

## CHAPITRE 3 : COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE.

### 3.1. Composites à matrice verre silicaté ou vitrocéramique.

Les associations les plus prometteuses, au plan de l'amélioration de la rigidité, de la résistance à la rupture et surtout de la ténacité correspondent aux fibres de carbone ou de SiC enrobées dans une matrice de :

- verre borosilicaté (ex: Pyrex)
- verre de silice (ex: Vycor)
- vitrocéramique (ex: LAS)

#### 3.1.1. Renforcement des propriétés mécaniques.

La présence d'un renfort fibreux au sein d'une matrice vitreuse se traduit par :

- (1) une augmentation de la déformation et de la résistance à la rupture.
- (2) une fracture non catastrophique.

Ces effets sont illustrés à la figure 3.1.

Ce comportement est lié à la présence d'une adhésion fibre-matrice faible et s'explique par :

- la microfissuration de la matrice qui intervient lorsque la déformation du composite atteint la déformation à rupture du verre. En effet, dans la mesure où l'adhésion fibre/matrice est suffisamment faible, la propagation des microfissures dans la matrice s'arrête au niveau des interfaces. Il en résulte que la mise en charge des fibres et que la déformation du matériau peuvent être poursuivies jusqu'à déformation à rupture du renfort.
- le déchaussement des fibres : lors de la propagation de la macrofissure entraînant la rupture du matériau, les fibres sont déchaussées sur de très grandes longueurs avec frottement et absorption d'énergie. La rupture a un caractère non catastrophique.

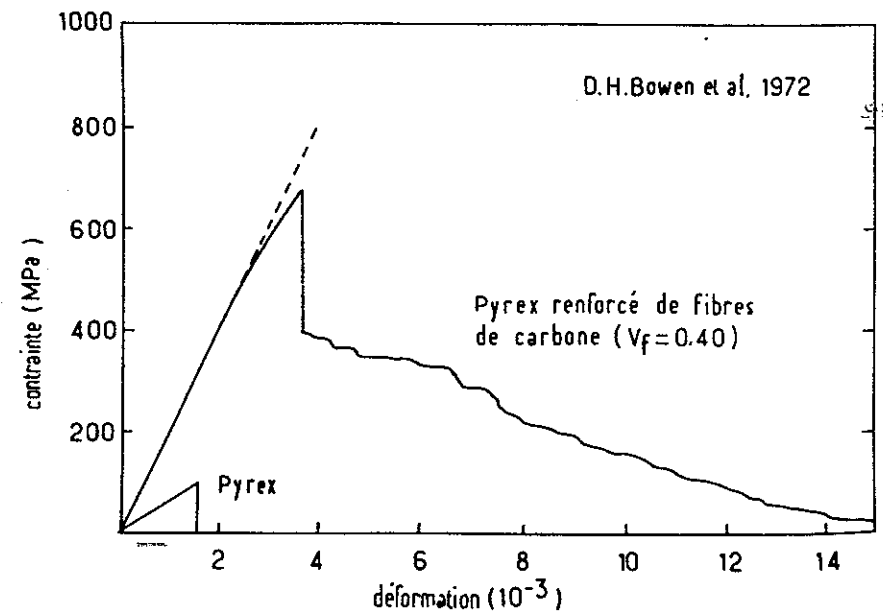


Figure 3.1. Comportements en flexion du verre Pyrex et d'un composite à matrice de verre Pyrex renforcée de fibres de carbone.

Lors de la propagation de la macrofissure entraînant la rupture du matériau, les fibres sont déchaussées sur de très grandes longueurs avec frottement et absorption d'énergie. Ce type de comportement se maintient tant que la matrice vitreuse demeure élastique (càd jusque  $T_g$ ). Au voisinage de  $T_g$ , on observe une augmentation brutale de la résistance à la rupture grâce à une meilleure distribution des contraintes que permet le passage de la matrice à l'état visqueux, comme l'illustre la figure 3.2.

Au-delà de  $T_g$ , le matériau se déforme de façon continue sans se rompre.

Il en résulte que le domaine d'emploi de ces composites dépend de la valeur de la température de transition vitreuse:

- jusque 600°C pour les verres borosilicatés
- jusque 1000°C pour les verres de silice
- au-dessus de 1000°C pour certaines vitrocéramiques.

On assiste également à une augmentation du  $K_{IC}$ .

Un point faible des verres est leur faible rigidité ( $E \ll$ ). Celle-ci peut être améliorée en présence de fibres à haut module. Citons à titre d'exemple du verre Pyrex renforcé unidirectionnellement par 54 % en volume de fibres de carbone dont le module peut atteindre 340 GPa.

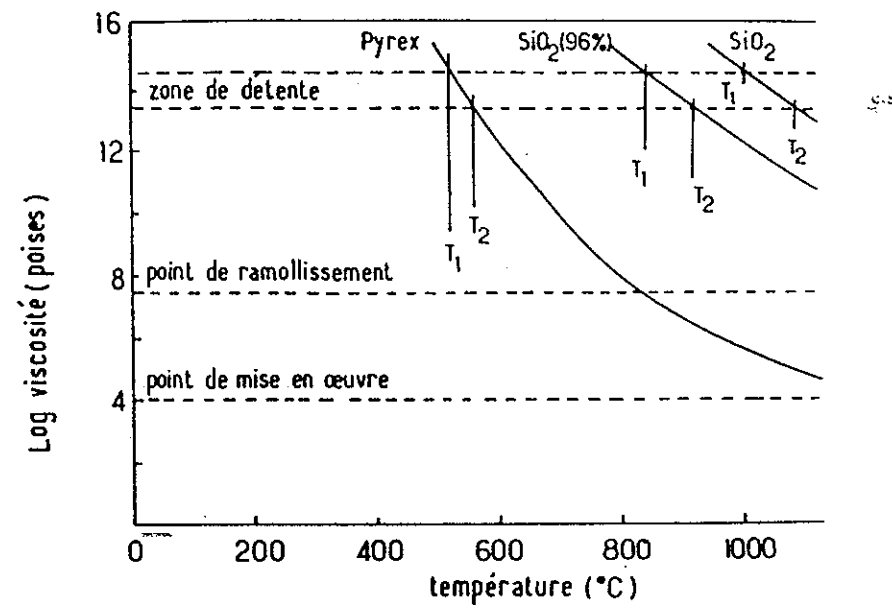


Figure 3.2.a. Températures de transition vitreuse

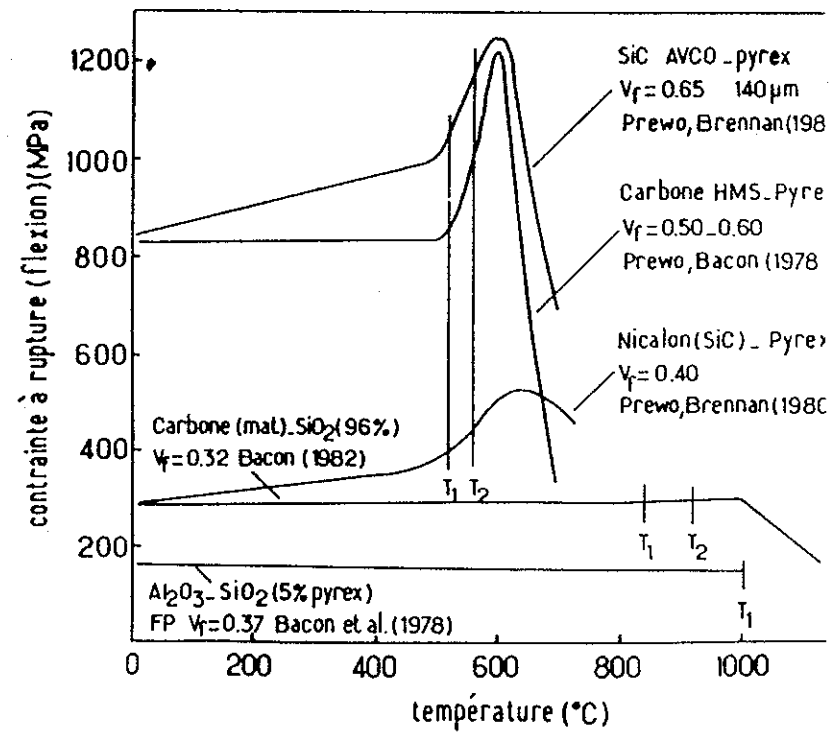


Figure 3.2.b. Augmentation de la résistance à la rupture à Tg.

A titre d'exemple, le renforcement par des fibres de carbone ou de SiC d'une matrice vitreuse donne une augmentation de l'énergie de fissuration de  $2.4 \text{ J/m}^2$  à  $10^5 \text{ J/m}^2$ .

du facteur critique d'intensité de contrainte  $K_{IC}$  de  $0.5$  à  $25 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ .

### 3.1.2. Influence de l'adhésion fibre - matrice sur le comportement mécanique des composites.

Les propriétés mécaniques sont directement conditionnées par l'obtention d'une adhésion interfaciale faible au moment de l'élaboration du matériau.

Deux paramètres contrôlent l'adhésion fibre/matrice:

- (1) la différence de coefficient de dilatation
- (2) la présence à l'interface fibre/matrice d'une couche mince à faible tenue mécanique résultant soit d'une réaction chimique à l'élaboration soit d'une déposition sur les fibres avant enrobage.

Le rôle des coefficients de dilatation se conçoit facilement si on note que l'enrobage des fibres est réalisé à température élevée (1200-1500°C). Aussi lors du refroidissement, trois situations sont possibles:

- La dilatation différentielle met l'interface en compression ( $\alpha_m > \alpha_f$ ) rendant extrêmement difficile le déchaussement des fibres.
- La dilatation différentielle met l'interface en tension ( $\alpha_m < \alpha_f$ ) rendant plus facile le déchaussement des fibres. S'il y a eu réaction chimique interfaciale au moment de l'élaboration conduisant à une liaison forte, la liaison sera rompue pendant le refroidissement.
- La dilatation différentielle désolidarise complètement fibres et matrice rendant le transfert de charge et le frottement entre fibres et matrice inexistant ( $\alpha_m \ll \alpha_f$ )

⇒ Le choix des constituants doit permettre de se placer dans la deuxième situation.

La figure 3.3. illustre l'influence de la dilatation différentielle sur la liaison interfaciale.

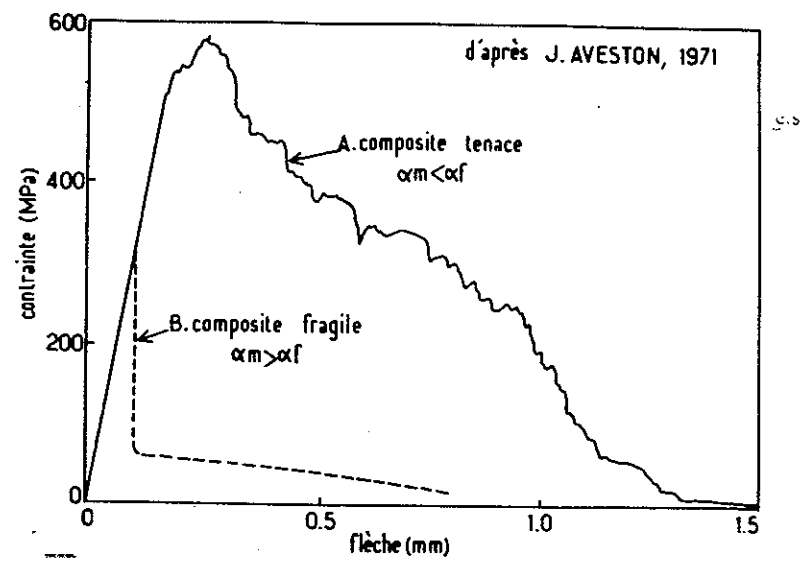


Figure 3.3. Influence de la dilatation différentielle fibre/matrice sur la liaison interfaciale et le comportement mécanique de composite SiC/cordierite.

Le dernier exemple présenté à la figure 3.4. correspond au cas d'un composite 1D SiC-pyrex élaboré à 950° C sous presse. Quand les fibres ne sont pas traitées, la liaison interfaciale est grande et le composite a un comportement fragile. Par contre, quand un dépôt de carbone de 500 Å est réalisé par CVD sur les fibres, le comportement du matériau est modifié : la contrainte de glissement interfaciale est plus faible et la microfissuration de la matrice est observée vers 800 MPa et la rupture a lieu au-delà de 1000MPa.

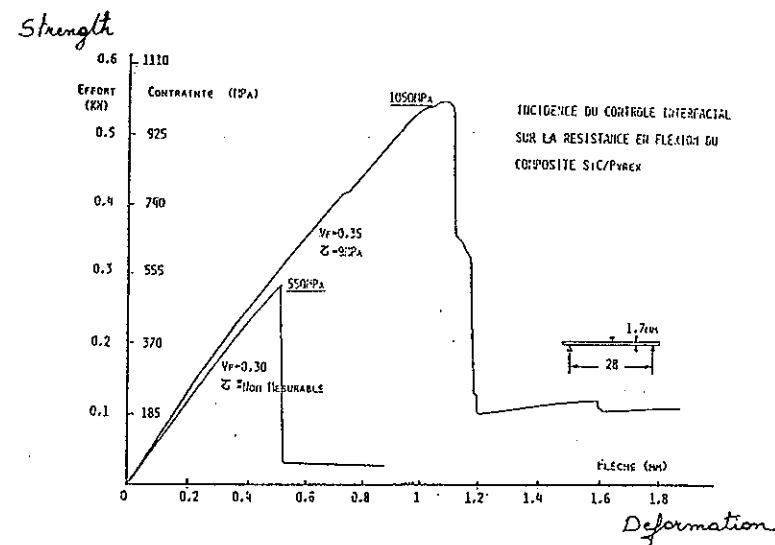


Figure 3.4.

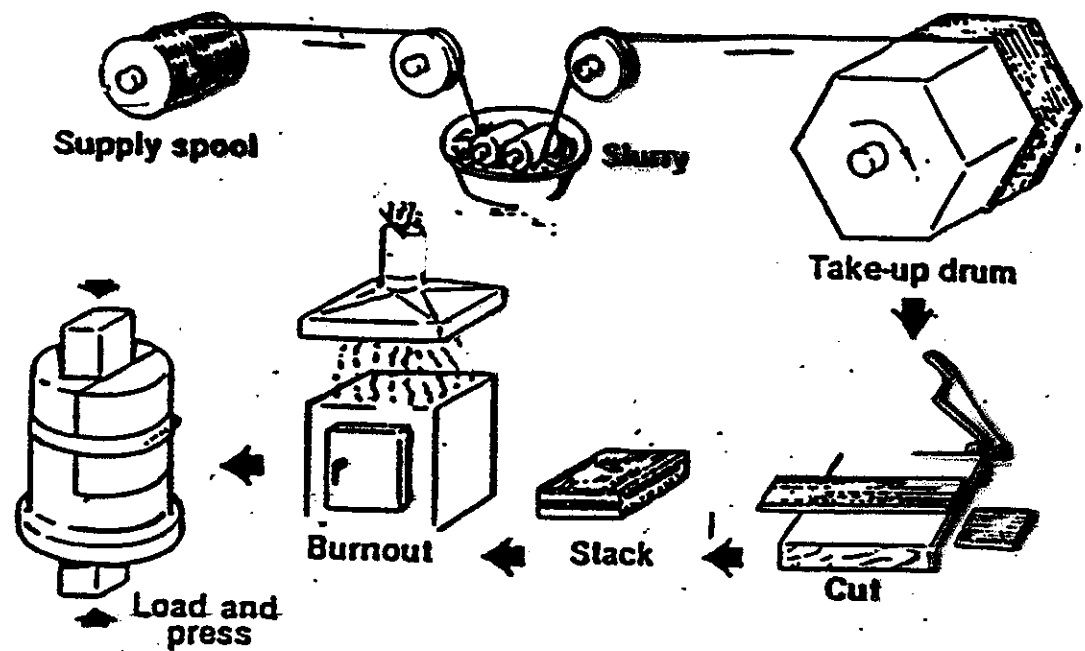
### 3.1.3. Autres propriétés des composites.

Les matrices vitreuses se caractérisent par un **faible coefficient de dilatation** positif qui peut être annulé par la présence de fibres à très haut module d'élasticité et ayant un coefficient de dilatation négatif comme par exemple les fibres de carbone. Ces composites présentent dès lors une très grande stabilité dimensionnelle qui peut être mise à profit en optique.

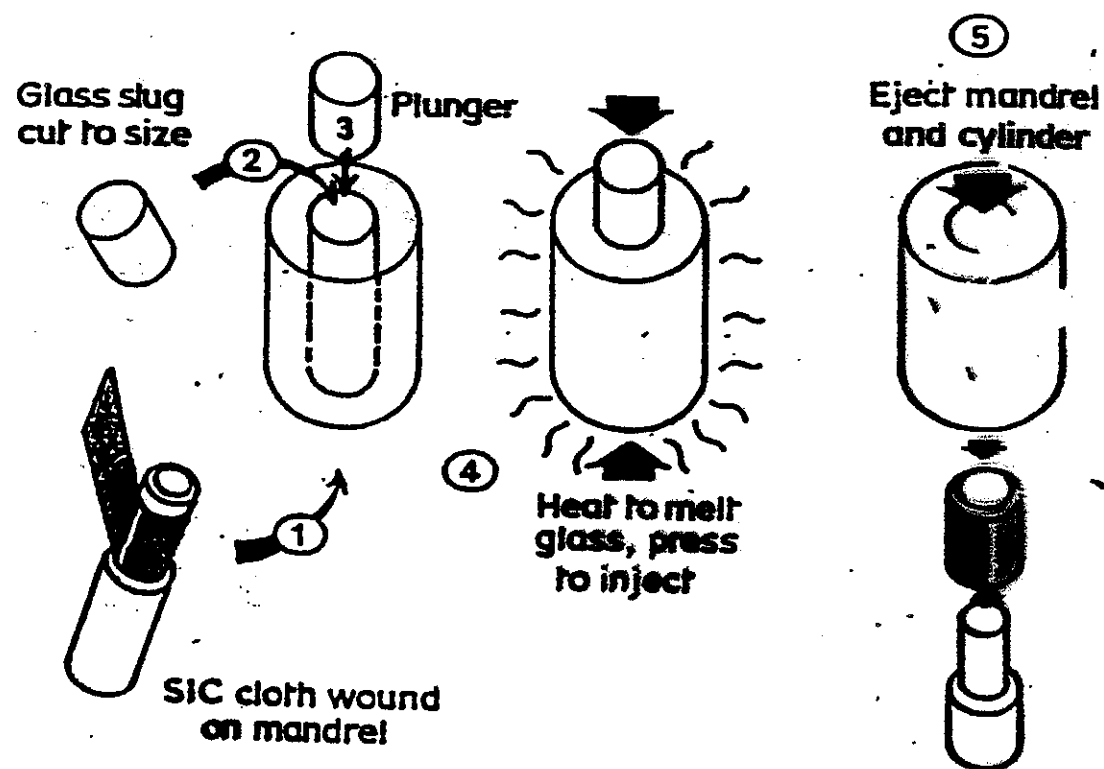
Les composites présentent également une **bonne tenue à l'oxydation** à haute température si les fibres sont bien protégées par la matrice. En général, on peut avoir une bonne tenue en température jusque environ 1000°C.

### 3.1.4. Avantages des matrices vitreuses ou vitrocéramiques.

- Température de fabrication moins élevée ce qui permet d'utiliser des techniques habituelles aux composites à matrice organique telles que le moulage par injection, frittage de pré-imprégnés...
- Fabrication facile et rapide
- Large gamme de composition chimique de la matrice
- Densification du composite s'effectue à l'état vitreux et un traitement thermique ultérieur de cristallisation permet d'obtenir une stabilité à haute température.



Shurry infiltration and lay up processing method for glass matrix composites.



Matrix-transfer molding process of a thin walled cylinder [Prewo et al., 1986].

## 3.2. Composites à matrice céramique à dispersion de particules.

### 3.2.1. Particules pouvant changer de phase lors du refroidissement : exemple type de la zirconie.

#### 3.2.1.1. THEORIES DE RENFORCEMENT.

En céramique, le cas le plus étudié est celui de la zirconie ( $ZrO_2$ ). Nous avons vu précédemment que la zirconie existe sous trois formes allotropiques: cubique de la température de fusion à  $2350^\circ C$ , quadratique jusqu'à environ  $1150^\circ C$ , monoclinique aux températures plus basses.

La transformation martensitique quadratique  $\rightarrow$  monoclinique s'accompagne d'une augmentation de volume de l'ordre de 3 à 5%, ainsi que le montre la courbe dilatométrique de la figure 3.5.

Dans le cas de la zirconie pure, cette transformation conduit à une rupture totale du matériau. Par conséquent, la zirconie est additionnée d'oxydes cubiques comme  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ... qui permettent de maintenir les phases haute température (cubique et quadratique) à température ambiante.

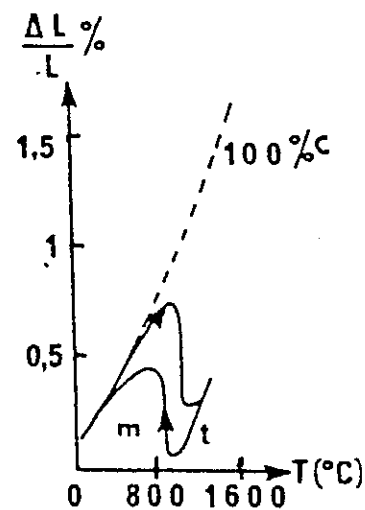


Figure 3.5. Courbe dilatométrique de la zirconie



## a) conditions de changement de phases.

En dessous d'une taille critique ( $< \mu\text{m}$ ), des particules très fines de zirconium peuvent être maintenues à l'état métastable par simple compression de la matrice les entourant.

En effet, considérons une particule sphérique de zirconium quadratique initialement libre de contrainte incluse dans une matrice céramique, la transformation quadratique -- monoclinique conduit à mettre sous contrainte à la fois la particule et la matrice environnante du fait du changement de forme et de volume. La variation d'énergie libre par unité de volume entre l'état q et m peut être décomposée en plusieurs termes.

$$\Delta G_{q \rightarrow m} = G_m - G_q = \Delta G_C + \Delta U_d + \Delta U_s$$

(équation simplifiée)

où  $\Delta G_C$  est la différence d'énergie libre au sens chimique du terme, qui est négative pour toute température inférieure à la température de transformation d'équilibre (environ  $1170^\circ\text{C}$  sans stabilisant),  $\rightarrow \Delta G_C$  dépend de la température et de la composition.

$\Delta G_C$  est d'autant plus grand en valeur absolue que l'on s'éloigne de  $1170^\circ\text{C}$  et d'autant plus faible que la quantité de stabilisant est importante.

$\Delta U_d$  est lié aux contraintes exercées par la matrice et est la variation d'énergie de déformation. Puisque que l'on postule que la particule de zirconium quadratique est libre de contrainte,  $U_{dq} = 0$  et  $\Delta U_d = U_{dm}$  qui est proportionnelle au carré de la variation relative de volume lors de la transformation:  $(\Delta V/V)^2$  est positif pour la transformation q  $\rightarrow$  m.

$\Delta U_s$  est la variation d'énergie associée au changement de surface de l'inclusion (variation d'énergie superficielle), proportionnelle à l'inverse du diamètre D des particules.

Pour que la transformation q  $\rightarrow$  m se produise, il faut que le bilan énergétique soit favorable et donc que la variation d'énergie libre soit négative ( $\Delta G_{q \rightarrow m} < 0$ ) ce qui conduit à :

$$|\Delta G_C| > \Delta U_d + \Delta U_s$$

Le terme superficiel introduit un effet de taille et permet de déduire la valeur du diamètre critique au-dessus duquel les particules se transforment.

$$\Delta U_s = 6 (\gamma_m - \gamma_q A_q/A_m) / D$$

$$D_c = 6(\gamma_m - \gamma_q \frac{A_q}{A_m}) / |\Delta G_c| - \Delta U_d$$

où  $\gamma$  est l'énergie superficielle et  $A$  l'aire de la particule de la phase indexée ( $m$  ou  $q$ ).

$D_c$  est minimum pour un état non contraint ( $\Delta U_d = 0$ ).

Il existe donc, même pour les particules de zircon libre, une taille ( $D_{CO}$ ) en-dessous de laquelle elles ne se transforment pas. Le calcul conduit à des valeurs de  $D_{CO}$  +/- 200 Å et de  $D_c$  +/- 0.1 à 0.5  $\mu\text{m}$  (sans stabilisant).

Lorsque le diamètre des particules de zircon est supérieur à  $D_c$ , il y a transformation. Selon l'expression de  $\Delta G$ ,  $D_c$  croît quand  $\Delta U_d$  augmente. Il y a donc intérêt à avoir un état contraint lorsque l'on désire maintenir le maximum de particules de zircon à l'état quadratique dans une matrice céramique, ce qui peut être obtenu grâce à la différence de coefficients de dilatation entre la matrice et les particules de zircon.

Il est important à noter que la transformation des particules de la forme quadratique à monoclinique peut s'accompagner d'une microfissuration de la matrice et/ou d'un maillage des particules (figure 3.6.)

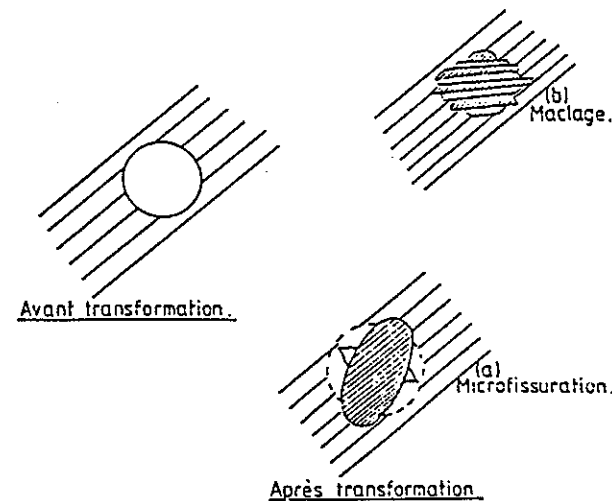


Figure 3.6.: Microfissuration et / ou maillage lors de la transformation  $q \rightarrow m$ .

La figure 3.7. montre clairement que pour obtenir des particules de zircono à l'état quadratique, il est nécessaire d'utiliser des grains de petite taille, l'augmentation du diamètre conduisant à la transformation s'accompagnant soit d'un maillage, soit à la fois d'un maillage et de microfissurations.

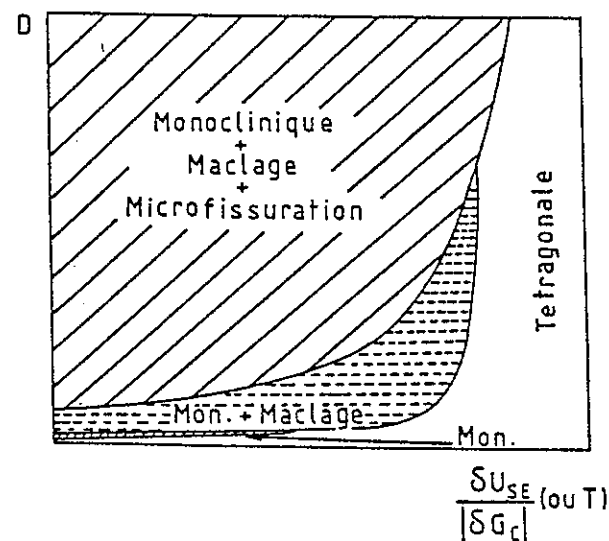


Figure 3.7.: Domaines de transformation des particules en fonction de leur diamètre.

Notons encore que plus d'une dizaine de composés tels que  $\text{HfO}_2$  ou  $\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$ ,... présentent le même comportement que  $\text{ZrO}_2$  et ont été testés pour la fabrication de composites particuliers pouvant donner lieu à un renforcement par transformation de phase.

Un autre phénomène est aussi à l'origine de la création des microfissures : il s'agit de la différence de coefficient de dilatation thermique entre la matrice et les particules dispersées.

#### b) Mécanismes de renforcement.

L'expérience a montré que les composites céramiques contenant des particules de zircono présentent des valeurs de  $K_{IC}$  augmentées, que la transformation  $q \rightarrow m$  ait eu lieu ou non durant la préparation du matériau. Aussi l'effet de renforcement est-il dû à plusieurs types de mécanismes différents.

*Renforcement par transformation de phase.*

Ce mécanisme se manifeste lorsque la zirconite est maintenue à l'état quadratique dans la matrice. On assiste à une augmentation parallèle du  $\sigma_F$  et du  $K_{IC}$ .

Lors de la propagation de la fissure, la zirconite absorbe en se transformant une partie de l'énergie nécessaire à la propagation de la fissure. La figure 3.8. donne une visualisation de l'évolution de la résistance à la fissuration en fonction de l'avancement de la fissure (courbe R) ainsi que les zones de transformation associées. Lorsque la fissure initiale ne pénètre pas la zone de transformation, aucun renforcement n'apparaît. Par contre, lorsque la fissure se propage, la zone de transformation est soumise à des contraintes de compression dues à l'expansion de volume lors de la transformation  $q \rightarrow m$  et une partie des contraintes se concentre à l'extrémité de la fissure. Il faut dès lors vaincre ces contraintes de compression pour que la fissure se propage davantage, ce qui engendre une augmentation de la résistance à la fissuration.

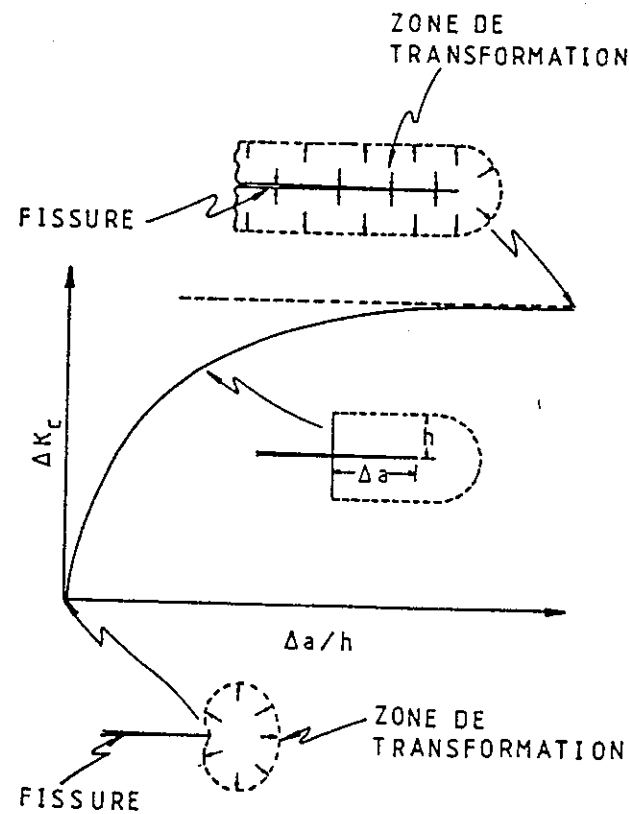


Figure 3.8. : Courbes R et zones de transformation de phase associées pour  $ZrO_2 q - ZrO_2 m$ .

La contribution à la ténacité de la transformation  $q \rightarrow m$  sous l'effet de la contrainte appliquée est donnée par :

$$K_c = \left( K_0^2 + \frac{2r E_c V_p f(|\Delta G_c| - \Delta U_d)}{1 - \nu^2} \right)^{1/2}$$

avec

$K_0$  = ténacité de la matrice

$V_p$  = fraction en volume des particules quadratiques

$E_c$  = module d'élasticité du composite

$\nu$  = coefficient de Poisson

$r$  = taille de la zone de transformation associée à la propagation de la fissure et généralement associée à la dimension de la particule  $r = D$ .

$f(\Delta G_c - \Delta U_d)$  est une fonction de la variation d'énergie libre de transformation et de la variation d'énergie de déformation.

A l'examen de cette expression, il apparaît clairement que le  $K_{IC}$  augmente avec la taille des particules et ce pour autant que les particules ne se transforment pas et avec la fraction volumique des particules quadratiques. Pour obtenir des valeurs de  $K_{IC}$  maximales, on recherchera donc des conditions expérimentales telles que le rayon des particules de zircon dans la matrice soit le plus élevé possible et le plus proche mais inférieur au rayon critique de transformation.

Remarquons que pour ce type de renforcement, on maximise le  $K_{IC}$  sans modifier  $a$  (taille du défaut critique). Dès lors, le module de rupture augmente proportionnellement au  $K_{IC}$ .

#### *Renforcement par microfissuration .*

Lorsque la transformation  $ZrO_2 q \rightarrow ZrO_2 m$  a lieu durant le traitement thermique, elle peut induire une microfissuration de la matrice entourant le grain et/ou un maclage de ce dernier. Ces deux phénomènes, par l'augmentation de l'énergie de surface, permettent de dissiper l'énergie nécessaire à la propagation de la fissure avec pour résultat une augmentation du  $K_{IC}$ .

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 fera-t-elle aux dépens de la résistance à la rupture.

Cependant, dans le cas des particules de zircone, les contraintes engendrées par la transformation quadratique-monoclinique excèdent largement celles dues aux différences de coefficient de dilatation, et de très petites particules de zircone (quelques  $\mu\text{m}$ ) peuvent contribuer au renforcement par microfissuration sans diminuer de façon dramatique le module de rupture.

L'augmentation de la ténacité liée à la microfissuration peut être évaluée par :

$$G_c \approx \frac{1}{1-x} \quad \text{avec } G_c = \frac{K_c^2}{E}$$

$$x = \frac{4V_p}{(D'_c/D)-1}$$

où  $D'_c$  est le diamètre critique de microfissuration en-dessous duquel ce phénomène n'a pas lieu. Pour la zircone  $D'_c = D_c$  (défini précédemment).

Ceci montre que la contribution de la microfissuration à l'augmentation de ténacité augmente lorsque l'on se rapproche de la taille critique de microfissuration.

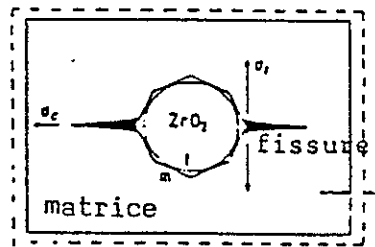


Figure 3.9.: Mécanisme de renforcement par microfissuration.

### 3.2.1.2. ELABORATION ET PROPRIETES DES MATERIAUX RENFORCES A LA ZIRCONNE.

#### a) TZP ou PSZ

Nous avons vu que les phases hautes températures de la zircone pouvaient être maintenues à température ambiante par l'addition d'oxydes (CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>,...)

*Maîtrise de Sciences et Techniques*

*Fabrication et Utilisation des Matériaux Nouveaux*

par la formation de solution solide ( $Zr^{4+}$  est remplacé par  $M^{+}$  :  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ...). De cette façon, on obtient une phase zircon cubique complètement stabilisée (CSZ).

Une déstabilisation partielle (PSZ) zircon partiellement stabilisée donne une structure biphasée constituée d'une phase principale (s.s. cubique) et une phase secondaire à faible teneur en stabilisant ayant une symétrie monoclinique. Ce matériau est utilisé pour les chocs thermiques.

Il a été démontré par la suite que le maximum de renforcement est obtenu si la phase secondaire est sous la forme de précipités quadratiques (PSZ) qui est le siège de transformation  $q \rightarrow m$  dans le champ de contrainte des fissures. Lorsque le matériau est totalement quadratique à l'ambiante, on parle de TZP (zircon tétragonale polycristalline).

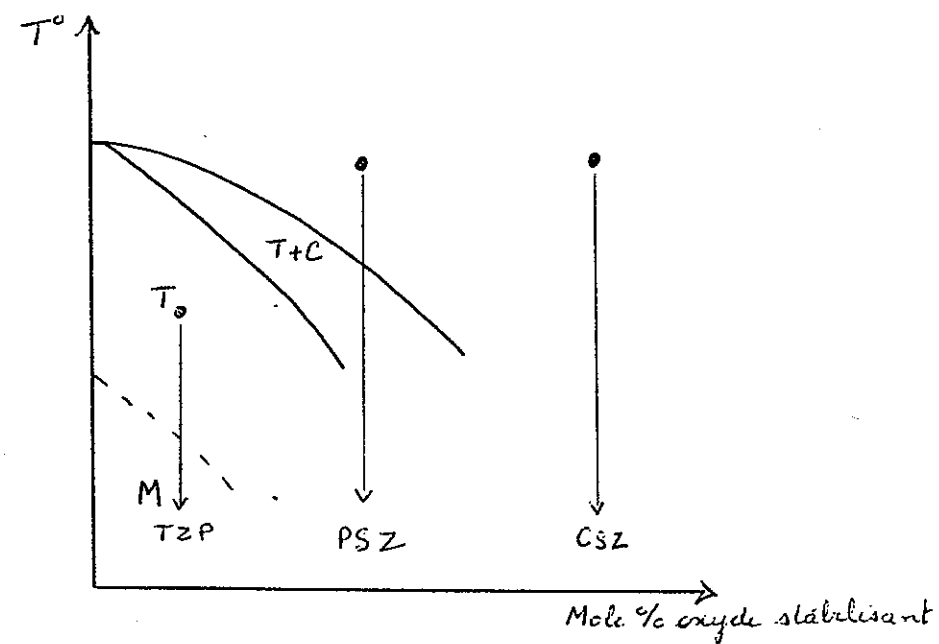


Figure 3.10. Diagramme de phase des zircons stabilisés

Le système  $ZrO_2 - MgO$

Le diagramme de phases du système  $ZrO_2-MgO$  (figure 3.11) montre que la solubilité de  $MgO$  dans la zircon quadratique augmente lentement avec la température. Une solution solide cubique devient stable au-dessus de  $1400^\circ C$  avec une composition eutectique à 13% en mole de  $MgO$ .

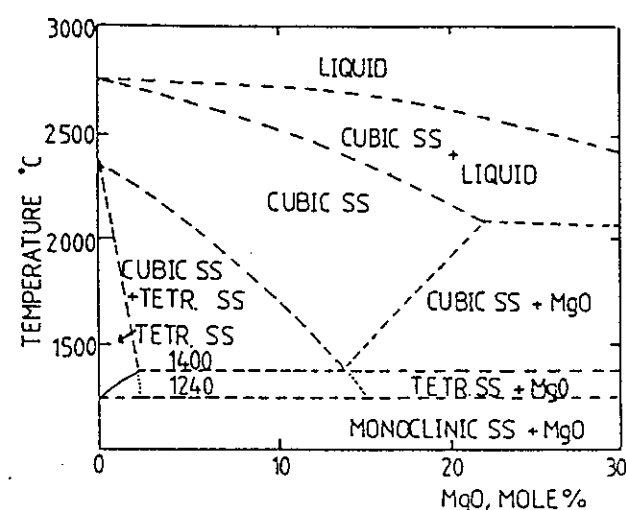


Figure 3.11 : Diagramme de phase  $ZrO_2$ -MgO.

Les compositions intéressantes correspondent au domaine de coexistence des solutions solides quadratique et cubique : en effet, en chauffant les compositions de 6 à 8.5% en mole de MgO dans le domaine de température où il y a formation d'une solution solide cubique et en les refroidissant, ces matériaux se transforment en une matrice cubique contenant des particules quadratiques.

Lorsque le matériau est refroidi jusqu'à température ambiante, les particules quadratiques (qui ont une taille supérieure à la taille de transformation) se transforment en monocliniques.

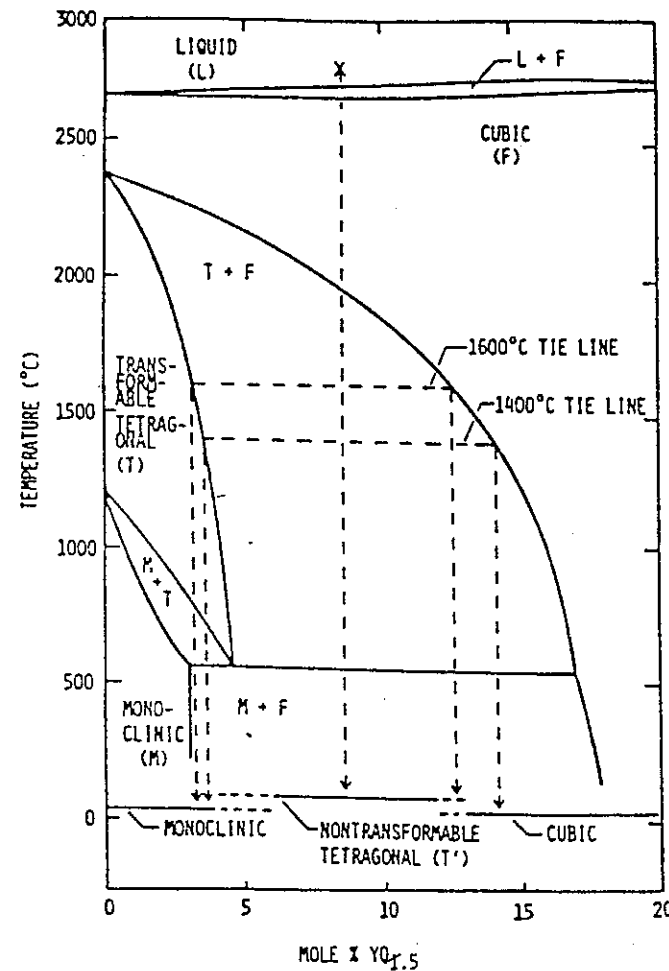
On obtient ainsi un composé appelé Mg-PSZ (Mg Partially Stabilized Zirconia), qui est constitué de particules de zircone quadratique et monoclinique dispersées dans une matrice de zircone cubique. Ces matériaux sont utilisés dans des applications réfractaires mais aussi dans des applications techniques.

Les matériaux MgPSZ préparés à partir de fines poudres présentent, en effet, après un traitement vers 1500°C de 1 à 2 heures, une densité de 98% de la densité théorique, des propriétés mécaniques telles qu'une résistance à la rupture de 600 MPa, un facteur critique d'intensité de contrainte de 5 MPa<sub>m</sub> supérieures à l'alumine, une dureté de 12 GPa et une très faible conductivité thermique (0.005 cal/cm.sec.°C).



Le système  $ZrO_2 - Y_2O_3$ 

Le diagramme de phases du système  $ZrO_2$  (figure 3.14) montre que la température de transformation quadratique - monoclinique diminue lorsque la teneur en  $Y_2O_3$  augmente.

Figure 3.12 : Diagramme de phase  $ZrO_2 - Y_2O_3$ 

Une solution solide quadratique transformable, c'est-à-dire, une phase se transformant en monoclinique lors du refroidissement, existe dans la gamme de composition 0-5% mole de  $Y_2O_3$ .

Les compositions contenant de plus grandes quantités de  $Y_2O_3$  présentent un mélange de solutions solides quadratique non transformable et cubique. Des teneurs plus élevées en  $Y_2O_3$  conduisent à une solution solide cubique homogène stable depuis la température ambiante jusqu'au point de fusion. Les compositions intéressantes se situent à

la limite de la zone "quadratique + cubique". En effet, une structure 100% quadratique est souhaitée afin d'avoir un maximum de particules transformables, celles-ci étant favorables au renforcement du matériau. En effet, la ténacité d'une céramique c'est-à-dire la résistance à la propagation d'une fissure est augmentée par des mécanismes qui réduisent la concentration de contraintes en front de fissure.

Dans le cas de matériau TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals), l'énergie de contrainte en front de fissure est absorbée par la transformation quadratique → monoclinique des particules présentes au voisinage du front de fissure. Dans la gamme de température de 1300 - 1650 °C, cette composition limite permettant d'avoir un maximum de particules quadratiques transformables est de 3% en mole d' $Y_2O_3$ .

Les matériaux TZP - 3 mole %  $Y_2O_3$  frittés dans la gamme de températures 1400 - 1550 °C suivant la réactivité de la poudre, présentent une densité de 98-99% de la densité théorique, une résistance à la rupture jusque 800 MPa (1200MPa selon certains auteurs), un facteur critique d'intensité de contrainte ( $K_{IC}$ ) de 7 MPa  $\sqrt{m}$ , une dureté ( $H_V$ ) de 14 GPA et une faible conductivité thermique. Certains auteurs annoncent même une résistance à la rupture de 1700 MPa pour des pièces ayant subi un traitement supplémentaire à chaud sous pression (HIP - Hot Isostatic Pressing), les autres propriétés mécaniques ( $K_{IC}$ ,  $H_V$ ) restant identiques.

La variation de la ténacité  $K_{IC}$  de la zircone avec la teneur en  $Y_2O_3$  est donnée à la figure 3.13. On constate que la ténacité augmente lorsque la proportion de phase q augmente.

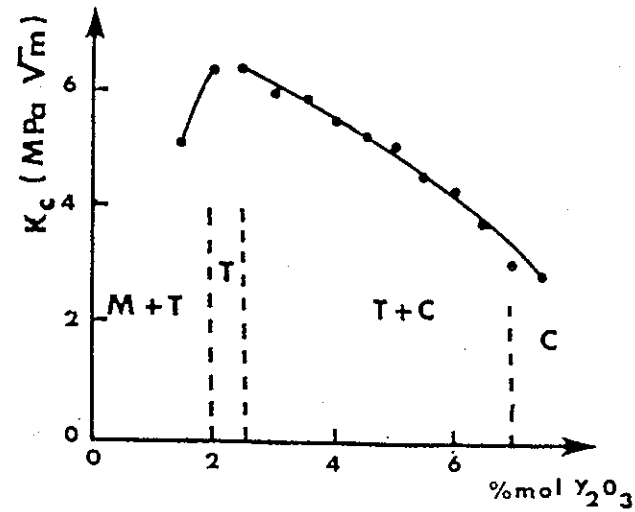


Figure 3.13. Variation de ténacité de la zircone avec la teneur en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$|\Delta G_c|$  diminuant quand la température augmente,  $|\Delta G_c| = 0$  à la température de transformation spontanée hors contrainte, le  $K_{IC}$  du composite tend vers le  $K_{IC}$  de la matrice quand la température augmente comme l'illustre la figure 3.14.

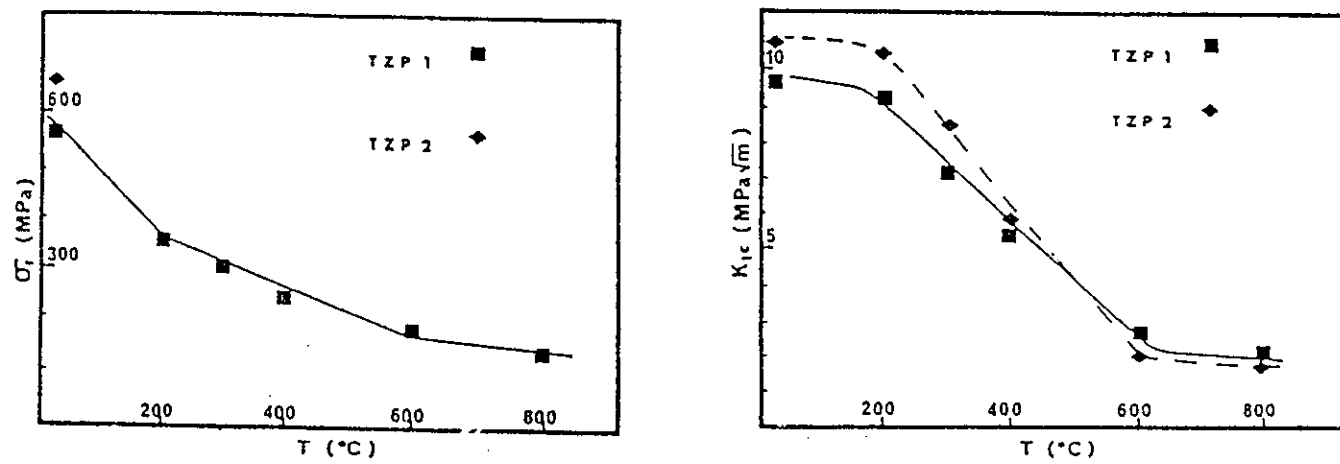


Figure 3.14. Variation de  $\sigma_T$  et  $K_{IC}$  avec la température pour une zircone quadratique contenant 3% en mole d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le système  $ZrO_2-CeO_2$ .

