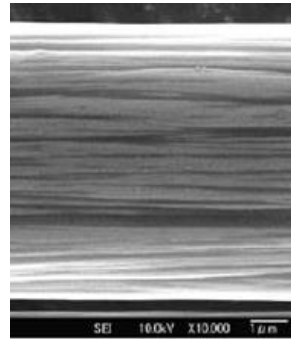


## Renfort fibreux

- Les préformes ou textures fibreuses



1 fibre PAN

Bobines de fils



- l'orientation des fibres dans le composite est adaptée aux directions de sollicitations

unidirectionnel

bidirectionnel

multidirectionnel



anisotropie décroissante

- orientation : 1 D (UD) → 4 D

# III.3. CMC à dispersion de fibres longues

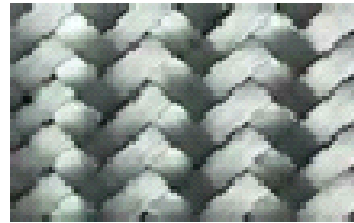
## Renfort fibreuse

- Préformes

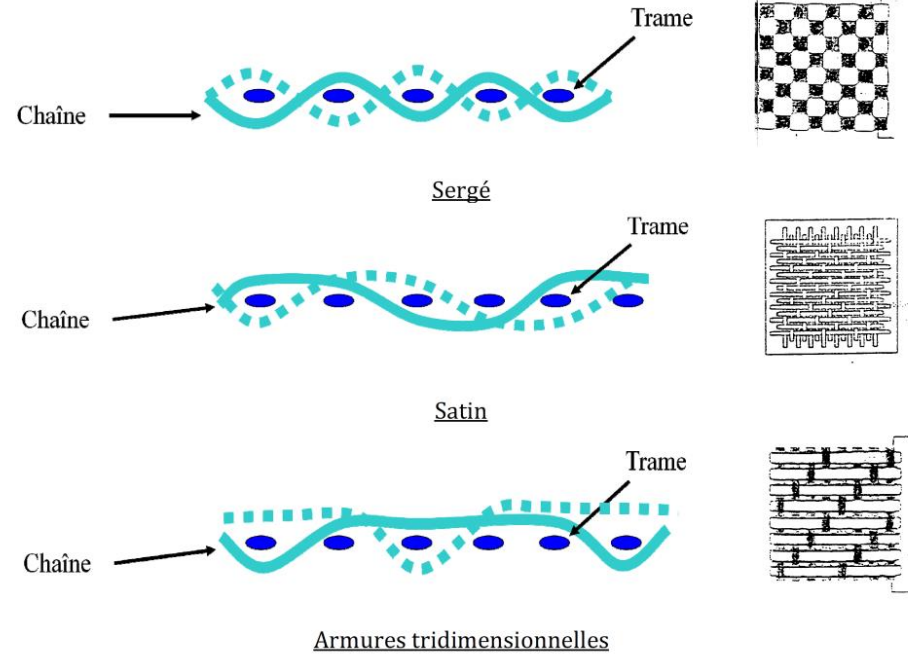
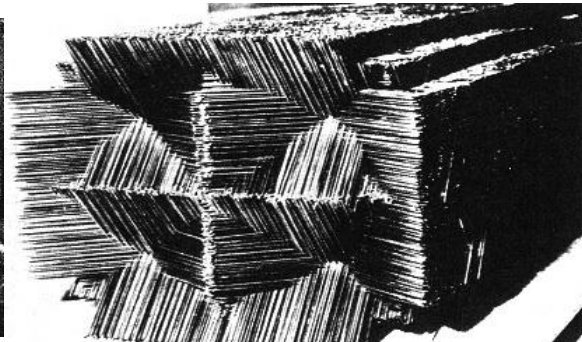
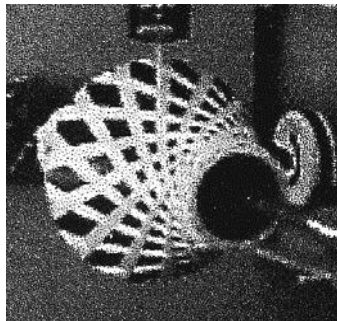
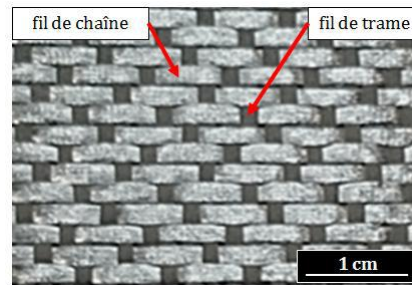
Toile



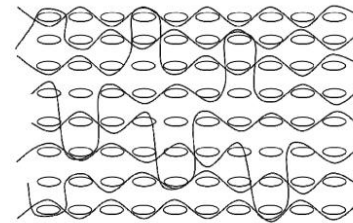
Sergé



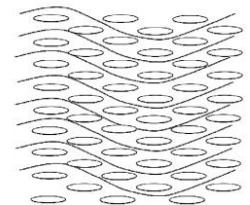
Satin de 4  
(SepCarb A01)



Multitoile



Interlock



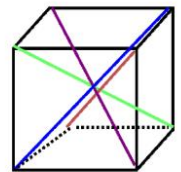
**TRESSAGE**



**AIGUILLETAGE**



**AUTRES (4D)**



### *III.3. CMC à dispersion de fibres longues*

## Imprégner par la matrice

- Les voies d'élaboration des composites à matrice céramique:
  - Gazeuse : CVI (infiltration chimique en phase vapeur  $\cong$  CVD)
  - Liquide : organométallique, résine, sol/gel, « MI (imprégnation d'un métal en fusion) »
  - Solide : barbotine (slurry cast)

**Choix des matrices:** applications hautes T, corrosion...  SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

**Plus difficile à densifier que composites particulaires!!!**

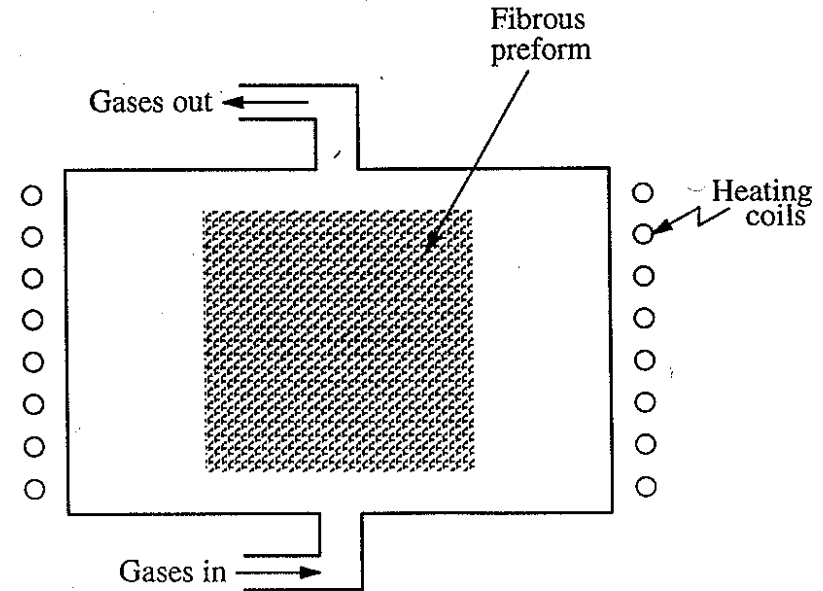
### III.3. CMC à dispersion de fibres longues

#### Réaction chimique in-situ

CVI Chemical Vapor Impregnation

Déposition chimique à partir de gaz réactifs de la matrice sur les préformes fibreuses chauffées.

Matrices: SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et HfC

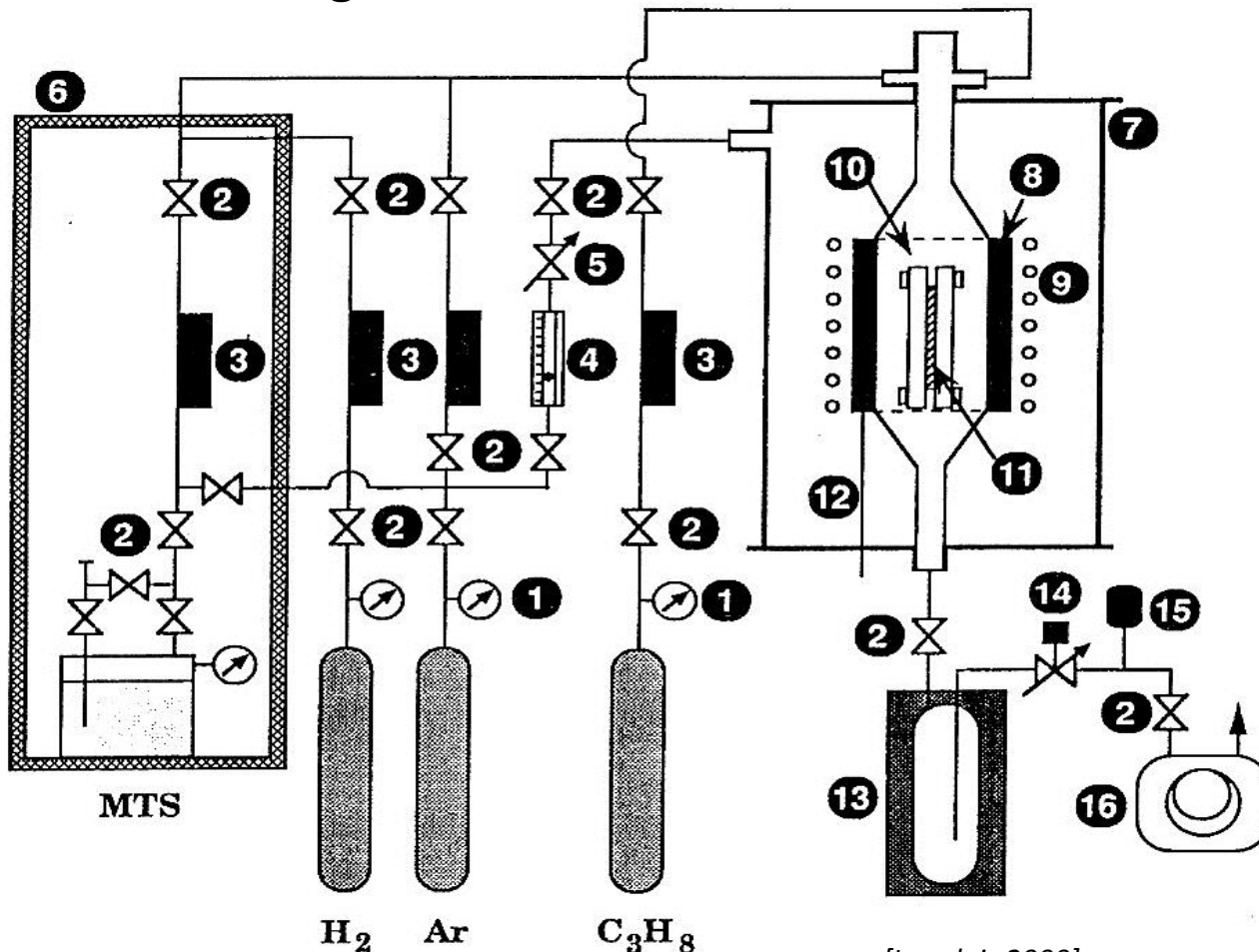


**Exemples:** CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> se décompose entre 900 et 1100°C en HCl et SiC gazeux . Ce dernier se dépose autour des fibres.

**Avantages:** T basses et formes complexes.

### III.3. CMC à dispersion de fibres longues

- La voie gazeuse CVI



- 1- manomètre
- 2- vanne d'arrêt
- 3- débitmètre massique
- 4- débitmètre à bille
- 5- vanne de réglage
- 6- étuve
- 7- enceinte refroidie
- 8- suscepteur en graphite
- 9- spire R.F.
- 10- chambre d'infiltration
- 11- préforme fibreuse
- 12- thermocouple
- 13- piège à azote liquide
- 14- régulateur de pression
- 15- capteur de pression
- 16- pompe primaire

[Langlais 2000]

### III.3. CMC à dispersion de fibres longues

- La voie gazeuse CVI

- Les précurseurs de la matrice sont des espèces gazeuses :

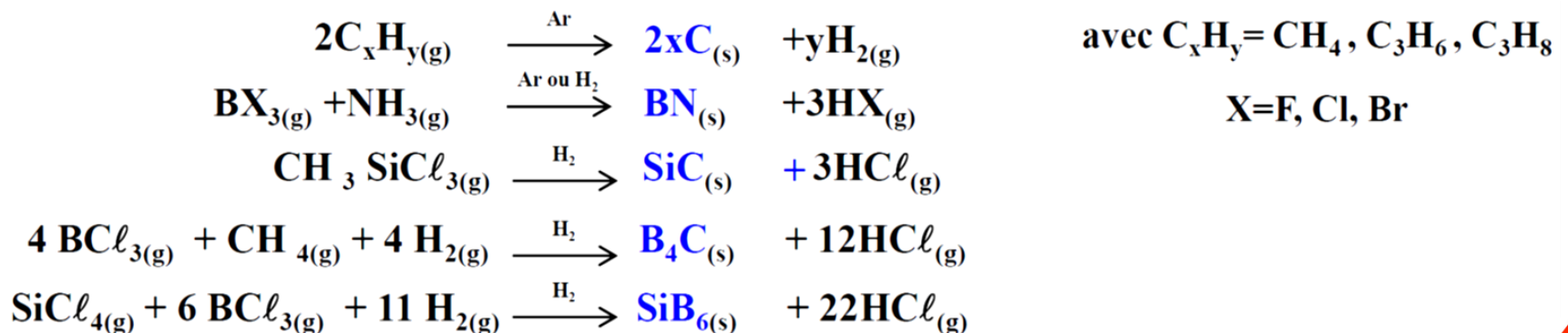
- carbone :  $C_xH_y$  hydrocarbures ( $CH_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$  ...)

- SiC :  $CH_3SiCl_3$  (MTS)/ $H_2$  Si/C at. = 1

- BN :  $BCl_3-NH_3$ , alkyborazine

- $B_4C$  :  $BCl_3 - CH_4$

- Exemples d'équations chimiques permettant un dépôt :



### *III.3. CMC à dispersion de fibres longues*

**Réaction chimique in-situ** : CVI Chemical Vapor Impregnation

**Désavantages:**

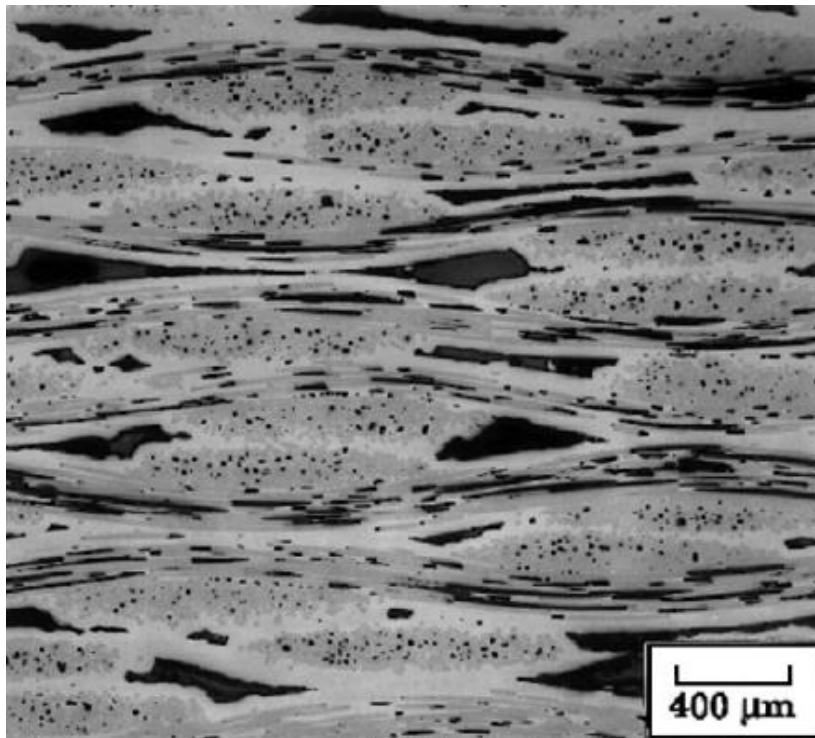
- procédé coûteux et lent
- Fermeture de pores empêchant la diffusion des gaz
- Cycles d'imprégnation successifs

ex: des semaines de déposition pour préforme avec 40% en vol de fibres pour atteindre 70 à 80 % de la densité théorique

→ utiliser un flux de gaz imposé et un gradient de température

## IV – La matrice

- La voie gazeuse CVI
  - Fermeture de l'entrée des pores = densification inhomogène

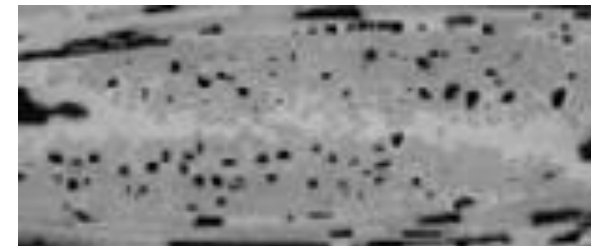


⇒ Porosité résiduelle ~ 15 %

avec plusieurs échelles de pores



Intertorons ~ centaines  $\mu\text{m}$



Intratorons ~  $\mu\text{m}$



### *III.3. CMC à dispersion de fibres longues*

**Réaction chimique in-situ** : CVI Chemical Vapor Impregnation

**Désavantages:**

- procédé coûteux et lent
- Fermeture de pores empêchant la diffusion des gaz (voir dia)
- Cycles d'imprégnation successifs

ex: des semaines de déposition pour préforme avec 40% en vol de fibres pour atteindre 70 à 80 % de la densité théorique

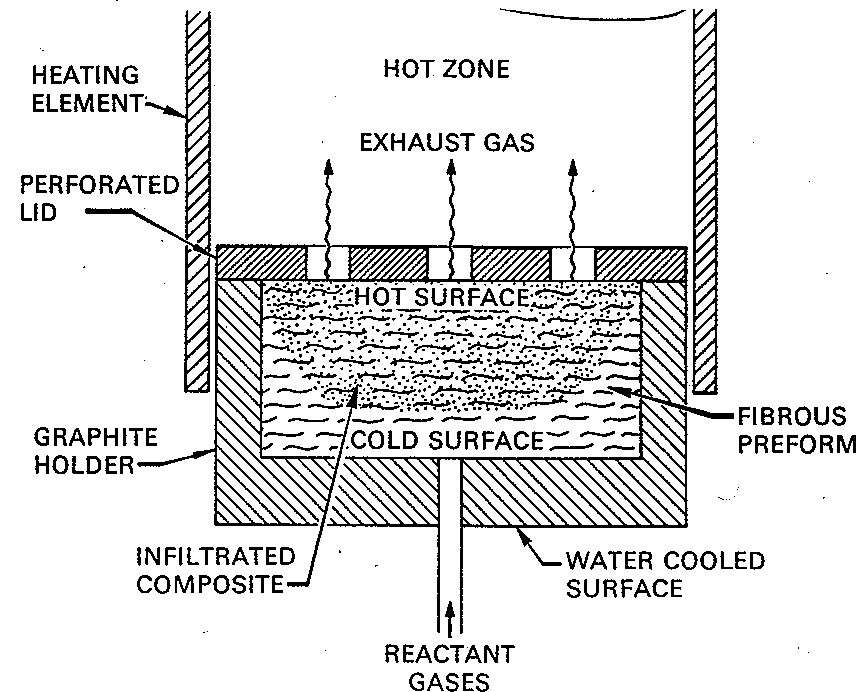
→ utiliser un flux de gaz imposé et un gradient de température

### III.3. CMC à dispersion de fibres longues

Durée du dépôt est ramenée à 24 h

Préforme est comprimée dans un moule en graphite et chauffée avec un gradient de T. Les fibres au-dessus ont une T suffisante pour la réaction de dépôt à partir des gaz introduits par le bas.

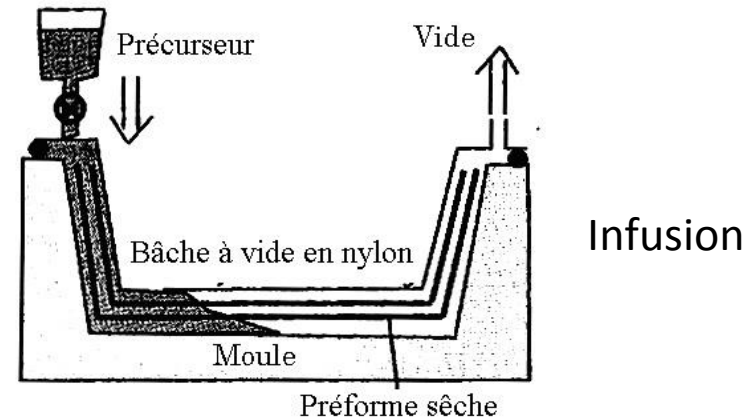
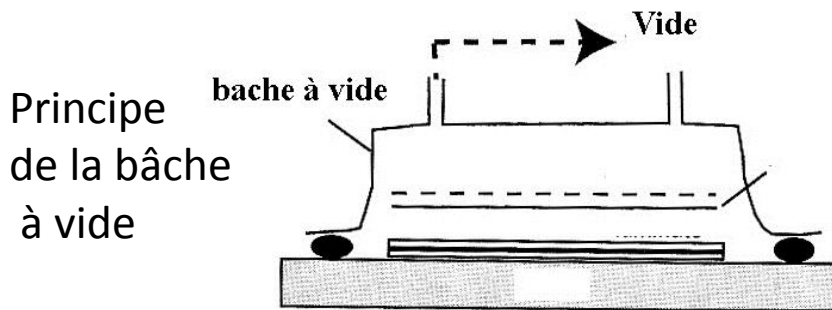
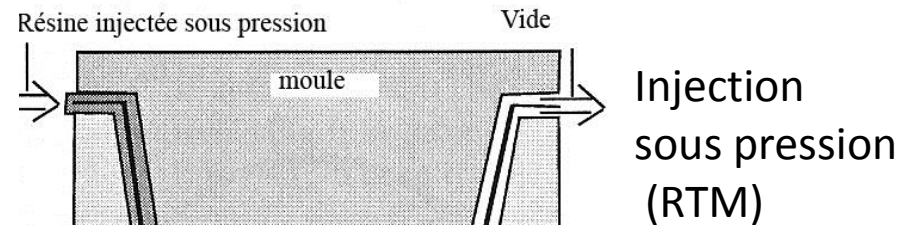
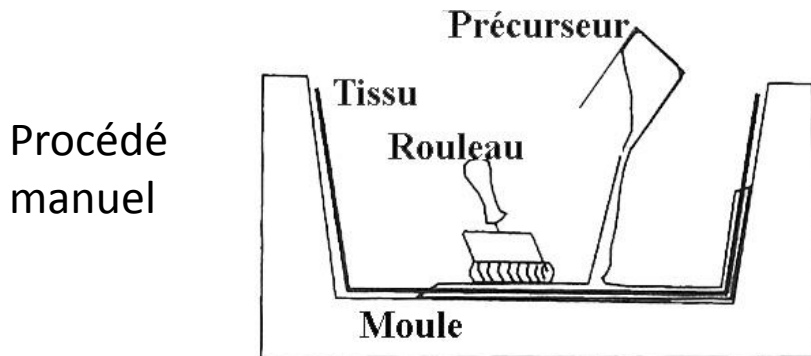
La zone chaude se déplace vers le bas et la réaction de dépôt progresse dans la préforme.



Densités de 85 à plus de 90% ont été obtenues par FCVI

### III.3. CMC à dispersion de fibres longues

- Les voies liquides
  - avec l'imprégnation par un précurseur de la matrice suivant les méthodes classiques de fabrication des CMO



# III.3. CMC à dispersion de fibres longues

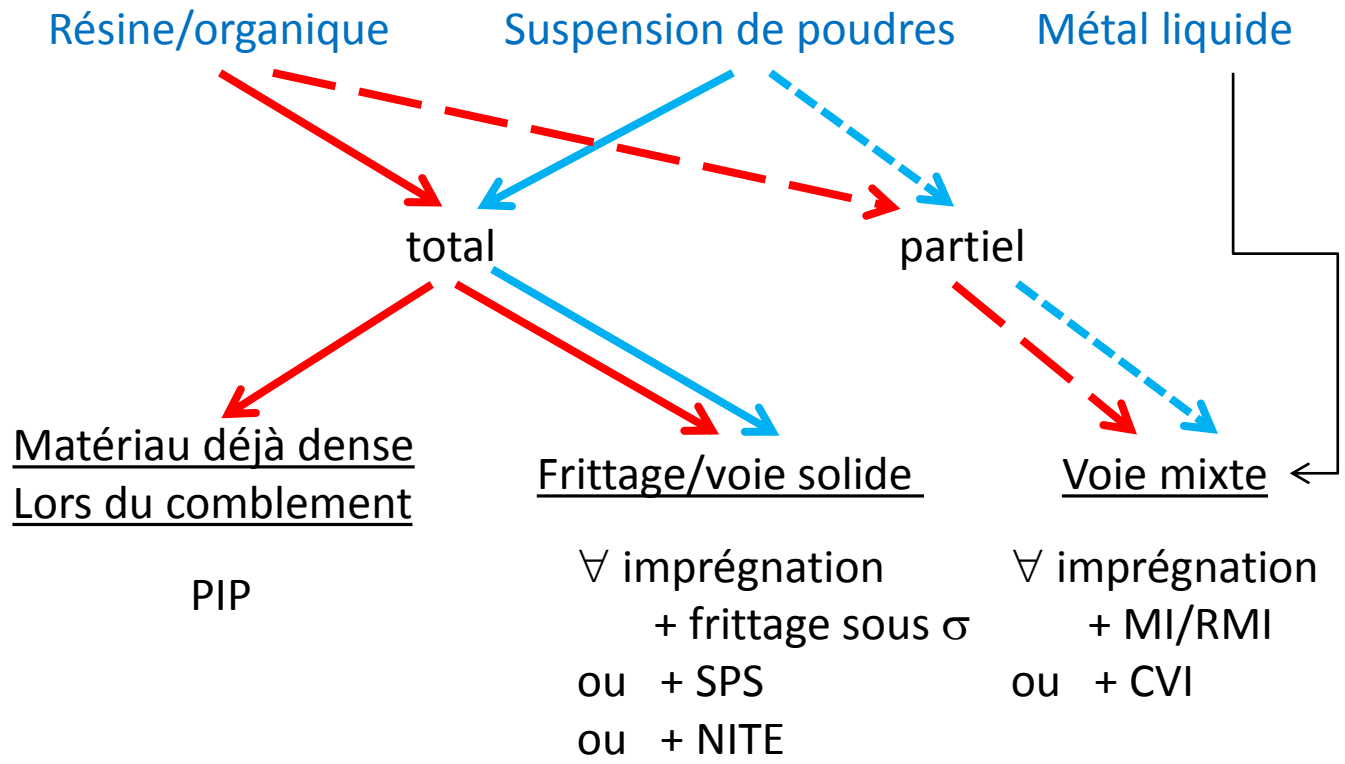
- Les voies liquides

Précurseurs

Etape de comblement de la porosité

Etape de consolidation

Procédé



# III.3. CMC à dispersion de fibres longues

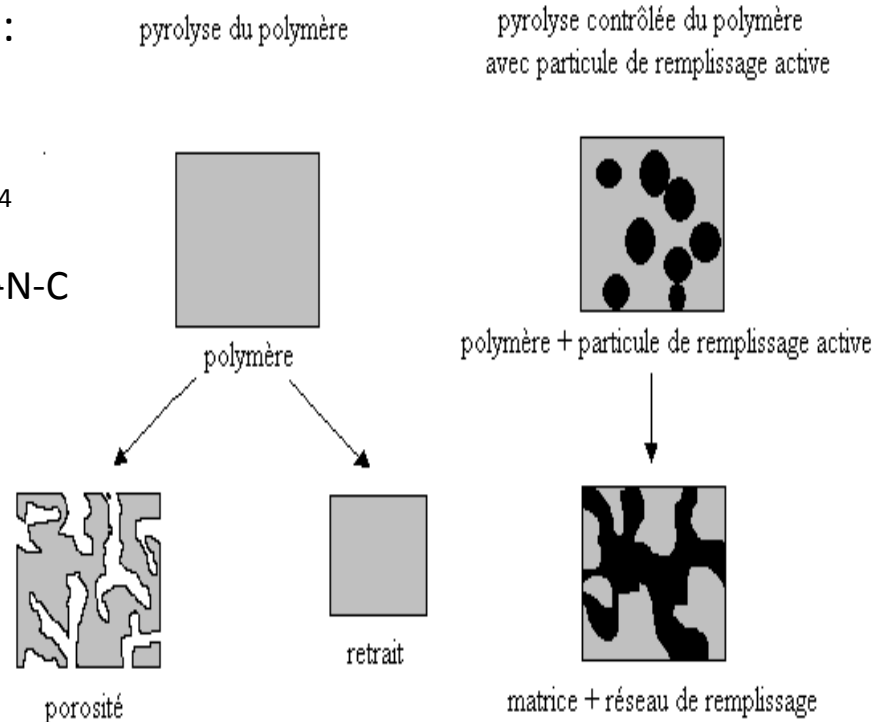
- Voie liquide : PIP, pyrolyse d'un polymère imprégné
  - Comblement partiel ou quasi total de la porosité

## - Précurseurs polymères pour des réfractaires :

- . résine phenolique ou furanique, brai → C
- . polycarbosilane (PCS) → SiC
- . perhydropolysilazane (PHPSZ) → Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>
- . polyalkylborazine (MAB) → BN
- . poly-borosilazane (PBSZ-Me) → Si-B-N-C

## - Contrôle du retrait : ajout de charges

- Le rendement et la structure finale dépendent des conditions de mise en œuvre



[P. Greil 1995]

### III.3. CMC à dispersion de fibres longues

- Voie liquide : PIP, pyrolyse d'un polymère imprégné
  - Comblement partiel ou quasi total de la porosité

#### Etapes du procédé :

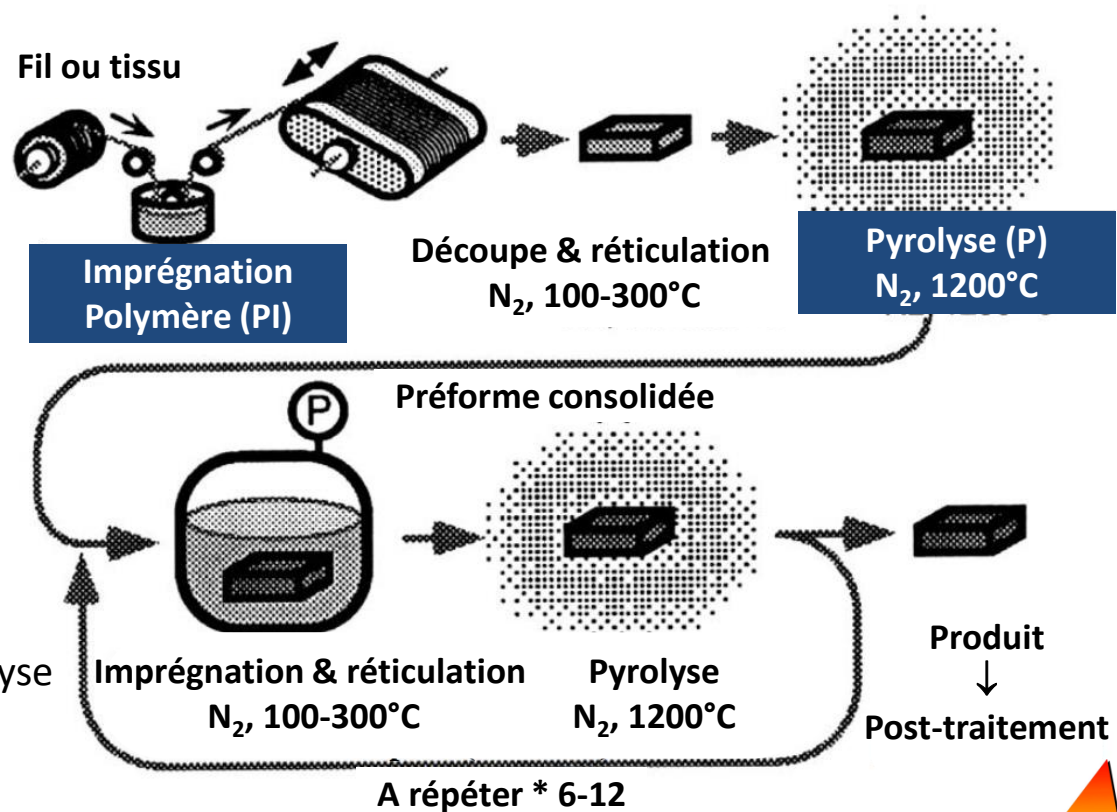
- . Polymérisation in-situ ou solidification
- . Pyrolyse à T° modérée, 800-1000°C
- . Δ plusieurs cycles d'imprégnation-polymérisation-pyrolyse nécessaires

#### Avantages :

- . Les résidus amorphes,
- . Frittage si consolidation insuffisante
- . « Faibles » investissements

#### Inconvénients :

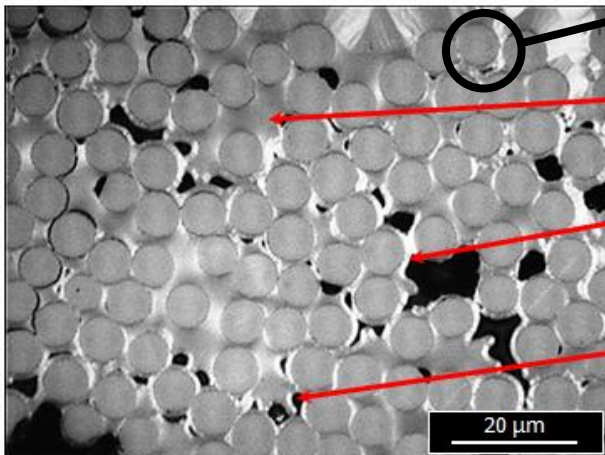
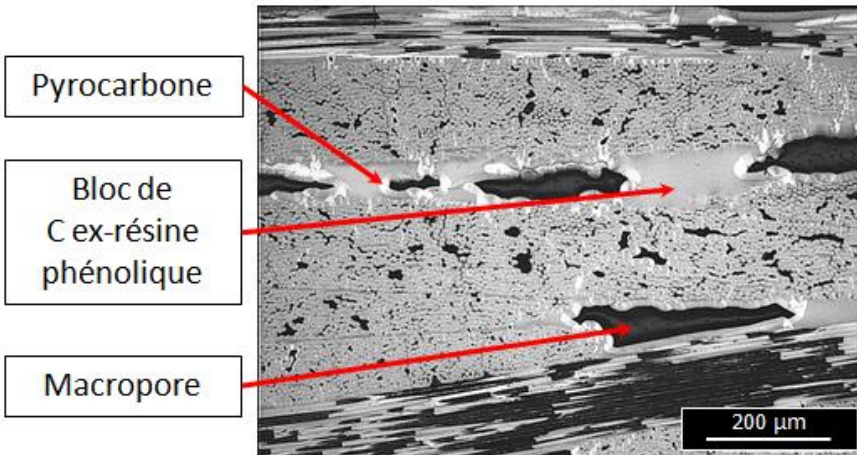
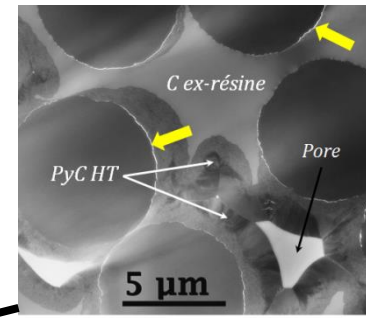
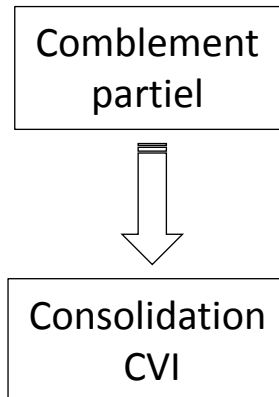
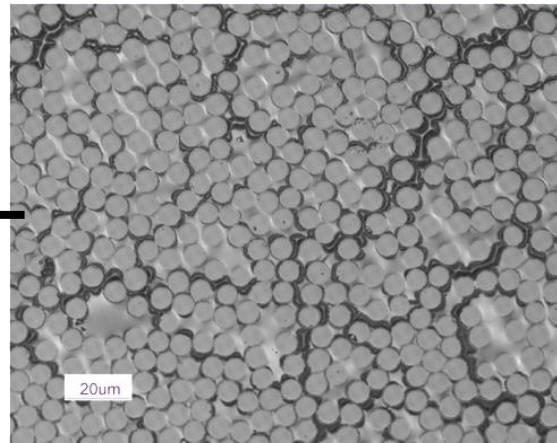
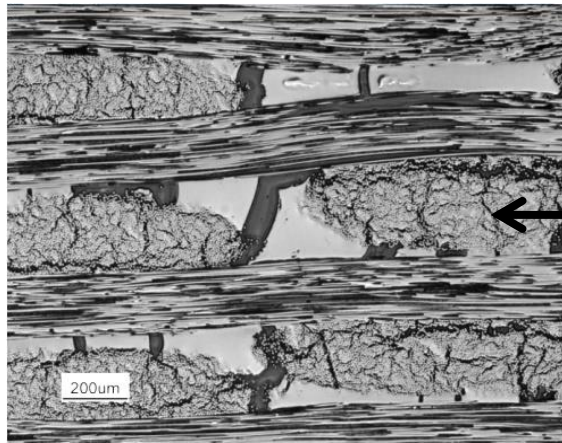
- . Perte de poids / retrait lors de la pyrolyse  
⇒ porosité résiduelle élevée  
= multi PIP ou procédés hybrides)



[Sato 1992]

# III.3. CMC à dispersion de fibres longues

- Voie liquide : PIP, pyrolyse d'un polymère imprégné
  - Exemple d'un comblement partiel + consolidation CVI



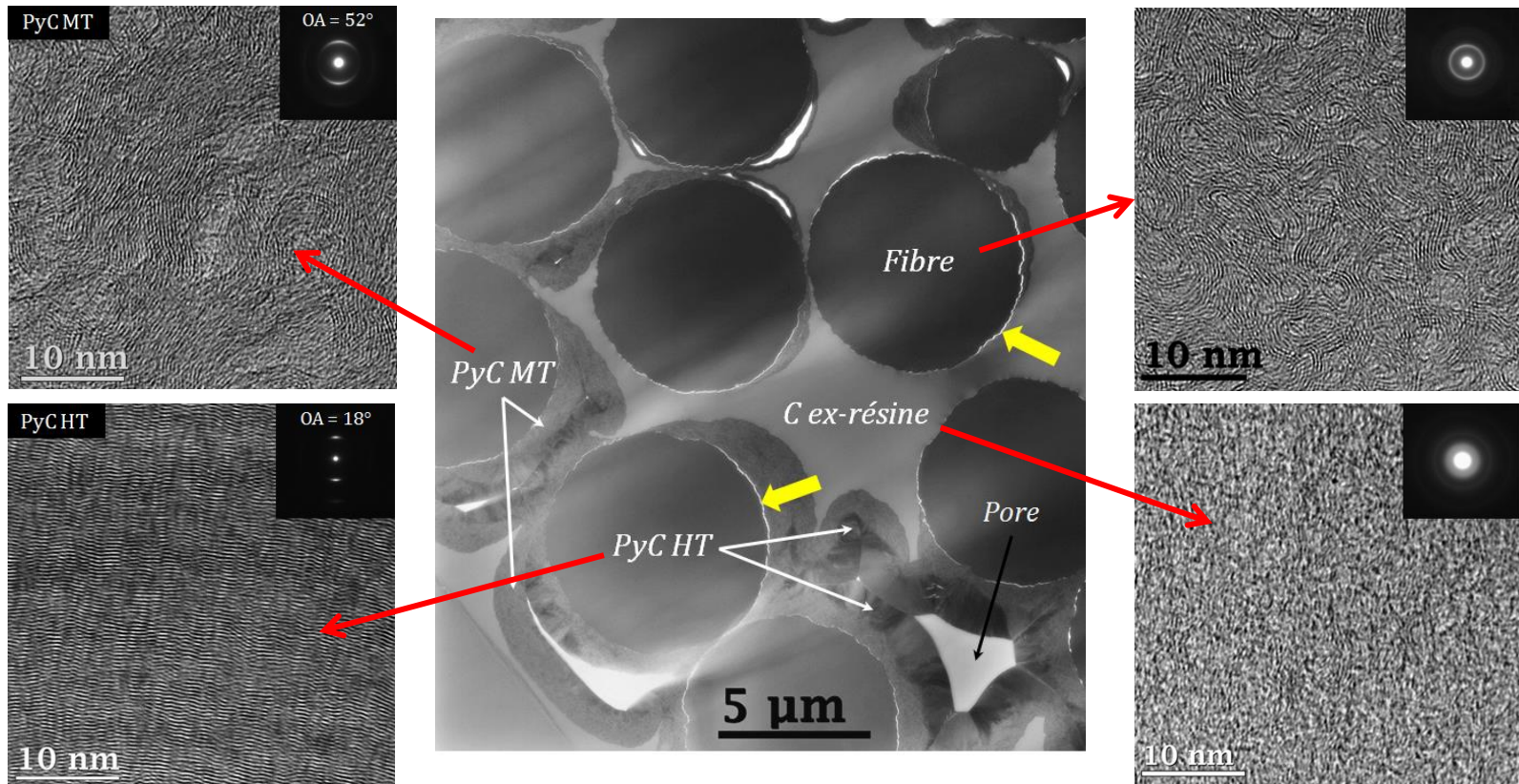
- C ex-résine phénolique
- Pyrocarbone
- Décohésions

[X. Bertran 2013]



# III.3. CMC à dispersion de fibres longues

- Voie liquide : PIP, pyrolyse d'un polymère imprégné
  - Exemple d'un comblement partiel + consolidation CVI



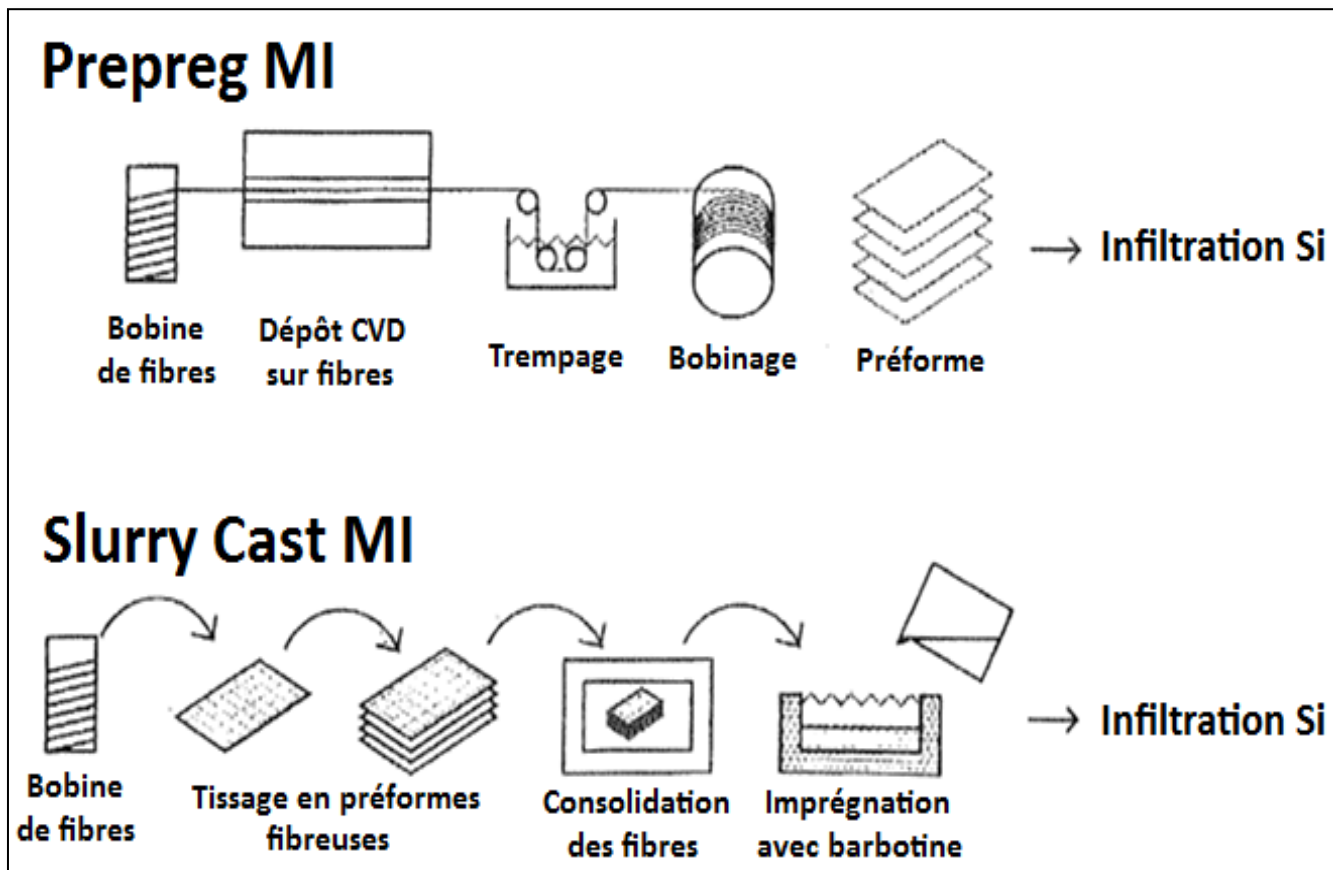
≠ degrés de texturation des constituants : ex-résine < fibre < C-CVI

[X. Bertran 2013]



### III.3. CMC à dispersion de fibres longues

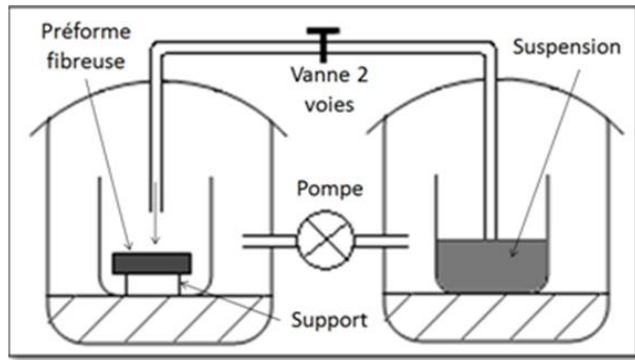
- La voie liquide
- Etape de comblement
  - Typique avec une suspension de poudre



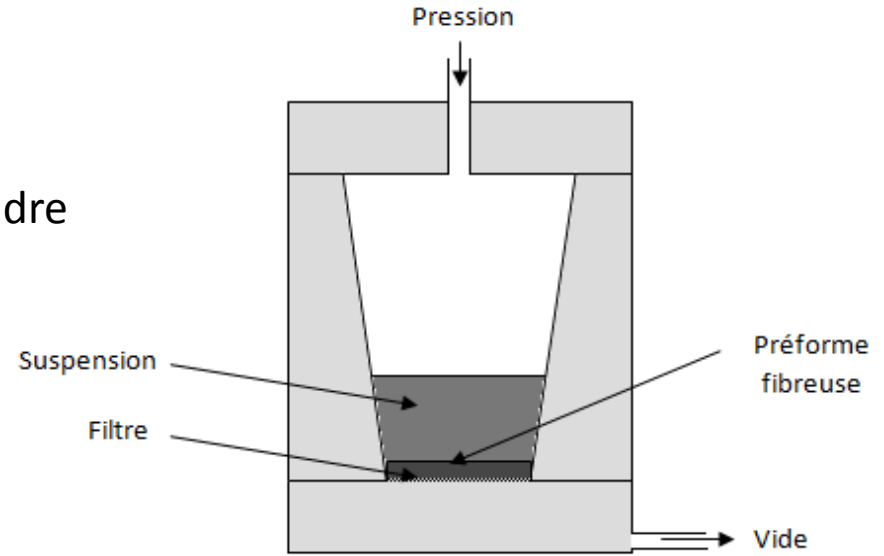
[Luthra, 2001]

# III.3. CMC à dispersion de fibres longues

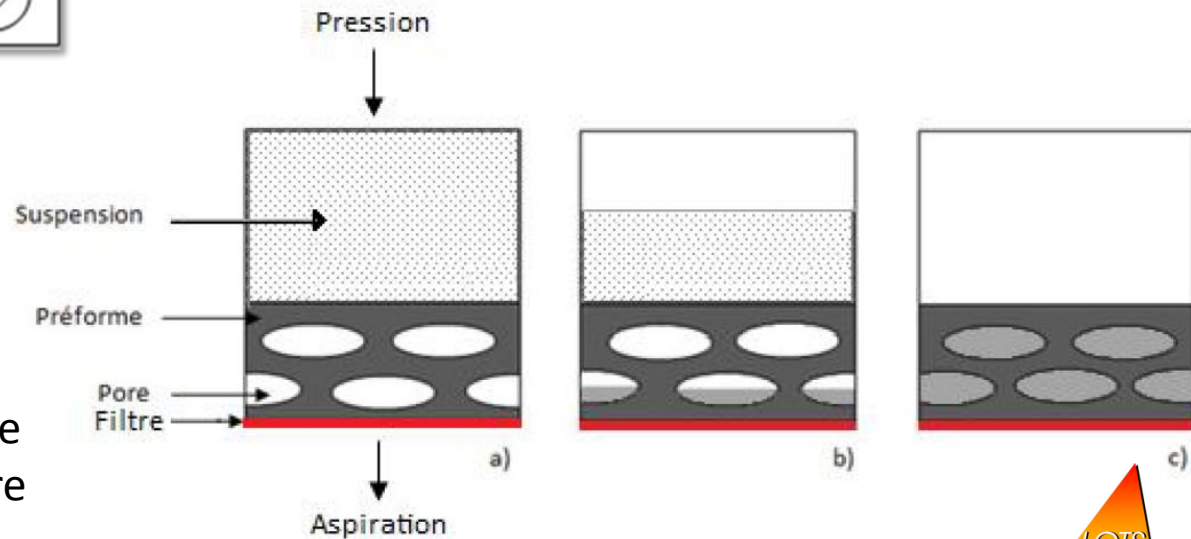
- Etape de comblement
  - Typique avec une suspension de poudre



Imprégnation sous vide

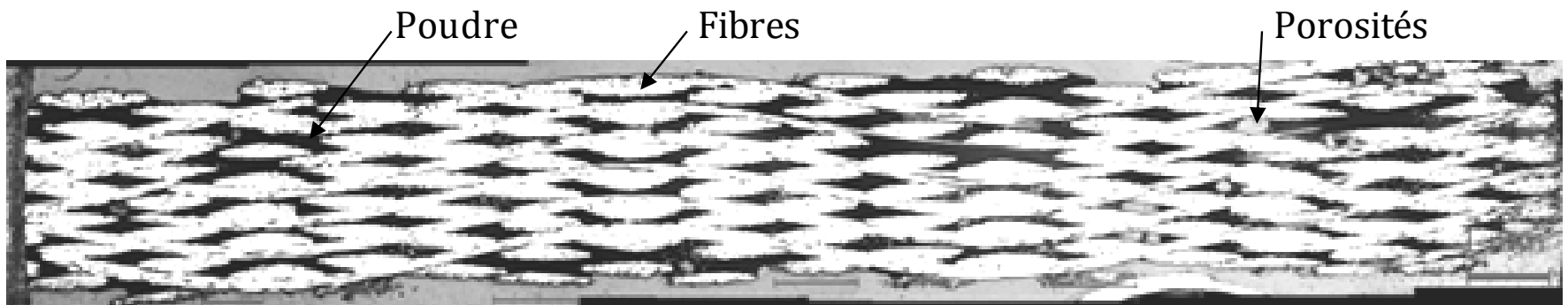


APS : aspiration d'une suspension de poudre



### *III.3. CMC à dispersion de fibres longues*

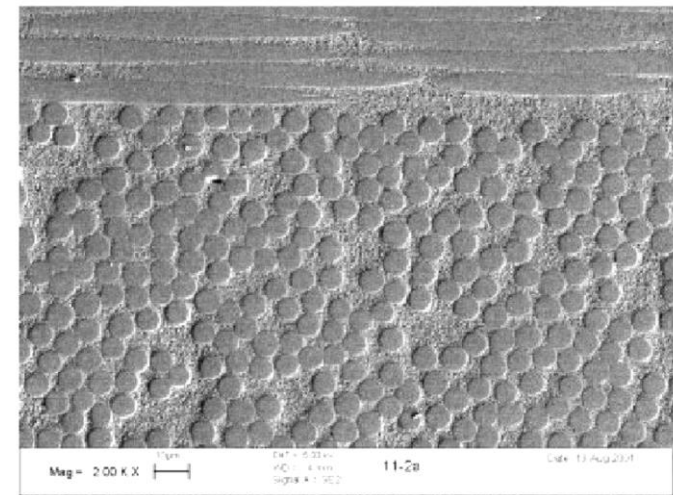
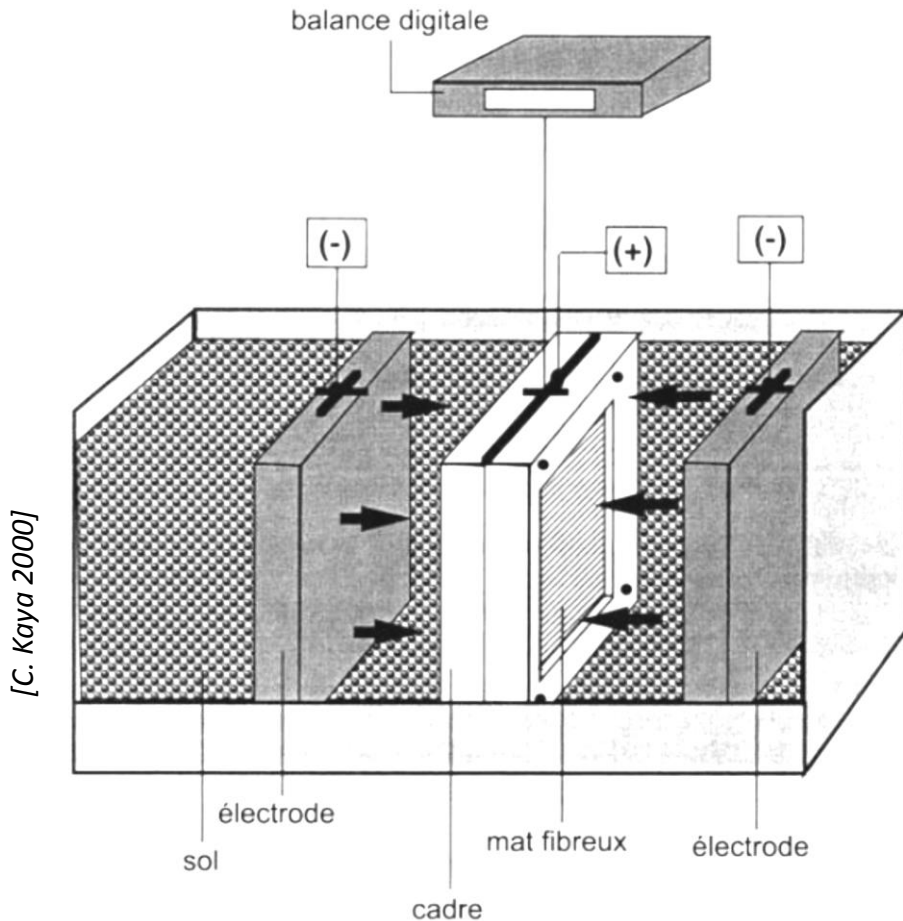
- MI/RMI
  - Comblement optimisée d'une préforme fibreuse par procédé APS



[Griesser 2012]

# III.3. CMC à dispersion de fibres longues

- Etape de comblement
  - Introduction d'une suspension de poudre par électrophorèse



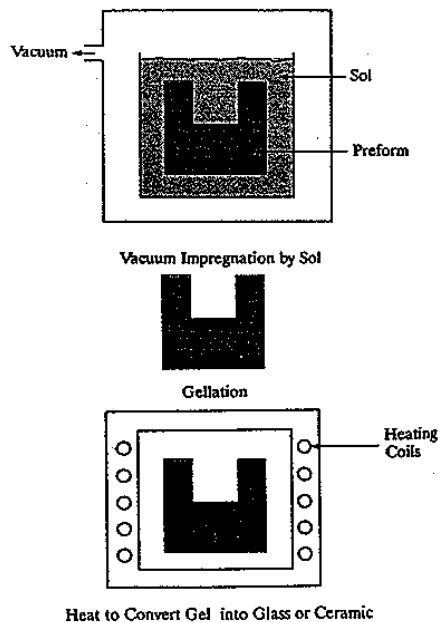
[S. Muller 2004]

# III.3. CMC à dispersion de fibres longues

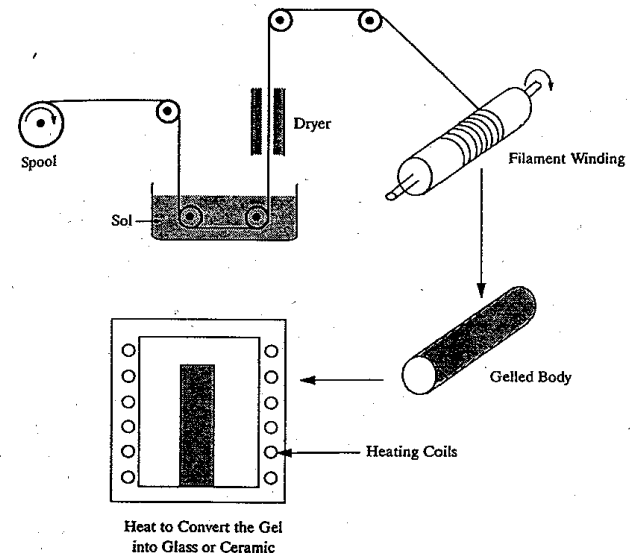
## Infiltration de sol-gel

Une solution contenant les composés métalliques (alcoolate, acétate, halogénure...) donne un sol qui est transformé en gel par réaction d'hydrolyse . Le gel est alors chauffé pour former un verre, une vitrocéramique ou une céramique. La plupart des techniques d'élaboration des polymères peuvent être appliquées au sol-gel.

### Imprégnation sous vide de préformes fibreuses



### Bobinage de filaments

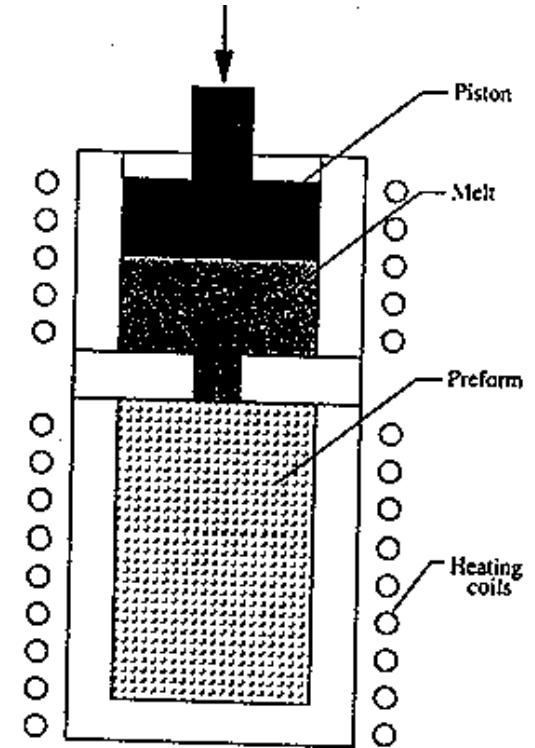


### III.3. CMC à dispersion de fibres longues

#### Infiltration liquide

Similaire à l'infiltration de polymères ou de métal mais avec des T plus élevées.

- ❖ Contrôle de la viscosité est primordial
- ❖ Problèmes de réactivité avec les fibres
- ❖  $\Delta\alpha$  entre matrice et renfort et  $\Delta T$  entre T process et T amb  $\rightarrow$  fissurations
- ❖ Mauvaise mouillabilité  
 $\rightarrow$  Application d'une pression ou le vide

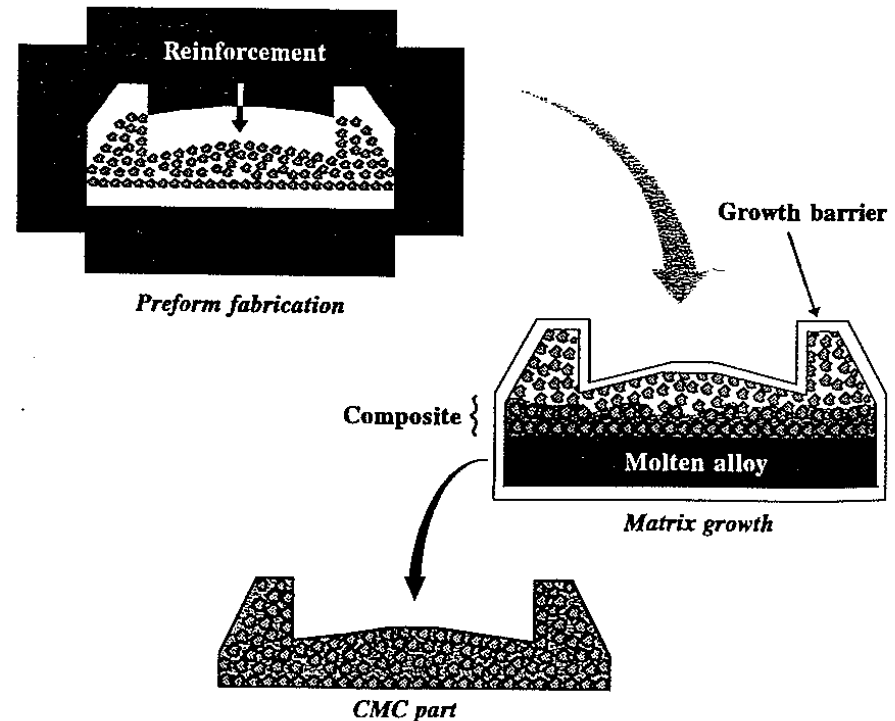


### III.3. CMC à dispersion de fibres longues

#### Oxydation directe ou procédé Lanxide™

La préforme de renforts tissés est placée sur un bain de métal fondu.

Le métal en contact avec la préforme et l'air s'oxyde et la forme oxyde colonise progressivement la préforme jusqu'à la barrière de croissance placée au préalable.



Faibles T, pas de pression, pas de retrait → pas de dégradation des fibres et forme et taille des pièces parfaitement contrôlées

### *III.3. CMC à dispersion de fibres longues*

#### Désavantages:

- ❖ Contrôle difficile de la chimie : présence dans le composite de métal non réagi
- ❖ Difficilement applicable à des objets de grande taille et complexes

#### Exemples:

Al fondu s'oxydant en alumine sous air ou en AlN sous azote

Alumine/ SiC  $\sigma_r = 450$  MPa à  $T_{amb}$  et 350 MPa à 1200°C avec des  $K_{IC}$  entre 18 et 23 MPa $\sqrt{m}$

Idem pour AlN/SiC.

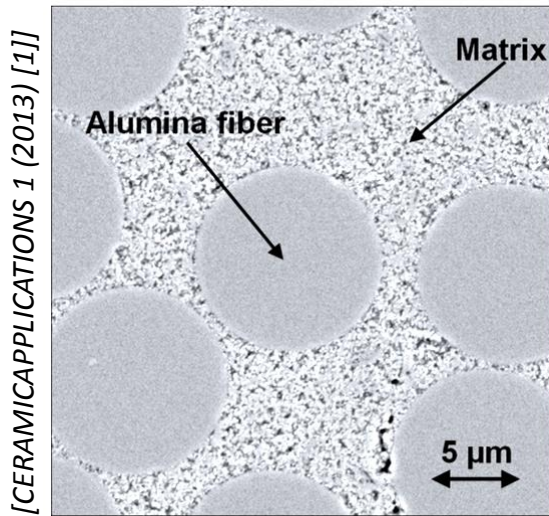


# III.3. CMC à dispersion de fibres longues

- La voie solide
  - Imprégnation par une barbotine + frittage sous charge
  - Initialement développée pour les composites à matrice verre et vitrocéramique

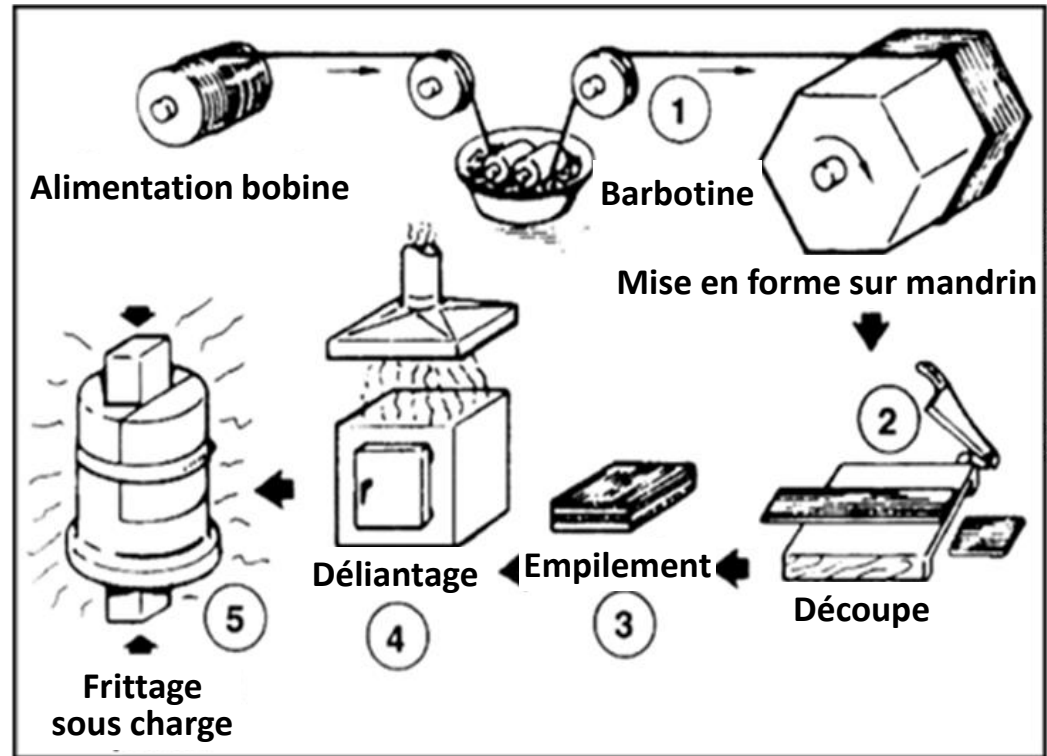
## Avantages :

- . Technologie maîtrisée
- . Faible porosité résiduelle (< 5%)
- . Si  $\phi_{liq}$  : imperméable, ↓ temps frittage



[CERAMIC APPLICATIONS 1 (2013) [1]]

Composite oxide/oxide



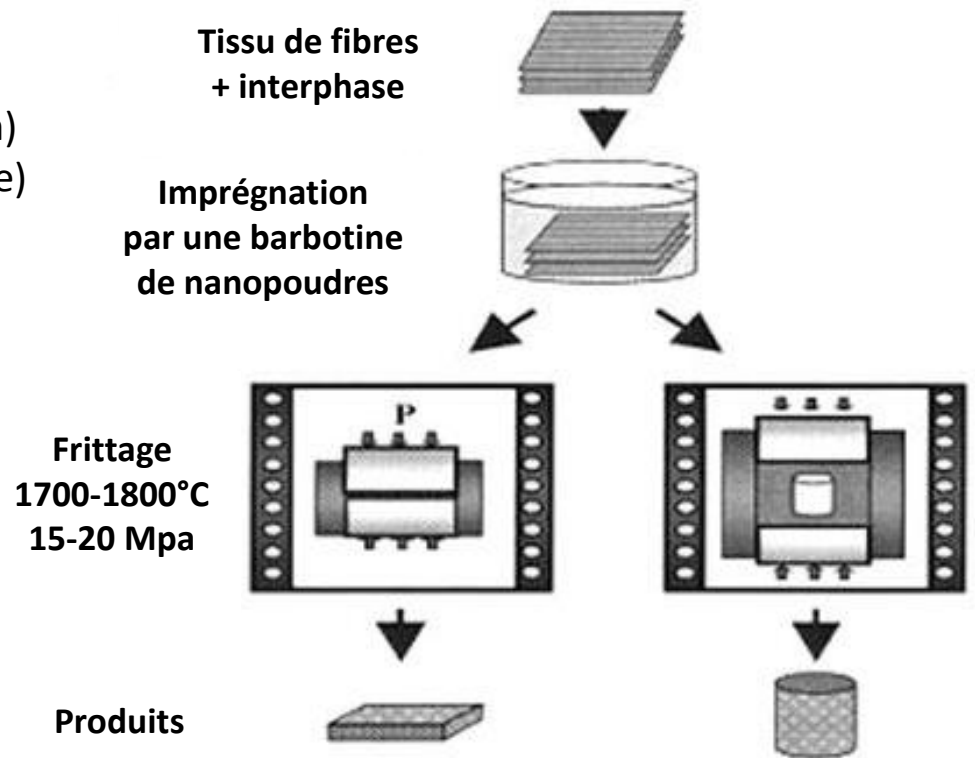
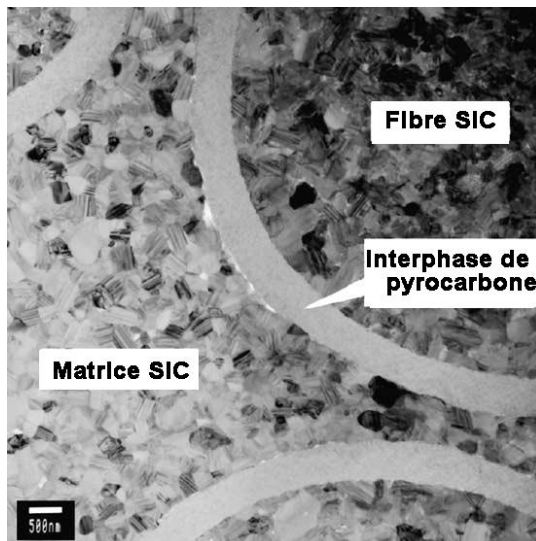
[K.Prewo 1986]

# III.3. CMC à dispersion de fibres longues

- La voie solide
  - Procédé NITE (Nano Infiltration Transient Eutectics)

- . Fibre Tyranno SA SiC (depôt PyC)
- . Poudre SiC nanométrique (20-30 nm)
- . Eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  (frittage)

[A. Kohyama 2002]



[Y. Katho 2002]

### *III.3. CMC à dispersion de fibres longues*

#### **Procédés de liaison par réaction « reaction bonding »**

Formation de la matrice SiC ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par frittage réactif

→ faible retrait de la pièce pendant la densification

→ température de frittage plus basses → peu de dégradation des fibres.

RBSN/fibres de SiC: rupture non fragile et  $\sigma_r = 650\text{MPa}$

### III.3. CMC à dispersion de fibres longues

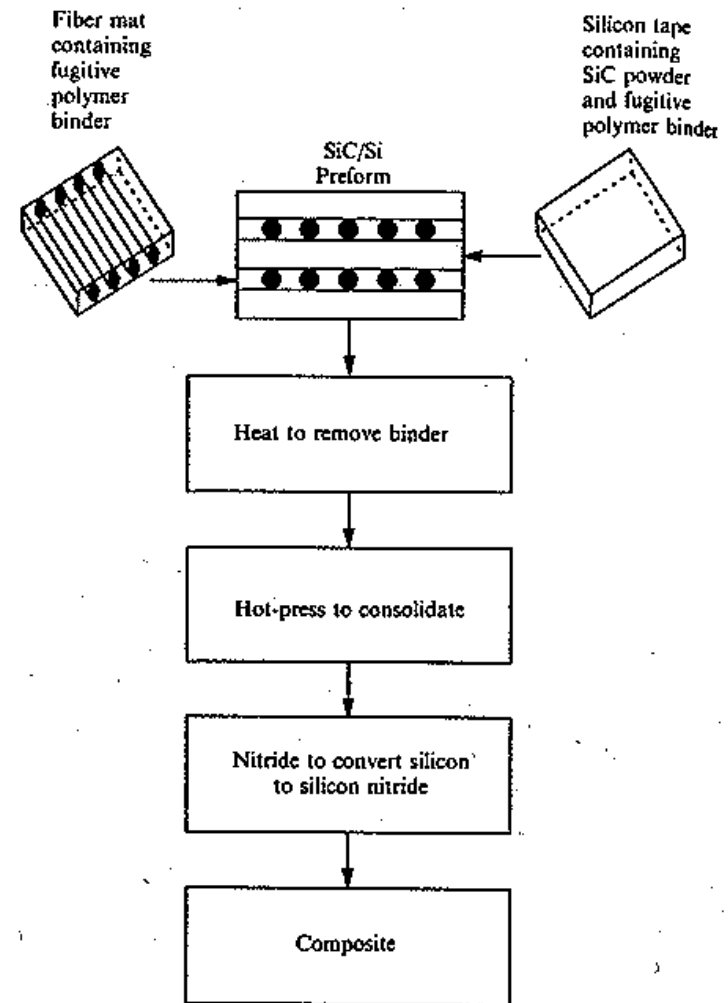
#### Méthode combinée: pressage à chaud et liaison par réaction

Step 1: Broyage par attrition de la poudre de Si avec liant et solvant organique puis laminage → bandes de Si  
Tissu de fibres est bobiné avec liant

Step 2: empilement Bandes/ mats et déliantage

Step 3: Pressage à chaud

Step 4: Nitruration de la matrice à 1400°C sous flux d' $N_2$  →  $Si_3N_4$   
Porosité de la matrice 30%



### *III.3. CMC à dispersion de fibres longues*

#### **Synthèse par auto-propagation à haute température (SHS)**

- ❖ Pas d'apport extérieur d'énergie
- ❖ Réactions exothermiques

**Exemple:** poudre de Ti + C, pressage → autoclave.

Initiation de la réaction par apport d'énergie localement à la surface de l'échantillon

Création d'une **onde de combustion** qui traverse tout l'échantillon provoquant la synthèse de TiC.

**Avantages:**

- T de combustion élevées (jusque 4000°C)
- Équipement simple et peu coûteux
- Bon contrôle de la composition
- Formes complexes possibles

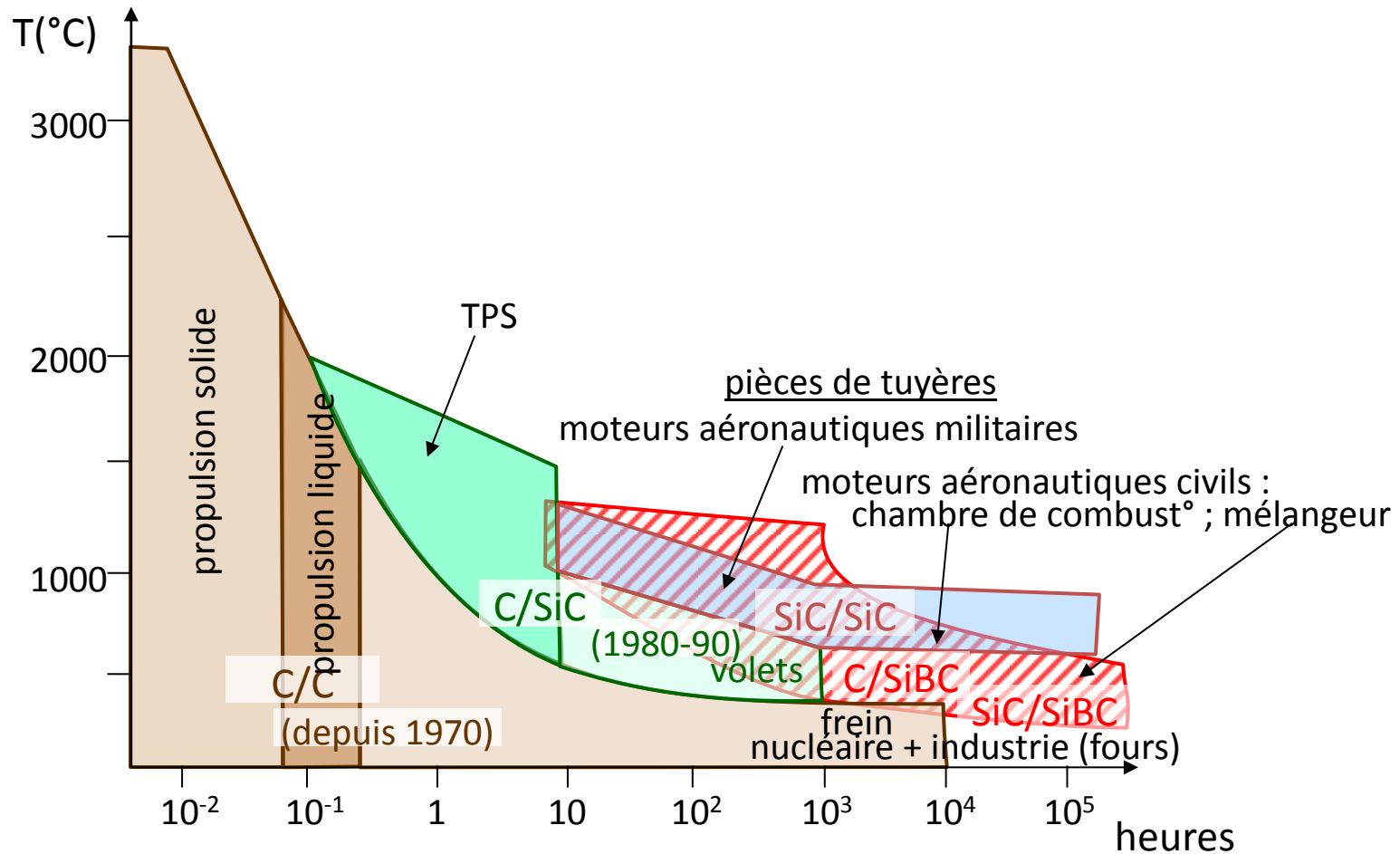
### III.3. CMC à dispersion de fibres longues

<i>Process</i>	<i>Examples</i>
Slurry infiltration (ply stacking and hot pressing)	SiC/glass-ceramic Carbon/glass-ceramic C/glass Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /glass Mullite/glass
Powder processing and hot pressing, melt processing	SiC/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Gas-liquid metal reaction (Lanxide™)	SiC/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiC/SiC
Sol-gel (infiltration and sintering/hot pressing)	C/glass Mullite/mullite
Chemical vapor infiltration (infiltration of a woven preform)	SiC/SiC C/SiC
Polymer conversion (infiltration and pyrolysis)	C/C C/SiC

# III.3. CMC à dispersion de fibres longues

## Applications

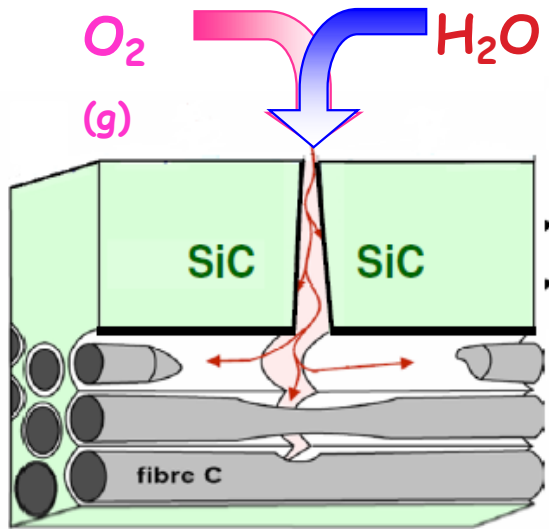
- Domaines température/temps



# III.3. CMC à dispersion de fibres longues

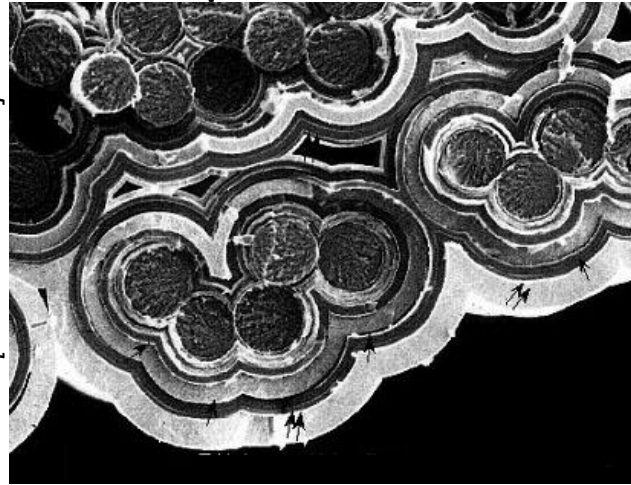
## Applications

- Composites à matrice séquencée autocicatrisante

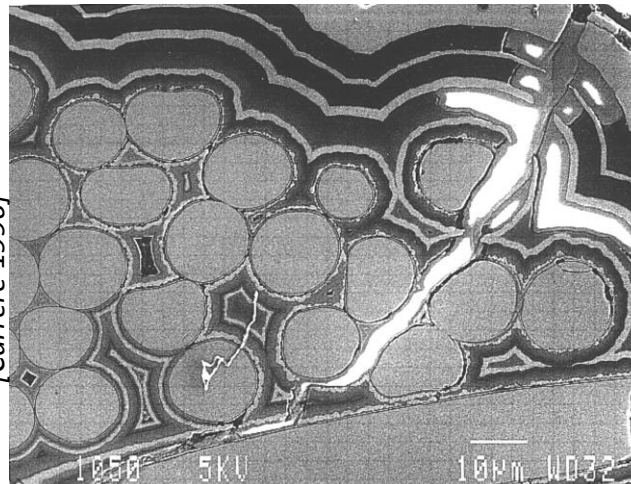


Fissure matricielle  
= accès des gaz  
jusqu'au renfort

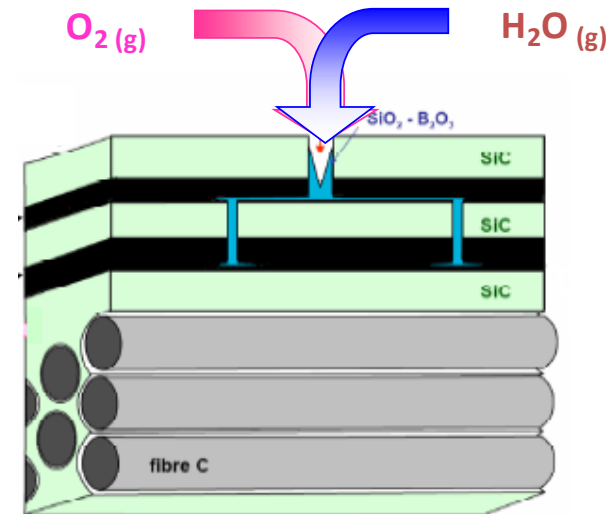
[F. Lamouroux 1999].



[Carrere 1996]



Fatigue statique, à 1200°C, sous 150 MPa,  $t_{rupture} = 57$  h



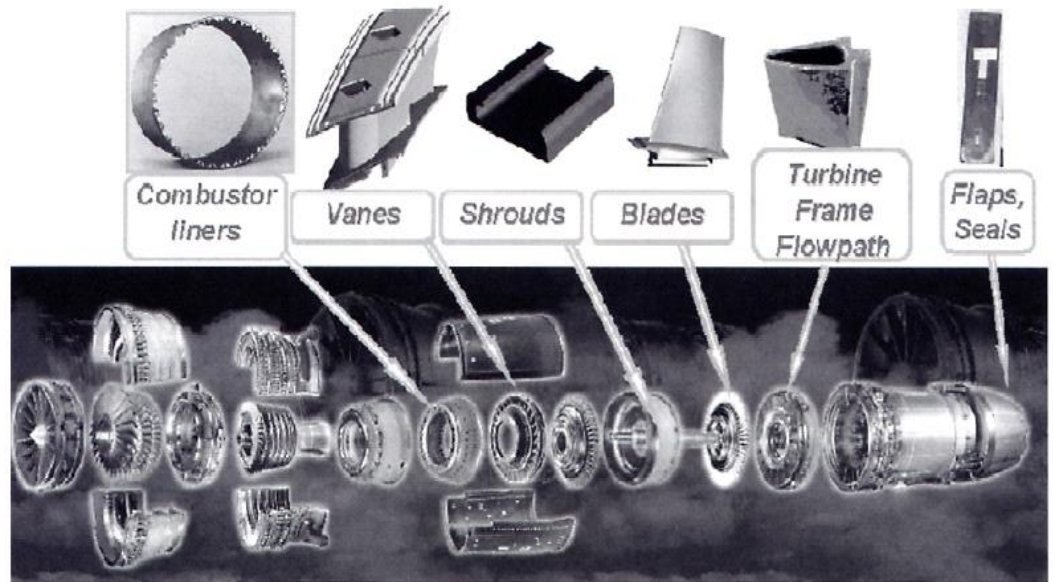
Dans les fissures,  
formation de bouchons  
d'oxyde, limitant  
la diffusion des gaz



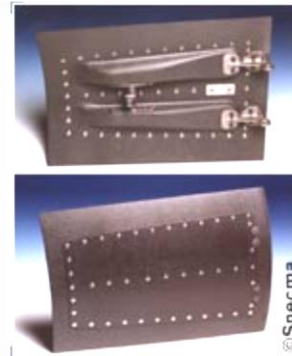
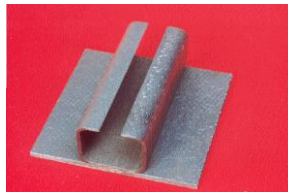
# Applications des composites à matrice céramique (CMC) : SiC/SiC aéronautique

Augmentation des températures de fonctionnement des moteurs:

- ⇒ Accroître les rendements
- ⇒ Abaisser la consommation
- ⇒ Simplifier les systèmes de refroidissement
- ⇒ Alléger des structures
- ⇒ Réduire les NO<sub>x</sub> et CO<sub>x</sub>



*CMC applications in the hot section of jet engine.*



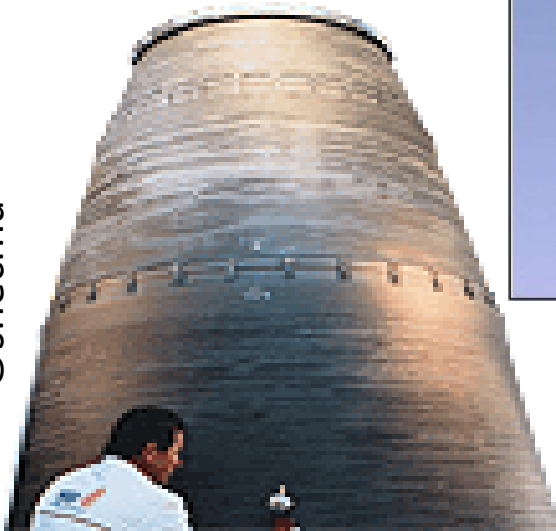
SAFRAN | ©sneema



safran magazine \_ Février 2009

# Applications des composites à matrice céramique (CMC) : C/C propulsion

©sneema



*Divergent SEPCARB®  
(moteur RL-10B-2)*

- Températures maximales :
- \_ col de tuyères
- \_  $T^{\circ} > 2500^{\circ}\text{C}$



SAFRAN



Vinci® | ©sneema

- Masses volumiques :
- \_ pour W :  $19,25 \text{ g.cm}^{-3}$
- \_ pour le carbone  $\leq 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$



# Applications des composites à matrice céramique (CMC) : Les SiC/SiC dans le nucléaire

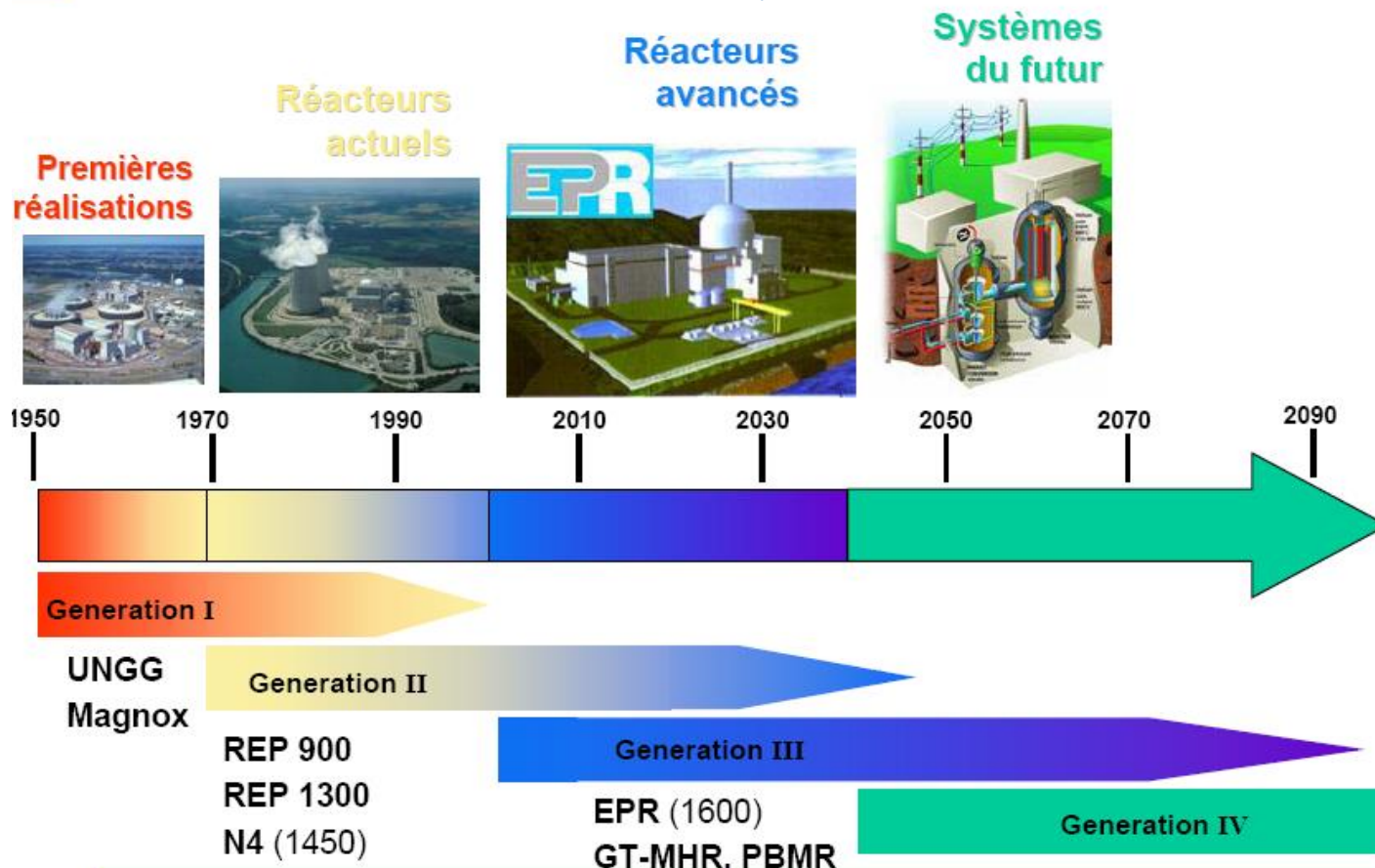
Nécessité d'un matériau :

-résistant à chaud

-conservation des propriétés mécaniques

-conductivité thermique élevée

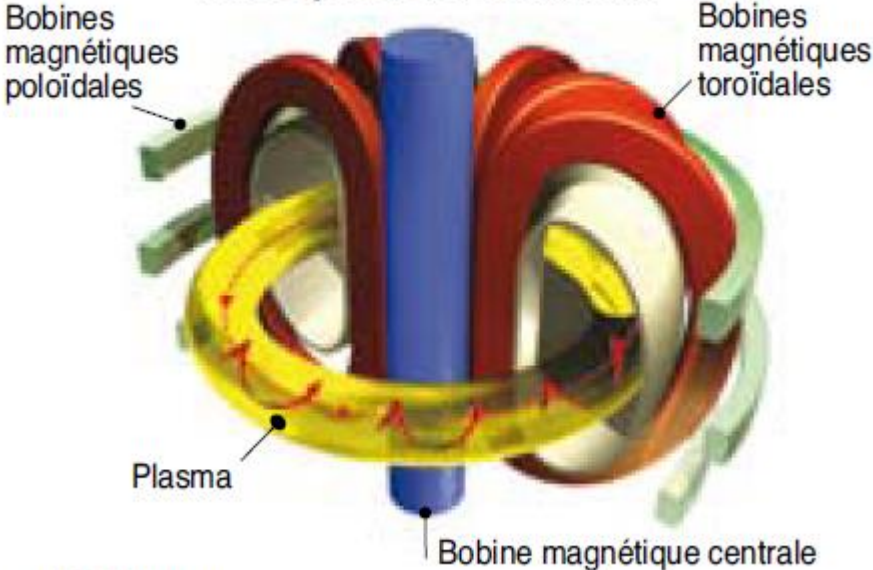
-non évolution structurale sous radiation



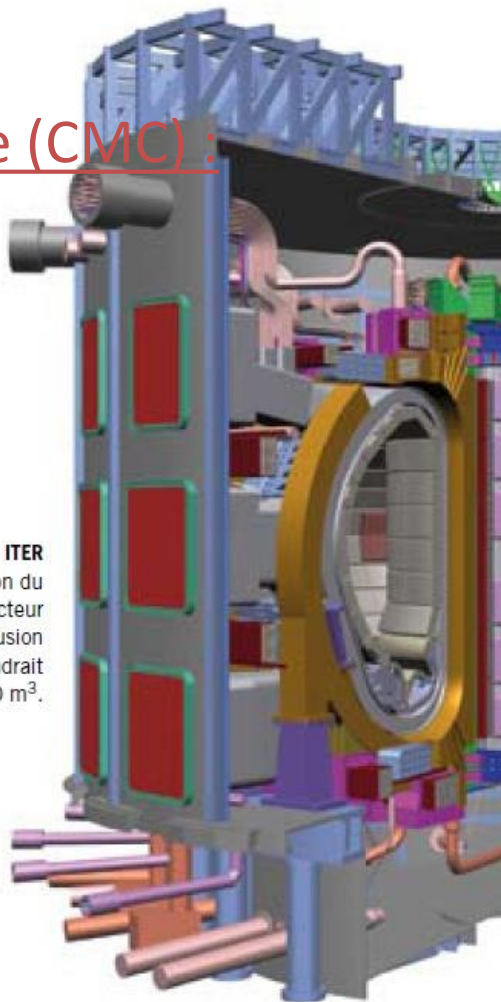
[Illustrations  
CEA]

# Applications des composites à matrice céramique (CMC) : La fusion thermonucléaire

## Principe d'un Tokamak



© CEA/Yuvanoe



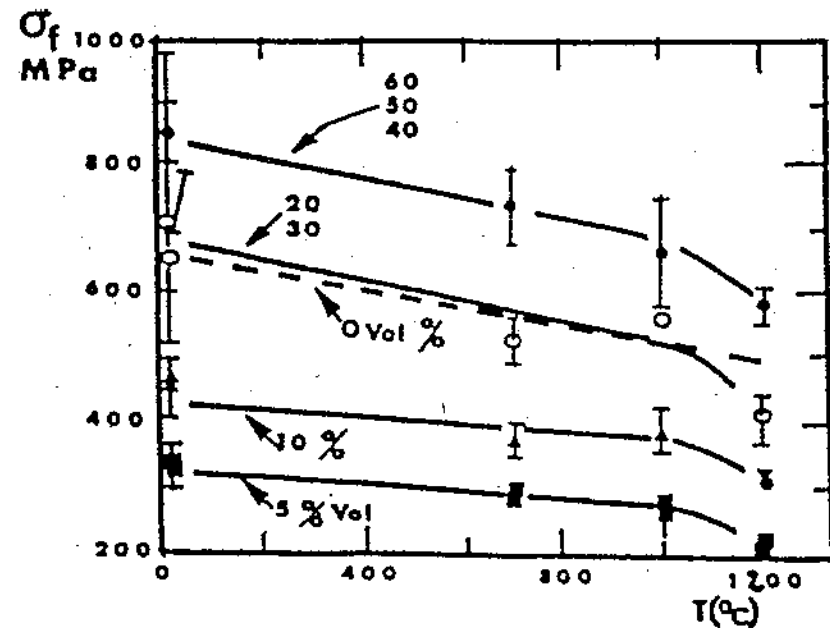
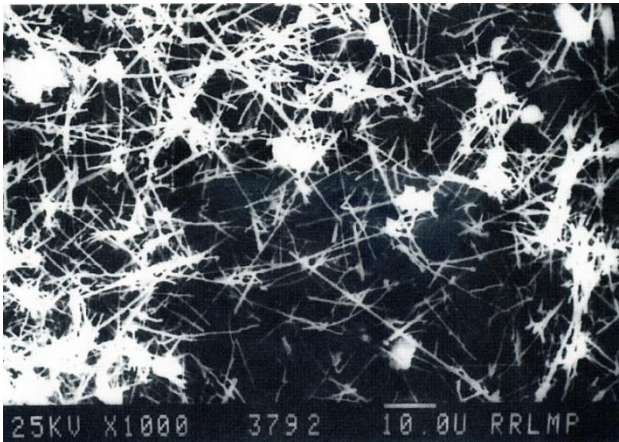
[[http://www.cea.fr/le\\_cea/publications](http://www.cea.fr/le_cea/publications)]



## III.4. CMC à dispersion de trichites

- ❖ Trichites sont des monocristaux → ne se dégradent pas par croissance des grains
- ❖ Faible teneur en oxygène ce qui évite leur décomposition
- ❖ Bonne stabilité en température (1600°C)

Problème: dispersion

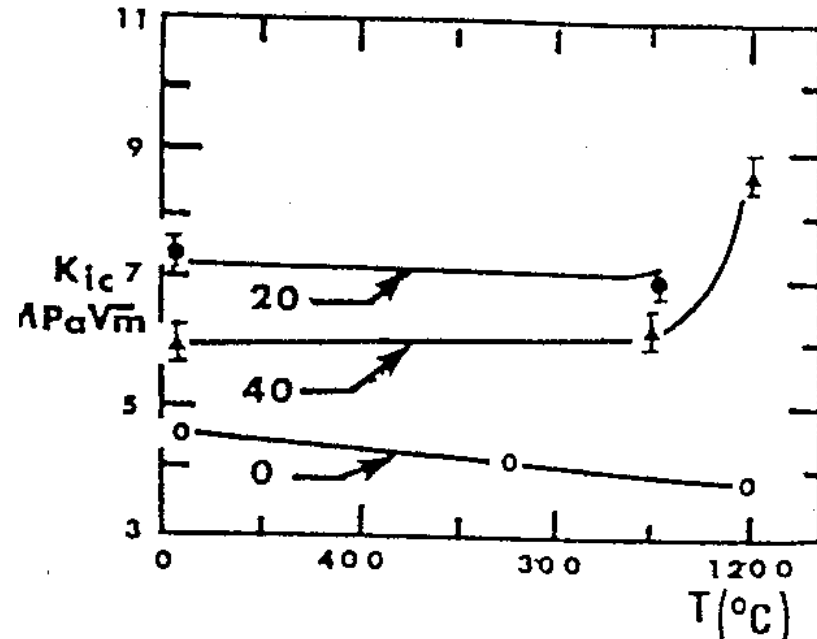


### III.4. CMC à dispersion de trichites

Renforcement serait principalement dû à la déviation de fissures et à l'extraction des trichites.

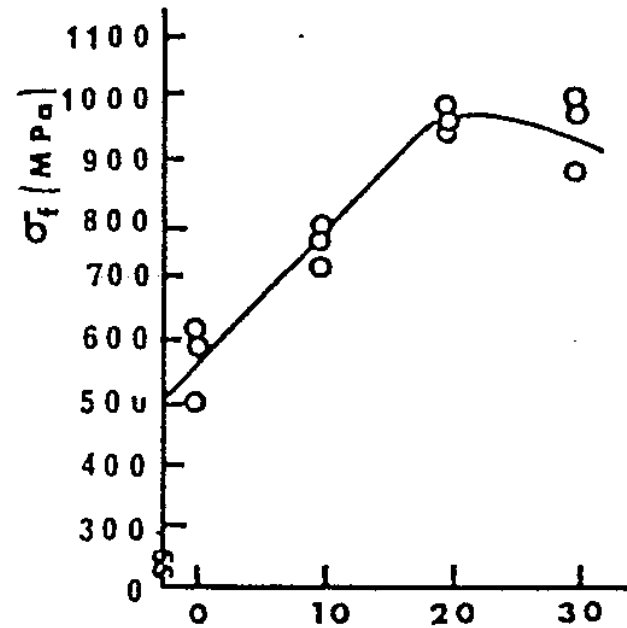
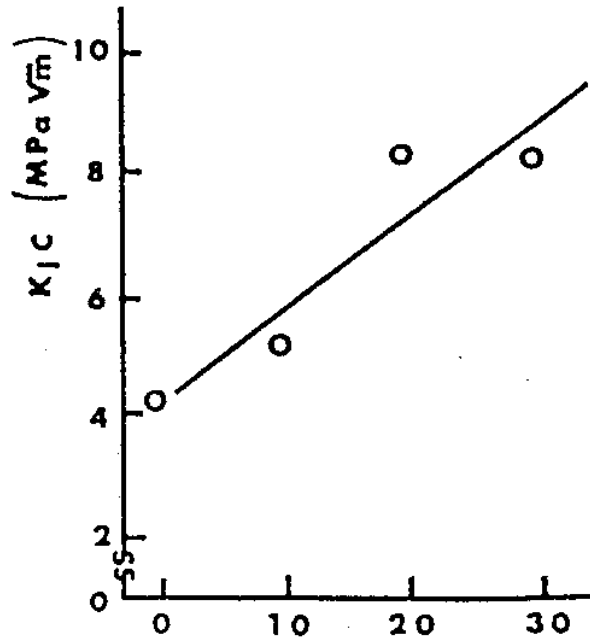
Malgré  $\Delta\alpha > 0$  matrice en traction, peu de microfissuration à cause de la petite taille des trichites.

La ténacité est conservée jusqu'au-delà de 1000°C.



### III.4. CMC à dispersion de trichites

Pour pallier la chute des propriétés mécaniques des zircons au-delà de 600°C, on ajoute des trichites aux matrices TZP.



TZP pressées à chaud avec des teneurs croissantes en trichites de SiC





### III.3. CMC à dispersion de fibres longues

Plus difficile à densifier que composites particulaires!!!

#### A. Méthodes classiques

**Pressage à chaud** : l'application d'une pression avec la température permet d'augmenter la vitesse de densification et de limiter la croissance des grains: uniaxiale pour forme simple et isostatique pour formes complexes.

Une variante: **Infiltration d'une suspension**

Applicable à des matrices à bas point de fusion ou ramollissement

Exemple: Composite  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (95%) - mullite (5%) avec 35% de fibres SiC  
Frittage  $1500^\circ\text{C}$  30'

$\sigma_F = 980\text{MPa}$  suivi déchaussement des fibres. Tenue jusque  $1400^\circ\text{C}$

