC-NF (d=50 nm)

Figure 55 : Différents types de croissance du SiC sous forme (a) de « carapace de tortue », (b) d'hémisphères, (c) de bâtonnets, (d) et de NF.

Ces résultats sont comparables aux résultats trouvés dans la bibliographie en jouant sur les mêmes paramètres :

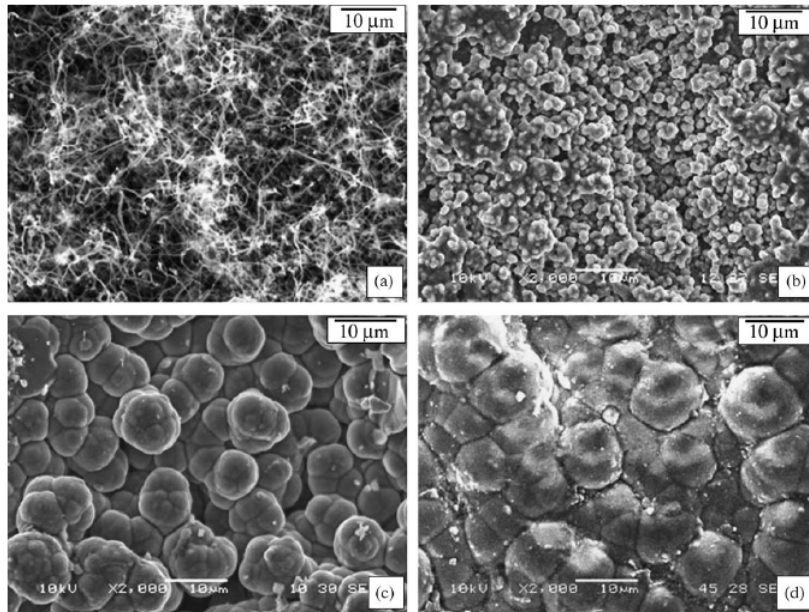


Figure 56 : Image MEB de SiC déposé avec les paramètres suivants (a) 1050°C, $\alpha = 80$ (b) 1050°C, $\alpha = 20$ (c) 1150°C, $\alpha = 20$ (d) 1150°C, $\alpha = 10$ [47]

Les observations montrent qu'il est possible, en jouant sur les paramètres P, T, α et t de modifier le type de dépôt et d'orienter ou non la croissance vers des NF.

D'autres structures sont réalisables dans le domaine nanométrique, pas forcément en SiC, mais en changeant le type de nano structures ou le mode de dépôt comme par exemple : les « nano-fleurs » en SiC, [88] « nano-murs » en carbone, [48, 89] et les « nano-ceintures » en CdS [64].

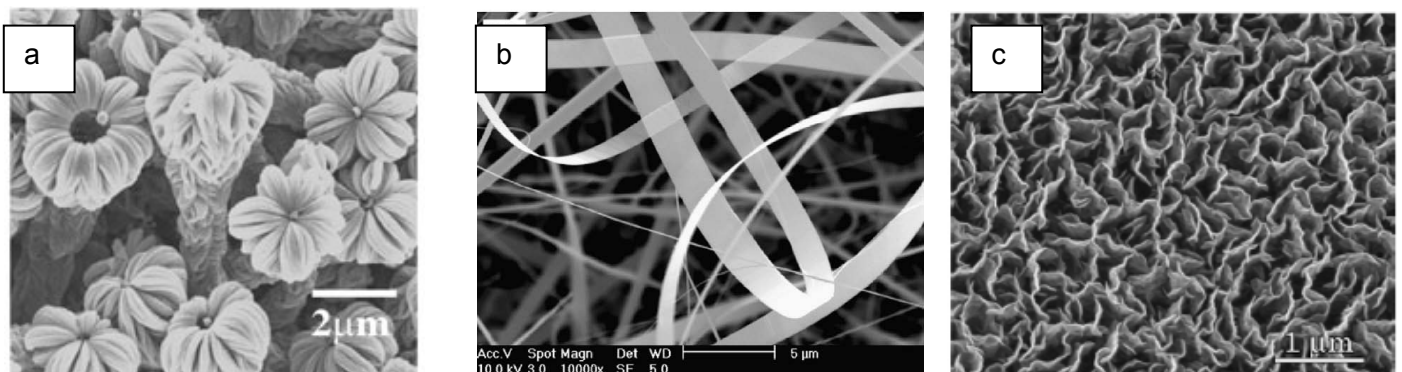


Figure 57 : Différentes réalisation de nano structures : a) Nano-Fleurs en SiC, b) Nano-Ceinture en CdS et c) Nano-Mur en Carbone

4.3. Dépôt d'un film de silicium sur les SiC-NF

Les SiC-NF sont recouvertes d'un film de silicium. Cette couche résulte de l'augmentation du rapport $[H_2] / [MTS]$ dans la phase gazeuse lors de la coupure du gaz réactif MTS [90].

Nous avons pu mettre en évidence la présence en quantité relativement importante de silicium en portant les NF à 1450°C. En effet, le silicium fond à 1410°C alors que le SiC est solide au-delà de 2000°C, ce qui permet d'observer deux phases distinctes après refroidissement: une phase qui a fondu correspondant au silicium et une autre stable constituée de l'ossature en carbure de silicium des NF (Figure 58).

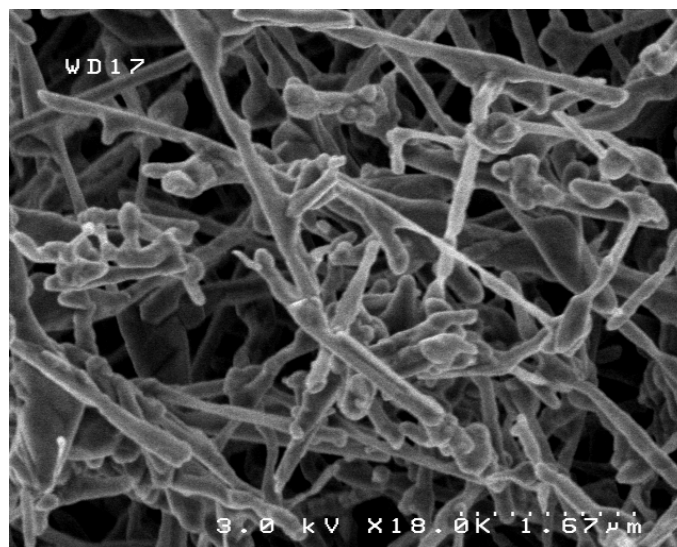


Figure 58 : Image MEB d'un échantillon placé à 1450°C pendant 20 min sous argon afin d'identifier le dépôt de silicium en surface des SiC-NF

Afin de limiter le dépôt de silicium en fin de réaction de croissance de SiC-NF, une vanne motorisée a été placée en entrée de réacteur. Cette vanne, coupée dès la fin du temps de croissance, a permis de grandement limiter ce phénomène.

4.4. Les paramètres choisis

Pour tenir compte de toutes ces considérations et afin d'obtenir des SiC-NF ayant un diamètre inférieur à 100 nm, les conditions de croissance ont été choisies de cette façon :

- Température : 1100 °C
- [MTS] / [H₂] avec $\alpha : \geq 80$
- Catalyseur : Nickel
- Durée : 2h

La préforme qui a été choisie pour réaliser les composites permettant des essais mécaniques en traction est un Guipex de 1,5 mm d'épaisseur avec une consolidation préalable de 150 nm de PyC. La croissance est homogène dans toute la préforme : densité, longueur (compris entre 15 et 25 μm) et diamètre des NF (compris entre 50 et 120 nm et avec un diamètre moyen proche des 70 nm). La prise de masse de la texture est de l'ordre de 10 %.

Pour permettre une croissance sans dépôt de Si en surface, une vanne a été installée en entrée de réacteur. Elle est utilisée pour couper instantanément l'entrée des précurseurs gazeux et en faisant le vide dès l'arrêt de la manipulation, elle permet de fortement limiter le dépôt de silicium sur les NF.

Le montage validé pour la croissance de SiC-NF reprend le même dispositif expérimental que pour la croissance de SiC CVD (Figure 59):

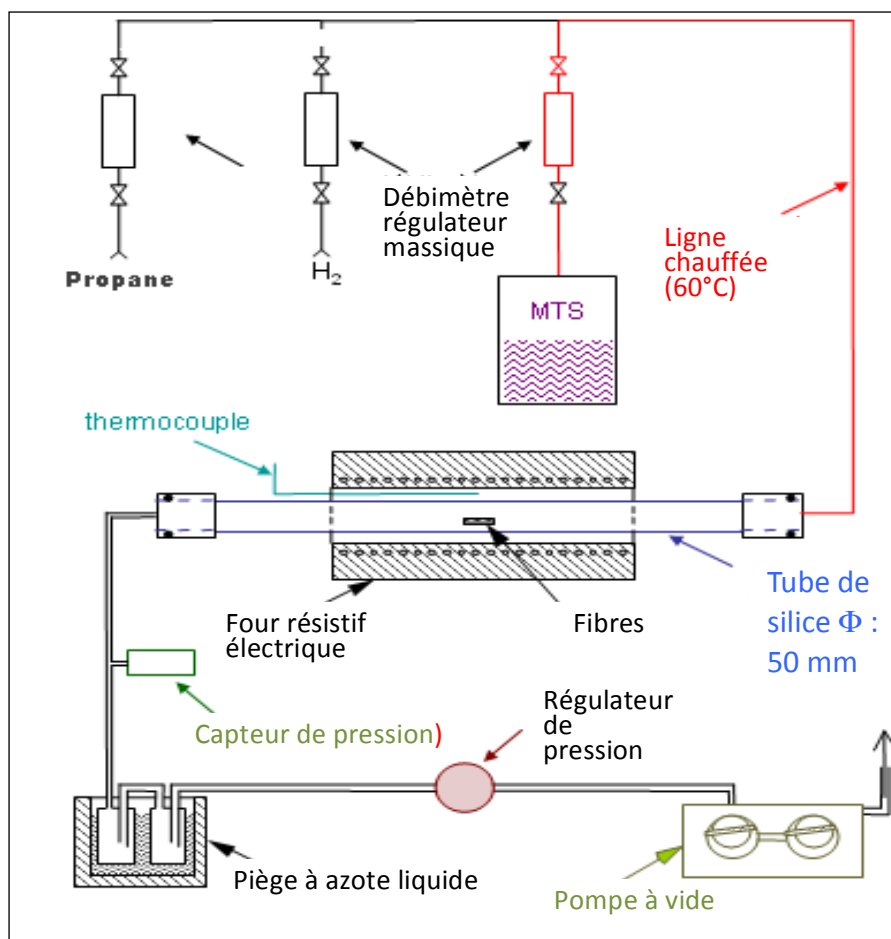


Figure 59 : Montage utilisé pour la réalisation de SiC-NF

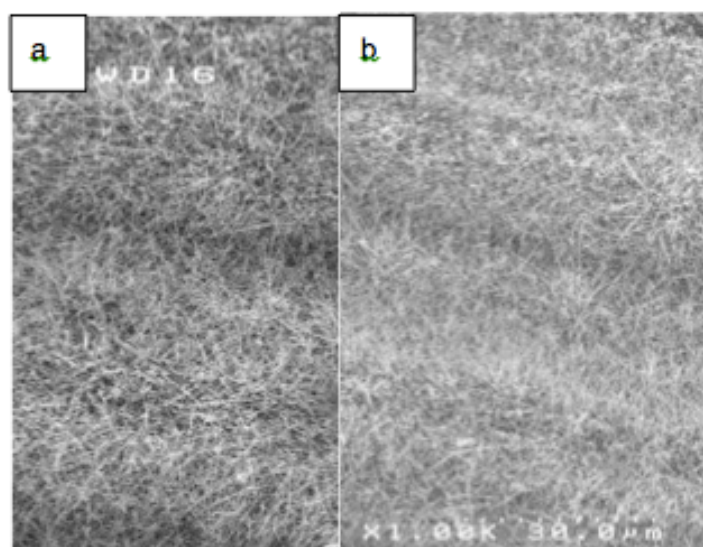


Figure 20 : Image MEB d'un échantillon 3D d'épaisseur 1,5 mm après croissance des nanofibres [1100°C , 2h, $\alpha = 110$, $P = 15$ mbar] a) à cœur b) en surface

5. CARACTERISATION MECANIQUE :

Ces essais ont été réalisés sur un bâti Instron 4505 contrôlé en déplacement et le serrage des éprouvettes était assuré par des mors hydrauliques. Il s'agit du même dispositif expérimental que pour la caractérisation mécanique des éprouvettes ayant connu un émoussement de la macro-porosité.

5.1. Procédure expérimentale :

5.1.1. Description des éprouvettes :

Il s'agit de deux matériaux de la même famille : les deux ont une matrice SiC renforcée avec des fibres Nicalon et une interphase en pyrocarbone. La matrice SiC a été générée en deux cycles. Certaines macroporosités (entre 5 et 10% de la fraction volumique) existent toujours entre les fils adjacents et croisés. La différence entre ces deux familles de matériaux est que les éprouvettes avec NF ont connu un cycle de croissance de NF et un dépôt de PyC entre les 2 cycles CVI. Une fois que les éprouvettes sont usinées à partir de la plaque initiale, un joint d'étanchéité externe, ou seal-coat, est réalisé par plusieurs étapes de dépôt CVI, ce qui entraîne la fermeture de la porosité ouverte des éprouvettes de traction et augmente la fraction volumique de matrice. Le seal-coat joue le même rôle mécanique que la matrice dans le composite, il est soumis à de la fissuration à faible déformation.



Figure 61 : Schéma des barreaux de traction de dimension 120 mm x 25 mm x 2 mm

5.1.2. Dispositif de traction :

Cf. Chapitre 3 - 9.1. Procédure expérimentale

5.2. Observations Post Mortem :

Une analyse par MEB a été réalisée sur les échantillons après rupture. Une observation des barreaux a été effectuée dans le sens longitudinal (direction X) et orthogonal (direction Z), l'objectif étant de mettre en évidence le mode d'endommagement du matériau (Figure 61).

5.2.1. Observations de l'échantillon avec NF :

Le matériau présente une porosité résiduelle de l'ordre de 5%, légèrement inférieure à la norme de ce type de matériau (Cf Chapitre 3 1.1 La porosité du matériau CERASEP au stade I1), avec une porosité intra-fils et inter-fils présente mais sans cavité liée à la présence de NF (Figure 62 a). En effet, la densification s'est bien opérée autour des nano-fibres sans phénomène de sur-croissance (Cf Chapitre 2 4.1.3, Le temps de croissance) en surface empêchant une bonne densification à cœur de matériau (Figure 62 b).

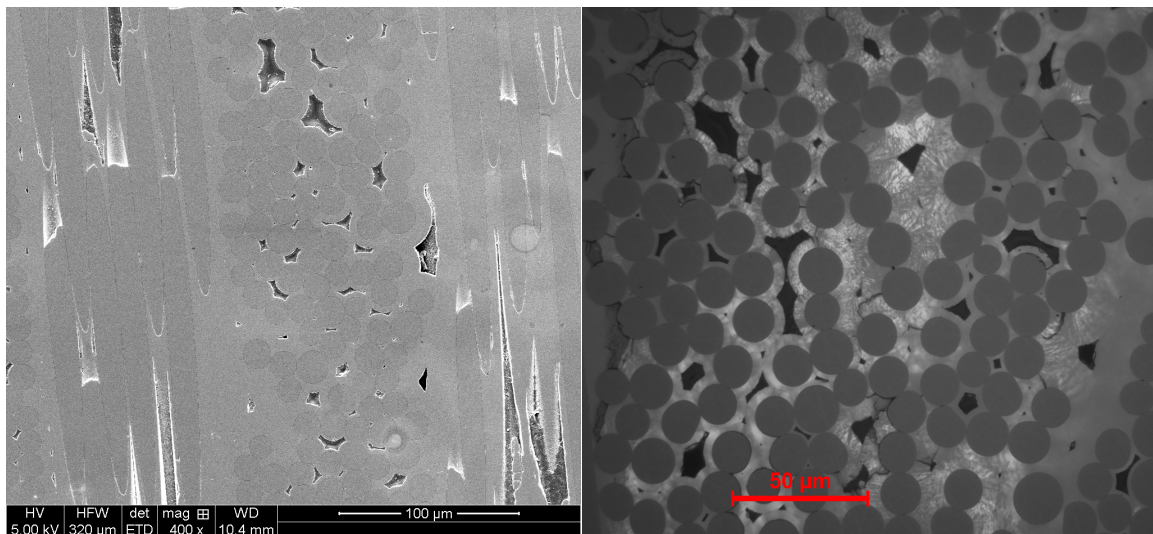


Figure 62 : Images MEB d'un échantillon ayant connu une croissance de NF (a) Croissance matricielle intra et inter fibres et (b) spécifiquement autours des SiC-NF (EDS)

Les mécanismes d'endommagement sont les mêmes que ceux observés sur les éprouvettes n'ayant pas connu de croissance de NF avec une fissuration inter et intra fils présente. Il n'y a pas d'augmentation de la déviation des fissures dans les zones très riches en NF (Intra-fils et zone de contact de fils) (Figure 63 a et b).

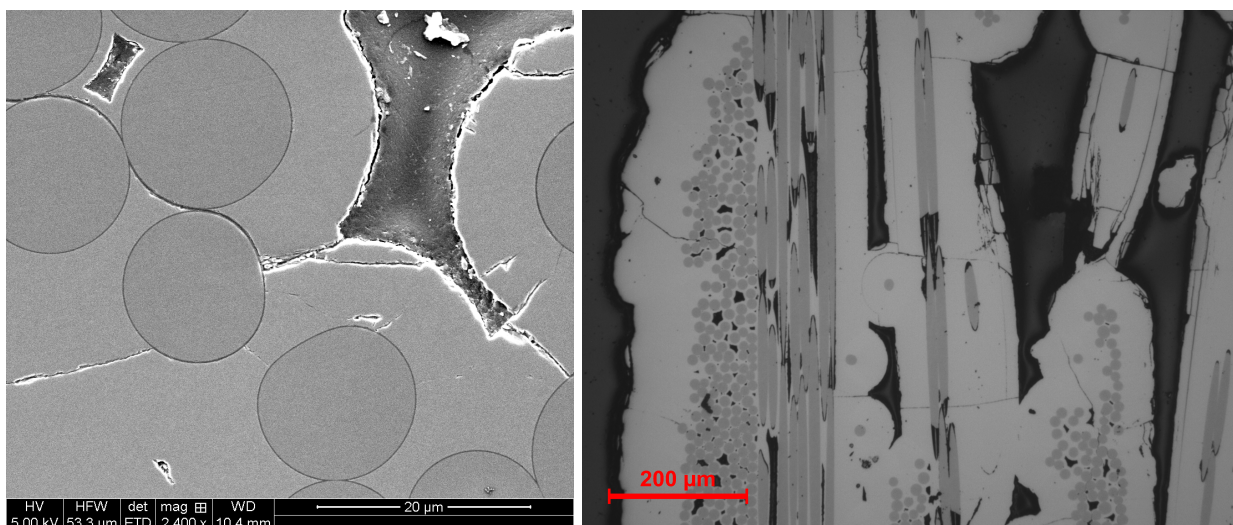


Figure 63 : Images MEB d'un échantillon ayant connu une croissance de NF (a) Départ de fissuration intra-fils et (b) inter-fils

Le profil de rupture des éprouvettes montre une décohésion forte de la matrice au niveau des fibres (Figure 64). La rupture brutale a entraîné un fort déchaussement des fibres par rapport à l'ensemble Interphase/Matrice.

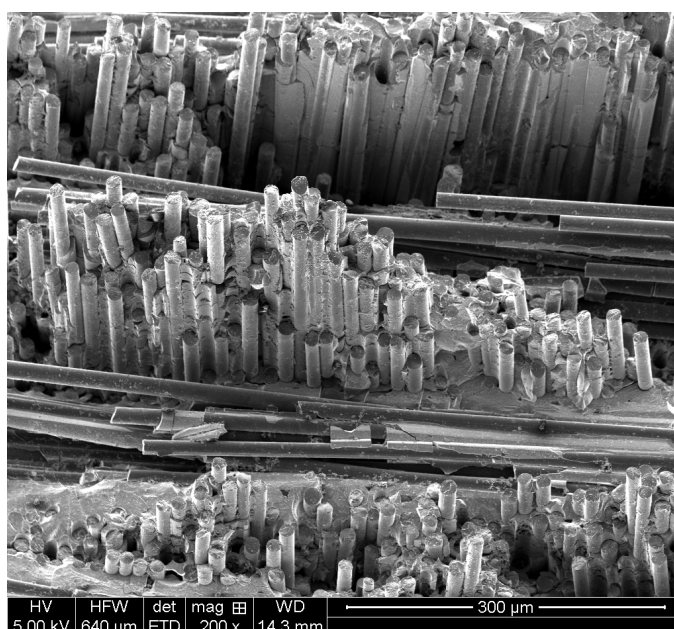


Figure 64 : Image MEB d'un profil de rupture au niveau d'une éprouvette ayant connu la croissance de SiC-NF

5.2.2. Observations des éprouvettes sans NF (références) :

Les éprouvettes n'ayant pas eu de croissance de NF sont passées dans les mêmes cycles de densification pour servir de référence aux éprouvettes avec NF. Une couche de PyC, sensé servir d'interphase entre les NF et la matrice mais aussi protéger contre tout phénomène de croissance parasite (Cf Chapitre 2 - 3.3. Le transport aérien du catalyseur), a été déposé avant la 1^{ère} croissance matricielle de SiC. Malgré ce dépôt de pyrocarbone, le catalyseur nickel s'est volatilisé et aensemencé les préformes de référence. Il a certainement diffusé dans le pyrocarbone avant de réagir avec le HCl issu de la formation du SiC matriciel et ceci malgré l'éloignement des deux familles d'éprouvettes dans le four de croissance.

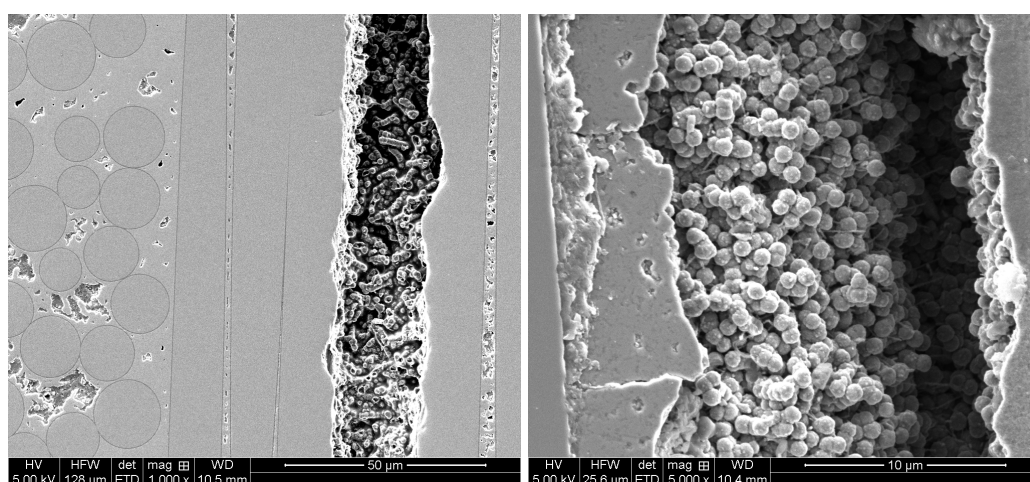


Figure 65 : Images MEB de croissance de nodules sur échantillons sans croissance de SiC-NF

Cette croissance parasite nodulaire a perturbé la croissance matricielle et crée des macro-porosités dans toute la matrice composite (Figure 66).

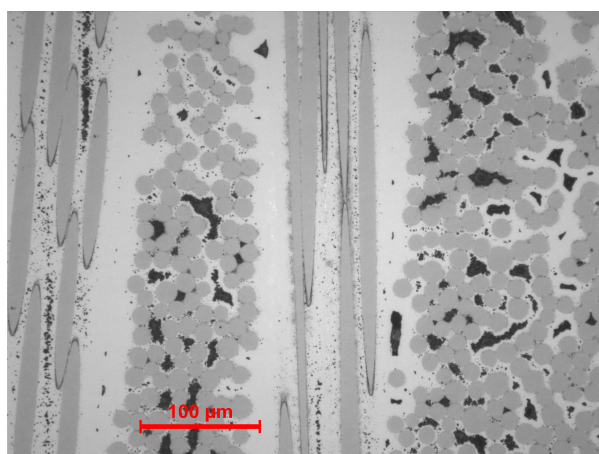


Figure 66 : Image MEB de la porosité induite par la croissance de nodules issus du transport aérien du catalyseur nickel

De ce fait, l'étude du comportement mécanique n'a pas pu se faire à partir des résultats de ces échantillons pollués. Dans la partie suivante, les analyses se feront par rapport à un matériau type ayant les mêmes caractéristiques structurales (Texture, Interphase et Matrice) mais n'ayant pas connu les mêmes cycles de densification.

5.3. Résultats mécaniques :

Le matériau avec NF a le même type de comportement mécanique que celui sans NF (Figure 67). Les modules initiaux et les propriétés à rupture (Contrainte max et déformation max) sont sensiblement les mêmes. L'allure générale de la courbe [Contrainte/Déformation] (Figure 67) présente la même allure, impliquant les mêmes modes de dégradation. Elle présente bien les trois domaines d'endommagement par multi-fissuration (Cf Chapitre 1 – 3. Comportement mécanique des CMC).

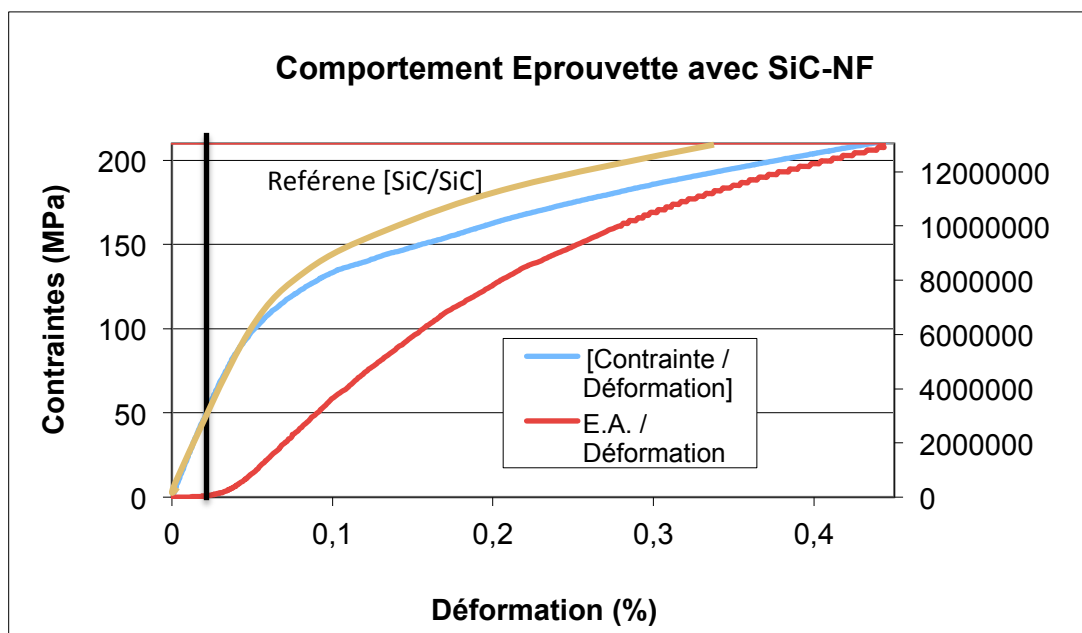


Figure 67 : Courbe [Contrainte/Déformation] et [Contrainte/Emission Acoustique] type d'un matériau [SiC/PyC/SiC] avec NF

Le domaine linéaire, c'est à dire la zone sans création de fissure, est borné par la ligne verte sur la Figure 68. Elle se situe entre 50 et 60 MPa.

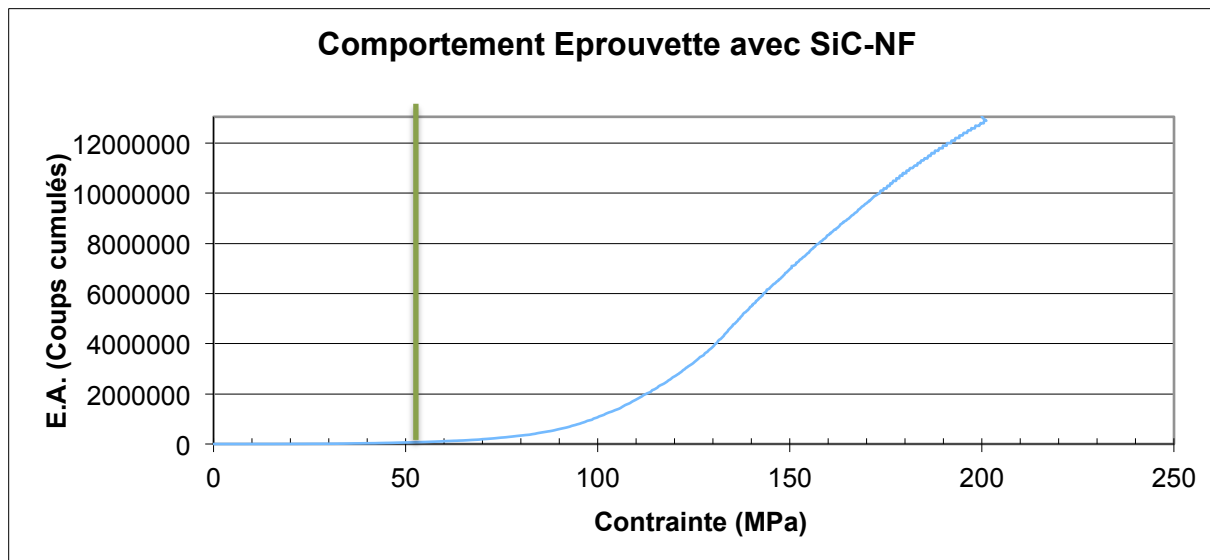


Figure 68 : Courbe [Contrainte/Déformation] type d'un matériau [SiC/PyC/SiC] avec NF

Il est possible que la disposition de NF, orientés de façon radiale par rapport à la fibre ne participe ni à la déviation de fissures ni à une quelconque participation à l'effort de traction mais puisse favoriser la propagation des fissures. De plus, l'espacement entre les NF obtenu lors de cette étude, proche de la centaine de μm , est trop proche de la taille des grains de SiC formés par CVI. Ils ne permettent donc pas d'en changer la structure et de faire évoluer les propriétés mécaniques de la matrice.

Malgré tout, l'incorporation de NF a permis de diminuer la porosité du CMC mais sans changer la répartition de la porosité ni sa géométrie. L'impact sur le comportement du matériau n'est donc pas significatif.

Ceci concerne uniquement les propriétés mécaniques en traction suivant le sens longitudinal. La perspective d'enrichir la préforme fibreuse en NF ouvre néanmoins des perspectives d'amélioration du matériau.

5.4. Perspectives de l'utilisation de NF dans les CMC

Le matériau avec NF ne présente pas d'amélioration des propriétés mécaniques dans le sens longitudinal mais la présence des NF dans les directions orthogonales à la traction ie dans le plan (y ; z) laisse entrevoir des possibilités d'amélioration à la traction sens z, au cisaillement hors plan (x ; z) et en torsion (couplage de cisaillement de (x ; y) et (x ; z))

[93, 94]. Elles permettraient peut-être de lier entre elles des strates de tissus 2D ou des strates 1D et d'accroître ainsi le cisaillement interlaminaire.

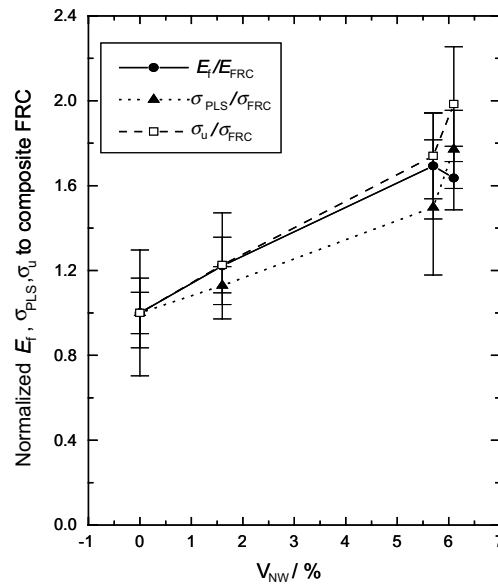


Figure 69 : Effet de la fraction volumique de SiC-NF sur le module en flexion et la contrainte max en flexion de composite SiC/SiC [93]

6. CONCLUSION DU CHAPITRE:

La découverte des nanotubes de carbone par Iijima en 1991, a ouvert de nouvelles perspectives de recherches dans le domaine des matériaux en permettant d'insérer des matériaux nano dans des objets de taille macro pour en améliorer les capacités. Afin de changer les propriétés mécaniques d'un CMC et notamment de sa matrice SiC, des NF de carbure de silicium ont été introduites à l'intérieur d'une préforme fibreuse. Ces NF devaient par leur présence, gêner la formation des grains de SiC, améliorer la déviation des fissures matricielles et améliorer la densification.

De nombreuses méthodes permettent d'obtenir des NF de SiC. Mais seule celle de type VLS catalysée conduit à une croissance homogène, dense et de plusieurs dizaines de microns. La réussite de la croissance est grandement conditionnée par le type de catalyseur, les gaz réactifs et l'environnement du réacteur. Le catalyseur ne doit pas

réagir défavorablement avec le support, être dispersé finement et permettre une bonne solubilisation des gaz réactifs. Il détermine autant la répartition des NF dans la préforme fibreuse que sa géométrie (diamètre). Les gaz réactifs doivent se décomposer à une température acceptable pour la préforme. Les paramètres du réacteur de croissance (température, pression, débit, temps de croissance) conditionnent le bon déroulement de la germination. Ils permettent essentiellement de maîtriser la géométrie des croissances obtenues (longueur, diamètre, ...).

Malgré une présence importante de NF (10% de la masse de la texture), ceci n'a pas permis d'améliorer les propriétés mécaniques en traction longitudinale des CMC [SiC/PyC/SiC]. L'allure générale de la courbe [Contrainte/Déformation] des matériaux avec NF présente la même allure que celle sans NF, impliquant les mêmes modes de dégradation. Les modules initiaux et les propriétés à rupture (Contrainte max et déformation max) sont sensiblement les mêmes. La répartition des NF dans la préforme ne permet toutefois pas d'en changer les propriétés de façon significative.

Néanmoins, une amélioration de la densification matricielle est observée. Il est donc possible, par l'incorporation de NF de diminuer le temps de dépôt de la matrice composite. Cet élément étant l'un des principaux défauts de la CVI, il pourrait s'agir d'un moyen d'améliorer grandement cette lacune en permettant une augmentation très importante de la surface de dépôt (Cf *Chapitre 2 – Annexe 2*). De plus, des améliorations des propriétés en flexion ont été observées pour ce même type de matériau. Ainsi, si l'incorporation de NF dans la préforme n'a pas permis d'en augmenter la limite élastique, elle reste néanmoins prometteuse dans d'autres domaines.

ANNEXE 1 :

Précautions d'usage en présence de nano-objets

1) Phases préliminaires de production :

Il s'agit des phases d'élaboration antérieures à la croissance catalysée des NF. Il faut prendre les précautions d'usage pour la manipulation des substrats fibreux et le fonctionnement de réacteurs thermiques utilisant des gaz réactifs.

Dans la phase de dépôt du catalyseur par imprégnation, on peut être amené à utiliser des nano particules en suspension dans un liquide. Dans ce cas, il faut éliminer les bains d'imprégnation usagés dans les récipients dédiés aux nano particules en milieu liquide.

2) Ouverture du réacteur et récupération des échantillons :

- Attendre le refroidissement du réacteur (température inférieure à 200 °C).
- Faire le vide primaire, puis remettre lentement à pression atmosphérique sous gaz neutre.
- Porter un masque puis ouvrir le réacteur et récupérer les échantillons à l'aide d'une pince.
- Stocker les échantillons dans des boîtes étanches.

3) Manipulation et transport des échantillons :

- Manipuler avec précaution pour éviter le décrochage des NF.
- Transporter les échantillons dans des boîtes étanches.
- Limiter au maximum les sorties d'échantillons des boîtes.
- Manipuler avec des pinces.

4) Prélèvement d'échantillons :

- Sortir les échantillons sous la hotte, capot rabattu, aspiration inactive.
- Appliquer les principes de manipulation définis en 1-2.
- Manipuler avec des pinces.

- Découpe des échantillons : au ciseau ou au cutter. Cette découpe n'est à réaliser que si nécessaire. Découpage si possible en milieu liquide. C'est l'opération la plus susceptible de libérer des NW dans l'air ambiant. Activer l'aspiration de la hotte après chaque opération de découpe et nettoyage du plan de travail.

5) Stockage :

- Stockage dans des boîtes étanches confinées dans des pochettes plastiques.
- Identifier les boîtes avec la mention « nano fibre ».
- Réserver une zone de stockage (tiroirs, rayonnage) pour les échantillons NF.

6) Elimination des échantillons et des déchets souillés :

Les produits à éliminer sont les échantillons ou résidus d'échantillons de textures enrichies en nanofilaments, ainsi que les déchets souillés par les nanofilaments lors des diverses opérations effectuées sur les textures enrichies.

- Emballer chaque déchet dans des pochettes plastiques.
- Stocker temporairement dans un conteneur plastique spécifique réservé à cet usage (seau avec couvercle) et identifié comme tel.
- Eliminer le conteneur plastique selon la procédure en vigueur (*).

(*) Procédure d'élimination des déchets « nano » au LCTS : Le LCTS sous-traite l'élimination des ses déchets à la SIAP, filiale de Véolia, gestionnaire conventionné des déchets de l'université de Bordeaux 1. Le LCTS a obtenu de la part de la SIAP un certificat d'acceptation des déchets « nano ».

Les déchets « nano » à éliminer sont ainsi fournis à la SIAP dans les conditions préétablies (conteneur plastique).

Cette procédure permet de protéger l'utilisateur des risques liés aux NF dans la mesure où leur dangerosité n'a pas encore été clairement définie. Il y a une jurisprudence « amiante ». En effet, Les caractéristiques physico-chimiques de l'amiante, associées à une capacité à se fractionner en particules microscopiques pour atteindre les alvéoles pulmonaires, et même migrer jusqu'à la plèvre, font que l'inhalation importante de particules d'amiante est dangereuse.

L'appareil respiratoire constitue la voie majeure de pénétration des nano-objets et notamment des nanoparticules et des nanofibres dans l'organisme humain.

Une fois dans l'organisme les nanomatériaux peuvent soit être évacués par l'organisme soit, si inhalés, venir se fixer de façon préférentielle dans les différentes régions de l'arbre respiratoire que sont les voies aériennes supérieures (les fosses nasales, la bouche, le pharynx et le larynx), l'arbre trachéo-bronchique (la trachée, les bronches et les bronchioles) et les alvéoles pulmonaires. Le dépôt de nanomatériaux qui en résulte, n'est pas homogène au niveau de tout le système respiratoire. Il dépend essentiellement du diamètre des particules absorbées, des degrés d'agrégation et d'agglomération ainsi que du comportement dans l'air des nano-objets. Les particules de diamètre compris entre 10 et 100 nm se déposent ainsi majoritairement dans le poumon profond (dans les alvéoles pulmonaires), dans une proportion nettement supérieure à celle des particules micrométriques. Les particules plus petites, quant à elles, se déposent principalement dans les voies aériennes supérieures et dans une moindre mesure, dans la région trachéo-bronchique.

Sécurité vis-à-vis des nanofibres

Les nano objets du fait de leur taille (100 000 fois plus petites que celles des cellules humaines moyennes) apportent de nouveau danger pour l'organisme. C'est pour cela qu'un même matériau est plus dangereux lorsqu'il est sous dimension nanométrique. Ces dangers peuvent se manifester en cas :

- D'inhalation
- D'ingestion
- Ou de contact cutané

C'est pour cela que lors de cette étude, il a été pris des consignes strictes d'utilisation des échantillons contenant des NF.

En ce qui concerne le travail sur les SiC-NF à l'air libre :

- Lors de la sortie des échantillons du réacteur de croissance, l'utilisateur doit être équipé d'un masque à cartouche, d'une blouse et de 2 paires de gants. Les échantillons sont stockés dans des boîtes étanches.
- Lors du travail sous sorbonne, l'utilisateur doit être équipé du même équipement individuel que pour la sortie de l'échantillon du réacteur de croissance et en plus il doit travailler sur un papier absorbant imbibé d'éthanol pour piéger au mieux les SiC-NF émis. La hôte aspirante doit être coupée et le capot rabattu. .

Dans la phase de dépôt du catalyseur par imprégnation, on peut être amené à utiliser des nano particules en suspension dans un liquide. Dans ce cas, il faut éliminer les bains d'imprégnation usagés dans les récipients dédiés aux nano particules en milieu liquide. Les objets souillés doivent être stockés dans une double poche. Cette poche est stockée de façon temporaire dans un conteneur plastique uniquement dédié à cet effet. Les déchets sont ensuite collectés par SIAP, une filiale de Véolia.

Cette procédure permet de protéger l'utilisateur des risques liés au NF dans la mesure où leur dangerosité n'a pas encore été clairement définie. Toutes ces mesures de précautions découlent d'une jurisprudence « amiante » et des dangerosités non anticipées de ce produit.

ANNEXE 2 :

Plus la surface est importante et plus la vitesse de dépôt est rapide. La surface de dépôt est grandement augmentée dans la texture fibreuse avec l'incorporation de NF. En plus d'améliorer la densification en comblant les zones inter-fibres, il est possible par cette incorporation de nanostructures d'améliorer la densification en faisant progresser un des principaux défauts de la CVI : la lenteur du dépôt.

Une estimation de la surface spécifique des préformes fibreuses et du réseau de NF peut être effectuée.

1° hypothèse :

Les SiC-NF représentent 10% de la masse de la préforme et la masse volumique des SiC-NF est la même que celle des fibres.

Ainsi :

$$Volume_1 = \frac{1}{10} \times Volume_2$$

2° hypothèse :

Le diamètre des fibres et des nano-fibres est constant et respectivement de 1 mm et de 100 nm.

Ainsi :

$$Volume_1 = \pi \times R_1 \times h_1 = \frac{1}{10} \times \pi \times R_2 \times h_2 \rightarrow h_1 = 10^{-9} \times h_2 \text{ car } R_1 = 10^{-4} \times R_2$$

$$Surface_1 = 2\pi R_1 \times h_1 = 2\pi 10^{-4} \times 10^9 = 10^5 Surface_2$$

On a donc une surface spécifique qui augmente d'un facteur 10^5 . La surface permettant la croissance de la matrice est donc augmentée de façon considérable avec la présence de SiC-NF

Annexe 3 :

Le carbure de silicium :

- Notions cristallographiques :

Les cristaux de SiC ne diffèrent pas dans le nombre d'atomes de Si et de C mais dans l'arrangement des couches atomiques. Ces structures cristallographiques différentes sont appelées polytypes, constituées d'empilements de bicouches élémentaires silicium / carbone. Quelle que soit la structure considérée, les bicouches mises en jeu sont identiques et la différence porte sur la façon de les assembler. Les différents polytypes du SiC sont généralement désignés par la forme [NX], avec N le nombre de bicouches formant la maille élémentaire, et X la symétrie du réseau, les symétries les plus courantes étant les symétries cubique C, hexagonale H et rhomboédrique R. Par exemple, le SiC-6H signifie que ce cristal est sous la forme hexagonale avec 6 couches Si-C avant que la maille élémentaire se répète. Il existe plus de 200 variétés cristallographiques différentes de SiC.

De plus, les propriétés physiques du cristal dépendent de sa structure cristallographique. Parmi les nombreuses structures cristallographiques répertoriées, seules quelques unes présentent un intérêt technologique, avec principalement les formes hexagonales 4H et 6H, ainsi que la forme cubique 3C.

Les deux formes cristallographiques les plus communes sont les suivantes :

- Cubique
- Hexagonal

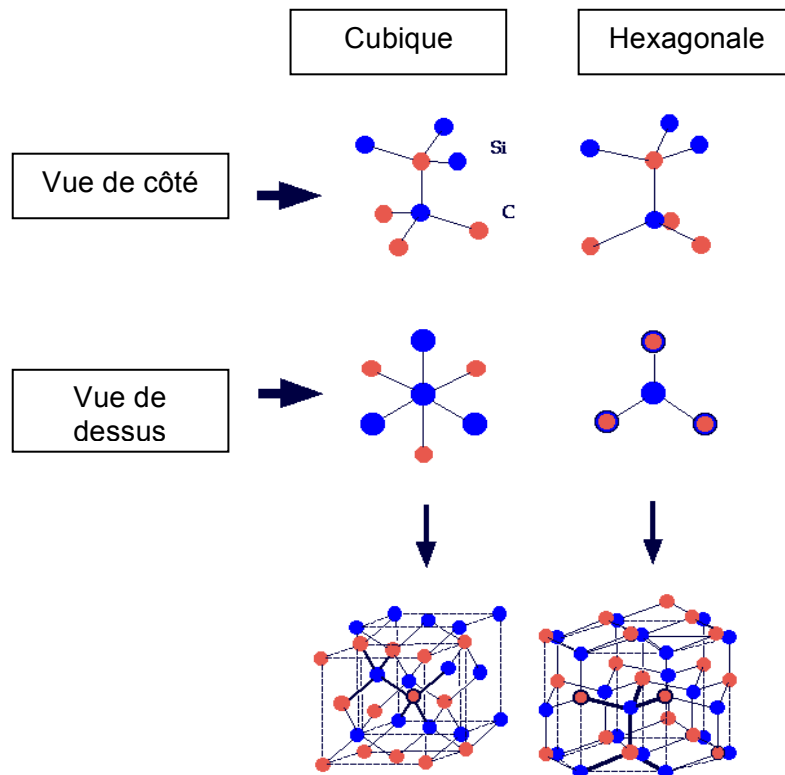


Figure 14 : les 2 formes cristallographique du SiC les plus communes

- Propriétés et applications :

La longueur de la liaison Si-C est de 0,189 nm, contre 0,154 nm pour la liaison C-C et 0,235 nm pour la liaison Si-Si. La liaison Si-C, contrairement aux deux autres, n'est pas purement covalente (elle est ionique à 12 % du fait de la différence d'électronégativité). Des caractéristiques de cette liaison Si-C découlent les propriétés physico-chimiques telles que la dureté du matériau, très élevée, mais aussi son inertie chimique (résistance à la corrosion), sa résistance aux irradiations, etc. La rigidité de la liaison Si-C, ainsi que la masse importante du C et du Si, fait que la conductivité thermique λ du SiC, est élevée. Dans le tableau ci-dessous sont résumées les principales caractéristiques physico-chimiques du carbure de silicium qui font du SiC un matériau de choix dans de nombreux domaines-

Propriétés	Valeurs
Dureté	1600 kg.mm ⁻² soit 9,5 sur l'échelle de Mohs. Seul le nitrure de bore (BN) cubique, le carbure de bore (B ₄ C) et le diamant ont des duretés plus élevées (de 14 à 15).
Résistance à l'oxydation	Entre 1500 et 1600 °C, pour une pression partielle d'oxygène supérieure à 100 Pa
Réfractarité	Le SiC présente, en atmosphère inerte, une stabilité thermique jusqu'à une température de 2400-2500 °C
Coefficient de dilatation thermique faible et résistance au choc thermique	de l'ordre de 4,3.10 ⁻⁶ C ⁻¹ , ceci étant lié au caractère covalent de la liaison Si-C
Module de Young	~ 400-500 GPa, $\sigma_{\text{flexion}} \sim 500-610$ MPa, $\sigma_{\text{compression}} \sim 3500-4500$ MPa
Résistance aux radiations	Résistant à certaines radiations
Gap électrique	2,4 et 3,3 eV

Tableau 4 : différentes propriétés du carbure de silicium

En plus, il possède une dureté élevée qui fait de lui un matériau utilisé pour les abrasifs et outils de coupe. Avec une large bande interdite comprise entre 2,4 et 3,3 eV en fonction de la symétrie adoptée, le SiC appartient à la famille des semi-conducteurs. Ces valeurs de gap élevées le destinent prioritairement à des éléments électroluminescents dans le domaine du visible.

Enfin, résistant aux radiations, le SiC trouve sa place dans des domaines comme l'aérospatiale ou le nucléaire, embarqué dans des satellites ou utilisé dans les cœurs des centrales.

Les propriétés remarquables du SiC justifient donc son implication croissante dans la vie quotidienne : si ce matériau a, dans un premier temps, été principalement utilisé en tant qu'abrasif, additif pour la production de fer et d'acier, ou encore comme élément réfractaire, de nouvelles applications en termes de résistance à l'usure, d'échangeurs thermiques, d'électronique de puissance ou de miroirs spatiaux se sont développées. De

façon plus originale, le SiC est également utilisé comme substitut du diamant en joaillerie ou en décoration. A titre indicatif, notons que la production mondiale de SiC était estimée autour de deux millions de tonnes en 2005, avec une valeur moyenne par tonne de l'ordre de 300 euros.

Bibliographie chapitre 2

- [1] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon *Nature* 354, pages 56 à 58, 1991.
- [2] E.W. Wong, P.E. Sheehan et C.M. Lieber, Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes, *Science* 277 (26), pages 971–1975, 1997.
- [3] W.J. Kim, S.M. Kang, C.H. Jung, J.Y. Park et W.S. Ryu, *Journal of Crystal Growth* 300 pages 503–508, 2007.
- [4] : M. Tehrani, C.C. Luhrs, M.S. Al-Haik, J. Trevino et H. Zea, Synthesis of WS₂ nanostructures from the reaction of WO₃ with CS₂ and mechanical characterization of WS₂ nanotube composites, *Nanotechnology* 22, 2011.
- [5] : W.K. Hsu, B.H. Chang, Y.Q. Zhu, W.Q. Han, H. Terrones, M. Terrones, N. Grobert, A.K. Cheetham et H. W. Kroto, D.R.M. Walton, An Alternative Route to Molybdenum Disulfide Nanotubes, *Journal of American Chemical Society*, 122, pages 10155-58, 2000.
- [6] : D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima et H. Yusa, Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure, *Applied Physics Letters* 69 (14), 1996.
- [7] : Z. Weng, K. Cherrey, N. Chopra, X. Blase, Y. Miyamoto, A. Rubio, M. Cohen, S. Louie et R. Gronsky, Synthesis of BxCyNz nanotubules, *Journals » Physical Revue B*, Volume 51, Issue 16, pages 11229-32, 1995.
- [8] : Q. Wu, Z. Hu, X. Wang, Y. Hu, Y. Tian et Y. Chen, A simple route to aligned AlN nanowires , *Diamond and Related Materials* 13 , pages 38–41, 2004.
- [9] : P.V. Chandrasekar, H. Jung, C. G. Kimb et D. Kim, GaN nanorods synthesis on single-wall carbon nanotube bundles via substrate confinement, *Crystal Engineered Communication*, 14, 2166–71, 2012.

- [10] : Q. Wang, W. Gao, L. Shan, J. Zhang, Y. Jin, R. Cong et Q. Cui, One-step growth of Si₃N₄ stem–branch featured nanostructures: Morphology control by VS and VLS mode, *Journal of Solid State Chemistry* 184, pages 2553-58, 2012.
- [11] : R.S. Wagner et W.C. Ellis, Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth, *Applied Physics Letters*, Volume 4 Numéro 5, 1964
- [12] : K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*, 2007, pp 324-325
- [13] : S. Guicciardi, D. Sciti, C. Melandri, A. Bellosi, Nanoindentation Characterization of Submicro- and Nano-Sized Liquid-Phase-Sintered SiC Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* Volume 87, Serie 11, pages 2101–2107, 2004
- [14] R. A. Masumura, P. M. Hazzledine et C. S. Pande, Yield Stress Of Fine Grained Materials , *Acta materiala* Vol. 46, No. 13, pages 4527-34, 1998
- [15] : C.S. Pande et K.P. Cooper, Nanomechanics of Hall–Petch relationship in nanocrystalline materials, *Progress in Materials Science* 54, pages 689–706, 2009
- [16] : G. HE, J. Eckert, W. Löser et L. Schultz, Novel Ti-base nanostructure–dendrite composite with enhanced plasticity, *nature materials*, volume 2, 2003.
- [17] : E. MA, Controlling plastic instability, *nature materials*, volume 2, 2003
- [18] : Y. Champion, C. Langlois, S. Guérin-Mailly, P. Langlois, J. Bonnentien et M.J. Hÿtch, Near-Perfect Elastoplasticity in Pure Nanocrystalline Copper, *Science* 300, 2003
- [19] : Y. Wang, M. Chen F. Zhou et E. Ma, High tensile ductility in a nanostructured metal, *Nature*, 2002
- [20] : R.A. Masumura, P.M. Hazzledine, C.S. Pande, yield stress of fine grained materials, *Acta materiala*, Volume 46, No. 13, pages 4527-34, 1998

- [21] : W. Yang, H. Araki, S. Thaveethavorn, H. Suzuki et T. Noda, In situ synthesis and characterization of pure SiC nanowires on silicon wafer, *Applied Surface Science* 241, pages 236–240, 2005
- [22] : X.T. Zhou, N. Wang, Frederick C.K. Au, H.L. Lai, H.Y. Peng, I. Bello, C.S. Lee et S.T. Lee, Growth and emission properties of β -SiC nanorods, *Materials Science and Engineering A* 286, pages 119–124, 2001
- [23] : K. Saulig-Wenger, D. Cornu, F. Chassagneux, G. Ferro, T. Epicier et P. Miele, Direct synthesis of β -SiC and h-BN coated β -SiC nanowires, *Solid State Communications* 124, pages 157–161, 2002.
- [24] : H.J. Li, Z.J. Li, A.L. Meng, K.Z. Li, X.N. Zhang et Y.P. Xu, SiC nanowire networks, *Journal of Alloys and Compounds* 352, pages 279–282, 2003.
- [25] : R. Wu, J. Chen, G. Yang, L. Wu, S. Zhou, J. Wang et Y. Pan, Self-assembled one-dimensional hierarchical SiC nanostructures: Microstructure, growth mechanism, and optical properties, *Journal of Crystal Growth* 310, 3573–78 2008
- [26] : J. Wei, K. Li, J. Chen, H. Yuan, Synthesis of centimeter-scale ultra-long SiC nanowires by simple catalyst-free chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth* 335, pages 160–164, 2011.
- [27] : X.T. Zhou, N. Wang, Frederick C.K. Au, H.L. Lai, H.Y. Peng, I. Bello, C.S. Lee et S.T. Lee, Growth and emission properties of β -SiC nanorods, *Materials Science and Engineering A* 286, pages 119–124, 2000.
- [28] : J. Chen, Q. Shi, L. Xin, Y. Liu, R. Liu, X. Zhu, A simple catalyst-free route for large-scale synthesis of SiC nanowires, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 6844–6847
- [29] : W.M. Zhou, B. Yang, Z. X. Yang, F. Zhu, L.J. Yan et Y.F. Zhang, Large-scale synthesis and characterization of SiC nanowires by high-frequency induction heating, *Applied Surface Science* 252, pages 5143–48, 2006.

- [30] : J. Wei, K. Li, J. Chen et H. Yuan, Synthesis of centimeter-scale ultra-long SiC nanowires by simple catalyst-free chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth* 335, pages 160–164, 2011.
- [31] : P. Kang, B. Zhang, G. Wu, J. Su et H. Gou, Synthesis of SiO₂ covered SiC nanowires with milled Si₃N₄ nanopowders, *Materials Letters* 65, pages 3461–64, 2011
- [32] : S.C. Chiu et Y.Y. Li, SiC nanowires in large quantities : Synthesis, band gap characterization, and photoluminescence properties, *Journal of Crystal Growth* 311, pages 1036–41, 2009
- [33] S.S. Chiu, Y.Y. Li, SiC nanowires in large quantities : Synthesis, band gap characterization, and photoluminescence properties, *Journal of Crystal Growth* 311, pages 1036–41, 2009
- [34] : B.C. Kang, S.B. Lee, J.H. Boo, Growth of h-SiC nanowires on Si(100) substrates by MOCVD using nickel as a catalyst, *Thin Solid Films* 464–465, pages 215–219, 2004.
- [35] : B.C. Kang, S.B. Lee et J.H. Boo, Growth of β -SiC nanowires and thin films by metalorganic chemical vapor deposition using dichloromethylvinylsilane, *Journal of Vacuum Science Technology*, 2005
- [36] : S.Bertrand, Amélioration de la durée de vie des composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées (PyC/SiC)_n et (BN/SiC)_n, Thèse de l'Université Bordeaux I, N°1927, 1998.
- [37] : W.J. Kim, S.M. Kang, C.H. Jung, J.Y. Park et W.S. Ryu, Growth of SiC nanowires within stacked SiC fiber fabrics by a noncatalytic chemical vapor infiltration technique, *Journal of Crystal Growth* 300, pages 503–8, 2007.

[38] : Z. Ju, X. Ma, N. Fan, P. Li, L. Xu et Y. Qian, High-yield synthesis of single-crystalline 3C-SiC nanowires by a facile autoclave route, *Materials Letters* 61, pages 3913–15, 2007.

[39] : J.D. Holmes, K.P. Johnston, R.C. Doty et B.A. Korgel, Control of Thickness and Orientation of Solution-Grown Silicon Nanowires, *Science* 287, 2000

[40] : C.H. Liang, G.W. Meng, L.D. Zhang, Y.C. Wu, Z. Cui, Large-scale synthesis of b-SiC nanowires by using mesoporous silica embedded with Fe nanoparticles, *Chemical Physics Letters* 329, pages 323-8, 2000.

[41] : G.W. Meng et L. D. Zhang, Preparation of β -SiC nanorods with and without amorphous SiO₂ wrapping layers, *Journal of Material Research*, Vol. 13, No. 9, 2533-38, 1998.

[42] : G.W. Meng, Z. Cui, L.D. Zhang et F. Phillipp, Growth and characterization of nanostructured b-SiC via carbothermal reduction of SiO₂ xerogels containing carbon nanoparticles, *Journal of Crystal Growth* 209, pages 801-6, 2000.

[43] : L. Xina , Q. Shic , J. Chena , W. Tanga , N. Wangb , Y. Liua et Y. Lin, Morphological evolution of one-dimensional SiC nanomaterials controlled by sol-gel carbothermal reduction, *Materials Characterization* 65, pages 55–61, 2012.

[44] : G.W. Meng, L.D. Zhang, C.M. Mo, S.Y. Zhang, Y. Qin, S.P. Feng et H.J. Li , Synthesis of “a β -SiC nanorod within a SiO₂ nanorod” one dimensional composite nanostructures, *Solide State Communication*, Volume 104, Numéro 6, pages 215-218, 1995

[45] : C.H. Liang, G.W. Meng, L.D. Zhang, Y.C. Wu et Z. Cui, Large-scale synthesis of b-SiC nanowires by using mesoporous silica embedded with Fe nanoparticles, *Chemical Physics Letters* 329, pages 323-8, 2000.

[46] : J.S. Lee, D.M. Choi, C.B. Kim, S.H. Lee et S.L. Cho, Growth of silicon carbide nanowires on porous silicon carbide ceramics by a carbothermal reduction process, *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 8, No. 2, pages 87-90, 2007.

[47] : Q.J. Fu, H.J. Li, X.H. Shi, K.Z. Li, J. Wei et Z.B. Hu, Synthesis of silicon carbide nanowires by CVD without using a metallic catalyst, *Materials Chemistry and Physics* 100, pages 108–111, 2006

[48] : E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, A. Vomiero et G. Sberveglieri, Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors : Preparation, characterization and application as chemical sensors, *Progress in Materials Science* 54, pages 1–67, 2009.

[49] : B.A. Wacaser, K.A. Dick, J. Johansson, M.T. Borgström, K. Deppert et L. Samuelson, Preferential Interface Nucleation : An Expansion of the VLS Growth Mechanism for Nanowires, *Advanced Materials* 21, pages 153–165, 2009.

[50] : N. Wang, Y. Cai et R.Q. Zhang, Growth of nanowires, *Materials Science and Engineering R* 60, pages 1–51, 2008.

[51] : Q.G. Fu, H.J. Li, X.H. Shi, K.Z. Li, J. Wei et Z.B. Hu, Synthesis of silicon carbide nanowires by CVD without using a metallic catalyst, *Materials Chemistry and Physics* 100, pages 108–111, 2008.

[52] : J.G. Zhang, J. Liu, D. Wang, D. Choi, L.S. Fifield, C. Wang, G. Xia, Z. Nie, Z. Yang, Larry R. Pederson et G. Graff, Vapor-induced solid–liquid–solid process for silicon-based nanowire growth, *Journal of Power Sources* 195, pages 1691–7, 2010.

[54] : A. Gohier, C.P. Ewels, T.M. Mine et M.A. Djouadi, Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size, *CARBON* 46, 1331–8, 2008.

[56] : Z. Ju, X. Ma, N. Fan, P. Li, L. Xu et Y. Qian, High-yield synthesis of single-crystalline 3C–SiC nanowires by a facile autoclave route, *Materials Letters* 61, 3913–5, 2007.

[57] : Q.G. Fu, H.J. Li, X.H. Shi, K.Z. Li, J. Wei et Z.B. Hu, Synthesis of silicon carbide nanowires by CVD without using a metallic catalyst, *Materials Chemistry and Physics* 100, pages 108–111, 2006.

[59] : B. Mandl, J. Stangl, E. Hilner, A.A. Zakharov, K. Hillerich, A.W. Dey, L. Samuelson, G. Bauer, K. Deppert, et Anders Mikkelsen, Growth Mechanism of Self-Catalyzed Group III-V Nanowires, Nano Letters, pages 4443–9, 2010.

[60] : S. Sharma, T.I. Kamins et R.S. Williams, Diameter control of Ti-catalyzed silicon nanowires, Journal of Crystal Growth 267, pages 613–618, 2004.

[61] : K.W. Kolasinski, Catalytic growth of nanowires : Vapor–liquid–solid, vapor–solid–solid, solution–liquid–solid and solid–liquid–solid growth, Current Opinion in Solid State and Materials Science 10, pages 182–191, 2006.

[62] : S.M. Roper, S.H. Davis, S.A. Norris, A.A. Golovin , P. W. Voorhees et M. Weiss, Steady growth of nanowires via the vapor-liquid-solid method, Journal Of Applied Physics 102, 2007.

[63] : I.C. Leu, Y.M. Lu et M.H. Hon, Factors determining the diameter of silicon carbide whiskers prepared by chemical vapor deposition, Materials Chemistry and Physics 56 256-261, 1998.

[64] : S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J.D. Holmes et A. Romano-Rodriguez, Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors, Progress in Materials Science 55, pages 563–627, 2010.

[65] : G. Ferro et C. Jacquier, Growth by a vapour–liquid–solid mechanism: a new approach for silicon carbide epitaxy, New. Journal of Chemistry, 28, pages 889–896, 2004.

[66] : K.Y. Cheong, et Z. Lockman, Effects of temperature and crucible height on the synthesis of 6H-SiC nanowires and nanoneedles, Journal of Alloys and Compounds 481, pages 345–348, 2009.

[67] : S.A. Fortuna et Xiuling Li, Metal-catalyzed semiconductor nanowires: a review on the control of growth directions, Semicondctor Science Technology 25, 2010.

- [68] : W. Yang, H. Araki, Q. Hu, N. Ishikawa, H. Suzuki et T. Noda, In situ growth of SiC nanowires on RS-SiC substrate(s), *Journal of Crystal Growth* 264, pages 278–283, 2004.
- [69] : W. Yang, H. Araki, C. Tang, Q. Hu, H. Suzuki et T. Noda, Synthesis of SiC Nanowires with In-Situ Deposition of Carbon Coating, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.5, pages 255–258, 2005.
- [70] : W. Yanga, H. Araki, A. Kohyama, S. Thaveethavorn, H. Suzuki et T. Noda, Fabrication in-situ SiC nanowires/SiC matrix composite by chemical vapour infiltration process, *Materials Letters* 58, 3145–48, 2004.
- [71] : I.C. Leu, Y.M. Lu et M.H. Hon, Factors determining the diameter of silicon carbide whiskers prepared by chemical vapor deposition, *Materials Chemistry and Physics* 56, pages 256–261, 1998.
- [72] : H.J. Choi, H.K. Seong, J.C. Lee et Y.M. Sung, Growth and modulation of silicon carbide nanowires, *Journal of Crystal Growth* 269, pages 472–478, 2004.
- [73] : W.J Kim, S.M. Kang, C.H. Jung, J.Y. Park et W.S. Ryu, Growth of SiC nanowires within stacked SiC fiber fabrics by a noncatalytic chemical vapor infiltration technique, *Journal of Crystal Growth* 300, pages 503–508, 2007.
- [74] : W. Yang, H. Araki, C. Tang, S. Thaveethavorn, A. Kohyama, H. Suzuki et T. Noda, Single-Crystal SiC Nanowires with a Thin Carbon Coating for Stronger and Tougher Ceramic Composites, *Advanced Materials*, 17, pages 1519-23, 2005.
- [75] : R. Wu, B. Li, M. Gao, J. Chen, Q. Zhu et Y. Pan, morphologies of SiC nanowires via the control of growth temperature, and their photoluminescence properties, *Nanotechnology* 19, 2008.
- [76] W.K. Burton, N. Cabrera et F.C. Frank, Role of Dislocations in Crystal Growth *Nature*, pages 398–9, 1949.

- [77] Sears GW, A mechanism of whisker growth Acta Metalia, pages 61–6, 1955.
- [78] : Z. Li, W. Gao, A. Meng, Z. Geng et L. Wan, Effects of Fe and Ni on the yield and morphology of the 1D SiC nanostructures prepared by chemical vapor reaction, Journal of Crystal Growth 310, pages 4401–6, 2008.
- [79] : C.S. Zheng, Q.Z. Yan, M. Xia et C.C. Ge, In situ preparation of SiC/Si₃N₄-NW composite powders by combustion synthesis, Ceramics international, Volume 38, Issue 1, pages 487-493, 2012.
- [80] : Z. Liu, V. Srot, P.A. van Aken, J.C. Yang et M. Rühle, Nanostructure Characterization of Iron Catalyst Assisted SiC Nanowires, Microsc Microanal 13, (Suppl 2), 2007
- [81] : G. Murry, Techniques de l'ingénieur, M1 115, pages 1-10, 1997
- [82] : Z. Li, W. Gao, A. Meng, Z. Geng et L. Wan, Effects of Fe and Ni on the yield and morphology of the 1D SiC nanostructures prepared by chemical vapor reaction, Journal of Crystal Growth 310, pages 4401–06, 2008.
- [83] : H. Yan, Y. Xing, D. Yu, Y. Wang, J. Xu, Z. Xi et S. Feng, Growth of amorphous silicon nanowires via a solid-liquid-solid mechanism, Chemical Physics Letters 323, pages 224-228, 2000.
- [84] : F. Loumagne, F. Langlais et R. Naslain, Reactional mechanisms of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from CH₃SiCl₃/H₂ gas precursor, Journal of Crystal Growth 155, pages 205-213, 1995.
- [85] : Y. Ihara, H. Ohgami, K. Sakiyama, K. Hashimoto, The corrosion behaviour of nickel in hydrogen chloride gas and gas mixtures of hydrogen chloride and oxygen at high temperatures, Corrosion Science, Vol. 22, No. 10, pages 901-912, 1982
- [86] : A. Zahs, M. Spiegel et H. Juergen Grabke, Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400-700°C, Corrosion Science 42, 1093-1122, 2000.

[87] : T. Kuykendall, P.J. Pauzauskie, Y. Zhang, J. Goldberger, D. Sirbuly, J. Denlinger et P. Yang, Crystallographic alignment of high-density gallium nitride nanowire arrays, *nature materials*, Volume 3, 2004

[88] : G.W. Ho, A.S. Weng Wong, D.J. Kang et M.E. Welland, Three-dimensional crystalline SiC nanowire flowers, *Nanotechnology* 15, pages 996–999, 2004.

[89] : Arimitsu Usuki , N. Hasegawa , H. Kadoura et T. Okamoto, Three-Dimensional Observation of Structure and Morphology in Nylon-6/Clay Nanocomposite, *Nano Letters*, pages 271–272, 2001.

[90] Thèse de Maud Placide, Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium, Bordeaux 1, LCTS 2007

[91] : J.D. McKINLEY, Mass-Spectrometric Investigation of the High-Temperature Reaction between Nickel and Chlorine, *The Journal Of Chemical Physics*, Volume 40, NUMBER 1, 1964.

[92] : J.D. McKINLEY et K.E. SHULER, Kinetics of the High-Temperature Heterogeneous Reaction of Chlorine and Nickel between 1200 and 1700°C, *The Journal Of Chemical Physics*, Volume 28. Number 6, 958

[93] : W. Yang, H. Araki, A. Kohyama, Q. Yang, Y. Xu, J. Yu et T. Noda, The effect of SiC nanowires on the flexural properties of CVI-SiC/SiC composites, *Journal of Nuclear Materials*, pages 367–370, 2007.

[94] : W. Yang, H. Araki, A. Kohyama, Y. Katoh, Q. Hu, H. Suzuki et T. Noda, Tyranno-SA/SiC composite with SiC nanowires in the matrix by CVI process, *Journal of Nuclear Materials*, pages 329–333, 2004.

Chapitre 3 :
émoussements des macropores
résiduels de la matrice en
carbure de silicium

TABLE DES MATIERES DU CHAPITRE 3

1. LA POROSITE MATRICIELLE.....	7
1.1. Définition :.....	7
1.2. La porosité du matériau CERASEP au stade I1 :.....	9
1.3. Géométrie de la porosité et contraintes mécaniques :.....	13
2. Le procédé d'imprégnation d'une résine polymère suivi d'une pyrolyse (PIP) :	16
2.1. Le procédé PIP :.....	17
2.2. Le procédé PIP avec charges :.....	21
3. Le comportement structurel des résines seules:	24
3.1. Les résines :.....	25
3.2. La méthodologie d'imprégnation :.....	26
3.3. Critères de choix de résines :.....	26
3.4. La résine PMS :.....	28
3.5. Organisations des résidus céramiques dans les macropores :.....	30
4. Modification de la surface de dépôt :	38
4.1. Les différents traitements de surface :.....	38
4.2. Les effets sur la répartition de la céramique:.....	39
5. Résine précéramique chargée de poudres inertes :.....	40
5.1. Expérimentation :.....	40
5.2. Structure céramique et charges inertes :	42

6. Résine précéramique avec des Charges Réactives :	46
6.1. Évolution de la fragmentation grâce aux CR :	47
6.2. Composition de la céramique issue d'une pyrolyse réactive :	50
6.2.1. PMSs + aluminium sous gaz neutre :	51
6.2.2. PMSs + aluminium sous gaz réactif :	56
7. Apport de l'aluminium dans le support :	62
8. La formulation choisie :	65
9. Caractérisation mécanique :	68
9.1. Procédure expérimentale :	69
9.1.1. Description des éprouvettes :	69
9.1.2. Dispositif de traction :	69
9.1.3. Dispositif d'émission acoustique :	70
9.2. Observation post-mortem	71
9.3. Résultats mécaniques :	74
9.3.1. Courbes [contrainte/déformation]:	74
9.3.2. Corrélation avec l'émission acoustique :	75
10. Conclusion du chapitre 3 :	78

Sigles et abréviations

PMS : Résine polymère poly-méthyl-silicone

PSZ : Résine de type Poly-SilaZane

MSE : Résine de type methyl-siloxane

CIPP : Céramique issue de la pyrolyse du polymère

ACZ : Acétylacétonate de zirconium

ATG : Analyse Thermo-Gravimétrique

RMS : Résine Méthyl-Silicone

PMSs : PMS + Solvant

PPC : Précurseur Pré-Céramique polymère

PIP : Polymer Impregnation Pyrolysis

CI : Charges Inertes

CR : Charges Réactives

ATG : Analyse Thermo Gravimétrique

ATD : Analyse Thermique différentielle

1. LA POROSITE MATRICIELLE

La matrice céramique réalisée par CVI présente une porosité inter et intra fibres. Du fait des contraintes géométriques occasionnées par la préforme fibreuse, la porosité inter fils présente des angles saillants. Ces angles apparaissent dès la 1^{ère} étape de densification. Ils fragilisent la structure et facilitent le départ de fissuration. Ceci diminue donc le domaine élastique. Pour limiter ce phénomène, il a été réalisé lors de cette étude un émoussement de la porosité par une céramique issue de la pyrolyse d'un polymère (CIPP).

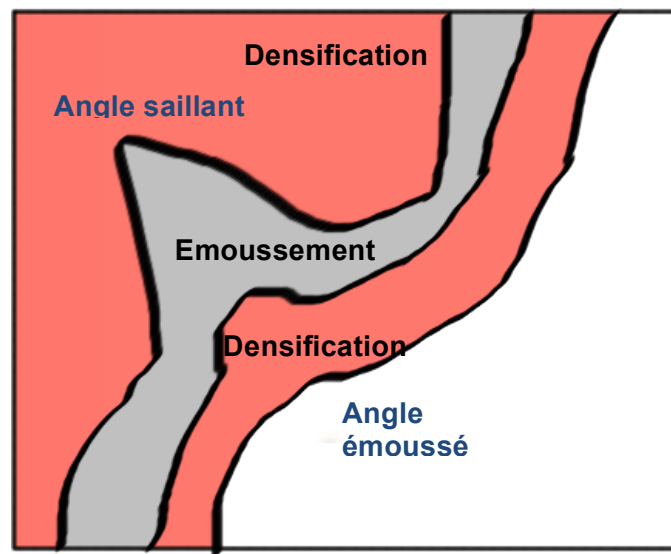


Figure 1 : Schéma montrant le principe d'un émoussement d'une porosité

Dans la suite de ce chapitre, il sera abordé, dans un premier temps la nature de la porosité présente dans la matrice et les effets mécaniques de cette porosité, puis dans un second temps, les particularités des différentes résines utilisés pour émousser les porosités et les différents résultats pour les formulations testées seront présentées. Enfin, un bilan des essais mécaniques de la formulation choisie viendra clôturer ce chapitre.

1.1. Définition :

La porosité peut se définir à la fois comme une propriété caractéristique d'un milieu poreux et comme un paramètre qui l'exprime quantitativement (rapport de volumes, sans dimension). D'après cette définition, il est possible de se représenter le défaut de

porosité dans un matériau composite comme étant de petites cavités emprisonnant de la matière gazeuse [tâches grises foncées sur la figure 2 (a)].

Schoeller [1] distingue deux catégories de pores représentées sur la figure 2 (b) : les porosités ouvertes, composées de vides inter-connectants connectés à la partie extérieure du matériau, et les porosités fermées, isolées à l'intérieur du matériau et ne permettant aucune perméabilité.

Les pores pénétrants sont des pores ouverts qui ont la particularité de relier au moins deux faces du matériau poreux.

Les nombreuses applications des matériaux poreux font appel à des tailles de pores qui peuvent varier de l'échelle atomique à l'échelle millimétrique. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a recommandé la nomenclature relative à la taille des pores présentée à la figure 2 (c) [2].

La porosité est donc un concept indépendant de la forme et des connexions entre les pores. Seuls les volumes sont considérés. Néanmoins, il est utile de signaler que pour les matériaux composites concernés par notre étude, le concept de porosité correspond à des interstices de petites tailles (ordre millimétrique et inférieur).

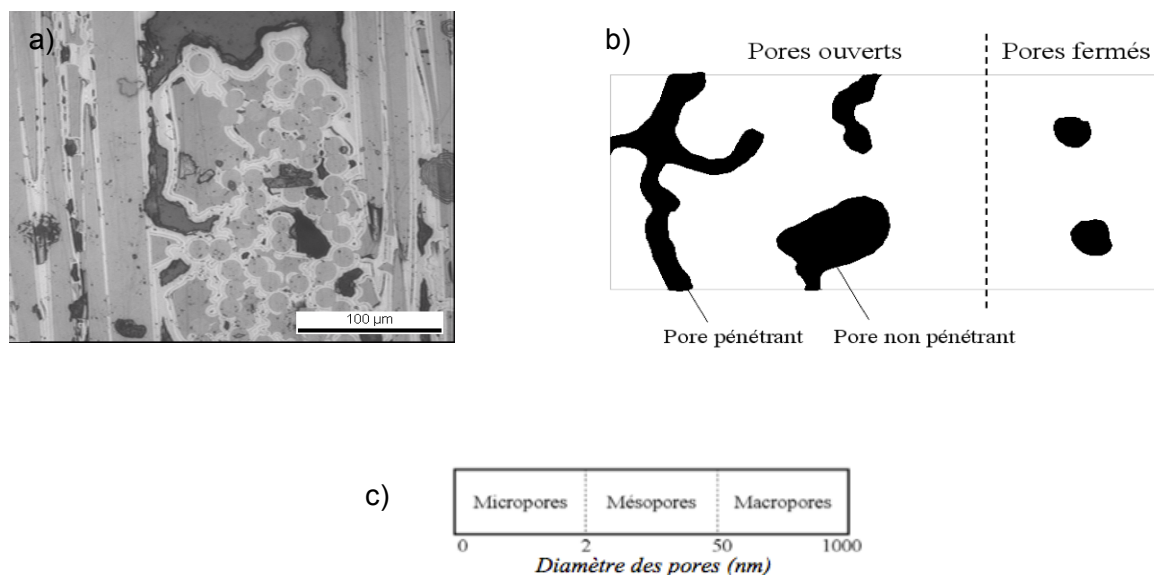


Figure 2 : (a) Microscopie optique des porosités étudiées, (b) Schématisation des différents types de pores, (c) et (d) Nomenclatures relatives à la taille des pores.

La méthode d'élaboration des composites SiC/SiC par CVI, comme vue au premier chapitre, conduit à une porosité matricielle non désirée. Cette méthode d'élaboration consiste en un dépôt de SiC directement sur la préforme fibreuse. La porosité matricielle est visible sur la figure 3 qui montre un cliché de microscopie optique en fond clair d'un composite céramique SiC/SiC.

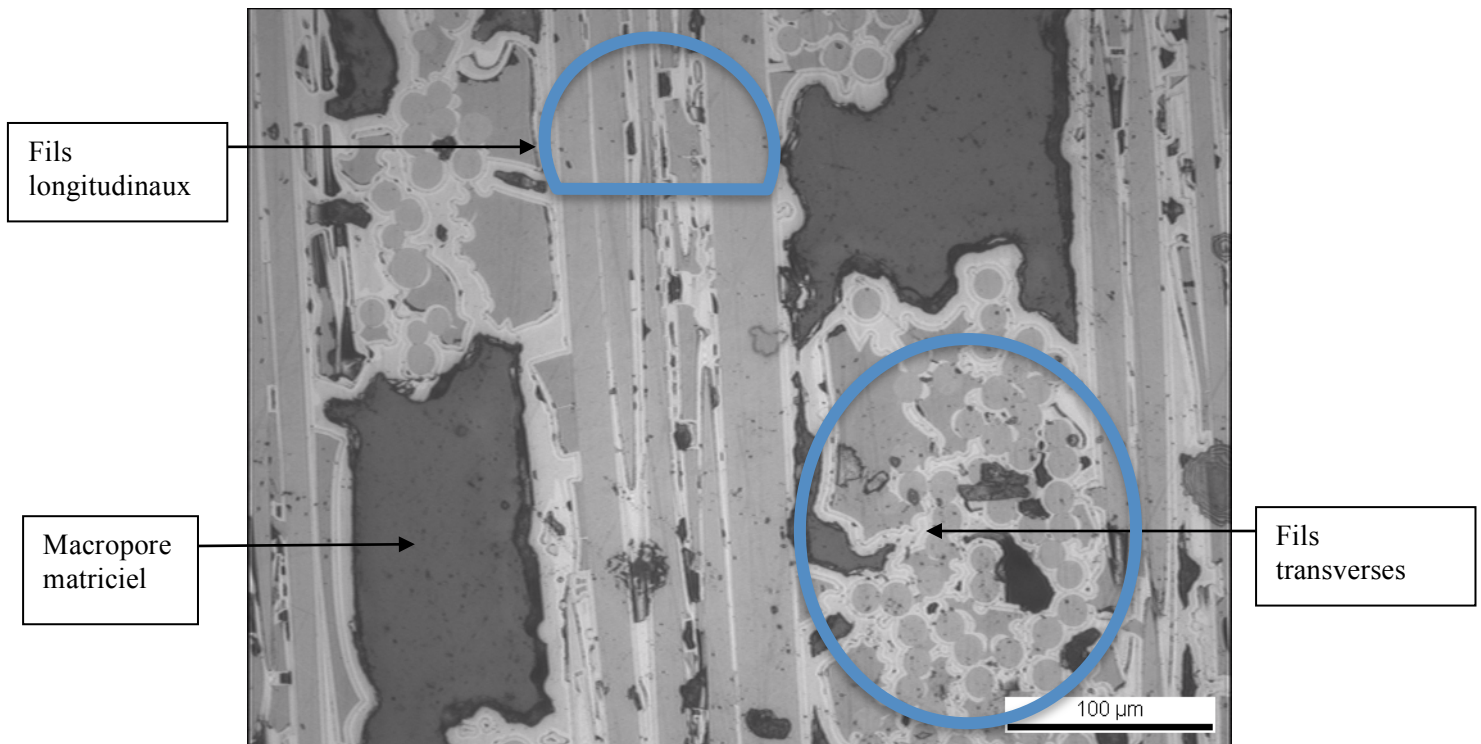


Figure 3 : Observation de macropores inter fibres à l'intérieur d'un composite SiC/SiC densifié CVI

1.2. La porosité du matériau CERASEP au stade I1 :

Le matériau choisi pour mettre au point et étudier le procédé d'émoussement des macroporosités par voie liquide est un composite SiC/SiC à matrice auto cicatrisante produit par Herakles (anciennement Snecma Propulsion Solide) et nommé CERASEP. Quelques matériaux dérivés de ce dernier et produits par Herakles ont aussi servi de support aux différentes études.

Le matériau CERASEP est le fruit d'une approche particulière menée par Herakles au niveau des matériaux d'interphases, de la composition de la matrice, de l'architecture fibreuse et du procédé de densification par voie gazeuse (CVI).

Il est destiné à remplacer les superalliages dans les moteurs aéronautiques (volets, chambres de combustion, aubes de turbine...). L'objectif de Herakles est de développer un composite utilisable en dessous de son point de rupture mécanique à des températures supérieures à 1100°C et capable d'être opérationnel plusieurs milliers d'heures en atmosphère oxydante et en environnement réel (humidité,...).

La gamme de fabrication du matériau, pour atteindre le stade I1, est la suivante:

- 1) Préparation d'une texture fibreuse Guipex® à partir de fibres Nicalon®
- 2) Traitement de la texture (Déguipage, désensimage)
- 3) Dépôt de l'interphase et consolidation de la préforme
- 4) Dépôt de la première séquence de la matrice auto cicatrisante
- 5) Usinage des tranches / Nettoyage du composite

Les étapes 1 à 5 sont réalisées à Herakles (site du Haillan). Elles mènent à un matériau identifié comme étant au stade I1.

L'imprégnation de milieux poreux par un liquide dépend de la porosité de ce dernier et notamment de la taille et de la géométrie des pores mais aussi de l'aptitude au mouillage des surfaces des pores par le liquide. Une idée globale de la répartition et de la morphologie de la porosité du CERASEP® au stade I1 est présentée dans la suite de ce chapitre.

Le cliché réalisé en micro-tomographie (Figure 4) montre la présence d'une porosité située entre les différents fils (porosité inter-fil). Le cliché optique (Figure 5) montre la présence d'une autre porosité située au sein des fils (porosité intra fil). Ces deux familles de pores ne sont pas connectées l'une à l'autre car la matrice intra-fil les sépare.

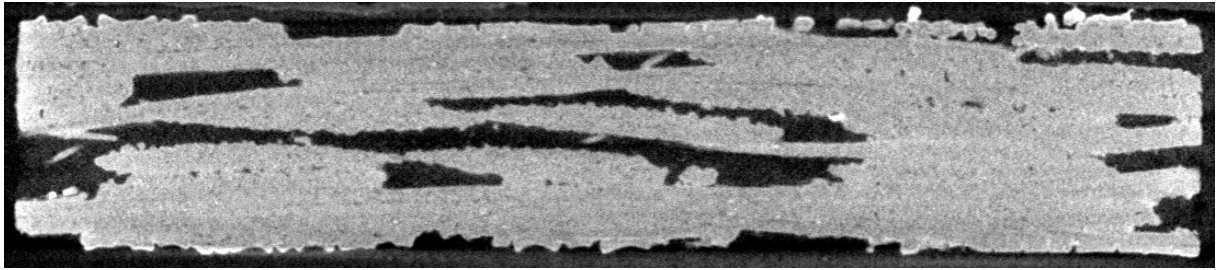


Figure 4 : Observation à partir d'une micro-tomographie X de macropores inter fibres à l'intérieur d'un composite CERASEP au stade I1

Les pores inter-fil possèdent une géométrie particulière avec une section « rectangulaire » et une taille d'entrée des pores généralement nettement plus faible que celle du cœur du pore (figure 5). Les longueurs d'entrée comme celle du cœur sont très variables, il en va de même pour leur hauteur. Par exemple, sur la figure 5, les cœurs des pores possèdent une hauteur allant de 100 μm à 300 μm et une longueur variant de 700 μm à plus de 1000 μm .

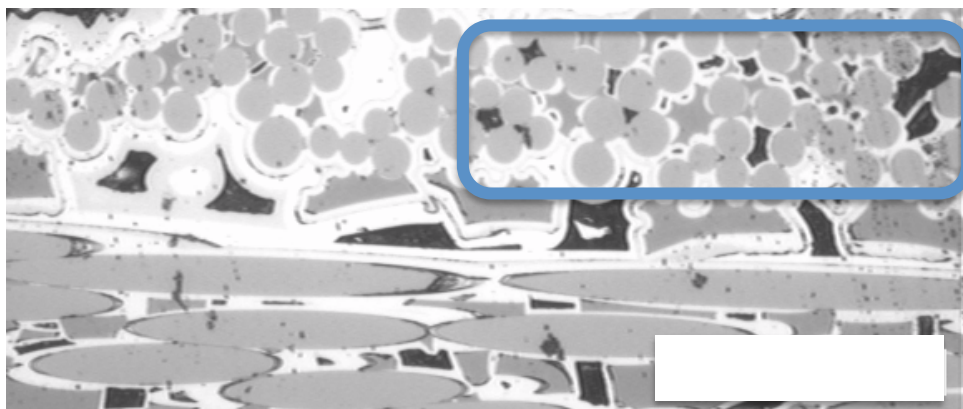


Figure 5 : Observation à partir d'une micrographie de macropores inter fibres à l'intérieur d'un composite CERASEP au stade I1

Les spectres obtenus en porosimétrie à mercure lors des travaux de J.C. Ichard au LCTS [97], pour caractériser ce matériau au stade I1, montrent la présence de deux familles de pores, une première vers 0,5-10 μm et une deuxième vers 90-120 μm accréditant le fait que les entrées de pores sont de cet ordre (figure 6). Ces diamètres peuvent être attribués à la porosité intra fil pour le premier et à celle inter-fil pour le second. Les valeurs mesurées ne donnent que la taille de l'entrée du pore et non celle du cœur, elles sont de plus cohérentes avec celles estimées à partir des clichés précédents. Le volume poreux, correspondant à la porosité inter-fil, est plus important que celui de la porosité intra-fil.

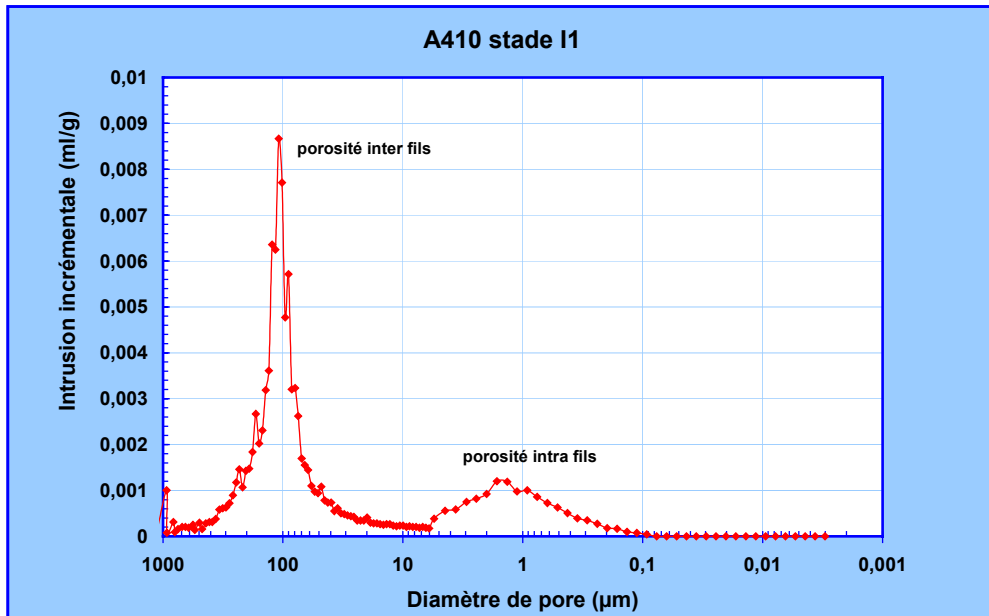


Figure 6 : Spectre de pore du matériau CERASEP au stade I1 [98]

Des spectres de pores effectués sur des échantillons issus de plaques différentes montrent une légère différence dans la taille d'entrée des pores ainsi que dans la dispersion de ces pores (figure 7).

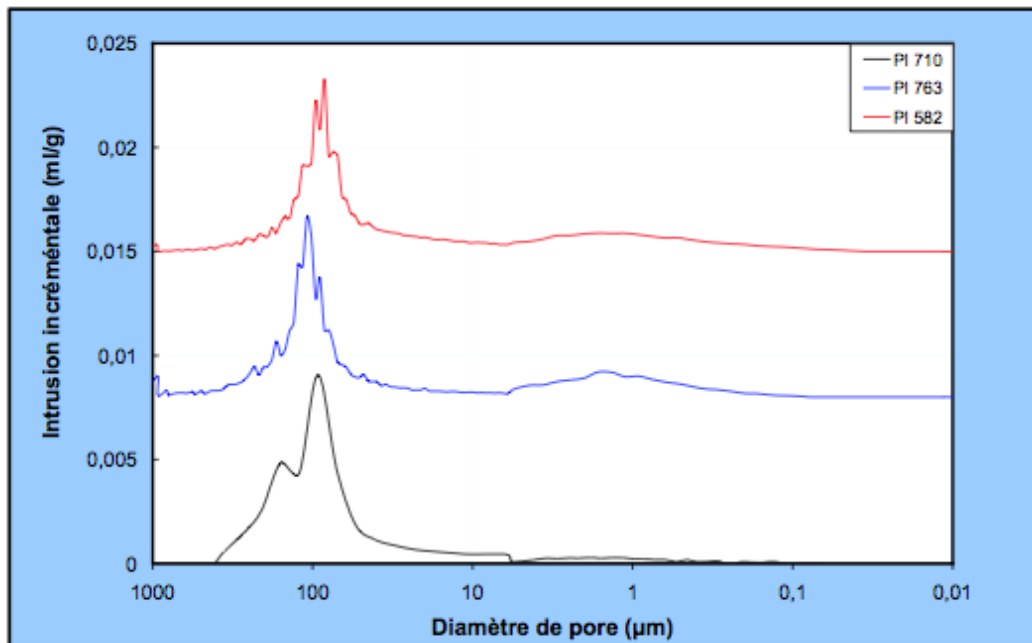


Figure 7 : Spectres de pore d'échantillons du matériau CERASEP® au stade I1, issus de plaques différentes [98]

En se basant sur ces analyses précédentes, il apparaît que le rapport de taille entre l'entrée des pores et le cœur des pores est compris entre 2 et 3. La pression capillaire ainsi que la vitesse et le débit d'imprégnation seront très différents suivant la localisation du ménisque du liquide.

Les travaux de J.C. Ichard au LCTS sur ce matériau montre que la porosité du matériau possède une structure complexe et très hétérogène. Elle est divisée en deux réseaux de pores distincts et à la géométrie totalement différente. La dispersion de la taille des pores semble, à partir des prises de vues réalisées en coupe, importante aussi bien en hauteur qu'en longueur. Le taux de porosité et les densités du matériau évoluent également sensiblement selon l'origine des échantillons. C'est pour cette raison que lors de cette étude, pour s'assurer une répartition la plus homogène possible, les solutions utilisées sont très diluées pour diminuer le plus possible la viscosité. En effet, l'objectif est d'émousser un maximum d'angles saillants et non de remplir de façon importante les porosités.

1.3. Géométrie de la porosité et contraintes mécaniques :

La concentration de contraintes est un problème souvent rencontré dans la conception mécanique d'un composant. C'est un phénomène d'augmentation locale des contraintes dans une zone comportant une modification géométrique de la pièce. Dans notre cas ce sont les angles saillants présents dans les macropores du matériau qui fournissent des zones de fortes contraintes locales. La zone de concentration de contraintes est souvent le site d'amorçage des fissures de fatigue mais peut être aussi à l'origine d'une rupture brutale dans le cas d'un matériau fragile.

L'étude passe par deux étapes :

- une étude de RdM (Résistance des Matériaux) qui permet un calcul de la contrainte nominale,
- le calcul de la contrainte réelle à partir du coefficient de concentration de contraintes.

On appelle contrainte nominale, que l'on note σ_{nom} ou T_{nom} , la contrainte maximale calculée à partir d'une étude de RdM, en supposant que l'on prend en compte la plus petite section sollicitée.

La contrainte réelle notée σ_{max} ou T_{max} est la valeur maximale de la contrainte obtenue sur le volume avec le défaut géométrique.

$\sigma_{réelle}$ est calculable par les méthodes numériques comme la méthode des éléments finis ou par les méthodes analytiques pour les géométries simples. Elle est également mesurable par les techniques d'analyses de contraintes expérimentales comme la photoélasticimétrie, l'extensométrie ou encore les méthodes thermiques.

Le coefficient de concentration de contraintes K_t est défini par le rapport entre la contrainte réelle et la contrainte nominale :

$$K_t = \sigma_{max} / \sigma_{nom} \text{ ou } K_t = T_{max} / T_{nom}$$

L'indice « t » est employé pour indiquer que ces coefficients sont théoriques et que leur calcul repose sur les hypothèses de la théorie de l'élasticité.

L'expression mathématique a été donnée par Peterson [4] à la suite des travaux de Neuber, pour des formes de pièces simples, pour les cas en traction [5].

Il propose :

$$K_t = 1 + \sqrt{2a/\rho}$$

« a » étant la demi-longueur de l'entaille et « ρ » le rayon de courbure de l'entaille.

Dans le cas d'un trou cylindrique, on a : $a = \rho$ d'où $K_t = 3$.

On peut donc voir que plus le rayon de courbure est faible plus le coefficient de contrainte locale est important. Donc si l'on augmente le rayon de courbure de l'entaille en passant d'un angle saillant à un angle émoussé, la contrainte locale en sera diminuée. Ceci retardera la formation des fissures et donc augmentera la limite élastique du matériau.

Pour vérifier la répartition de la contrainte dans le composite au niveau de la macroporosité il a été réalisé une simulation de contraintes, pour une plaque 2D contenant le type de macropore avec des angles saillants, qui se forment dans le composite sollicité mécaniquement. Cette simulation représente une mise en traction de la plaque avec en son centre le défaut de porositi .

Pour être le plus représentatif de la porositi  du matériau, le macropore utilisé est tiré d'un cliché MEB du matériau comme on peut le voir sur la Figure 8. Pour avoir le meilleur rendu, le matériau n'a pas été poli à la polisseuse mécanique (passage de différents disques aux grains de plus en plus fins) mais à l'ion Slicer (JEOL) qui permet de réaliser un polissage très net par passage sous un faisceau d'ions. Le cliché obtenu est ensuite seuill  avec le logiciel ImageJ pour extraire l'empreinte de la macroporosité.

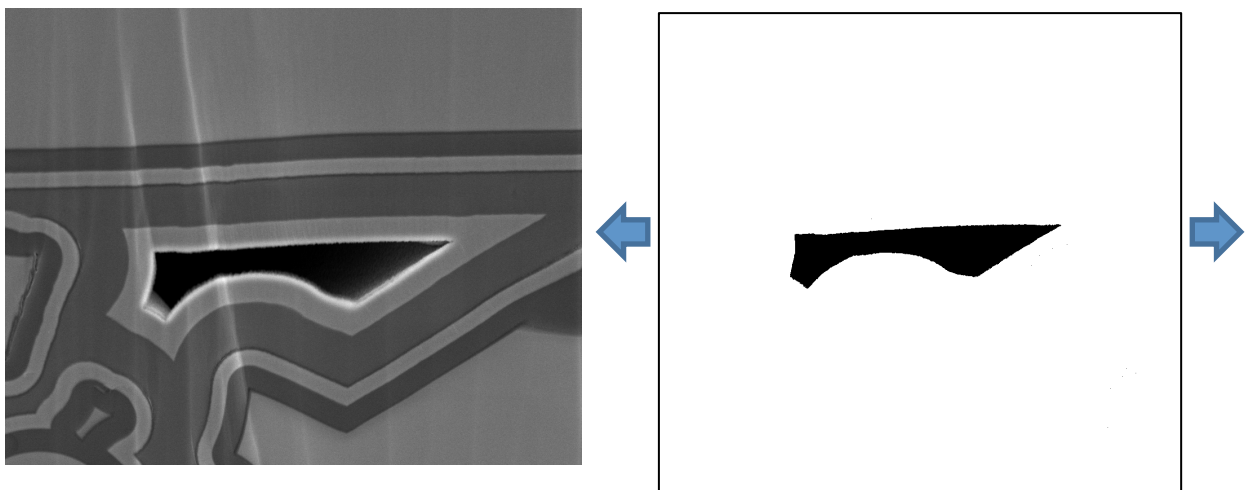


Figure 8 : Extraction de la forme de la porositi  par un seuillage de l'image obtenue par MEB

Cette empreinte est ensuite utilisée pour être incorporée dans un maillage représentant une plaque 2D. Il y est réalisé une simulation de traction avec le logiciel ZéBuLoN. Sur la figure 9, on peut voir une image de la plaque en traction. La concentration de contrainte apparaît dans un dégradé, Physics, (reprenant le spectre lumineux avec comme concentration la plus faible en violet et la plus forte en rouge). Les concentrations de contrainte les plus élevées peuvent s'observer, comme attendu au sous-chapitre précédent, au niveau des angles saillants perpendiculairement au sens de traction.



Figure 9 : Simulation de la traction de la plaque 2D contenant le défaut

Pour éviter ces angles saillants favorables au départ de fissuration, il a été décidé lors de cette étude de rajouter une étape intermédiaire dans le cycle de densification matricielle. Cette étape d'émoussement se situe au milieu de la densification par CVI. Cette étape est décrite dans le sous-chapitre suivant.

2. LE PROCÉDE D'IMPREGNATION D'UNE RESINE POLYMERE SUIVI D'UNE PYROLYSE (PIP) :

La densification par voie liquide, comme vu au chapitre 1, désigne généralement deux modes opératoires la Melt Infiltration (MI) [ou Reactive Melt Infiltration (RMI)] et le procédé PIP. Le procédé MI, qui consiste en l'imprégnation de silicium en fusion dans le composite, nécessite des températures de mise en œuvre élevées (1450°C, c'est à dire au dessus de la température de fusion du silicium) qui sont trop destructrices pour la matrice réalisée par CVI. Le procédé PIP permet d'émousseur la macroporosité mais à plus basse température. Les fibres Nicalon, ne supportant pas un passage à des températures supérieures à 1200°C [Chapitre 1 – Tableau 1], il a été décidé d'émousseur les macroporosités par la méthode PIP.

2.1. Le procédé PIP :

Le procédé PIP est une méthode de densification de préforme fibreuse par voie liquide. Le procédé consiste à faire rentrer une résine polymère à l'intérieur de la préforme fibreuse et à transformer ensuite cette résine en céramique [6].

Le procédé PIP, dans le cadre d'une densification de matrice céramique, peut se résumer en trois étapes :

- imprégnation dans la préforme du précurseur polymère
- réticulation du polymère dans la préforme
- pyrolyse conduisant à une matrice céramique

L'opération peut ainsi être répétée de multiples fois, afin d'obtenir la densité voulue du matériau, tant que la porosité est suffisante pour permettre une bonne rentrée du précurseur céramique à l'intérieur de l'ébauche. En effet, en raison du retrait important du solvant et de différentes espèces gazeuses lors de la pyrolyse il peut être nécessaire de renouveler l'opération plusieurs fois. Ceci sera explicité plus en détail dans la suite de cette partie.

Dans le cadre de cette étude, il n'y a qu'une seule étape d'imprégnation de résine céramique à l'intérieur de la préforme car l'objectif premier n'est pas de densifier une nouvelle fois la matrice mais de changer les formes de sa porosité. L'important est que la « nouvelle » matrice céramique ainsi obtenue change la forme de la porosité pour émousser les angles saillants des macroporosités en leur donnant une forme ovoïde. La densification finale de la matrice, pour obtenir la densité souhaitée du matériau, est obtenue par CVI.

Pour faire pénétrer la résine précéramique dans la préforme de nombreuses techniques peuvent être utilisées. Les plus courantes sont l'imprégnation sous pression réduite, qui consiste à réaliser un vide primaire dans une enceinte contenant l'échantillon immergé dans la résine, et le procédé RTM (Resin Transfer Molding) qui consiste à injecter la résine sous pression dans une préforme placée dans un moule. Dans notre cas le système utilisé est l'imprégnation sous pression réduite. Un bon mouillage de la préforme

par la résine, ou du solvant contenant la résine, est indispensable pour faire pénétrer un maximum de matière et rendre cette étape efficace.

Le rendement et la composition du matériau céramique final dépendent d'abord du précurseur, mais aussi largement des conditions de réticulation et de pyrolyse. Ceci est illustré au tableau 1.

T (°C)	Si	O	C	H
300 (cured)	1	1.52	0.96	2.88
800	1	1.52	0.70	0.80
1000	1	1.52	0.67	0.09
1200	1	1.52	0.66	0.03
1400	1	1.52	0.64	–

Tableau 4 : Composition après pyrolyse sous argon d'une résine poly-methyl-silicone, avec comme base de référence 1 mole de silicium [7]

Les polymères organo-siliciés sont intéressants en raison leur facilité de mise en oeuvre et de leur transformation en céramique à basse température [8-12]. De plus certains peuvent également contenir du bore, de l'aluminium ou du titane et conduire à des céramiques présentant des propriétés spécifiques [23].

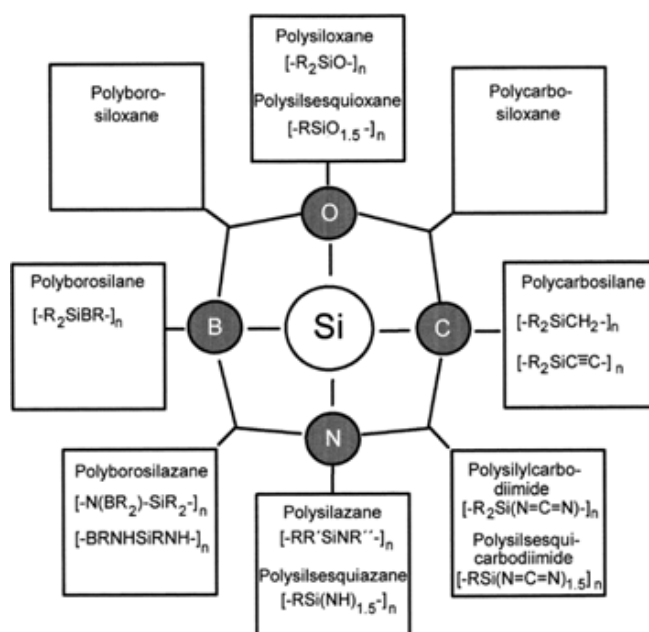


Figure 10 : Polymères précéramiques dans le système Si-O-C-N-B [14]

Plusieurs paramètres importants doivent être pris en considération pour choisir un précurseur :

- sa composition
- sa viscosité
- les conditions de réticulation
- le rendement en céramique
- le retrait volumique lors de la pyrolyse
- la microstructure de la matrice obtenue
- sa stabilité (température, air et humidité)

L'étape de réticulation (ou : « cross-linking ») va conditionner le déroulement de la pyrolyse. Elle permet en effet de former des liaisons entre les chaînes polymères de telle sorte que seuls des groupes méthyles et des hétéroatomes soient évacués lors de la pyrolyse. Ces hétéroatomes sont principalement l'hydrogène, l'oxygène et l'azote qui ne sont éliminés qu'à haute température. Limiter la décomposition du polymère en éléments volatils permet ainsi d'augmenter le rendement en céramique, c'est-à-dire la quantité de résidu obtenu à l'issue de la pyrolyse. Sans ce traitement, les chaînes polymères seraient dégradées lors de la pyrolyse en petites molécules gazeuses qui ne laisseraient pas ou peu de matière.

L'étape de pyrolyse permet de transformer le réseau obtenu par réticulation en un produit céramique. La composition et la structure cristalline du résidu céramique dépendent de la température, de la vitesse de montée en température, mais aussi de l'atmosphère de pyrolyse.

De manière générale, la pyrolyse sous atmosphère inerte d'un composé organo-silicié se déroule selon les étapes suivantes (Figure 11) :

1. la dégradation accompagnée de la perte de composés organiques (300-600°C) ;
2. la minéralisation associée à la perte d'hydrocarbures et de dihydrogène (400-1000°C)
3. la décomposition associée à la perte de CO, de SiO et de N₂.

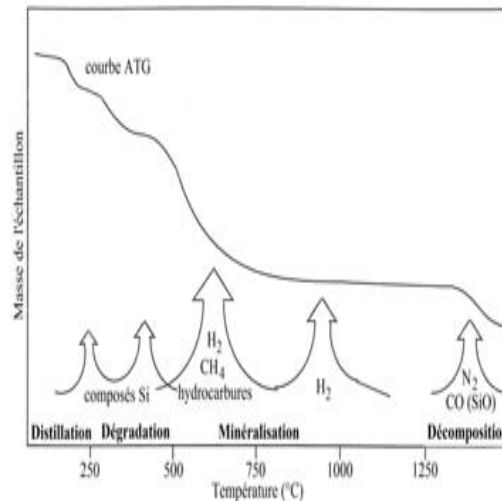


Figure 11 : Analyse thermogravimétrique typique et dégagements gazeux durant la pyrolyse d'un précurseur organosilicié sous atmosphère inerte [15]

Comme pour le procédé CVI, la technique PIP permet donc de contrôler la composition de la matrice, notamment grâce à la grande diversité des précurseurs organométalliques disponibles. Elle utilise en outre des moyens d'imprégnation simples à mettre en œuvre. Les polymères à haut rendement en céramique sont basés sur des précurseurs de type poly (silanes), -(carbosilanes), -(silazanes), -(siloxanes) et des mélanges de ceux-ci. Ces polymères précéramiques à haut rendement (plus de 50% du poids initial du polymère sont retenus dans le poids du résidu céramique) ont été développés en tant que liants pour des poudres céramiques [16-18], pour l'assemblage de matériaux SiC entre eux [19, 20], pour la synthèse de poudres ultrafines [21], pour la formation de la matrice céramique dans un composite à renfort fibreux [22-25], pour la production de revêtements [26] et de fibres céramiques [27-33].

Toutefois, l'application de polymères précéramiques pour fabriquer des matrices céramiques denses est encore limitée. Les limitations pour la fabrication de composants matriciels issus de résines précéramiques sont liées à la diminution de volume extrêmement élevée et à l'augmentation conséquente de la densité à la suite de la conversion polymère-céramique. Par exemple, la densité augmente généralement d'un facteur 2-3 en passant du précurseur (1g/cm³) au résidu céramique (SiO₂, 2.2 à 2.6 g/cm³; Si₃N₄ et SiC, 3.0 à 3.2g/cm³). Le retrait de volume dépassant 50%, il donne généralement lieu à une importante fissuration et à la formation de pores dans les produits pyrolysés [34-36]. Ainsi, la conversion directe d'un bloc de polymère en une

céramique compacte et dense est de ce fait « impossible » à réaliser. La répétition des cycles PIP, nécessaire pour diminuer la porosité, rend le procédé long et coûteux, d'autant plus que les précurseurs polymères sont relativement chers.

La porosité dans les verres d'oxycarbure de silicium a des effets différents en fonction de leur application. Lorsque de hautes résistances mécaniques et une importante stabilité chimique sont recherchées, des matériaux denses ou avec le minimum de porosité sont nécessaires [37]. Fort de ce constat, le procédé PIP a été complété par l'ajout de charges ayant pour utilité de compenser le retrait important et ainsi diminuer la porosité de la céramique nouvellement formée lors de l'étape de pyrolyse. Ceci permet donc de conserver l'intégrité physique de la matrice. Dans la partie suivante les différents types de charges que l'on peut incorporer dans la résine seront détaillées et leur complémentarité avec le procédé CVI discutée.

2.2. Le procédé PIP avec charges :

Ce procédé consiste en un ajout de charges qui va limiter le retrait de la résine lors de la céramisation. Si les charges réagissent lors de l'étape de pyrolyse pour former un nouveau composé dans la céramique issue de la pyrolyse du polymère (CIPP), elles sont dites réactives.

Deux types de charges peuvent donc être utilisées, une première catégorie qui reste inerte lors de la pyrolyse, et une seconde catégorie qui réagit avec les gaz de pyrolyse et/ou l'atmosphère gazeuse pour former des nitrures et/ou des carbures. La première catégorie, appelé charge inerte (CI), a pour utilité de réduire le retrait en jouant sur l'effet de volume de remplissage. Q.S. Ma et al. par exemple, pour une résine polysiloxane ont pu constater une augmentation de la densité du matériau, une diminution du retrait et une amélioration des propriétés mécaniques de la CIPP [44]. Le tout étant directement lié à une augmentation de la quantité de charges inertes introduites dans la résine. Les poudres de SiC, B₄C, Si₃N₄, ou BN sont les charges inertes les plus souvent utilisées [38].

La deuxième catégorie, dite charge réactive (CR), peut compenser le rétreint par une expansion volumique lors de l'étape de pyrolyse. Greil et al. ont notamment étudié une

vaste gamme de CR et leurs effets sur la réduction du retrait volumique des polymères précéramiques [13].

Les CR sont directement introduites dans la résine. Elles acquièrent une expansion volumique lors de l'étape de pyrolyse en réagissant avec les produits de la décomposition de la résine (carbone, hydrocarbures comme CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , etc... selon la composition du polymère) ou avec l'atmosphère des gaz réactifs (N_2 , NH_3 , CH_4 , O_2 , ...) [39-41]. Les différentes voies de formation d'une céramique issue de la pyrolyse d'une résine contenant des CR sont résumées à la figure 12.

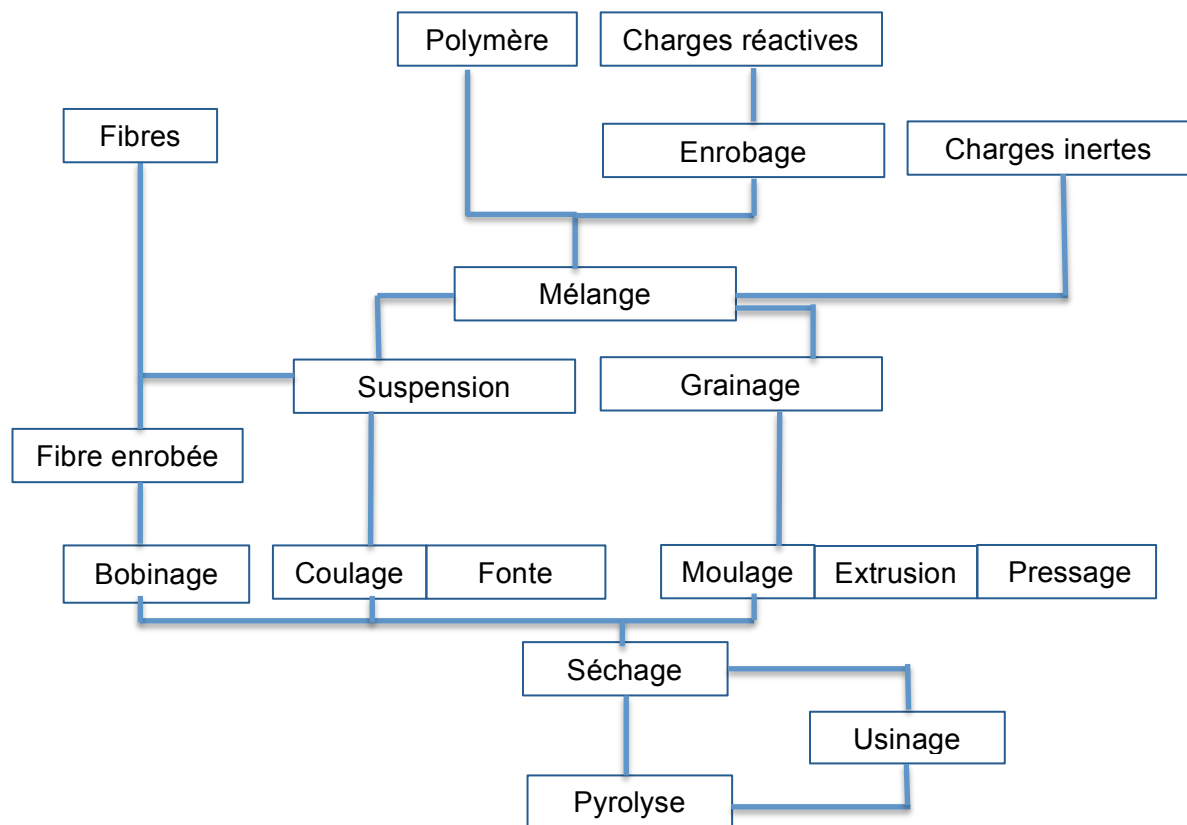


Figure 12 : Schéma d'un processus menant à la réalisation d'une céramique issue d'une résine contenant des CR [42].

Les charges forment un réseau stable et rigide dans la phase polymère et offrent une large interface de contact durant la décomposition des produits du polymère. Les charges actives sont adaptées pour une utilisation dans les composites thermostrostructuraux. Elles sont des éléments, des composés ou des produits de réaction d'oxydes tel que Al, B, Si, Ti, CrSi_2 , MoSi_2 ,... formant des carbures, des nitrures ou des oxydes qui font preuve d'une forte expansion volumique lors de l'étape de pyrolyse (Figure 13) [43].

Specific volume changes of active fillers (1%)				
Reactant	C(s)	C(g)	N ₂ (g)	O ₂ (g)
Ti	-24	+14	+8	+78
Zr	-21	+9	+3	+40
Mo	-5	+22	—	—
Al	+9	+53	+26	+28
B	-7	+20	+142	—
Si	-30	+7	+13	+88
MoSi ₂	-4	+48	—	—
CrSi ₂	-7	+54	+23	+69
TiSi ₂	-10	+47	+53	+171

Figure 13 : Les changements de volume molaire potentiels des CR lors de la pyrolyse. Les réactifs sont : du carbone solide, des hydrocarbures gazeux ou directement des gaz réactifs (azote, oxygène) [42]

Les CR peuvent être combinées ou partiellement remplacées par des CI qui ne réagissent pas lors de la pyrolyse de la résine, mais peuvent fournir des fonctionnalités spécifiques à la céramique nouvellement formée. Ainsi elles peuvent permettre d'ajuster l'élasticité, la dilatation thermique, la résistance électrique...

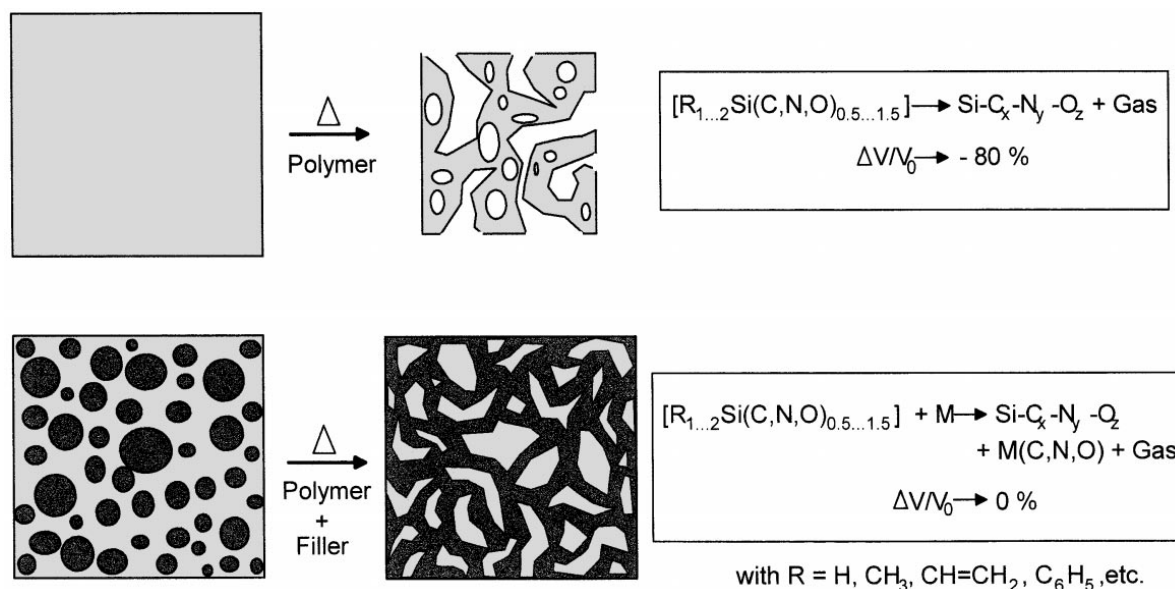


Figure 14 : Schéma représentant le principe de la compensation par les CR et/ou CI dit « net-shape », i.e. sans retrait [42].

Le choix de la PIP chargée, surtout réactive, permet donc de :

- réaliser l'émoussement des macropores à une température inférieure à 1200°C (température fixée comme maximale pour l'endommagement du matériau).
- moins charger la résine et ainsi limiter le risque de sédimentation en incorporant des CR à la place des CI.

Sur la base des travaux sur les résines chargées de poudres réactives de nombreux matériaux tels que [SiOC/TiC], [SiOC/TiN], [SiOC/SiC], [SiOCN/BN], [SiOC/(Cr₃C₂, Si₃N₄)], ou [SiOC/Mo₂C] et [SiOC/TaC], [SiOC/AlN] ont été réalisés en tant que monolithes, comme matrice de composites renforcés par un réseau fibreux, ou comme revêtement de surface de matériaux poreux [45-49]. Les résines polysilazane, polycarbosilane, souvent utilisés pour les types de CMC évoqués lors de cette étude, ont également été utilisées avec des CR [50-52].

Dans le cadre de cette étude, plusieurs charges inertes ont été testées, ainsi qu'une CR : l'aluminium. Le choix de la CR, mais aussi celui de la résine, sont des éléments importants de la PIP réactive. En effet, le retrait de celle-ci, sa viscosité, son affinité chimique avec les CR et la surface des porosités sont les bases de la réussite de la PIP réactive. Pour cela, le choix de la résine sera discuté dans la partie suivante.

3. LE COMPORTEMENT STRUCTUREL DES RESINES SEULES:

Lors de cette étude, plusieurs résines ont été testées. La surface des macroporosités a été modifiée pour tenter d'améliorer l'adhésion des résines sur les parois. La proportion de CR et de CI, la viscosité de la résine (Température de l'étuve) ont été optimisées pour rentrer le maximum de matière dans la préforme. Les températures et gradients thermiques ont aussi été étudiés. L'objectif recherché étant d'obtenir une formulation qui rentre totalement dans le réseau de porosité, en restant homogène et en formant une céramique qui adhère sans discontinuité aux parois. Il sera ainsi présenté, dans les chapitres qui vont suivre, les différents travaux ayant conduit à la formulation type pour l'émoussement de la porosité. Mais avant toute chose, il est nécessaire de comprendre les limites des résines actuelles.

3.1. Les résines :

Comme il a été vu précédemment le comportement de la résine est important dans la mesure où il conditionne le rendement de la CIPP.

C'est pour cela que différentes résines, compatibles avec ce type de matériau, ont été testées suivant quatre critères :

- la viscosité de la résine : influence directement sur la pénétration de celle-ci dans la préforme.
- Le retrait lors de la pyrolyse : conditionne la fragmentation de la CIPP.
- La mouillabilité de la surface par la résine : détermine la répartition de la CIPP dans la porosité
- L'interaction entre la CIPP et la surface lors de la pyrolyse : oriente la répartition de la CIPP entre former des blocs volumineux à l'intérieur des pores ou à revêtir la surface de la porosité.

De tous les précurseurs mis au point, les polysiloxanes ont connu un intérêt croissant durant ces dernières années du fait de leur disponibilité, de leur prix attractif et des oxycarbures de silicium (Si-O-C) (avec Ar et N₂) ou des oxynitrures de silicium (Si-N-O) (dans NH₃) qu'ils forment. Ils possèdent des propriétés améliorées dans des domaines telles que la résistance au fluage et la stabilité microstructurale par rapport à celles de nombreuses céramiques silicatées usuelles [54, 55].

C'est pour cela qu'il a été testé trois résines usuelles dans l'élaboration de ce type de composite : une résine polysilazane PSZ, une résine méthyl-silicone PMS (poly méthyl methoxy siloxane) et la résine MSE (ester méthylique d'un mélange d'oligomères de différents méthyl-silicates).

3.2. La méthodologie d'imprégnation :

L'échantillon est mis dans un bac contenant le mélange résine + solvant (ou résine seule pour la PSZ). L'imprégnation se déroule dans une étuve contenant une enceinte permettant de faire un vide primaire. Le choix de la température imposée à l'étuve (entre T_{amb} et 250°C) est directement lié à la viscosité que l'on souhaite pour notre solution. Ceci est fait de manière à optimiser l'introduction de la résine dans la macroporosité et ainsi avoir le maximum de macropores émoussés.

Le solvant choisi est le Butan-2-one ou Méthyl-Éthyl-Cétone (MEC). Il a été choisi comme solvant pour deux raisons :

- Il mouille la préforme
- Il permet une bonne dissolution de la résine à température ambiante.

On peut donc facilement placer l'échantillon dans le récipient contenant la résine avant de le mettre sous vide dans l'étuve chauffée. La température d'évaporation du solvant étant relativement faible (86°C), l'évaporation du solvant entraîne une augmentation de la viscosité lors de l'imprégnation. La température de l'étuve doit être suffisante pour permettre une bonne pénétration de la résine dans la préforme, à une viscosité donc relativement faible, tout en n'évaporant pas trop vite le solvant ce qui aurait pour effet de faire remonter la viscosité et défavoriser sa rentrée dans la texture.

L'étape de réticulation dure vingt heures à 200°C . Une fois cette étape de polymérisation terminée, l'échantillon est placé dans un four de pyrolyse. Il s'agit d'un four tubulaire qui permet de réaliser cette étape sous air reconstitué en envoyant un mélange d'oxygène et d'azote en proportion proche de celle de l'air (21/79).

3.3. Critères de choix de résines :

Les critères qui ont été pris en compte pour le choix de la résine ont été l'occupation de la porosité (liée à la mouillabilité et la viscosité) et sa fragmentation (fait appel autant à l'interaction du CIPP avec la surface lors de l'étape de pyrolyse qu'au retrait de celui-ci) (Tableau 2).

Résine	Occupation de la porosité	Fragmentation de la CIPP
PSZ	+	- -
PMS	++	-
MSE	++	-

++ : Très bon + : Bon +/- : Moyen - : mauvais - - : Très mauvais

Tableau 5 : Niveau d'émoussement des porosités pour chacune des résines seules

Bien que la PSZ présente la possibilité de simplifier le mode opératoire et favoriser une bonne homogénéité des charges (pas besoin d'utiliser de solvant), elle présente une forte fragmentation et des difficultés à rentrer dans les porosités qui sont, au vu des contraintes géométriques (forte tortuosité des porosités), très défavorables pour cette étude.

Dans le tableau ci-dessous sont répertoriés tous les essais réalisés afin de valider le choix de la résine. Les essais réalisés avec la PSZ ne sont pas jugés pertinents car trop en décalage. Il ne sera illustré, par la suite, que les résultats des essais menés sur la résine PMS.

Essais		PMS	Fragmentation	MSE	Fragmentation
Traitement de surface	Eau Régale	X	+/- +	X	+/-
	Murakami	X	+/- +	X	+/-
	« Oxydation »	X	+/- +	X	+/-
≠ Cycle de Polym	Gradient de T	X	+/-	X	-
	Basse T	X	+/-	X	-
	Haute T	X	+/-	X	-
≠ Formulation	Mélange de résine	X	+/-	X	-
Pyrolyse	Sous air reconstitué	X	+/-	X	-
	Sous N ₂	X	+/-	X	-

Tableau 6 : Tableau des différents types d'essai réalisés pour chacune des résines testées

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour la résine poly-siloxane PMS. Connaître les mécanismes de décomposition de la résine permet de comprendre les interactions de celle-ci avec les CR. Celles de la résine PMS sont explicitées dans la partie suivante.

3.4. La résine PMS :

La poudre PMS est une résine Poly-Methyl-Siloxane (PMS) avec comme formule générale $(\text{CH}_3\text{-SiO}_{1.5})_n$ et $n = 130\text{--}150$. C'est une poudre solide à température ambiante. Sa masse molaire est de 9400 g/mol^{-1} et sa densité est de $1,1 \text{ g cm}^{-3}$ [56 - 59]. Elle est inodore et composée de flocons incolores. La PMS a une plage de ramollissement comprise entre 45 et 60°C et une bonne solubilité dans les solvants organiques, à savoir, les solvants aromatiques et les cétones. Le polymère possède environ 2 % molaire de groupes Hydroxy et Éthoxy, comme unités fonctionnelles. La structure possible de la résine PMS avec ses groupes fonctionnels est illustrée à la figure 15 [60].

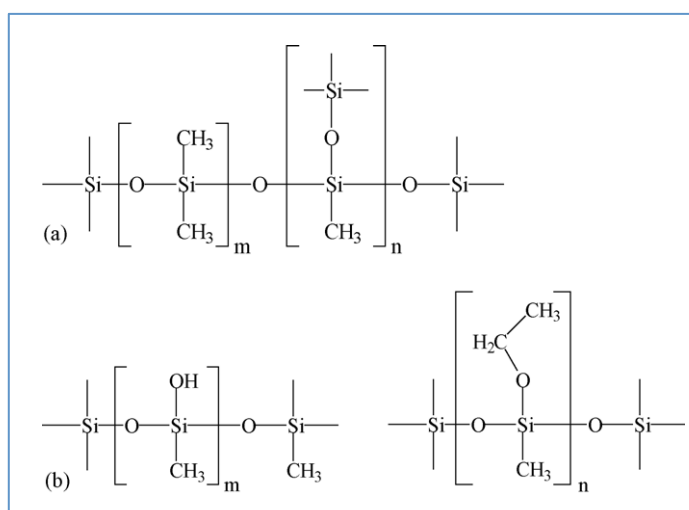


Figure 15 : Structure moléculaire de la résine PMS : (a) unités linéaires et réticulées du réseau de polymère, (b) des motifs structuraux contenant des groupes OH- , et -OEt fonctionnels qui sont utilisés pour la réticulation [60].

Il se produit un dégagement d'eau et d'éthanol par réaction de polycondensation qui entraîne la formation d'un réseau tridimensionnel avec Si-O-Si comme unités alternatives formant la base du composé. Afin d'améliorer cette réaction, l'addition d'un agent de réticulation est possible. Dans notre cas il s'agit de l'acétylacétonate de zirconium (ACZ), $\text{C}_2\text{OH}_{28}\text{O}_8\text{Zr}$, à 1 % massique qui a été testé.

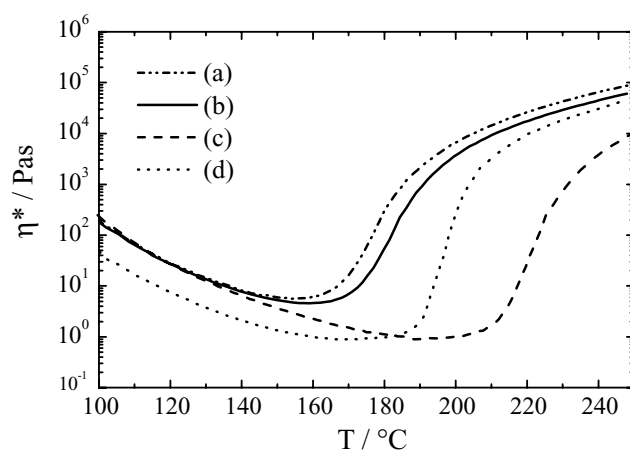


Figure 16 : Evolution de la viscosité pour différentes résines base PMS (+ catalyseur ou ayant subi un traitement thermique préalable) (a, b et c) et pour la résine PMS seule (d) [56].

On peut remarquer, sur la figure 16, que la résine PMS « pure » a la viscosité la plus faible aux alentours de 190°C. La viscosité diminue dans un premier temps avant d'augmenter. Ceci se produit en raison du développement d'un réseau tridimensionnel rigide [56].

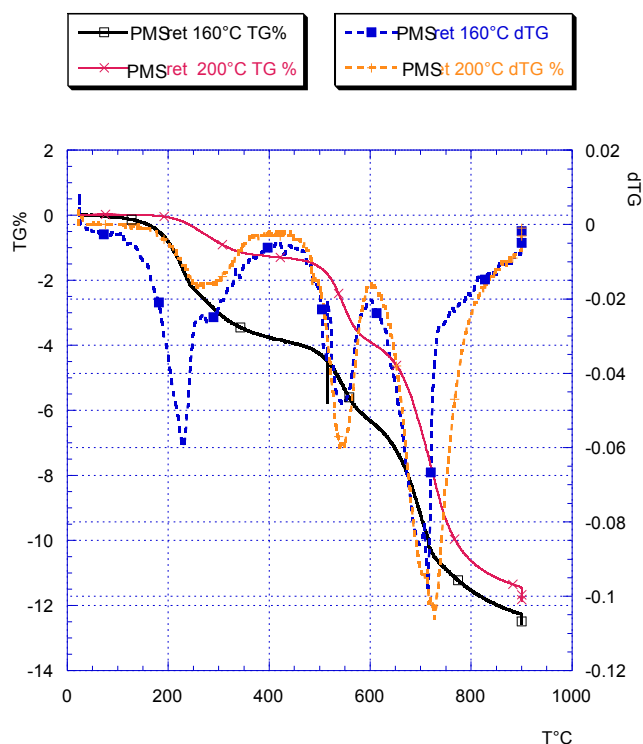


Figure 17 : Analyse thermogravimétrique réalisée sous N₂ 100 °C/h, pendant 3h et à 900 °C de la résine PMS réticulée à 160 et 200 °C

L'ATG de la résine montre que la plupart des changements de masse ont lieu en trois étapes, situées à environ 250°C, 550°C et 750°C. Les oligomères représentent la

majeure partie des gaz de décomposition formés autour de 250°C (évaporation des composants qui ne sont pas encore liés à un réseau par des réactions de réticulation) et le CH₄ est libéré à environ 750°C (correspondant à la transformation du réseau organique/inorganique en un réseau polymère uniquement inorganique). C'est l'étape de "céramisation" du PPC. A partir de 900°C le composé est stabilisé [56, 61]. La perte de masse se situe aux environs de 15% [56, 61 - 64].

Les différentes pertes de masse permettent de comprendre la décomposition de la résine lors des étapes de polymérisation et de pyrolyse. Sa réorganisation structurale est illustrée dans le sous-chapitre suivant.

3.5. Organisations des résidus céramiques dans les macropores :

Dans les clichés de la figure 18 obtenus par microscopie optique, on peut voir la résine au stade polymérisé dans les macroporosités du matériau. Le matériau au stade I1 (sans aucune action sur le support et la résine sans charges) montre le comportement de la résine PMS + Solvant (PMSs) dans les porosités.

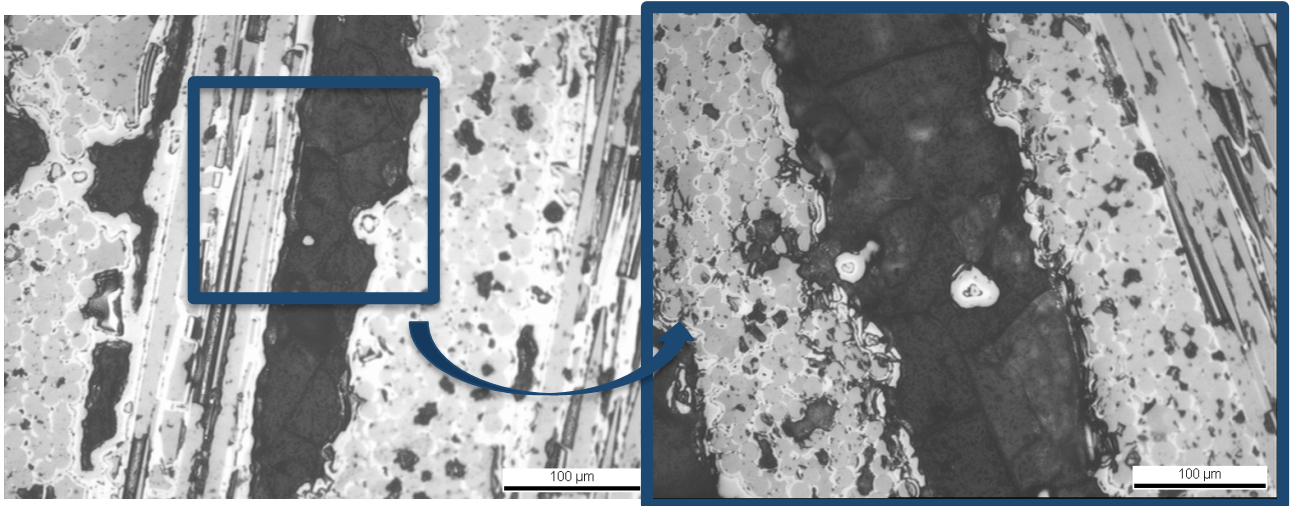


Figure 18 : Cliché microscopie optique d'une préforme de SiC infiltrée par une résine PMS au stade polymérisé

On remarque que la résine au stade réticulé comble bien la porosité du macropore. Néanmoins la résine commence à se fragmenter dès le stade polymérisé. On observe

des fissures dans le bloc de résine, et des agrégats de résines commencent à se former. Mais le matériau est néanmoins encore en contact avec la surface de la porosité.

Cette fragmentation prend une importance nettement plus marquée lors de la pyrolyse. La microscopie optique montre sa fragmentation à l'intérieur de la préforme (Figure 19). La résine a subi un retrait volumique important entre l'étape de polymérisation et l'étape de pyrolyse. Le contact avec la surface de la porosité est limité. Néanmoins, la résine pyrolysée tend à former des ébauches de forme ovoïde dans les macropores. On peut faire cette observation dans le cercle bleu notamment. Ceci montre que si le retrait volumique de la résine est suffisamment faible, la résine tend naturellement à organiser sa porosité sous forme d'ovoïde.

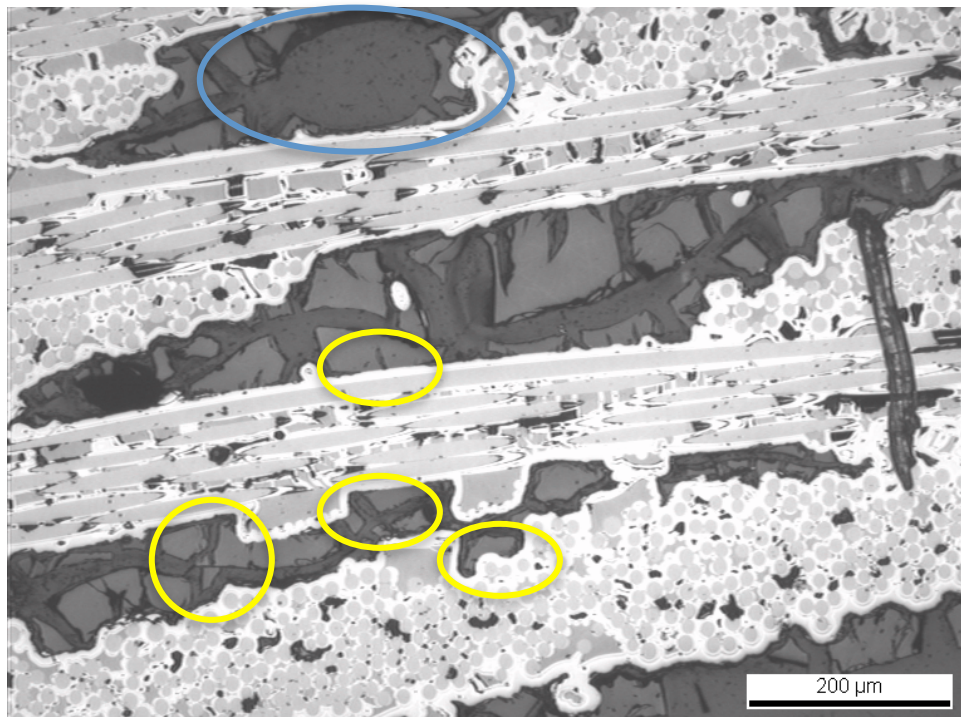


Figure 19 : Cliché microscopie optique d'une préforme de SiC infiltrée par une résine PMSs après pyrolyse

Le retrait le plus important de la résine apparaît lors de l'étape de pyrolyse mais il se produit également lors de la polymérisation de la résine. Dans la suite de cette partie nous allons observer la répartition de la résine dans la porosité au stade pyrolysé car c'est lors de cette étape que se produit l'essentiel du retrait.

Pour visualiser le phénomène de retrait lors de la pyrolyse, une goutte de PMSs a été posée sur un wafer de SiC placé sous argon dans un réacteur tubulaire. Le chauffage progressif, à 100°C/heure, a été réalisé en partant de la température ambiante jusqu'à 1100°C. Une caméra placée face à un hublot a permis de suivre le comportement de la résine (figure 20).

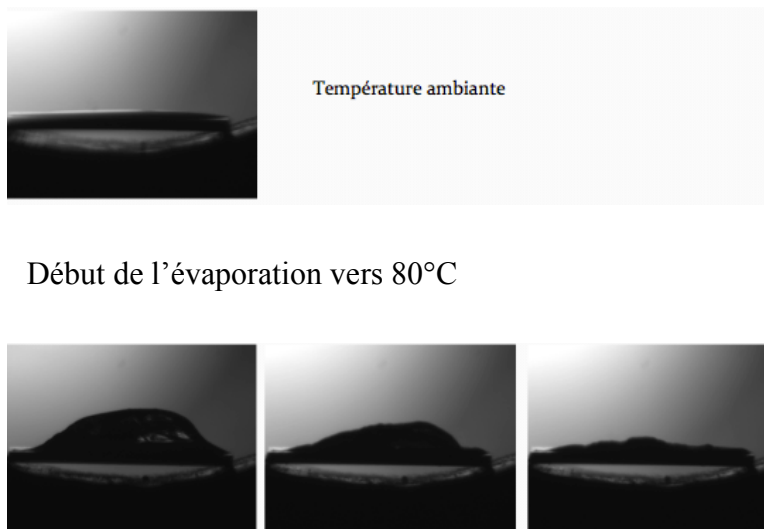


Figure 20 : Goutte de résine PMSs posée sur un wafer de SiC sous Argon avec une montée jusqu'à 1100°C : goutte à T_{ambiante} et évaporation du solvant

L'évaporation du solvant commence vers 80°C. Il en résulte une diminution du mouillage qui se traduit par une augmentation de la hauteur de la goutte de résine. Puis entre 750 et 800°C la goutte de résine se fragmente et se décolle du wafer de SiC. Ceci correspond bien à l'étape de pyrolyse, dont l'impact sur l'adhésion de la CIPP est visible juste avant 800°C (Figure 21) [56, 62].

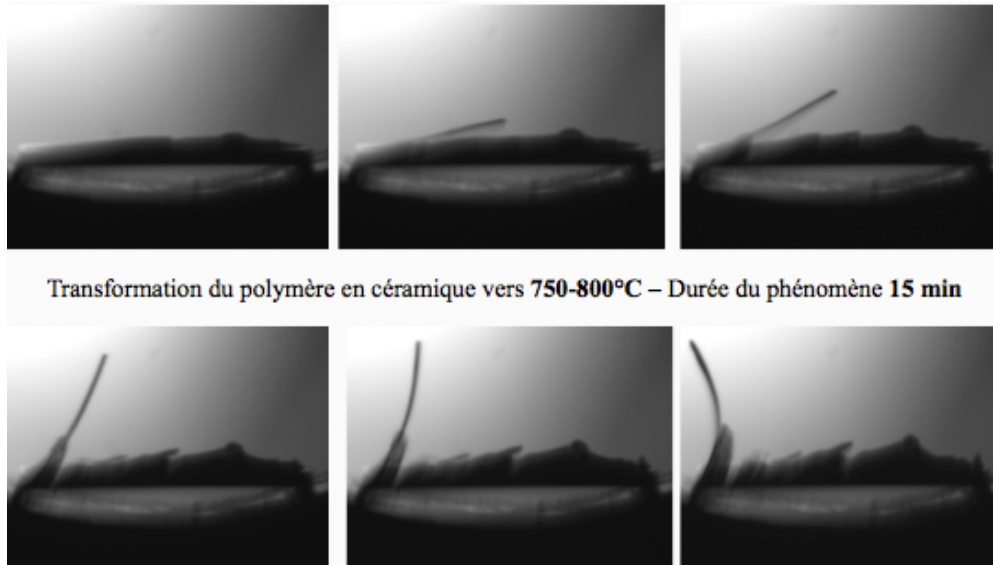


Figure 21 : Goutte de résine PMS posée sur un wafer de SiC sous Argon avec une montée en température jusqu'à 1100 °C

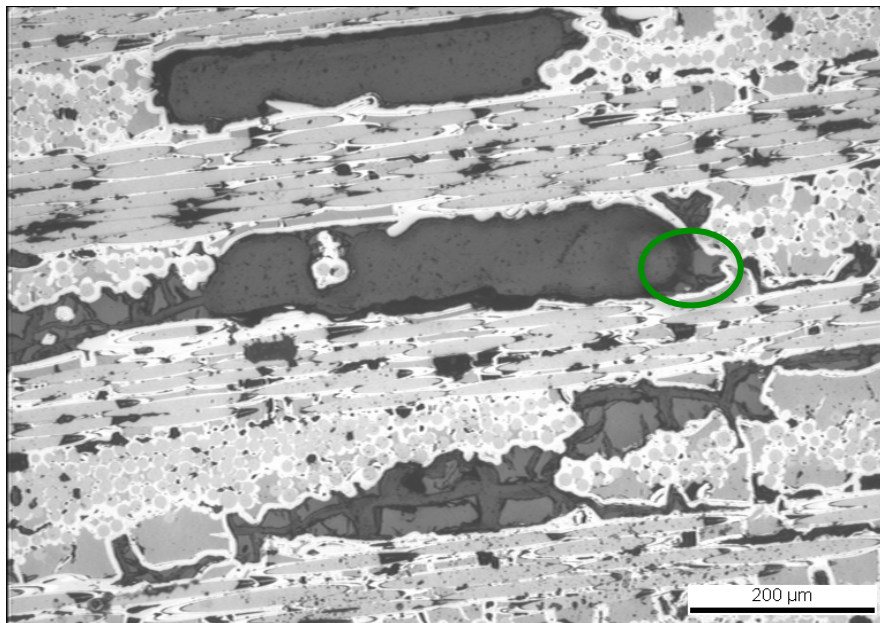


Figure 22 : Cliché microscopie optique d'une préforme de SiC infiltrée par une résine PMS au stade pyrolysé.

La résine PMS présente un manque de matière dans certaines porosités du composite. On retrouve des macropores pauvres en résine. On peut notamment voir ceci à la figure 22.

On remarque néanmoins, comme dans le rond vert présent à la figure 22, que la résine bien que peu présente dans le macropore est allée jusqu'au bout de celui-ci. Il y a donc une mouillabilité importante du mélange résine PMSs avec la surface en carbure de silicium.

On peut voir dans le schéma de la figure 23, une illustration de ce retrait de résine lors de l'étape de polymérisation puis de pyrolyse.

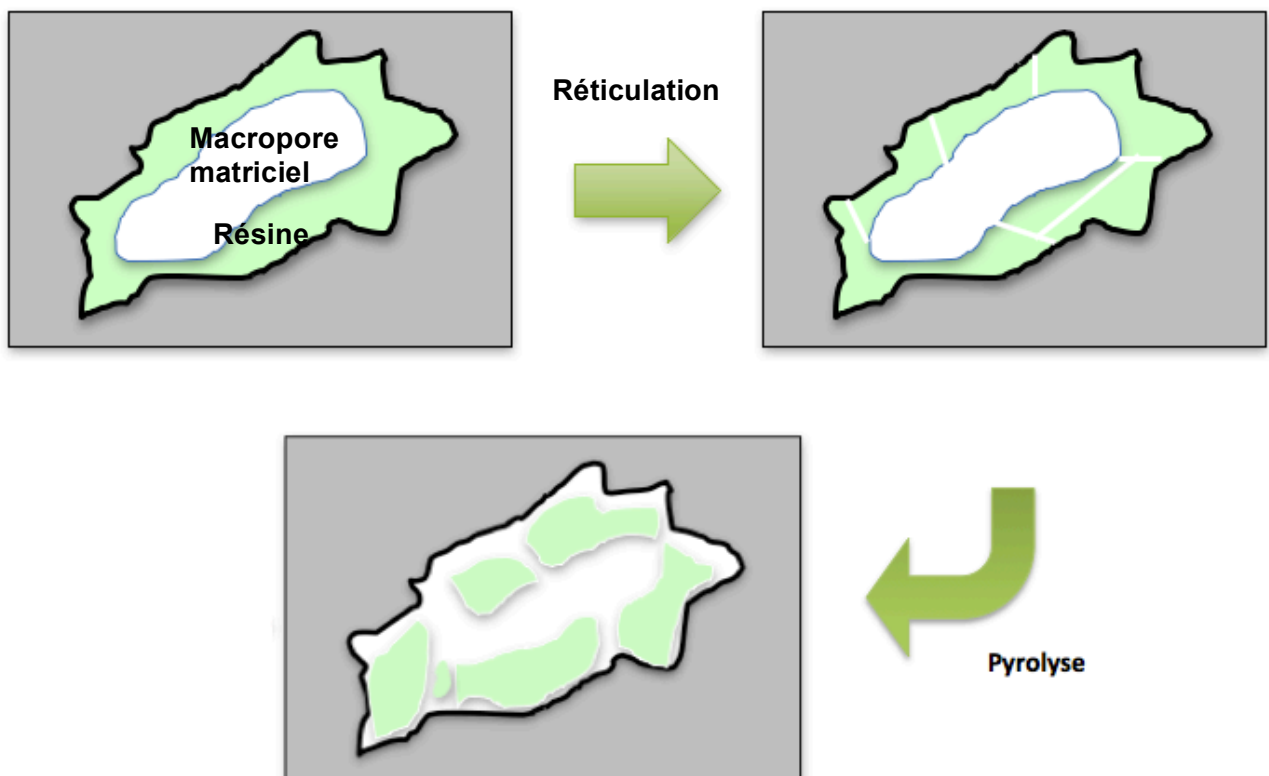


Figure 23 : Schéma d'une préforme de SiC infiltrée par une résine PMSs qui se rétracte lors de la réticulation de la résine et se fragmente lors de la pyrolyse.

En effet comme il a été vu au début de ce chapitre (*Chapitre 1 – 2.1. Le procédé PIP*), les limitations pour la production de pièces massives à partir de précurseurs polymères sont le retrait volumique élevé accompagné d'une forte augmentation de la densité lors de la conversion du polymère en céramique.

La figure 24 montre la perte de poids, le changement dimensionnel, la densité et la porosité des différents polymères précéramiques lors de la pyrolyse en atmosphère inerte. Lorsque les changements structuraux dans le Précurseur Pré-Céramique (PPC) ne

peuvent être assumés par l'écoulement visqueux ou la diffusion de matière, d'importantes fissurations et la formation de pores se produisent. Ainsi, la conversion directe d'un bloc polymère en une céramique compacte et dense est presque impossible à réaliser [65, 66].

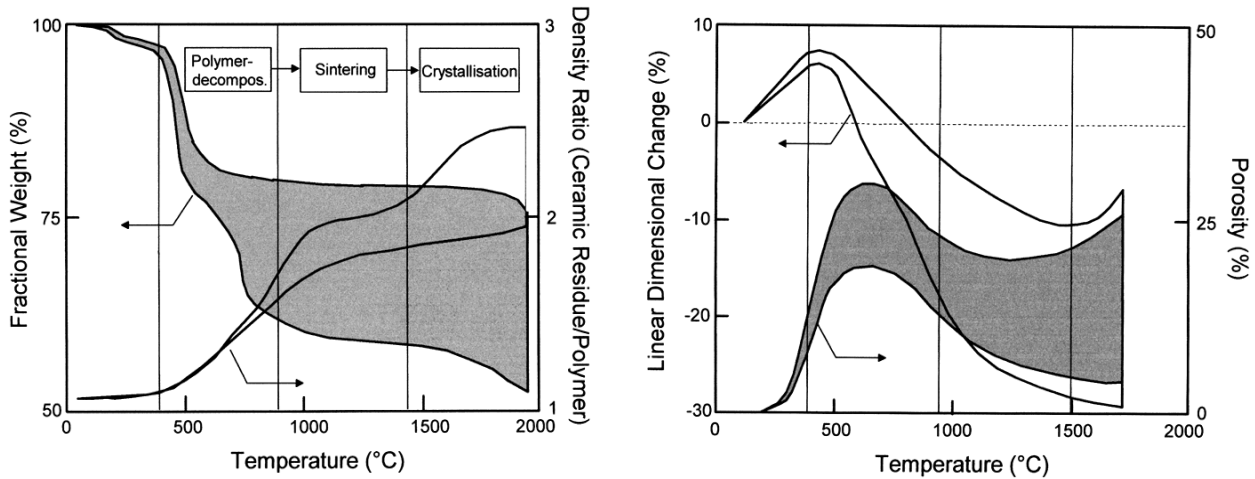


Figure 24 : Variations de poids et de densité (a) et changements de dimensions et de porosité (b) lors de la pyrolyse de polymères précéramiques en atmosphère inerte [65].

Le CIPP conserve généralement une porosité substantielle de 30 à 40%. Environ la moitié du retrait potentiel est occupé par la porosité et les fissures et environ 10-20% de retrait se produit sur le bloc polymérisé [66].

La céramisation par pyrolyse d'un précurseur polymère pré-céramique, comme un polysilane, polysiloxane, un polysilazane ou polycarbosilane résulte d'une série de processus complexes, induits thermiquement, comme des réarrangements, des réticulations et des clivages de liaisons carbone-hydrogène, qui donnent le CIPP et des produits de réaction gazeux (G):



Lors de la pyrolyse du polymère, la masse du résidu est réduite par la perte des espèces volatiles :

$$\Delta m = m_{\text{PPC}} - m_{\text{G}} \quad (2)$$

Et ce changement de masse définit le rendement en céramique :

$$\alpha = \Delta m / m_{PPC} \quad (3)$$

En raison des densités plus élevées du CIPP, par rapport à PPC, un rapport de densité peut être défini comme suit :

$$\beta = r_{PPC} / r_{CIPP} \quad (4)$$

En supposant un changement dimensionnel isotrope, le retrait linéaire total d'un corps polymère $\sim \varepsilon$ peut être exprimé par des variables de transformation polymère-céramique α et β :

$$\varepsilon = \left(\alpha \beta / 1 - V_v \right)^{1/3} \quad (5)$$

V_v : le volume de porosité

P. Greil propose le tableau récapitulatif de PPC en reprenant les paramètres vus lors des réactions (3) et (4) :

Polymer precursor	Products ^a	Temperature (°C)/atmosphere	α	β
Hydridopolysilazane	Si ₃ N ₄	1200/N ₂	0.74	0.44
Vinylphenylpolysilazane	Si ₃ N ₄	1000/N ₂	0.85	
Polyborasilazane	BN/Si ₃ N ₄	1000/Ar	0.90	0.55
Polycarbosilane + Al amide	Si ₃ N ₄ /AlN	1000/NH ₃	0.54	
Polycarbosilane + Al amide	SiC/AlN	1000/NH ₃	0.4	
Cyclomethylpolysilazane	Si ₃ N ₄ /SiC	1000/Ar	0.88	
Methylvinylpolysilane	SiC	1000/	0.83	
Polycarbosilane + Ti butoxide	SiC/TiC	1400/N ₂	0.72	
Methylpolysiloxane	SiO ₂ /SiC	1000/He	0.85	0.46
Diphenylpolyborosiloxane	SiC/B ₄ C	950/Ar	0.45	0.58
Aminoborazine	BN	1000/Ar	0.55	
Polyiminoalane	AlN	600/N ₂	0.42	
Ti propoxide ethanolamine	TiN	1600/N ₂	0.85	

^a In general the pyrolysis products are amorphous and contain various amounts of O and C.

Tableau 7 : Propriétés de pyrolyse de polymères organométalliques utilisés comme PPC [66]

En ce qui concerne les PMS, résine de type PMS, les valeurs de α et β affichées sous He sont respectivement de 0,85 et 0,46. Le retrait linéaire total, en prenant un V_v de zéro, est de fait visible à la figure 25. Il se situe donc dans notre cas à 30% environ.

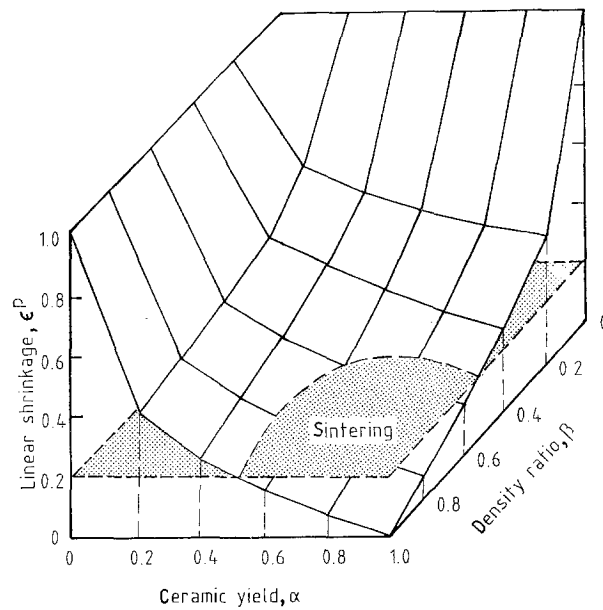


Figure 25 : Retrait linéaire maximal d'un PPC en fonction du rendement céramique α et du rapport de densité β (pour $V_v \sim 0$) [66].

La résine PMS a donné les meilleurs résultats de densification du composite (prise de masse après pyrolyse, répartition dans le bloc composite, tendance à supprimer les angles saillants, ...).

Néanmoins, il a été constaté pour chaque résine :

- Un manque de matière : tous les macropores n'ont pas une quantité de résine suffisante pour pouvoir être émousés.
- Un retrait trop important : celui-ci entraîne une fragmentation de la céramique
- Une affinité trop faible avec le support : des blocs disparates non liés avec la préforme se sont décollés lors de la pyrolyse.

La résine seule ne permet pas de réaliser l'émoussement des angles saillants. La formulation et/ou la préforme nécessitent des modifications afin d'améliorer chacun des défauts vus précédemment. Dans la partie suivante, seront évoqués les travaux de modification de surface afin de permettre une meilleure adhésion de la résine sur la paroi de la porosité en jouant sur l'augmentation de la surface de contact [résine/support] ou de l'affinité [résine/support].

4. MODIFICATION DE LA SURFACE DE DEPOT :

Les propriétés intrinsèques de la résine sont primordiales pour favoriser l'adhésion de celle-ci avec la paroi des macropores mais la composition de sa surface et la forme du macropore jouent eux aussi un rôle non négligeable. C'est pour cela que la paroi du macropore a été modifiée comme cela va être détaillé dans la partie suivante.

4.1. Les différents traitements de surface :

Pour améliorer l'adhérence de la résine sur les parois, différents essais ont été menés sur des plaquettes densifiées en carbure de silicium. Une goutte de résine a été déposée sur une plaquette en SiC (40 x 10 mm²). Différentes résines ont été testées. Chaque plaquette a été préalablement traitée par l'un des procédés suivants.

Trois traitements chimiques différents ont été réalisés en surface d'échantillon pour en améliorer les propriétés d'adhérence :

- Attaque chimique par traitement de Murakami : morcellement de la surface de l'échantillon pour augmenter la surface spécifique de contact de la résine avec l'échantillon.
- Attaque chimique par traitement à l'eau régale : même objectif que pour le traitement de Murakami. On ne cherche pas à fonctionnaliser la surface mais à augmenter la surface spécifique de contact.
- Oxydation de la surface : le but est d'augmenter la couche de silice SiO₂ pour favoriser l'adhésion en créant une affinité chimique entre la paroi de la macroporosité et la CIPP.

La solution de Murakami est constituée de K₃Fe (CN)₆ + KOH (50/50) mis en solution dans de l'eau. Le tout est chauffé à 150 °C pendant plusieurs heures. La préparation de l'« Eau Régale », est un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique (rapport 4/1). En attaquant la surface de l'échantillon, la préparation va créer des aspérités dans celui-ci et ainsi « favoriser » son adhérence (Figure 26). C'est le même principe que celui utilisé dans les colles, plus on a de surface d'accroche et meilleure est l'adhérence.

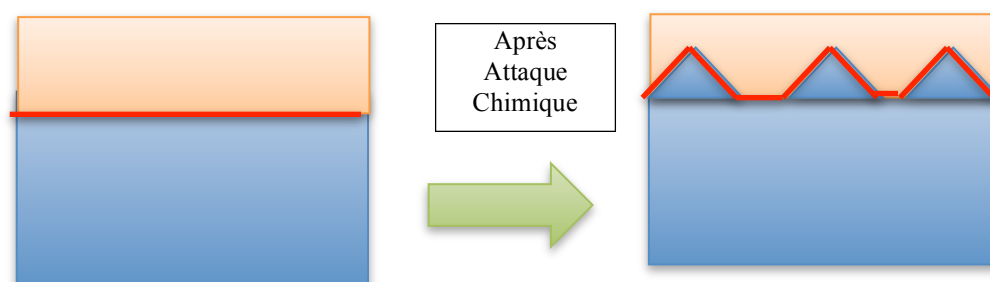


Figure 26 : Schéma montrant l'augmentation de la surface spécifique de contact entre la résine et l'échantillon en fragmentant la surface avec l'attaque chimique de Murakami

4.2. Les effets sur la répartition de la céramique:

Le résultat est le même pour chacun de ces traitements à peu de détails près. Une amélioration du processus d'adhésion après pyrolyse se produit (Figure 27).

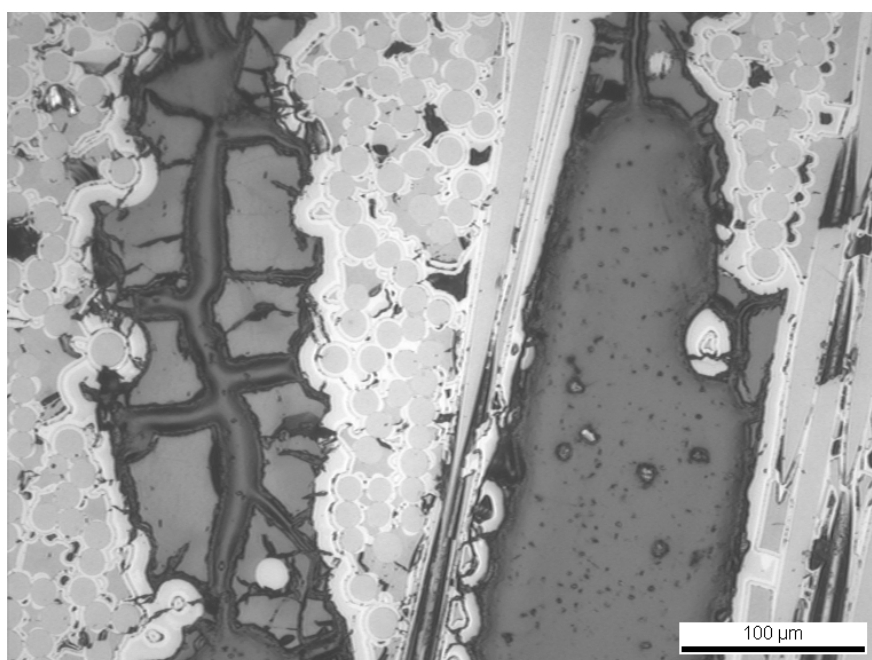


Figure 27 : Cliché microscopie optique de l'imprégnation par une résine PMSs au stade pyrolysé après une attaque chimique préalable de l'échantillon à l'Eau Régale pendant 20 heures

Les attaques chimiques peuvent endommager le matériau en attaquant les fibres en plus de la surface. L'augmentation de la couche de SiO_2 ne permet pas d'augmenter l'affinité chimique de manière suffisante pour compenser efficacement le phénomène de retrait et

fragilise le matériau en y incorporant une couche d'oxyde en son centre. Ces trois procédés ne permettent pas d'obtenir une répartition adéquate du résidu céramique dans la porosité et endommagent d'une certaine façon le composite.

Un ajout de charges a donc été envisagé pour limiter le phénomène de retrait de la CIPP. Dans la partie suivante seront présentés les travaux sur les différentes charges ajoutées et en premier lieu les CI.

5. RESINE PRECERAMIQUE CHARGEE DE POUDRES INERTES :

Dans la partie précédente, on a pu observer que le retrait de la résine lors de l'étape de pyrolyse empêchait la CIPP de pouvoir se fixer sur la paroi des macropores afin de pouvoir émousser les angles saillants présents dans ceux-ci et ainsi retarder la formation de fissures matricielles. Pour limiter le retrait, des Charges Inertes (CI) ont été rajoutées à la PMSs afin de limiter le retrait de l'ensemble.

5.1. Expérimentation :

L'ensemble des travaux réalisés avec des charges inertes est résumé au tableau 5 :

Essais		PMS	MSE
≠ charges	Si	X	-
	Si ₃ N ₄	X	-
	B ₄ C	X	X
≠ % vol. de charges	10% - 40%	X	X
	40 % - 65 %	X	-
Pyrolyse	Sous air reconstitué	X	X
	Sous N ₂	X	-

Tableau 8 : Différents essais réalisés avec la résine PMS et les différentes CI

Afin de limiter le retrait de la résine, des CI ont été rajoutées à la PMSs. Les différentes charges sont : B₄C, Si₃N₄, SiC et Si. Leur granulométrie est comprise entre 5 et 10 microns. Ces charges sont appelées inertes car elle ne réagissent pas, ou peu pour le Si, avec la résine lors de l'étape de réticulation ou de pyrolyse de celle-ci.

La difficulté de cette étape réside dans le fait d'avoir un pourcentage volumique de CI suffisant dans le mélange résine plus solvant pour limiter convenablement le retrait de l'ensemble afin de conserver une liaison de la CIPP sur le support tout en ne rendant pas le système trop visqueux.

En effet, si le système est trop chargé deux phénomènes peuvent se produire :

- la résine peut ne plus rentrer convenablement dans la porosité du matériau
- la résine peut sédimenter en entrée d'échantillon et laisser rentrer seulement une partie des CI

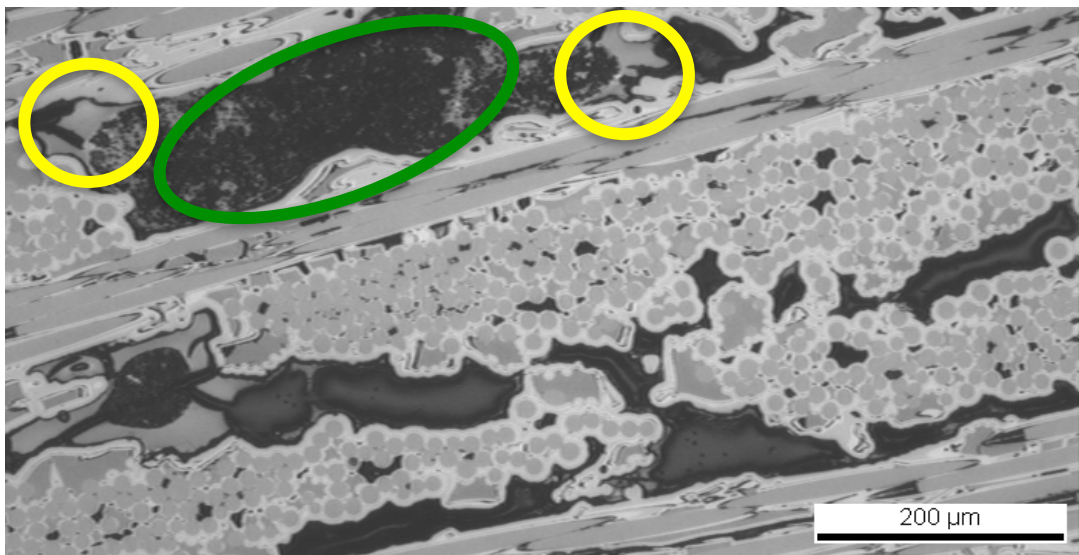


Figure 28 : Cliché microscopie optique d'une céramisation de résine PMSs chargée

On peut voir sur le cliché optique de la figure 28 une illustration d'un mélange charges-résine dont les charges ont sédimenter. Dans un premier temps, la résine plus une partie des charges sont rentrées dans la préforme puis, le reste des charges est rentré. On peut voir dans le rond vert les charges présentes au centre du pore et la résine plus « charges » dans les angles. Ceci montre que l'imprégnation s'est effectuée en deux temps. Pour éviter ce phénomène il est possible de jouer sur la viscosité de la résine (Température de l'étuve), sur la quantité de charges introduite et sur une bonne homogénéisation de la solution.

La partie suivante présente les résultats en fonction des différentes quantités de charge présentes dans la solution. Ceci permet d'identifier la limite de la technique et de présenter la répartition des CI dans la CIPP.

5.2. Structure céramique et charges inertes :

Les charges sont visibles sur le cliché optique ci-dessous. On remarque les « petites » tâches blanches qui parsèment le bloc de résine au centre de l'image. Toutes les petites tâches dans le bloc représentent des amas de CI qui ont coalescé dans la résine.

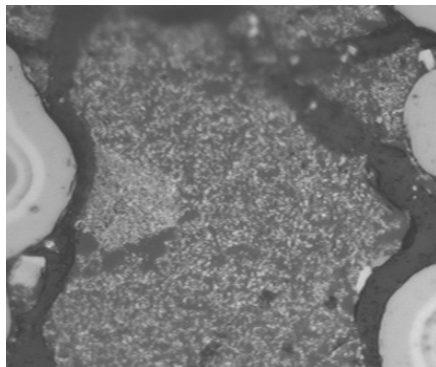


Figure 29 : Cliché MEB après céramisation de résine PMS chargée avec 30% de B_4C

Comme on peut le voir sur les micrographies (Figure 29 et 30) la répartition des charges est relativement homogène. Certaines zones néanmoins ressortent visuellement comme étant plus chargées en poudres. La cartographie X de surface (Figure 31) détaille la répartition des différents éléments constituant la céramique (Figure 30).

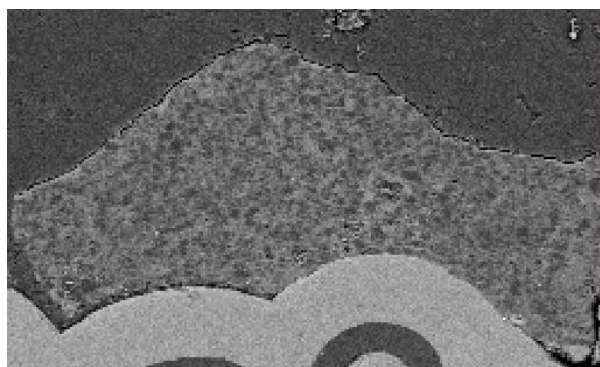


Figure 30 : Cliché MEB d'une céramique ex-résine PMS chargée avec 30%v de B_4C

L'élément qui montre où se situent les charges de B_4C dans le bloc de CIPP est le bore. On peut remarquer des petits amas mais la cartographie montre une faible coalescence.

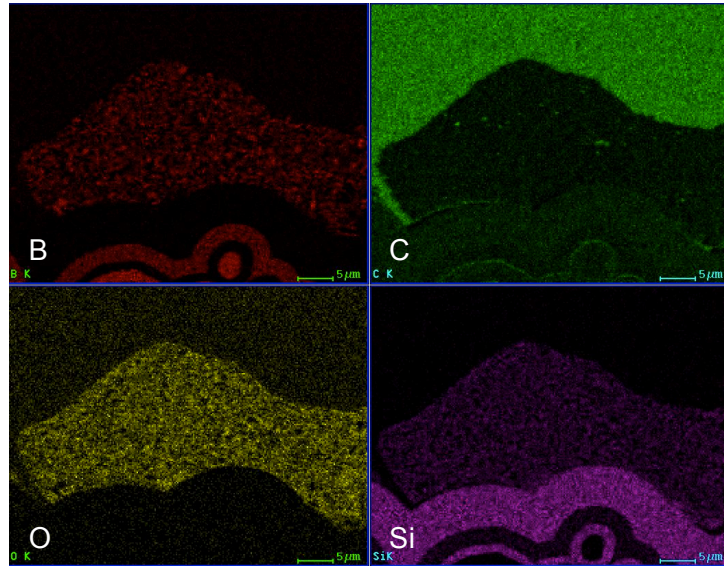


Figure 31 : Cartographie RX sous MEB d'une céramique ex-résine PMS chargée avec 30% de B_4C montrant l'emplacement du Bore, de l'Oxygène, du Carbone et du Silicium.

Les charges sont bien réparties et jouent leur rôle pour diminuer le retrait de la résine lors de la pyrolyse. La CIPP présente toujours des blocs distincts avec un contact avec la surface. Même si les blocs sont plus volumineux et confèrent une surface de contact plus importante avec la surface de la porosité, on ne retrouve pas une adhésion suffisante pour permettre d'émousser les angles saillants de la macroporosité (Figure 32).

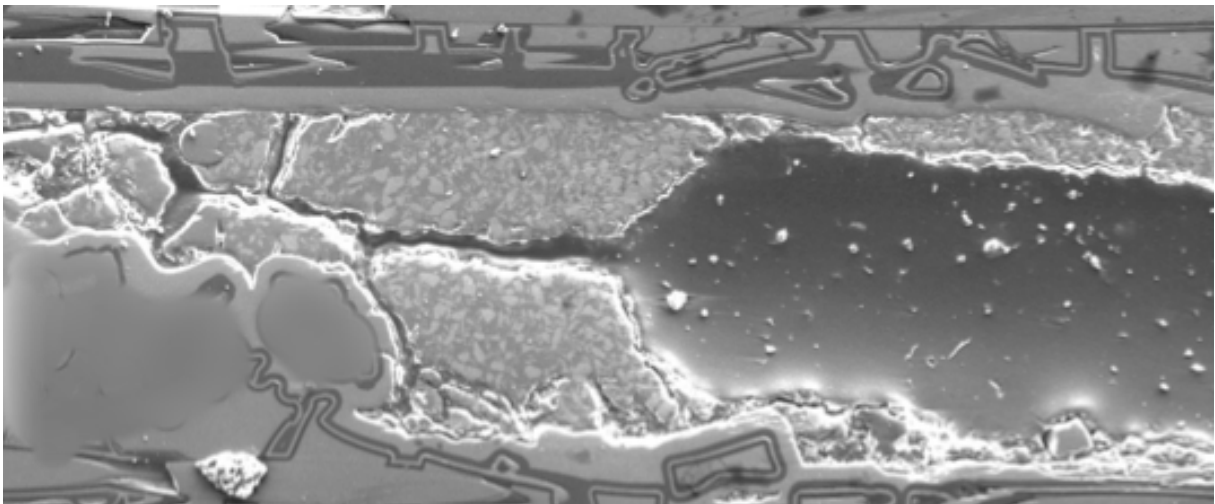


Figure 32 : Cliché MEB montrant la fragmentation de la CIPP chargée avec 35%v de B_4C

La fragmentation, au taux de chargement maximal (35%v), est toujours trop importante pour avoir un émoussement des macropores optimisé et pouvoir jouer réellement un rôle mécanique dans le report de la fissuration (Figure 32).

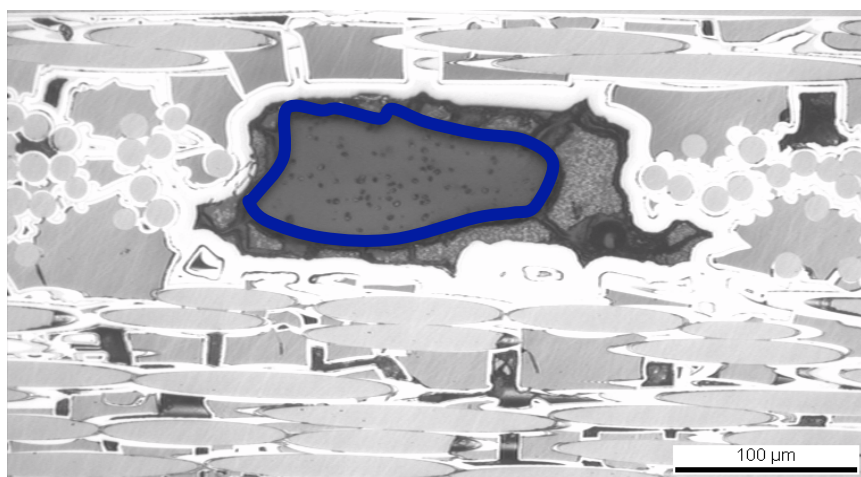


Figure 33 : Cliché microscopie optique d'une céramisation de résine PMS chargée avec 65% de B₄C

Au delà de 35%v de CI (Figure 33), il se produit une baisse de la qualité de l'imprégnation. Soit la réorganisation du système est moins performante avec le franchissement d'un seuil maximal de charges, soit le système sédimente (Figure 33) [66].

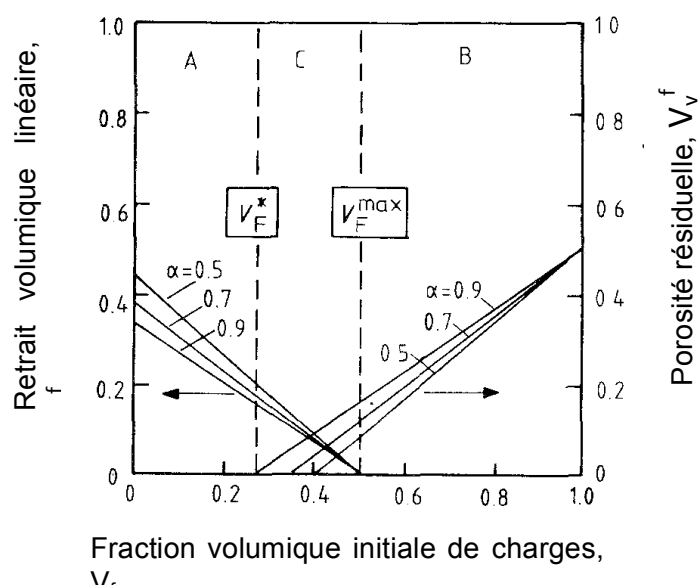


Figure 34 : Retrait linéaire et porosité résiduelle d'un système polymère contenant des CI, en fonction de la fraction volumique de charge [66].

Greil illustre le type de porosité obtenu pour la CIPP, en fonction de sa quantité de charges, pour un polymère ayant un $V_F^{\max}$ de 0,5 et un β de 0,5. Ceci se rapproche de la résine PMS ayant un β de 0,46 (Cf *Chapitre 1 - 3.5. Organisations des résidus céramiques dans les macropores*). On peut constater dans notre cas, au maximum de CI,

admissible sans sédimentation (i.e. 35 %v), qu'il n'est pas possible de compenser le retrait volumique. Dans ce cas de figure, le retrait attendu et la porosité résiduelle sont de 15%. En plus de ne pas pouvoir permettre un émoussement totale de la préforme, les CI laissent un système de méso-porosité présent dans le matériau. Ce résultat se rapproche de nos observations (Figure 35).

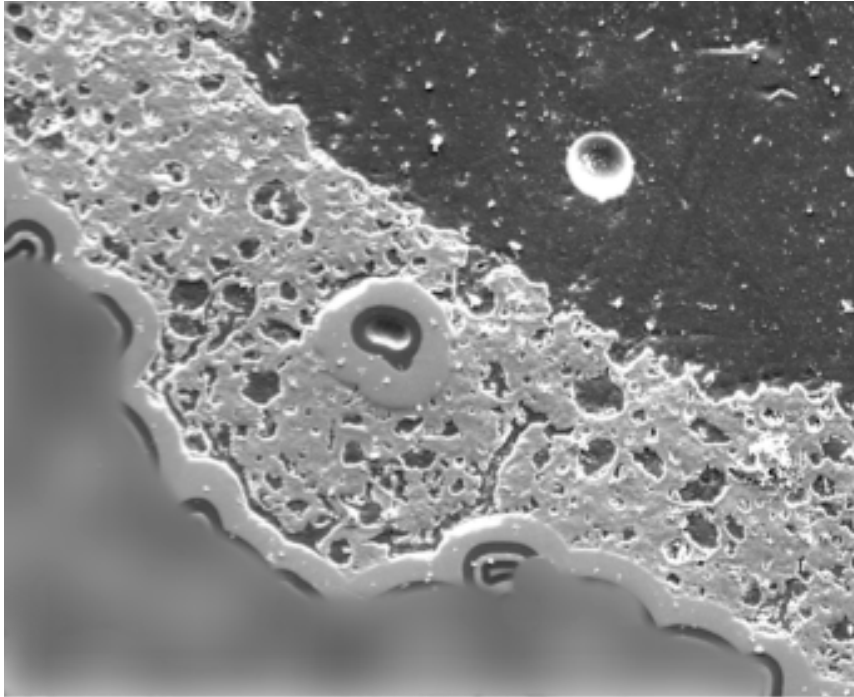


Figure 35 : Porosité type de la résine avec 27% volumique de CI

Le processus de céramisation même s'il est amélioré par la présence de CI reste insuffisant pour pouvoir permettre un émoussement des macropores. La seule chose qui impacte sensiblement le comportement de la résine est le taux de charge. Il y a une diminution du phénomène de retrait qui entraîne une tendance à l'apparition d'une forme ovo  ide dans la porosité. Mais, même si les blocs formés sont plus volumineux, le contact [CIPP/Paroi] du macropore reste trop discontinu et la CIPP reste fragmentée. Les différents dispositifs pour incorporer la résine (température du système pour optimiser le rapport entre viscosité de la résine et vitesse d'évaporation du solvant, mélange de résines, palier de polymérisation) ne sont que très peu influents.

Le schéma présenté à la figure 36, illustre le retrait du comportement de la résine chargée une fois pyrolysée.

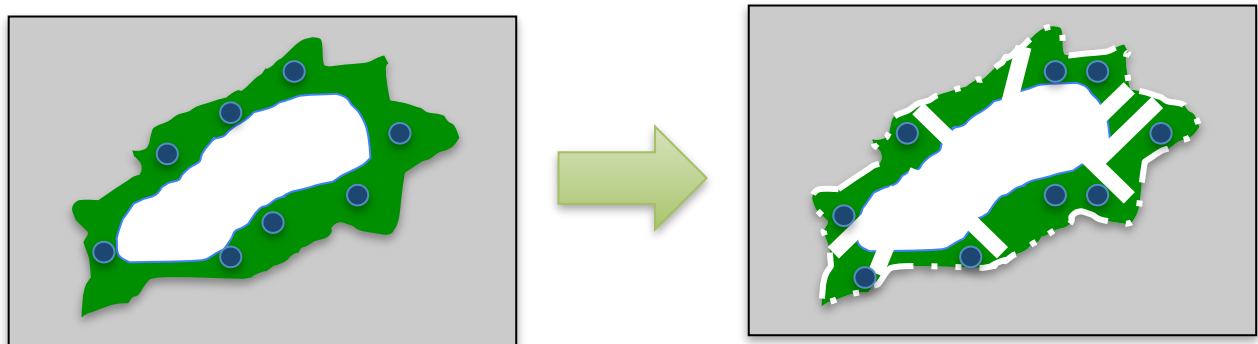


Figure 36 : Schéma du retrait observé lors de la transformation en céramique d'une préforme de SiC imprégnée par une résine PMS chargée lors de la pyrolyse.

6. RESINE PRECERAMIQUE AVEC DES CHARGES REACTIVES :

Dans le sous-chapitre précédent on a pu voir l'apport des CI pour limiter le retrait lié à la pyrolyse de la résine. L'ajout de CI dans le mélange résine plus solvant permet de diminuer le retrait total et ainsi limite la fragmentation des blocs de la CIPP et réduit les contraintes qui provoquent le décollement de la céramique sur la paroi des macropores. Toutefois, cette action est imparfaite et ne permet pas d'émousser de façon satisfaisante la porosité. L'ajout de charges est limité, car à partir d'une certaine concentration comme il a été vu pour les charges inertes, on se retrouve face à un phénomène de sédimentation.

La pyrolyse réactive permet de compenser le retrait de la résine et ainsi diminuer le taux de charge évitant ainsi la sédimentation de la suspension. La quantité limite de poudre que l'on peut incorporer dans la résine, à taille de grain équivalente, est la même que les charges soient réactives ou non. Dans le cas des CR, pendant la pyrolyse, elles vont réagir avec le gaz présent et gagner en volume. L'aluminium, qui est la CR choisie lors de cette étude, réagit pendant la pyrolyse avec l'azote pour former du nitrure d'aluminium. Un des avantages de cette CR, est la formation du nitrure d'aluminium à une température de pyrolyse (dans notre cas 1100°C) non dommageable pour les fibres composant l'armure du composite [68]. Le titane est aussi une charge réactive

potentielle. Il serait intéressant d'évaluer son intérêt pour cette application. Ceci n'a pu avoir lieu lors de cette étude par manque de temps.

Le gain de volume du nitrure d'aluminium formé pour une certaine quantité d'aluminium peut se calculer avec la formule suivante et est exprimé par son facteur multiplicateur de gain volumique C_v :

$$C_v = \frac{M_{Al} + M_N}{M_{Al}} \times \frac{d_{Al}}{d_{AlN}} = \frac{14 + 27}{27} \times \frac{2,7}{3,25} = 1,25$$

On peut donc voir que si l'on réalise une transformation de 100% des charges d'aluminium en nitrure d'aluminium on multiplie par « 1,25 » le volume des charges lors de l'étape de pyrolyse où se produit le retrait de la « résine » [27,42, 69].

Dans la suite de cette partie, nous allons discuter les résultats obtenus lors de l'utilisation de différents pourcentages de CR. La granulométrie des particules d'aluminium est comprise entre cinq et dix microns. C'est à dire la même granulométrie que pour les CI. Pour éviter tout risque pyrophorique, les billes d'aluminium sont « pré-oxydées ». Elles sont donc recouvertes d'une couche d'alumine surfacique.

6.1. Évolution de la fragmentation grâce aux CR :

Dans la suite de ce chapitre, la diminution de la fragmentation en fonction de la quantité de CR introduites va être discutée. Le protocole opératoire est le même que pour la CIPP avec CI à l'exception de la température de pyrolyse qui est montée de 100°C (1100°C) et l'atmosphère de pyrolyse qui est l'azote uniquement.

A faible taux de CR, on peut voir sur le cliché optique (Figure 37) que la quantité de CR est insuffisante pour compenser le retrait de la résine. Néanmoins l'aluminium est bien rentré dans la porosité, même dans les zones à forte tortuosité. Mais sa répartition n'est pas homogène dans la CIPP. On peut voir les tâches blanches représentatives de l'AlN former des amas relativement isolés (tâches blanches sur la figure 37).

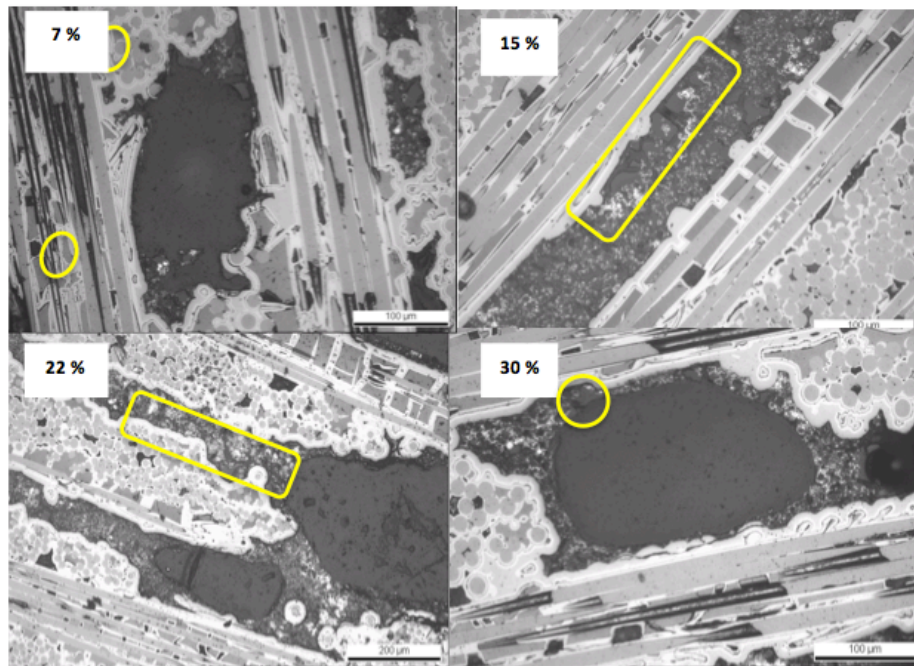


Figure 37 : Image microscopie optique après céramisation d'une résine PMS chargée (7 à 30% volumique d'aluminium, pyrolyse effectuée sous azote à 1100°C)

Mais même à fort taux de CR (Figure 38), à certains endroits la quantité de charges est insuffisante pour compenser totalement le retrait de la résine comme on peut le constater sur les clichés MEB.

Les zones qui n'ont pas d'AIN (cercles jaunes sur la figure 37) subissent un retrait important (celui de la CIPP sans charges). Il occasionne, dans ces zones, une perte du contact de la CIPP la surface de la porosité (Cf *Chapitre 3 - 7. Apport de l'aluminium dans le support*) ou une pré-fissuration du bloc composite.

La cartographie X (Figure 39) montre la répartition hétérogène de l'aluminium dans toute la CIPP. L'oxygène, le carbone, l'azote et le silicium complètent les constituants de la CIPP. L'azote, difficilement détectable par micro-analyse X, n'apparaît pas. Par contre, la présence d'AIN est déterminée par DRX.

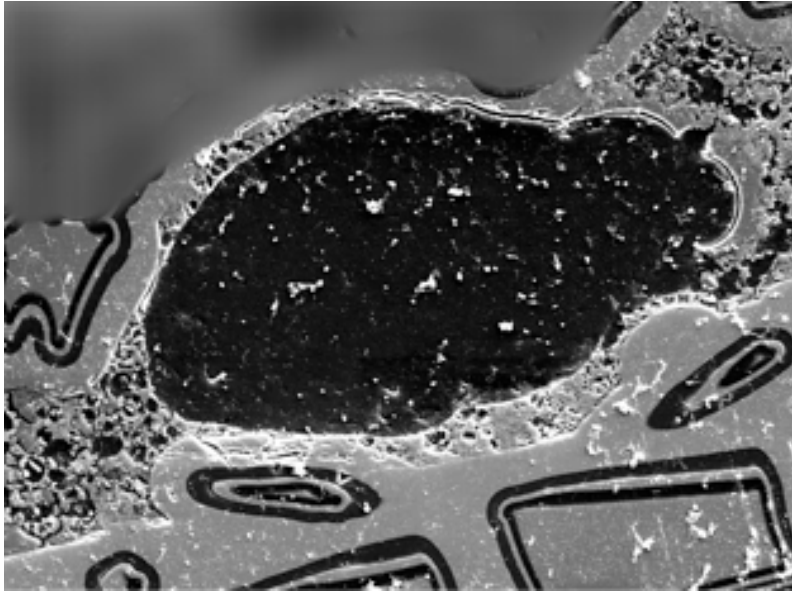


Figure 38 : Image MEB après céramisation d'une résine PMS chargée avec 30%v d'aluminium (pyrolyse effectuée sous azote à 1100°C)

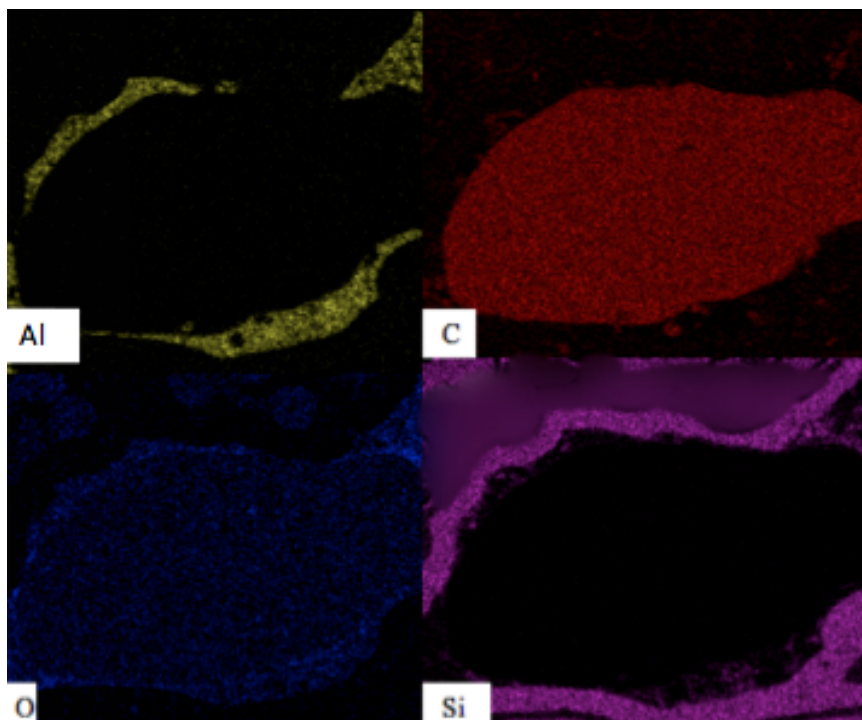


Figure 39 : Cartographie X après céramisation d'une résine PMS (30%v d'Al, sous azote à 1100°C)

À l'exception de certaines zones pauvres en aluminium, l'émoussement des macroporosités est amélioré. L'affinité de la CIPP avec le support est telle que la céramique forme un film sur toute la surface des porosités (Figure 40).

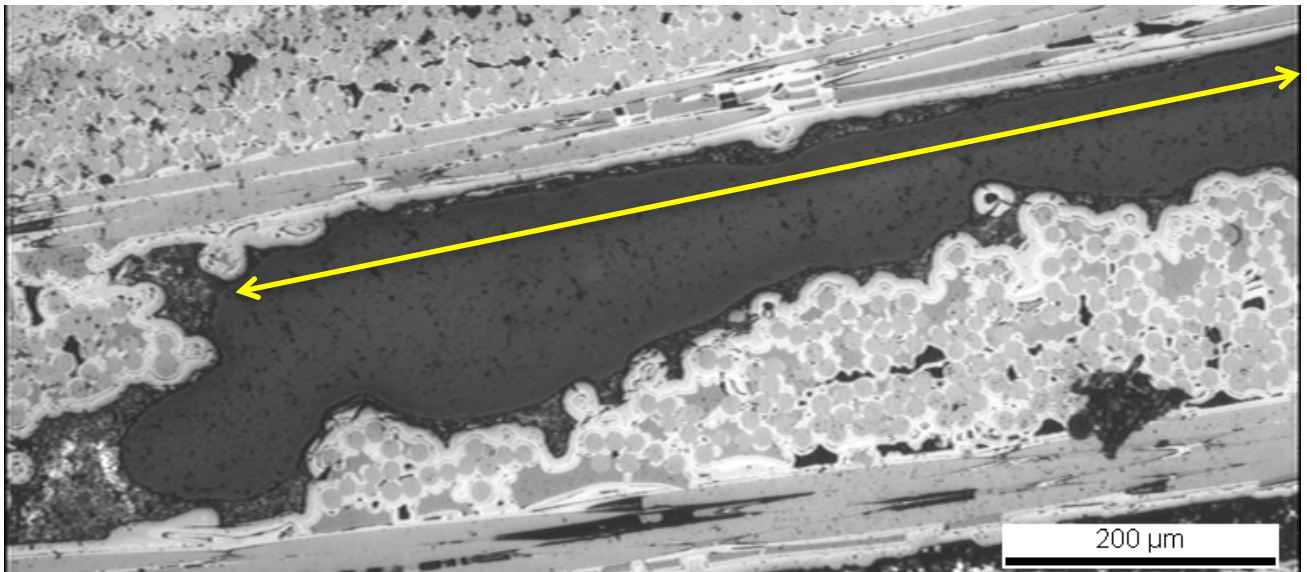


Figure 40 : Image microscopie optique après céramisation d'une résine PMS chargée avec 40% d'aluminium (pyrolyse effectuée sous azote à 1100°C)

La répartition de la CIPP se fait le long de toute la porosité sans interruption. Elle ne se situe pas uniquement au niveau des cavités. Tous les angles saillant sont émousés comme on peut le voir sur la micro-tomographie (Figure 41).

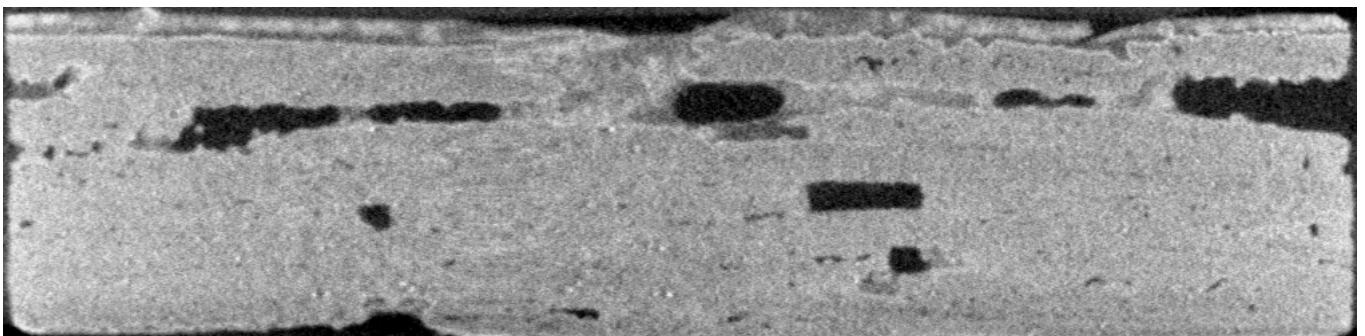


Figure 41 : Observation à partir d'une micro-tomographie de macropores inter fils à l'intérieur d'un composite CERASEP au stade I1 avec les angles émousés par PMSs (Al 30 % volumique)

6.2. Composition de la céramique issue d'une pyrolyse réactive :

Comme il a été annoncé en introduction de ce chapitre, l'utilisation d'aluminium comme CR peut compenser le retrait volumique de la résine [70 - 77, 79, 80, 68]. De nombreuses autres CR comme le bore, [81 - 82] le titane [84 - 87] ou même des

alliages comme MoSi_2 sont aussi citées dans la bibliographie. Elles présentent néanmoins le désavantage de nécessiter des températures de transformation non compatibles avec les fibres Nicalon [88].

Outre la variation de quantité de charges, les pyrolyses ont été réalisées sous Azote ou argon et ce à différentes températures afin de tester l'apport des CR. L'ensemble des essais est résumé au tableau 6.

Essais				PMS	
Charges réactives	Al				
	10% - 20%	X		+	
	20% - 40%	X		++	
% vol. de charges	40 % - 65 %	X		-	
	900 °C – 1200 °C	X		+ à 1100 °C - à 900 °C	
T Pyrolyse	Sous Ar	X		+/-	
	Sous N ₂	X		++	

X = Réalisé, Notation l'adhésion de la CIPP de ++ (très bon) à très mauvais (- -)

Tableau 9 : Différents essais réalisés avec des charges d'aluminium et apport de celui-ci sur l'adhésion du bloc de CIPP

Les CR réagissent avec l'atmosphère réactive et forment de l'AIN en réagissant avec l'azote contenu dans l'enceinte, avec les gaz issus de la pyrolyse de la résine mais aussi avec la surface de l'échantillon. La situation idéale serait que la CR ne réagisse pas avec la résine en formant des espèces non souhaitées pour une exploitation du matériau à hautes températures ou avec le support en SiC, ce qui endommagerait la structure du matériau. Ces différentes interactions sont mises en avant dans la partie suivante.

6.2.1. PMSs + aluminium sous gaz neutre :

Lorsque la résine PMSs chargée avec de l'Al est pyrolysée sous gaz neutre, il ne se produit pas uniquement la formation de la CIPP mais aussi la création d'espèces cristallines issues de l'interaction entre la résine et l'aluminium. Ces espèces, comme on

peut le voir sur la DRX (Figure 42) réalisée sur un mélange PMSs (Al 27%v) sous argon, sont principalement Al_2O_3 et Al_4C_3 .

Il en résulte également du silicium libre. Le Si libre n'est pas issu de la formation de la CIPP lors de la pyrolyse comme le montre la DRX réalisée sur le bloc de PMSs seul (Figure 43). Le signal ne présente aucun pic caractéristique de la présence de phases cristallines.

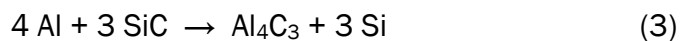
En effet, l'aluminium peut réagir avec les produits de pyrolyse de la PMSs pour former Al_4C_3 , Al_2O_3 et du silicium libre, le silicium libre pouvant réagir lui même avec les résidus de pyrolyse du polymère précéramique pour former du carbure de silicium [68, 72, 73]. Le CIPP de type SiOC (Figure 42), obtenu après la pyrolyse de la PMS, peut donc réagir, avec Al, selon les réactions suivantes, pour former les composés précités :

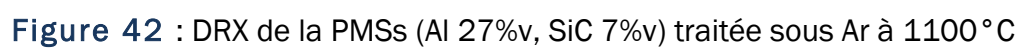


et



et





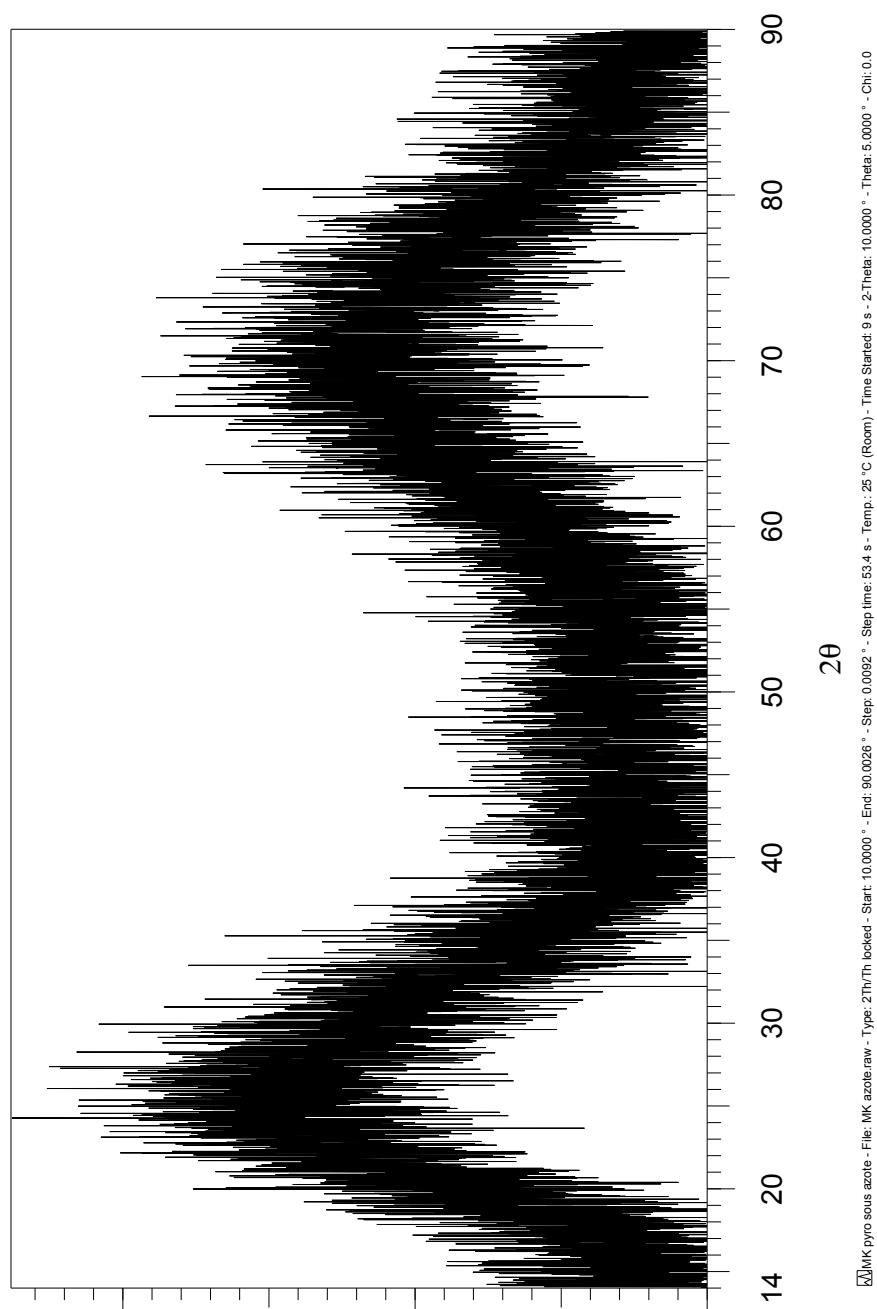


Figure 43 : DRX de la résine PMSs seule (même traitement qu’avec charges)

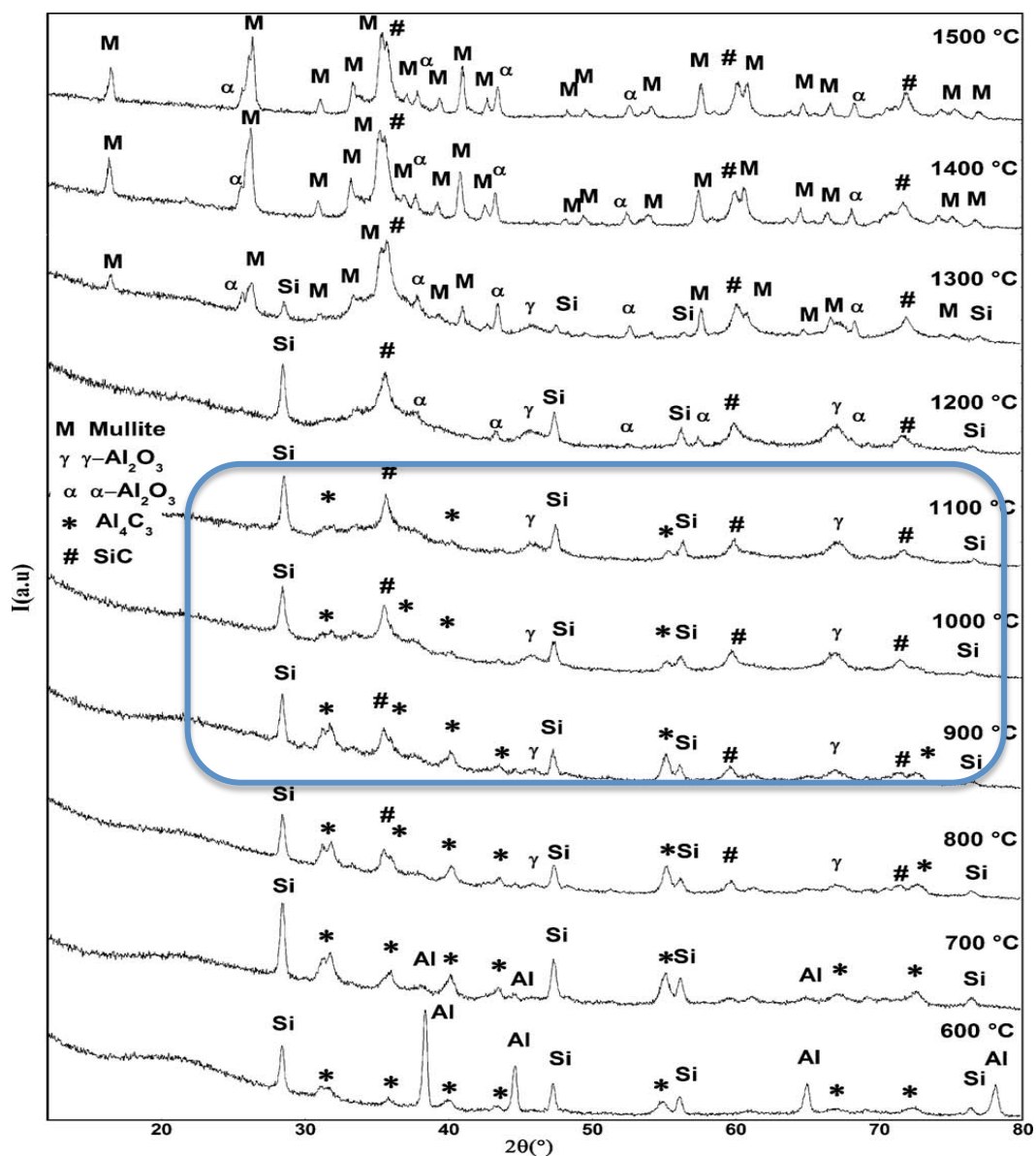


Figure 44 : DRX d'un mélange PMS + Al (89/11 volumique) pour des échantillons pyrolysés sous Ar à des températures comprises entre 600 et 1500 °C [72]

La réaction (3) vue précédemment (Figure 44), se produit dès 600 °C, induit la formation de Al_4C_3 par une réaction de l'aluminium liquide (du fait de sa taille nanométrique) avec le SiC issu de la réaction (2). Cette réaction pourrait se produire à plus haute température avec la matrice SiC du composite, ce qui pourrait être dommageable mécaniquement.

Néanmoins, lors de la pyrolyse de la PMSs sous argon (figure 42), il y a une quantité relativement importante d'Al libre. La majorité de l'Al qui a réagi, l'a fait sous forme de

Al_2O_3 (Réaction 1) et Al_4C_3 (réaction 1 et 3). La cinétique de formation de Al_2O_3 et Al_4C_3 est donc relativement lente à la température de pyrolyse choisie (1100°C).

6.2.2. *PMSs + aluminium sous gaz réactif :*

Précédemment les réactions de l'aluminium avec le support et avec la résine ont été déterminées en analysant le résultat de pyrolyse sous gaz neutre (Ar). Pour mettre en avant la différence de cinétique de réactions entre ces deux interactions et celle de l'azote avec l'aluminium, il a été déposé sur deux wafers de SiC de l'aluminium seul et un mélange (PMSs/Al 40%) pyrolysé sous azote à 1100°C pendant une heure. Les résultats sont visibles sur les DRX des figures 45 et 46. La conversion de l'aluminium en AlN est rendue plus difficile par la gêne que représente la résine : elle vient faire une barrière physique entre le flux de N_2 et l'aluminium contenu en son sein [97].

Il est observé une formation relativement importante d'AlN (Figure 46) [68]. La DRX (figure 46) montre aussi que la gêne spatiale n'est pas un phénomène dommageable avec la résine PMS dans nos conditions de pyrolyse car on peut voir sur cette DRX qu'il n'y a plus d'Al libre. Tout l'Al a réagi pour former majoritairement de l'AlN même si les composés issus de réactions avec les éléments de décomposition de la résine, Al_2O_3 et Al_4C_3 , sont toujours présents.

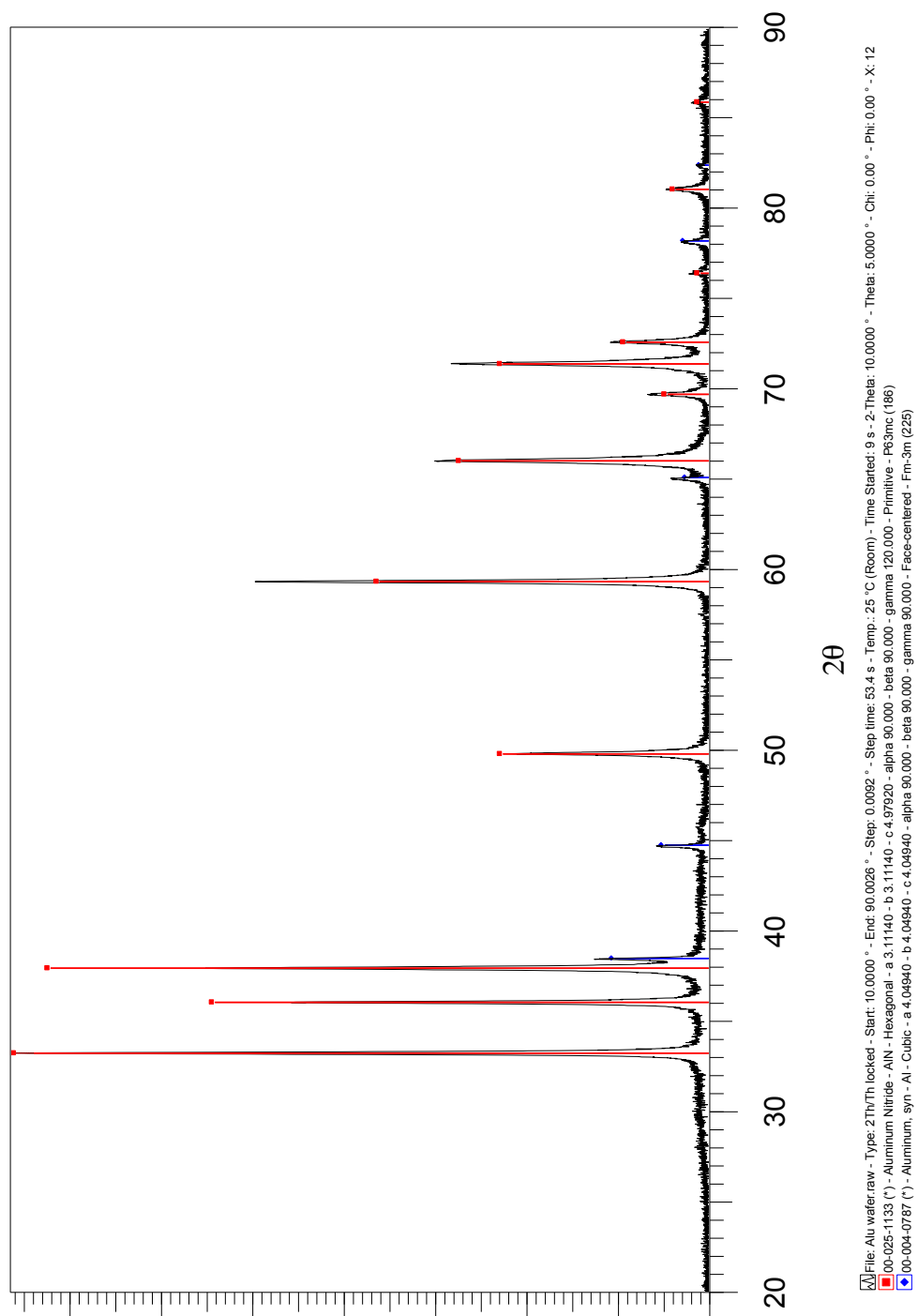


Figure 45 : DRX des produits de réaction d'aluminium sur wafer de SiC après 1 heure à 1100°C sous N₂

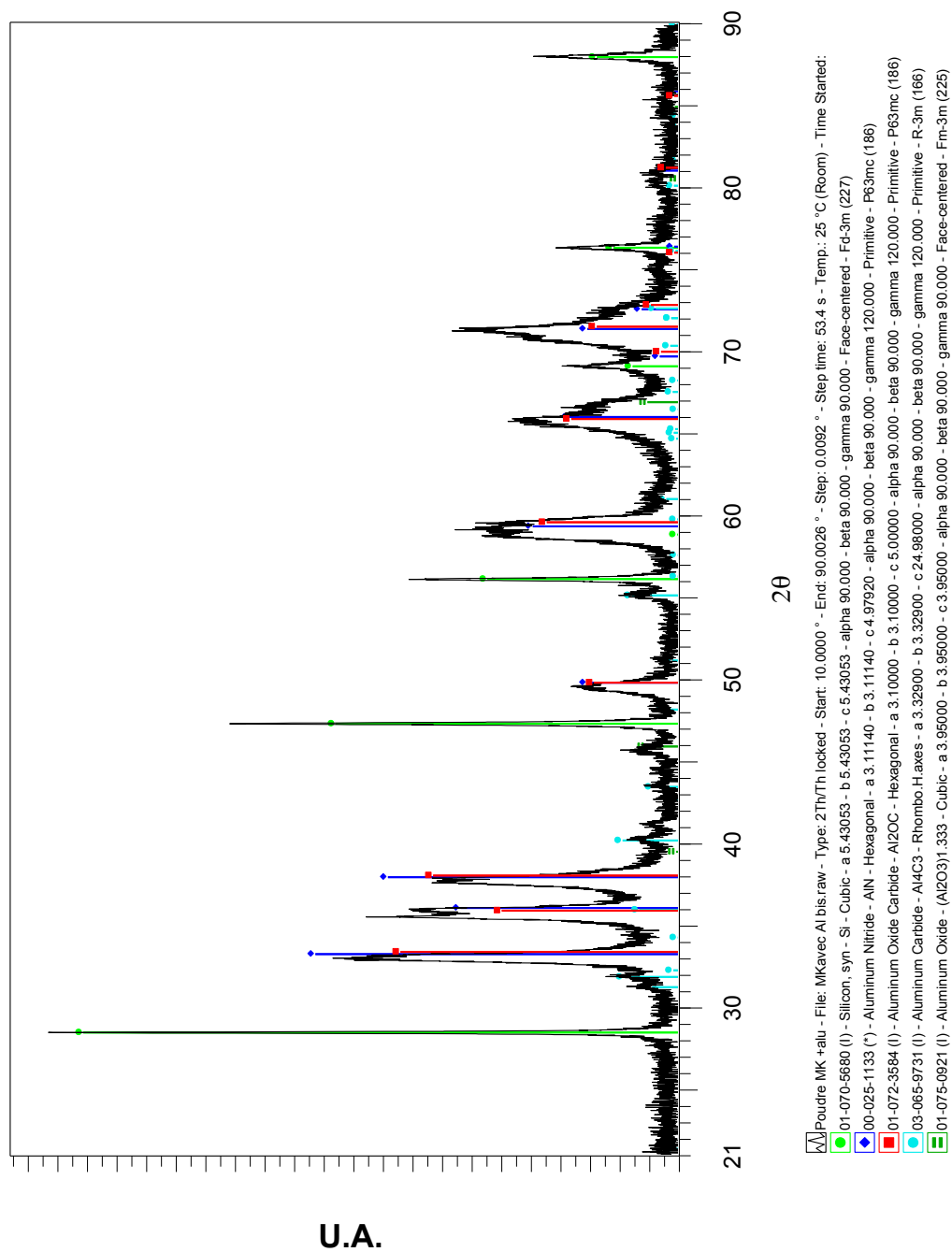


Figure 46 : DRX des produits de réactions d'une résine PMSs (Al 30%v) sur wafer de SiC après 1 heure sous N₂

La perte de masse de la résine est en partie compensée par la transformation de la CR (Figure 47). Il en résulte également une augmentation volumique.

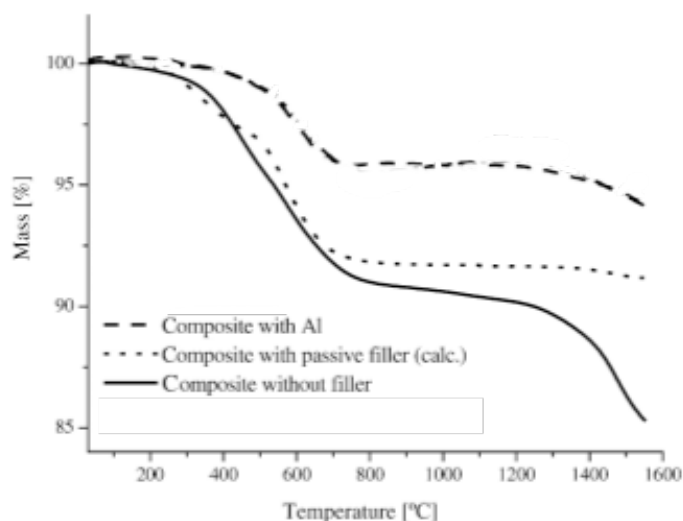


Figure 47 : ATG de résines polysilazane avec et sans CR (Al) sous diazote [97]

Lorsque la poudre d'Al est chauffée sous diazote, un gain de masse progressif se produit au-dessus de 800°C (Figure 48a). Ceci indique que la formation d'AlN débute probablement au dessus de 800°C. Un gain de masse progressif à plus de 800°C a également été observé lorsque le mélange [résine/Al] a été pyrolysé sous azote (Figure 48b). Une perte de masse de (0,3%) entre 600 et 800°C se produit dans ce cas là, contrairement au (5,5%) de la résine seule.

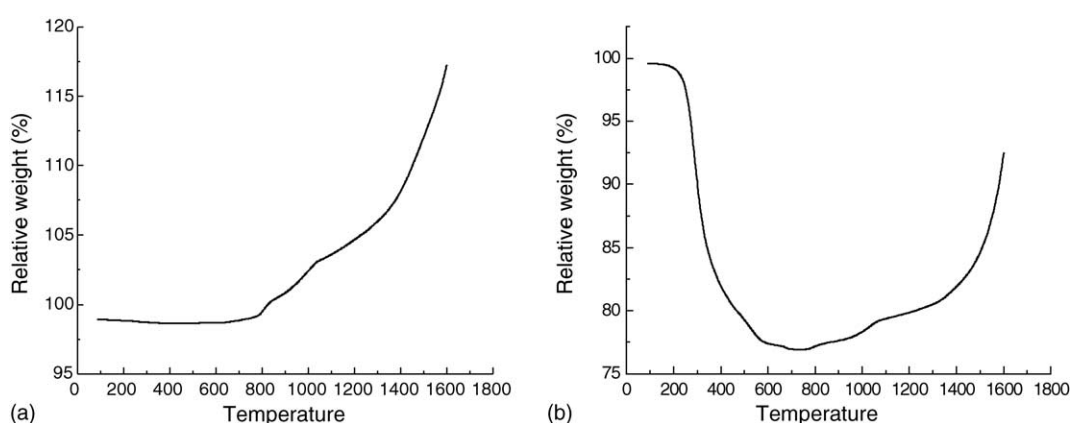


Figure 48 : ATG de a) charges d'Al seules sous diazote b) une résine polysiloxane avec charges Al sous diazote [78]

Les charges d'Al se transforment en Al_4C_3 à partir de 600°C (Figure 49). La formation d' Al_4C_3 est due à la réaction entre Al et l'hydrocarbure dégazé (CH_4). Une phase cristalline de Si est présente, résultant de la réduction de la phase Si-O-C en présence d'Al en formant comme vu précédemment Al_2O_3 , Al_4C_3 et du silicium libre [78].

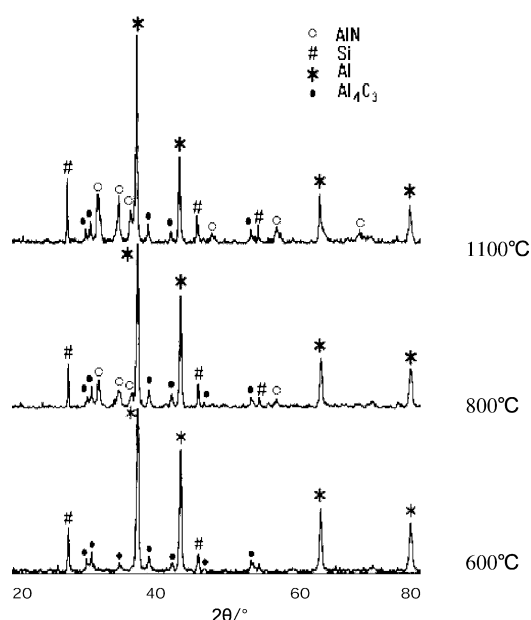


Figure 49 : DRX d'une résine PMS pyrolysée sous diazote à différentes températures [78]

La PIP réactive de la PMSs (Al) est rendue possible par le fait que les réactions, entre les CR et la résine et le support, se passant à plus basse température que celle entre les CR et les gaz réactifs (N_2), ont une cinétique lente. Cela permet de nitrurer une grande majorité de l'Al présent. La compensation volumique par les CR se produit donc.

L'utilisation de CR, avec la résine PMS, permet une amélioration de l'adhérence de la résine sur les parois, une très forte limitation de la fragmentation du bloc de résine. Néanmoins, des craquelures au niveau de la surface de pores émoussés et aussi dans l'interphase entre support et céramique, se forment (Figure 50, à l'intérieur des cercles bleus). Toutes ces zones sont déficitaires en aluminium. Elles ne connaissent pas de compensation de retrait et représentent des zones faibles au niveau de la CIPP. Ceci est lié à la difficulté de contrôler la répartition des CR.

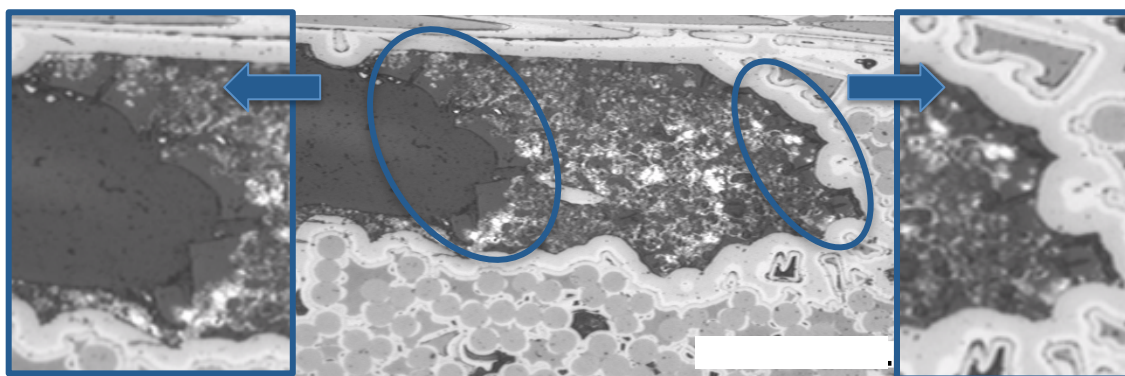


Figure 50 : Image de microscopie optique après céramisation de résine PMS chargée avec 40% d'aluminium après pyrolyse effectuée sous diazote à 1100°C.

Cela se produit majoritairement dans la zone de contact [résine/support] de la macroporosité et dans les surfaces libres créées par la CIPP. Tout ceci est schématisé sur l'image ci-dessous. On retrouve pour un ajout de charge réactive d'aluminium une porosité émoussée en forme ovoïde mais avec comme défauts : une répartition d'aluminium non homogène, et des fissures : en surface, dans l'interphase entre la CIPP et le support.

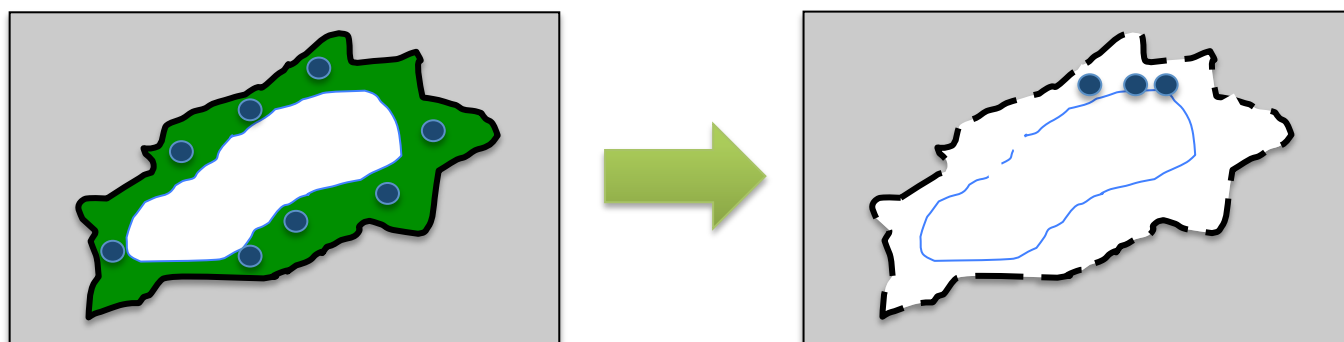


Figure 51 : Schéma du retrait se produisant lors d'une transformation d'une préforme de SiC imprégnée par une résine PMS avec ajout de charges réactives (pyrolyse de la résine sous diazote à 1100°C).

L'amélioration de la tenue de la CIPP sur le support de la porosité est donc liée à la limitation du retrait mais aussi à l'interaction [support/résine (Al)]. Ce phénomène est illustré dans la partie suivante.

7. APPORT DE L'ALUMINIUM DANS LE SUPPORT :

L'amélioration de l'adhésion de la CIPP formée n'est pas liée uniquement à la diminution du retrait de la résine lors de l'étape de pyrolyse. On observe un phénomène de « réaction » de l'aluminium avec la couche de SiO_2 (voire de l'aluminium à la surface des grains d'aluminium) en surface de la macroporosité.



Figure 52 : Goutte de PMSs [a) sans charges b) 40% massique d'aluminium (à 900°C pendant 1 heure sous argon)] sur wafer de SiC.

La résine seule ne laisse pas de marque sur le wafer de SiC après pyrolyse et est sans réelle adhérence avec lui (Figure 52a). Par contre dans le cas de la résine chargée une couche grise apparaît sous la résine (Figure 52b). Cette couche grise contient de l'aluminium.



Figure 53 : Wafer de SiC avec un tas de poudres d'aluminium déposé en surface et porté à 900°C pendant 1 heure sous argon.

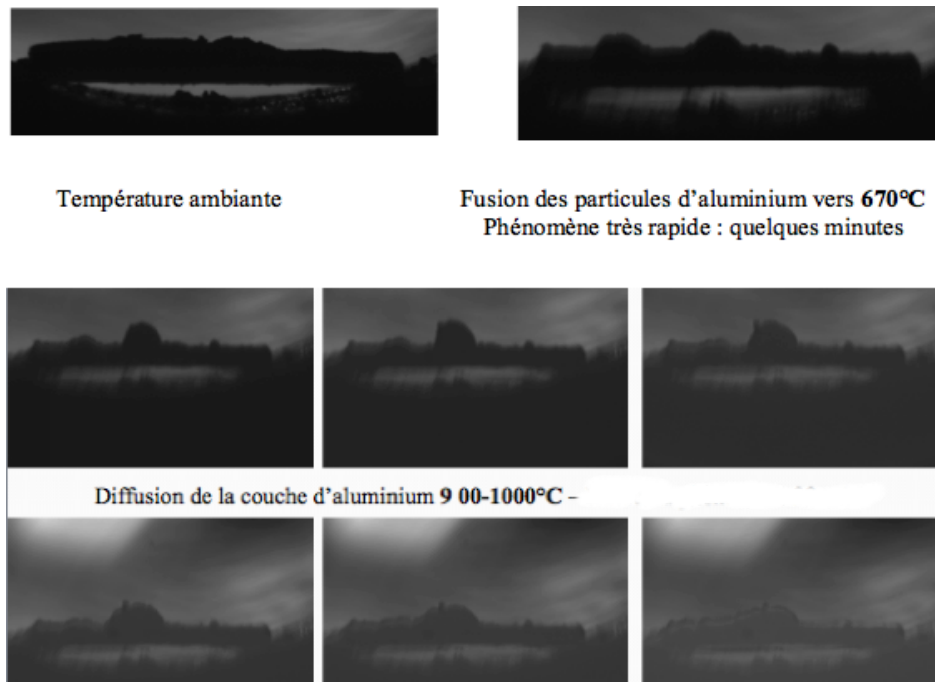


Figure 54 : Poudre d'aluminium posée sur un wafer de SiC sous Argon avec une montée jusqu'à 1100°C : goutte à T_{ambiante} et évaporation du solvant

L'aluminium ne mouille pas la surface de la porosité avant 900°C (Figure 54). Ceci est dû à la couche d'alumine surfacique présente [89, 93]. Ceci est visible sur la figure 54 avec la formation d'une bille d'aluminium sur le wafer de SiC avant 900°C. Ce phénomène peut expliquer la faible interaction de l'aluminium avec les gaz issus de la pyrolyse de la résine. Il est possible que, dans le CMC, la formation de la CIPP entraîne une rupture plus précoce de la couche d'alumine.

La figure 53 montre le résultat de l'interaction de l'aluminium avec la surface d'un wafer de carbure de silicium porté à 900°C pendant une heure sous argon. La couche ainsi formée est solidement accrochée à la surface du wafer.

L'origine de cette liaison est complexe et difficile à expliquer. Diverses publications traitent du système $[\text{SiC}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}]$ [89-93]. Dans notre cas le système est encore plus complexe du fait de l'interaction avec les gaz produits lors de la pyrolyse de la résine PMS.

A la figure 55, le nitrure d'aluminium apparaît sous forme de tâches claires dans la CIPP (tâches claires). Il établit un lien entre la surface des pores et la CIPP. Cette céramique,

en plus du phénomène de compensation de retrait, bénéficie d'un ancrage chimique (réaction de l'aluminium avec la silice de surface des macropores).

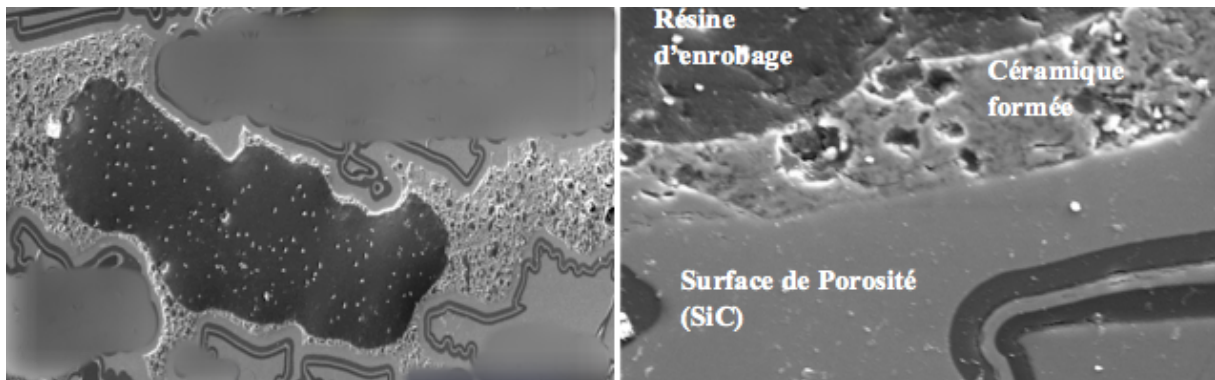


Figure 55 : Cliché MEB après céramisation d'une résine PMS chargée avec 30% d'aluminium (pyrolyse effectuée sous diazote à 1100 °C)

La forme ovoïde des macropores est le résultat de deux effets liés à la nature de la CR :

- la compensation du retrait avec la formation d'AlN lors de la pyrolyse
- l'ancrage chimique lié à la diffusion/réaction avec la couche de silice nappant les parois des macropores.

8. LA FORMULATION CHOISIE :

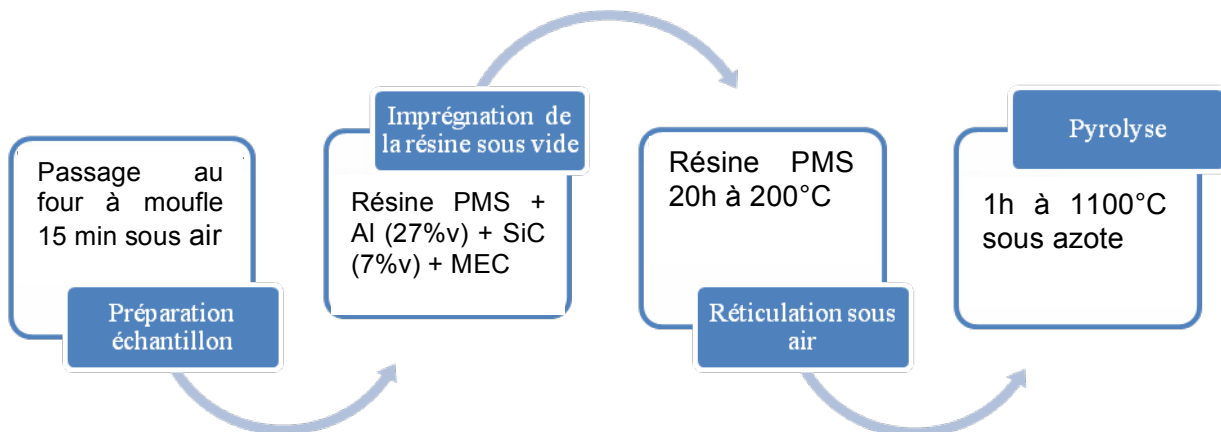


Figure 56 : Schéma de principe de la mise en œuvre de la résine PMS chargée

Comme on a pu le voir au sous-chapitre précédent l'ajout de CR permet de compenser le retrait de la résine lors de l'étape de pyrolyse. Il n'y a que dans quelques zones mal imprégnées, qu'une relative hétérogénéité de la répartition du nitrure d'aluminium est observée, conduisant à des zones sans adhérence et/ou fragmentées.

Pour combler ces défauts la solution choisie est de combiner les CI et les CR. Nous avons constaté que les CI se répartissent préférentiellement dans les zones pauvres en CR.



Figure 57 : Image MEB après céramisation d'une résine PMS chargée avec 35%v d'aluminium (pyrolyse effectuée sous diazote à 1100°C)

Comme on peut le voir sur la figure 57, avec la présence de Cl en plus des charges réactives d'aluminium, entraîne que la CIPP ne présentent plus de fissuration ni de zone de non adhérence avec la paroi de la porosité. La porosité forme vraiment des angles arrondis défavorables au départ de la fissuration.

Cette nouvelle réorganisation de la résine est très facilement observable sur le cliché (Figure 58). Tous les angles saillants sont émoussés. Malgré tout une porosité importante de la CIPP est conservée (Figure 58).

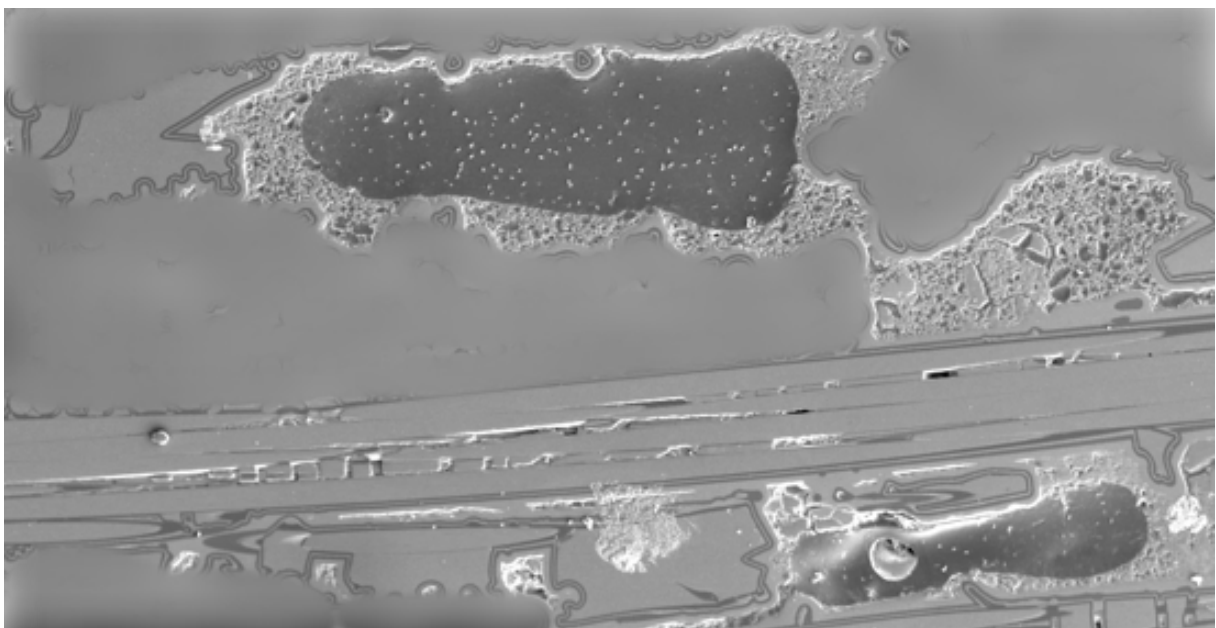


Figure 58 : Cliché MEB après céramisation de résine PMS chargée avec 30%v d'aluminium + Cl de Si avec la pyrolyse effectuée sous diazote à 1100°C)

Comme on peut le voir sur la figure 59, l'azote est bien présent dans toutes les zones où l'on retrouve l'aluminium comme le montre cette cartographie X. Ceci va dans le sens des différentes analyses effectuées par DRX. Dans cette cartographie X on peut voir clairement la répartition de l'aluminium dans toutes les porosités de la CIPP.

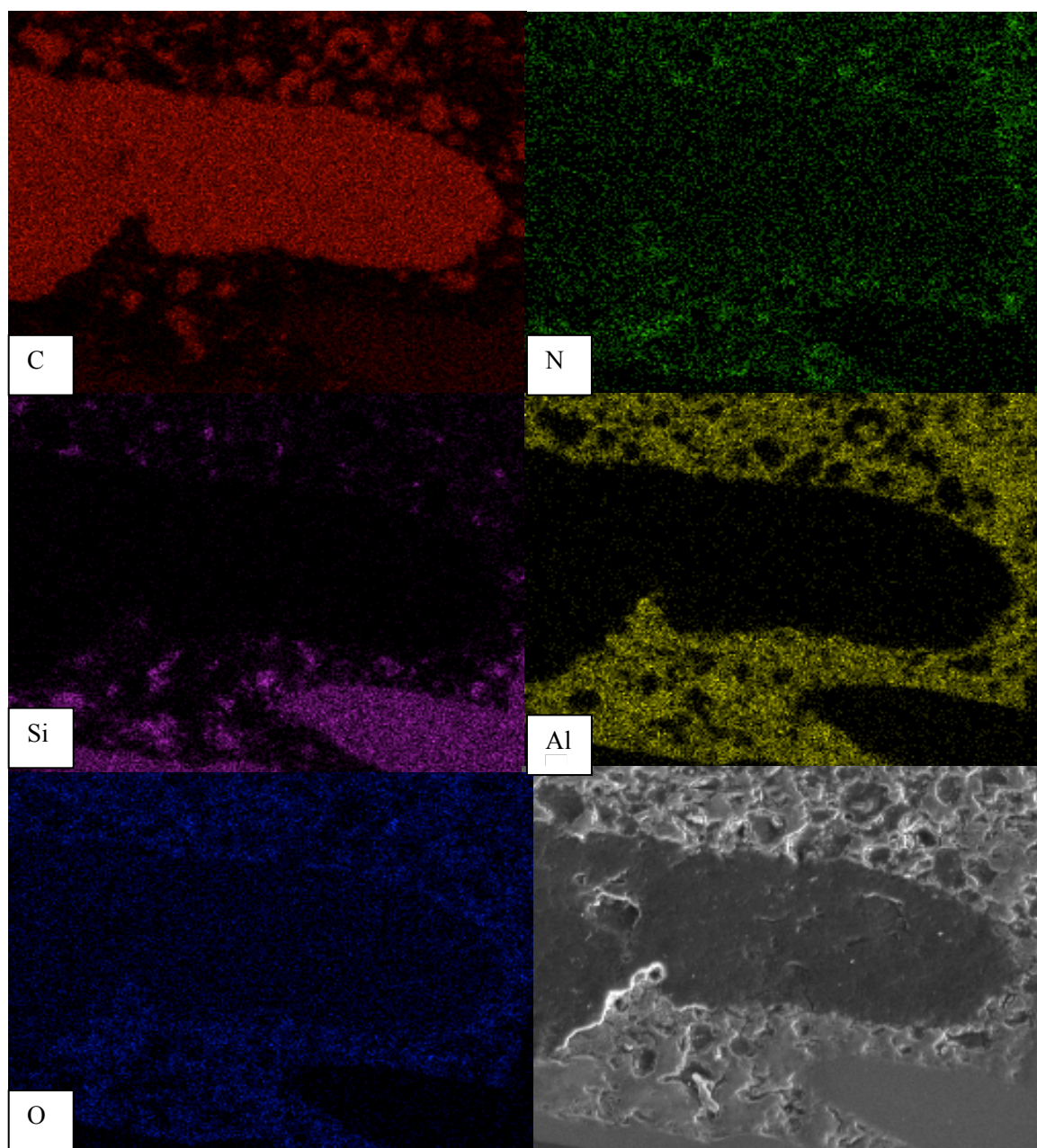


Figure 59 : Cartographie X après céramisation d'une résine PMS (chargée avec 27%v d'aluminium et 10%v de B_4C après pyrolyse sous diazote à $1100^{\circ}C$) montrant l'emplacement de l'aluminium, du bore, de l'oxygène, du carbone, de l'azote et du silicium.

On peut donc voir qu'en combinant CR et CI, il est possible de permettre un émoussement de la porosité. La forme ovoïde des pores se retrouve dans tout le matériau. Les CI viennent combler les zones qui sont faibles en aluminium. L'intérêt de placer l'échantillon dans le four à moufle avant de réaliser l'imprégnation est d'augmenter la couche de silice en surface de la macroporosité. L'aluminium diffusant dans cette couche en accroît ainsi l'accroche chimique. Le seul défaut de cette méthode est la porosité relativement importante propre au procédé PIP et qui avec la limite de charges ajoutées (problème de sédimentation) ne permet pas de compenser totalement le phénomène de retrait.

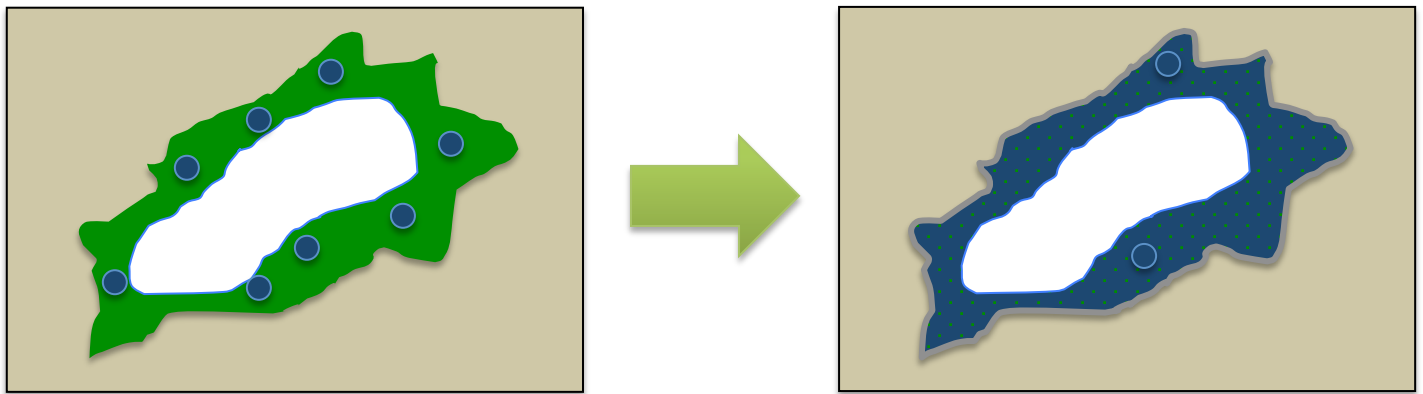


Figure 60 : Schéma du retrait se produisant lors de la pyrolyse à 1100°C sous diazote d'une préforme de SiC imprégnées par une résine PMS avec ajout de charges réactives et non réactives.

9. CARACTERISATION MECANIQUE :

L'étude mécanique est conduite sur deux composites SiCf / [Si-B-C]. Elle se propose de vérifier s'il existe des différences de comportements entre ces deux matériaux à température ambiante. Les deux familles d'éprouvettes se composent de six barreaux avec émoussement des macropores et de cinq barreaux servant de référence.

9.1. Procédure expérimentale :

9.1.1. Description des éprouvettes :

Il s'agit de deux matériaux de la même famille : les deux ont une matrice multicouche [Si-B-C] renforcée avec des fibres Nicalon et une interphase en pyrocarbone. La matrice multicouche a été générée en deux cycles, comprenant chacun plusieurs étapes de CVI avec différentes compositions du système ternaire [Si-B-C]. Certaines macroporosités (près de 12% de la fraction volumique) existent toujours entre les fils adjacents et croisés. La différence entre ces deux familles de matériaux est que les éprouvettes ayant leurs macropores émués ont connues un cycle PIP [PMSs, Al, SiC] entre les 2 cycles CVI. Une fois que les éprouvettes sont usinées (Figure 61) à partir de la plaque initiale, un revêtement assurant l'étanchéité externe, ou seal-coat, est réalisé en plusieurs étapes de dépôt CVI, ce qui entraîne la fermeture de la porosité ouverte des éprouvettes de traction et augmente la fraction volumique de matrice. Le seal-coat se comporte mécaniquement comme la matrice dans le composite, il est soumis à de la fissuration à faible déformation.



Figure 61 : Schéma des barreaux de traction de dimension 120 mm x 25 mm x 2 mm

9.1.2. Dispositif de traction :

Ces essais ont été réalisés sur un bâti Instron 4505 contrôlé en déplacement, le serrage des éprouvettes étant assuré par des mors hydrauliques. Lors de ces essais quasi-statiques, la vitesse de déplacement de la traverse est de 0,05 mm/min. L'évolution de la force a été évaluée au moyen d'une cellule de force d'une capacité de 50 kN. Deux extensomètres à lame à pont de jauges de 25mm de longueur utile placés sur les tranches des éprouvettes ont été utilisés pour mesurer les déformations longitudinales.

Les essais ont été réalisés au LCTS à température ambiante sur une machine de traction (Figure 62).

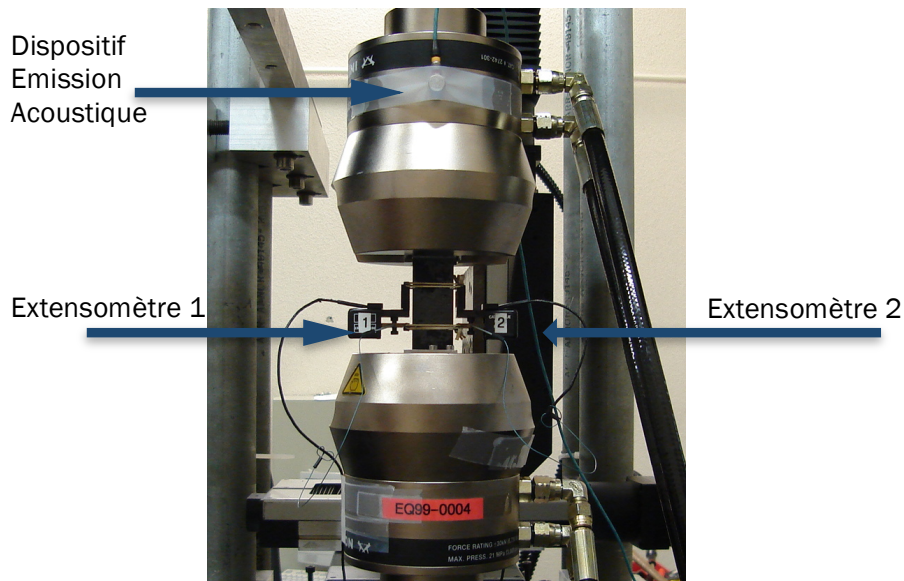


Figure 62 : Moyen de traction avec dispositif d'émission acoustique

9.1.3. Dispositif d'émission acoustique :

L'émission acoustique correspond à la retranscription d'« un phénomène de libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires au sein d'un matériau ayant des processus dynamiques de déformation » [NF A 09-350]. Lorsqu'un matériau est soumis à une déformation, il dissipe de l'énergie en créant des micro-déplacements de matière (fissuration...) dont une fraction se trouve sous forme d'ondes élastiques [94, 95]. Les ondes libérées, de natures et de fréquences diverses, se propagent alors dans le matériau et subissent des modifications, dues à la forte hétérogénéité du matériau composite, avant d'atteindre la surface de l'échantillon étudié. La vibration de surface est détectée par un capteur piezoélectrique qui la traduit sous la forme d'un signal électrique. Ce signal d'émission acoustique est ensuite amplifié et numérisé par un logiciel d'acquisition (logiciel d'acquisition Mistras).

Les capteurs résonnants utilisés dans l'étude de la fissuration d'un matériau composite CMC sont de type PAC micro-80 (Euro Physical Acoustic). Les préamplificateurs utilisés ont une bande passante de 20-120 kHz et une amplification de 40 dB. Le logiciel

d'acquisition Mistras calcule et enregistre en temps réel les paramètres descripteurs de forme du signal.

9.1.4. Observation post-mortem

Une analyse par MEB a été réalisée sur les échantillons après rupture. Une observation des barreaux a été effectuée dans le sens longitudinal et orthogonal. L'objectif est de mettre en évidence les modes d'endommagement du matériau.

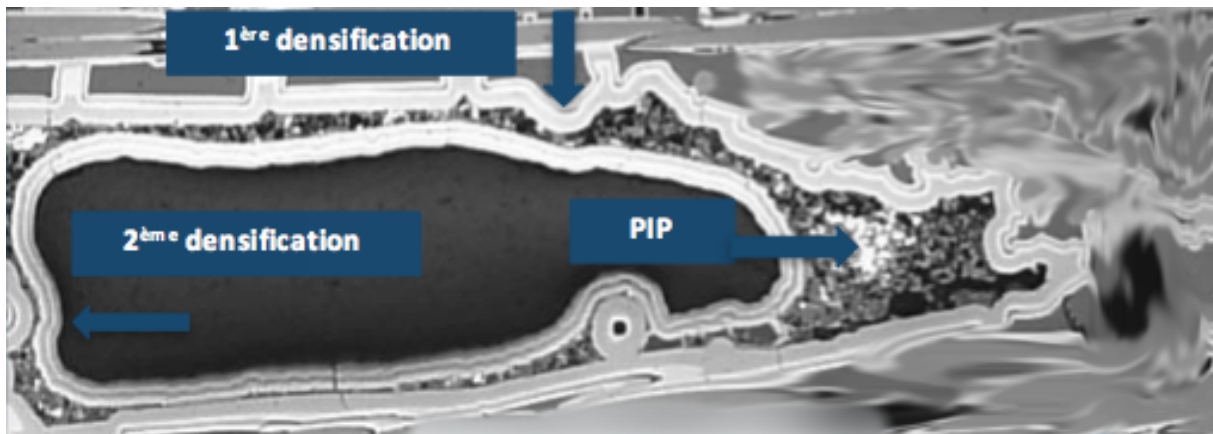


Figure 63 : Eroussement des macroporosités après la 2ème densification par CVI

Comme on peut le voir sur la figure 63, la deuxième densification par CVI conserve la forme ovoïde prise par la CIPP lors de l'éroussement. Le matériau final présente des macropores avec des angles éroussés. Comme il est visible sur les figures 64 et 65, lors de la sollicitation du matériau en traction, la propagation des fissures se fait :

- Sans décohésion de la CIPP et de la densification CVI. L'accrochage entre la CIPP et la 1ère densification CVI est améliorée par l'interaction entre l'aluminium et la couche de SiO₂ résiduelle comme il a été vu précédemment. Mais, malgré l'absence d'interaction avec l'aluminium, la 2ème densification ne se disloque pas, même au niveau du passage des fissures.
- Les fissures ne sont pas déviées aux interfaces entre les différentes couches [CVI 1 / CIPP / CVI 2]. Les angles saillants « éroussés » ne représentent pas des chemins préférentiels de formation de fissures.

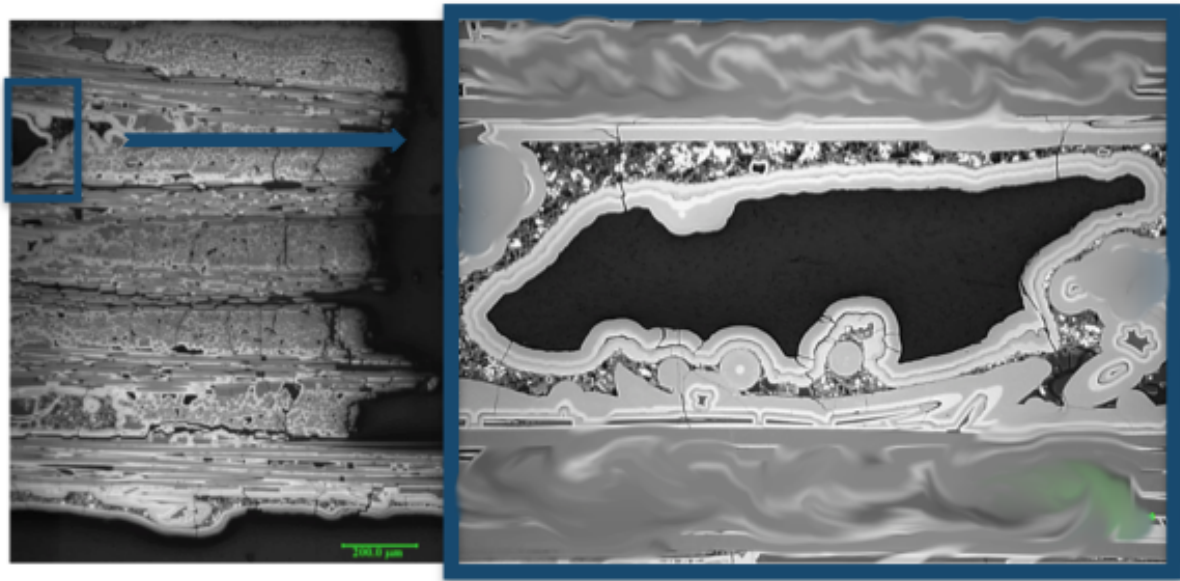


Figure 64 : Fissuration des macroporosités proches de la zone de rupture (sens longitudinal) pour un échantillon ayant ses angles émoussés.

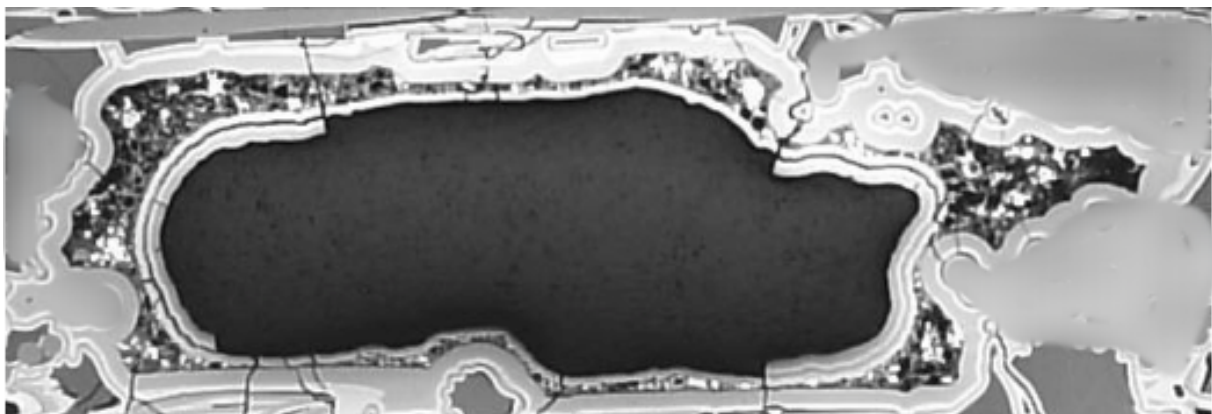


Figure 65 : Fissuration des macroporosités proches de la zone de rupture (sens longitudinal) pour un échantillon ayant ses angles émoussés.

Le comportement est différent pour l'échantillon qui n'a pas ses angles émoussés (Figure 66 et 67).

Les macroporosités sont très fragmentées. La fissuration interne du matériau, se produit :

- Essentiellement au niveau des angles saillants non émoussés qui sont des points faibles pour la tenue à la fissuration du matériau.
- Par déliaison entre les deux couches de densification CVI.

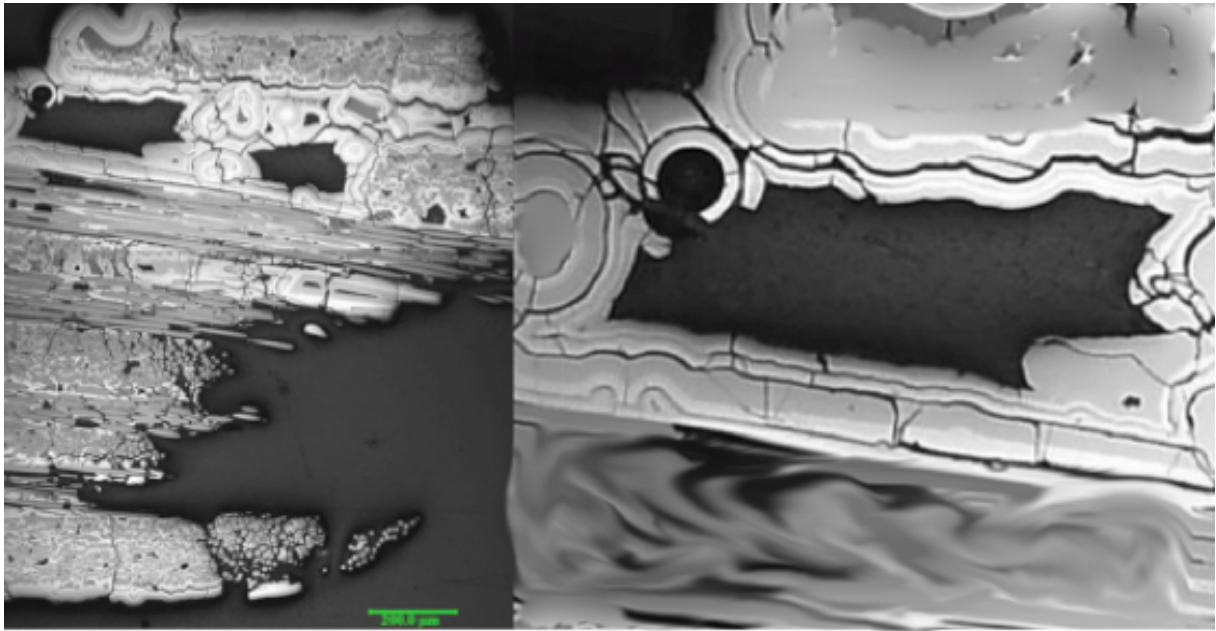


Figure 66 : Fissuration des macroposités proches de la zone de rupture (sens longitudinal) pour un échantillon n'ayant pas ses angles émoussés

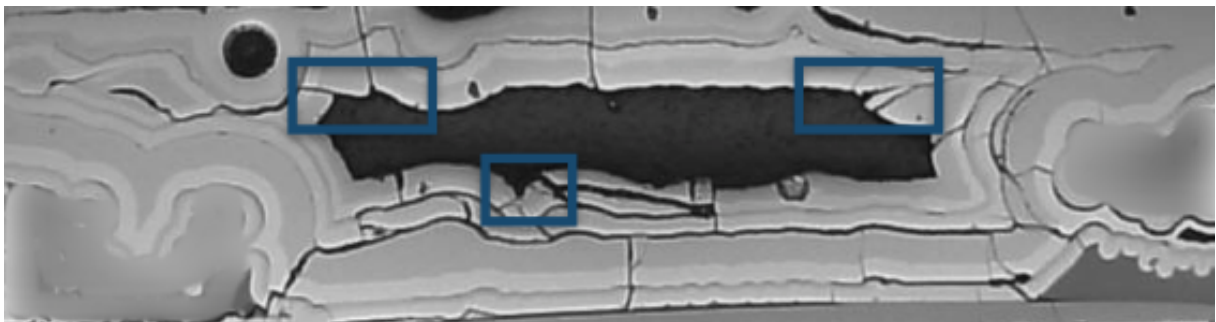


Figure 67 : Fissuration des macroposités (sens longitudinal) pour un échantillon n'ayant pas ses angles émoussés

L'observation des coupes longitudinales des différents échantillons montre une différence dans la propagation des fissures internes du matériau. Dans un cas les fissures traversent les macroposités sans chemins privilégiés attendus alors que dans les cas des échantillons références, la fissuration semble s'amorcer de façon préférentielle au niveau des angles saillants formés par la densification CVI.

Dans la partie suivante, les courbes de comportements mécaniques montre la différence occasionnée par cette différence de fissuration.

9.2. Résultats mécaniques :

9.2.1. Courbes [contrainte/déformation] :

Comme il a été mis en avant par les travaux de Matthieu Herbreteau au LCTS, le matériau CMC a deux modes de départ de fissuration : au niveau du seal-coat et au niveau des macroporosités. L'action sur l'émoussement des porosités permet uniquement d'agir sur l'initiation d'un de ces deux modes de fissuration.

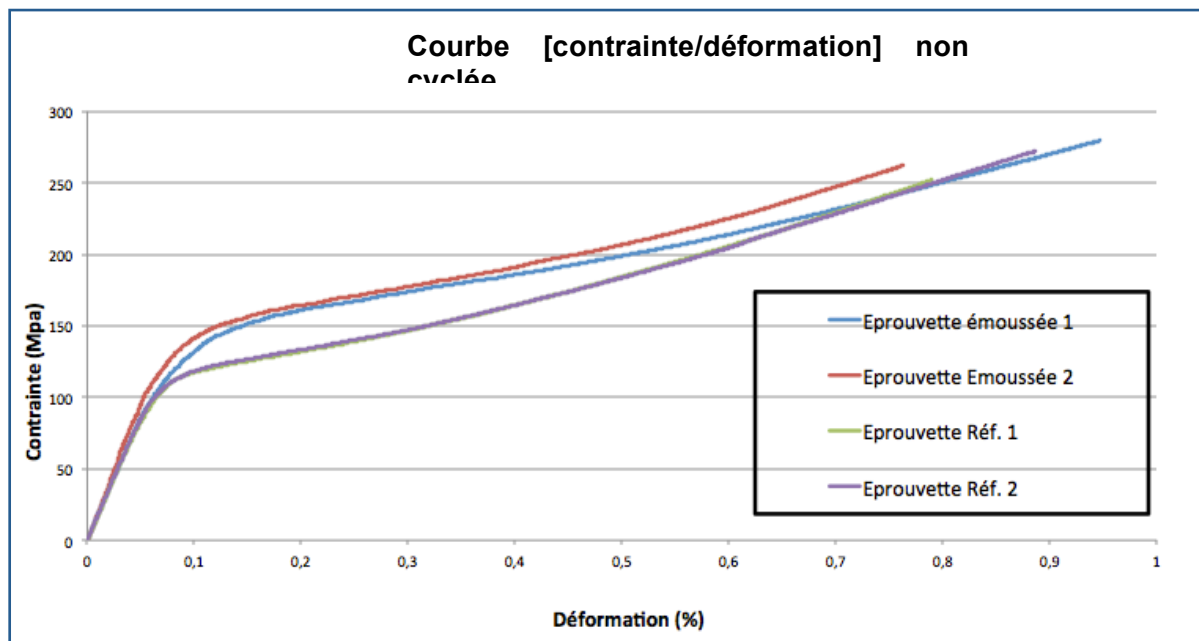


Figure 68 : Courbe [contrainte/déformation] des épreuves cyclées

Le matériau émoussé a le même type de comportement mécanique que celui non émoussé. Les modules initiaux et les propriétés à rupture (Contrainte max et déformation max) sont sensiblement les mêmes (Figure 68). Cependant on peut observer une différence au niveau des cinétiques d'endommagement. En effet, la courbe de comportement des épreuves émoussées se situe au-dessus des épreuves réf. La saturation de la fissuration inter-fils semble intervenir à une contrainte plus élevée ~160MPa contre ~120MPa pour le matériau réf.

Ces observations se confirment au niveau des essais cyclés (Figure 69).

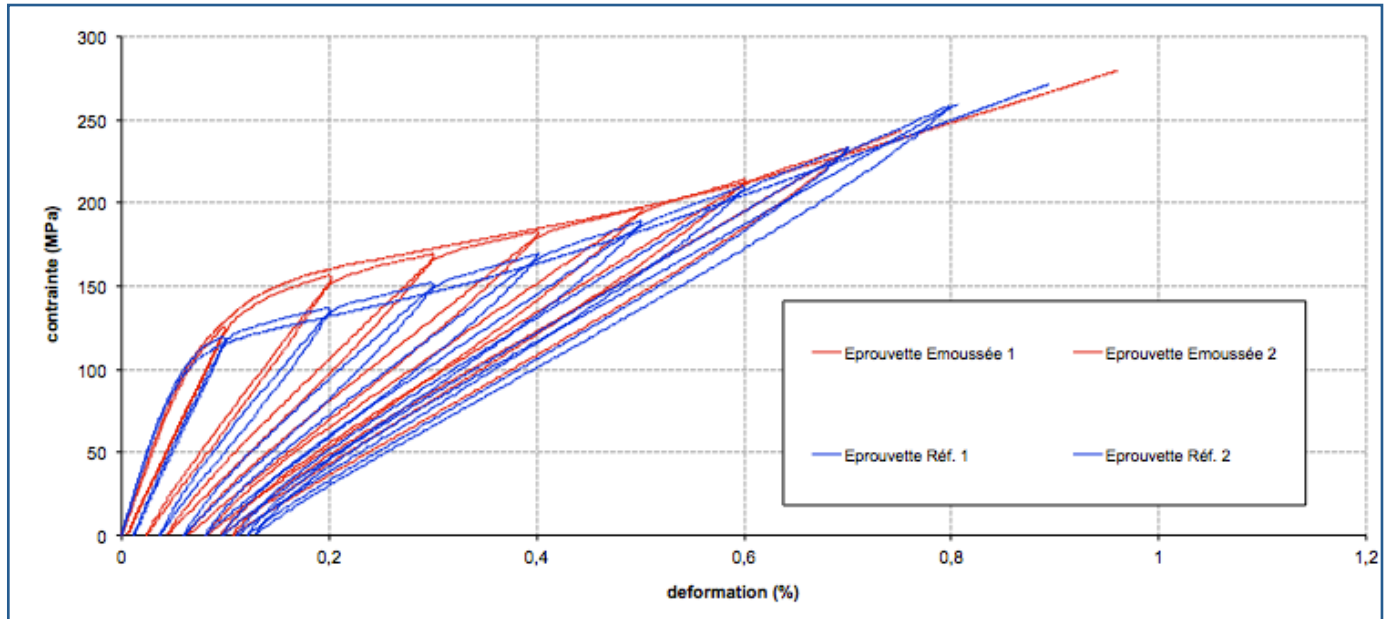


Figure 69 : Courbe [contrainte/déformation] des éprouvettes cyclées

9.2.2. *Corrélation avec l'émission acoustique :*

La figure 70 montre une différence de l'Emission Acoustique (E. A.) en fonction de la contrainte appliquée entre les éprouvettes « émoussées » et les éprouvettes de référence. On peut distinguer 2 zones d'activité acoustique selon le type de matériau :

- Zone 1 : Les 2 courbes sont superposées. Les matériaux ont, pour une même contrainte, le même degré d'endommagement (fissuration).
- Zone 2 : Les 2 courbes se séparent. Il y a une différence dans le mode de fissuration.

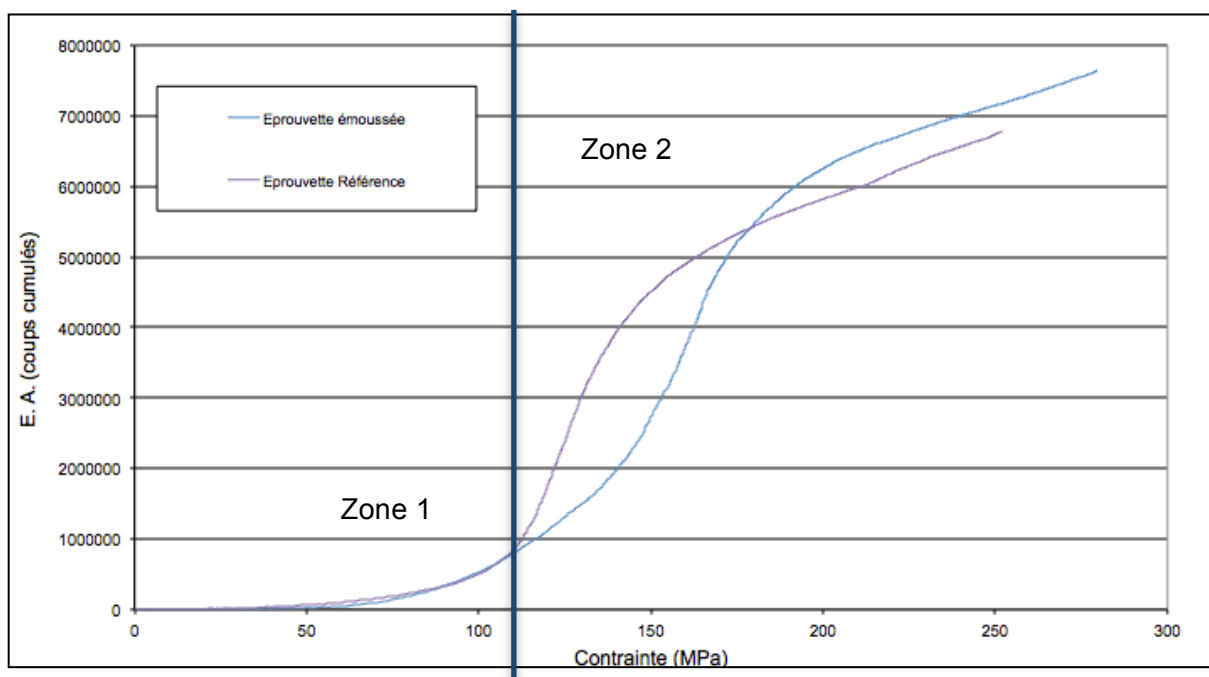


Figure 70 : Courbe [E.A. / Conainte] représentant le comportement type pour les éprouvettes émoussées et les éprouvettes de référence

La figure 71 présente les courbes [dérivée de l'E.A./contrainte] et met en évidence un comportement décalé en contrainte montrant l'effet retardateur de l'émoussement des macropores.

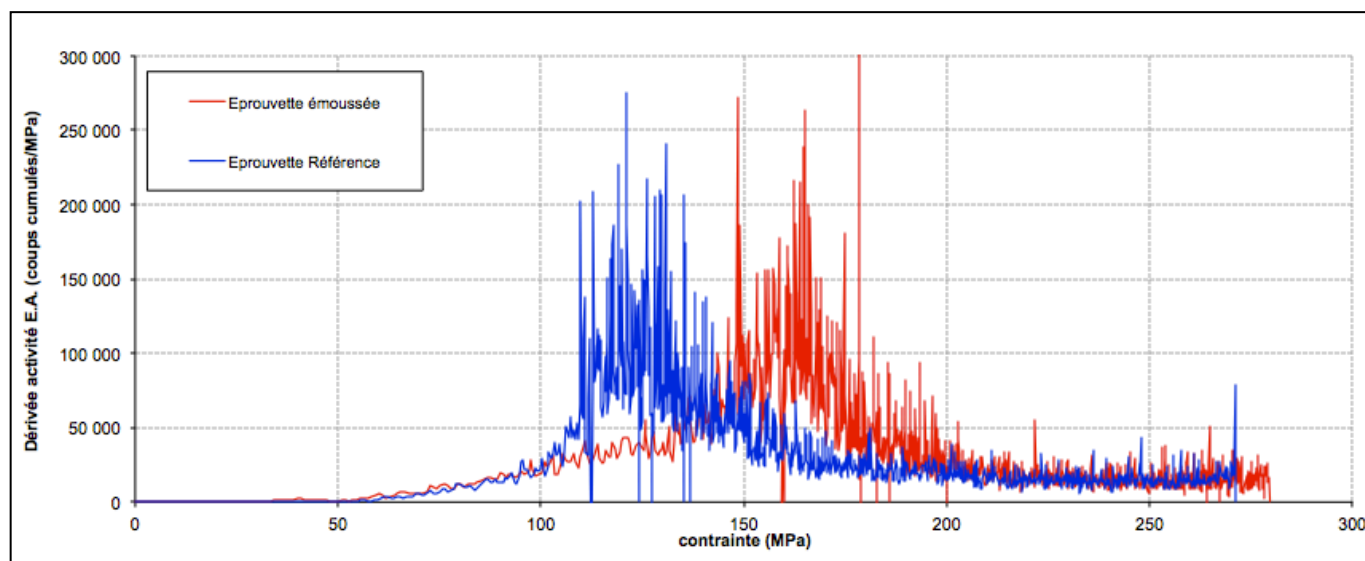


Figure 71 : Courbe [E.A./contrainte] représentant le comportement type pour les éprouvettes émoussées et les éprouvettes de référence.

Au bilan, l'activité acoustique présente 2 phases distinctes. Le scénario d'endommagement proposé du composite est :

- Dans un premier temps : un départ de fissuration au niveau du seal-coat (Zone 1 de la figure 70) et,
- Dans un deuxième temps : une fissuration ayant pour origine les macroporosités du matériau.

La limite élastique du composite reste inchangée quel que soit le matériau testé puisque le premier mode d'endommagement est lié à la fissuration du seal-coat. C'est pour cela que dans la zone 1, les résultats acoustiques sont les mêmes. Par la suite, les deux familles voient leur réponse acoustique différer car l'émoussement des macroporosités vient retarder la formation de fissures. La réponse liée aux bruits de fissuration interne à la matrice est retardée et l'on observe un décalage dans les pics représentant ce phénomène (Figure 71).

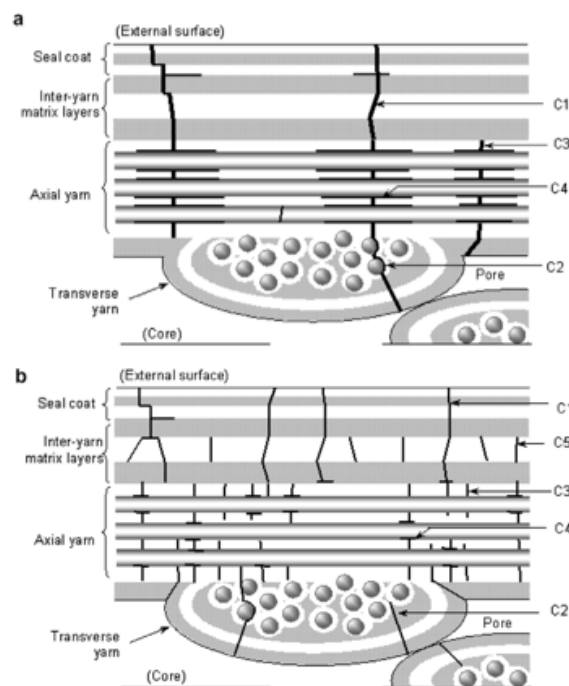


Figure 72 : Schéma représentant les différents types de fissures observées dans deux composites SiC_f / PyC / $[\text{Si-B-C}]$: C1 fissuration inter-fils issus du seal-coat et des macroporosités [96]

L'observation d'un départ de fissuration inter-fils au niveau du seal-coat et des porosités matricielles a déjà été mise en avant comme premier mécanisme d'endommagement de ce type de matériau [96, 97] Mais le mécanisme de dislocation inter-fils ne dissociait pas

la fissuration issue du seal-coat et celle ayant pour origine les macroporosités du matériaux. Il semble que ces deux phénomènes puissent être décorrélés et qu'agir uniquement sur les macropores matriciels ne permettent pas de retarder le début de fissuration de ce type de CMC.

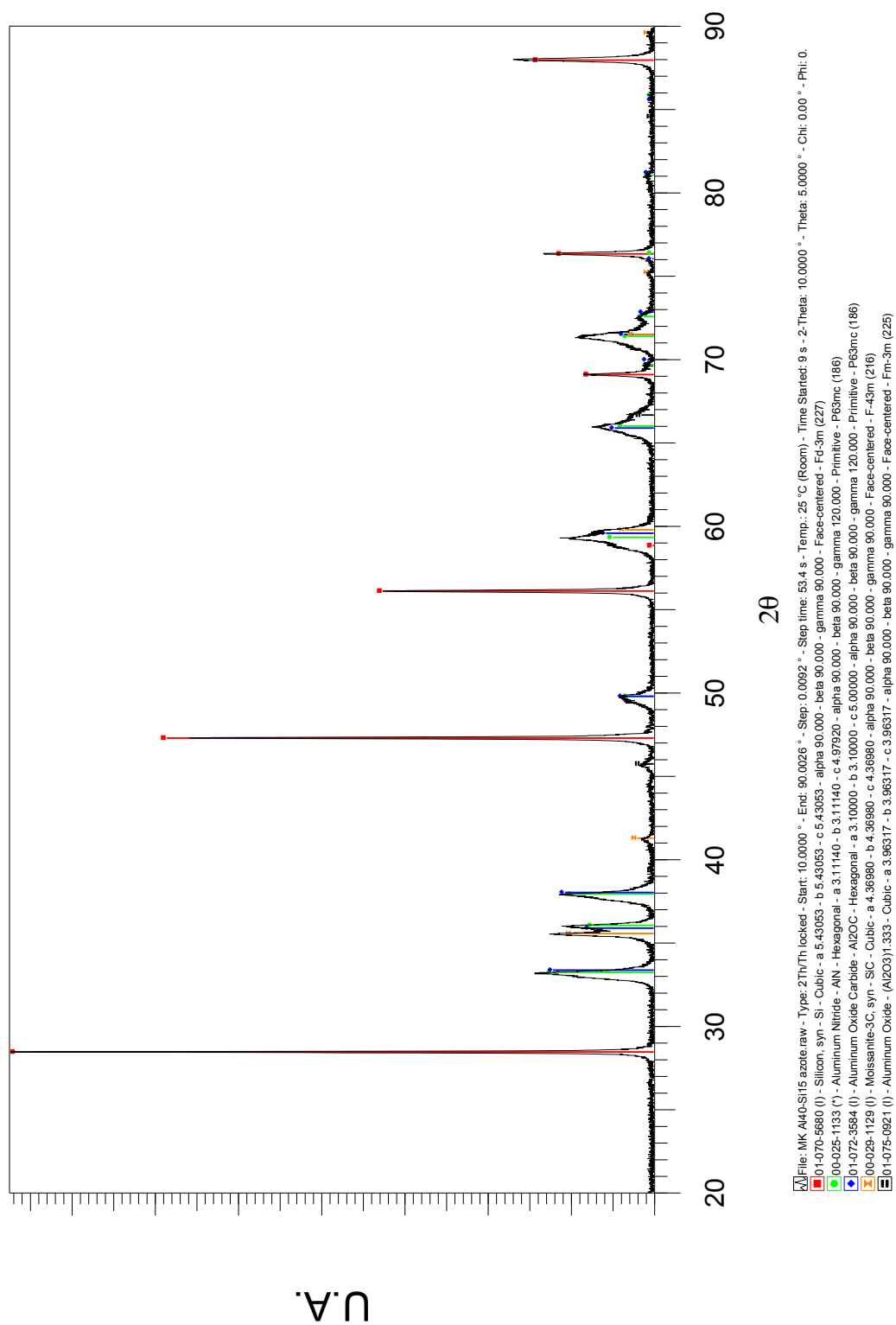
10. CONCLUSION DU CHAPITRE 3 :

Les travaux menés lors de cette thèse ont permis de développer une méthode d'émoussement des macropores adaptée aux composites SiC/SiC. Ils ont permis de faire ressortir les paramètres d'ordre 1, au lissage des porosités, lors des différentes étapes de l'élaboration du CIPP : l'imprégnation et la céramisation. Les paramètres nécessaires à l'émoussement des porosités sont pour :

- Une viscosité de la résine relativement faible et un taux de charges permettant de répartir de façon homogène les charges en évitant toute sédimentation lors de l'introduction.
- Sélectionner des charges réactives qui n'interfèrent « pas » avec les gaz issus de la céramisation, mais présentent une interaction favorable avec le support et réagissant avec le gaz de pyrolyse lors de la céramisation à une température non dommageable pour le composite. Adapter le rapport [charge réactive / charge inerte] afin de compenser le retrait de la résine par une forte expansion volumique des charges réactives en ayant une répartition homogène et suffisante des charges inertes.

Cette étude a aussi permis d'avancer sur la compréhension générale du mode de ruine des composites céramiques. Les premiers phénomènes d'endommagement apparaissent comme l'addition d'un départ de fissuration au niveau du seal-coat suivi d'une fissuration au niveau des macropores du composite. En ayant uniquement retardé la fissuration interne (porosité), la limite élastique du matériau reste inchangée. Pour parvenir à améliorer la limite élastique de ce type de composite, il faudrait développer une méthode retardant la fissuration au niveau du seal-coat et la combiner avec l'émoussement des porosités du matériau.

ANNEXE : DRX des produits de reaction d'une résine PMSs (Al 27%v, Si 10%v) sous N₂



Bibliographie du chapitre 3 :

- [1] : H. Schoeller, 'Hydrogéologie'. Ecole Nationale Supérieure du Pétrole, Technip, 1955.
- [2] : D.W. Schaefer, 'Engineered porous materials', A publication of the Materials Research Society : Bulletin MRS, Vol 19, N° 4, pages 14-17, 1994.
- [3] : K.S.W. Sing, IUPAC DIVISION, commission on colloid and surface chemistry including catalysis subcommittee on reporting gas adsorption data, reporting physisorption on data for gas / solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure & Applied chemistry, vol. 54, n° 11, pages 2201-18, 1982
- [4] : Rudolf Earl Peterson, Stress Concentration Design Factors, Hardback, 1953
- [5] : H. Neuber, Theory of Stress Concentration for Shear-Strained Prismatical Bodies with Arbitrary Nonlinear Stress-Strain Law, ASME Trans., pages 544-550, 1961.
- [6] : Emily S. Nelson, Phillip Colella Lawrence, Parametric Study Of Reactive Melt Infiltration, Proceedings of the 1999 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, 1999
- [7] : Q. Wei, E. Pippel, J. Woltersdorf , M. Scheffler et P. Greil , Interfacial SiC formation in polysiloxane-derived Si-O-C ceramics, Materials Chemistry and Physics 73, pages 281-289, 2002.
- [8] : R.W. Rice, Ceramics from polymer pyrolysis, opportunities and needs. From a materials perspective. Am. Ceram. Soc. Bull, 1983.
- [9] : C.L. Shilling, J.P. Wesson et T.C. Williams , Polycarbosilane precursors for silicon carbide. Am. Ceram. Soc. Bull, 1988
- [10] : K.J. Wynne et R.W. Rice, Ceramics via polymer pyrolysis. Annual Review Materials Science, 1984.

- [11] : H.P. Baldus, O. Wagner et M. Jansen, Synthesis of advanced ceramics in the system Si-B-N and Si-B-N-C employing novel precursor compounds. In Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 1992.
- [12] : R. Riedel, G. Passing, H. Schoenfelder et R.J. Brook, Synthesis of dense silicon-based ceramics at low temperatures. Nature, 1992.
- [13] : P. Greil, Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers, J. Am. Ceram. Soc. 78 (4), pages 835–848, 1995.
- [14] : P. Greil. Polymer derived engineering ceramics. Advanced Engineering Materials, vol. 2, no. 6, pages 339–48, 2000.
- [15] : P. H. Mutin et B. Boury. Encyclopedia of physical science and technology, chapitre Chemical processing of ceramics : pyrolysis of polymeric precursors, pages 621–36. 3 edition, 2001.
- [16] : W.H. Atwell, G.T. Burns et G.A. Zank, , Silicon carbide preceramic polymers as binders for ceramic powders. In Inorganic and Organometallic Oligomers and Polymers, ed. J. F. Harrod, R. M. Laine, Kluwer, Dordrecht Netherlands, 1991.
- [17] : G.T. Burns, R.B. Taylor, Y.A. Zangvi et A.Z. Gregg et A. Zank, High-Temperature Chemistry of the Conversion of Siloxanes to Silicon Carbide, Chem. Mater., pages 1313-23, 1992.
- [18] : G.T Burns, C.K. Saha, G.A. Zank, et H.A. Freeman, Polysilacyclobutasilazanes: pre-ceramic polymers for the preparation of sintered silicon carbide monoliths, Journal of materials science 27, pages 2131-40, 1992.
- [19] : S. Yajima, K. Okamura, T. Shishido, Y. Hasegawa et T. Matsuzawa, Joining of SiC to SiC using polyborosiloxane. Am. Ceram. Soc. Bull, 1983.

- [20] : S. Yajima, T. Iwai, T. Yamamura, K. Okamura et Y. Hasegawa, Synthesis of a polytitanocarbosilane and its conversion into inorganic compounds, *Journal of materials science* 16, pages 1349-55, 1981.
- [21] : G.T. Burns et G. Chandra, Pyrolysis of preceramic polymers in ammonia: preparation of silicon nitride powders. *J. Am. Ceram. Soc*, 1989.
- [22] : B.E. Walker, R.W. Rice, et P.F. Becher, B.A. Bender et W.S. Coblenz, Preparation and properties of monolithic and composite ceramics produced by polymer pyrolysis. *Am. Ceram. Soc. Bull*, 1983.
- [23] : J. Jamet, J.R. Spann, R.W. Rice, D. Lewis et W.S. Coblenz, Ceramic fiber composite processing via polymer-filler matrices. *Ceram. Eng. Sci. Proc*, 1984.
- [24] : F.I. Hurwitz, J.Z. Gyenkenyesi et P.J. Conroy, Polymer-derived nicalon/Si-C-O composites: processing and mechanical behavior. *Ceram. Eng. Sci. Proc*, 1989.
- [25] : F.I. Hurwitz, Z.J. Gyekenyesi, P.J. Conroy et A.L. Rivera, Nicalon/siliconoxycarbide ceramic composites, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Volume 11, Issue 7-8, 1990
- [26] : M. Peuckert, T. Vaahs, et M. Brueck, Ceramics from organometallic polymers. *Advanced Materials*, 1990.
- [27] : S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori et K. Okamura, Development of tensile strength silicon carbide fiber using organosilicon polymer precursor. *Nature*, 1976.
- [28] : J. Lipowitz, Polymer-derived ceramic fibers. *Am. Ceram. Soc. Bull*, 1991.
- [29] : J. Lipowitz, J. A. Rabe, L. K. Frevel, R. L. Miller, Characterization of nanoporosity in polymer-derived ceramic fibres by X-ray scattering techniques, *Journal Of Materials Science* 25, pages 2118-24, 1990.

[30] : S. Yajima, J. Hayashi, M. Imori, Continuous silicon carbide fiber of high-temperature strength. Chem. Lett, 1975.

[31] : S. Yajima, Silicon Carbide Fiber, Strong Fibers, pages 201-237, 1985.

[32] : S. Yajima, K. Okamura, , J. Tanaka, T. Hayase, High-temperature strengths of aluminium composite reinforced with continuous SiC fibre, Journal Of Materials Science, 16, pages 3033-3038, 1981

[33] : Cook, T. F., Inorganic fibers - A literature review. Journal of the American Ceramic Society, 1991.

[34] : R. Wills, R. Roger, R.A Markle et S.P. Mukherjee, American Ceramic Society Bulletin, Volume 62, Issue 8, pages 904-911, 1983

[35] : J. Jamet, J.R. Spann, R.W. Rice, D. Lewis et W.S. Coblenz, Ceramic- fiber composite processing via polymer-filler matrices, Ceram. Eng. Sci. Proc. 5, pages 677–682, 1984.

[36] : P. Greil, Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers, J. Am. Ceram. Soc. 78 (4), pages 835–848, 1995.

[37] : A. Tamayo, J. Rubio, R. Pena-Alonso, F. Rubio et J.L. Oteo, Gradient pore size distributions in porous silicon oxycarbide materials, Journal of the European Ceramic Society 28, pages 1871–1879, 2008.

[38] : J. Jamet, J.R. Spann, R.W. Rice, D. Lewis et W.S. Coblenz, Ceramic fiber composite processing via polymer-filler matrices, Ceram. Eng. Sci. Proc., pages 677–682, 1984.

[39] : P. Greil, et M. Seibold, Modelling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication. Journal of Material Science, 1992.

[40] : T. Erny, M. Seibold, O. Jarchow et P. Greil, Microstructure development of oxycarbide composites during active filler controlled polymer pyrolysis. Journal of American Ceramic Society, 1993.

[41] : M. Seibold et P. Greil, Thermodynamics and microstructural development of ceramic composite formation by active filler controlled pyrolysis (AFCOP). Journal of European Ceramic Society, 1993.

[42] : Peter Greil, Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics, Journal of the American Ceramic Society 18, pages 1905-1914, 1998.

[43] : S. Walter, D. Suttor, D. Erny, B. Hahn et P. Greil, Injection moulding of polysiloxane/filler mixtures of oxycarbide ceramic composites. Journal of European Ceramic Society, 1996.

[44] : Q-S Ma, Z.H Chen, W.W. Zheng, H.F. Hu, Processing and characterization of particles reinforced Si-O-C composites via pyrolysis of polysiloxane with SiC or/and Al fillers, Ceramics International 31, pages 1045–1051, 2005.

[45] : T. Erny, M. Seibold, O. Jarchow et P. Greil, Microstructure development of oxycarbide composites during active filler controlled polymer pyrolysis. Journal of Am Ceram. Soc, 1993.

[46] : D. Suttor, T. Erny, P. Greil, H. Goedecke et T. Haug, Fiber-reinforced ceramic-matrix composites with a polysiloxane/boron-derived matrix. Journal of American Ceramic Society, 1997.

[47] : P. Colombo, M.O. Abdirashid, A. Maddalena et A. Marchetti, Aluminium powder preceramic polymer mixtures for the preparation of ceramic composites. In Fourth Euro Ceramics, Vol. 4, pages 117, 1995.

[48] : S.H. Yu, R.E. Riman, S.C. Danforth, et R.Y Leung, Pyrolysis of titanium-metal-filled poly(siloxane) preceramic polymers: effect of atmosphere on pyrolysis product chemistry. Journal of American Ceramic Society, 1995.

[49] : A. Lightfoot, J.S. Haggerty et W.E. Rhine, Ceramic matrices and monoliths synthesized from a combination of reactive polymers, filters and atmospheres. In Proceedings of the 19th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramics. Am. Ceram. Soc., 1995.

[50] : D. Seyferth, N. Bryson, D.P. Workman et C.A. Sobon, Preceramic Polymers as Reagents in the preparation of ceramics. J. Am. Ceram. Soc, 1991.

[51] : D. Seyferth, H. Lang, C. A. Sobon, J. Borm, H. J. Tracy et N. Bryson, Chemical Modification of Preceramic Polymers: Their Reactions with Transition Metal Complexes and Transition Metal Powders, Inorganic and Organometallic Polymers, Vol. 2, No. 1, 1992

[52] : D. Seyferth et H. Langs, Preparation of Preceramic Polymers via the Metalation of Poly(dimethylsilene), Organometallics, pages 551-558, 1991.

[53] : S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, Development of tensile strength silicon carbide fiber using organosilicon precursor, Nature 261, pages 525–528, 1976.

[54] : G.M. Renlund, S. Prochazka, R.H. Doremus, Silicon oxycarbide glasses. Part II. Structure and properties, J. Mater. Res. 6 (12), pages 2723–2734, 1991.

[55] : M.R. Mucalo, N.B. Milestone, I.W.M. Brown, NMR and X-ray diffraction studies of amorphous and crystallized pyrolysis residues from pre-ceramic polymers, J. Mater. Sci. 32 (9), pages 2433–2444, 1997.

[56] : T. Takahashi et P. Colombo, SiOC Ceramic Foams through Melt Foaming of a Methylsilicone Preceramic Polymer, Journal of Porous Materials 10, pages 113–121, 2003.

[57] : Q. Wei , E. Pippel , J. Woltersdorf, M. Scheffler et P. Greil, Interfacial SiC formation in polysiloxane-derived Si–O–C ceramics Materials Chemistry and Physics 73, pages 281–289, 2002.

[58] : M. Thunemann, O. Beffort, S. Kleiner et U. Vogt, Aluminum matrix composites based on preceramic-polymer-bonded SiC preforms, *Composites Science and Technology* 67, pages 2377–2383, 2007.

[59] : R. Harshea, C. Balanb, R. Riedel, Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications, *Journal of the European Ceramic Society* 24, pages 3471–3482, 2004.

[60] : C. Moysan, R. Riedel, R. Harshe, T. Rouxel, F. Augereau , Mechanical characterization of a polysiloxane-derived SiOC glass, *Journal of the European Ceramic Society* 27, pages 397–403, 2007.

[61] : F.I. Hurwitz, P. Heimann, S. C. Farmer, M. Hembree Jr, Characterization of the pyrolytic conversion of polysilsesquioxanes to silicon oxycarbides, *Journal of material sciences*, 28, pages 6622-6630, 1993.

[62] : C. Vakifahmetoglu et P. Colombo, A Direct Method for the Fabrication of Macro-Porous SiOC Ceramics from Preceramic Polymers, *Advanced Engineering Materials*, 10, No. 3, 2008.

[63] : A. Herzoga, M. Thunemanna, U. Vogta, et O. Beffort, Novel application of ceramic precursors for the fabrication of composites, *Journal of the European Ceramic Society* 25, pages 187–192, 2005.

[64] : F. I. Hurwitz, S. C. Farmer, F. M. Terepka, T. A. Leonhardt, Silsesquioxane-derived ceramic fibres, *Journal of materials science* 26, pages 1247-1252, 1991.

[65] : P. Griel, Polymer Derived Engineering Ceramics, *advanced engineering materials*, 2, No. 6, 2000.

[66] : P. Greil et M. Seibold, Modelling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication, *journal of materials science* 27, pages 1053-1060, 1992.

[67] : J. D. Torrey et R. K. Bordia, Phase and microstructural evolution in polymer-derived composite systems and coatings, *Journal of Material Research*, Vol. 22, No. 7, 2000.

[68] : P. Colombo, B. Riccardi, A. Donato et G. Scarinci, Joining of SiC/SiCf ceramic matrix composites for fusion reactor blanket applications, *Journal of Nuclear Materials* 278, pages 27-135, 2000.

[69] : G. Stantshev, M. Frieß, R. Kochendorfer et 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, pages 205–209, 2005.

[70] : M. Thunemann, O. Beffort, S. Kleiner et U. Vogt, Aluminum matrix composites based on preceramic-polymer-bonded SiC preforms, *Composites Science and Technology* 67, pages 2377–2383, 2007.

[71] : R. Harshea, C. Balanb, R. Riedel, Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications, *Journal of the European Ceramic Society* 24, pages 3471–3482, 2004.

[72] : L. Toma, C. Fasel, S. Lauterbach, H. Kleebe et R. Riedel, Influence of nano-aluminum filler on the microstructure of SiOC ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 31, pages 1779–1789, 2011.

[73] : G. Soraru, H. Kleebe, R. Ceccato, L. Pederiva, Development of mullite-SiC nanocomposites by pyrolysis of rolled polymethylsiloxane gels, *Journal of the European Ceramic Society* 20, pages 2509-2517, 2000.

[74] : T. Michalet, M. Parlier, F. Beclin, R. Duclos et J. Crampon, Elaboration of low shrinkage mullite by active filler controlled pyrolysis of siloxanes, *Journal of the European Ceramic Society* 22, pages 143–152, 2002.

[75] : S. Jung, D. Seo, S. J. Lombardo, Z.C. Feng, J.K. Chen et Y. Zhang, Fabrication using filler controlled pyrolysis and characterization of polysilazane PDC RTD arrays on quartz wafers, *Sensors and Actuators A* 175, pages 53–59, 2012.

[76] : J. Anggonow et Brian Derby, Intermediate Phases in Mullite Synthesis Via Aluminum and Alumina-Filled Polymethylsiloxane, *Journal of the American Ceramic Society*—Vol. 88, No. 8, 2005.

[77] : J. Anggono et B. Derby, Mullite formation from the pyrolysis of aluminium-loaded polymethylsiloxanes: The influence of aluminium powder characteristics, *Journal of the European Ceramic Society* 26, pages 1107–1119, 2006.

[78] : Q. S. Ma, Z. Chen, W. Zheng et H. Hu, Processing and characterization of particles reinforced Si–O–C composites via pyrolysis of polysiloxane with SiC or/and Al fillers, *Ceramics International* 31, pages 1045–1051, 2005.

[79] : E. Bernardo, P. Colombo et S. Hampshire, SiAlON-Based Ceramics from Filled Preceramic Polymers, *Communications of the American Ceramic Society*, Vol. 89, No. 12, 2006.

[80] : Y. Zhua, Z. Huang, S. Dong, M. Yuan et D. Jiang, The fabrication of 2D Cf/SiC composite by a modified PIP process using active Al powders as active filler, *Materials Characterization* 59, pages 975–978, 2008.

[81] : Z. Wang, S. Dong, P. He, L. Gao, H. Zhou, J. Yang et D. Jiang, Fabrication of carbon fiber reinforced ceramic matrix composites with improved oxidation resistance using boron as active filler, *Journal of the European Ceramic Society* 30, pages 787–792, 2010.

[82] : Z. Wang, L. Gao, Y. Ding, B. Wu, H. Zhou, P. He et S. Dong, Microstructure observation and analysis of 3D carbon fiber reinforced SiC-based composites fabricated through filler enhanced polymer infiltration and pyrolysis, *Ceramics International* 38 pages 535–540, 2012.

[83] : D. Suttor, T. Erny, P. Greil, H. Goedecke et T. Haug, Fiber-Reinforced Ceramic-Matrix Composites with a Polysiloxane/Boron-Derived Matrix, *Journal of the American Ceramic Society* Vol. 80, No. 7, 1992.

[84] : P. Greil, Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics, Journal of the European Ceramic Society 18, pages 1905-1914, 1998.

[85] : F. Hönack et R. Riedel, Influence of Ti-Based Fillers on the Thermal Decomposition and Phase Development of Polysiloxane Derived Materials, Advanced Engineering Materials, 5, No. 3, 2003.

[86] : H. Deniz Akkas, M. Lutfi Ovecoglu et M. Tanog, Silicon oxycarbide-based composites produced from pyrolysis of polysiloxanes with active Ti filler, Journal of the European Ceramic Society 26, pages 3441–3449, 2006.

[87] : P. Yuchen, L. Yongming, L. Shuqin et L. Jialu, A novel method for preparation of dense silicon-based ceramics, Ceramics International 35, pages 929–932, 2009.

[88] : Z. Wang, L. Gao, Y. Ding, B. Wu, H. Zhou, P. He et S. Dong, Microstructure observation and analysis of 3D carbon fiber reinforced SiC-based composites fabricated through filler enhanced polymer infiltration and pyrolysis, Ceramics International 38, pages 535–540, 2012.

[89] : V. Laurent, C. Rado et N. Eustathopoulos, Wetting kinetics and bonding of Al and Al alloys on u-SiC, Materials Science and Engineering A205 , 18, 1996.

[90] : V. Laurent, D. Chatain et N. Eustathopoulos, Wettability of SiO₂ and oxidized SiC by aluminium, Materials Science and Engineering : A Volume 135, pages 89-94, 1991.

[91] : V. Laurent, D. Chatain et N. Eustathopoulos, Wettability of SiC by aluminium and Al-Si alloys, Journal Of Materials Science 22, pages 244-250, 1987.

[92] : P.A. Sitnikov, S.I. Lopatin, Y. Ryabkov et V.E. Grass, Thermal Stability of Aluminium Oxycarbide, Russian Journal of General Chemistry, Vol. 74, No 7, pages 989-992, 2004.

[93] : Banerjee, S.K. Roy, Net-shape forming of bi-continuous Al₂O₃/Al composite by displacement reaction, Materials Chemistry and Physics 67, pages 243–248, 2001.

[94] : A.G. Beattie, Acoustic emission, principles and instrumentation. Journal of Acoust Emission, pages 95–128, 1983.

[95] : G.G. Eitzen et H. Wadley, Acoustic emission : establishing the principles. J Research of the National Bureau of standards, Vol. 89. N° 1. pages 75-100, 1984.

[96] : M. Moevus, D. Rouby, N. Godin, M. R'Mili, P. Reynaud, G. Fantozzi et G. Farizy, Analysis of damage mechanisms and associated acoustic emission in two SiC/[Si–B–C] composites exhibiting different tensile behaviours. Part I : Damage patterns and acoustic emission activity, Composites Science and Technology 68, pages 1250–1257, 2008.

[97] : G. Stantshev, M. Frieß, R. Kochendörfer et 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, pages 205–209, 2005

[98] : Jean-Christophe Ichard, Composites à matrice céramique à conductivité thermique améliorée, Thèse Doctorale Bordeaux 1, LCTS, 2002.

Conclusion générale

Lors de cette étude, les caractéristiques des matrices composites ont été modifiées avec comme objectif d'augmenter la limite élastique des CMC. Deux méthodes ont été mises en œuvre, la première en incorporant des nanofibres en carbure de silicium dans la préforme fibreuse et la deuxième en émoissant les macroporosités.

Les NF devaient par leur présence, limiter la croissance colonnaire du SiC-CVI, améliorer la déviation des fissures matricielles et améliorer la densification du matériau. L'utilisation de la méthode de croissance VLS en condition CVI lors de cette étude a permis de mettre au point un procédé menant à une croissance de NF homogène, dense et de plusieurs dizaines de microns de longueur représentant 10% en masse de la préforme. Malgré une présence importante de NF, ceci n'a pas permis d'améliorer de façon significative les propriétés mécaniques en traction longitudinale des CMC élaborés. Deux raisons peuvent expliquer ces résultats, (i) la croissance perpendiculaire aux fibres des nanofibres, ceci se traduisant par une participation faible à l'accroissement de la limite élastique de la matrice mais par contre à une possible augmentation du cisaillement interfacial, et (ii) une non optimisation de l'épaisseur des couches de pyrocarbone sur les nanofibres. Des travaux devraient être menés dans ce sens afin de confirmer ou non l'intérêt de ce renforcement à une échelle réduite par rapport à celle des fibres.

Les CMC sont des matériaux élastiques endommageables qui présentent plusieurs domaines de comportement consécutifs. Le premier domaine d'endommagement non linéaire est lié à un départ de fissuration au niveau des macropores matriciels. L'émoissement des macropores devait permettre de retarder ce départ de fissuration et donc d'augmenter le domaine linéaire des CMC. Mais même si les travaux menés lors de cette thèse ont permis de développer une méthode d'émoissement des macropores adaptée aux composites SiC/SiC, en faisant appel à un procédé voie liquide utilisant des charges réactives d'aluminium, les premiers phénomènes d'endommagement apparaissent comme l'addition d'un départ de fissuration au niveau du seal-coat suivi d'une fissuration au niveau des macropores du composite. En ayant retardé la fissuration interne (porosité), la limite élastique du matériau reste inchangée. Pour parvenir à

améliorer la limite élastique de ce type de composite, il faudrait développer une méthode retardant la fissuration au niveau du seal-coat et la combiner avec l'émoussement des porosités du matériau.

Si les deux voies d'élaboration menées lors de cette étude ont été des réussites techniques, elles n'ont pourtant pas conduit à une augmentation significative de la limite élastique des CMC en changeant leurs propriétés matricielles. Néanmoins, elles ont permis d'avancer sur la compréhension générale du mode de ruine des composites céramiques. De plus, si l'incorporation de NF dans la préforme n'a pas mené à une augmentation marquée de la limite élastique, elle reste néanmoins prometteuse dans d'autres domaines. On peut imaginer un apport des nanofibres comme base d'accroche de futurs revêtements ou même, comme il a été observé lors de cette étude, pour diminuer les longs temps d'infiltration chimique en phase vapeur nécessaires à une densification matricielle acceptable.