L'oxyde de cérium permet de maintenir la phase quadratique métastable à température ambiante avec des valeurs plus élevées de taille de grains.

Des poudres commerciales de zirconium contenant entre 8.6 et 10.8% en mole de  $CeO_2$  (11.4 et 14.3% en poids) sont disponibles actuellement.

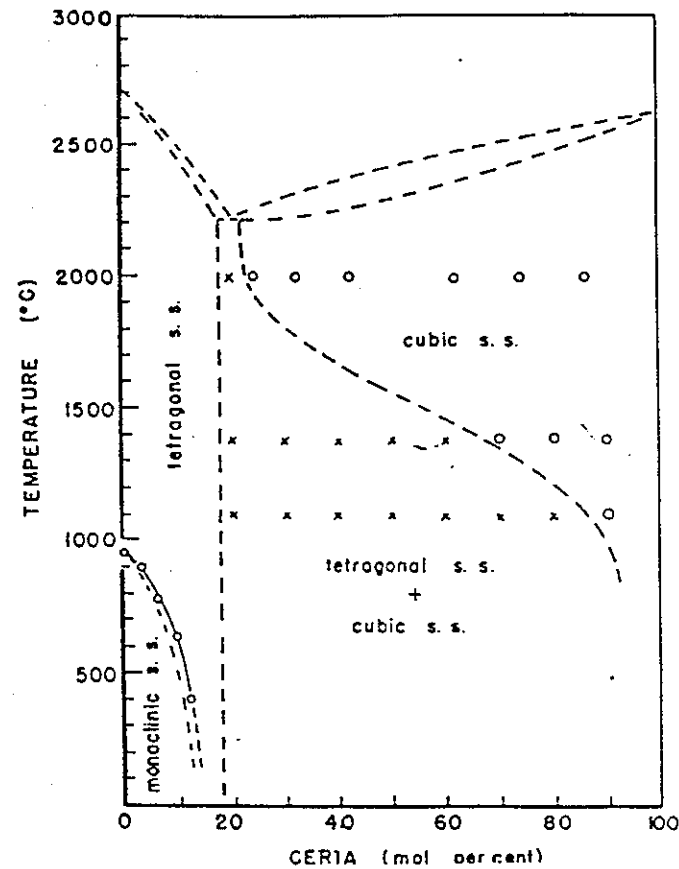


Figure 3.15 : Diagramme de phases  $ZrO_2-CeO_2$

Les poudres sont frittées dans une gamme de température de 1350 - 1550°C. Les matériaux frittés à basse température présentent une résistance en flexion de 750 MPa, une ténacité de 12  $MPa\sqrt{m}$  et une dureté de 10 GPa, les matériaux frittés à haute température présentent une résistance en flexion de 350 MPa, une ténacité de 20  $MPa\sqrt{m}$  et une dureté de 8 GPa. Les valeurs élevées de ténacité des matériaux CePSZ en font des candidats de choix pour des applications mécaniques.

b) Alumine renforcée avec des particules de zircon (ZTA).

Examinons d'abord l'effet de la teneur en zircon. La figure 3.16 montre la variation de  $\sigma_f$  et  $K_{IC}$  avec la teneur en zircon pour des matériaux frittés avec (HP) ou sans (PS) charge.

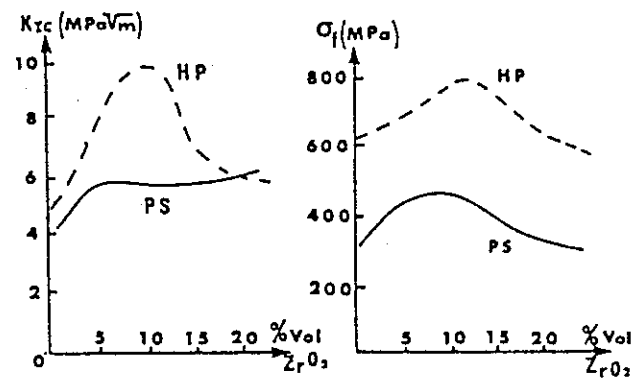


Figure 3.16 : Variation de  $K_{IC}$  et  $\sigma_f$  avec la teneur en zircon pour des composites  $Al_2O_3-ZrO_2$

On observe un maximum de  $K_{IC}$  et  $\sigma_f$  vers 10 % de zircon. Deux mécanismes interviennent dans le renforcement de ces matériaux : changement de phase sous contrainte, microfissuration. Pour un matériau contenant 20 %  $ZrO_2$ , l'effet de l'addition d'un élément stabilisant  $Y_2O_3$  est montré par la figure 3.17.

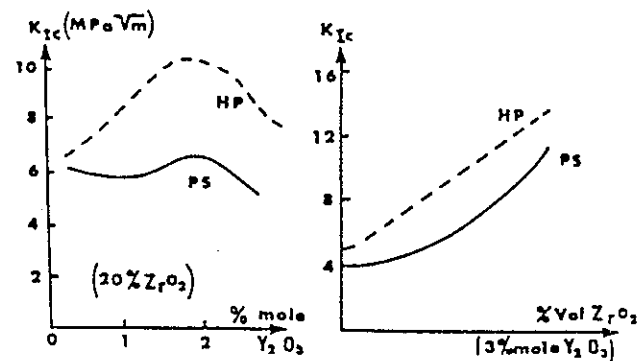


Figure 3.17.: Variation de  $K_{IC}$  avec l'ajout de  $Y_2O_3$

Nous pouvons observer un effet bénéfique de l'ajout de 2 % mole de  $Y_2O_3$  stabilisant la phase q, l'ajout de  $Y_2O_3$  favorise donc le mécanisme de changement de phase (ex : matériau A20Z2Y qui contient 95 % de phase q contre 15 % de phase q pour le matériau n'ayant pas 2 % mole de  $Y_2O_3$ ).

L'augmentation de  $K_{IC}$  (figure 3.18) avec la fraction volumique de particules de zircone yttrée est tout-à-fait conforme aux prévisions du modèle.

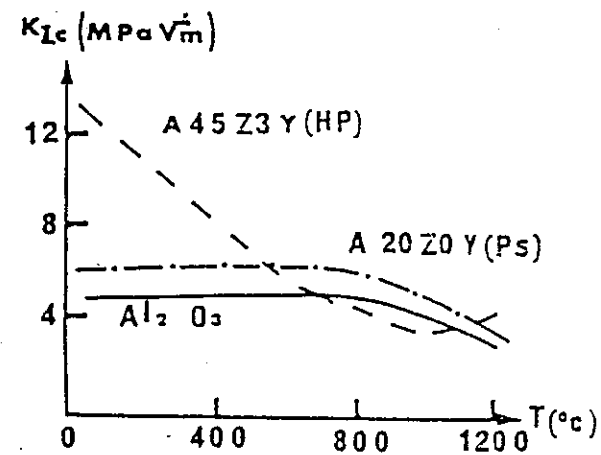


Figure 3.18 : Variation de  $K_{IC}$  en fonction de la température pour des matériaux contenant des quantités différentes de zircone.

Le tableau 3.1 montre que pour des pourcentages de zircone supérieurs à 10 %, la proportion de phase q décroît et le mécanisme de microfissuration devient prépondérant. L'énergie absorbée par la microfissuration est inférieure à celle absorbée par le changement de phase (comparaison entre A20Z et A20Z2Y).

Tableau 3.1. : Propriétés obtenues pour divers matériaux ZTA.

Composition	A5Z	A10Z	A15Z	A20Z	A20Z2Y
% vol.ZrO <sub>2</sub>	5	10	15	20	20
PS	G <sub>IC</sub> (Jm <sup>-2</sup> ) 86	<del>85</del> 80	<del>80</del> 95	<del>95</del> 98	<del>98</del> 120
% q	98	48	20	15	95
HP	G <sub>IC</sub> (Jm <sup>-2</sup> )	160	250	115	102 270
% q	96	82	23	7	97

La ténacité  $K_{IC}$  et la résistance à rupture diminuent quand la température augmente et nous n'avons plus de renforcement au-dessus de 600° C environ (figure 3.18 et 3.19)

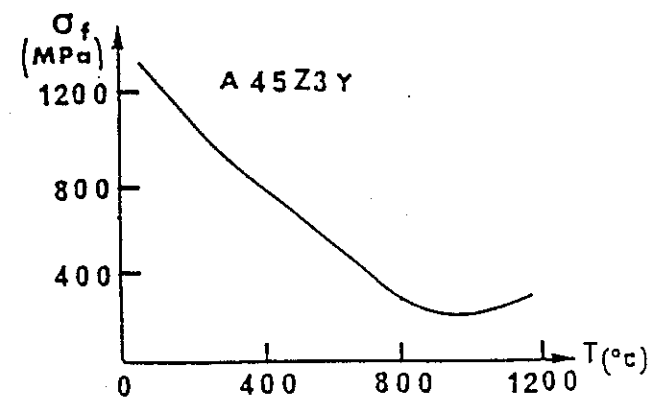
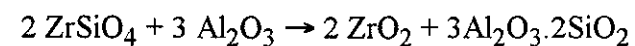


Figure 3.19.

Nous pouvons remarquer que dans le cas de A20ZOY, il n'y a pas de décroissance de  $K_{IC}$  car pour ce matériau, le mécanisme prépondérant est la microfissuration (fig.3.18).

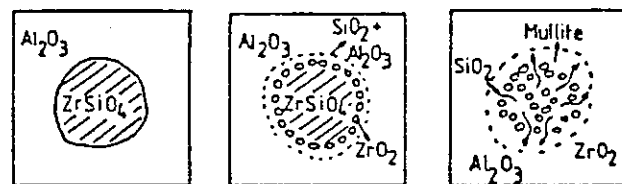
**c) Mullite renforcée par des particules de zircon.**

Ces composites peuvent être fabriqués par frittage réactif en présence d'une phase liquide à partir de poudres de zircon et d'alumine suivant la réaction :



Celle-ci se déroule en deux étapes :

- **dissociation du silicate de zirconium** (zircon) qui produit une phase vitreuse de silice et de zircon au sein de laquelle de petites particules de zircon précipitent et grossissent peu à peu par un mécanisme de dissolution-diffusion-reprécipitation ("Ostwald ripening").
- **formation de la mullite** : la silice vitreuse, générée lors de la décomposition du zircon, migre vers l'extérieur du grain initial pour réagir avec l'alumine et former la mullite cristalline comme le montre le schéma de la figure 3.20.



**Figure 3.20 : Schéma réactionnel.**

Notons également que la réaction s'accompagne d'une dilatation volumique de 3 à 5 %.

Il existe plusieurs méthodes pour préparer des composites mullite-zircon par frittage réactif :

- **la méthode suivant deux paliers de cuisson** qui consiste à fritter, à une température inférieure à la température de réaction, des poudres ultra-fines (< 0.1  $\mu\text{m}$ ) mises en forme isostatiquement sous une pression très élevée (600 MPa). La densification est réalisée dans un premier temps à une température d'environ 1420 °C. L'éprouvette parfaitement densifiée mais



n'ayant pas réagi est alors traitée en une seconde étape à une température supérieure à 1550 °C (voir la figure 3.21). Le matériau mullitique ainsi obtenu présente un taux de densification de 98 % et contient une dispersion de grains de zircon dont plus de 30 % est sous forme quadratique. Cependant, cette méthode ne donne pas des résultats très reproductibles et semble être très sensible aux caractéristiques des poudres.

- **le frittage de poudres de zircon et d'alumine cobroyées** par attrition jusqu'à une taille inférieure au micron. Boch et al obtiennent de cette façon un matériau dense à 95 % après un traitement de 2 heures à 1600 °C. La céramique est caractérisée par une dispersion intergranulaire de grains de zircon de 1 à quelques microns dont environ 30 % sont sous forme quadratique.
- **le frittage de mélanges de poudres alumine-zircon hypertrempées.** Les poudres d'alumine et de zircon sont mises en suspension dans de l'eau en présence de liant et agglomérées dans un séchoir atomiseur. Les agglomérats (50-150 µm) sont projetés dans une torche plasma (azote 20-25 KW). Après trempe dans l'eau et séchage, les agglomérats fondus sont broyés, compactés et frittés à des températures de l'ordre de 1600 °C. Les matériaux obtenus présentent un taux de densification proche de 100 % et une microstructure très fine : grains de mullite allongés de quelques microns et grains de zircon intra et intergranulaires de l'ordre du micron. Le taux relatif de zircon quadratique est, cependant assez faible : quelques pour cent.
- **l'addition d'une faible quantité d'oxydes** tels que CaO, MgO et TiO<sub>2</sub>. L'addition de quelques pour cent en poids d'oxydes permet de réduire considérablement la température (1500 °C) et la durée du traitement thermique (15 minutes) pour obtenir une réaction et une densification complètes ceci grâce à la formation d'une phase liquide transitoire. Tous ces oxydes peuvent, en effet, former dans les systèmes ternaires Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-XO ou quaternaires Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-XO (XO : MgO, CaO ou TiO<sub>2</sub>) des phases liquides à des températures relativement basses (dès 1150 °C pour CaO, 1355 °C pour MgO, 1430 °C pour TiO<sub>2</sub>) comme le montrent les diagrammes des figures 3.22 à 3.24. Ces 3 diagrammes représentent la projection orthogonale du volume du sommet de la

pyramide de la figure 3.25, volume qui correspond au domaine de cristallisation primaire de la zircon, sur le plan  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-XO}$ , situé au niveau de la composition du  $\text{ZrSiO}_4$ , c'est-à-dire 50 % molaire en  $\text{ZrO}_2$ . Les matériaux préparés par cette méthode à partir de poudres de l'ordre du micron présentent un taux de densification supérieur à 98 %. Cependant, comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, la microstructure et le taux relatif de zircon quadratique diffèrent selon le type d'ajout utilisé et sa concentration.

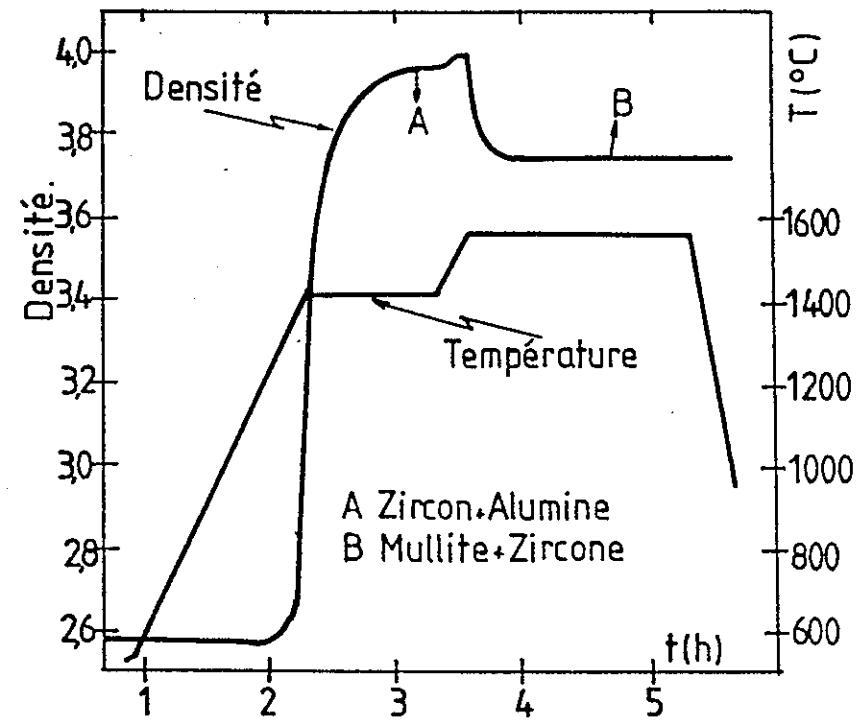


Figure 3.21 : Evolution de la densité apparente en fonction du cycle de cuisson (durée, température).

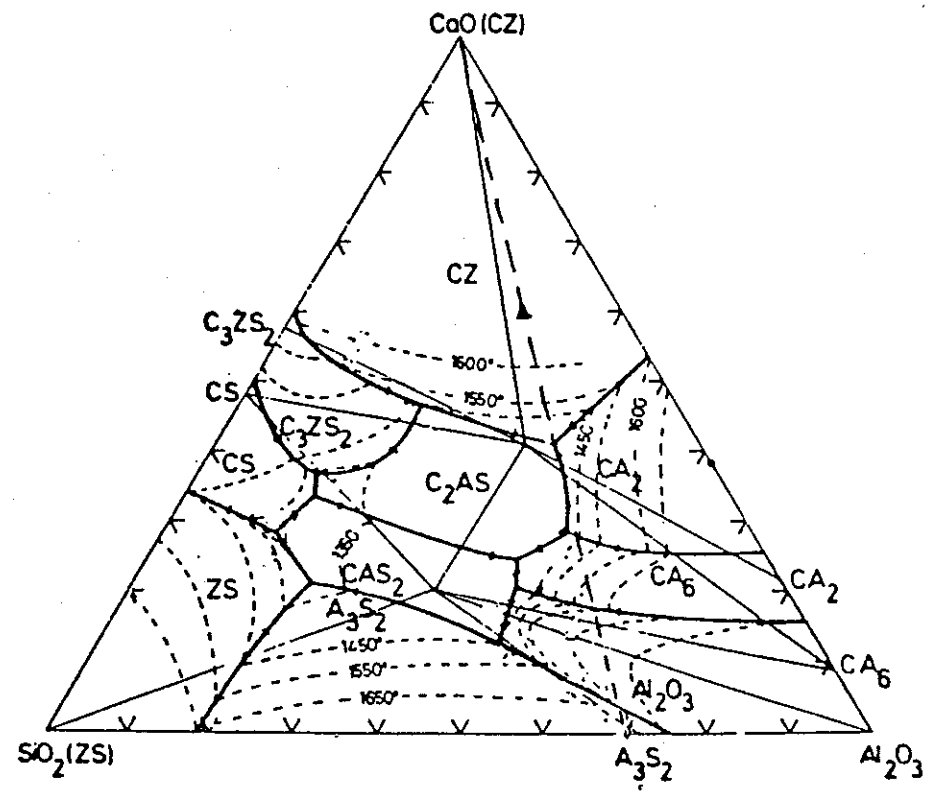


Figure 3.22 : Projection orthogonale du volume correspondant au domaine de cristallisation primaire de la zircon sur le plan  $SiO_2-Al_2O_3-CaO$

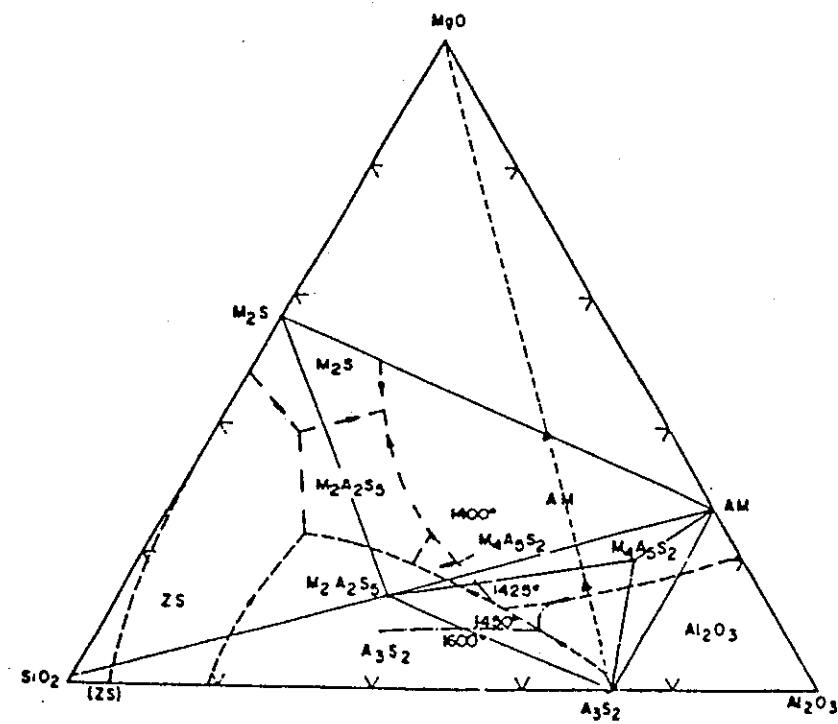


Figure 3.23 : Projection orthogonale du volume correspondant au domaine de cristallisation primaire de la zircon sur le plan  $SiO_2-Al_2O_3-MgO$

Figure 3.24 : Projection orthogonale du volume correspondant au domaine de

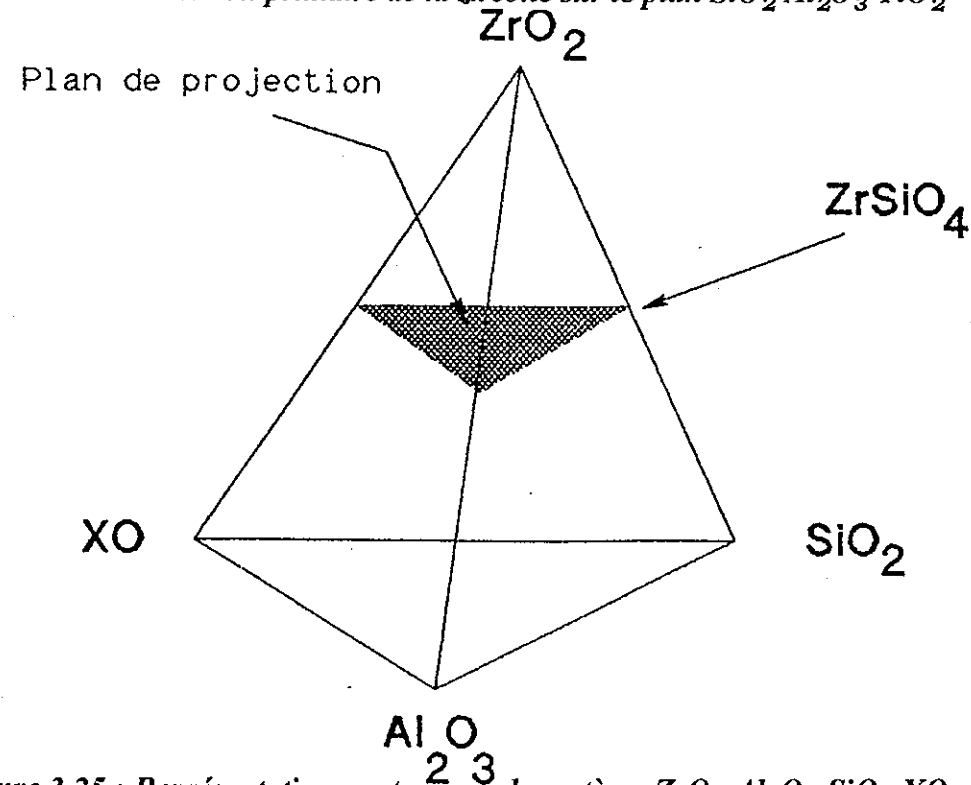
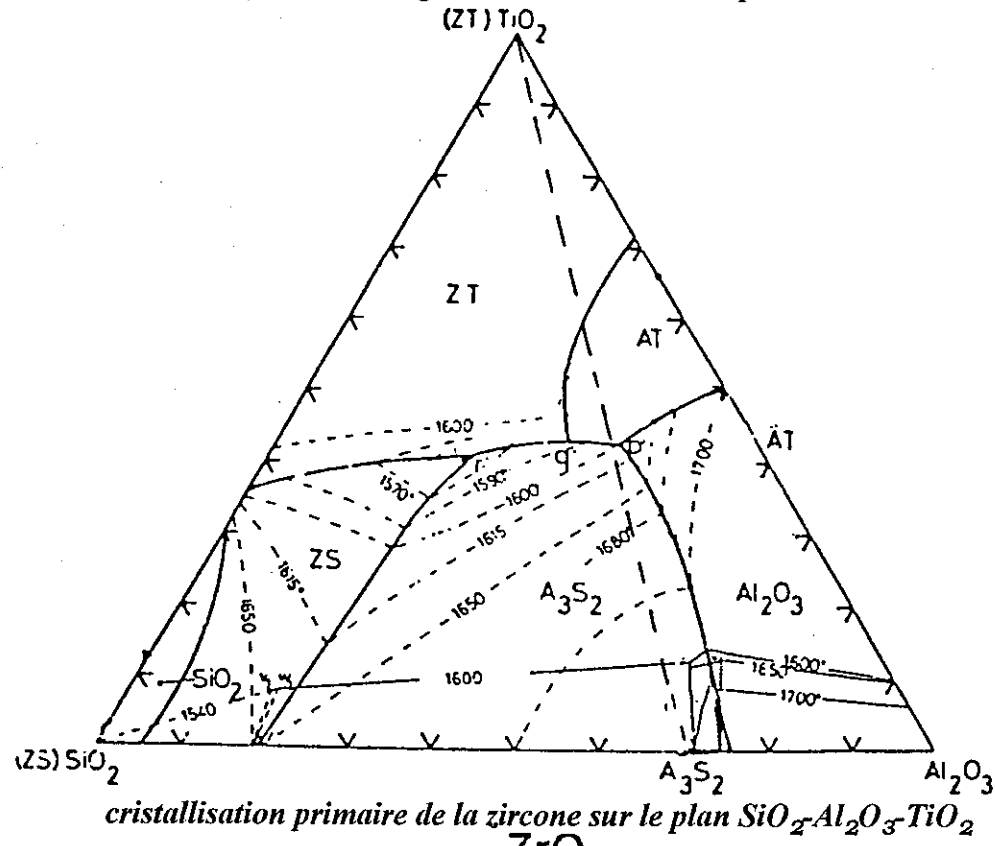


Figure 3.25 : Représentation quaternaire du système  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-XO$  situant le plan de projection des diagrammes des figures 3.22 à 3.24.

Dans le cas du frittage réactif de composites mullite-zircone, plusieurs caractéristiques du matériau doivent être considérées : le taux de densification, de réaction et de rétention de la zircone quadratique lié à la taille des grains de zircone et à leur localisation. Ce dernier paramètre est donc directement lié à la microstructure. On peut dès lors, présenter ces trois caractéristiques sur les trois axes principaux d'un cube (figure 3.26) et visualiser le but à atteindre : un matériau complètement densifié et réagi contenant une teneur relative en zircone quadratique d'environ 70-80 %. Ce taux est estimé en tenant compte qu'il faut éviter les particules de zircone dont la taille est inférieure au diamètre critique de transformation de la zircone libre (non contrainte par la matrice) ainsi que les particules monocliniques fissurantes c'est-à-dire d'une taille telle qu'elles induisent une fissure plus grande que le défaut critique du matériau lors de leur transformation. Ces 3 caractéristiques sont fortement dépendantes des conditions de préparation (température et durée du traitement thermique) ainsi que de la nature et de la teneur en additifs. Examinons successivement l'influence de ces divers paramètres sur le matériau final.

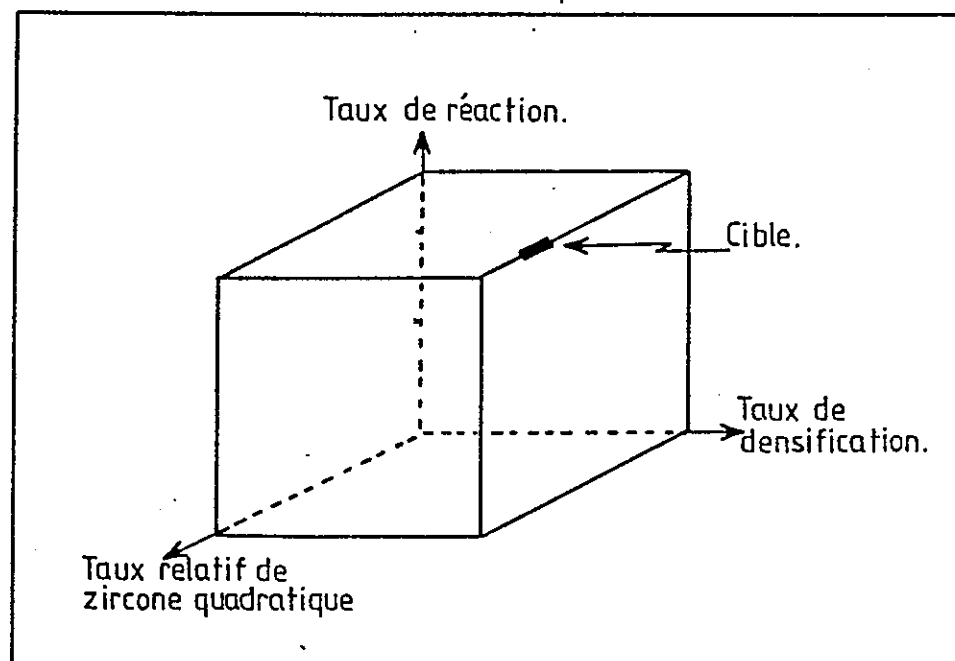
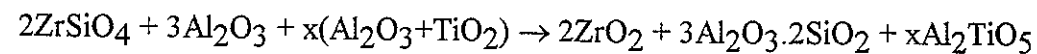
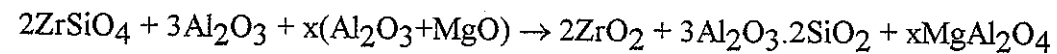
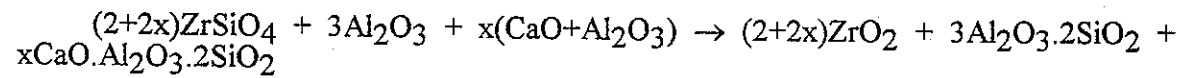


Figure 3.26 : Représentation du but à atteindre dans l'espace : taux de réaction, de densification et zircone quadratique.

1°) Influence de la nature des additifs.

De Aza et al. ont étudié la cinétique de réaction et de densification des systèmes  $ZrSiO_4 + Al_2O_3$  en présence de quelques pour cent de  $MgO$ ,  $CaO$  ou  $TiO_2$  (selon les équations suivantes) :



Leurs résultats peuvent être résumés par les graphiques des figures 3.27 et 3.29 qui présentent les degrés d'avancement de la réaction de dissociation du  $ZrSiO_4$  ( $d_{ZS}$ ) et de la réaction de formation de la mullite ( $f_M$ ) pour différentes valeurs de  $x$  exprimé dans les équations ci-dessus.

$$d_{ZS} = C_Z / (C_Z + C_{ZS}) \quad \text{et} \quad f_M = C_M / (C_M + 1/3 C_A)$$

avec  $C_Z$ ,  $C_{ZS}$ ,  $C_M$  et  $C_A$  qui sont respectivement les concentrations molaires de zircon, zircon, mullite et alumine.

A partir de ces graphiques, nous pouvons mettre en évidence que pour les trois types d'ajouts, les vitesses de dissociation du zircon (calculées d'après la quantité de zircon produite et celle de zircon restant) sont à peu près identiques.

Cependant, alors que les réactions de dissociation du zircon et de formation de mullite se produisent pratiquement simultanément dans le système avec  $MgO$  ou  $TiO_2$ , la réaction de formation de mullite est nettement postérieure à la dissociation du zircon pour le système contenant du  $CaO$  et sa vitesse est beaucoup plus faible. Ceci se marque d'autant plus fort que la concentration en  $CaO$  est élevée. En outre, pour le taux en  $CaO$  le plus élevé ( $x = 1$ ), le taux de formation de la mullite ( $f_M$ ) n'atteint que 35 % en raison de la formation compétitive d'anorthite ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ).

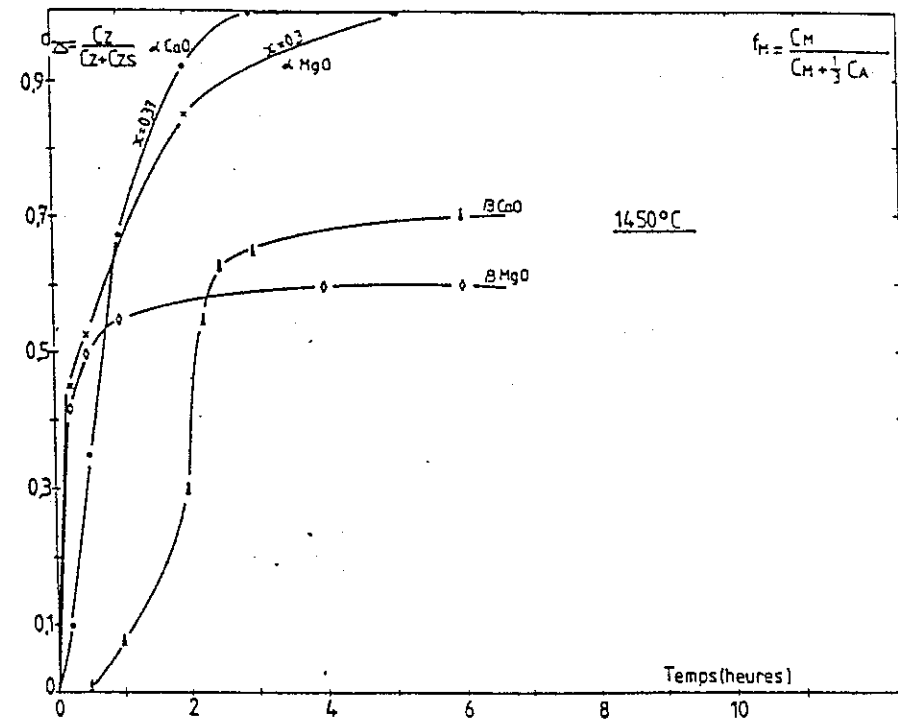


Figure 3.27 : Cinétique des réactions de dissociation du zircon ( $d_{zs}$ ) et de formation de mullite ( $f_M$ ) pour les systèmes contenant 0.3 mole de  $MgO.Al_2O_3$  et 0.37 mole de  $CaO.Al_2O_3$

La microstructure diffère également fortement d'un ajout à l'autre. Ainsi, l'attaque chimique de surfaces polies, plongées pendant quelques minutes dans une solution acide, a révélé la présence d'une phase vitreuse dans le cas de compositions contenant du MgO et du CaO ; par contre, la microstructure des composites préparés avec du  $TiO_2$  ne subit aucune altération.

Les matériaux contenant du CaO sont caractérisés par la juxtaposition de grains gris de mullite (2 à 5  $\mu m$ ) et de grains blancs de zircon (1 à 3  $\mu m$ ), la majorité des grains de zircon étant intergranulaires (figure 3.29).

Les composites au MgO présentent une microstructure plus diversifiée, caractérisée par un enchevêtrement de grains mullitiques allongés (20-25  $\mu m$ ) et une dispersion de grains de zircon intragranulaires (<1  $\mu m$ ) et intergranulaires (2 à 4  $\mu m$ ) (figure 3.30).

Pour les composites contenant du  $\text{TiO}_2$ , une attaque thermique révèle des grains de mullite à peu près équiauxiaux, d'une taille moyenne de  $3 \mu\text{m}$  et des grains de zircon tous intergranulaires (figure 3.31).

Il apparaît donc que la nature de l'ajout utilisé modifie complètement la microstructure obtenue quant à la taille et la forme des grains, leur localisation et la composition des joints de grains.

Notons également que la présence d'une phase vitreuse aux joints de grains est à priori néfaste pour le maintien des propriétés mécaniques à haute température. Un choix judicieux de l'additif est donc nécessaire si l'on désire préparer des matériaux avec de hautes performances mécaniques à haute température.

Les deux systèmes  $\text{ZrSiO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  et  $\text{ZrSiO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  sont à priori plus intéressants, le premier de par sa microstructure particulière constituée par un enchevêtrement de grains de mullite allongés, le second de par l'absence de phase vitreuse intergranulaire.

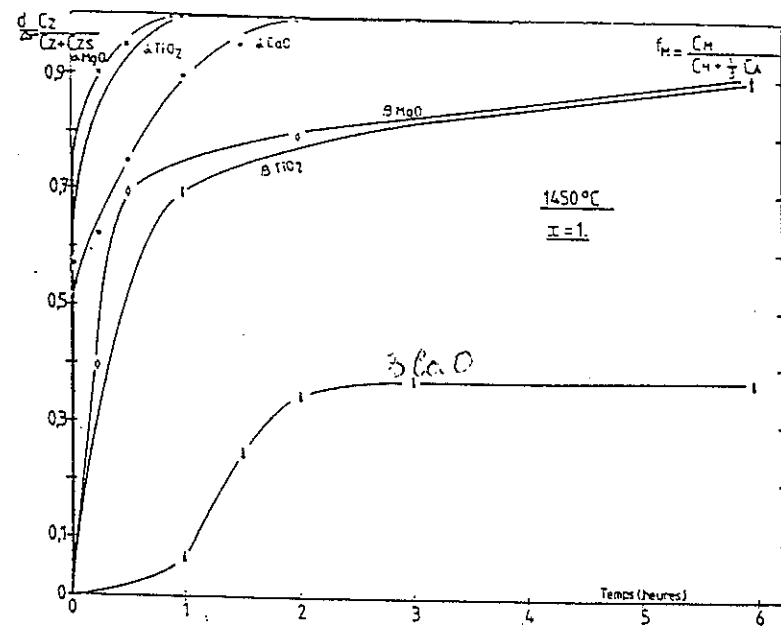
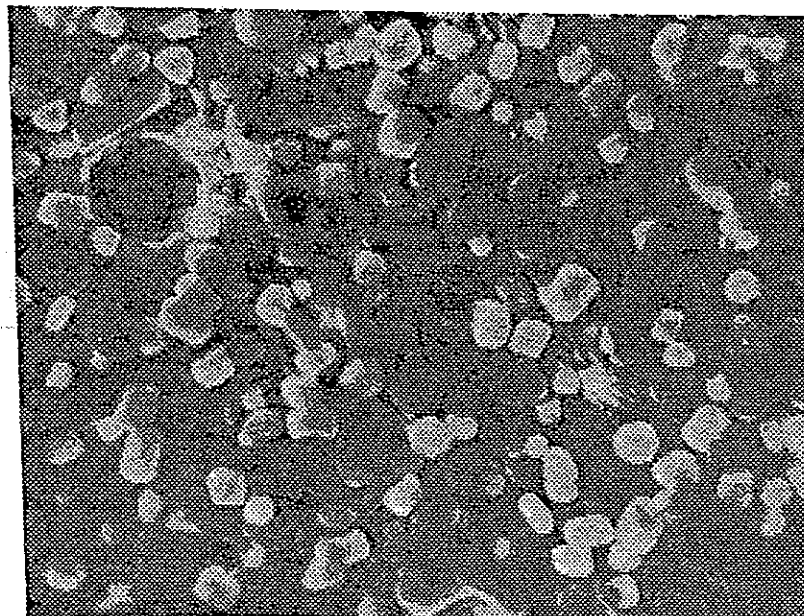


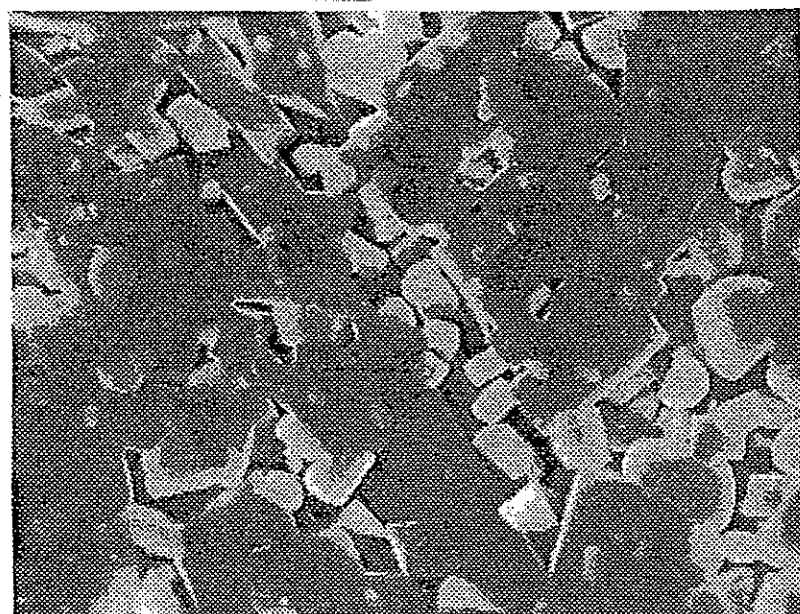
Figure 3.28 : Cinétique des réactions de dissociation du zircon ( $d_{Zr}$ ) et de formation de mullite ( $f_M$ ) pour les trois systèmes





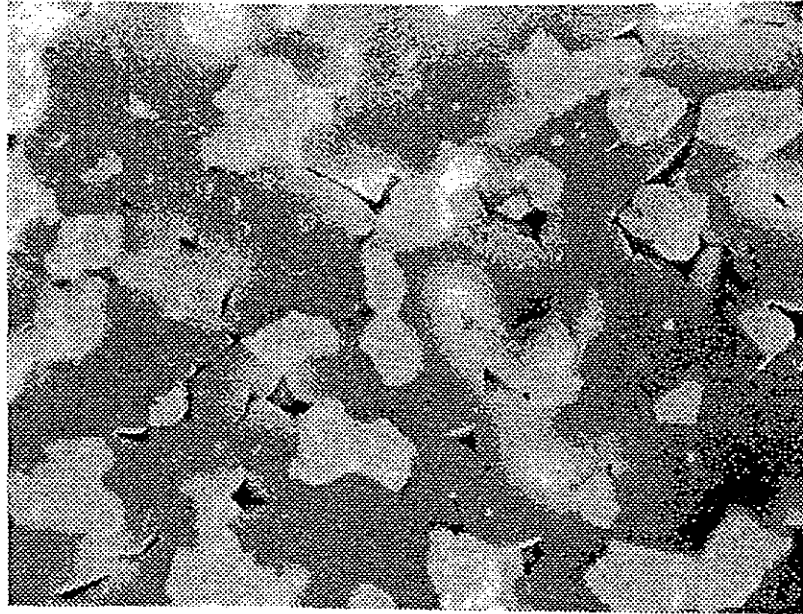
(3000 X)

Figure 3.29 : Microstructure d'un composite mullite-zircone contenant du CaO après attaque chimique (1450 °C - 4 heures - 3.5 % CaO).



(3000 X)

Figure 3.30 : Microstructure d'un composite mullite-zircone contenant du MgO après attaque chimique (1500 °C - 2 heures - 1.8% MgO).



(3000 X)

*Figure 3.31 : Microstructure d'un composite mullite-zircone contenant du  $TiO_2$  après attaque thermique (1600 °C - 2 heures - 3.5 %  $TiO_2$ ).*

*2°). Influence de la teneur en ajout .*

L'augmentation de la teneur en ajout, induit, dans tous les cas, la formation d'un volume plus important de phase liquide qui favorise le frittage et la réaction par une meilleure diffusion de matière.

Les figures 3.32 et 3.34 présentent l'évolution de la vitesse de densification, lors d'une expérience de pressage à chaud de mélanges contenant des quantités croissantes de MgO, en fonction soit de la densité apparente, soit de la teneur en MgO et montrent clairement l'augmentation de la vitesse de densification en présence d'additifs.

De même, la réaction de dissociation du zircon est toujours favorisée par la présence d'additifs. Par contre, la réaction de formation de mullite peut être défavorisée par des teneurs trop importantes d'additifs comme l'illustre la figure 3.34 présentant l'évolution des teneurs en mullite, en alumine cristalline et en phase liquide en fonction du pourcentage de

MgO. Le diagramme éclaté de la figure 3.24 présenté à la figure 3.35 confirme, en effet, que pour des teneurs en MgO supérieures à 2.5 %, la composition globale du système se situe dans le domaine de cristallisation secondaire de l'alumine. Le même phénomène peut se présenter dans les deux autres systèmes selon les diagrammes de phase correspondants (figures 3.21 et 3.23).

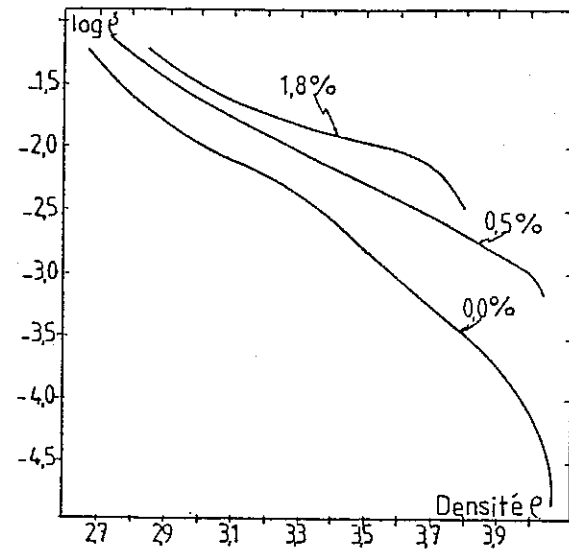


Figure 3.32 : Vitesse de densification en fonction de la densité pour les mélanges  $Al_2O_3/ZrSiO_4$  (opazir-S) contenant différentes teneurs en MgO.

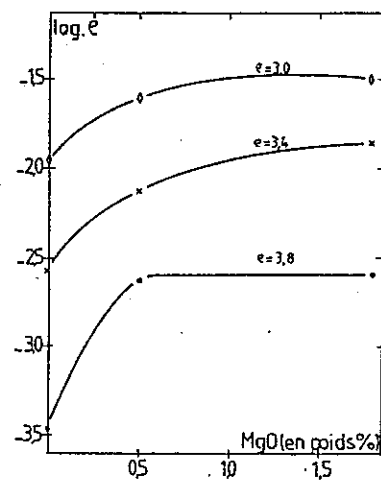


Figure 3.33 : Valeurs de la vitesse de densification en fonction de la teneur en MgO pour des densités apparentes déterminées de 3.0, 3.4 et 3.8

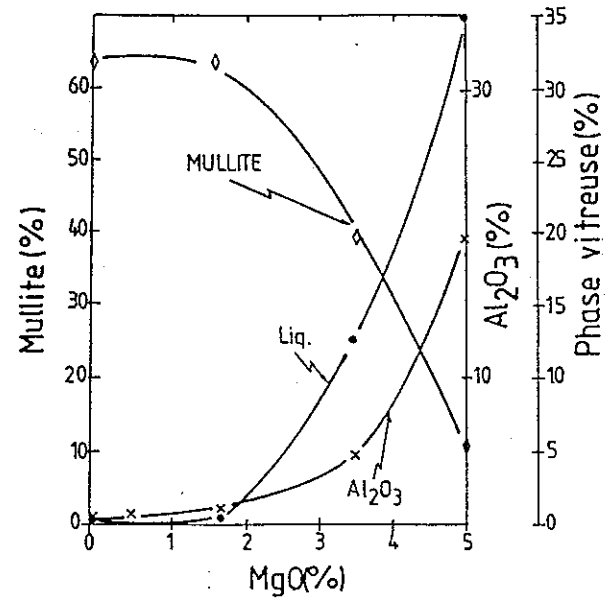


Figure 3.34 : Variation des teneurs en mullite et en alumine cristallines et en phase liquide en fonction du pourcentage en MgO.

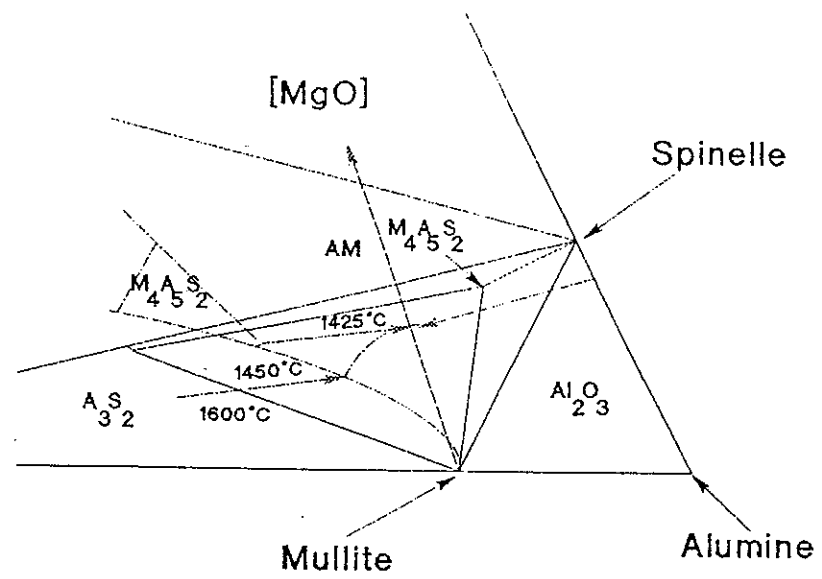


Figure 3.35 : Diagramme éclaté du système  $ZrSiO_4-Al_2O_3-MgO$  présenté à la figure 3.23.

Il existe, dès lors, une quantité d'ajout optimale pour obtenir une densification et une réaction complètes.

Pour les deux systèmes  $ZrSiO_4-Al_2O_3-MgO$  et  $ZrSiO_4-Al_2O_3-TiO_2$ , les compositions se situant près de la ligne d'équilibre entre les domaines de cristallisation de la mullite et de l'alumine, (1.8 % en poids de MgO et entre 7 et 10 % en poids de  $TiO_2$ ) ont été synthétisées afin de tester les propriétés mécaniques.

Les mélanges de poudres d'alumine, de zircon et d'additifs (MgO et  $TiO_2$ ) (taille  $\approx 1 \mu m$ ) sont broyés par attrition dans du méthanol et pressés isostatiquement après séchage. Les échantillons sont alors frittés à 1500 °C pendant un temps court.

Outre un taux de formation de la mullite maximal, ces matériaux présentent également dans la plupart des cas, un taux relatif de zircone quadratique ( $Q_T$ ) maximal comme le montrent les figures 3.36 et 3.37.

L'augmentation du taux de zircone quadratique avec la teneur en MgO et  $TiO_2$  est attribuée à une stabilisation de cette phase comme dans le cas de l'ajout d' $Y_2O_3$ .

La diminution du taux de zircone quadratique pour des teneurs en ajout plus élevées est attribuée à une croissance des grains au-dessus de la taille critique de transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique.

Il existe donc une teneur en ajout critique qui correspond à une teneur maximale de zircone quadratique ainsi qu'à la composition située à la limite du domaine de cristallisation secondaire de la mullite.

La diminution du taux de quadratique pour les compositions situées dans le domaine de cristallisation secondaire de l'alumine peut facilement s'expliquer par le fait que la cristallisation préférentielle d'alumine induit l'apparition d'une phase liquide formée par la silice excédentaire et l'oxyde de magnésium ce qui favorise la croissance des grains de zircone. Ce phénomène est cependant moins marqué pour le système avec  $TiO_2$  (figure 3.37) où les matériaux semblent contenir beaucoup moins de phase vitreuse.

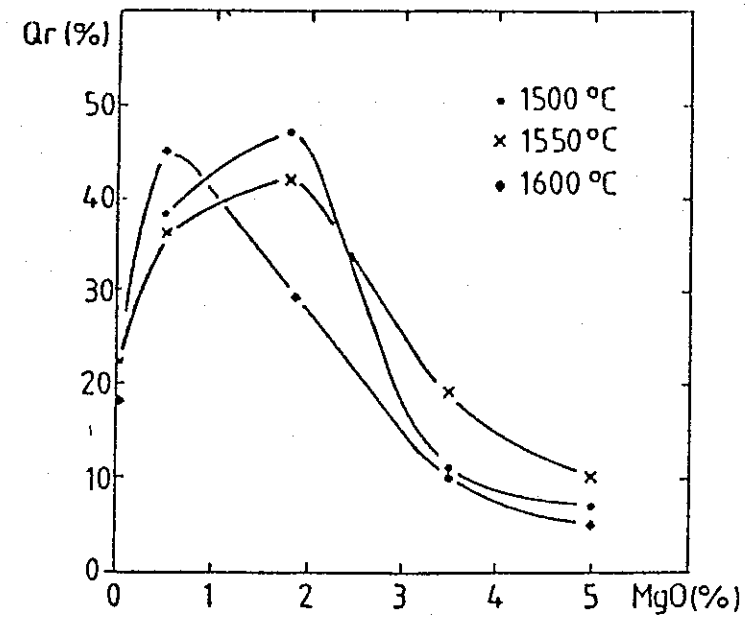


Figure 3.36 : Valeurs du taux relatif en zircon quadratique pour les matériaux contenant différents pourcentages de MgO et frittés à différentes température .

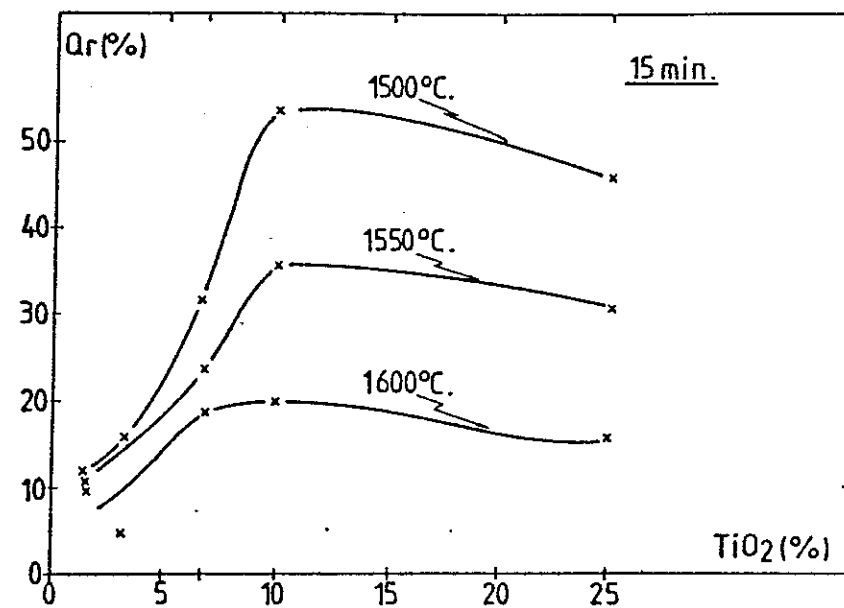


Figure 3.37 : Valeurs du taux relatif en zircon quadratique pour les matériaux contenant différents pourcentages de TiO<sub>2</sub> et frittés à différentes températures .

### 3°) Influence de la température et de la durée du traitement thermique.

Comme dans le cas de la teneur en ajout, il existe des conditions de température et de durée du traitement thermique optimales pour la préparation des composites mullite-zircone. Ainsi, alors que les réactions de dissociation du zircon et de formation de mullite et la densification sont favorisées par l'augmentation de température et de durée du frittage, le taux relatif de zircone quadratique diminue en raison d'une croissance des grains de zircon au-dessus de la taille critique de transformation quadratique - monoclinique. Cette taille critique de transformation de zircon dans une matrice mullitique est estimée à environ 1  $\mu\text{m}$  ou entre 1.5 et 2.5  $\mu\text{m}$  selon les auteurs. Le transport de matières s'effectuant par dissolution - diffusion, le phénomène de croissance des grains affecte davantage les grains localisés dans ou aux bords des joints de grains contenant la phase vitreuse comme le montre la figure 3.38 représentant le diamètre moyen des grains de zircon localisés dans les grains de mullite (*intra*), dans les joints de grains (*inter*) et à la fois dans les grains de mullite et les joints de grains (*hybrides*) en fonction du temps de frittage.

Il a ainsi pu être déterminé qu'un taux maximal de rétention de zircone quadratique est obtenu après un traitement à 1500-1550 °C, gamme de température correspondant à une réaction et une densification complètes, pendant un temps court de l'ordre de 15 minutes.

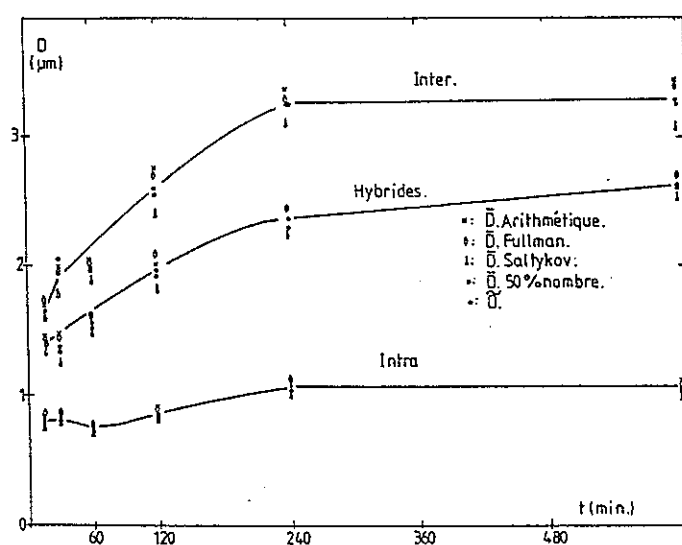


Figure 3.38 : Evolution des diamètres moyens des grains de zircon intragranulaires, hybrides et intergranulaires en fonction de la durée du traitement thermique.

#### 4°). Propriétés mécaniques des composites mullite-zircone.

##### *Comportement à température ambiante :*

Les matériaux mullite-zircone préparés par frittage réactif suivant les différentes méthodes d'élaboration ( un ou plusieurs paliers de cuisson, présence d'ajouts ou technique d'hypertrempe) présentent des propriétés mécaniques à l'ambiante similaires variant entre 300 et 400 MPa pour la résistance à la rupture ( $\sigma_F$ ) mesurée en flexion 3 points, entre 3.5 et 4.0 MPa $\sqrt{m}$  pour le facteur critique d'intensité de contrainte ( $K_{IC}$ ) déterminé par la technique SENB et entre 200 et 230 GPa pour le module d'élasticité (E). Il apparaît dès lors que les caractéristiques microstructurales telles que la taille et la forme des grains, la présence de phases intergranulaires ainsi que le taux relatif de zircone quadratique différant fortement d'un matériau à l'autre, influencent peu le comportement mécanique à température ambiante.

##### *Comportement à haute température :*

###### *a) Composites préparés par deux paliers de cuisson.*

Les composites préparés par la technique des deux paliers de cuisson présentent, en l'absence d'additifs, une résistance à la rupture de l'ordre de 300 MPa qui se maintient jusque 1280 °C .

Une étude plus complète comprenant la mesure du  $\sigma_F$ , du  $K_{IC}$  et de E en fonction de la température a été réalisée pour des matériaux préparés en présence d'additifs (7 à 10 % en poids de TiO<sub>2</sub> et 1.8 % en poids de MgO) et pour des matériaux préparés à partir de poudres hypertrempées ne contenant pas d'additif.

###### *b) Composites en présence de MgO*

L'évolution de la résistance à la rupture ( $\sigma_F$ ) et du facteur critique d'intensité de contrainte ( $K_{IC}$ ) du composite en fonction de la température (jusque 1200 °C) est présentée à la figure 3.39. Il apparaît clairement que les deux paramètres  $K_{IC}$  et  $\sigma_F$  se comportent de façon similaire.

La figure 3.39 présente également l'évolution du module de rupture et du facteur critique d'intensité de contrainte de la mullite frittée en fonction de la température. Il est



évident que l'ajout de zircone améliore considérablement le comportement mécanique de la matrice mullitique. Nous voyons aussi que les deux paramètres ( $\sigma_F$  et  $K_{IC}$ ) du composite présentent une légère diminution aux environs de 600 °C, un maximum vers 800 °C suivi d'une chute au-dessus de 800 °C.

L'accroissement de la ténacité entre 600 et 800 °C peut être expliqué par une augmentation de l'énergie de fracture due à une réduction de l'intensité de contrainte dans la zone plastique entourant le front de fissure. Cette réduction d'intensité de contraintes est due à la dissipation d'une partie de l'énergie de contrainte dans la phase amorphe située aux joints de grains.

Du fait de l'enchevêtrement des grains caractérisant la microstructure, les phénomènes de glissements aux joints de grains n'apparaissent pas à cette température. Dès lors, la taille du défaut critique reste le paramètre qui contrôle la rupture; aussi, suivant la formule d'Irwin, il est logique que le  $\sigma_F$  et le  $K_{IC}$  évoluent de façon similaire.

Au-dessus de 800 °C, la phase amorphe se fluidifie (la température étant supérieure à la température de transition vitreuse) entraînant un glissement aux joints de grains et la formation de fissures.

Les valeurs du module de rupture obtenues pour des éprouvettes ayant subi des chocs thermiques plus ou moins importants (jusqu'à 600 °C), sont présentées à la figure 3.40. Ce matériau conserve une bonne tenue mécanique même à la suite d'un choc thermique de  $\Delta T = 300$  °C.

L'analyse de faciès de rupture montre que la rupture se produit de façon transgranulaire jusque 800 °C. Ceci est dû à la forme aciculaire des grains de mullite qui empêche des phénomènes de glissement aux joints de grains. Au-dessus de 800 °C, la rupture devient intergranulaire. Ce mode de rupture est compatible avec l'interprétation faite précédemment à savoir que la phase vitreuse se trouvant aux joints de grains devient plus fluide et conduit à la décohésion de la matrice.

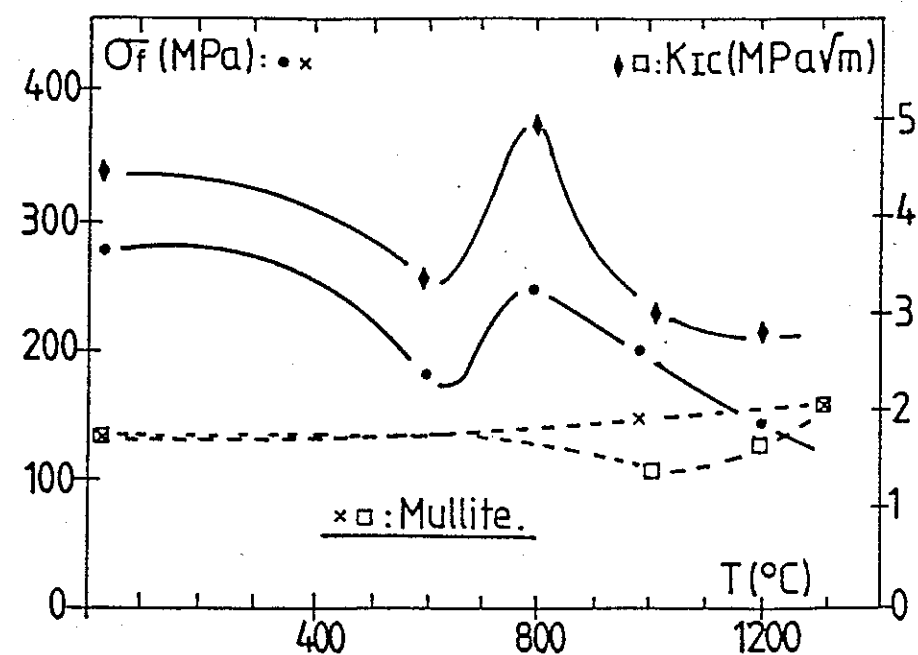


Figure 3.39 : Evolution du facteur critique d'intensité de contrainte et de la résistance à la rupture en fonction de la température pour le matériau composite contenant du MgO et la mullite pure (essai SENB-trois points).

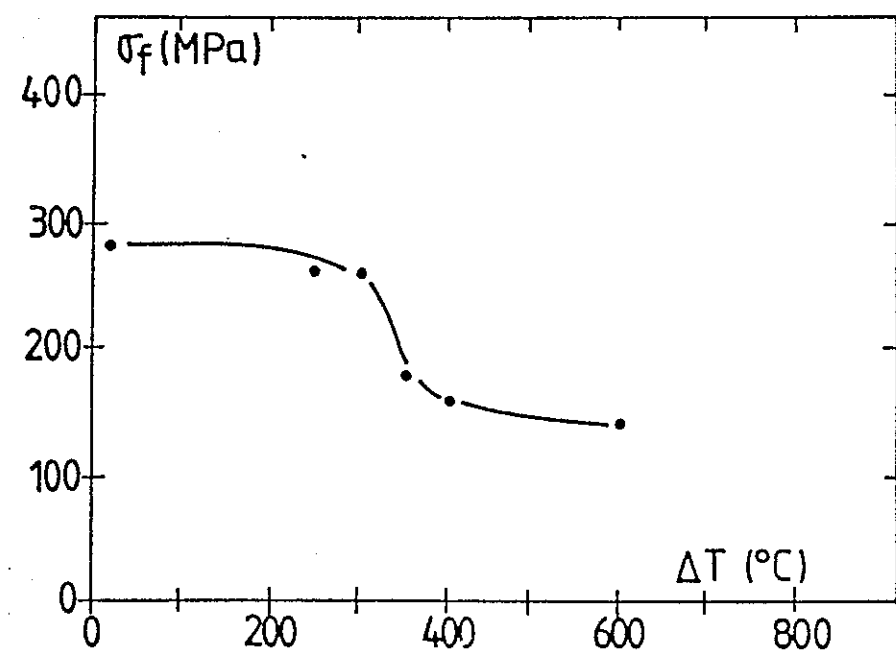


Figure 3.40 : Résistance aux chocs thermiques du matériau composite contenant du MgO (essai de flexion - trois points).

c) Composites en présence de  $TiO_2$ 

La figure 3.41 présente à titre d'exemple l'évolution de la résistance à la rupture et du facteur critique d'intensité de contrainte en fonction de la température d'un composite mullite-zircone contenant 8.5 % en poids de  $TiO_2$ . L'aspect de la courbe relative au  $\sigma_F$  est identique au cas du MgO. Cependant, le  $K_{IC}$  évolue d'une façon tout à fait différente. En effet, il chute tout d'abord jusqu'à une température de 600 °C pour remonter brutalement jusqu'à 1200 °C, la température de test maximale.

Pour ce cas précis, les courbes charge-déplacement ont été tracées et suivant la loi de Hooke  $\sigma = \varepsilon E$  ont permis de déterminer le module d'élasticité en fonction de la température. La variation de E en fonction de la température est présentée à la figure 3.42 et montre une diminution importante du module au-dessus de 1000 °C. Il faut remarquer qu'à 1200 °C, la courbe charge-déplacement n'est plus linéaire comme le montre la figure 3.43 car le matériau présente un comportement plastique.

De cette courbe, on peut déduire la limite élastique ( $\sigma_y$ ) du matériau qui vaut 94 MPa. La connaissance de  $\sigma_y$  permet le calcul du rayon de la zone plastique en front de fissure par la relation :

$$r_y = \frac{1}{6\pi} \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2$$

Elle est ainsi évaluée à 60  $\mu m$ , ce qui n'est pas négligeable vis-à-vis des dimensions de l'éprouvette. En effet, on admet généralement que la mesure du  $K_{IC}$  a une signification lorsque l'épaisseur des échantillons et la longueur des fissures sont supérieures à  $2.5 (K_{IC}/\sigma_y)^2$ . Or, les dimensions des éprouvettes, lors de cette expérience, étaient fort proche de ces valeurs limites.

Le phénomène de remontée brutale du  $K_{IC}$  a déjà été observé notamment pour les composites alumine renforcés par des particules de TiC et a été attribué à la formation d'une zone plastique absorbant l'énergie disponible pour l'avancement de la fissure. Dès lors, en supposant qu'il y ait une plus faible quantité de phase vitreuse intergranulaire et de viscosité plus importante dans le cas de  $TiO_2$  que dans le cas de MgO, il est possible

d'expliquer l'augmentation du  $K_{IC}$  par la formation d'une zone plastique à plus haute température, gardant une viscosité élevée.

Dans le cas de l'ajout de  $TiO_2$ , on peut raisonnablement supposer que la phase vitreuse intergranulaire présente une viscosité plus importante que dans le cas de l'ajout de  $MgO$ . En effet, la viscosité d'un verre est liée à la structure (taille et degré de réticulation) des polyanions formés au départ de cation  $Si^{4+}$ . Ces polyanions s'organisent pour conférer au verre une structure à courte distance (pseudo-réseau). Cette structure dépend de la quantité et de la valence des cations pouvant se substituer au silicium. Ainsi, le magnésium ( $Mg^{++}$ ) présentant deux valences remplacera le silicium ( $Si^{4+}$ ) et transformera le pseudo-réseau en un pseudo-réseau bidimensionnel (entités  $-O-Mg-O-$ ) tandis que le titane présentant trois ou quatre valences modifiera moins le degré de réticulation dans le pseudo-réseau.

En effet, contrairement aux composites  $MgO$  où le phénomène de décohésion devient prépondérant au-dessus de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , pour ceux au  $TiO_2$  le phénomène de relaxation de contraintes liée à la zone plastique reste le principal responsable de l'évolution du  $K_{IC}$ . Cette idée de plasticité importante en front de fissures semble être confirmée par le tracé de la courbe de l'énergie de fissuration  $G_c$  en fonction de la température (figure 3.46) où il semble logique d'attribuer la remontée brutale de  $G_c$  également à la relaxation des contraintes en front de fissure.

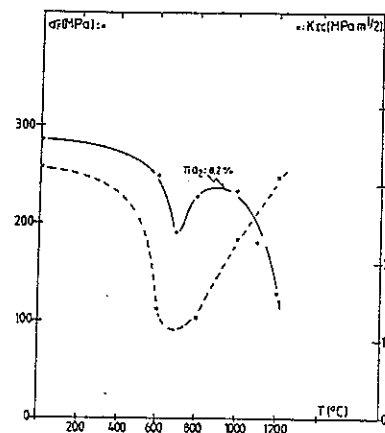


Figure 3.41 : Evolution du  $\sigma_F$  et du  $K_{IC}$  en fonction de la température d'un composite mullite-zircone contenant du  $TiO_2$

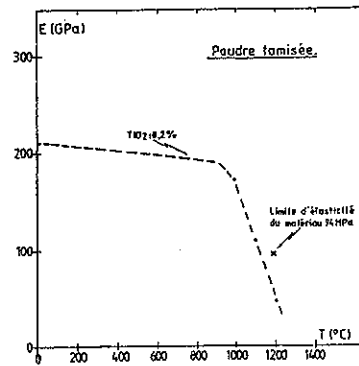


Figure 3.42: Evolution du module d'élasticité en fonction de la température

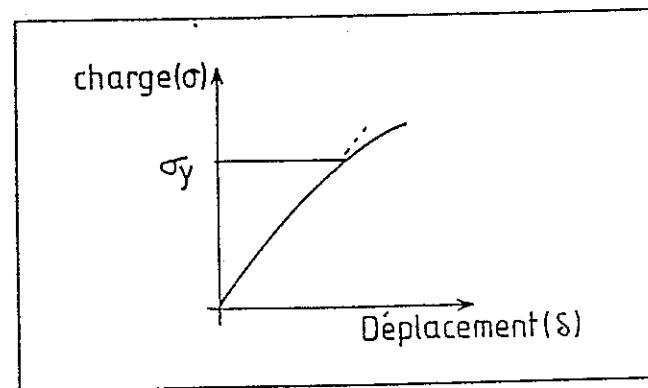


Figure 3.43 : Exemple de courbe charge-déplacement à 1200 °C.

La résistance aux chocs thermiques des composites a été également mesurée pour différentes teneurs en  $\text{TiO}_2$  (7 et 10 %). La figure 3.45 se rapporte à une mullite-zircone contenant 7 % en poids de  $\text{TiO}_2$ , pour laquelle le  $\Delta T_c$  le plus élevé en l'occurrence 380 °C, est obtenu. L'analyse des faciès de rupture, montre très peu de différences que ce soit à température ambiante ou à haute température. La fissure traverse en majorité les grains de mullite tandis qu'elle contourne les grains de zircon. Ce mode de rupture transgranulaire est mis en évidence par l'existence de faces de clivage en paliers ainsi que par l'aspect relativement plat du faciès de rupture. Ceci n'est pas en contradiction avec l'hypothèse envisagée pour expliquer l'évolution des paramètres mécaniques en fonction de la température car il n'y a effectivement pas de décohésion de la matrice (même à 1200 °C) qui se manifesterait par un mode de rupture intergranulaire.

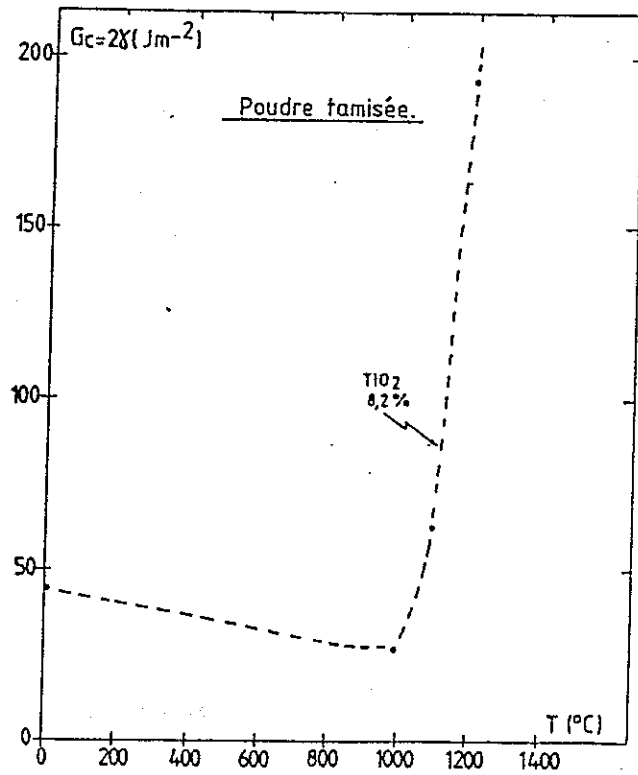


Figure 3.44 : Variation de l'énergie de fissuration ( $G_c$ ) en fonction de la température.

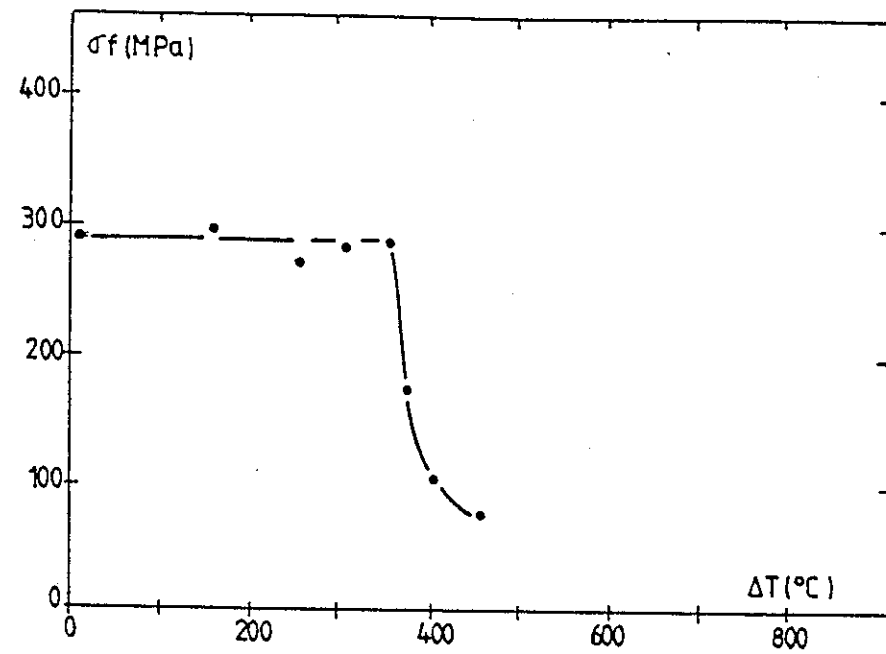


Figure 3.45: Résistance aux chocs thermiques du composite contenant du  $TiO_2$ .

*d) Composites préparés à partir de poudres hypertrempées*

Les propriétés mécaniques à chaud pour les matériaux élaborés à partir de poudres hypertrempées sont particulièrement prometteuses. On obtient un  $\sigma_F$  de l'ordre de 300 MPa ainsi qu'un  $K_{IC}$  de l'ordre de 3.5 MPa $\sqrt{m}$  qui se maintiennent jusque 1000 °C.

A 1200 °C, les valeurs obtenues restent dans l'ensemble bonnes ( $\sigma_F \sim 200$  MPa,  $K_{IC} \sim 3$  MPa $\sqrt{m}$ ) et supérieures à celles des matériaux contenant des additifs. L'analyse des faciès de rupture montre que la rupture est transgranulaire jusque 1000 °C. Au-dessus de cette température, la rupture devient progressivement intergranulaire pour l'être complètement à 1400 °C.

*Evaluation des mécanismes de renforcement*

Quel que soit le type de composites mullite-zircone préparés par frittage réactif (avec ou sans additifs), il apparaît évident qu'il y a un renforcement des propriétés mécaniques par rapport à la mullite pure. Cependant, aucun auteur n'a pu jusqu'à présent identifier le mécanisme prépondérant dans le cas du renforcement par la zircone.

Plusieurs mécanismes peuvent, en effet, être envisagés : transformation de phase, microfissuration, déviation et branchement de fissures. Un autre mécanisme, dont nous n'avons pas fait mention précédemment et qui concerne uniquement les matériaux contenant du TiO<sub>2</sub>, est le renforcement dû à la formation d'une solution solide (Zr, Al, Ti, Si, O) au joint de grains.

Aucune relation entre le taux de zircone quadratique et les propriétés mécaniques n'ayant jamais pu être mise en évidence, le phénomène de transformation de phase n'est certainement pas le mécanisme prépondérant. Ne pouvant pas faire varier le volume de zircone dans des proportions importantes, il n'est également pas possible de mettre en évidence l'efficacité du mécanisme de microfissuration. En ce qui concerne la déviation et le branchement des fissures, ceux-ci peuvent être opérants dans tous les matériaux. Il a, d'ailleurs, été mis en évidence sur les faciès de rupture des matériaux que la fissure a tendance à contourner les grains de zircone. De plus, dans le cas des composites au MgO, la fissure peut être déviée et ramifiée également au niveau des grains de mullite de forme aciculaire.

Le dernier mécanisme qui attribue le renforcement à la formation d'une solution solide assurant la transition entre les grains de mullite et de zircon, n'est pas compatible avec l'évolution, en fonction de la température, de la résistance à la rupture et du facteur critique d'intensité de contrainte (qui chute vers 600 °C).

Cette réduction des propriétés est au contraire attribuée à la présence d'une phase vitreuse intergranulaire.



### 3.2.2. Composites avec dispersion d'autres particules.

Un grand nombre de matériaux composites renforcés par des particules sans changement de phase ont été étudiés. Les matériaux les plus courants choisis comme matrice sont les céramiques structurales: alumine, carbure de silicium et nitrure de silicium. Ces composites sont produits commercialement. Par contre, de nombreuses études expérimentales ont été faites avec d'autres matrices céramiques telles que le nitrure d'aluminium et la mullite. Les particules de renfort peuvent être choisies parmi les céramiques et les composés réfractaires en tenant compte des incompatibilités possibles entre la particule et la matrice telles que réaction chimique ou solubilité à la température d'élaboration ou d'utilisation du composite. Quelques exemples de composites particuliers sont donnés au tableau 3.2.

Tableau 3.2.: Quelques exemples de composites particuliers<sup>1</sup>.

Matériau (composition en vol%)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	E (GPa)	$\Delta\alpha$ ( $\alpha_m - \alpha_p$ )	$K_{IC}$ (MPa $\sqrt{m}$ )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.99	390	-	3-5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 30TiC	4.26	400	-0.5	4.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 50B <sub>4</sub> C	3.28	380	+2.5	4.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 24Ti(N <sub>0.75</sub> C <sub>0.25</sub> )	4.3	400	-0.5	3.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 3ZrO <sub>2</sub>	4.0	380	-	4.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15ZrO <sub>2</sub>	4.2	370	-	6-10
SiC	3.2	440	-	3.4
SiC - 16TiB <sub>2</sub>	3.3	430	-0.5	4.5
SiC - 25TiC	3.63	450	-4.0	6.0
$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3.18	300	-	3.5-6
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 30TiC	3.70	350	-5.5	4.5
mullite - 10SiC	2.84	240	-1	2.3
mullite - 10ZrO <sub>2</sub>	3.1	160	-	4.0

La comparaison de ces résultats montre que le renforcement lié à la présence de zircone (T.T. et M.) est beaucoup plus efficace que les autres types de renforcement liés à la présence de particules (mise sous contrainte, déviation...).

La densification d'une céramique peut être inhibée en présence de particules d'une autre nature ayant une vitesse de densification plus faible. A titre d'exemple (figure 3.46), la densification de  $TiB_2$  (activée par une petite quantité de fer) est réduite par l'addition de plus de 10% en poids de  $B_4C$ . Cependant, l'addition de pourcentages inférieurs favorise la densification. La figure 3.46 montre également la diminution de la taille des grains de la matrice due à la présence d'une seconde phase. Ce phénomène est attribué à l'effet Zener et observé pour la plupart des combinaisons matrice/particule. Le pressage uniaxial à chaud est utilisé pour atteindre des densités proches de la densité théorique lorsque les matériaux ne peuvent être densifiés de manière satisfaisante par frittage naturel.

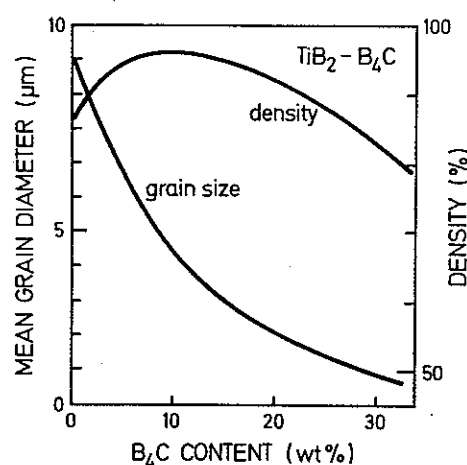


Figure 3.46: Exemple de l'effet d'une seconde phase sur la densification d'un composite particulière ( $T=2000^{\circ}C$  sous flux d'argon)<sup>1</sup>.

Nous ne développerons pas ici une revue exhaustive des divers composites particuliers mais nous donnerons uniquement quelques exemples dans le cas d'une matrice alumine.

#### Alumine-ALON

Un matériau intéressant est l'alumine-alon obtenu par frittage réactif. Ce composite présente une résistance à la rupture comparable à celle de l'alumine mais celle-ci se maintient à haute température ( $1400^{\circ}C$ ). Par contre, la ténacité et le comportement au choc thermique ne sont pas sensiblement améliorés par la présence de l'alon.

Ce matériau présente également une excellente résistance à l'usure.

## Alumine-TiC

Les résultats obtenus dans le cas du renforcement par des particules de TiC sont présentés dans le tableau 3.3. Les matériaux sont élaborés par frittage ou pressage à chaud.

Tableau 3.3. : Composites  $Al_2O_3$  - TiC<sup>2</sup>

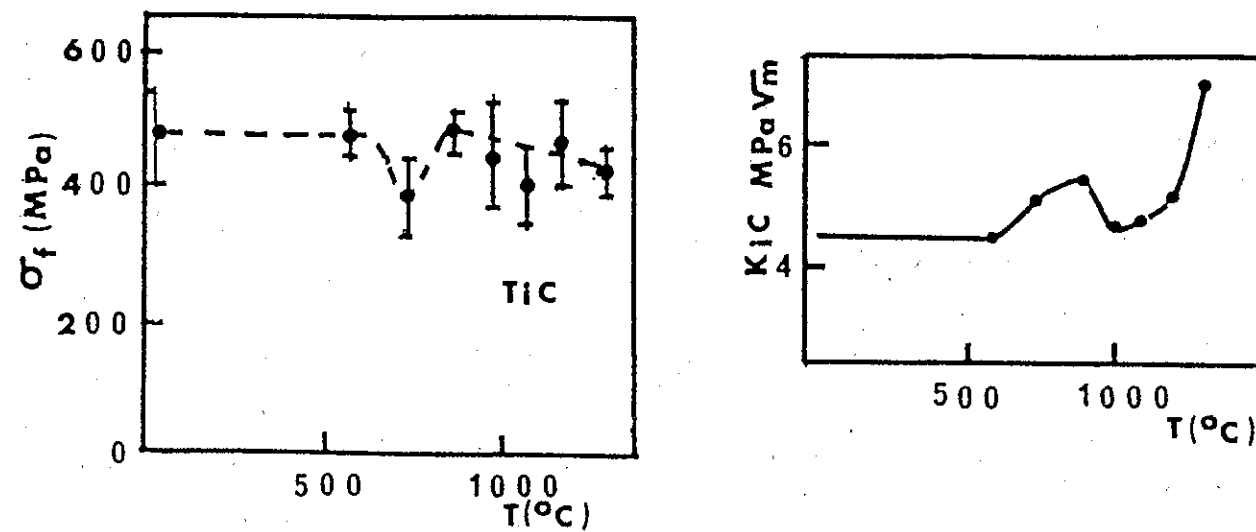
Fraction volumique TiC	Résistance à la rupture (MPa)	Tenacité (MPa√m)	Module élastique E (GPa)
0	305	4.5	393
35	670	6.3	415
40	480	5.5	
50	480	4.4	410

Le potentiel de renforcement de l'alumine par des particules de TiC n'est pas très important mais tout de même suffisant pour justifier son emploi dans les outils de coupe.

Les  $K_{IC}$  vont de 4 à 6 MPa√m.

L'observation des faciès de rupture montre que le front de fissure coupe les particules au lieu de les contourner.

D'autre part, de fortes teneurs en TiC semblent favorables à une bonne tenue mécanique à chaud (figure 3.47).



Figures 3.47 : Evolution de  $\sigma_f$  et  $K_{IC}$  avec la température pour des composites  $Al_2O_3$  contenant 40 % vol. de TiC<sup>2</sup>.

### *Alumine-SiC*

L'introduction de particules de SiC a pour effet bénéfique principal d'augmenter la résistance au choc thermique, effet dû d'une part à l'augmentation du coefficient de conductivité thermique et d'autre part à la diminution du coefficient d'expansion thermique.

### *Alumine-TiN*

L'introduction de particules de TiN a également été utilisée dans la réalisation d'outils de coupe. On obtient également une meilleure résistance aux chocs thermiques et une meilleure tenue en température.

### *Alumine-BN*

Le développement de composites alumine-BN a été réalisé dans le but d'obtenir un matériau possédant une forte résistance aux chocs thermiques (application aux radomes). La valeur de  $\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_p$  positive conduit à une microfissuration de la matrice qui permet d'expliquer l'augmentation de l'énergie de rupture.

Afin d'obtenir un meilleur renforcement, certains auteurs ont combiné le renforcement par la zirconne et par les particules de TiC, TiN, SiC et B<sub>4</sub>C. On peut ainsi obtenir une bonne ténacité tout en maintenant une dureté comparable à celle de l'alumine. Les mécanismes mis en jeu dans la rupture de ces composites sont principalement la microfissuration, la déviation et le branchement des fissures. Les ajouts de TiC et SiC semblent plus efficaces. Ce type de renforcement semble très prometteur mais il serait utile de connaître son influence sur la tenue en température. A priori, la présence de particules stables à hautes températures devrait conduire à une amélioration et ainsi prendre le relais de la zirconne.

### *Zirconne - alumine*

Un autre exemple intéressant de renforcement par des particules est le cas de la zirconne renforcée par l'alumine. Nous avons vu, en effet, que la résistance et la ténacité de la zirconne diminuaient de façon notable avec la température à tel point que vers 600°C, le gain dû à la transformation de phase  $q \rightarrow m$  n'est plus sensible.

Tous ces phénomènes nuisent donc à l'utilisation des zircons et nécessitent donc la recherche de matériaux à plus hautes performances. Une étude récente a montré qu'une zirconne avec 2 % en mole de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenant entre 10 et 40 % d'alumine avait d'excellentes propriétés jusqu'à 1 000°C, dans le cas où un pressage isostatique à chaud est effectué après préfrittage. La raison de ce renforcement n'est pas encore bien élucidée et mériterait une étude plus approfondie.

### 3.2.3. Composites avec dispersion de plaquettes.

L'introduction de plaquettes de monocristaux comme phase de renforcement offre certains des avantages des trichites (pontage et extraction, déviation des fissures) sans les inconvénients (mauvaise dispersion des trichites, inhibition de la densification). Plusieurs composites à base de plaquettes d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de  $\text{TiB}_2$  et de  $\text{SiC}$  ont été étudiés.

Les résultats présentés aux figures 3.48 et 3.49 se rapportent à un composite constitué d'une matrice en zircon stabilisée à l'oxyde d'yttrium renforcée par 10% en volume de plaquettes d'alumine.

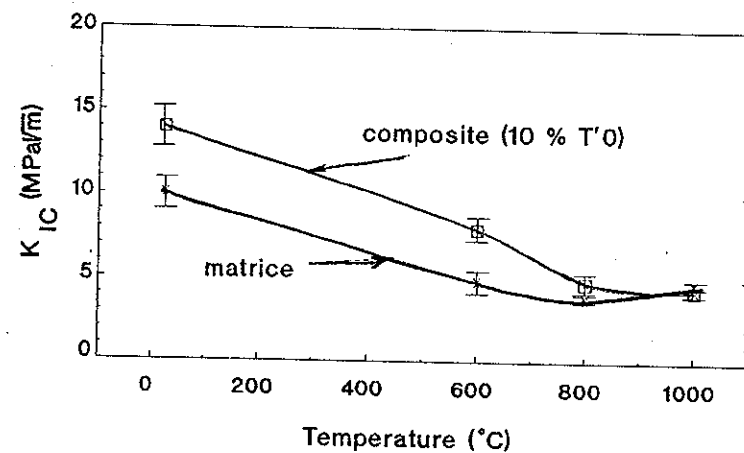


Figure 3.48: Evolution du  $K_{IC}$  de la matrice de zircon et d'un composite  $\text{ZrO}_2/10\%$ plaquettes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la température<sup>3</sup>.

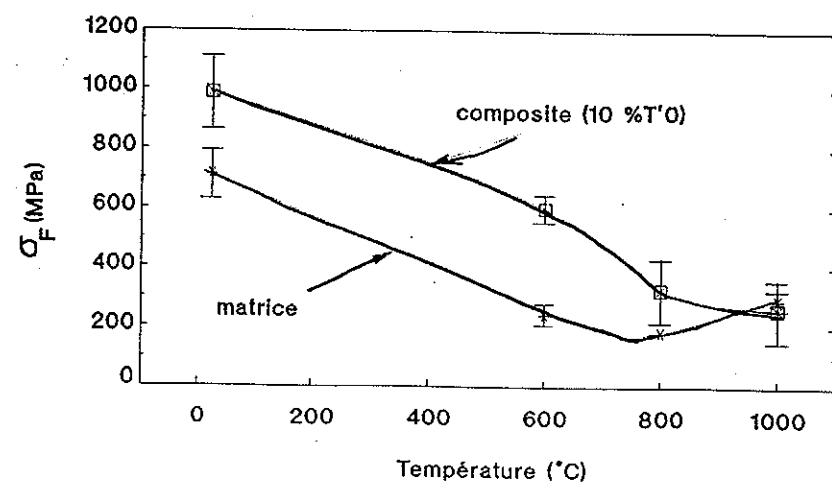


Figure 3.49: Evolution du  $\sigma_F$  de la matrice de zircon et d'un composite  $\text{ZrO}_2/10\%$ plaquettes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la température<sup>3</sup>.

### 3.3. : Composites à matrice céramique renforcés par fibres longues.

#### 3.3.1. Méthodes d'élaboration

Les composites formés d'inclusions orientées (par exemple des fibres) sont plus difficiles à densifier que les composites particulaires. Il existe différentes méthodes d'élaboration des composites à fibres longues.

##### 3.3.1.1. METHODES CLASSIQUES

###### Le pressage à chaud

L'application simultanée de la pression et de la température élevée peut accélérer la vitesse de densification et donner un compact dense à fins grains. Le pressage à chaud uniaxial s'applique à des pièces de forme simple tandis que le pressage isostatique à chaud permet la densification d'objets de forme plus complexe.

Une variante du pressage à chaud, appelée infiltration d'une suspension, est la technique la plus utilisée pour produire des composites à fibres longues. Ce procédé de fabrication est illustré à la figure 3.50.

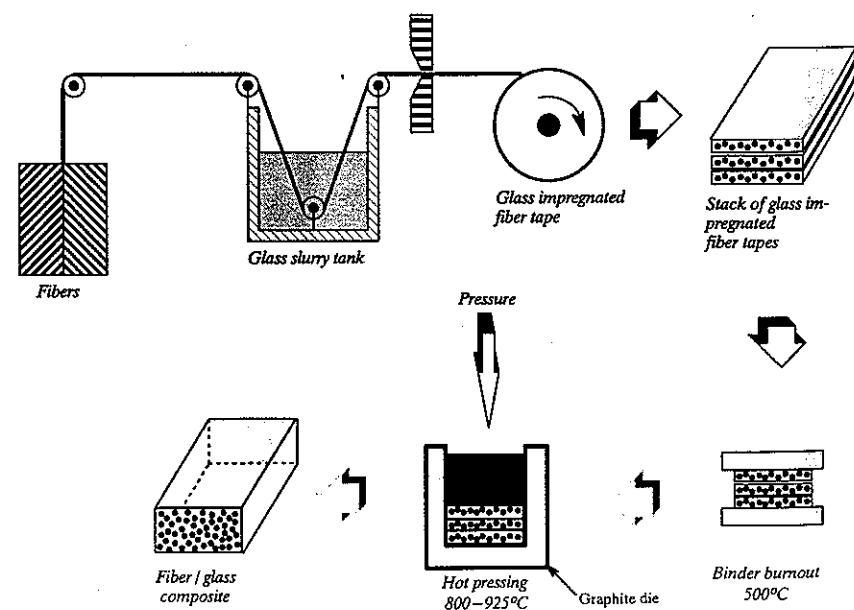


Figure 3.50: Schéma illustrant le procédé d'infiltration de barbotine pour fabriquer un composite à fibres longues.

Cette technique se déroule en deux étapes:

1°) l'imprégnation de la fibre continue par une matrice non consolidée (sol-gel formé par un précurseur liquide de la matrice ou suspension contenant un liant organique).

2°) la consolidation de la matrice par pressage à chaud.

Les fibres ou les tissus de fibres sont imprégnés par une barbotine de la matrice puis enroulés sur un mandrin et séchés. Les préimprégnés ("prepregs") sont coupés à dimension, empilés puis consolidés par pressage à chaud après déliantage.

Le procédé par infiltration de barbotine donne une distribution uniforme des fibres et une faible porosité; aussi des valeurs de haute résistance peuvent être obtenues. Le principal désavantage de ce procédé est sa restriction à des matrices à bas point de fusion ou de ramolissement.

Citons comme exemple un composite constitué d'une matrice 95% en volume de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et de 5% en volume de mullite renforcée avec 35% en volume de fibres unidirectionnelles de SiC. La mullite permet de diminuer la température et la durée du frittage ( $1500^\circ\text{C}$  - 30 minutes) ce qui minimise les réactions entre les fibres et la matrice. La première fissuration de la matrice a lieu à 450 MPa suivie par des déchaussements et pontages des fibres. La résistance en flexion atteint 980 MPa. Ce composite présente d'excellentes propriétés à haute température et présente un comportement non fragile jusque  $1400^\circ\text{C}$ .

#### **Les procédés de liaison par réaction ("reaction bonding")**

Ces procédés sont similaires à ceux utilisés pour les céramiques monolithiques (SiC ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Le principal avantage est le faible retrait des pièces durant la densification. Ils seront utilisés pour les matrices de carbure et de nitrure de silicium. Les autres avantages sont l'utilisation de préformes multidirectionnelles de fibres longues et des températures de réaction plus basses ( $1400^\circ\text{C}$  pour RBSN) que les températures de frittage ce qui évite la dégradation des fibres. Le composite RBSN/ fibres SiC se fracture de façon non fragile et présente une résistance en flexion de 650 MPa.

#### **La méthode combinée: pressage à chaud et liaison par réaction**

Ce procédé hybride a été développé par la NASA pour fabriquer des composites à matrice de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Le déroulement des opérations est présenté à la figure 3.51. Les bandes de Si sont préparées par broyage par attrition de poudre de Si, d'un liant polymérique et d'un solvant organique et laminés. Le tissu de fibres SiC est préparé par bobinage de filament avec un liant. Les tissus de fibres

SiC et les bandes de Si sont empilés, déliantés et pressés à chaud. Ensuite, la matrice de Si est transformée en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par un traitement de nitruration dans un four entre  $1100^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$ . La matrice de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  présente une porosité de 30%.

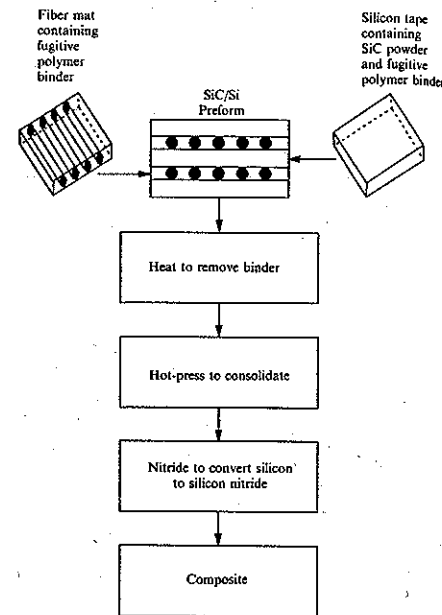


Figure 3.51: Illustration de la méthode combinée HP et RB pour fabriquer un composite  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /fibres de SiC.

### 3.3.1.2. NOUVELLES TECHNIQUES

Les nouvelles techniques de fabrication de composites à fibres comprennent: l'infiltration, l'oxydation directe, la réaction chimique in-situ, le sol-gel, la pyrolyse de polymères et la synthèse auto-propagée à haute température (SHS).

#### Infiltration liquide

Cette technique illustrée à la figure 3.52 est très similaire à l'infiltration de polymère ou de métal liquides; cependant les températures nécessaires sont beaucoup plus élevées que pour les autres matrices. Dans ce process, le contrôle de la viscosité de la matrice liquide est primordial. La matrice obtenue est très dense. L'emploi de ces températures élevées peut conduire à des réactions chimiques entraînant la détérioration des fibres. De plus, la différence de dilatation thermique entre le renfort et la matrice et l'intervalle de température important entre la température du process et la température ambiante causent de sérieux problèmes pour obtenir un composite sans fissuration. Un



autre problème est la mauvaise mouillabilité de la masse céramique en fusion vis-à-vis des renforts. L'application d'une pression ou sous vide peut aider l'infiltration.

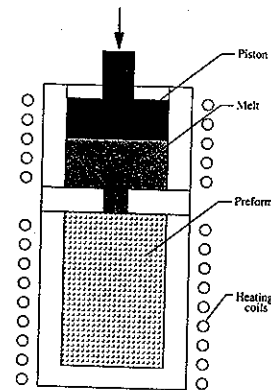


Figure 3.52: Schéma illustrant le procédé par infiltration de la matrice fondue.

#### Oxydation directe ou process Lanxide™

Dans ce procédé développé par Lanxide Corporation et illustré à la figure 3.53, la préforme constituée de renforts tissés est placée sur un bain de métal fondu. Le métal en contact avec la préforme et l'air s'oxyde et la forme oxyde colonise progressivement la préforme jusqu'au moment où la matrice atteint la barrière de croissance placée au préalable sur la préforme.

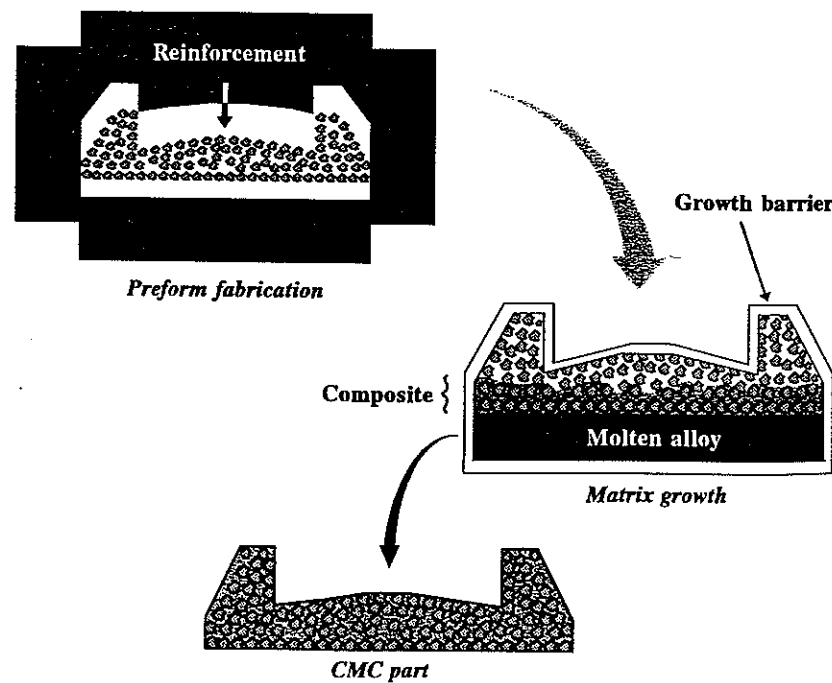


Figure 3.53 : Procédé d'oxydation directe du métal.

La température de croissance est faible de sorte qu'il n'y a pas de dégradation des fibres. Aucune pression n'est appliquée et aucun retrait n'a lieu durant le process de sorte que la forme et la taille du composite peuvent être parfaitement contrôlées.

Les principaux désavantages du procédé Lanxide sont:

- la difficulté de contrôler la chimie et de produire une matrice complètement céramique (le produit final contient entre 5 et 30% de métal non réagi).
- la difficulté d'appliquer ce procédé à des pièces de grande taille et complexes comme demandé pour les applications aérospatiales.

Citons à titre d'exemple, l'aluminium fondu qui s'oxyde en alumine sous air ou se niture en AlN sous azote. Un composite  $Al_2O_3$  / tissu de SiC Nicalon préparé par cette technique présente une résistance à la flexion d'environ 450 MPa à température ambiante et 350 MPa à 1200°C avec des valeurs de  $K_{IC}$  entre 18 et 23  $MPa\sqrt{m}$ . Un composite AlN / SiC présente des propriétés similaires.

#### Techniques de réaction chimique in-situ.

La technique qui utilise la déposition chimique en phase vapeur (CVD) pour imprégner des préformes fibreuses est appelée l'imprégnation chimique en phase vapeur CVI (*Chemical Vapor Impregnation*). Cette technique est utilisée pour les composites à matrice SiC,  $Si_3N_4$  et HfC. Elle consiste à déposer sur le substrat chauffé (fibres) la matrice à partir de gaz réactifs.

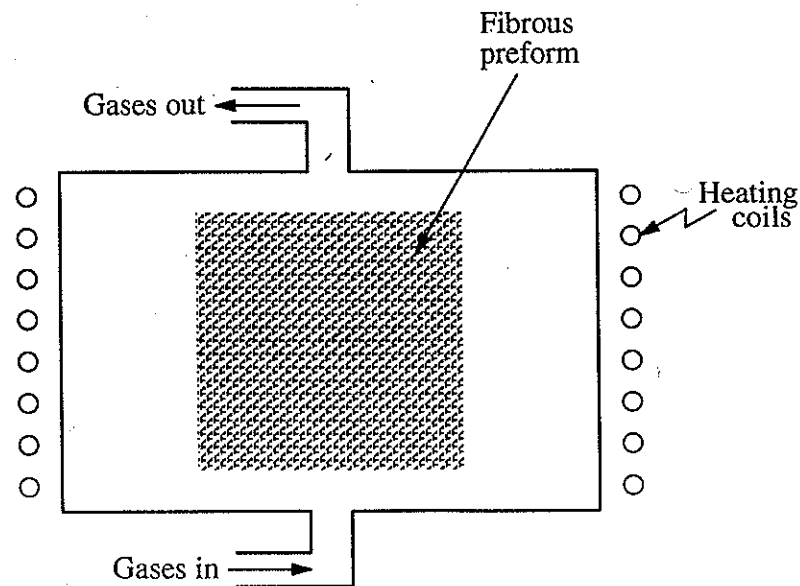


Figure 3.54: Schéma d'un réacteur pour imprégnation chimique en phase vapeur

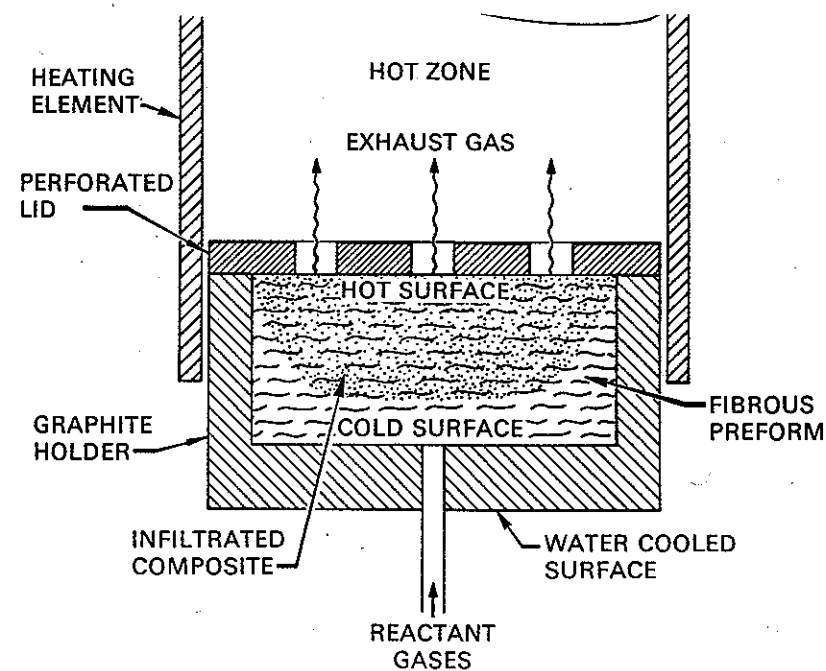
A titre d'exemple, le méthyltrichlorosilane ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) se décompose entre 900 et 1100°C en HCl et SiC gazeux, ce dernier se dépose autour des fibres placées dans une préforme.

Les principaux avantages du procédé CVI sont:

- l'utilisation de températures relativement basses qui évitent les problèmes de dégradation des fibres.

- la possibilité de fabriquer des formes complexes.

Cependant le procédé est coûteux et très lent parce qu'il implique la diffusion des espèces réactives dans le substrat suivie de l'élimination des gaz réagis. De plus, si le procédé est isothermique, la surface des pores a tendance à se fermer empêchant la diffusion des gaz dans la préforme et des cycles d'imprégnation successifs doivent être réalisés pour obtenir la densité désirée. Des semaines de déposition sont nécessaires pour une préforme contenant 40 % en volume de fibre pour atteindre 70 à 80 % de la densité théorique. Ces problèmes peuvent être évités en utilisant un flux de gaz imposé et un gradient de température comme illustré à la figure 3.55. La durée de dépôt est ramenée dans ce cas à moins de 24 heures.



**Figure 3.55: Imprégnation chimique en phase vapeur forcée (Forced Chemical Vapor Impregnation) combinant l'effet de gradient thermique et de pression.**

Dans ce cas, la préforme est comprimée dans un moule en graphite et chauffée de façon à créer un gradient de température. Les fibres se trouvant sur la surface supérieure ont une température suffisante pour que la réaction de dépôt de SiC se fasse à partir de gaz réactifs introduits par le bas

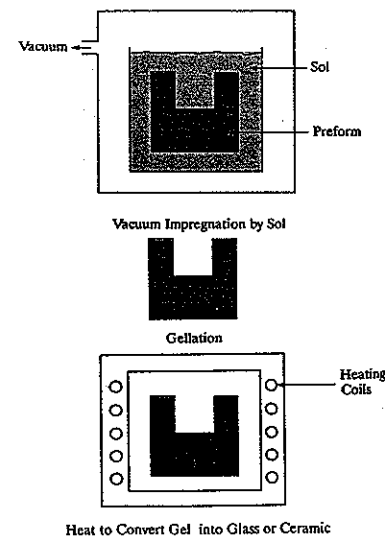
de la préforme. La zone chaude se déplace vers le bas et la réaction de dépôt de SiC progresse à travers la préforme. Des composites présentant une densité de 85 à plus de 90% de densité théorique ont été obtenus par FCVI.

### Infiltration de sol-gel

La méthode sol-gel utilisée pour fabriquer des céramiques monolithiques peut également être appliquée pour former les matrices dans les interstices d'une préforme fibreuse. Une solution contenant les composés métalliques (alcoolate, acétate, halogénure...) forme un sol qui est transformé en gel par réaction d'hydrolyse qui à son tour est chauffé pour former un verre, une vitrocéramique ou une céramique.

La plupart des techniques d'élaboration des matrices polymériques peuvent s'appliquer aux matrices céramiques formées à partir d'un sol-gel:

#### - Imprégnation sous vide de préformes fibreuses (figure 3.56)



**Figure 3.56: Imprégnation sous vide d'une préforme tissée par un sol.**

- Bobinage de filaments (figure 3.57): les fibres sont imprégnées par le sol en passant dans la suspension, séchées puis bobinées sur un mandrin suivant la forme désirée pour le composite final. Le sol est transformé en gel qui lui-même est traité thermiquement pour former la matrice céramique.

Un avantage des méthodes sol-gel est la température de consolidation de la matrice plus basse (<900°C) que dans les autres procédés. Cependant, la couche sur les fibres est poreuse, riche en carbone et non-uniforme. Plusieurs cycles d'infiltration sont nécessaires pour atteindre plus de 80% de densification. Dans certains cas, le pressage à chaud à haute température (1250 à 1700°C) est utilisé pour achever la densification.

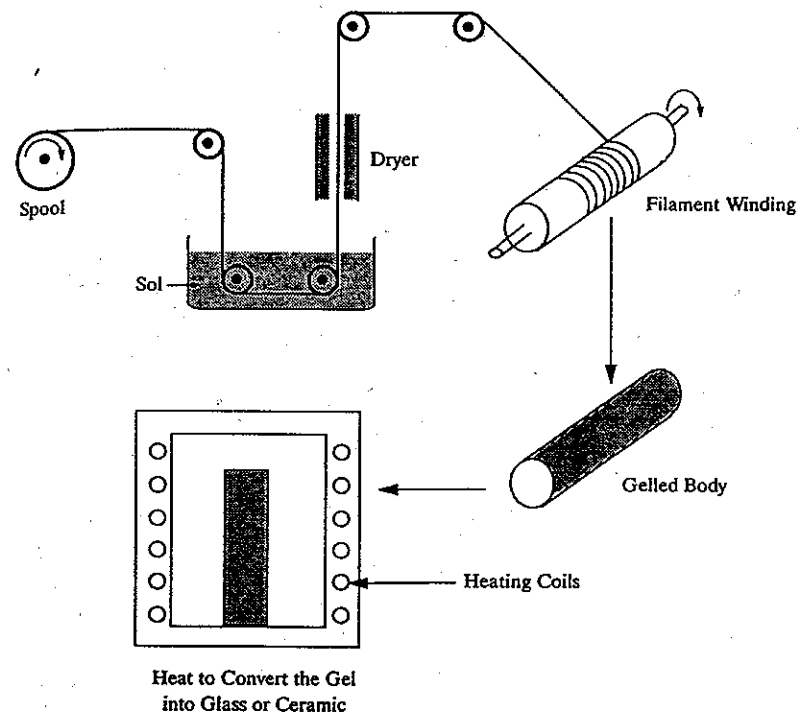


Figure 3.57: Bobinage de filaments préimprégnés par un sol.

### Pyrolyse de polymères

Des précurseurs polymériques peuvent également être utilisés pour former une matrice polymérique. A titre d'exemple, le polycarbosilane ou le polysilane sont utilisés pour fabriquer des matrices de carbure de silicium.

A titre d'exemple, les différentes étapes d'élaboration d'un composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  à partir de polymères sont:

- 1°- préparation d'une préforme fibreuse en  $\text{SiC}$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$
- 2°- mise sous vide de la préforme dans un autoclave

3°- infiltration avec des précurseurs fondus: silazanes ou polycarbosilanes à 500°C et augmentation de la pression d'argon ou d'azote de 2 à 40 MPa.

4°- après refroidissement de l'échantillon imprégné, celui-ci est placé dans un autoclave et la matrice polymérique est décomposée thermiquement sous atmosphère inerte à haute pression et à des températures de l'ordre de 500 à 1000°C.

5°- les étapes 2 à 4 sont répétées pour obtenir la densité adéquate. Généralement, la porosité peut être réduite de 35% à moins de 10% après 5 imprégnations.

6°- le composite est recuit entre 1000 et 1500°C pour obtenir une cristallisation optimale de la matrice.

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

La technique SHS implique la synthèse de composés sans apport extérieur d'énergie. Des réactions exothermiques sont utilisées pour fabriquer des composés céramiques difficilement réalisables par les techniques conventionnelles. Par exemple, de la poudre de titane est mélangée avec du carbone, pressée et placée dans un autoclave. L'initiation de la réaction par l'apport d'énergie localement à la surface supérieure de l'échantillon crée une onde de combustion qui traverse tout l'échantillon provoquant la synthèse de carbure de titane.

Cette technique convient pour la fabrication de matériaux réfractaires. Ses principaux avantages sont:

- température de combustion élevée (jusque 4000°C)
- équipement simple et peu coûteux
- bon contrôle de la composition chimique
- variété des formes pouvant être obtenues.

Un résumé des divers procédés de fabrication des CMC à fibres est présenté au tableau 3.4 avec quelques exemples de matériaux.

Tableau 3.4 : Résumé des divers procédés de fabrication de CMC à fibres.

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

### 3.3.2. Propriétés des composites à fibres longues

Dans tous les cas, on constate l'absence de rupture fragile et une augmentation de la résistance à la rupture.

Un exemple de comportement mécanique  $\sigma$ - $\epsilon$  de composites à fibres longues est donné à la figure 3.59 qui montre nettement l'effet de renforcement dû aux fibres dans le cas du composite 2D SiC - SiC. La microfissuration de la matrice apparaît à  $\epsilon_0$  et le déchaussement des fibres au-delà.

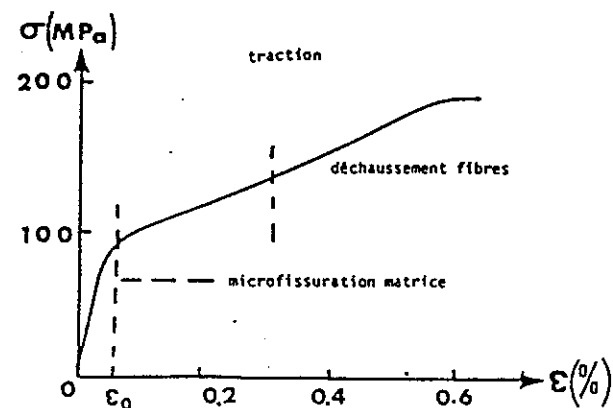


Figure 3.59 : Courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  obtenues par traction d'un composite SEP, 2D matrice SiC-fibres.

Les figures 3.60a et b présentent un faciès de rupture d'un composite céramique à fibres longues et montrent clairement le déchaussement des fibres.



Figure 3.60a : grossissement 15X

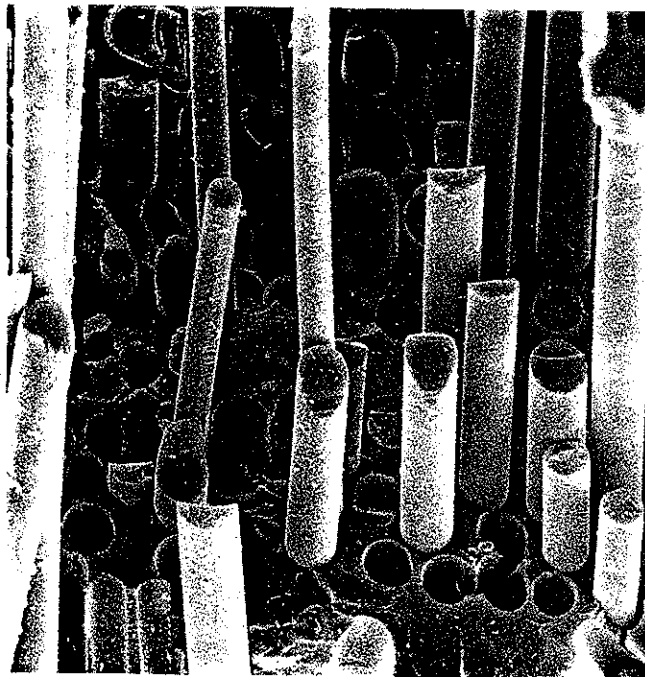


Figure 3.60b : grossissement 500X



L'orientation des fibres est importante et conditionne les propriétés mécaniques, la résistance dépendant de l'angle entre la fibre et la charge appliquée comme le montre la figure 3.61. Aussi un tissage 3D donnera les meilleures propriétés dans toutes les directions.

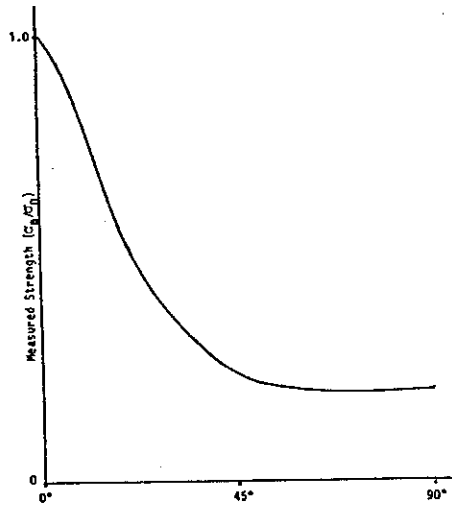


Figure 3.61. Effet de l'angle de la fibre sur la contrainte mesurée d'un composite renforcé unidirectionnellement.

### 3.4. Composites à matrice céramique renforcés par trichites.

Plusieurs matériaux composites renforcés par trichites ont été élaborés et étudiés depuis ces dernières années. Les matrices les plus rencontrées sont l'alumine et le nitrure de silicium, alors que les trichites les plus courantes sont en SiC.

Les trichites ont un comportement intéressant pour les raisons suivantes :

- les trichites sont des monocristaux et, par conséquent, ne se dégradent pas par croissance de grains ;
- ils présentent une faible teneur en oxygène qui évite leur décomposition ;
- ils présentent une bonne stabilité à haute température (1600° C).

Dans tous les cas, l'élaboration nécessite une homogénéisation des poudres et des trichites, ces derniers ayant tendance à former des agglomérats.

Le mélange se fait donc impérativement en voie humide et la dispersion ultrasonique semble la plus efficace.

La présence de trichites défavorise la densification de la matrice et il faut parfois avoir recours à des techniques de pressage à chaud.

### Alumine / trichites de SiC

Les figures 3.62 et 3.63 présentent les valeurs des propriétés mécaniques de composites contenant des quantités croissantes de trichites en fonction de la température.

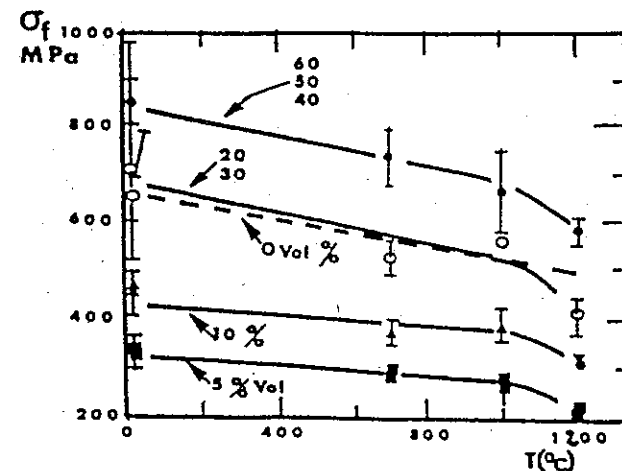


Figure 3.62 : Résistance à la rupture d'alumine renforcée par des trichites de SiC.

La résistance à la flexion des matériaux composites diminue avec la fraction volumique des trichites pour les faibles teneurs (jusqu'à 10 %) puis augmente au-delà.

D'autre part, ces figures montrent la bonne tenue à chaud de ces composites. On observe une chute de  $\sigma_f$  vers 1000 - 1200° C avec une augmentation parallèle de  $K_{IC}$ . Ces variations dans ce domaine de température seraient dues au ramollissement d'une phase vitreuse qui se formerait dans les whiskers contenant beaucoup d'impuretés. Cette bonne tenue à chaud est également observée lors du fluage à haute température : la vitesse de fluage des composites est nettement inférieure à celle de l'alumine.

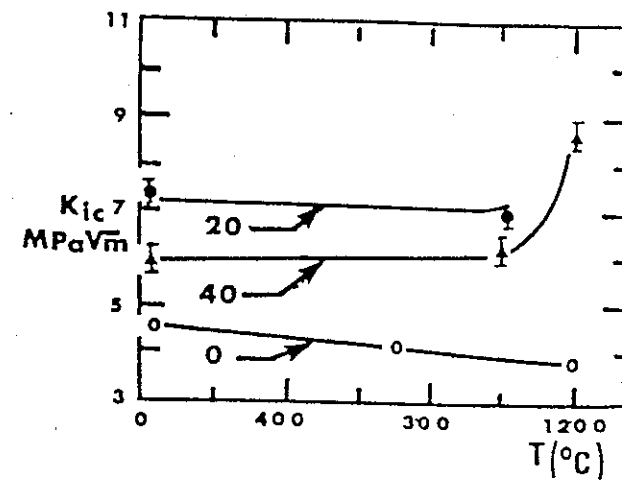


Figure 3.63 : Evolution de la ténacité avec la température pour des composites  $Al_2O_3$ -trichites de SiC.

Le renforcement de ces matériaux composites serait dû essentiellement à deux mécanismes : déviation des fissures et extraction des trichites. Malgré un  $\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_F > 0$  qui met la matrice en traction, il n'apparaît pas ou peu de micro-fissuration de la matrice. Ceci pourrait être dû aux faibles dimensions des trichites. Les surfaces de rupture observées sont très rugueuses. On peut donc dire que ce type de composites est potentiellement intéressants pour des applications thermomécaniques. Les difficultés d'élaboration mais aussi les caractéristiques augmentent avec la fraction volumique des trichites incorporés.

Un travail d'optimisation de renforcement reste à faire en ce qui concerne l'énergie absorbée par extraction des trichites en modifiant l'interface fibre-matrice par une revêtement des trichites.

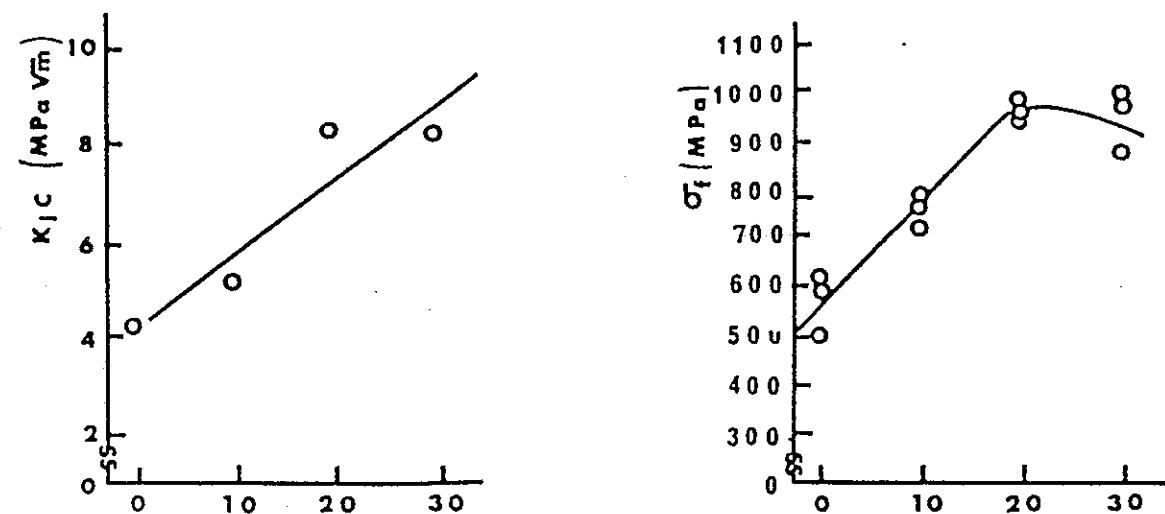
La ténacité du composite est conservée jusqu'à des températures supérieures à 1000° C.

L'augmentation de résistance est inférieure à celle de ténacité, du fait soit de la micro-fissuration de la matrice soit de la formation d'agglomérats de trichites.

#### Zircone / trichites de SiC

Pour pallier la chute de l'efficacité du renforcement par la zircone avec la température, divers auteurs ont expérimenté la combinaison du renforcement par transformation de phase et par ajout de trichites.

Les propriétés mécaniques de quelques matériaux TZP à dispersion de trichites SiC sont représentées aux figures 3.64 a et b.



Figures 3.64 a et b : Evolution des propriétés de composites trichites de SiC-zircone pressés à chaud.

La combinaison des deux méthodes de renforcement conduit à un accroissement de ténacité supérieur à la somme de ceux apportés par chacun des deux modes de renforcement pris séparément. Une interaction favorable entre le renforcement par transformation de phase et par trichites est donc mise en évidence.

Des accroissements supérieurs en  $\sigma_f$  pourraient être obtenus si l'on parvenait à réduire les contraintes thermiques de traction de la matrice dues à la différence de coefficients de dilatation thermique entre la matrice et les trichites ( $\Delta\alpha > 0$ ), par exemple en utilisant de la zircone monoclinique qui en se transformant en phase quadratique lors de l'élaboration peut induire des contraintes de compression qui réduiront les contraintes de traction introduites par les trichites de SiC.

L'observation des surfaces de rupture suggère que le mécanisme essentiel de renforcement par trichites est dû à la déviation des fissures, l'extraction étant rarement observée, contrairement aux résultats obtenus dans le cas de l'alumine renforcée par trichites de SiC.

### 3.5. Les nanocomposites

L'objectif principal dans la recherche des matériaux céramiques depuis plusieurs dizaines d'années consiste en l'identification des méthodes pour améliorer la ténacité c'est-à-dire pour éviter les problèmes causés par une rupture fragile brutale. La sensibilité des céramiques à la fissuration à partir de défauts préexistants d'élaboration (de 50  $\mu\text{m}$  ou plus) ou de défauts apparaissant lors de la mise en service du matériau (fissuration en surface) pose de sérieux problèmes de reproductibilité et de fiabilité qui limite l'expansion de leurs applications.

Depuis quelques années, plusieurs laboratoires étudient un nouveau type de composites céramiques: les nanocomposites se caractérisant par la présence d'au moins une phase nanométrique isolée dans une matrice généralement micronique. Les différentes classes de nanocomposites sont représentées à la figure 3.65.

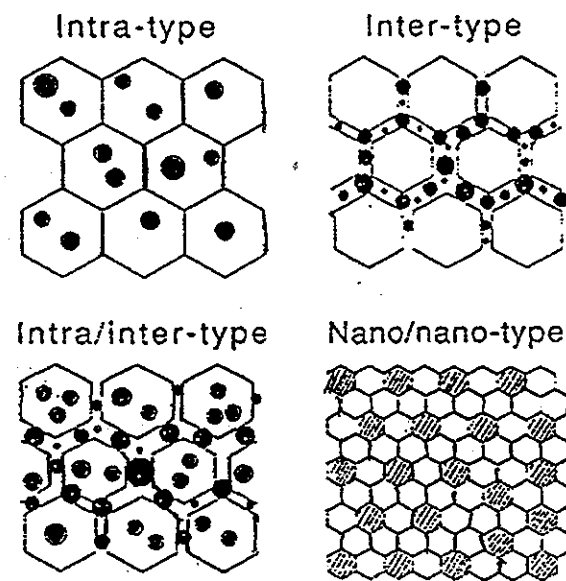
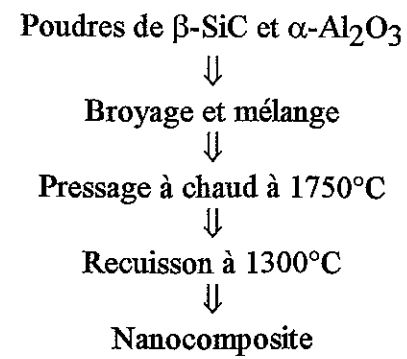


Figure 3.65 : Différents types de nanocomposites<sup>4</sup>

Le système le plus étudié jusqu'à présent comprend une matrice d'alumine de taille micronique contenant des particules de SiC de 10 nm. L'amélioration des propriétés de la matrice est considérable: 5% de SiC couplé à un traitement de recuisson à 1300°C, suivant le processus d'élaboration de la figure 3.66, augmente la résistance de 350 MPa à 1500 MPa. Par contre, la ténacité augmente plus modestement (40%). Ces résultats suggèrent que les inclusions induisent une diminution de la taille du défaut critique responsable de l'initiation de la fracture.



**Figure 3.66 : Processus d'élaboration de nanocomposites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC<sup>5</sup>.**

D'autres propriétés sont influencées: la reproductibilité de la résistance, la dureté à haute température, la résistance à haute température.

Le tableau 3.5 donne quelques exemples de l'amélioration des propriétés mécaniques de divers nanocomposites.

**Tableau 3.5 : Amélioration des propriétés mécaniques de nanocomposites<sup>4</sup>**

Systeme	K <sub>IC</sub> (MPa√m)	σ <sub>F</sub> (MPa)	T maximale d'utilisation (°C)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC	3.5 → 4.8	350 → 1520	800 → 1200
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3.5 → 4.7	350 → 850	800 → 1300
MgO/SiC	1.2 → 4.5	340 → 700	600 → 1400
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC	4.5 → 7.5	850 → 1550	1200 → 1400

Une explication de ces résultats prend en compte le coefficient de dilatation thermique plus faible du SiC ( $5 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ) en comparaison avec l'alumine ( $9 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ). La différence de coefficients de dilatation  $\Delta\alpha$  induit au refroidissement une compression des particules de SiC et une tension de la matrice. Ceci génère un réseau de dislocations qui, lors du traitement de recuisson, s'ordonne de façon à créer une sous-structure de joints de grains entre les particules de SiC comme le montre la figure 3.67.

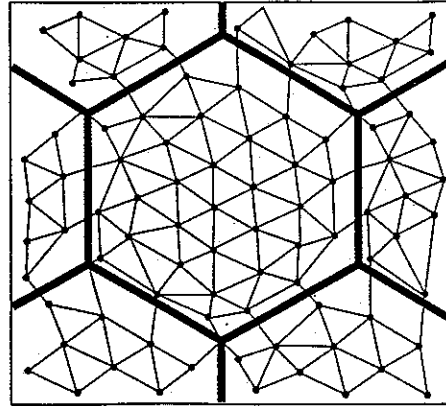


Figure 3.67 : Développement d'une sous-structure<sup>5</sup>.

Cet affinement de la microstructure depuis la taille micronique jusqu'à la taille nanométrique serait responsable de l'augmentation de

- la résistance due à une taille de grains effective plus petite.
- la résistance au fluage due à la taille élevée des grains de la matrice.
- la dureté due à la grande densité de dislocations.
- la reproductibilité due au rôle prépondérant de la dispersion uniforme des inclusions.

Cette théorie est très discutée car elle ne peut s'appliquer à des nanocomposites pour lesquels  $\Delta\alpha < 0$  ou nul, comme par exemple  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ , mais qui présentent également une amélioration des propriétés mécaniques. Aussi d'autres mécanismes de renforcement sont proposés tels qu'une augmentation de l'énergie des joints de grains, ....

L'énergie importante des joints de grains  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  pourrait de plus expliquer le mode de fracture transgranulaire des nanocomposites  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  alors que l'alumine micronique pure se fracture intergranulairement ainsi que la résistance exceptionnelle à l'usure illustrée aux figures 3.68 et 3.69. Ces résultats montrent une vitesse d'usure beaucoup plus faible pour les nanocomposites quelle que soit la taille micronique des grains d'alumine (figure 3.68) ou la taille submicronique des grains d'alumine (figure 3.69).

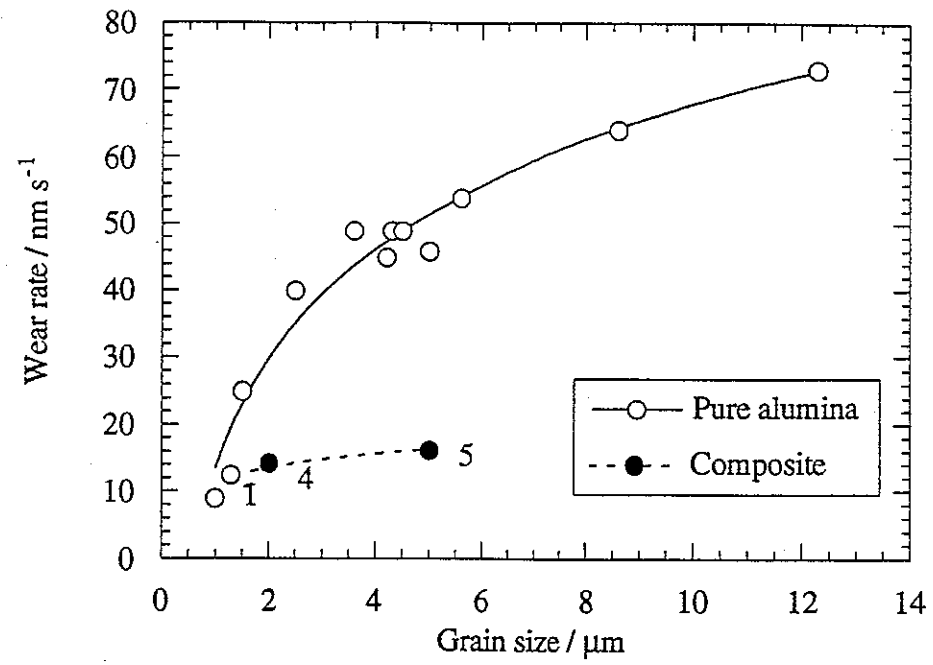


Figure 3.68 : Vitesses d'usure en fonction de la taille des grains de la matrice pour des matériaux microniques alumine et nanocomposites<sup>6</sup>.

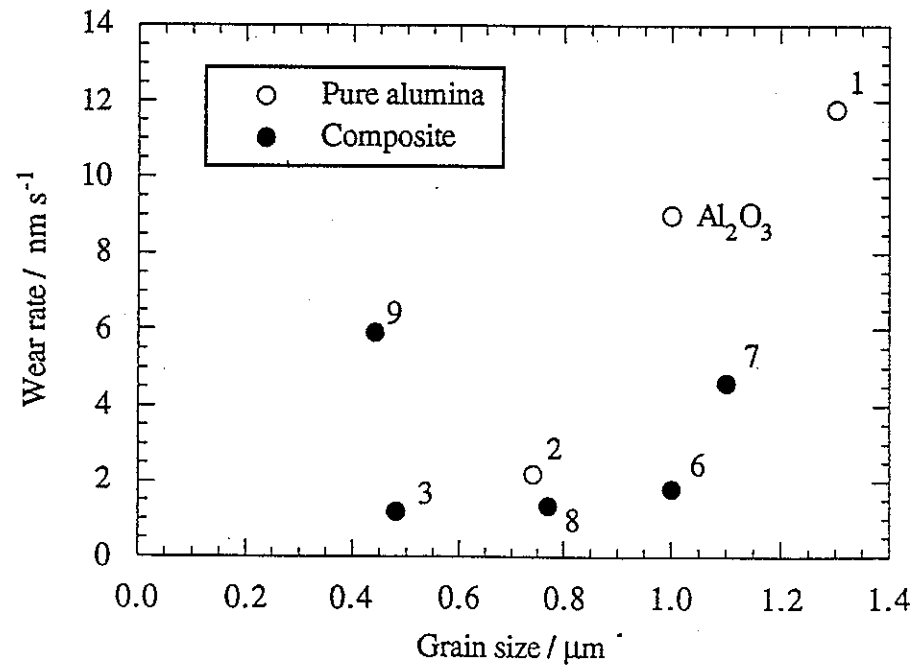


Figure 3.69 : Vitesses d'usure en fonction de la taille des grains de la matrice pour des matériaux à grains fins alumine et nanocomposites<sup>6</sup>.



Les figures 3.70 et 3.71 montrent le bénéfice apporté par la dispersion de particules de SiC nanométriques dans le cas du comportement en fluage lors d'un test en compression (figure 3.70) et d'un test en flexion (figure 3.71).

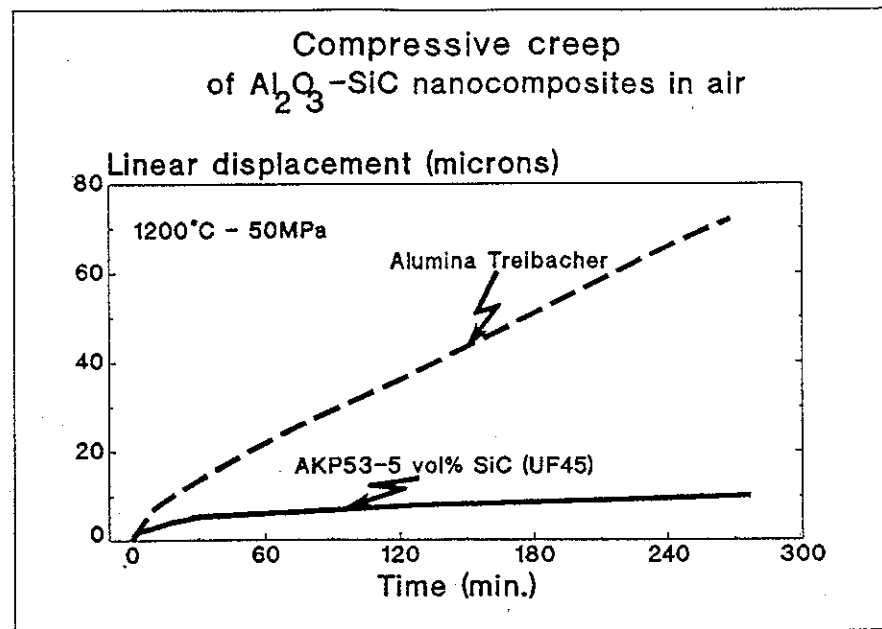


Figure 3.70.: comportement en fluage-compression sous air à 1200°C d'une alumine pure (taille des grains 0.5 $\mu$ m) et d'un nanocomposite  $Al_2O_3$ /5%vol SiC (taille des grains 1.1 $\mu$ m)<sup>6</sup>.

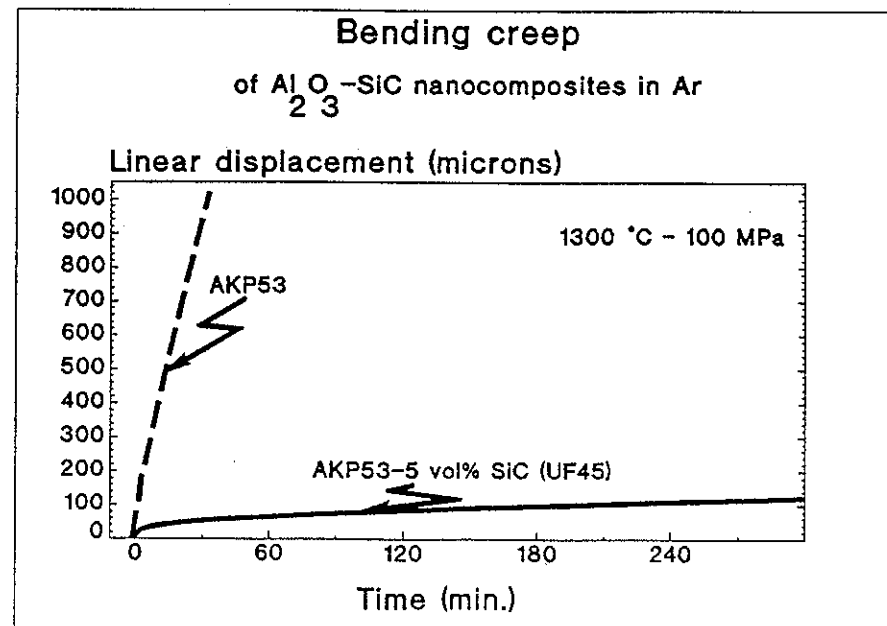
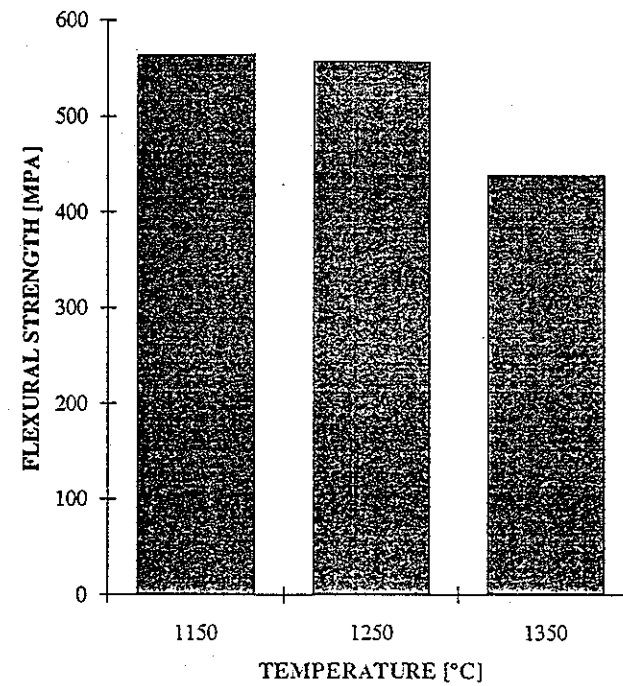


Figure 3.71 : comportement en fluage-flexion sous argon à 1300°C d'une alumine pure (taille des grains 1.5 $\mu$ m) et d'un nanocomposite  $Al_2O_3$ /5%vol SiC (taille des grains 1.1 $\mu$ m)<sup>6</sup>.

Les nanocomposites présentent également une meilleure résistance à l'oxydation et à la corrosion vis-à-vis par exemple des gaz d'échappement d'une turbine à gaz (80.8% N<sub>2</sub>, 15% CO<sub>2</sub>, 4% O<sub>2</sub> et 0.2% S<sub>2</sub>). La figure 3.72 montre la diminution de la résistance mécanique pour le nanocomposite après un traitement sous flux gazeux pendant 24 heures à 1150, 1250 et 1350°C.



**Figure 3.72: Résistance en flexion du nanocomposites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC après une attaque corrosive à différentes températures<sup>6</sup>.**

Une diminution de seulement 20% (de 700 MPa à 25°C à 557 MPa à 1250°C) de la résistance a été observée pour le nanocomposite alors qu'une alumine polycristalline monolithique présente une réduction beaucoup plus importante de la résistance (de 550 MPa à 400 MPa pour un test à 1000°C).

En conclusion, les nanocomposites sont des matériaux très prometteurs principalement pour des applications d'usure et de résistance à hautes températures.

#### Références chapitre 3

1/ R.Warren et V.K.Sarin "Particulate ceramic matrix composites" in "Ceramic-matrix composites" ed.par R.Warren, publ.Chapman and Hall.

2/ G. Fantozzi Ceramic Ceramic Composites conférence 87

3/ M.Poorteman "Fabrication et caractérisation de matériaux composites céramiques renforcés par des plaquettes céramiques" Thèse UVHC 96

4/ K.Niihara, A.Nakahira. Annales de chimie Science des Matériaux 16, 479, 1991.

5/ R.J.Brook, R.A.D.Mackenzie Materials World, 27, January 93

6/ Brite Euram Project BRE CT 92 0358 "Development of nanocomposite materials with enhanced mechanical properties".

## CHAPITRE 4. LES COMPOSITES CARBONE - CARBONE.

### 4.1 Introduction

Les composites carbone/carbone sont constitués de fibres de carbone distribuées dans une matrice de carbone. