

## INTRODUCTION

### I.1 Définitions.

Le mot "composite" d'origine latine se dit de l'un des cinq ordres d'architecture formé du corinthien et de l'ionique. Par exemple, le chapiteau de l'ordre composite réunit les feuilles d'acanthé du corinthien et les volutes de l'ionique. Par extension, on désigne par composite un ensemble formé d'éléments très différents, souvent disparates.

Dans le domaine des matériaux, on parle de composites lors de l'association de deux ou plusieurs matériaux différents. Les matériaux composites sont vieux comme le monde. Il y a plusieurs millénaires, les artisans de l'Egypte ancienne augmentaient les propriétés mécaniques des briques par une adjonction de paille courte à l'argile fraîche. Certains matériaux naturels comme le bois (fibre de cellulose dans une matrice de lignine) et l'os (mélange complexe de collagène et de phosphate de calcium) sont des matériaux composites. Un grand nombre de matériaux de synthèse sont également des matériaux composites. Ainsi le béton armé, qui est le principal matériau de génie civil, est composé de sable et de gravier reliés par un ciment hydraulique et d'une armature métallique. Les composites organiques à base de fibres de carbone, qui allient la résistance mécanique des aciers à la légèreté des matériaux organiques, en constituent un autre exemple.

Il n'existe pas de définition simple d'un matériau composite. En effet, un grand nombre de matériaux modernes sont des alliages. Ils sont constitués d'un mélange à l'échelle microscopique de plusieurs phases, de structure et de composition chimique distinctes, concourant de manière synergique aux propriétés physiques, chimiques ou mécaniques du matériau. Ces alliages souvent de type métallique ne sont pas considérés comme des matériaux composites.

*En général, les composites sont constitués par la combinaison polymérique, métallique ou céramique avec une ou plusieurs phases dispersées sous forme de fibres ou de particules métalliques, céramiques ou de verre.*

L'essor des matériaux composites a d'abord été lié au développement de l'industrie aéronautique et aérospatiale militaire, puis plus récemment à celui de l'industrie des transports civils dans le cadre d'une politique d'économie d'énergie. Le champ d'application des composites ne cesse de s'élargir et de nombreux domaines se trouvent maintenant concernés : articles pour les sports de compétition, constructions mécaniques, structures pour appareils d'optique, stockage et transport de fluides sous pression, équipement pour le forage, système de freinage, dispositifs électroniques, prothèses osseuses, vasculaires et ligamentaires...

Citons à titre d'exemples : les coques de bateaux à voile sont réalisées en polyesters renforcés de fibres de verre, les enveloppes de moteurs de fusée sont en fibres polymères (aramide) liées avec une résine époxy...

L'élaboration et la caractérisation des matériaux composites soulèvent de nombreux problèmes tant fondamentaux que technologiques. Aussi, le développement et l'abaissement du coût de ces matériaux de pointe impliquent qu'un important effort de recherche leur soit consacré dans les années à venir.

## I.2. Pourquoi des composites?

La figure I.1 présente la différence de comportement entre un matériau monolithique et une matrice renforcée par des fibres mises sous sollicitation en traction.

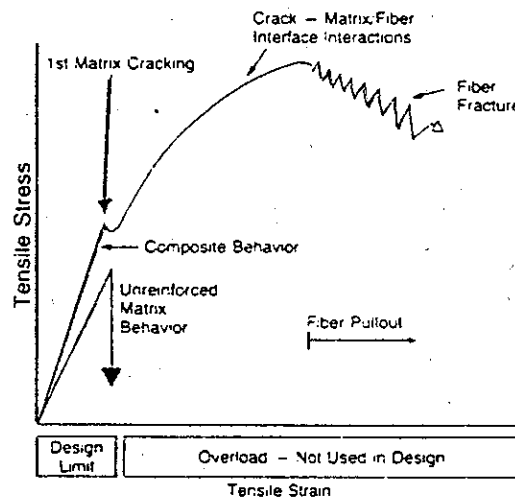


Figure I.1 : Courbe typique contrainte/déformation pour une matrice céramique et un composite.

Les matériaux monolithiques sont souvent limités par une faible ténacité, une fiabilité mécanique insuffisante, un comportement fragile à la rupture, une mauvaise résistance aux contraintes thermiques, une faible rigidité...

L'introduction d'une seconde phase peut améliorer ces propriétés en modifiant la microstructure du matériau. Ainsi, un matériau fragile peut être rendu plus résistant si on lui incorpore une autre phase qui constituera des interfaces. Ces interfaces dévient la fissure et rendent sa progression plus difficile. Cette approche a été largement utilisée dans les polymères où les interfaces sont introduits en ajoutant des fibres de verre ou de carbone dans le bain de polymères. Pour une résine époxy, par exemple, le facteur critique d'intensité de contrainte  $K_{IC}$  peut passer de 1.6 à 93  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  lorsque 50% en volume de fibres de carbone sont ajoutés et le travail requis pour casser l'échantillon est augmenté de  $2 \cdot 10^2 \text{ J/m}^2$  à  $10^5 \text{ J/m}^2$ .

Le développement et l'application de composites (matrice céramique, matrice métallique, cermets, et céramique / polymère) ont suscité ces dernières années des efforts importants pour comprendre les mécanismes de renforcement mis en jeu et mettre au point des technologies de fabrication et de tests adaptées. Ces efforts répondent à un besoin urgent de nouveaux matériaux plus résistants pour les nouvelles technologies (trains à grande vitesse, aéronautique et aérospatiale...). Il faut savoir que la technologie des matériaux composites à haute performance

est une technologie naissante et nécessitera encore beaucoup d'études à l'avenir surtout dans le cas des composites à matrice céramique (CMCs).

### I.3. Classification des matériaux composites.

#### *L'ancêtre des matériaux composites*

Avant d'aborder les différents types de matériaux composites, il est intéressant de remarquer que le matériau composite le plus ancien et qui, de plus, est naturel est le bois. Le bois est encore actuellement le matériau le plus utilisé si on se base sur le volume consommé. Ce matériau se distingue par

- 1°) un rapport résistance / poids élevé.
- 2°) des propriétés anisotropes.
- 3°) une bonne aptitude à être travaillé.

La plupart des bois ont une structure dite en anneau qui provient des cycles de croissance répétitifs durant les saisons de l'année. La structure du bois est constituée de cellules biologiques de forme allongée et de section carrée à peine visible à l'oeil nu qui sont entourées de fibrilles de diamètre submicronique. Cet agencement cellules/fibres constitue un composite naturel. La nature moléculaire principale ( 42% de la masse du bois ) est la cellulose, polymère de formule -  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . n peut avoir des valeurs supérieures à 30000. Le bois contient également beaucoup d'eau qui est absorbée par les microfibrilles. Les microfibrilles sont saturées lorsqu'elles contiennent 30 à 35 % en eau. Une augmentation du degré d'humidité d'un bois provoque une dilatation anisotrope. Par exemple:

- dans la direction radiale : 0.15 par % d'eau
- dans la direction tangentielle : 0.25 par % d'eau
- dans la direction longitudinale : 0.01 par % d'eau

Le tronc d'un arbre grossit en ajoutant un autre cercle à chaque saison de croissance, habituellement printemps-été, ou dans les régions tropicales saison humide-sèche. Lorsque la croissance est rapide, les cellules biologiques ont des parois minces et de larges cavités; plus tard, lorsque la vitesse de croissance ralentit, les cellules ont des parois plus épaisses et sont plus denses. Cette alternance de deux types de structure produit les anneaux de la section d'un arbre (figure I.4.). L'alternance de ces couches et l'orientation longitudinale des cellules donnent l'anisotropie du bois . Par exemple, suivant la direction il y a variation des propriétés telles que E,  $\alpha$ , conductivité....

Le tableau I.1. donne les principales propriétés de différents bois. On constate qu'en général, la résistance mécanique est plus élevée dans la direction longitudinale qui est la direction d'alignement des cellules.

Tableau I.1 : Propriétés de bois courants (12% d'humidité).

PROPERTY	WHITE OAK	PAPER BIRCH	DOUGLAS FIR	WHITE PINE	REDWOOD (OLD ROUGH GROWTH)
Density, g/cm <sup>3</sup>	0.68	0.55	0.50	0.38	0.40
Hardness (radial), N†	6000	4000	2900	1900	2100
Young's modulus, MPa	12,300	11,000	12,500	10,100	9200
Longitudinal‡ (10 <sup>6</sup> psi)	(1.78)	(1.60)	(1.81)	(1.46)	(1.33)
Strength MPa (psi)					
Tension (radial)§	5.4 (780)	—	2.4 (350)	—	1.7 (250)
Compression (long.)	51 (7400)	39 (5700)	51 (7400)	35 (5100)	42 (6100)
Compression (radial)	7.4 (1100)	4.1 (590)	5.2 (750)	3.2 (460)	4.8 (700)
Modulus of rupture	105 (15,200)	85 (12,300)	87 (12,600)	67 (9,700)	69 (10,000)

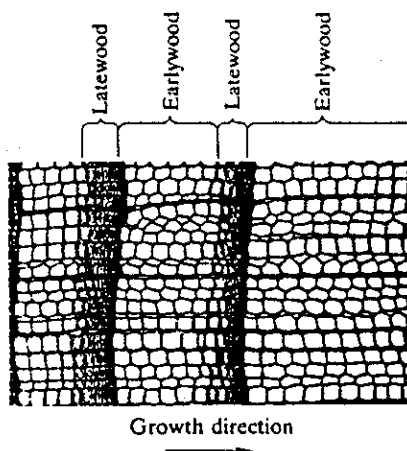


Figure I.2: Microstructure du bois.

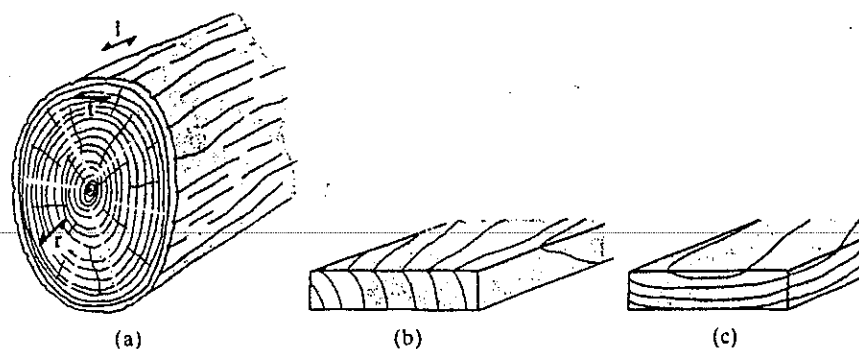


Figure I.3: Directions dans le bois.

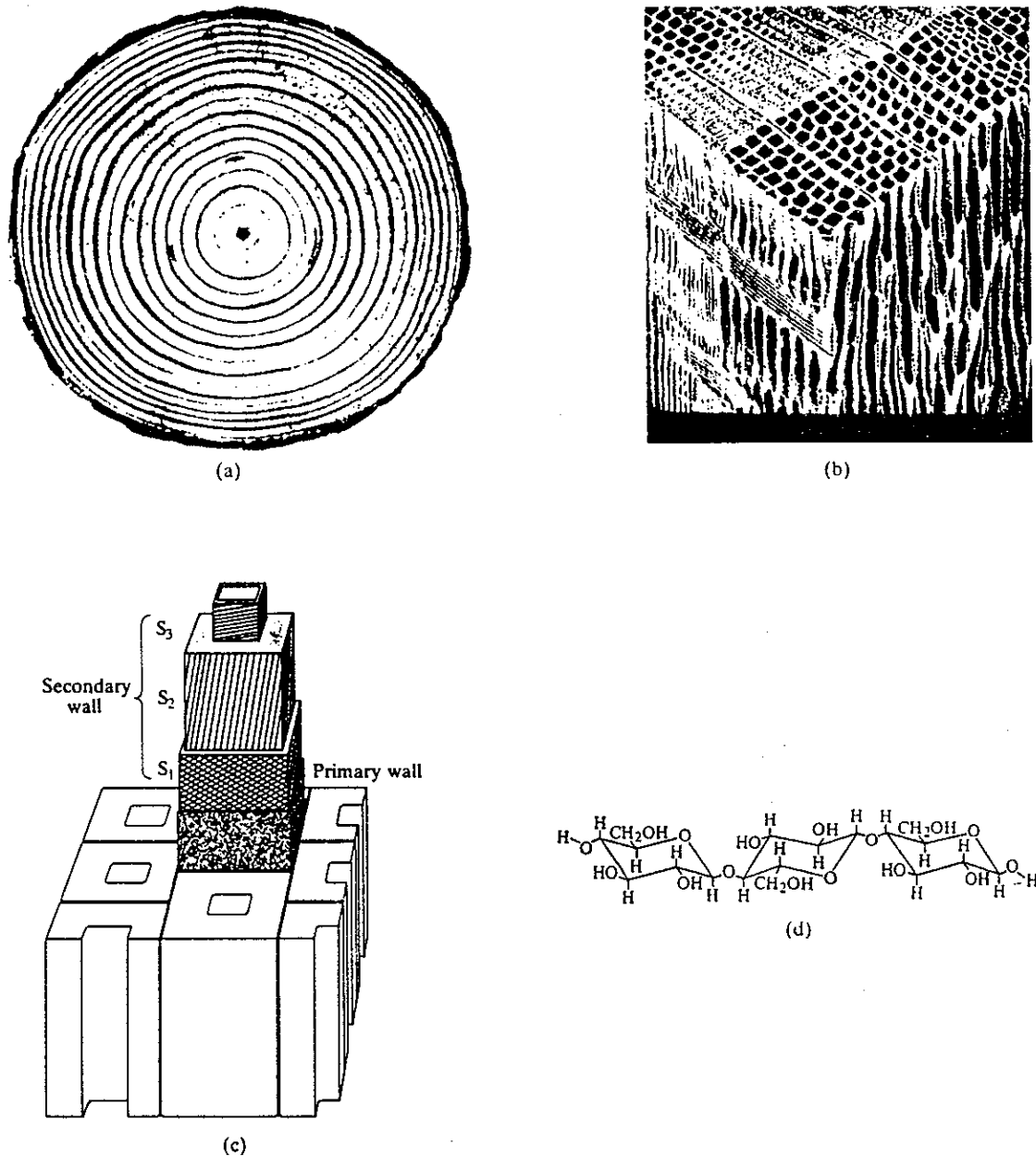


Figure I.4: Structure du bois: (a) anneaux de croissance annuels, (b) cellules biologiques, (c) microfibrilles de la paroi de la cellule, (d) cellulose.

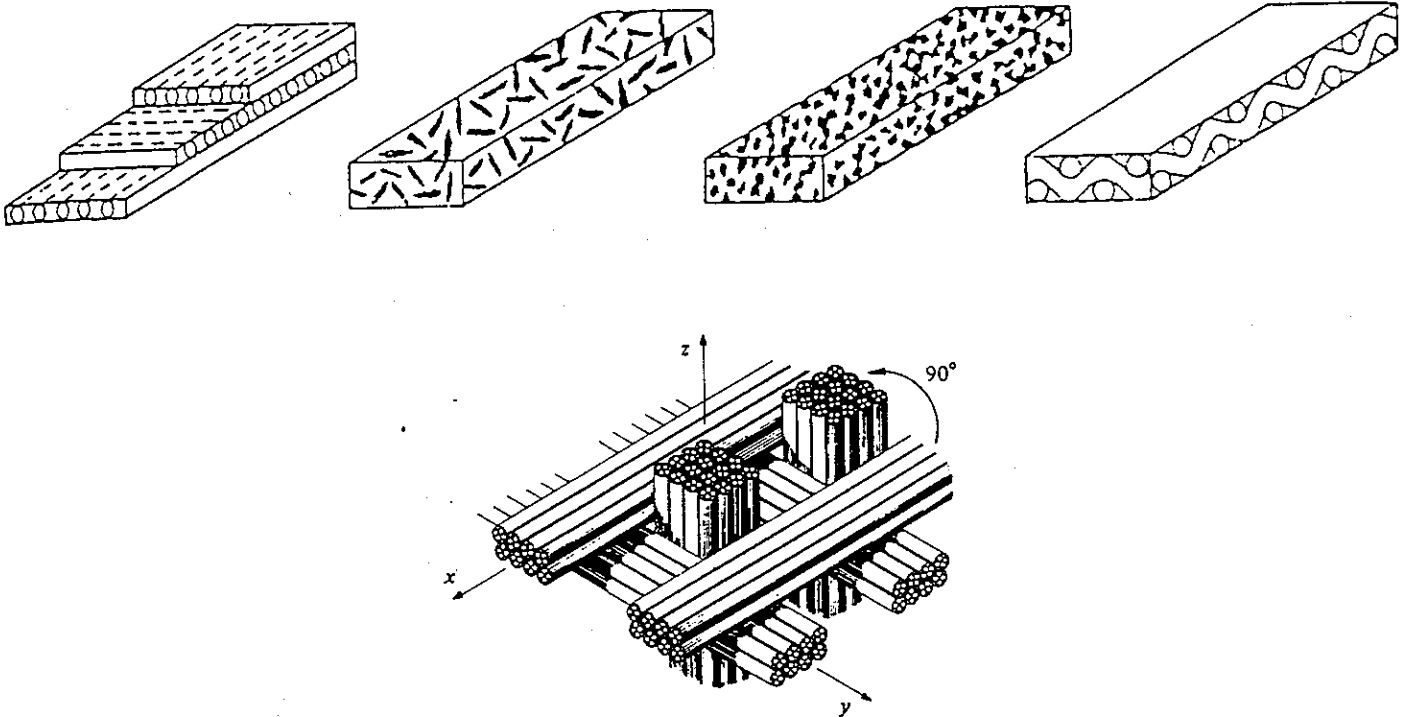
### Matériaux composites synthétiques

Il existe de nombreux types de matériaux composites classés suivant:

- la morphologie des constituants de renfort: trichites (monocristaux allongés), fibres courtes ou longues, filaments, particules sphériques ou irrégulières, plaquettes, feuilles...
- leur nature : organique, métallique, verre, céramique.

-leur disposition relative : fibres alignées (structure 1D) , croisées en deux ou trois dimensions (structures 2D et 3D), tissées, distribution aléatoire.

Les figures I.5. donnent des exemples de disposition relative des éléments de renforts.



Figures I.5 : Disposition de différents types de renforts de matériaux composites.

On distingue ainsi les composites à propriétés isotropes et anisotropes.

Les **composites isotropes** sont constitués d'une dispersion aléatoire de l'un des constituants dans l'autre servant de phase liante.

Par contre, les **composites anisotropes** constitués par des renforts fibreux ou filamenteux orientés présentent des propriétés anisotropes.

On peut également classer les matériaux composites selon la nature de la matrice qui conditionne très largement la technologie du procédé de fabrication et ultérieurement les conditions d'utilisation.

On retiendra :

1°) les **composites à matrice organique**, également appelés **FRP** "Fiber Reinforced Polymers".

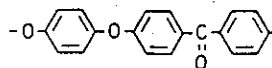
La matrice est constituée d'un polymère organique renforcé par des fibres de verre, de polyamides aromatiques, de bore, de carbone... Ces matériaux ont, pour des fractions volumiques de fibres de l'ordre de 60%, des caractéristiques mécaniques équivalentes voire supérieures à celles des aciers.

De plus, les masses volumiques sont 4 fois plus faibles. En raison de leur légèreté et de leur facilité de mise en oeuvre, ce sont les matrices organiques qui sont actuellement les plus utilisées.

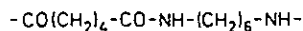
On distingue deux grands types de matrices polymères : les matrices thermoplastiques et les matrices thermodurcissables.

Les **matrices thermodurcissables** (résine époxyde, polyester insaturé) se sont développées en premier lieu. Ces résines présentent un certain nombre d'avantages notamment une grande fluidité durant la mise en oeuvre; cependant, leur mise en forme doit intervenir absolument avant la réaction de réticulation.

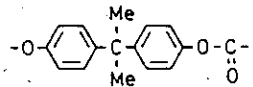
On développe actuellement des **matrices thermoplastiques**. Pour obtenir des résistances thermiques élevées ( $T \sim 250^\circ\text{C}$ ), il est nécessaire d'utiliser des polymères semi-cristallins. Le principal avantage des thermoplastiques est de permettre le thermoformage au départ de plaques, ainsi que le recyclage.



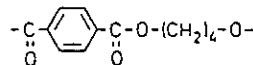
Poly(éther-éther-cétone de phénylène) (PEEK)



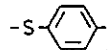
Poly(N-hexaméthylène-adipamide) (PA-66, Nylon 66)



Poly(carbonate de bisphénol-A) (PC)



Poly(butylène-téréphthalate) (PBTP)



Poly(sulfure de phénylène) (PPS)

*Figure I.6: Principales matrices thermoplastiques*

En dépit de leurs nombreux avantages, ils présentent certains inconvénients tels que :

- un emploi en température très limité (environ  $300^\circ\text{C}$ ) du fait de la faible stabilité thermique de la plupart des matières plastiques (figure I.7)
- un dégazage relativement important sous vide.
- une évolution dans le temps sous l'effet de la chaleur, des rayons UV et de l'humidité.
- des propriétés mécaniques médiocres dans la direction perpendiculaire aux fibres.

Enfin, la plupart de ces matériaux sont isolants.

En dépit de ces inconvénients, les composites à matrice organique représentent actuellement plus de 90 % des applications des composites.

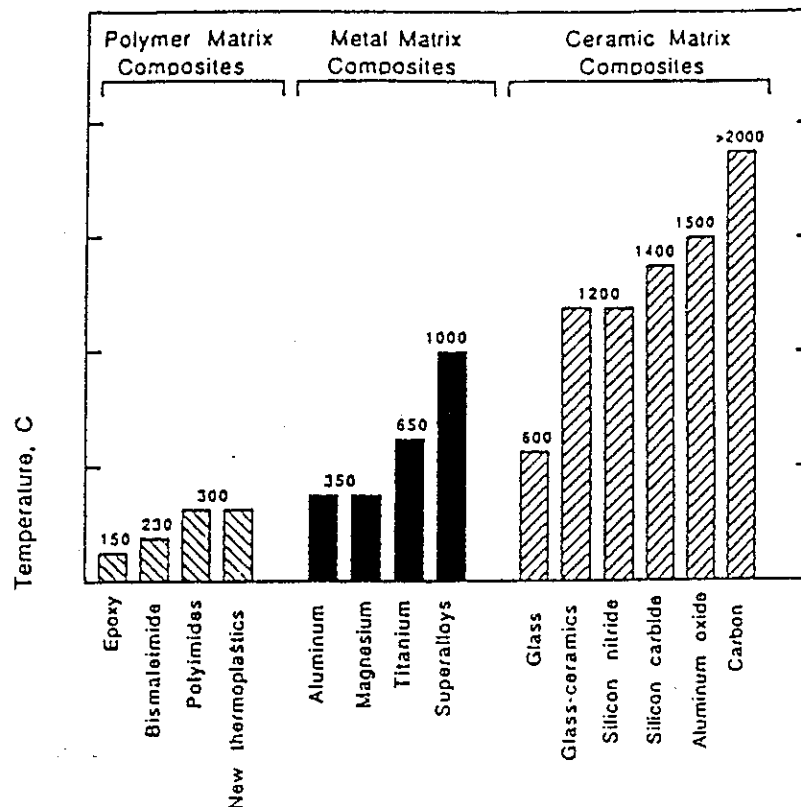


Figure I.7: Températures maximales d'utilisation de divers matériaux composites à matrice polymérique, métallique ou céramique.

2°) les composites à matrice métallique, également appelés MMC "Metal Matrix Composites".

L'utilisation de matrices métalliques est encore actuellement en grande partie au stade préindustriel. De part leur possibilité de déformation plastique, les métaux sont très intéressants pour assurer un transfert de charge optimum et sont susceptibles de donner naissance à des composites à haute résistance mécanique et ténacité élevée.

Les composites à matrice métallique développés à ce jour comprennent:

a) ODS "Oxide Dispersion Strengthening" pour lesquels le renforcement est obtenu par une dispersion de particules d'oxydes provenant d'une oxydation interne, d'une précipitation...

b) les composites à fibres constitués par une matrice en métaux légers (Mg, Al, Ti...) et des fibres céramiques (C, B, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Les industries aéronautiques, aérospatiales et automobiles ont initié et financé de très nombreuses recherches dans le domaine des composites à matrice légère (aluminium, titane, magnésium et leurs alliages). Ceux-ci trouvent leur intérêt dans l'augmentation de la résistance spécifique, le gain de poids et l'amélioration de la tenue en température.

Les composites à matrice métallique présentent de nombreux avantages:

- bonne ductilité,
- propriétés mécaniques supérieures à celles des composites à matrice organique,



- meilleure rigidité,
- gamme de température d'utilisation importante,
- bonne conductibilité thermique et électrique,
- pas de problème d'absorption d'humidité ou de vieillissement.

Néanmoins, de nombreux **inconvenients** subsistent tels que:

- la masse volumique reste plus élevée que les polymères,
- une réactivité élevée de la matrice vis-à-vis du renfort; les composites métalliques constituent, le plus souvent, des systèmes hors équilibre à haute température, d'où l'apparition dans certains cas de problèmes d'interface.
- de nombreuses fibres minérales sont mal mouillées par les métaux liquides ce qui rend difficile l'élaboration des composites par infiltration par voie liquide,
- des problèmes liés aux différences de coefficient de dilatation matrice-renfort apparaissent,
- enfin, les procédés d'élaboration sont plus complexes et donc plus coûteux que ceux mis en oeuvre dans le cas des matrices organiques.

### 3°) les composites à matrice céramique, également appelés CMCs "Ceramic Matrix Composites"

La céramique peut également constituer la matrice d'un composite. Un exemple très ancien est celui des ciments renforcés par des fibres d'asbeste ou encore plus récemment le carbone renforcé par des fibres de carbone.

La matrice céramique (oxyde, carbure, nitrure) peut contenir trois types de phases de renforcement:

- des longues fibres continues (couramment en SiC)
- des fibres courtes ou trichites (SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- des particules (ZrO<sub>2</sub>, TiC, TiB<sub>2</sub>, BN).

Les composites à matrice céramique sont principalement destinés à des applications à hautes températures pour lesquelles aucun autre matériau ne présente une résistance suffisante. Ils présentent, en outre, une très bonne inertie chimique.

La figure I.8 compare la résistance mécanique de différents composites et matériaux monolithiques en fonction de la température d'utilisation.

Parmi ces matériaux composites, les composites carbone-carbone constituent une classe particulière (matrice de carbone renforcée par des fibres de carbone) et présentent la meilleure résistance à températures élevées.

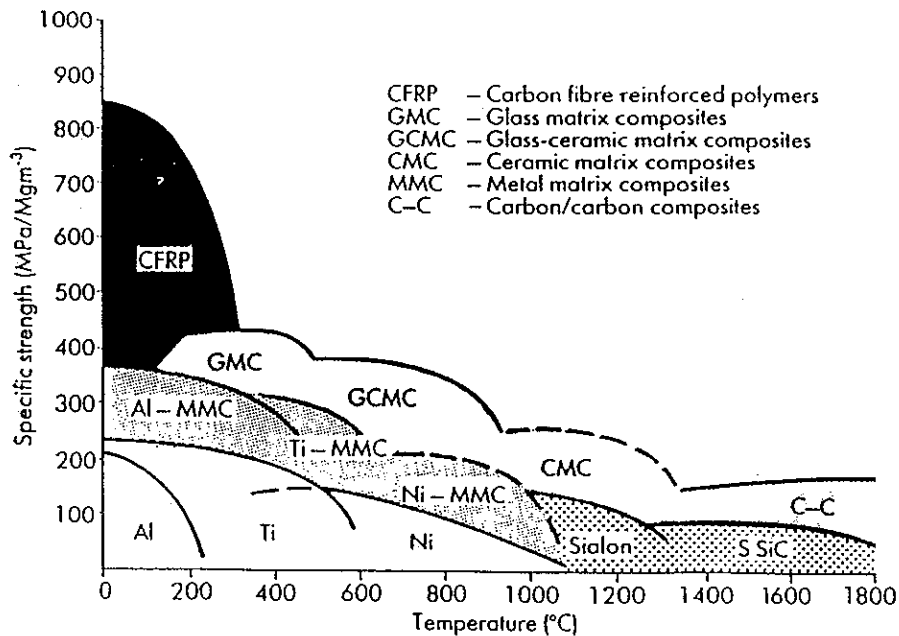


Figure I.8 : Evolution de la résistance spécifique de matériaux composites en fonction de la température.

## I.4. Caractéristiques des phases dispersées.

### I.4.1. Les particules

Les **particules** composant la phase de renforcement sont généralement équiaxiales présentant de faibles disparités entre les trois dimensions spatiales. Elles se présentent sous forme arrondie ou anguleuse (exemple: billes de verre, particules de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiC}$ ...)

Citons, également, l'utilisation au stade expérimental de **plaquettes** en alumine ou en carbure de silicium : petits disques de quelques  $\mu\text{m}$  de côté et d'1 ou 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

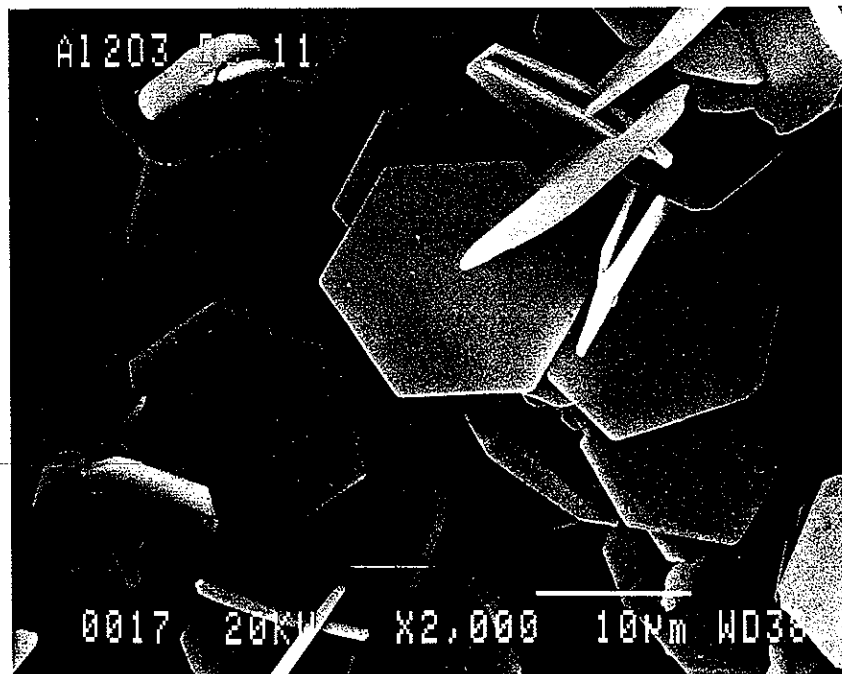


Figure I.9 : Plaquettes d'alumine.

## I.4.2. Les fibres

Les principaux agents de renforts fibreux et leurs caractéristiques sont rassemblés au tableau I.2.

Réf.		Densité (Mg/m <sup>3</sup> )	E (GPa)	R <sub>m</sub> (GPa)	E / ρ (N.m/g)	T° max. d'utilisation (°C)
<b>Trichites</b>						
	graphite (1)	2.2	700	20	318 000	
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (1)	3.1	400	7 - 14	130 000	
	SiC (1)	3.2	500 - 700	7 - 21	156 000 - 219 000	2 550
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	4.0	420 - 530	14	100 000 - 130 000	
<b>Fibres</b>						
<b>ELEMENTS</b>	carbone haut module (1)	1.95	390	2.2	200 000	
	carbone haute resistance (1)	1.75	250	2.7	140 000	
	carbone (2)	2.3	700		300 000	
	graphite (3)	1.8	276	2.8 - 3.5	150 000	> 3 000
	bore (1, 2)	2.6 / 2.3	400 / 400	3.0	150 000 / 170 000	
	beryllium (3)	1.9	300	-	160 000	
<b>CERAMIQUES</b>	silice (1, 3)	2.2 / 2.2	700 / 690	3.6 - 6.0 / 3.5	320 000	- / 1 800
	BeO (2)	3.0	400		130 000	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2, 3)	3.9 / 3.9 - 4.2	400 / 190 - 400	- / 1.4 - 2.1	100 000 / 50 000 - 95 000	- / 2 280 - 2 400
	Mullite (3)	2.7 - 3.1	150 - 186	1.6 - 2.7	55 000 - 60 000	2 200 - 2 600
	SiC (2)	3.2	500		160 000	
	β-SiC multifilament (3)	2.55	193	2.62	75 000	2 200
	SiC monofilament (3)	3.05	410	3.45	130 000	2 375
	SiTiCO (3)	2.5	193	2.76	80 000	2 375
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2, 3)	3.2 / 2.5	400 / 296	- / 3.3	120 000 / 118 000	- / 2 200
	verre E (1)	2.6	73	3.4	30 000	
verre R (1)	2.53	86	4.4	34 000		
	verre (2)	2.4	70 - 140	-	30 000 - 60 000	
<b>POLYMERES</b>	asbeste (1)	2.5	160	6	65 000	
	aramide (2)	1.3	125		100 000	
	polyamide aromatique (1) (Kevlar 49)	1.45	130	2.7	90 000	
<b>Fibres étirés</b>						
<b>METAUX</b>	acier (1)	7.8	210	4	27 000	
	acier inoxydable (1)	7.9	200	2.4	25 000	
	Mo (1)	10.3	365 - 410	2.1	35 000 - 40 000	
	W (1)	19.3	345	2.9 - 4	18 000	

Il existe une certaine dispersion des résultats donnés dans la littérature en raison des origines différentes des fibres. Les propriétés des fibres dépendent de plusieurs facteurs dont les principaux sont:

- la composition qui détermine la résistance mécanique de la fibre, sa résistance à la dégradation par réactions chimiques, d'oxydation, de corrosion...), les propriétés physiques et thermiques liées au type et au nombre de liaisons atomiques.
- l'élaboration qui joue un rôle important dans la structure microscopique de la fibre (état de surface, monocristal ou polycristal, amorphe...)
- la structure par le nombre de défauts, leur localisation, la taille et la forme de la fibre...
- les conditions de test qui affectent la résistance mesurée.

#### I.4.2.1. LES TRICHITES

Une première catégorie d'agents de renforcement fibreux est constituée par les trichites: (Figure I.10)

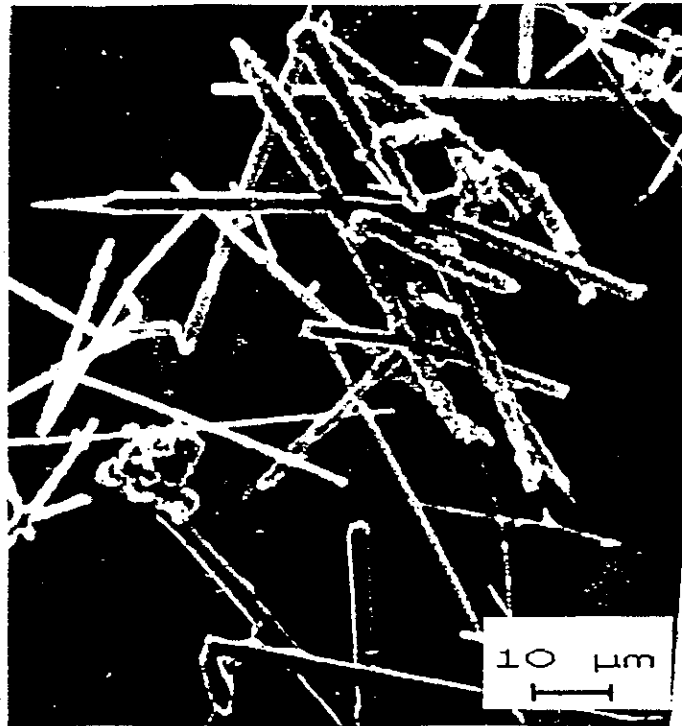


Figure I.10: Trichites de SiC.

Ce sont des monocristaux allongés de 10 à 100  $\mu\text{m}$  de longueur et de 0.1 à 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, pratiquement exempts de défauts et atteignant des résistances proches de la limite théorique ( $R_m \approx E/15$ ). Les trichites de céramiques sont les plus intéressants à cause de leur légèreté. Le frein à leur expansion dans le domaine des composites est leur coût élevé et la suspicion de leur caractère cancérigène.

Un grand nombre de techniques ont été développées particulièrement pour la synthèse de trichites métalliques:

- à partir de métaux laminés, d'alliages eutectiques,
- par condensation à partir d'une phase vapeur,

- par électrolyse,
- par refroidissement brusque de solutions aqueuses,
- par des procédés vapeur-liquide-solide,
- par réduction de sels métalliques,
- par des changements de pression.

Pour les trichites d'oxydes, la technique la plus couramment utilisée est une lente oxydation d'un métal sur un substrat réfractaire sous atmosphère contrôlée.

Pour des trichites de carbures et de nitrures, d'autres méthodes ont été développées. Citons à titre d'exemple la synthèse de trichites de SiC par VLS process, par pyrolyse d'écorce de riz... De toutes ces techniques, la déposition en phase vapeur donne les meilleurs résultats.

La résistance mécanique des trichites diminue lorsque la température augmente (figure I.11) mais reste 20 fois plus élevée que la résistance du matériau polycristallin dense correspondant à la même température (tableau I.3).

Notons cependant que les trichites ne présentent pas toujours la résistance maximale en raison de la présence de défauts internes, de surface, de couches d'oxydes...

**Tableau I.3: Différences de résistance entre les trichites et les matériaux polycristallins.**

Matériau	(MPa)	
	polycristallin massif	trichite
Fer	27	13100
cuivre	1	2760
silicium	34	3790
graphite	270	20700
carbure de bore	155	6650
alumine	551	42750
carbure de silicium	207	20700

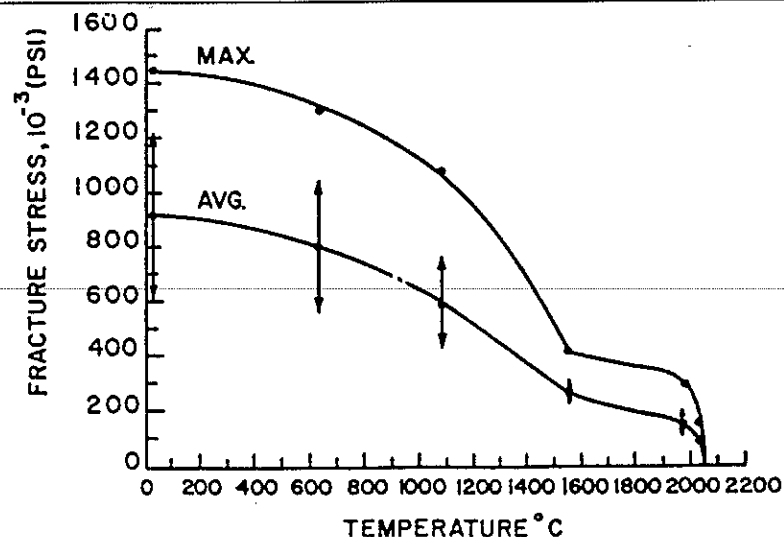
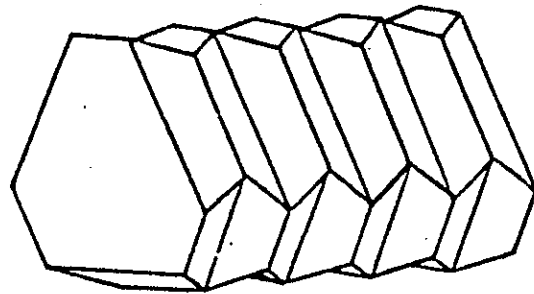
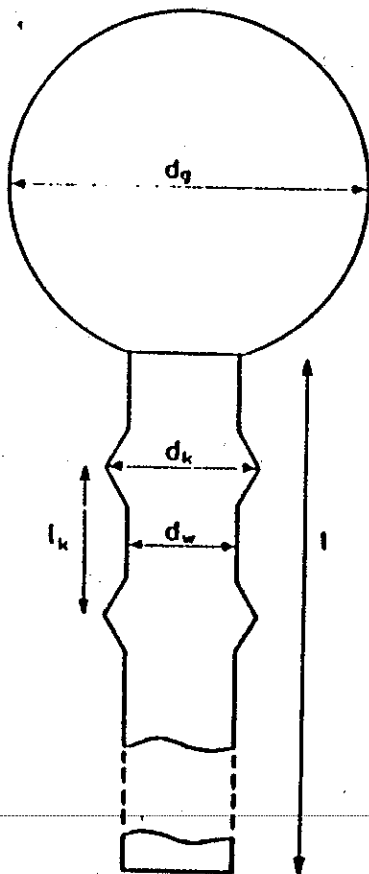
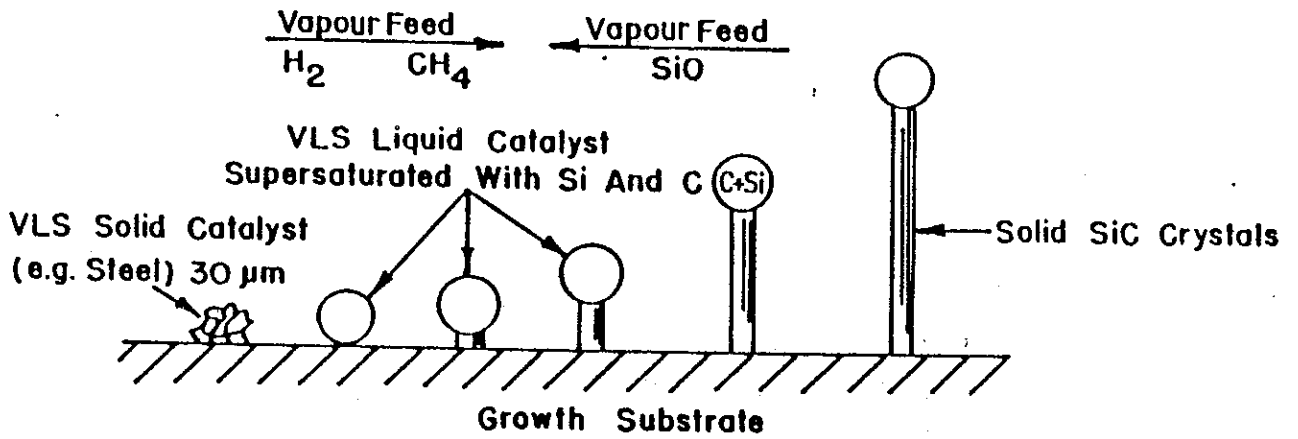


Figure I.11: Résistance de trichites en alumine en fonction de la température.

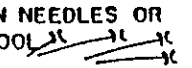


# VLS GROWTH OF SiC WHISKERS .

Temperature = 1400°C



Typical zigzag morphology

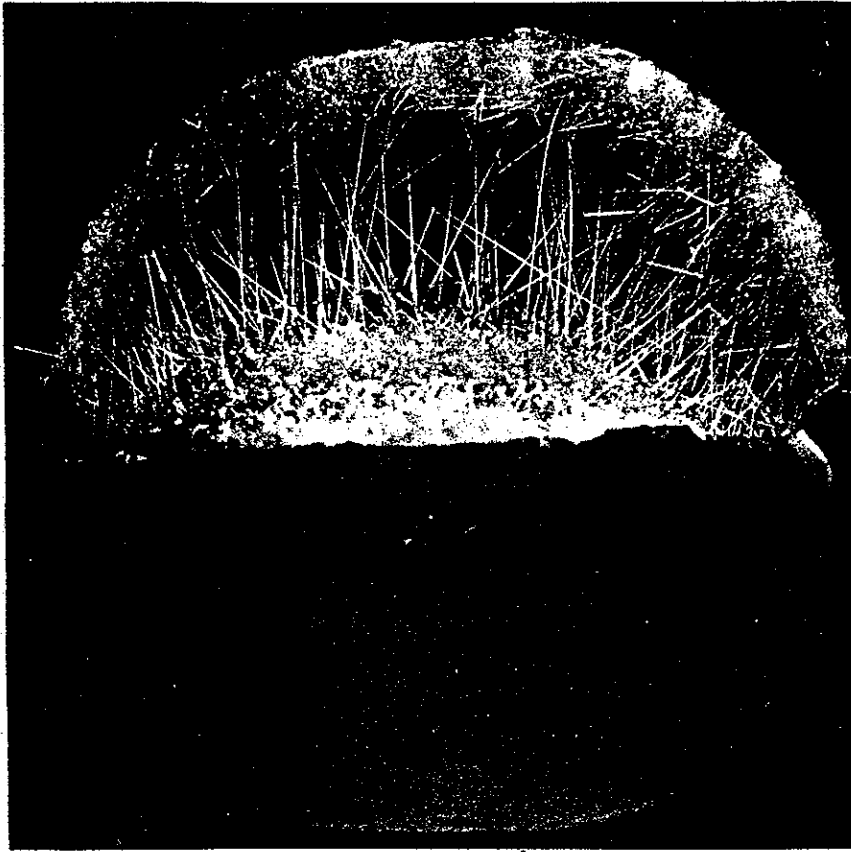
Degree of gas phase supersaturation.

TYPE AND COLOUR OF GROWTH	1 BLACK	2 BLACK & GREY	3 WHITE	4 LIGHT GREEN	5 GREEN	6 BLUE	HIGH SUPER SATURATIONS ARE UP + LOW SUPER SATURATIONS ARE DOWN +
D BALLS	BLACK 1D BALLS	BROWN 2D BALLS	WHITE 3D BALLS	LIGHT GREEN 4D BALLS	GREEN 5D BALLS	BLUE 6D BALLS	MOST ALL FIBRE BALLS *****
C BRANCHES	BLACK 1C BRANCHES	BROWN 2C BRANCHES	WHITE 3C BRANCHES	LIGHT GREEN 4C BRANCHES	GREEN 5C BRANCHES	BLUE 6C BRANCHES	FIBRE TYPE SIDE BRANCHES ON NEEDLES OR WOOL 
B WOOL	BLACK 1B WOOL	BROWN 2B WOOL	WHITE 3B WOOL	LIGHT GREEN 4B WOOL	GREEN 5B WOOL	BLUE 6B WOOL	WOOL FIBRE 1-3 MICRON DIAMETER 
A NEEDLES	BLACK 1A NEEDLES	BROWN 2A NEEDLES	WHITE 3A NEEDLES	LIGHT GREEN 4A NEEDLES	GREEN 5A NEEDLES	BLUE 6A NEEDLES	NEEDLES FIBRE 4-8 MICRONS DIAMETER 
← CARBON RICH GASES				SILICON RICH GASES →			

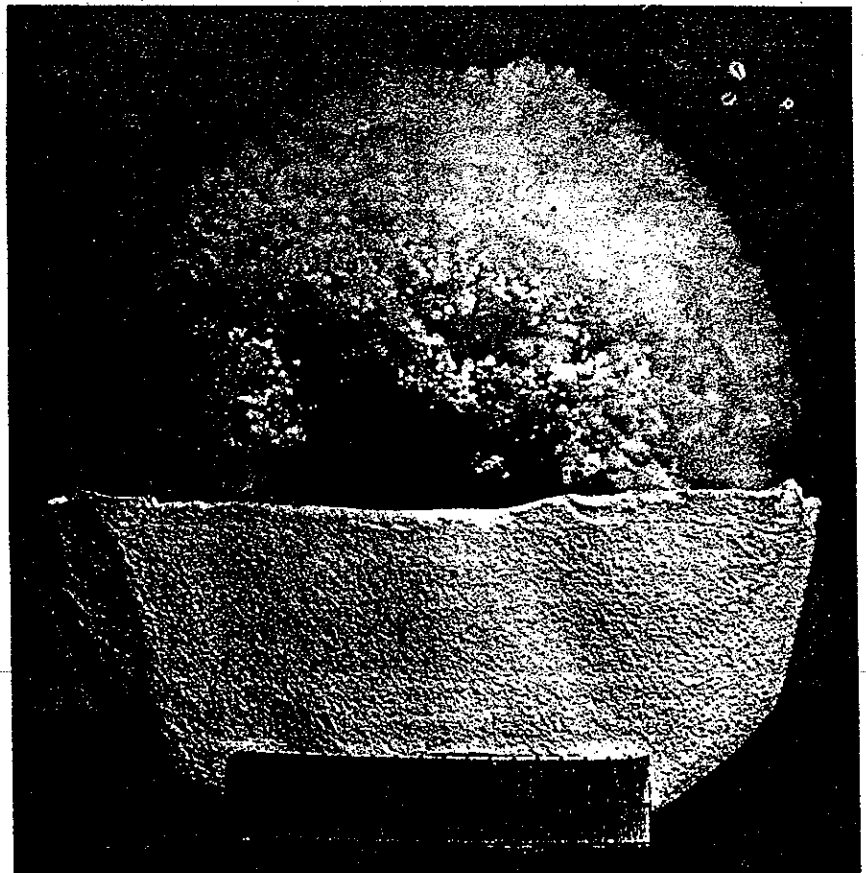
— INCREASED CH<sub>4</sub> CONTENT  
 = REDUCED N<sub>2</sub> FLOW  
 == REDUCED CO FLOW

Gas phase stoichiometry.

- At supersaturation level (A) : - large diameter needles
  - pure  $\beta$ -SiC
  - smooth surface
  - triangular cross section.
- For higher supersaturation level (B) : → multiple growth sites
  - many smaller  $\beta$  and  $\alpha$  SiC ns.
- At conditions C → excess supersaturation → activation of secondary growth sites on the sides of whiskers → small branches.
- At highest supersaturation level :- all growth is the side branch type.



*Figure 36. Needle-Like Sapphire Whiskers Grown in Alumina Boat. (Sutton et al, Ref. 486).*



*Figure 37. Wool-Like Sapphire Whiskers Grown in Alumina Boat. (Sutton et al, Ref. 486).*



**I.4.2.2. LES FIBRES**

Une deuxième catégorie comprend les fibres; celles-ci peuvent être classées comme suit:

**- les fibres de verre**

Le terme "verre" est très large, il s'applique aux silicates mais aussi à toutes substances qui à la suite d'un refroidissement rapide peuvent former un verre. Les verres sont relativement instables chimiquement et thermiquement comparés aux matériaux cristallins équivalents; aussi, il n'y a pas d'intérêt de fabriquer des fibres amorphes.

Il existe actuellement deux compositions principales de fibres de verre:

- les compositions à haute teneur en alcalins (verre à vitre, à bouteilles..). Dans ce cas, la température d'effilage peut être réduite à 1000°C. Ces verres sont cependant vulnérable à l'attaque de l'eau.
- les compositions à faible teneur en alcalins (alumino-borosilicate). Ce type de verre est plus coûteux.

Le diamètre des fibres obtenues se situe entre 5 et 10 microns.

En raison de son prix de revient modéré, la fibre de verre est actuellement la plus employée principalement dans les composites à matrice polymérique. En effet, les fibres de verre sont fort résistantes, relativement bon marché et présentent un module d'élasticité beaucoup plus élevé que les matières en polymères. Les composites renforcés par fibres de verre présentent une résistance à la traction plus faible que la plupart des métaux mais le rapport résistance/densité est très élevé. De même, la rigidité est un facteur significatif surtout en présence de forces compressives et de flexion et se compare à partir du rapport  $E/\rho$ .

Le tableau I.4 présente les valeurs de densité, de module d'élasticité et de rigidité de deux composites verre-plastique comparés avec des matériaux courants.

**Tableau I.4 : Rapports module d'élasticité/masse volumique de matériaux courants.**

MATERIAL	DENSITY, Mg/m <sup>3</sup>	YOUNG'S MODULUS, GPa	$E/\rho$ N·m/g
Aluminum	2.7	70	26,000
Iron and steel	7.8	205	26,000
Magnesium	1.7	45	26,000
Glass (soda-lime)	2.5	70	28,000
Wood (spruce)	0.43	11	26,000
Wood (birch)	0.61	16	27,000
Polystyrene	1.05	2	2,700
Polyvinyl chloride	1.3	<4	<3,500
50 v/o glass-plastic*	~1.9	~37	~20,000
70 v/o glass-plastic*	~2.1	~50	~24,000

\* Values for these composites vary, depending on the plastic; these values are typical of most glass-reinforced plastics.

Nous remarquons, à l'examen du tableau I.4, que tous les matériaux ont des valeurs de rigidité  $E/\rho$  comparables exceptés les plastiques non renforcés.

Pour que le transfert de charge entre la matrice et l'agent de renfort puisse s'effectuer de manière optimale, il est souvent nécessaire d'augmenter l'adhésion entre la fibre et la matrice. Ceci a conduit dans le cas des fibres de verre à la mise au point d'un ensimage. Celui-ci comporte un agent de couplage c'est-à-dire un réactif capable de se lier chimiquement avec une matrice organique et la surface de la fibre de verre comme l'illustre la figure I.12.

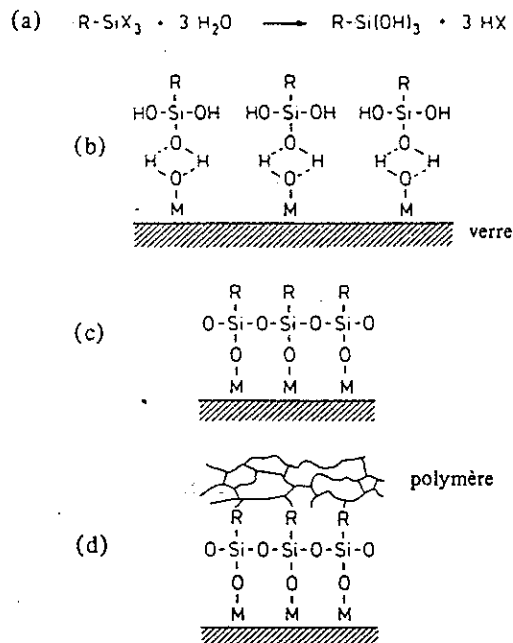


Figure I.12 : Réaction d'un agent de couplage à l'interface fibre de verre-polymère.

### - les fibres de carbone

Les fibres de carbone présentent des propriétés de résistance nettement supérieures aux fibres de verre. Près de 90 % de l'armature de l'avion Voyager est réalisé avec des composites à base de fibres de carbone. Les composites fibres de carbone / résine époxy se caractérisent par une grande rigidité ( $E/\rho$  élevé) et un faible poids.

Initialement, les fibres de carbone étaient fabriquées par dégradation thermique de fibres organiques synthétiques (soie artificielle) ou naturelles (coton).

Par un simple traitement à  $300^\circ\text{C}$  de la fibre pour éliminer l'eau et le  $\text{CO}_2$  suivi d'un traitement à  $1000^\circ\text{C}$  pour éliminer l'hydrogène, on produit une sorte de laine de carbone. En ajustant proprement la température et l'atmosphère, on peut obtenir une fibre très rigide ( $E \approx 40 \text{ GPa}$ ,  $R_f \approx 0.7 \text{ GPa}$ ).

Ce procédé nécessite beaucoup de précautions pour éviter l'oxydation accidentelle du carbone provenant de la décomposition des hydrocarbures ce qui provoque la formation d'aspérités en surface et un affaiblissement de la fibre.

Un tissu de soie peut également être traité de cette manière pour donner un tissu de carbone.

De telles fibres ("Carbonized rayon") ont été utilisées comme isolants thermiques et dans les plastiques renforcés (1950).

Des fibres de carbone de haut module ( $\approx 150-400$  GPa) sont fabriquées en étirant la fibre de carbone à haute température ( $2000^\circ\text{C}$ ) ce qui permet de transformer une structure microcristalline aléatoire en une structure orientée.

Actuellement, la plupart des fibres de carbone sont fabriquées à partir de polyacrylonitrile (PAN polyvinyl) sous atmosphère contrôlée. Ce polymère est plus cher que la soie mais donne un meilleur rendement. De plus, une structure partiellement orientée peut être obtenue par une décomposition progressive de la fibre acrylonitrile. La fibre de carbone obtenue a un diamètre de 7 microns.

Les fibres de carbone ont des limitations telles que leur sensibilité à l'oxydation, leur haute conductibilité thermique, leur faible résistance à l'abrasion... Pour y remédier, des substances telles que SiC ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  peuvent être déposées sur les fibres de carbone par réaction chimique améliorant ainsi la stabilité chimique à haute température de la fibre.

#### - Les fibres de bore

L'utilisation de la fibre de bore est limitée en raison de son coût élevé. Sa fabrication est en effet très complexe. On part d'un fil précurseur en tungstène, très fin ( $10\ \mu\text{m}$ ) qui est chauffé en atmosphère d'hydruure ou d'halogénure de bore qui se décompose au contact du fil de tungstène. Par dépôt progressif d'une couche de bore, on obtient un fil de l'ordre de  $100\ \mu\text{m}$ . Ces fibres sont parfois recouvertes d'un dépôt de carbure de bore.

#### - les fibres organiques

Les fibres d'aramide (par exemple Kevlar 49, Twaron HM) sont des fibres polymères et présentent l'avantage de se déformer plastiquement avant la rupture. Cependant, les valeurs plus faibles de rigidité et de résistance en compression comparées aux fibres de carbone en font un renfort de composite de second choix. De plus, elles absorbent l'humidité.

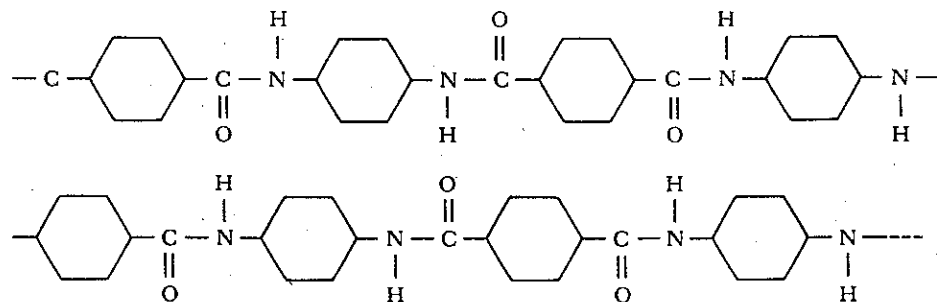


Figure I.13: Structure du Kevlar.

#### - les fibres céramiques.

Lorsque l'on compare la résistance mécanique des fibres ayant des structures différentes, on constate l'importance de l'état cristallin sur les performances des fibres.

Fibres de verre	4.6 GPa
Fibres céramiques polycristallines	1.4 GPa
Trichites de céramiques (monocristaux)	6.8 GPa
	40 GPa pour l'alumine.

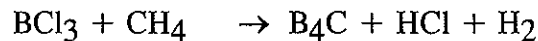
Il existe plusieurs méthodes de fabrication de fibres céramiques:

1°) *Evaporation d'une suspension colloïdale* : On dépose un fin film d'une suspension contenant l'oxyde sur une surface plane qui est rapidement chauffée. Lors de l'évaporation, des fibres sont formées par fissuration du film. Les fibres sont collectées et chauffées pour les stabiliser thermiquement et mécaniquement. De cette manière, on obtient des fibres de 0.5 à 5 cm de longueur et de 0.3 cm d'épaisseur, elles se caractérisent par une faible résistance en traction et sont utilisées comme isolants thermiques. Exemple:  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ .

2°) *Extrusion d'un mélange de fines poudres céramiques* dans un milieu dispersant. On obtient ainsi dans le cas de l'alumine des filaments de 12  $\mu m$  de diamètre atteignant des résistances de 3.5 GPa. La méthode comprend cependant un risque de croissance exagérée des grains lors du traitement thermique de solidification.

3°) *Déposition en phase vapeur* : Il s'agit généralement de la réduction ou de la décomposition d'un composé volatil sur une surface chauffée, habituellement un filament.

1200°C



Le substrat doit être conducteur pour pouvoir être chauffé et on utilise très souvent un filament de tungstène.

Remarquons que les filaments produits (B, SiC,  $B_4C$ ...) sont des composites puisque le coeur en W est recouvert d'un matériau céramique polycristallin.

4°) *Méthode "Coeur-Fourreau"*: Un tube en silice (le fourreau) est rempli avec le matériau coeur (par exemple  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , verres...) puis fermé par fusion du verre à la flamme.

5°) *Remplissage d'un tube de verre par du métal fondu* permet de fabriquer des fibres métalliques.

Parmi toutes ces méthodes de fabrication, la déposition en phase vapeur est la plus répandue et les fibres céramiques les plus prometteuses sont les fibres d'oxydes ( $Al_2O_3$ ), de carbures ( $B_4C$  et SiC) et de bore.

La figure I.14 présente un exemple de fibres courtes de SiC.



Figure I.14 : Fibres courtes de carbure de silicium.

# Properties of Candidate Fibers for Ceramic-Matrix Composites\*

Fiber	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma$ (ksi (MPa))	E (Msi (GPa))	Diameter ( $\mu$ m)	Maximum-use temperature (°F)
<u>Alumina</u>					
Fiber FP†	3.9	200 (1.38)	55 (380)	21	2400
PRD166†	4.2	300 (2.07)	55 (380)	21	2550
Sumitomo	3.9	120 (1.45)	28 (190)	17	2280
<u>Mullite</u>					
Nextel 440‡	3.1	250 (2.7)	30 (186)	12	2600
<u>Mullite/GIs</u>					
Nextel 312‡	2.7	225 (1.55)	22 (150)	12	2200
<u><math>\beta</math>-SiC</u>					
Multifilament					
NICALON†	2.55	380 (2.62)	28 (193)	10	2200
<u>SiTiCO</u>					
Tyranno**	2.5	400 (2.76)	28 (193)	10	2375
<u>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></u>					
TNSN††	2.5	362 (3.3)	43 (296)	10	2200
<u>SiC whisker</u>					
VLS#	3.2	1200 (8.3)	84 (580)	4-7	2550
<u>SiC monofilament</u>					
SCS-6‡‡	3.05	500 (3.45)	60 (410)	140	2375
Sigma††	3.4	500 (3.45)	60 (410)	100	2300
<u>Pure fused silica</u>					
Astroquartz***	2.2	500 (3.45)	10 (69)	9	1800
<u>Graphite</u>					
T300†††	1.8	400 (2.76)	40 (276)	10	>3000
T40R†††	1.8	500 (3.45)	40 (276)	10	>3000

\*

(

Les propriétés mécaniques des différents types de fibres utilisés pour la fabrication des composites sont comparées graphiquement aux figures I.15.

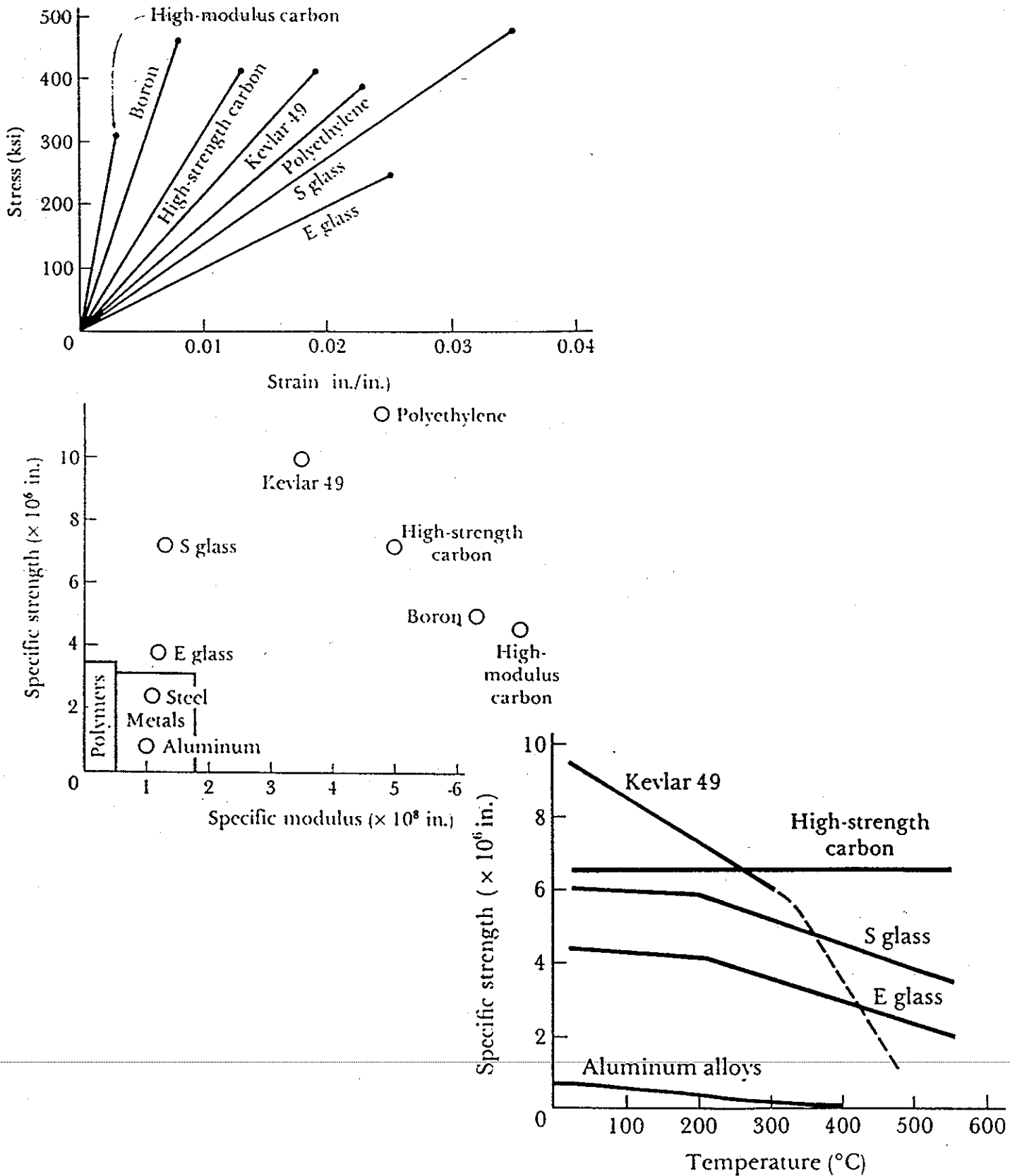


Figure I.15.: Comportement mécanique de différentes fibres de renfort.

## I.5 Description des mécanismes de renforcement.

La présence d'une seconde phase dans une matrice induit une augmentation de l'énergie de fissuration ( $G_{IC}$ ) du matériau par l'intermédiaire de divers mécanismes de renforcement.

Pour l'examen de ces mécanismes de renforcement, nous distinguerons deux types de composites :

- les matrices renforcées avec des particules.
- les matrices renforcées avec des fibres ou trichites.

### I.5.1 Composites particulaires

L'augmentation de ténacité des composites à dispersoïdes est habituellement attribuée soit à l'interaction directe du front de fissure avec la phase dispersée, soit à des modifications microstructurales localisées en front de fissure et donc de l'état de contrainte au voisinage immédiat de la fissure.

On distingue plusieurs mécanismes de renforcement:

#### A) MISE SOUS CONTRAINTE DE LA MATRICE

La matrice peut être mise sous contrainte lorsque les coefficients de dilatation thermique de la matrice ( $\alpha_m$ ) et de la phase dispersoïde ( $\alpha_p$ ) sont différents.

- Lorsque la différence  $\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_p$  est positive, lors du refroidissement après frittage, les particules dispersoïdes sont mises en compression et la matrice en traction ce qui peut générer la formation de fissures radiales dans la matrice.
- Lorsque la différence  $\Delta\alpha < 0$ , les particules se contractent plus que la matrice ce qui provoque une décohésion entre la matrice et le dispersoïde si la liaison à l'interface n'est pas forte.

Ces deux phénomènes sont illustrés à la figure I.16 et la contrainte exercée autour de la particule peut se calculer par la relation [1]:

$$P = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{(1+\nu_m)}{2E_m} + \frac{(1-2\nu_p)}{E_p}} \quad [1]$$

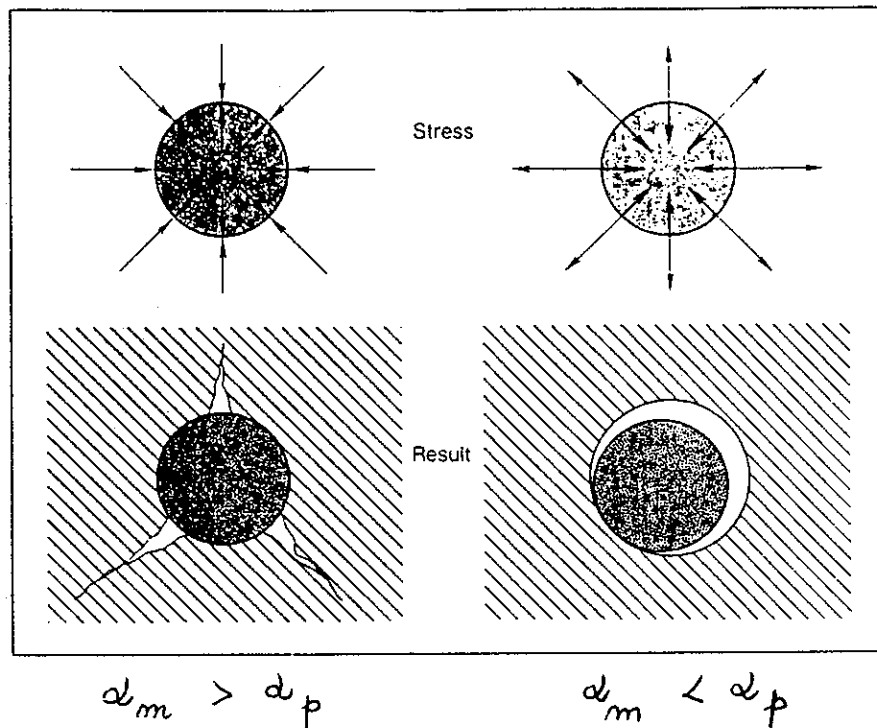


Figure I.16 : Mécanismes de mise sous contrainte de la matrice.

### B) MICROFISSURATION

D'après la relation [1], l'amplitude des contraintes internes induites par la présence de dispersoïdes est uniquement fonction de la différence des coefficients élastiques ( $\alpha$ ,  $E$ ,  $\nu$ ) et non de la microstructure.

En général, cependant, les fissures se forment pour une taille de particule  $D$  supérieur à une taille critique  $D_C$ .

Lange a établi la relation suivante :

$$D_C = Cte / \sigma_{\max}^2$$

( $\sigma_{\max}$  étant la contrainte qui s'exerce au niveau de la particule).  
qui donne la taille critique  $D_C$  en-dessous de laquelle les microfissures ne sont pas formées.

Il est évident que la présence de microfissures associées à de larges particules a pour conséquence une taille de défaut critique importante qui conduit à réduire considérablement la résistance à la rupture. Dès lors, l'augmentation de la ténacité se fait aux dépens de la résistance à la rupture.



### C) TRANSFORMATION DE PHASE

Aux contraintes induites par la dispersion de particules (contraintes dues aux différences de coefficients élastiques  $\alpha$ ,  $E$  et  $\nu$  entre matrice et particules) s'ajoutent des contraintes provenant d'une transformation allotropique avec variation de volume et de forme des particules dispersées. L'exemple le plus spectaculaire est celui de la zirconie.

La concentration de contrainte localisée autour du front de fissure induit la transformation des particules de l'état métastable (t -  $ZrO_2$ ) à l'état monoclinique (m -  $ZrO_2$ ) qui s'accompagne d'une augmentation de volume de 3 à 5 % à l'intérieur de la zone d'endommagement.

Cette zone se trouve en compression ce qui nécessite un accroissement de l'énergie nécessaire afin de propager la fissure.

Figure I.17 : Renforcement par transformation de phase.

### D) MICROFISSURATION INDUITE SOUS CONTRAINTE

Nous avons vu, précédemment, que la présence de contraintes résiduelles liées aux différences de coefficients élastiques ( $E$ ,  $\nu$  et  $\alpha$ ) entre la matrice et la particule pouvait donner lieu à la formation de microfissures. Si la taille des particules est  $< D_C$ , la microfissuration n'est plus spontanée mais peut être induite sous l'action du champ de contrainte existant en front de fissure (macrofissure).

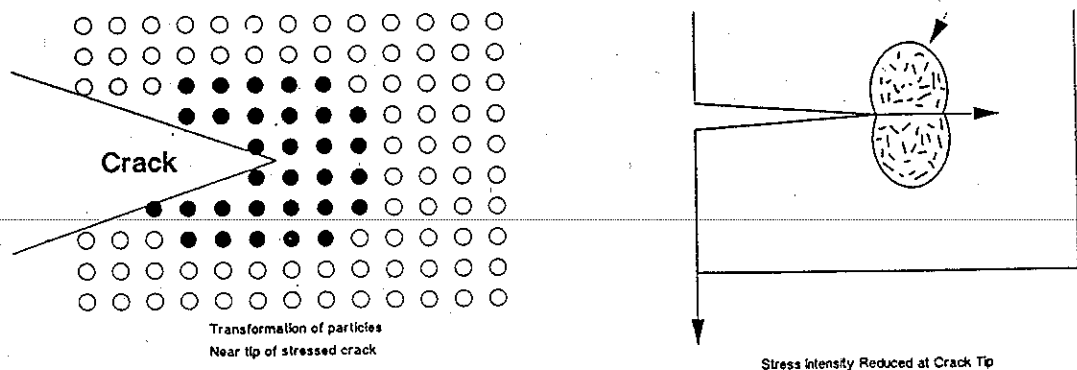


Figure I.18 : Renforcement par transformation de phase induite sous contrainte.

### E) BLOCAGE DE FISSURE OU FISSURATION AROUEE "CRACK BOWING"

La fissure, ancrée par les particules dispersées qui jouent le rôle d'obstacle, se courbe sous l'effet de la contrainte ce qui conduit à une augmentation de l'énergie de rupture.

$$\gamma = \gamma_0 + T/d \text{ avec}$$

T : tension de ligne =  $2/3(C\gamma_0)$

C : taille des fissures

d : libre parcours moyen entre particules.

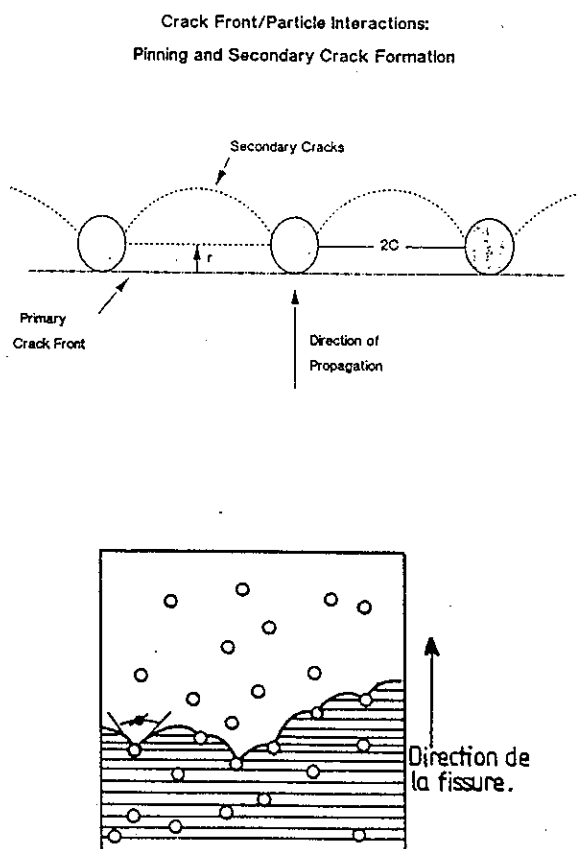


Figure I.19 : Renforcement par blocage de fissure.

### F) DEVIATION ET MULTIPLICATION DE FISSURE

L'interaction entre le front de fissure et la phase dispersée conduit généralement à une déviation de la fissure. Ceci peut être produit par les contraintes localisées autour des particules (liées aux différences de coefficients élastiques) ou en présence d'interfaces peu résistants.

La fissure principale peut également se diviser en plusieurs ramifications par suite de l'orientation préférée des plans de rupture. Ce phénomène de fissuration multiple conduit à une diminution de la force motrice de la fissure et donc au renforcement du matériau.



Figure 1.20 : Renforcement par déviation et multiplication de fissure.

Le renforcement par déviation de fissure dépend fortement de la forme du dispersoïde. Une augmentation de 100 % peut être attendue pour des composites renforcés avec des particules sphériques ou petits cylindres avec un rapport longueur/diamètre  $< 3$ .

Par contre, les composites renforcés avec des fibres courtes ou trichites (aspect ratio 7  $\rightarrow$  12) ont des ténacités jusqu'à 2 fois plus élevées que pour les composites particulaires.

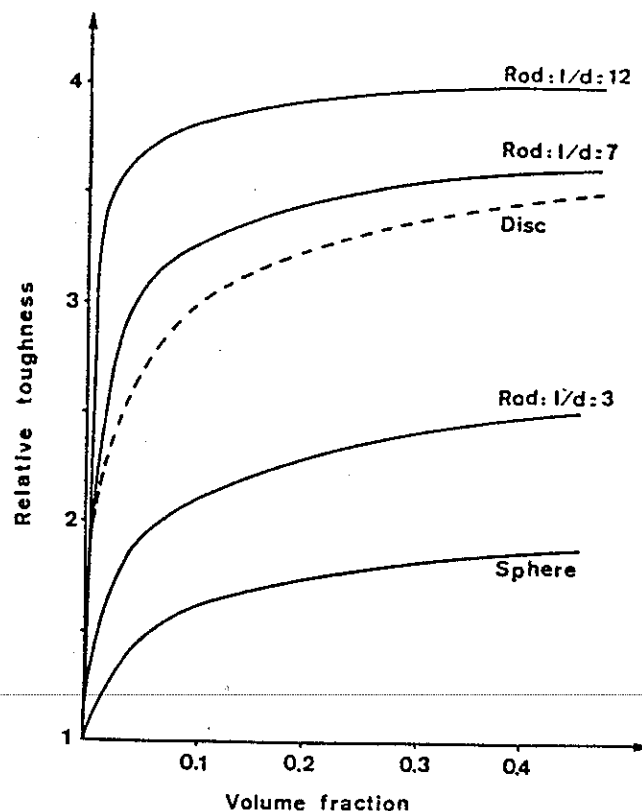


Figure 1.21 : Influence de la forme des dispersoïdes sur le renforcement par déviation de fissure.

### G) EXTRACTION DE GRAIN ET PONTAGE

Ces mécanismes interviennent principalement lorsque les grains présentent une morphologie aciculaire ou des plaquettes avec présence de phases ou interfaces relativement ductiles.

L'extraction de grains allongés peut conduire à une augmentation de la ténacité (surtout observée à haute température ce qui implique une rupture intergranulaire, la composition de l'interface étant un facteur déterminant).

Le pontage de fissure se produit en présence de grains allongés dans une matrice fragile ou en présence de particules ductiles : la fissure se propage dans la matrice, laissant dans son sillage des ligaments perpendiculaires aux surfaces de rupture. Ces ligaments sont à l'origine de forces de pontage qui s'opposent à l'ouverture de la fissure et provoquent le renforcement.

Ce phénomène d'augmentation du  $K_{IC}$  par pontage des fissures peut exister aussi bien dans les composites que dans les matériaux monolithiques présentant des grains allongés comme par exemple l'alumine ou le nitrure de silicium. La ténacité augmente avec la taille des grains de la matrice jusqu'à une taille critique au-dessus de laquelle se produit une fissuration spontanée de la matrice.

L'énergie supplémentaire consommée dans la zone de pontage s'écrit:

$$\Delta G \approx A \tau d/2$$

avec  $A$  la fraction de pontage des grains

$\tau$  la force de cisaillement de friction

$d$  la taille des grains

La figure I.21 illustre la dépendance du facteur critique d'intensité de contraintes en fonction de la racine carré de la taille des grains dans le cas d'un matériau auto-renforcé en nitrure de silicium.

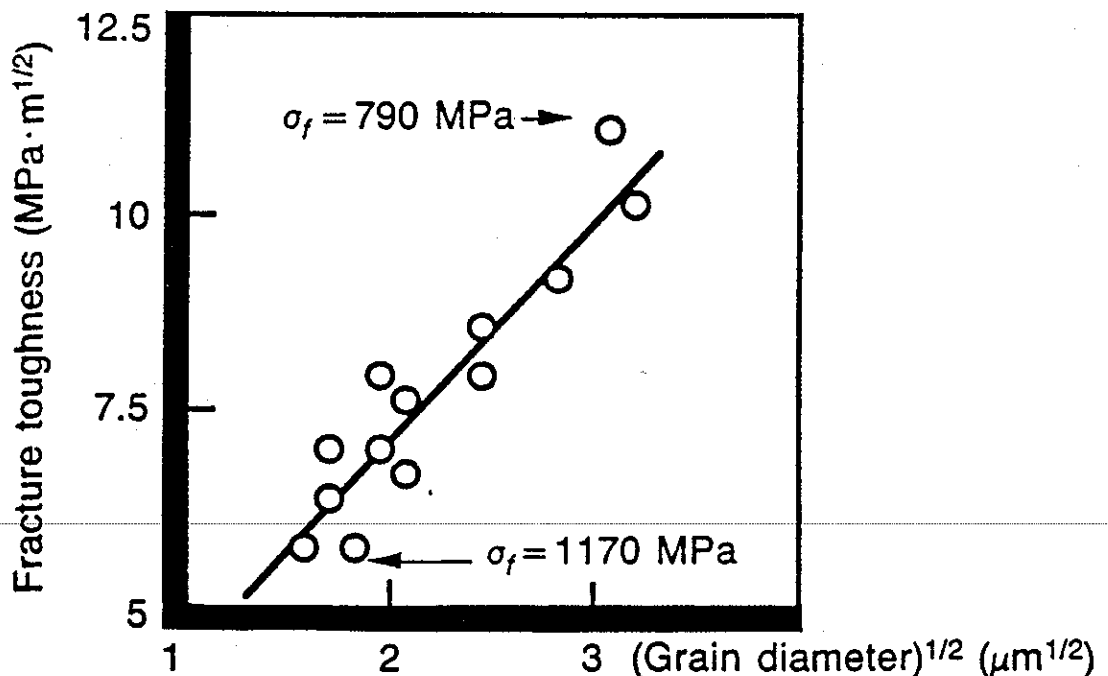


Figure I.21 : Augmentation de la ténacité de nitrure de silicium avec l'augmentation du diamètre des grains allongés.

### I.5.2. Composites à fibres ou trichites.

Il faut tout d'abord signaler une différence fondamentale de comportement entre les composites céramiques et les composites organiques et métalliques. Pour ces derniers, la déformation à la rupture de la matrice ( $\epsilon_m^R$ ) est généralement supérieure à celle des fibres ( $\epsilon_f^R$ ); aussi, c'est la rupture des fibres qui conditionne le comportement du composite. Dans le cas des composites céramiques, la matrice a un comportement fragile et se rompt pour une déformation en général plus faible que celle des fibres ( $\epsilon_m^R$  est inférieure à  $\epsilon_f^R$ ), dès lors le premier endommagement a lieu dans la matrice.

Si la fraction volumique  $V_f$  des fibres est insuffisante, les fibres ne supporteront pas la surcharge due à la fissuration de la matrice et la rupture aura lieu pour une déformation égale à la déformation maximale de la matrice ( $\epsilon_m$ ). Le comportement est du type A de la figure I.22.

Au contraire pour une valeur de  $V_f$  plus grande, le comportement sera du type B et le matériau supportera un accroissement de contrainte jusqu'à ce que les fibres se rompent.

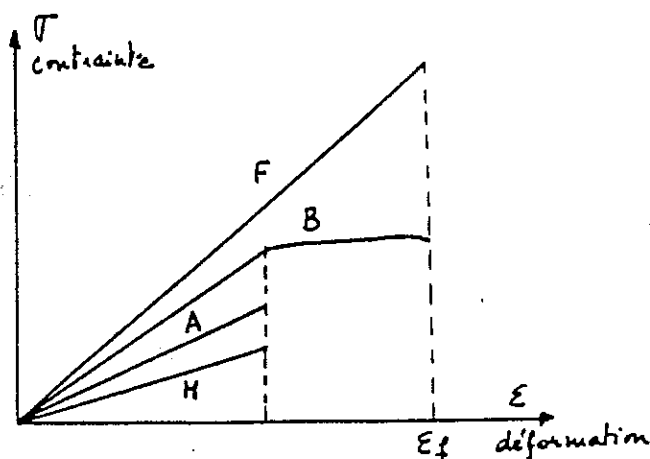


Figure I.22: Diagramme contrainte/déformation pour M : matrice, F : fibre, A : composite avec  $V_f \ll$ , B : composite avec  $V_f \gg$ .

Le renforcement de la matrice peut être dû à plusieurs mécanismes:

#### A) RENFORCEMENT PAR TRANSFERT DE CHARGE.

Si la liaison matrice-fibre est forte, on observe, en général, un simple transfert de charge (matrice - fibre) et la résistance à la rupture du composite peut être améliorée par rapport à celle de la matrice.

Par exemple, comme le montre la figure I.23, lorsqu'un polymère (chlorure de polyvinyl) renforcé avec une fibre de verre est sollicité en traction, les deux matériaux doivent se déformer ensemble. Si la déformation est égale à 0.002 pour des modules de Young de 70 000 MPa (fibre) et 350 MPa (PVC), le verre supportera une contrainte de 140 MPa contre 0.7 MPa pour le PVC.

$$\epsilon = 0.002 = \frac{s_v}{70000} = \frac{s_{pvc}}{350}$$

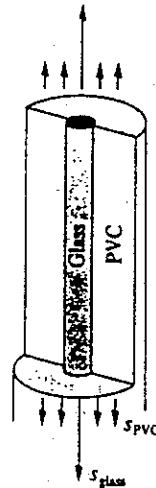


Figure I.23: Contraintes dans un composite plastique-verre.

Généralement, pour un composite à deux composants :

$$\frac{s_1}{E_1} = \frac{s_2}{E_2}$$

Dans le cas où toutes les fibres sont alignées parallèlement à la direction de la charge (traction), on peut calculer le module du composite à partir des fractions volumiques ( $f_i$ ) et des modules ( $E_i$ ) des composants.

$$E_c = \sum f_i E_i.$$

Pour fixer les idées, considérons un composite de fibres de carbone ( $E_f=300\text{GPa}$ ) et de résine époxyde ( $E_m=2\text{GPa}$ ) contenant 50 % de fibres en volume. On calcule:

$$E_c = 1 + 150 = 151 \text{ GPa.}$$

Dans ces conditions, on peut dire qu'en pratique, la contrainte a été transférée intégralement au renfort fibreux.

Si la force  $F$  est appliquée dans une direction perpendiculaire au sens des fibres, la contrainte appliquée aux fibres et à la matrice est identique. Dans ce cas l'allongement du composite est égal à la somme des allongements de la fibre et de la matrice et la déformation relative du composite est liée à la déformation relative de la fibre et de la matrice. On obtient l'expression finale:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{f}{E_f} + \frac{1-f}{E_m}$$

En calculant le module  $E_c$  pour le composite fibre de carbone-époxy, on obtient:

$$E_c = \frac{1}{(0.5/300 + 0.5/2)} \sim 4 \text{ GPa}$$

Dans ce cas on observe que, jusqu'à une fraction volumique relativement élevée, le renfort fibreux influence très peu la rigidité du composite. Dans ces conditions, on ne tire pas parti du module d'élasticité élevé des fibres

La figure I.24 présente la variation du module d'élasticité  $E_c$  d'un composite fibreux unidirectionnel en fonction de la fraction volumique en fibre lorsque les fibres sont parallèles à la direction de traction (a) et perpendiculaires à celles-ci (b).

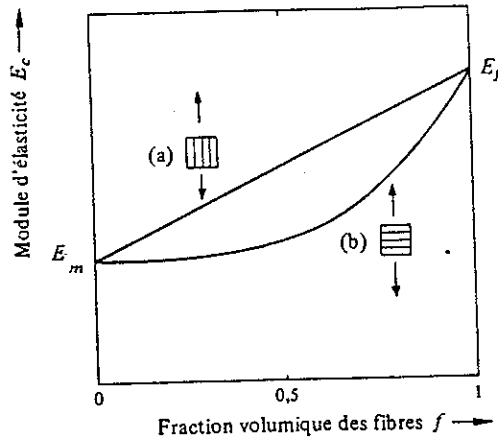


Figure I.24 : Variation du module d'élasticité d'un composite fibreux en fonction de la fraction volumique des fibres.

Comme on peut le voir à la figure I.25, des conclusions identiques s'imposent pour la résistance à la rupture qui est maximale lorsque la traction s'exerce parallèlement aux fibres.

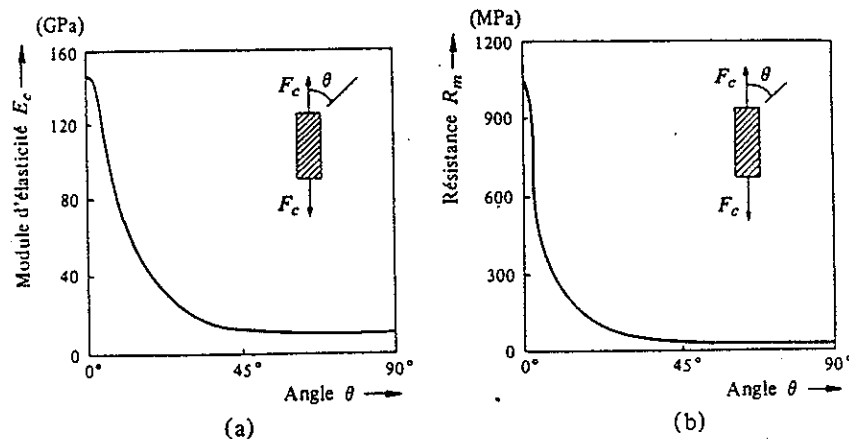


Figure I.25 : Effet de l'orientation des fibres sur le module d'élasticité  $E_c$  (a) et la résistance  $R_m$  (b) d'un composite résine époxyde-fibre de carbone.

Pour tirer parti des propriétés mécaniques élevées de tels composites, il faut absolument les utiliser dans des conditions où la force de traction a une direction quasi-parallèle aux fibres.

Jusqu'à présent, nous n'avons pris en considération que les fibres longues. On peut montrer que les composites constitués de fibres courtes ont un comportement mécanique équivalent si le rapport de la longueur de la fibre à son diamètre (facteur de forme  $l/d$ ) dépasse une certaine valeur critique de l'ordre de 100. La valeur critique  $l_c$  est d'autant plus grande que le diamètre de la fibre de renfort est élevé.

Dans ces calculs, on suppose une adhésion parfaite entre la fibre et la matrice qui ont toutes deux un comportement élastique idéal.

### B) RENFORCEMENT PAR MISE SOUS CONTRAINTE DE LA MATRICE.

Des contraintes de compression peuvent se développer dans la matrice si le coefficient de dilatation thermique des fibres est supérieur à celui de la matrice ( $\alpha_{\text{fibres}} > \alpha_{\text{matrice}}$ ). De ce fait, le retrait des fibres est plus important que celui de la matrice. Celles-ci sont alors soumises à des contraintes de tensions alors que la matrice est en compression (fig. I.26).

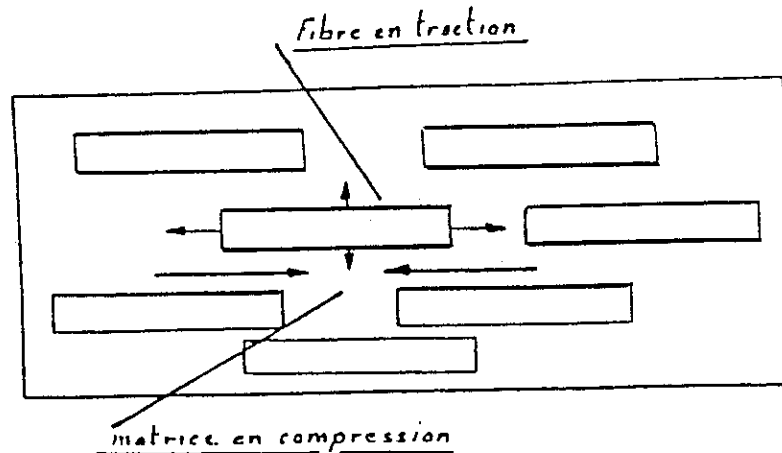


Figure I.26: Contraintes dans un matériau composite à fibres où  $\alpha_{\text{fibres}} > \alpha_{\text{matrice}}$ .

Lors de la rupture, il sera nécessaire de contrecarrer ce champ de contraintes avec pour effet une augmentation de la résistance à la rupture.

### C) RENFORCEMENT PAR PONTAGE DE FIBRES EN FOND DE FISSURE.

La présence de fibres pontant l'extrémité de la fissure nécessite pour que celle-ci se propage, une énergie croissante. Ce mécanisme est en relation étroite avec le précédent ; la progression de la fissure s'accompagnant de l'extraction des fibres en fond de fissure.

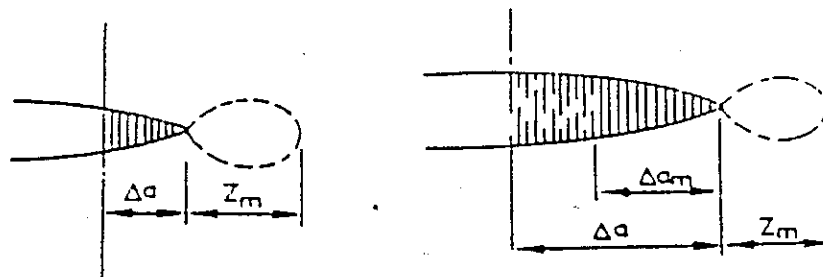


Figure I.27 : Renforcement par pontage de fibres en fond de fissure. ( $Z_m$  : taille maximale de la zone endommagée à l'extrémité de la fissure.)

La figure I.27 illustre, d'une façon simple, ce mécanisme : en a) la fissure progresse ( $\Delta a$  augmente) en absorbant une énergie croissante car le nombre de fibres qui interviennent dans la propagation augmente.

En (b), le nombre de fibres pontant la fissure ne croît plus ( $\Delta a > \Delta a_m$ ) les premières fibres sollicitées sont totalement extraites et la fissure progresse en absorbant une énergie constante.



L'expression suivante permet d'estimer l'apport du renforcement par pontage ("fibre bridging").

$$K_{IC}^{\text{composite}} = (E^c (G_{IC} + \Delta G^{\text{fb}} + \dots))^{1/2}$$

On peut démontrer que  $\Delta G^{\text{fb}} = \sigma_f^2 r_f V_f c_f / E_f c_i$

avec :

- $\sigma_f$  : résistance de la fibre
- $r_f$  : rayon de la fibre
- $V_f$  : fraction volumique de la fibre
- $\gamma_f$  : énergie de fracture de la fibre
- $E_f$  : module d'Young de la fibre
- $\gamma_i$  : énergie de fracture de l'interface

Le renforcement par pontage de fibres sera d'autant plus important que  $E_f \ll \ll, \sigma_f \gg \gg, V_f \gg \gg, r_f \gg \gg, \gamma_f \gg \gg$  et  $\gamma_i \ll \ll$ .

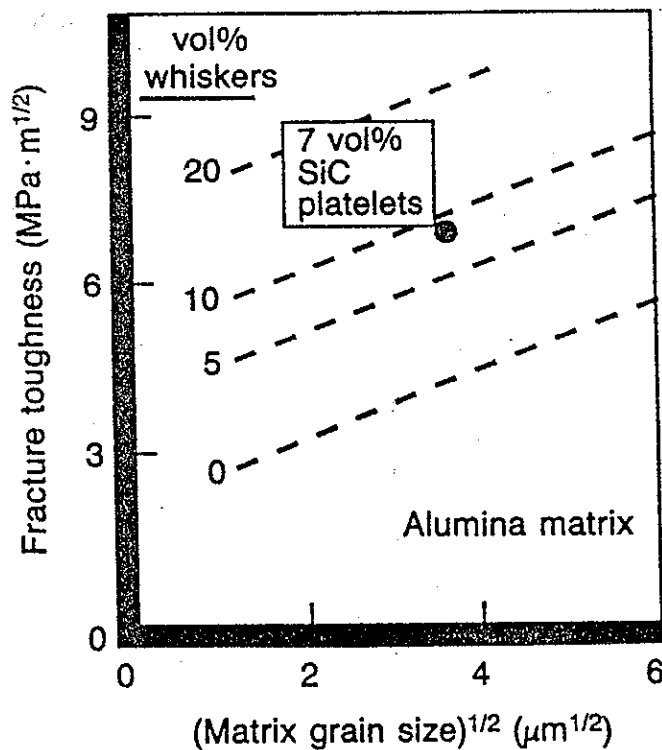


Figure I.27: Augmentation du  $K_{IC}$  d'alumine par l'augmentation de la taille des grains de la matrice. Un renforcement similaire est observé pour une alumine renforcée avec des trichites de SiC et avec des plaquettes de SiC

**D) RENFORCEMENT PAR EXTRACTION DE FIBRES.**

Ce mécanisme requiert que la fracture ait lieu à l'interface fibre-matrice.

Si l'adhésion entre les fibres et la matrice est faible, les fibres peuvent se déchausser.

Du fait de l'absorption d'énergie lors du frottement fibres-matrice, un travail additionnel devra être fourni conduisant à une augmentation de la ténacité.

$$\Delta G^{\text{ext}} = A_{\text{ext}} \tau_i r (l_{\text{ext}} / r)^2$$

avec  $A_{\text{ext}}$  = fraction d'extraction des fibres

$\tau_i$  = résistance à la friction

$r$  = rayon de la fibre

$l_{\text{ext}}$  = longueur de l'extraction

**E) RENFORCEMENT PAR DEVIATION DE FISSURE.**

L'incorporation de particules allongées (aspect ratio R élevé) présentant une résistance à la rupture élevée, peut augmenter la surface de fracture du matériau (figure.I.28)

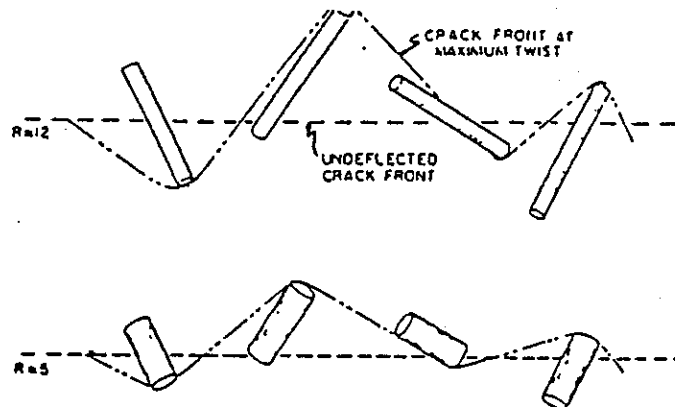


Figure I.28 : Illustration schématique du renforcement par déviation de fissure dû à l'incorporation de particules cylindriques.

### ***1.5.3 Influence des caractéristiques de la seconde phase sur l'efficacité des mécanismes de renforcement.***

**A. TAILLE DU RENFORT.**

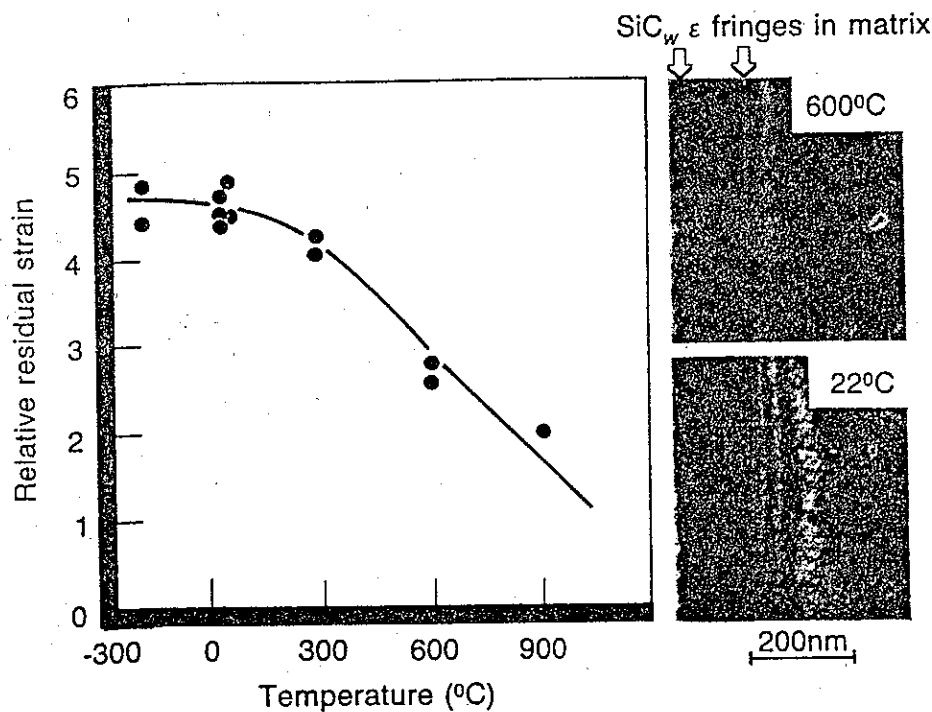
Lorsque les particules dispersées présentent une taille importante et une grande différence de coefficient de dilatation avec la matrice, elles causent une fissuration de la matrice lors du refroidissement.

⇒ le diamètre des phases de renforcement est limité et dépend des propriétés élastiques de la matrice et des phases de renforcement.

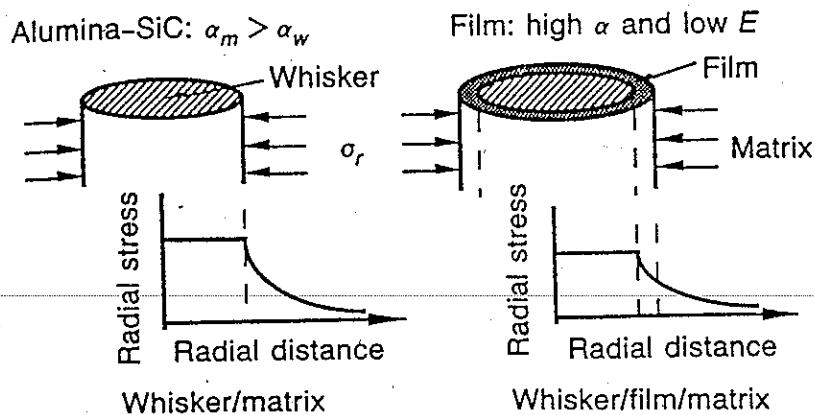
**B. NATURE CHIMIQUE DE LA SURFACE DU RENFORT**

La différence de coefficient de dilatation entre le renfort et la matrice génère des contraintes de compression radiale au niveau de l'interface qui restreignent le décollement et le déchaussement du renfort. Hsueh et al ont calculé ces contraintes qui augmentent durant le refroidissement du composite comme le montre la figure I.29(A). Ils ont montré que des films interfaciaux ou des revêtements des fibres peuvent diminuer les contraintes de compression (figure I.29(B)). Dans le cas de l'alumine renforcée par des trichites de SiC,  $\alpha_m > \alpha_w$  et il faut un film présentant un  $\alpha$  plus élevé que SiC<sub>w</sub> et un module faible ( $E \ll$ ) ce qui justifie le choix du carbone. La ténacité de composites renforcés avec des trichites recouvertes de carbone est augmentée.

Un autre moyen pour diminuer les contraintes est de traiter préalablement les trichites à chaud sous atmosphère réductrice ce qui diminue la teneur en oxygène à la surface des trichites et d'augmenter la teneur en carbone.



(A)



(B)

Figure I.29 : Contrainte de compression radiale générée par la différence de coefficient de dilatation agissant sur l'interface matrice-trichite. (A) Les contraintes augmentent durant le refroidissement. (B) Réduction de ces contraintes par la présence d'un film à l'interface.

### **C ETAT DE SURFACE DU RENFORT**

L'état de surface du renfort influence fortement les contraintes interfaciales renfort-matrice. Ainsi les trichites doivent présenter une surface sans rugosité pour donner une interface net et limiter la genèse de contraintes.

#### ***I.5.4. Combinaison de plusieurs mécanismes de renforcement***

Les différents mécanismes de renforcement décrits ci-dessus sont souvent combinés. La contribution de chaque mécanisme est difficile à déterminer. Les mécanismes dominants dépendent de la nature de la seconde phase: longues fibres, particules, fibres courtes ou trichites.

A titre d'exemple, nous avons présenté dans le tableau I.5 les mécanismes prépondérants identifiés pour quelques composites céramiques.

**Tableau I.5 Comparaison des mécanismes de renforcement pour différents composites céramiques (•mécanismes prépondérants, o autres mécanismes importants)**

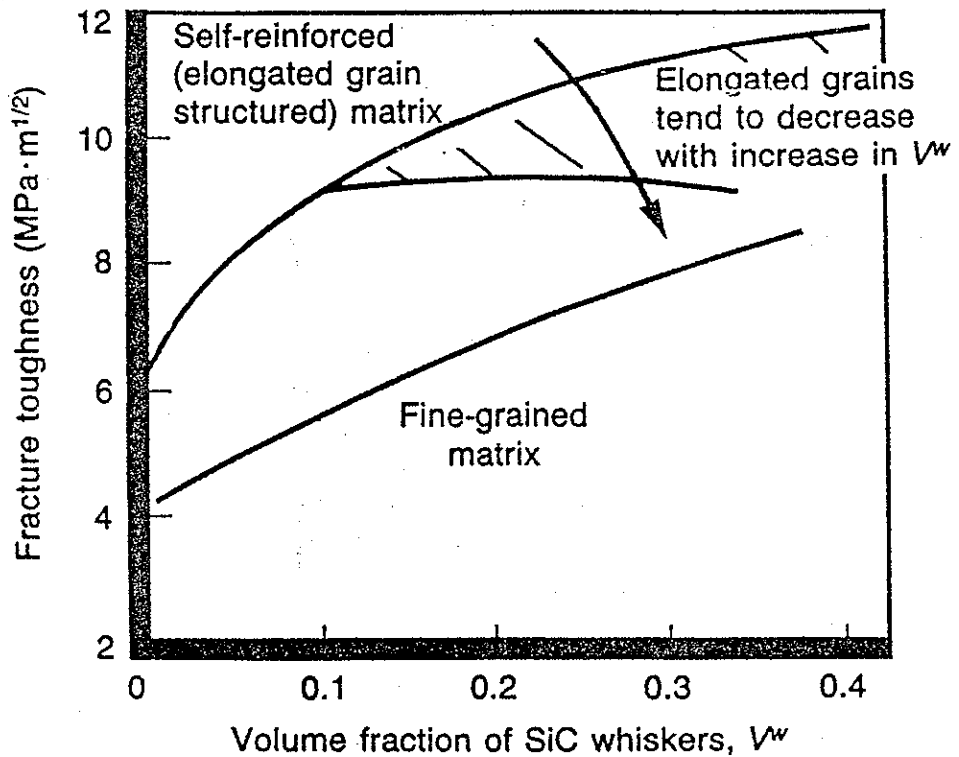


Figure I.30: Le  $K_{IC}$  de céramiques en nitrure de silicium renforcées par des trichites de SiC dépend de la microstructure de la matrice.

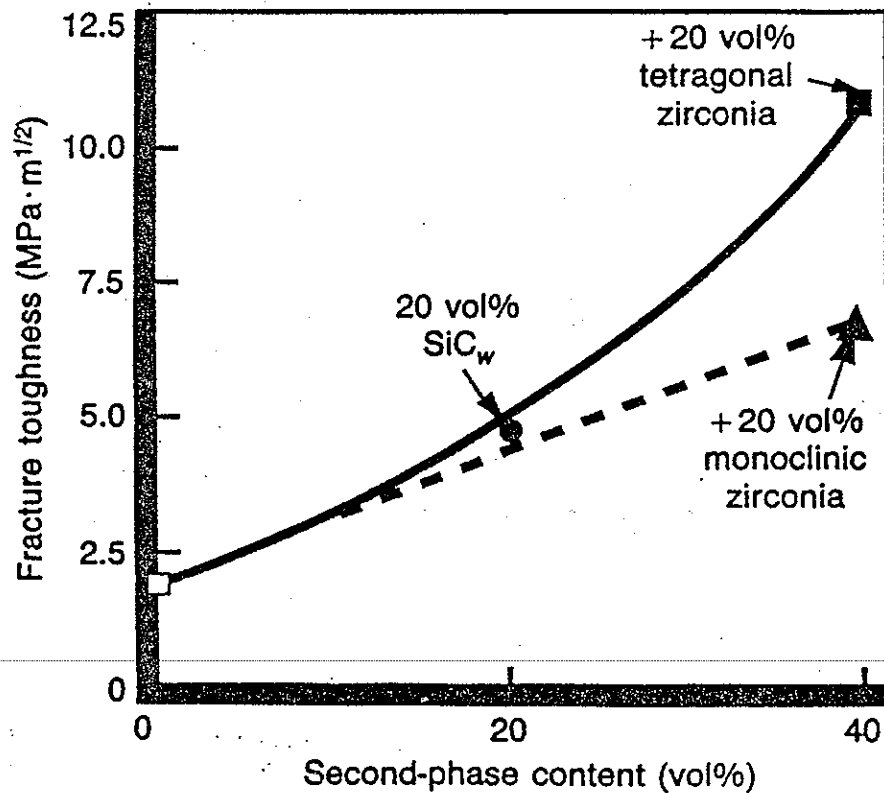
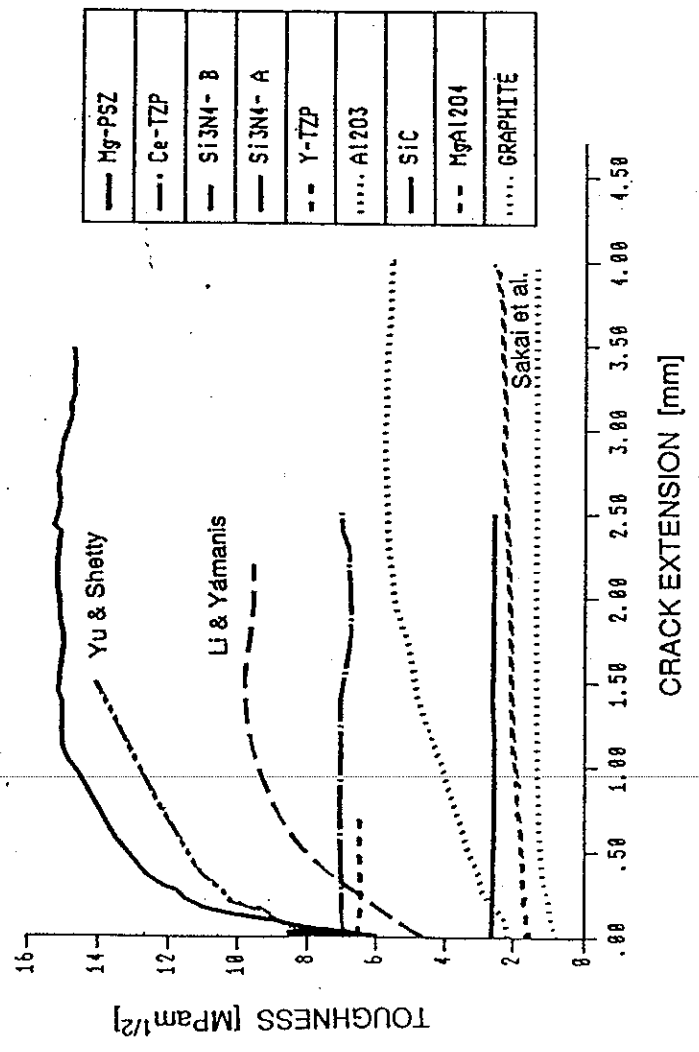
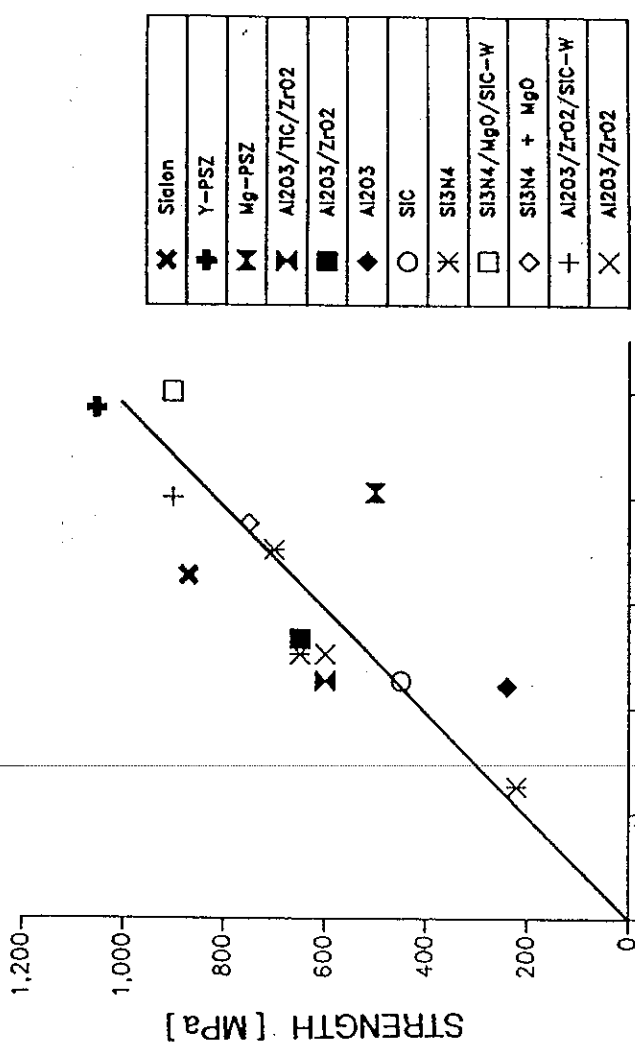
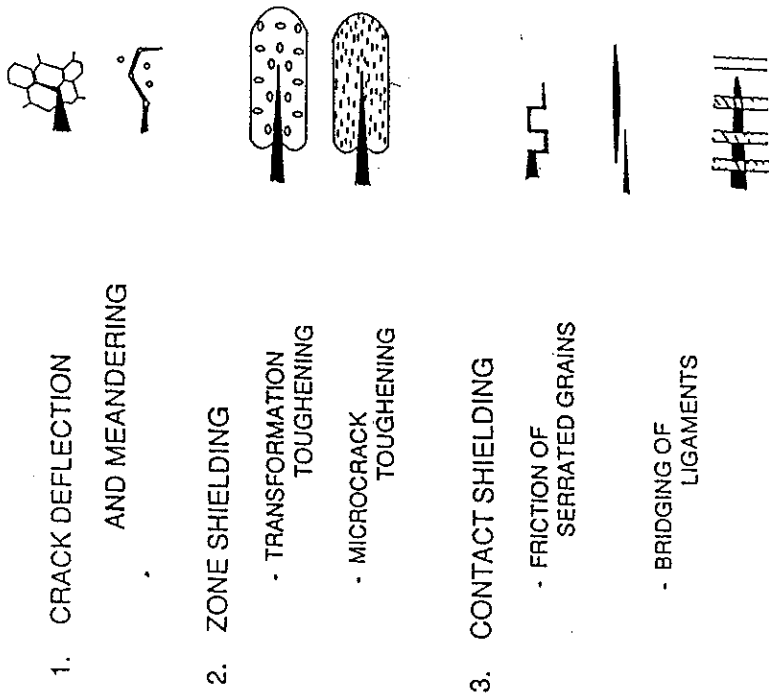


Figure I.31: Une plus grande résistance à la fissuration peut être obtenue en combinant plusieurs mécanismes de renforcement (trichites + transformation de phase  $ZrO_2$ ) pour une matrice en mullite.

# TOUGHENING MECHANISMS

(after Ritchie, modified)



# CHAPITRE 1 : LES COMPOSITES A MATRICE POLYMERIQUE.

## 1.1.Introduction

Les composites à matrice organique se sont développés dès 1930. L'industrie aéronautique a commencé à utiliser des composants à fibres de verre au début des années 60 pour des structures tertiaires telles que les portes des hélicoptères... Quelques années plus tard, grâce à l'introduction de fibres de carbone, des composites ont pu être fabriqués pour des applications structurales. Durant la même période, des recherches intensives étaient menées pour améliorer les matrices: les premiers composites étaient constitués de résines polyesters et de fibres de verre. Les propriétés mécaniques des composites ont été améliorées en utilisant des résines époxydes, la tenue en température en utilisant des résines polyimide (jusque 250°C) et la résistance chimique en prenant une matrice thermoplastique de polyétheréthercétone.

## 1.2 Composants des composites polymériques.

### 1.2.1. Matrice.

La matrice polymérique peut être constituée soit d'une :

- a) résine thermodurcissable,
- b) résine thermoplastique,
- c) résine thermostable (mélange a + b)

#### 1.2.1.1. LES RESINES THERMODURCISSABLES.

##### a) résines époxydes

Le composant de base d'une résine époxyde contient un groupement époxyde qui peut être lié à un composé contenant un groupe d'hydrogènes réactifs (tel qu'une amine) pour former une résine.

Les résines les plus courantes pour produire des composites utilisés dans l'industrie

aéronautique sont la - DGEBA (diglycidyl éther de bisphenol / A)

- TGDDM (tétraglycidyl 44' diamino diphenyl méthane)

**b) résines polyimides**

de formule générale:

Les matériaux typiques utilisés en aéronautique sont Compimide et Kerimid.

**1.2.1.2. LES RESINES THERMOPLASTIQUES**

**a) Polyétheréthercétone de phénylène (PEEK)**

est un matériau semi-cristallin qui présente une excellentes résistance chimique.



**b) Polyétherimide (PEI)**

est un thermoplastique amorphe qui présente dès lors une moins bonne résistance chimique que le PEEK.

**c) Polyphénylène sulphide (PPS)**

est un polymère semi-cristallin avec une résistance chimique inférieure à celle du PEEK.

Le tableau 1.1. présente une comparaison des propriétés de ces différentes matrices.

**Tableau 1.1. Comparaison des propriétés des matrices**

<i>Matrix</i>	<i>Maximum hot/wet working limit</i>	<i>Advantages</i>	<i>Disadvantages</i>
Epoxy	120°C	Established technology Excellent fibre adhesion Good shelf stability Low cure temperature Low cure pressure No volatiles Low shrinkage Good tack Good chemical resistance	Long cure times Absorb moisture Requires storage at - 18°C
Thermosetting polyimides	220°C	High service temperature	Long cure cycles Difficult to process and tend to contain voids Brittle, expensive
Semi-thermoplastic polyimides	260°C	High service temperature. Can be shaped after curing	Very long cure cycles Expensive
PEEK	120°C	Indefinite shelf life Low moisture absorption Tough Excellent fibre translation of properties Excellent chemical resistance	High processing temperature No tack Very boardy Expensive prepreg
PEI thermoplastic polyimides	120°C	Indefinite shelf life Low moisture absorption Tough Low cost	Very boardy prepreg No tack Poor, solvent resistance

### 1.2.2. Renforts.

Les renforts de matrices organiques peuvent être particuliers ou fibreux.

La plupart des composites polymériques sont renforcés par des fibres positionnées en 1D, 2D ou 3D. La nature des fibres varie, on peut rencontrer:

- des fibres de verre (> 95 % des cas)
- des fibres de carbone (cher)
- des fibres d'aramide : "Kevlar" ou "Nomex" (cher)
- des fibres de polyéthylène
- des fibres de bore...

Des charges comme du carbonate de calcium, des microbilles de verre et différentes argiles peuvent également être ajoutées de sorte à diminuer la quantité de matière polymérique plus coûteuse. Les charges renforcent également le polymère en augmentant la dureté et la résistance à l'usure; elles augmentent la conductivité thermique et améliorent la résistance au fluage. Cependant, la résistance et la ductilité diminuent comme le montre la figure 1.1.

L' addition de billes de verre creuses peut apporter les mêmes changements de propriété tout en réduisant le poids du composite.

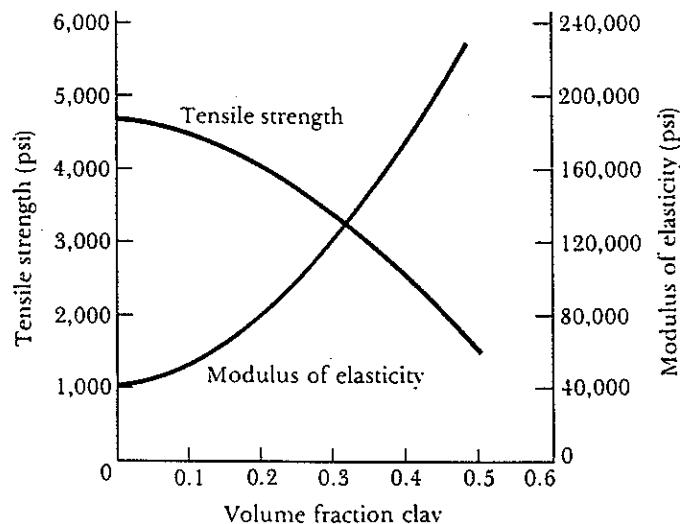


Figure 1.1. Effet de l'ajout d' argile sur les propriétés du polyéthylène.

D'autres propriétés spéciales sont obtenues par l'ajout de particules métalliques. Citons à titre d'exemple le polyéthylène contenant du plomb pour augmenter l'absorption des produits de fission dans des applications nucléaires, du bronze pour accroître la conductivité électrique.

### 1.2.3. Additifs.

Plusieurs types d'additifs sont utilisés :

- pigments pour la coloration,
- agents anti X contre le vieillissement aux UV,
- agents "pro y" pour augmenter l'élasticité,
- ignifugeants.

### 1.2.4. Interface.

La nature de l'interface matrice polymérique / renfort peut être soit chimique, soit mécanique, ou une combinaison des deux.

Pour que les fibres du composite jouent correctement leur rôle de renfort, elle doivent être bien liées la matrice. Les propriétés mécaniques du composite dépendent dès lors de la nature de l'interface matrice/fibre.

Si l'interface est faible, le composite aura une faible rigidité et une résistance médiocre.

Si l'interface est fort, le composite aura une résistance élevée et une grande rigidité.

Pour améliorer la liaison fibre/matrice, il est nécessaire d'appliquer un revêtement sur les fibres:

- **Fibres de verres:** la couche protège les fibres et assure un lien chimique entre la fibre et la matrice. La plupart des couches d'ensimage sont des silanes:

- **Fibres de carbone:** le carbone peut avoir une surface très réactive, des groupes fonctionnels peuvent être produits par des traitements d'oxydation ou l'acide nitrique. On peut également utiliser des silanes comme pour le recouvrement des fibres de verre.

- **Fibres d'aramide:** Afin d'éviter une altération de la surface des fibres lors de la fabrication du composite, les fibres d'aramide peuvent être préalablement recouvertes d'une couche d'alcool polyvinylique. Les agents d'ensimage conventionnels sont peu efficaces. On peut éventuellement utiliser une faible couche de résine époxyde.

### 1.3. Méthodes de fabrication des composites à matrice polymérique.

Il existe une grande variété de méthodes de production de matériaux composites polymériques dépendant de l'application visée et du matériau. Les différentes méthodes sont soit artisanales, industrielles ou de haute technologie.

Les composites renforcés par des particules ou des fibres courtes sont habituellement fabriqués en mélangeant les fibres dans la matrice plastique et en utilisant ensuite des techniques conventionnelles telles que le moulage par injection.

Les composites contenant des fibres continues qu'elles soient placées au hasard, alignées unidirectionnellement, ou tissées selon deux ou trois dimensions ("Fabrics") nécessitent des procédés de fabrication bien spécifiques.

#### 1.3.1. Matrices thermodurcissables

##### 1.3.1.1. METHODES DE FABRICATION DANS DES MOULES

Ces méthodes sont illustrées à la figure 1.2.

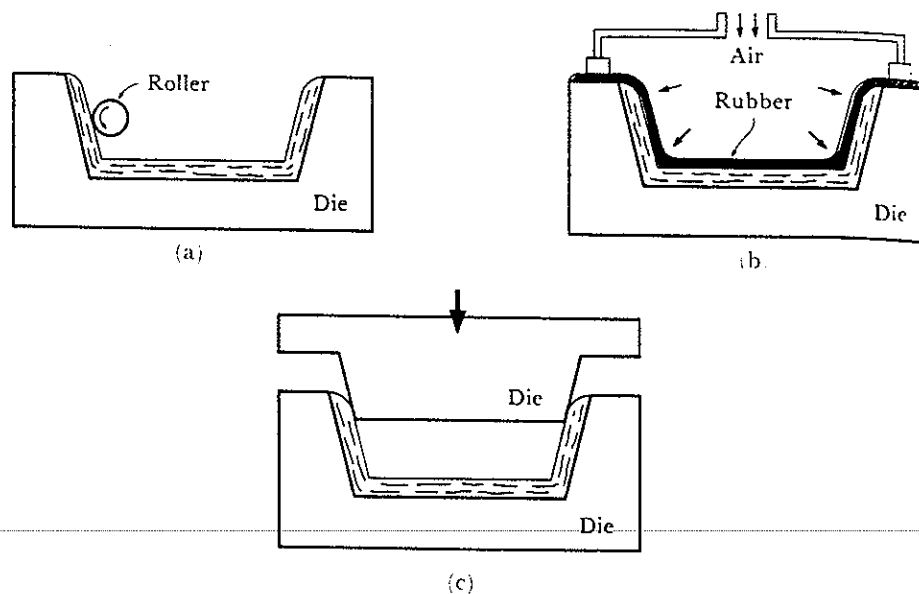


Figure 1.2. Méthodes de fabrication de composites fibreux dans des moules, (a) hand lay-up, (b) pressure bag molding at (c) matched die molding.

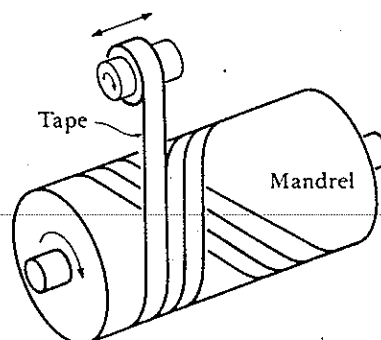
(a) La première technique appelée "**hand lay-up**", la plus ancienne, est limitée à des résines qui sont liquides à la température ambiante. Elle consiste à tapisser le moule en bois d'une première couche de résine et à recouvrir celle-ci d'une couche de fibres. La résine liquide est incorporée dans la trame de fibres à l'aide de la pression exercée par un rouleau. Lorsque la trame est bien imprégnée de résine, une nouvelle couche de résine est déposée suivie d'une nouvelle trame de fibres et le procédé est répété jusqu'à l'obtention de l'épaisseur de composite désirée. La résine peut alors être polymérisée à température ambiante ou à haute température. Les habitacles des voitures peuvent être fabriqués de cette manière qui est une technique lente et laborieuse.

(b) La technique "**bag molding**" présentée à la figure 1.2.(b), consiste à placer les trames de fibres dans un moule, celles-ci sont plaquées contre le moule polymérique sous l'action de hautes pressions de gaz ou du vide durant le traitement thermique. Des composants pour parois d'avions militaires de grande dimension ont été fabriqués de cette manière.

(c) La technique "**matched die molding**" présentée à la figure 1.2.(c), consiste à placer les fibres et la résine dans un moule en deux parties et à presser le composite à l'aide de la partie supérieure du moule.

#### 1.3.1.2. TECHNIQUE DU MOULAGE PAR ENROULEMENT.

Cette technique illustrée à la figure 1.3. est utilisée pour fabriquer des containers sous pression et des enveloppes de fusée. Une ou plusieurs fibres continues sont bobinées autour d'un mandrin pour former un objet. Les filaments peuvent être préimprégnés dans la matrice polymérique autour des fibres pendant ou après le bobinage. Les formes sont ensuite traitées thermiquement.

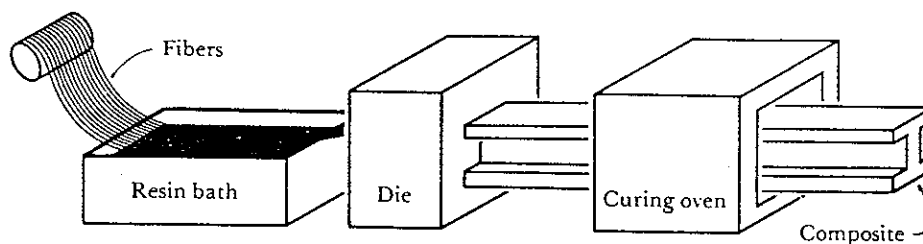


*Figure 1.3. Fabrication de composites par bobinage de filaments.*

### 1.3.1.3. TECHNIQUES UTILISANT DES PREIMPREGNES.

Un "préimprégné" est un matériau constitué d'une structure de renfort (fibres, un tissu de fibres...) dans laquelle une résine a été préalablement imprégnée. Les fibres préimprégnées sont laminées pour favoriser leur mouillage par la résine, enlever l'excès d'air et contrôler l'épaisseur résine/fibre. Ces préimprégnés sont habituellement stockés à  $-18^{\circ}\text{C}$  pour retarder la réaction chimique de polymérisation de la résine.

a) La technique de la pultrusion présentée à la figure 1.4. est utilisée pour extruder des matrices polymériques thermoplastiques ou thermodurcissables autour de fibres de façon à obtenir des produits de forme simple avec une section constante telle que des feuilles, des plaques, des cylindres... Les fibres sont imprégnées en passant dans un bain de résine et mises en forme dans un moule avant d'être cuites dans un four. Ce procédé de fabrication peut se faire de façon continue.



*Figure 1.4. Mise en forme de composites par pultrusion.*

b) La technique de "Pulforming" combine les deux méthodes pultrusion + moulage par enroulement.

c) La technique "autoclave moulding" consiste à placer le préimprégné sur un outil mâle ou femelle et à l'enfermer dans une membrane flexible (par exemple du silicone). L'ensemble est scellé sous vide et placé dans un autoclave. La pression dans l'enceinte est augmentée par introduction de gaz jusqu'à l'obtention de la pression requise (par exemple 550kPa pour un préimprégné d'époxy). La température dans l'autoclave est augmentée lentement jusqu'à la température de polymérisation (  $125-175^{\circ}\text{C}$  pour epoxyde). Après un palier en température et pression, l'autoclave est refroidi sous pression.

d) La technique "air bag" est utilisée pour fabriquer des composants creux comme les pâles d'hélicoptère. Le préimprégné est assemblé autour d'un tube en élastomère et l'ensemble est placé dans un outil femelle ayant le profil du composant final. Le tube est scellé de façon à pouvoir introduire du gaz à l'intérieur. Cet assemblage est placé dans une presse et la température est augmentée lentement. A la température correspondant à la bonne viscosité de la résine, la pression est appliquée dans le tube d'élastomère et consolide le stratifié dans la forme de l'outil femelle (Figure 1.5 a).

e) La technique "foam consolidation" est basée sur le même principe. A la place du tube élastomère, le stratifié est mis en forme autour d'un coeur en mousse organique.(Figure 1.5 b).

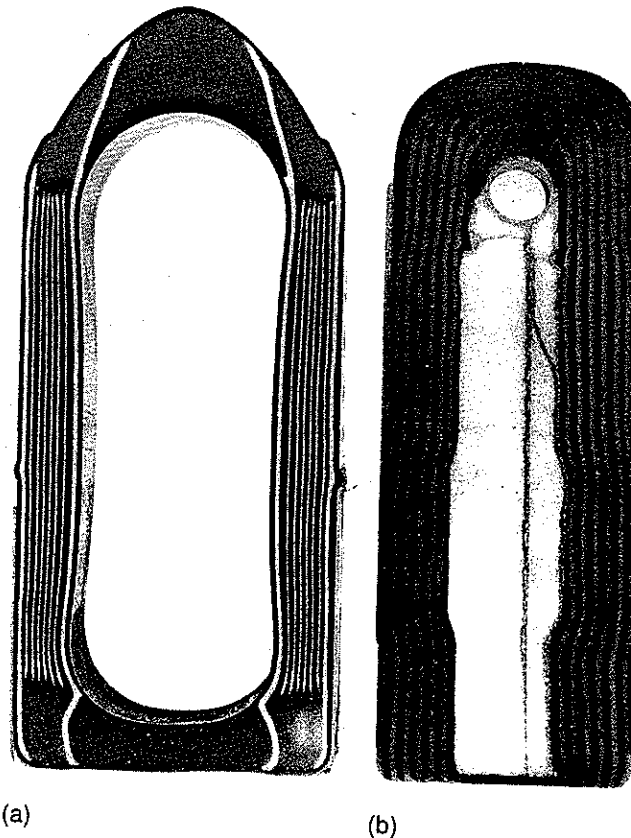


Figure 1.5. Sections de pâles d'hélicoptère fabriquées par la technique "air bag"

#### 1.3.1.4. DETERMINATION DES CYCLES DE POLYMERISATION

Il est important que la réaction chimique soit complète et que la résine soit complètement liée. Aussi faut-il ajuster le cycle avec des paliers en température suffisamment longs pour tenir compte de la mauvaise conductivité thermique de la résine.

La figure 1.6. donne un exemple de cycle. La durée totale du cycle est de 12 heures pour 1 heure de palier à la température de polymérisation.

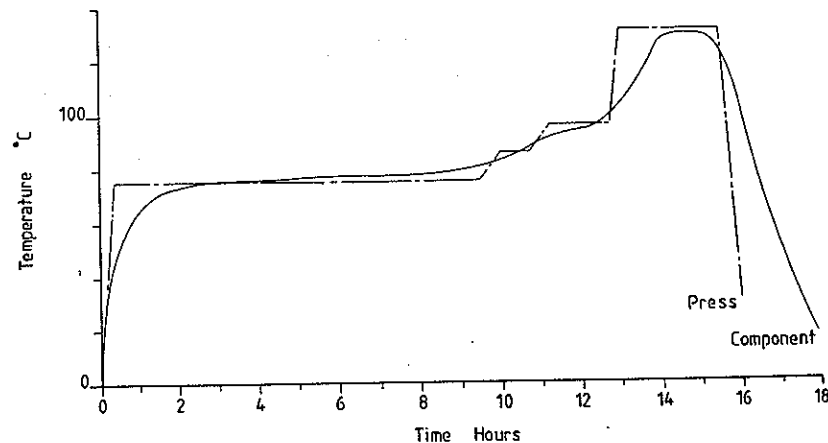


Figure 1.6. Profil de température pour la polymérisation d'un stratifié chauffé à 125°C.

### 1.3.2. Matrices thermoplastiques

Les méthodes de fabrication de composites à matrice thermoplastiques sont fortement dépendantes de la nature de la matrice. Elles comprennent les méthodes utilisées pour les matrices thermodurcissables décrites auparavant et quelques techniques propres présentées ci-dessous.

#### 1.3.2.1. LA TECHNIQUE "PRESS FORMING": COMPRESSION A CHAUD OU A FROID.

Le préimprégné assemblé sur un outil métallique est placé dans la presse et chauffé jusqu'à la température de mise en forme. Après formage, l'ensemble est refroidi tout en maintenant la pression. Dans le cas de la compression à froid, le préimprégné est chauffé à la température de mise en forme et rapidement transféré sur un outil froid dans une presse.

#### 1.3.2.2. LA TECHNIQUE "DEEP DRAWING"

Cette technique, illustrée à la figure 1.7., consiste à maintenir le stratifié entre deux plaques métalliques. L'ensemble est chauffé à la température de formage et le stratifié est déformé par emboutissage avec un outil de la forme souhaitée.



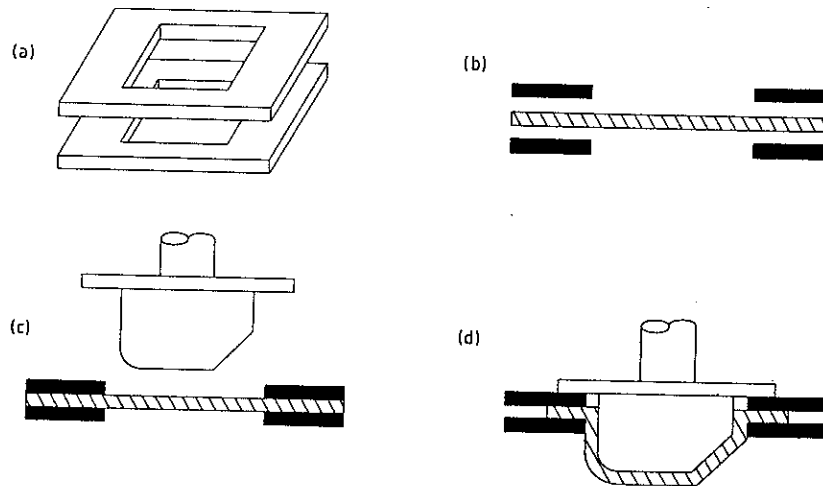


Figure 1.7. Illustration de la technique "Deep drawing"

### 1.3.2.3. "DIAPHRAGM FORMING"

Cette technique utilise le même principe que la déformation superplastique des métaux et de certaines céramiques. Le stratifié thermoplastique est placé en sandwich entre deux feuilles superplastiques en aluminium. Après chauffage à la température de mise en forme, le stratifié et les feuilles d'aluminium sont déformés en appliquant des différences de pression dans l'enceinte comme l'illustre la figure 1.8.

Cette technique permet de réaliser des formes qui ne pourraient pas être obtenues par les autres méthodes mais est très coûteuse.

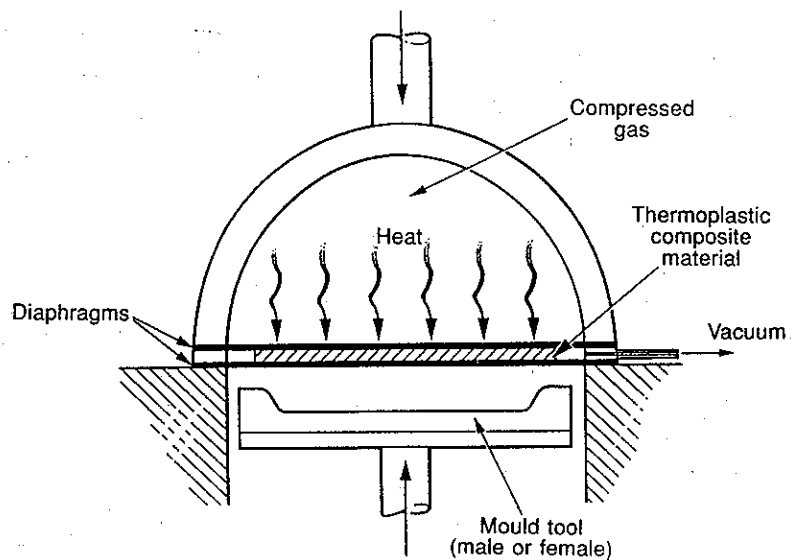


Figure 1.8. Mise en forme de composants par superplasticité de métaux

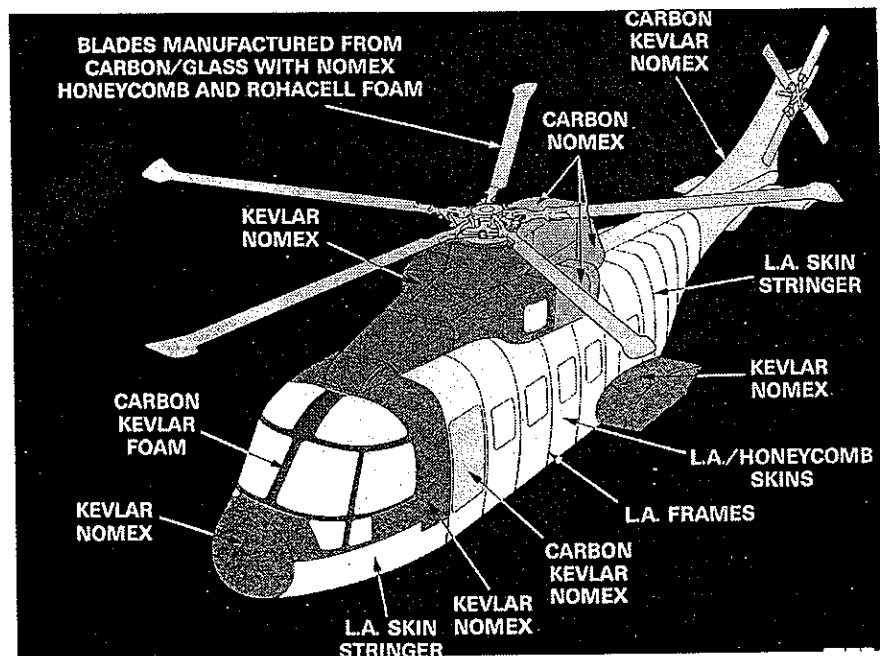


Figure 1.9. Exemples de pièces en composites utilisées pour la fabrication d'un hélicoptère

## CHAPITRE 2 : LES MATERIAUX COMPOSITES A MATRICE METALLIQUE.

### 2.1 Limites des métaux classiques

Pendant des siècles, les métaux et alliages métalliques ont pu répondre aux besoins des activités humaines grâce à leur résistance à des agressions thermiques ou chimiques et à leurs bonnes propriétés mécaniques.

Dans le domaine des hautes résistances mécaniques, les acquis actuels reposent sur l'identification des mécanismes de déformation et sur la recherche des moyens d'en contrarier les effets. Il est bien connu, aujourd'hui, que la déformation des métaux est due au mouvement de défauts linéaires ("les dislocations") dans leur structure cristalline, sous l'effet des contraintes appliquées. Ces défauts d'empilement se déplacent assez facilement dans certains plans ce qui explique que la résistance des métaux est beaucoup plus faible que leur résistance théorique liée au module d'élasticité en cisaillement ( $G$ ) et au paramètre de maille cristalline ( $a$ )  $\tau_{th} = \frac{Gb}{2\pi a}$ . Les efforts des métallurgistes ont donc visé à freiner le mouvement des dislocations suivant différents principes :

1° *formation d'une structure granulaire*: Les joints de grains sont des discontinuités structurales contrariant le libre mouvement des dislocations. Ces dernières s'y empilent et se bloquent. Le joint supporte alors une concentration de contrainte proportionnelle au nombre de dislocations empilées. Il ne peut être dépassé que si la concentration locale de contrainte atteint un niveau suffisant pour activer des sources de dislocations dans le grain suivant.

Aussi, la multiplication des joints de grains par affinement de la structure granulaire permet de renforcer les métaux.

2° *écrouissage* : Les interactions entre champs de contraintes autour des dislocations peuvent être multipliées volontairement par une déformation préalable du métal.

3° *formation de solution solide* : Par le jeu des différences de rayons atomiques, les atomes en solution solide dans un métal déforment son réseau cristallin et y engendrent des contraintes élastiques interagissant avec celles des dislocations. On peut dire simplement qu'un

atome soluté de grosse taille tend à rester dans la zone dilatée du réseau au voisinage d'une dislocation coin et qu'un atome de petite taille tend à rester dans la zone contractée.

4° *précipitation de particules* de seconde phase qui peut conduire à un mode de durcissement particulier (dislocations d'accommodation, effet de module, glissement dévié...)

Cependant, la résistance des alliages métalliques ne peut être augmentée sans limite et il est donc indispensable de trouver d'autres voies d'amélioration des propriétés physiques et mécaniques. Une solution est offerte par les MMCs. Alors que l'histoire des composites à matrice organique a commencé dans les années 30, ce n'est qu'en 1968 que General Dynamics a entamé le premier programme de recherche connu dans les matrices métalliques renforcées par fibres.

## 2.2 Méthodes de fabrication des composites particulaires O.D.S.

Les matériaux O.D.S peuvent conserver une résistance utile jusqu'à une fraction élevée de leur température de fusion grâce aux obstacles aux mouvements des dislocations que constituent les particules d'oxyde stables. Cette dispersion d'oxydes n'est efficace que sous forme de très fines particules distribuées de façon dense et homogène. Elle peut être obtenue par divers procédés:

- oxydation interne
- réduction sélective d'oxydes
- précipitation
- co-précipitation
- techniques dérivées de la métallurgie des poudres telles que l'alliage mécanique.

L'alliage mécanique est un procédé de battage à sec, à haute énergie dans un mélangeur à billes. Une ou plusieurs poudres métalliques élémentaires ou préallées additionnées de poudre de dispersoïde y sont cycliquement soudées à froid et fragmentées permettant ainsi la fine incorporation des particules d'oxyde.

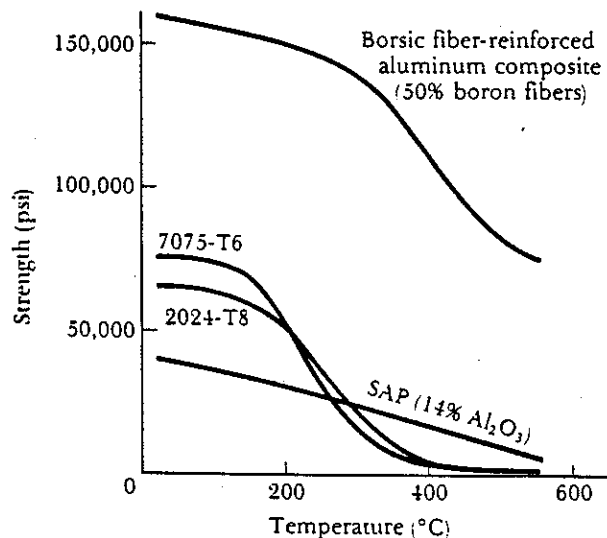
Après battage, les poudres sont habituellement transformées en barres ou en tubes par extrusion à chaud.

La microstructure des O.D.S. obtenus se caractérise par une faible fraction volumique (2.5-3%) de particules quasi-sphériques d'oxydes d'environ 300 Å de diamètre, séparées de 1000 Å de distance moyenne.

Dans la plupart des cas, l'oxyde de renfort choisi est l' $Y_2O_3$  en raison de sa grande stabilité chimique et thermique.

Compte tenu des différences de coefficient de dilatation thermique entre la matrice et les dispersoïdes, des contraintes se développent aux interfaces qui participent aux mécanismes d'interactions avec les dislocations de la matrice.

A température ambiante, les O.D.S. peuvent être moins résistants que les alliages durcis traditionnels qui eux contiennent des précipités cohérents. Cependant, la résistance du composite diminue beaucoup moins en fonction de la température comme le montre la figure 2.1



**Figure 2.1 : Comparaison de la résistance à la limite élastique du composite Al/ $Al_2O_3$  (SAP Sintered Aluminium Powder) avec celles de deux alliages conventionnels et celle d'un composite renforcé par fibres.**

Les O.D.S. se distinguent par une plus grande raideur et un écrouissage nettement plus rapide que les métaux classiques. Leur caractéristique la plus frappante est l'existence d'une contrainte seuil en-dessous de laquelle aucune déformation de fluage ne peut se produire. Les propriétés de fatigue sont également nettement supérieures.

Ces propriétés les destinent à des applications à haute température telles que turbines à gaz aéronautiques ou terrestres, tubes d'échangeurs de chaleur.

Il faut toutefois signaler que certains problèmes techniques subsistent tels que la présence de rubans d'impuretés ou de zones mal recristallisées.

Tableau 2.1 : Exemples et applications des composites ODS

Systeme	Applications
Ag-CdO	contacts électriques
Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	réacteurs nucléaires
Be-BeO	réacteurs nucléaires, aérospatial
Co-ThO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Matériaux magnétiques
Ni-20%Cr-ThO <sub>2</sub>	Composants de turbine
Pb-PbO	Batterie
Pt-ThO <sub>2</sub>	Filaments, composants électriques
W-ThO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>	Filaments, éléments chauffants

### 2.3. Méthode de fabrication des composites particulaires : carbures cémentés.

Les carbures cémentés ou **cermets** contiennent des particules céramiques de haute dureté dispersées dans une matrice métallique.

Un exemple typique sont les inserts de carbure de tungstène, WC, utilisés comme outils de coupe.

Le WC présente en effet une très haute dureté et résiste aux températures élevées générées durant la coupe de l'acier. Malheureusement, les outils fabriqués en WC sont très fragiles. Afin d'augmenter la ténacité, les particules de carbure de tungstène sont mélangées avec de la poudre de cobalt, pressées et traitées thermiquement au-dessus de la température de fusion du cobalt. La phase liquide entoure les grains de WC comme le montre la figure 2.2. Après solidification, le cobalt sert de liant entre les particules de WC et améliore la résistance à l'impact de l'outil. Au fur et à mesure que les grains WC de la surface coupante sont cassés ou arrachés de la matrice de cobalt, de nouvelles particules présentant des arêtes vives se retrouvent en surface et assurent une coupe de qualité.

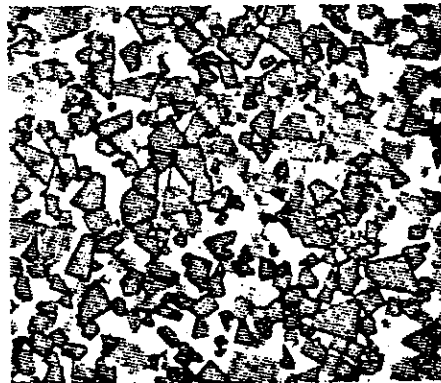


Figure 2.2. Microstructure de WC - 20% Co.

## 2.4 Méthodes de fabrication des composites métalliques renforcés par des fibres.

D'une manière générale, les procédés d'élaboration des composites à matrice métallique sont plus complexes que ceux mis en oeuvre dans le cas des matrices organiques. Les températures de fabrication et de traitement des MMCs sont nettement plus élevées que pour les polymères renforcés. C'est pourquoi les MMCs n'ont pas connu jusqu'ici le développement industriel extrêmement rapide de leurs homologues à matrice organique.

La plupart des métaux attrayants étant très réactifs, le choix des fibres utilisables est limité aux seuls matériaux chimiquement inertes et thermiquement stables (ex. : fibres de C, B, de SiC et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En ce qui concerne la matrice, les métaux légers (Mg, Al, Ti) ont la préférence pour des applications structurales. Citons également, le renforcement de superalliages FeCrAlY par des fils de W pour des aubes de turbine, le renforcement de Pb par des fibres d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour des plaques de batteries plus minces et plus résistantes, composites Cu/C...

De nombreux procédés d'élaboration existent, il faut néanmoins distinguer ceux dont le renfort est constitué de fibres longues, et ceux dont le renfort est composé de fibres courtes, de whiskers ou de particules. En effet, ces procédés se distinguent par :

1) la nature des problèmes rencontrés

2) les produits élaborés : les premiers conduisent généralement à des produits anisotropes tandis que les seconds permettent l'obtention, en série, de matériaux plus isotropes

3) l'aptitude à la déformation : la transformation par déformation plastique est facilement réalisable pour les fibres courtes alors qu'elle est très limitée pour les fibres longues en raison des risques d'endommagement du renfort. La mise en forme par extrusion d'un composite à fibres longues n'est donc pas envisageable.

### 2.4.1 Méthodes d'élaboration à partir de fibres longues.

La figure 2.3. présente les différentes étapes et méthodes d'élaboration des composites à matrice métallique à fibres continues.

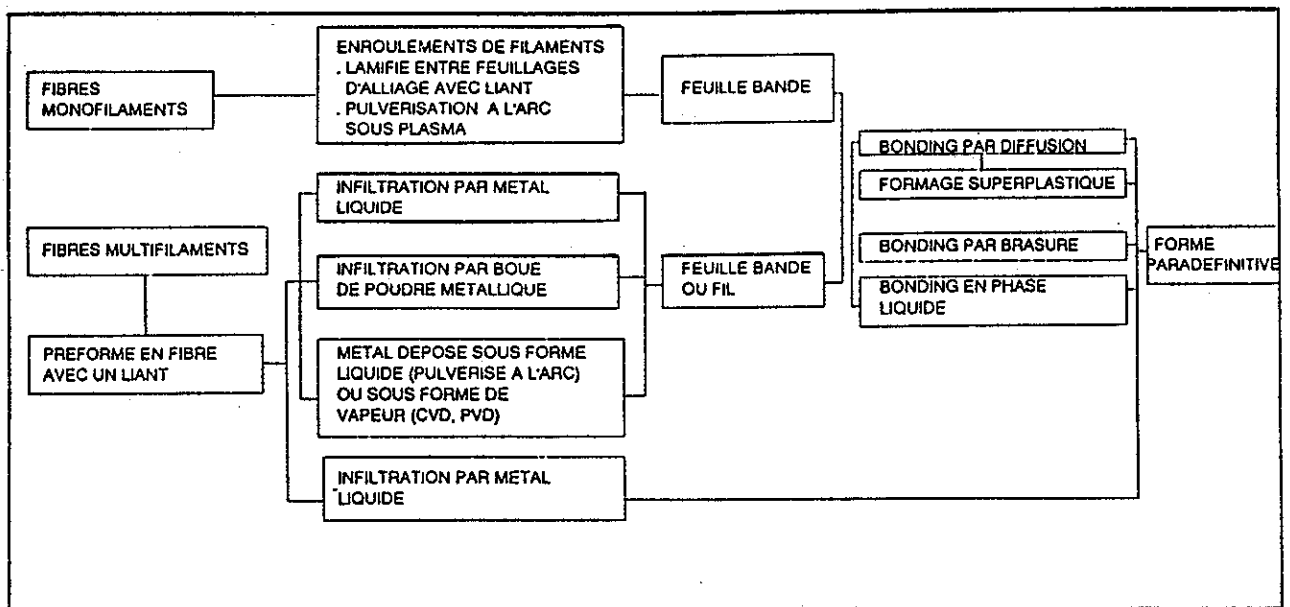


Figure 2.3 : Procédé de réalisation de composites à matrice métallique utilisant des fibres continues.

L'enrobage des fibres longues par la matrice peut être réalisé par voie gazeuse, liquide ou solide.

#### 2.4.1.1 VOIE GAZEUSE

Les procédés font appel à des méthodes :

- chimique :

. C.V.D. Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur)

. C.V.I. Chemical Vapor Infiltration (infiltration chimique en phase vapeur)

- ou physique :

. P.V.D. Physical Vapor Deposition (dépôt physique en phase vapeur)

. I.V.D. Ionic Vapor Deposition



Les avantages de la voie gazeuse sont :

- (1) de maintenir le renfort à une température modérée minimisant ainsi les risques d'endommagement des fibres par réaction chimique.
- (2) de s'affranchir des problèmes de mouillage spécifiques à la voie liquide.

#### a) Enrobage par C.V.D.

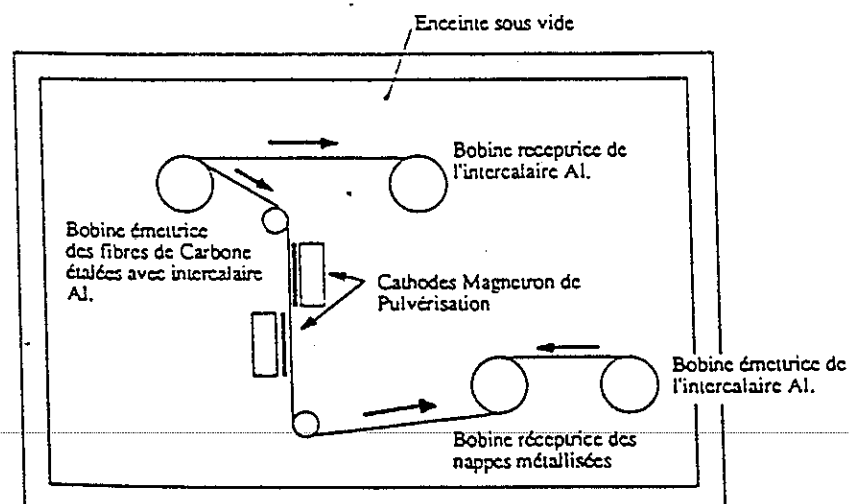
Le dépôt se fait par le transport du métal par voie gazeuse sous forme d'une combinaison volatile, suivi d'une réaction chimique de dépôt au contact du renfort. C'est ainsi que l'aluminium peut-être déposé par décomposition thermique à 250 °C du tri-isobutyl aluminium ou par réaction entre  $AlCl_3$  et l'hydrogène.

En fait, la méthode C.V.D., lente, coûteuse et de mise en oeuvre délicate, ne s'impose pas pour les métaux à bas points de fusion pour lesquels la voie liquide est plus indiquée.

#### b) Enrobage par P.V.D. ou I.V.D.

Un flux d'atomes métalliques à l'état neutre (évaporation thermique) ou ionisé est dirigé sur le renfort fibreux au contact duquel les particules se condensent.

Pour éviter les phénomènes d'ombrage qui conduiraient à un dépôt d'épaisseur inhomogène, il convient de n'utiliser que des filaments de grands diamètres disposés en monocouches.



**Figure 2.4.: Illustration de la technique de fabrication de fibres composites par le procédé de dépôt physique en phase vapeur (P.V.D.).**

### 2.4.1.2. VOIE LIQUIDE

#### a) Difficultés liées à la voie liquide.

La plupart des procédés d'élaboration des MMC par voie liquide se heurtent à deux difficultés:

(1) Le mouillage médiocre de la plupart des fibres céramiques par de nombreux métaux liquides au voisinage de leurs températures de fusion. Le mouillage d'un solide par un liquide est caractérisé par l'angle de contact  $\theta$  que fait, avec la surface du solide, la tangente à la surface du liquide au point de contact entre les trois interfaces S-L, S-G, G-L. Lorsque  $\theta > 90^\circ$ , le liquide ne s'étale pas à la surface du solide, on dit alors que le solide est mal mouillé. Cette situation se rencontre pour C/Al, SiC/Al ou  $Al_2O_3/Al$ . Dans la mesure où le métal ne s'étale pas spontanément à la surface de la céramique, il ne peut monter par capillarité dans les pores d'une préforme fibreuse ou entre les brins d'une mèche.

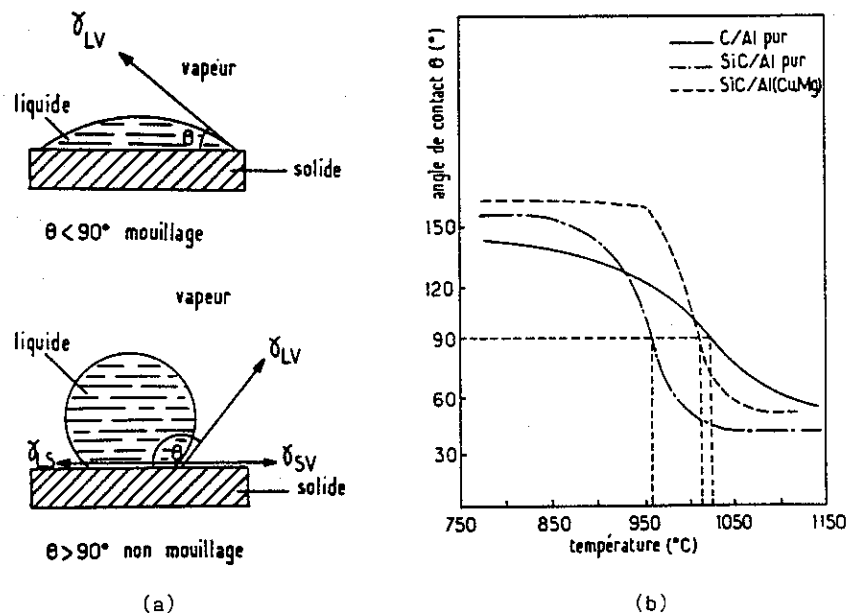


Figure. 2.5.: Angles de contact entre une goutte de métal liquide et une surface solide plane : (a) situation de mouillage et de non mouillage, (b) angles de contact de différents systèmes en fonction de la température.

(2) La réactivité à haute température, où le mouillage ( $\theta < 90^\circ$ ) est alors plus aisément obtenu entre métaux liquides et renforts fibreux. Il en résulte une dégradation des fibres qui limite les procédés d'élaboration par voie liquide aux métaux à points de fusion relativement bas. Par exemple, il est exclu de réaliser par voie liquide des composites à matrice de titane ou de Ni-Co.

Diverses solutions peuvent être envisagées pour surmonter ces difficultés :

(1) utiliser le métal sous forme finement divisée pour favoriser sa pénétration entre les brins élémentaires des fibres (ex. : emploi de barbotines) de manière à éviter d'avoir à surchauffer le métal,

(2) utiliser des matrices d'alliages ayant des températures de fusion plus basses

(3) déposer le métal sur les fibres à partir d'une solution d'un de ses sels soit par simple réaction d'oxydo-réduction, soit par électrodéposition (ex. : composites C/Cu)

(4) limiter la durée de contact entre le renfort fibreux et le métal liquide à haute température (par exemple par projection du métal par la torche plasma)

(5) compenser le mauvais mouillage par l'application de pressions très élevées (ex. : forgeage liquide) de manière à pouvoir mettre en oeuvre le métal liquide à températures relativement basses.

(6) promouvoir le mouillage soit en modifiant la surface des fibres (ex. : traitement chimique ou revêtement) soit en ajoutant des éléments tensio-actifs à la matrice (ex. : Tl pour C/Al).

Remarque :

Pour avoir un bon renforcement, il faut une bonne adhésion fibre-matrice → les fibres doivent être mouillées par la matrice.

• Si  $\theta < 90^\circ\text{C}$ , le couplage fibre-matrice conduit à des réactions chimiques entre fibres et matrice avec

- formation de nouvelles phases à l'interface fibre/matrice (ex. :  $\text{Al}_4\text{C}_3$  pour Al/C)

- fragilisation de la matrice par dissolution d'éléments empruntés au renfort (ex. : dissolution du C ou du SiC dans Al).

Ces phénomènes induisent une dégradation mécanique des fibres par création de défauts. Ces réactions peuvent être minimisées

- soit en saturant le métal liquide avec les éléments que contient le renfort.

- soit en utilisant des fibres revêtues d'une barrière de diffusion.

• Si le renfort n'est pas mouillé par le métal liquide, on préconise des traitements chimiques des fibres tels que pour Al :

(1) l' addition d'éléments très électro-positifs (Mg, Ca, Li) à Al ce qui donne un bon mouillage des fibres d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sans doute par une réaction de réduction de l'alumine.

(2) le traitement des fibres de carbone par passage dans un bain de métal alcalin (Na, K...) qui modifie la surface des fibres.

(3) revêtement des fibres de carbone par un métal noble de transition (Ag ou Ni) ce qui permet d'améliorer le mouillage des fibres par les alliages légers en raison de la réactivité du revêtement vis à vis de l'Al ou de la faculté qu'il a de s'y dissoudre.

(4) dépôts par C.V.D. de Ti ou composés de Ti (TiB ou TiC)

(5) revêtements à base d'oxydes (ex. :  $\text{SiO}_2$ ) obtenus par hydrolyse d'organo-métalliques

(6) revêtements de fluorures ( $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ )

### b) Elaboration de pré-imprégnés

La réalisation par voie liquide de pré-imprégnés métalliques permet, par la suite, l'obtention de pièces de renfort fibreux continu par compression à chaud, pultrusion, colaminage ou bobinage.

Ils sont élaborés par imprégnation, à l'aide du métal liquide ou de barbotine, par projection de plasma ou par électrolyse. Un exemple est donné à la figure 2.6.

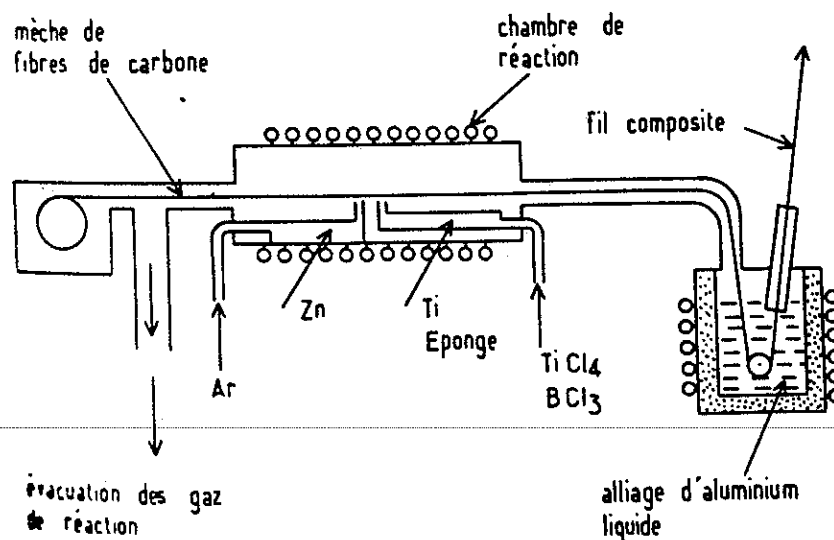


Figure 2.6. Imprégnation en continu de fibres de carbone par Al liquide

Le mouillage et l'adhésion fibre / Matrice sont obtenus par

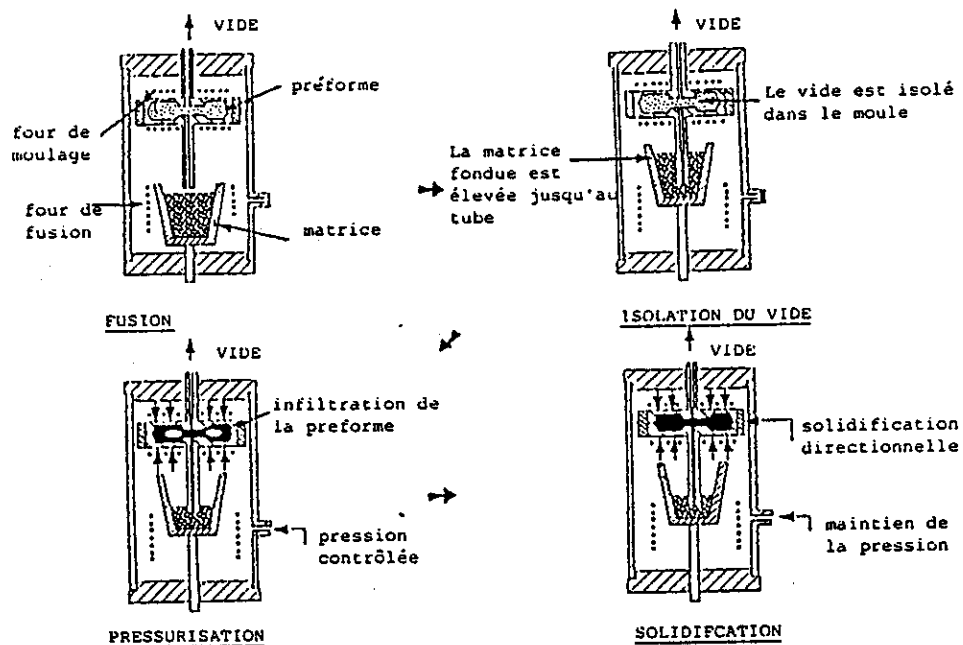
- 1) un nettoyage de la surface des fibres
- 2) un revêtement C.V.D. (ex : Ti-B ou SiO<sub>2</sub>)
- 3) l'imprégnation en atmosphère inerte

### c) Réalisation de pièces massives.

#### Imprégnation de préformes fibreuses sous pression modérée

La préforme fibreuses est placée dans un moule et le métal est coulé soit :

- par simple gravité
- sous dépression (procédures bien adaptées car elles permettent le dégazage du métal liquide) (Figure 2.7.)
- sous légère surpression (Figure 2.8.)



**Figure 2.7 : Description schématique du procédé de coulage sous dépression.**

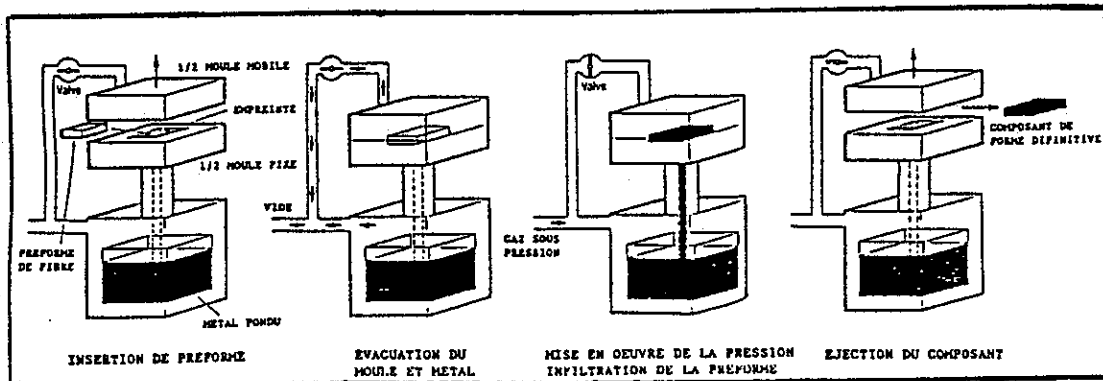


Figure 2.8. Description schématique du procédé sous faibles pressions.

Imprégnation sous forte pression ou forgeage liquide.

Les méthodes développées pour améliorer le mouillage des renforts fibreux s'avérant industriellement délicates, d'efficacité douteuse, on compense l'absence d'imprégnation spontanée par l'utilisation de très fortes pressions de l'ordre de 100 MPa. Le procédé est illustré à la figure 2.9.

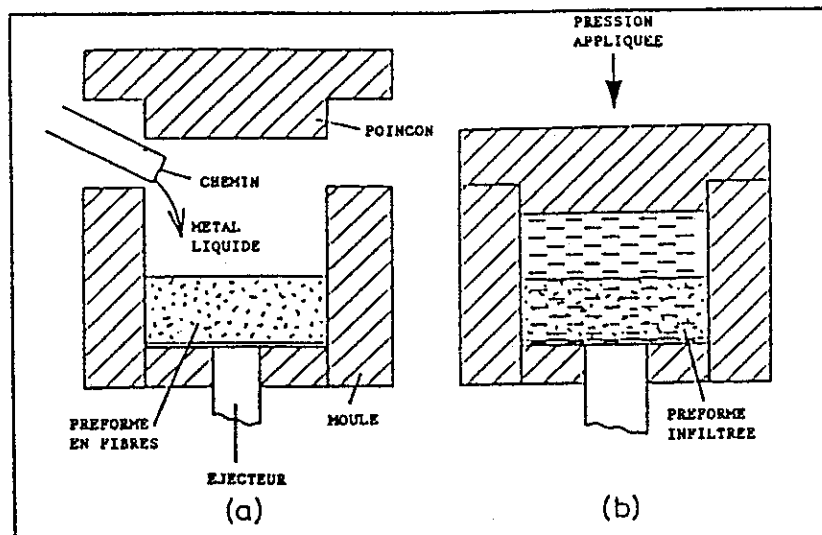


Figure 2.9. : "squeeze casting" : Procédé de mise en forme de matériaux composites sous très fortes pressions utilisant des préformes.

Ce procédé permet l'obtention de pièces de grande taille en une seule opération :

- imprégnation du renfort
- mise en forme définitive de la pièce
- amélioration du matériau par fermeture des microporosités.

Tous ces avantages en font une technique très prometteuse

### 2.4.1.3. VOIE SOLIDE

Les méthodes par voie solide sont utilisées :

- pour élaborer des MMC directement à partir des constituants élémentaires
- pour transformer des demi-produits.

Elles reposent sur la diffusion à l'état solide et la déformation plastique à chaud sous pression.

Ces méthodes comportent plusieurs problèmes :

- la température et le temps de maintien doivent être aussi réduits que possible pour minimiser les dégradations thermochimiques mais suffisants pour permettre l'enrobage des fibres par la matrice.
- la pression doit-être suffisamment faible pour éviter tout endommagement mécanique des fibres mais assez forte pour induire la déformation plastique de la matrice.
- l'atmosphère sera le vide ou un gaz inerte.

Il existe diverses solutions à ces problèmes :

- l'emploi de barrières de diffusion sur la surface des fibres (ex. :  $B_4C$ , SiC, BN)
- l'addition d'éléments d'alliages à la matrice pour accroître sa plasticité à basse température.

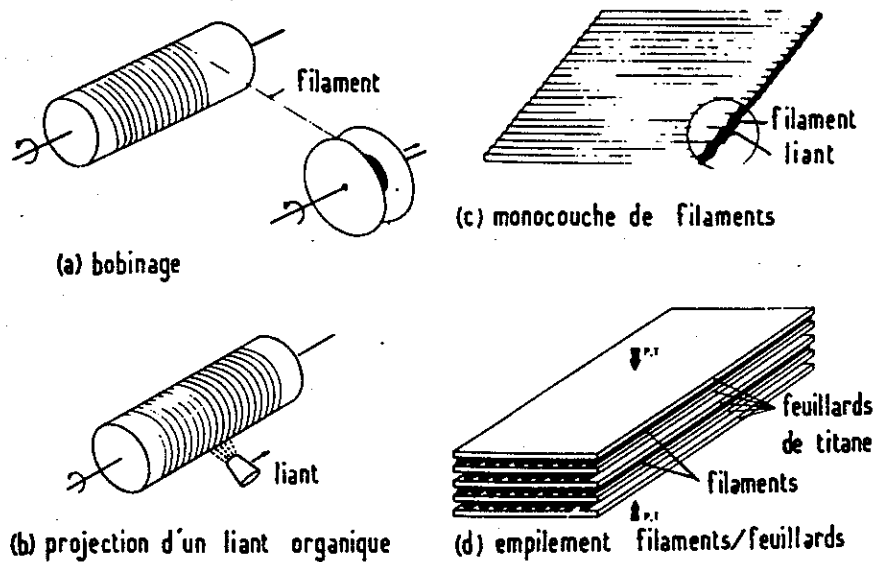
#### a) Elaboration de demi-produits

La **compression à chaud** : " diffusion bonding " consiste à compacter un empilement de couches de fibres unidirectionnelles ou croisées ( *filaments* ) et de feuilles (ou lit de poudre) métalliques ( *feuillards* ).

En général, les filaments sont utilisés sous forme de monocouches obtenues

(1°) par tissage (les filaments sont liés entre eux par une trame de fil plat de même nature que la matrice à réaliser)

(2°) par bobinage sur un mandrin cylindrique puis projection d'un liant organique et ensuite découpe suivant une génératrice du cylindre qui libère une nappe unidirectionnelle de filaments liés par un film organique.



**Figure. 2.10 : Principe d'élaboration des matériaux composites par compression uniaxiale à chaud : (a) bobinage de la fibre sur un mandrin, (b) projection d'un liant organique, (c) nappe unidirectionnelle de filaments, (d) empilement alterné de nappes de fibres et de feuilards métalliques et compression.**

Des feuilles minces (50-200  $\mu\text{m}$ ) du métal (matrice) et les monocouches de renfort sont ensuite empilées dans la matrice d'une presse en vue de densifier l'ensemble.

La figure 2.11. donne un exemple de conditions de pressage. Un palier à température modérée sous faible pression est nécessaire pour éliminer le liant organique sans détruire l'orientation des renforts avant de densifier.

D'autres solutions de maintien de l'alignement sont également données à la figure 2.12.



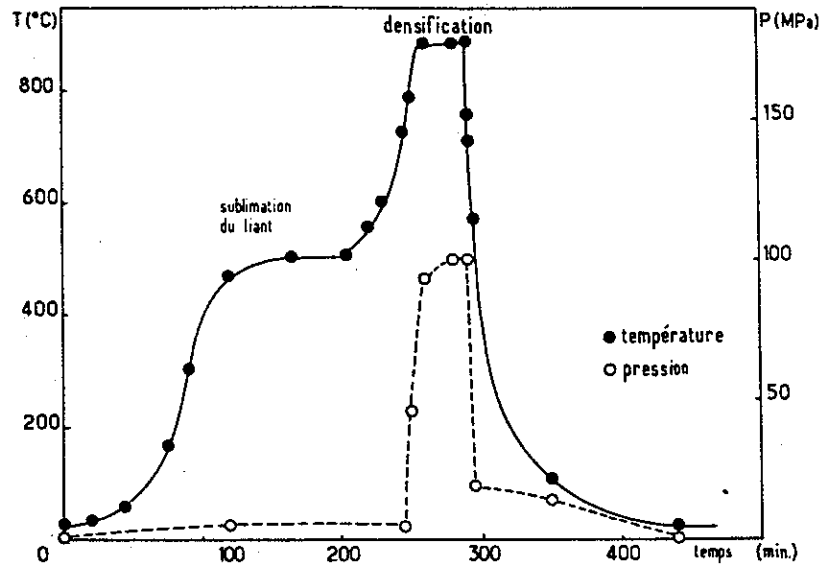


Figure 2.11 : Elaboration de matériaux composites par compression à chaud : Variations de la température et de la pression appliquée dans le cas de SiC/Ti-6Al4V.

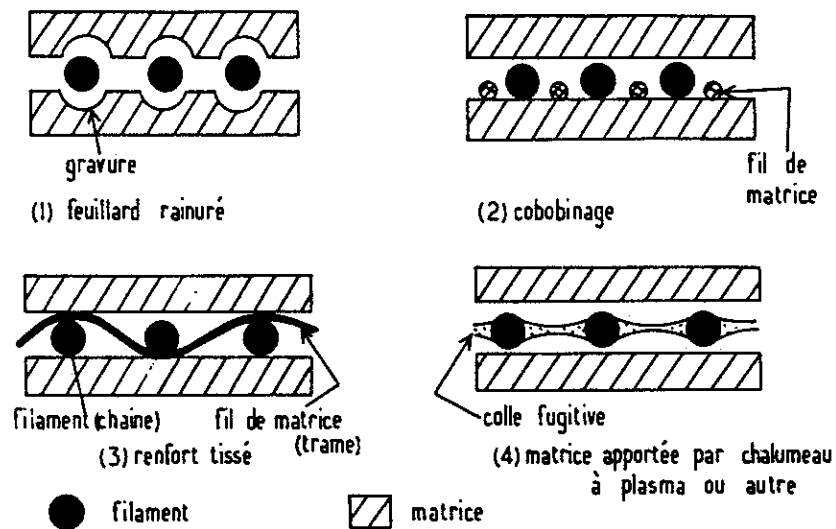
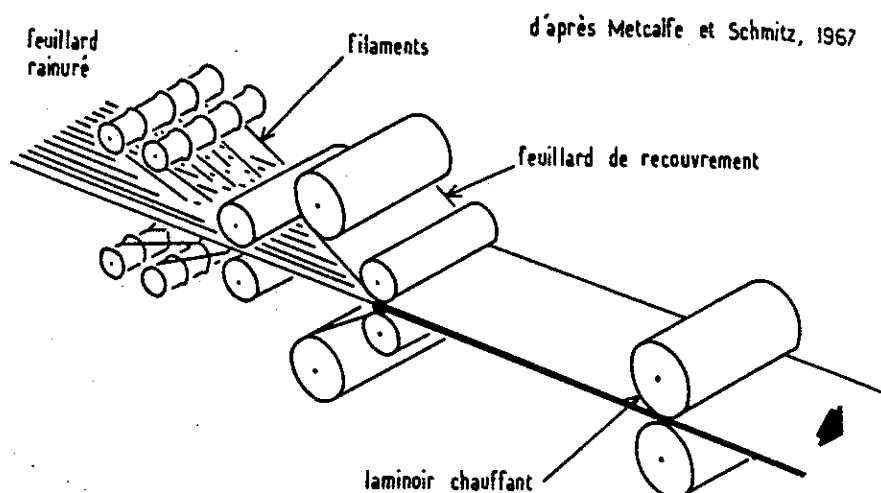


Figure 2.12. Divers modes de maintien de filaments CVD en alignement 1D avant ou pendant l'opération de densification.

Le colaminage à chaud d'un empilement de feuilles de métal et de nappes de filaments.

Cette technique présentée à la figure 2.13, permet d'obtenir, en continu, un feillard de composite unidirectionnel.

De plus, le temps de cuisson est très court (ex. : 1sec pour B/Ti laminé à 980°C) ce qui limite les risques de dégradation thermochimique.



d'après Metcalfe et Schmitz, 1967

**Figure 2.13.: Elaboration en continu d'un ruban composite 1D par colaminage à chaud de feuillards de métal et de nappes de filaments CVD.**

### **b) Procédés de transformation des demi-produits.**

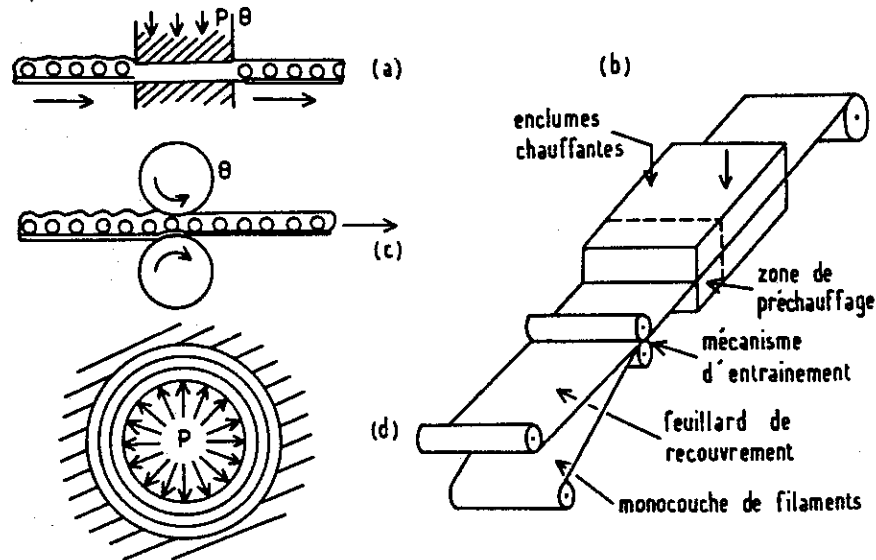
Les demi-produits (fils, rubans, tissus pré-imprégnés) élaborés préalablement par projection plasma, imprégnation par voie liquide, colaminage, compression à chaud sont compactés, assemblés par des méthodes de transformation à l'état solide.

La **compression à chaud** consiste à compacter un empilement de demi-produits composites entre les plateaux chauffants d'une presse. On obtient ainsi en discontinu des plaques en B/Al, C/Al, SiC/Al... voire des pièces plus complexes (aubes de compression en B/Al)

Ce procédé peut-être rendu continu par:

- compactage pas à pas
- laminage continu

Des tubes en MMC peuvent être obtenus en enroulant autour d'un mandrin expansible une ou plusieurs couches de demi-produits (ex. : B/Al), ensuite en encapsulant l'ensemble dans une matrice cylindrique et enfin en portant l'ensemble dans un four alors qu'une pression interne est exercée à l'intérieur du mandrin pour plaquer le composite contre la paroi du moule.



**Figure 2.14. : Compactage de demi-produits composites : (a) compactage pas à pas, (b) et (c) laminage à chaud, (d) réalisation de tube à l'aide d'un mandrin expansible.**

La pultrusion transforme des demi-produits (fils, rubans) en profilés en les faisant passer dans une filière à haute température.

Citons comme exemple la réalisation en continu de baguettes ou de tubes à partir de fils C/Al.

#### La compression isostatique à chaud

Ces matériaux métalliques renforcés par fibres céramiques présentent de meilleures propriétés mécaniques à température ambiante et à températures élevées.

La figure 2.1. présentée précédemment montre l'amélioration de résistance de composites à base d'aluminium renforcés par des fibres comparée avec des alliages d'aluminium et un composite ODS..

Les principales applications concernent les matériaux pour l'aérospatiale, comme par exemple, l'aluminium renforcé par des fibres de bore.

Malheureusement, les composites à matrice métallique sont plus lourds que les FRPolymers.

Une autre application concerne les câbles supraconducteurs pour réacteurs de fusion. Le procédé de fabrication est présenté à la figure 2.15. Les composés intermétalliques  $Nb_3Sn$  ont de bonnes propriétés supraconductrices mais sont très fragiles. Aussi, pour fabriquer des câbles de  $Nb_3Sn$ , des filaments de pur niobium sont entourés de cuivre et les deux métaux sont

extrudés dans un moule pour former un seul câble. Le composite est ensuite recouvert d'étain qui diffuse et réagit avec le niobium pour former le composé intermétallique.

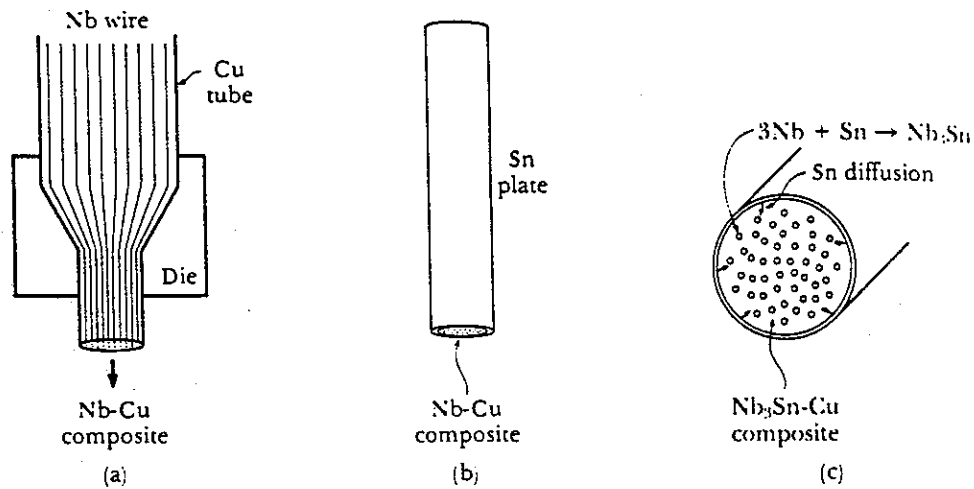


Figure 2.15 : Procédé de fabrication de câbles supraconducteurs.

### 2.4.2 Méthodes d'élaboration à partir de fibres courtes ou de particules

Ces élaborations posent moins de problèmes que celles des composites à fibres longues. Les divers procédés de réalisation sont repris à la figure 2.16.

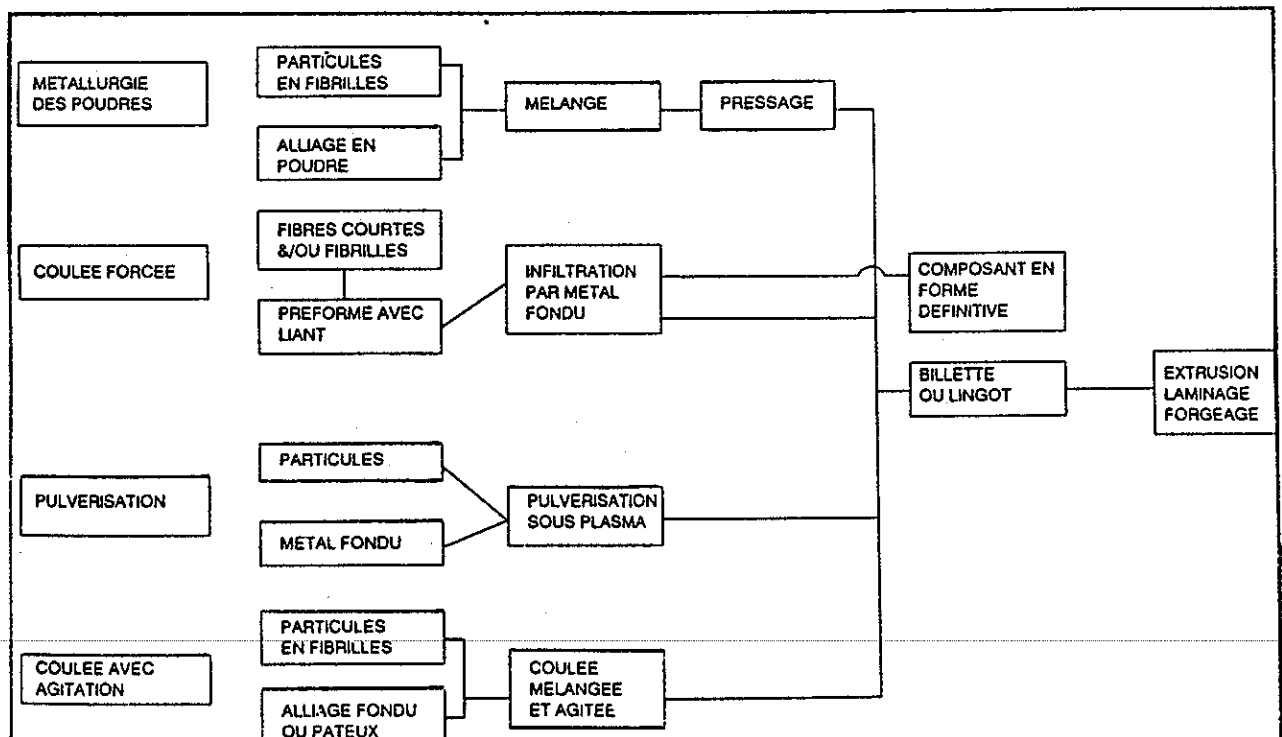


Figure 2.16.: Procédés de réalisation de composites à matrice métallique utilisant des fibres courtes ou des particules.

### **2.4.2.1.VOIE LIQUIDE**

Les procédés d'imprégnation sous pression modérée ou forte pression (Squeeze Casting), décrits pour les fibres longues, sont également applicables pour des fibres courtes. Il convient de souligner qu'appliqué aux préformes à fibres courtes, le Squeeze Casting est sans doute le procédé d'élaboration de composite à matrice métallique qui est actuellement le plus étudié.

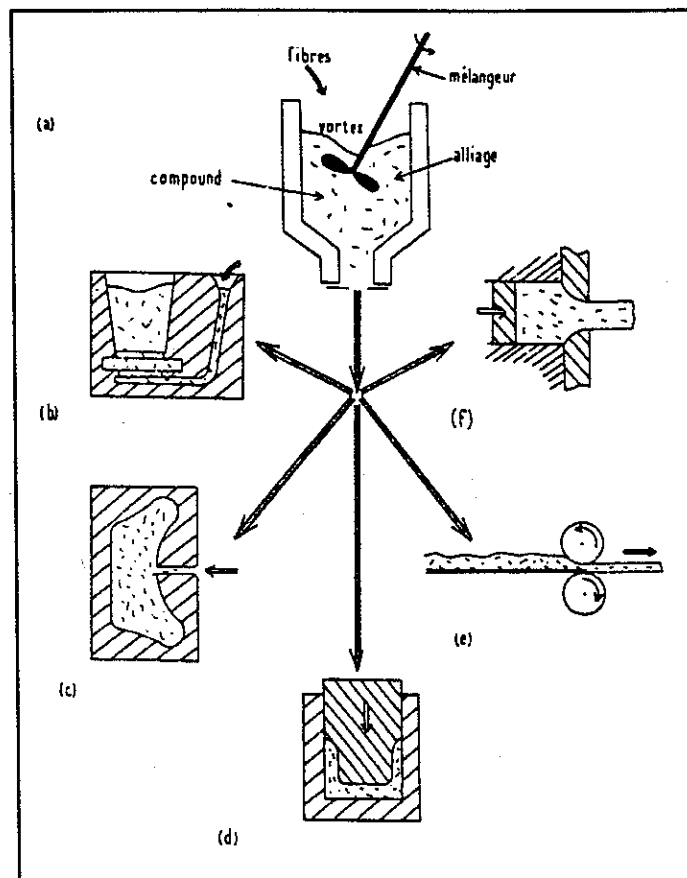
Les difficultés évoquées précédemment, à savoir non mouillage et réactivité, sont également rencontrées. Celles-ci deviennent moins aigües si la réalisation du composite transite par la mise en oeuvre de mélanges pâteux fibre/matrice appelés **compounds**. Tous les procédés de mise en oeuvre des compounds tendent à compenser le manque de coulabilité par l'utilisation de pressions élevées ou de brassages vigoureux tirant ainsi profit de leur propriété thixotropique.

La réalisation du "compound" : L'incorporation de fibres courtes (ou de particules) au sein du métal repose sur l'emploi de dispositifs de brassage susceptibles de créer dans le métal liquide un vortex ou d'agir par malaxage d'un mélange semi-liquide.

On peut améliorer la mouillabilité des fibres par le métal à l'aide des diverses méthodes déjà évoquées.

Dans les meilleurs cas, les fractions volumiques de fibres incorporables dans la matrice selon ce procédé demeurent limitées à des valeurs relativement faibles (~ 30 %).

Les divers procédés de mise en oeuvre des "compounds" métalliques sont schématisés à la figure 2.17.



**Figure 2.17. Représentation schématique des divers procédés de mise en oeuvre des compounds métalliques.**

La simple coulée par gravité ( figure 2.17 (b)) est réservée aux compounds contenant une très faible fraction volumique de fibres (<10 %).

La *matrice étant totalement liquide* (température de coulée > au liquidus) et les fibres suffisamment libres entre elles, la coulabilité est plus ou moins acceptable suivant la taille moyenne des fibres (les whiskers représentant un cas particulièrement favorable).

Lorsque la *matrice est semi-liquide* (température entre liquidus et solidus), la mise en forme est encore possible par rhéomoulage à condition de brasser le mélange, de prendre des précautions particulières au niveau du moule (température élevée, vibration) et de se limiter à des formes simples.

L'**injection de 'compounds'** ( figure 2.17 (c)) permet la réalisation à cadence élevée de pièces finies où la fraction volumique des fibres peut atteindre 30 %.

Le **forgeage** ( figure 2.17 (d)) est utilisé pour mettre en forme sous pression des compounds de très faible coulabilité dans lesquels la fraction volumique de renfort peut atteindre 30 %.

Le **laminage** ( figure 2.17 (e)) est réservé à l'élaboration de produits plats à partir de compounds se présentant sous forme de gelée (matrice est à l'état semi-liquide). Celle-ci est déposée sur une courroie qui plaque le compound contre le cylindre du laminoir. On peut atteindre des fractions volumiques en fibres de 50 %.

L'**extrusion** ( figure 2.17 (f)) est la technique la mieux adaptée pour la réalisation de produits longs (barres, tubes, profilés). Les demi-produits compounds sont réchauffés puis forcés à travers une filière, opération qui confère aux fibres un certain alignement au sein de la matrice.

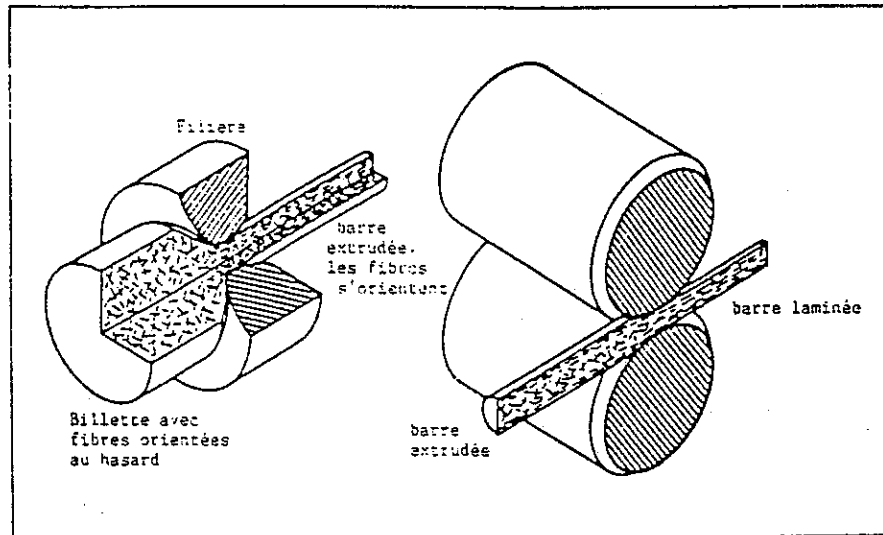
Il est ainsi possible d'atteindre des rapports de réduction de section de l'ordre de 20 lorsque la longueur moyenne des fibres est suffisamment petite (cas des whiskers).

La fraction volumique de renfort peut aller jusqu'à 30 %

La **coulée centrifuge** ( figure 2.17 (g)) consiste à remplir, par du compound, un moule horizontal ou vertical, en rotation rapide, jusqu'à complète solidification et permet l'obtention de produits tubulaires de diamètre, de longueur et épaisseur très variables.

#### **2.4.2.2. VOIE SOLIDE : TECHNIQUES DE LA METALLURGIE DES POUDRES.**

De manière générale pour les fibres courtes ou particules, les procédés par voie solide font appel aux techniques de la **métallurgie des poudres**. Ceci suppose que l'on utilise la matrice sous forme pulvérulente et que le renfort soit constitué de fibres suffisamment courtes ou de particules, pour pouvoir être traité comme s'il s'agissait d'une poudre. Les demi-produits obtenus à l'aide de ces techniques (billettes) quasi isotropes sont essentiellement destinés à être transformés par déformation plastique : extrusion, laminage, forgeage qui donnent aux fibres une certaine orientation préférentielle.



**Figure 2.18. Schématisation de la fabrication de MMC par extrusion suivie d'un laminage. Les fibres orientées au hasard dans la billette s'orientent unidirectionnellement lors du filage.**



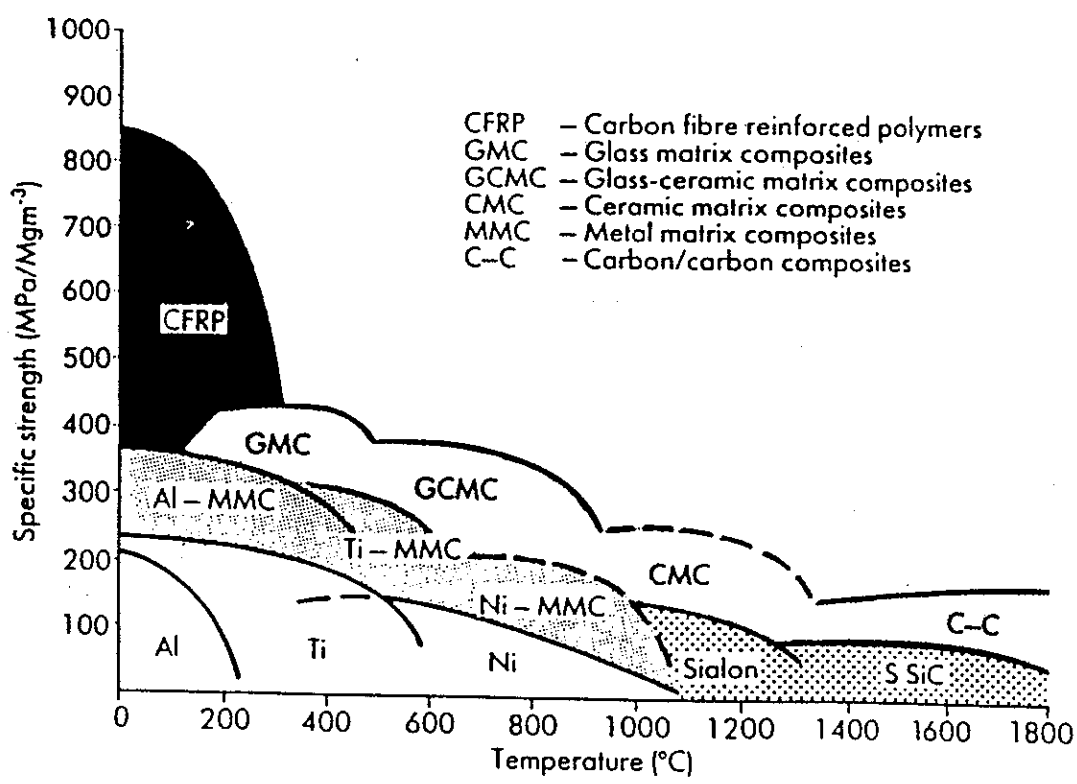


Fig. 4. Strength of structural materials

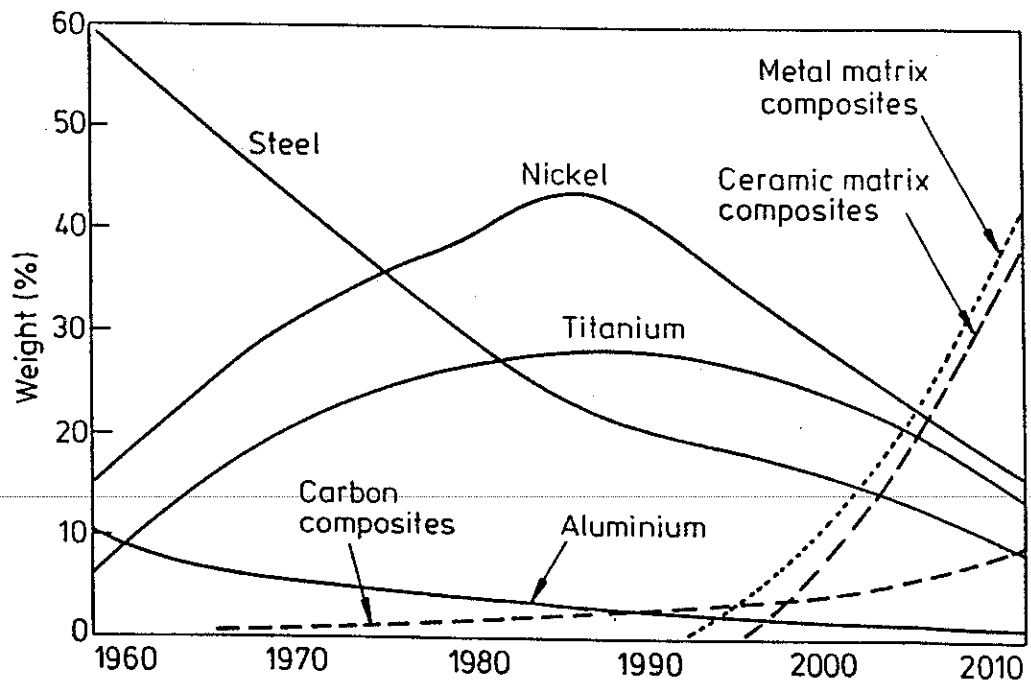
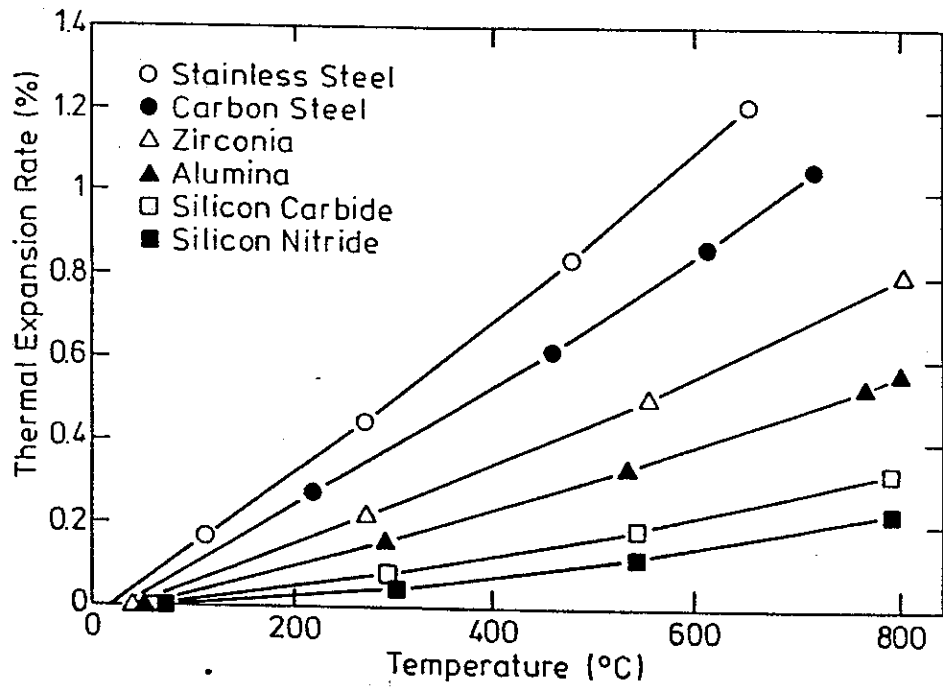
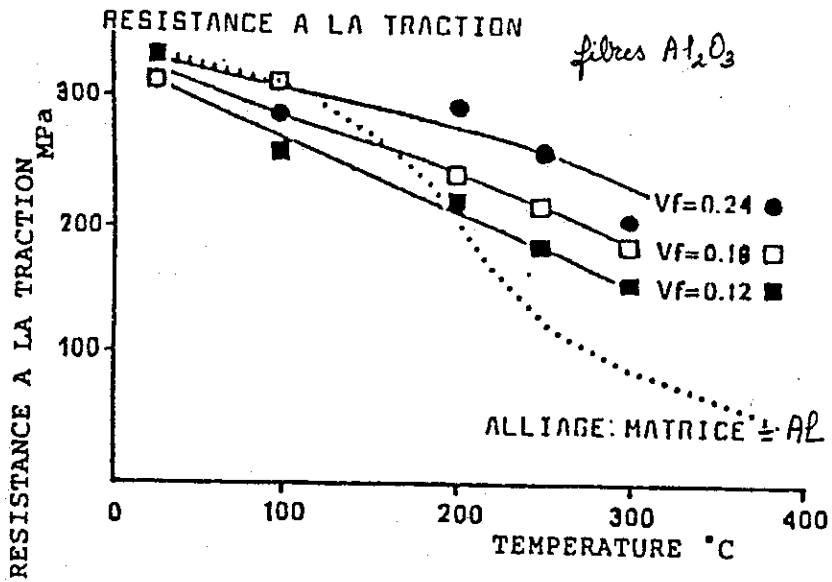
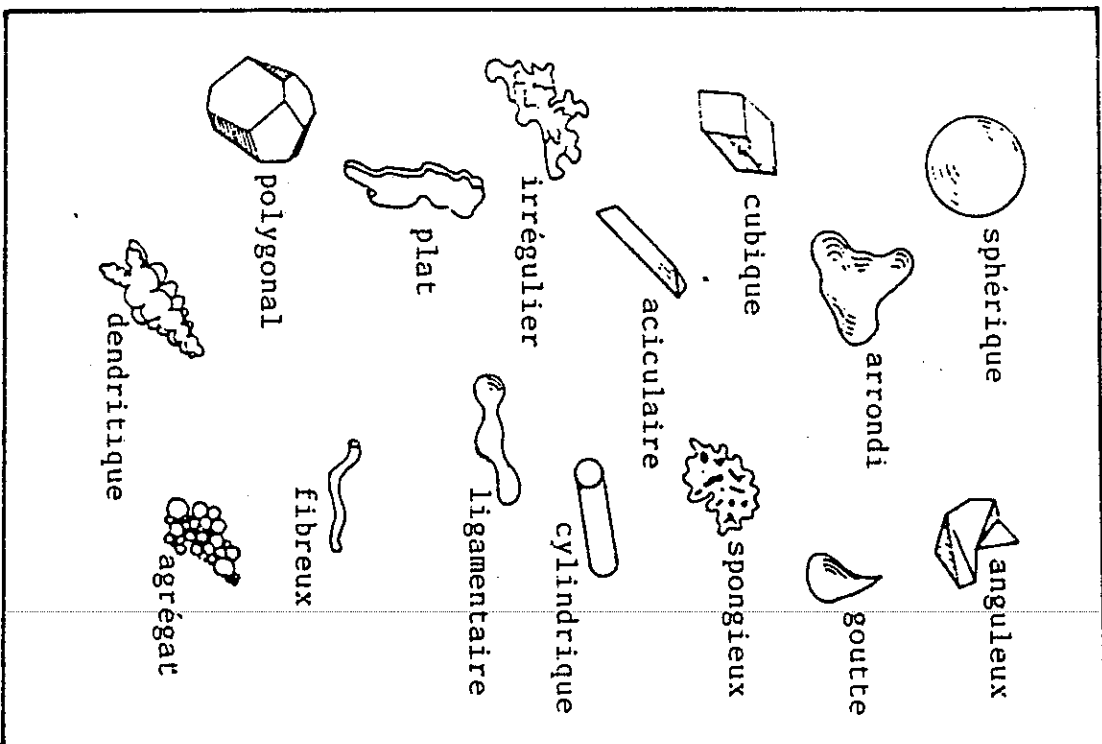
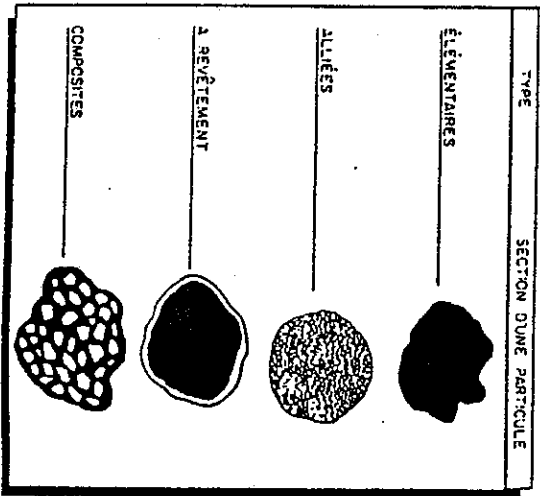
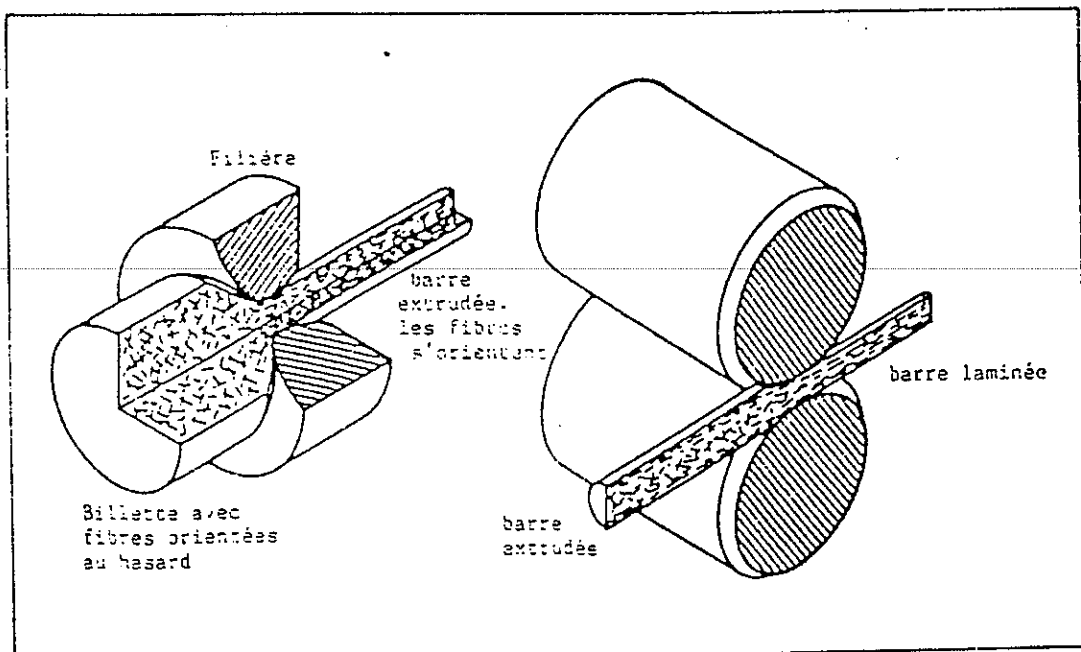
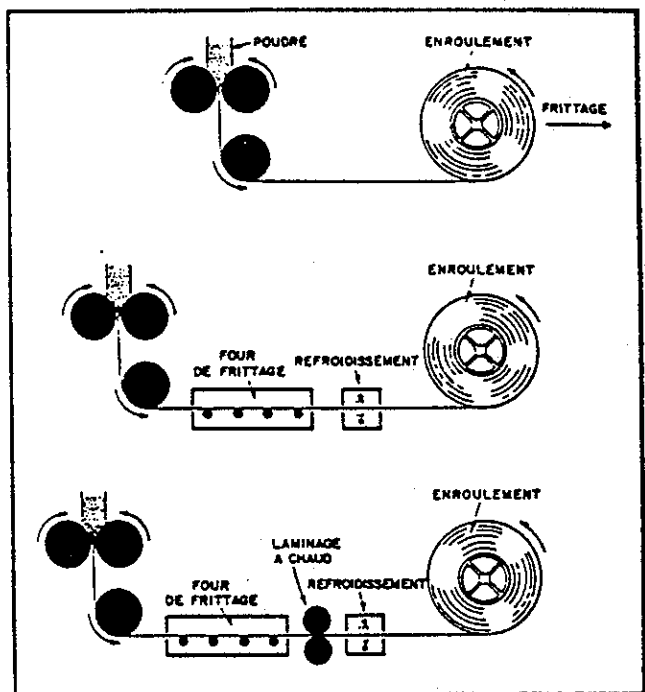
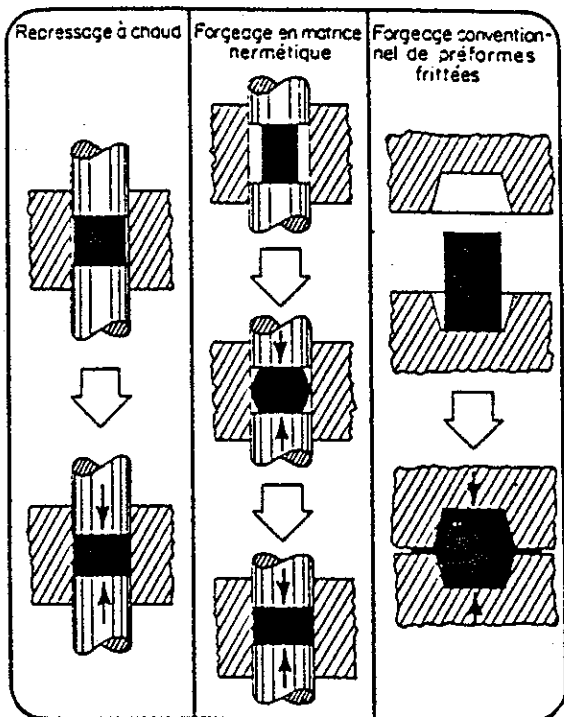
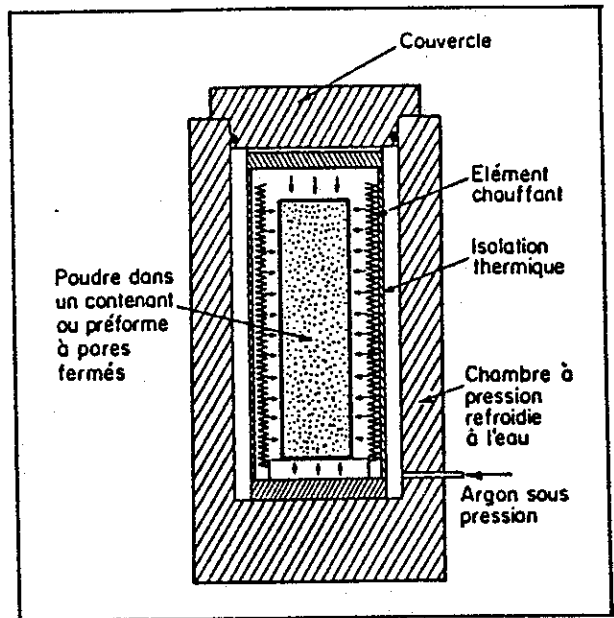
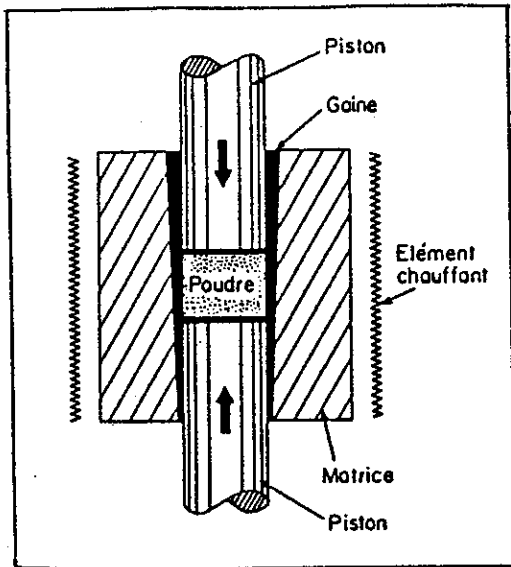


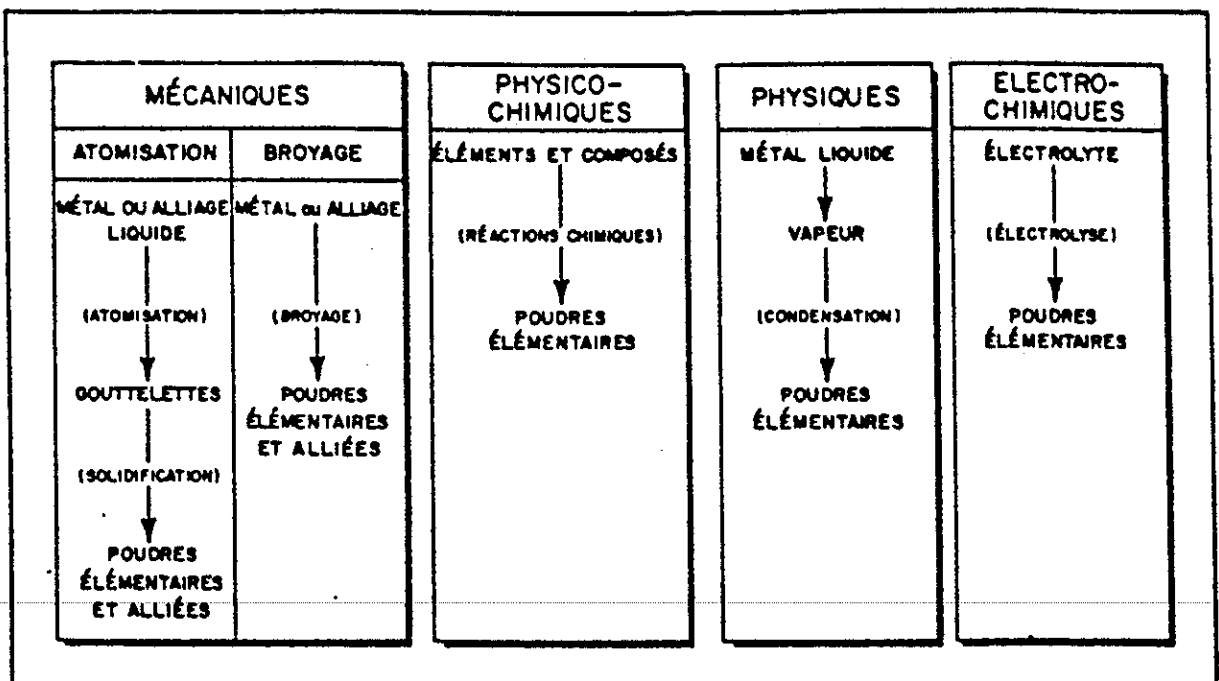
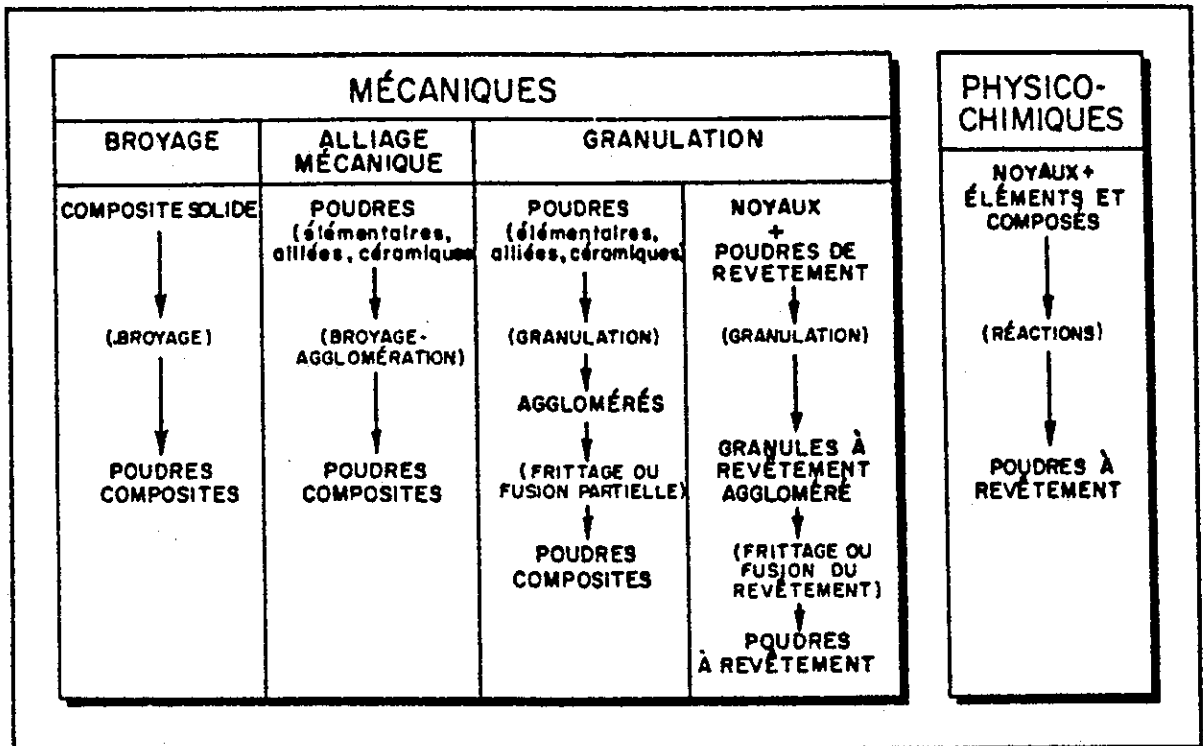
Fig. 5. Trends in jet engine material usage

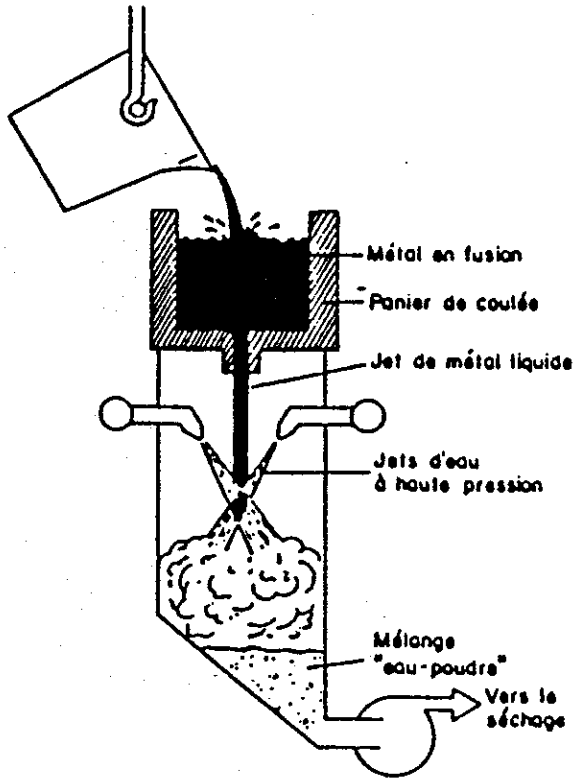


Thermal expansion properties of metallic and ceramic materials at high temperatures

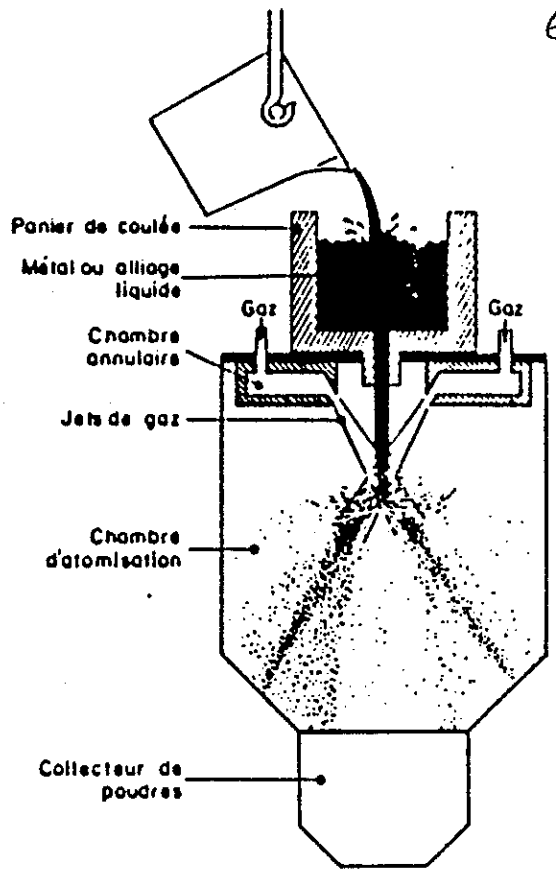




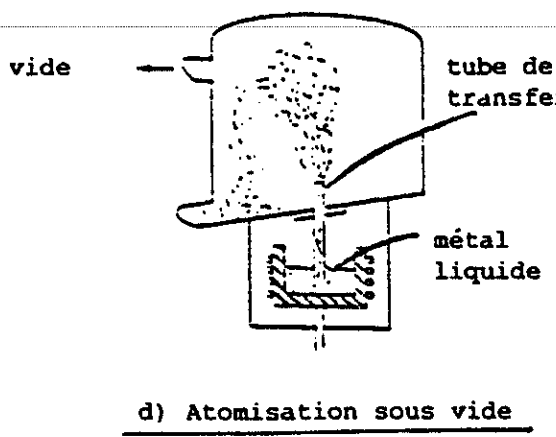
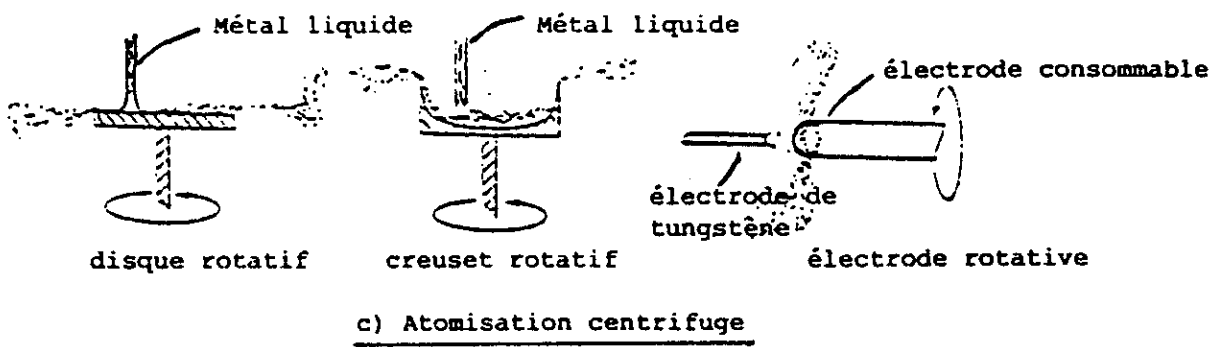
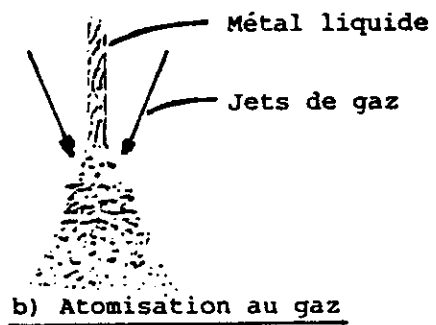
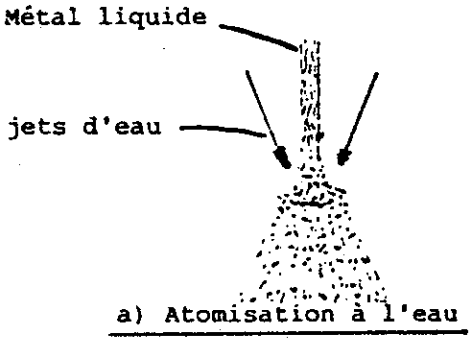




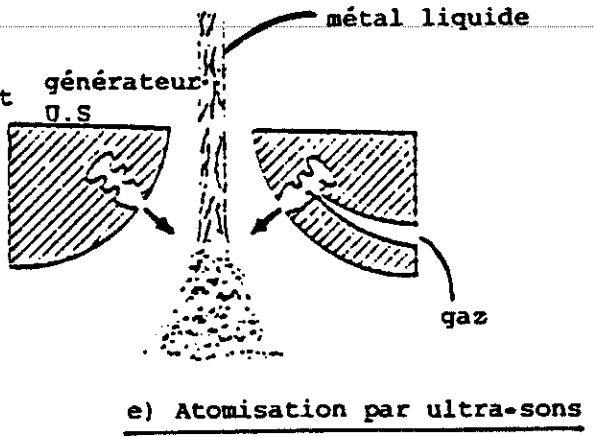
ATOMISATION A L'EAU



ATOMISATION AU GAZ



d) Atomisation sous vide



e) Atomisation par ultra-sons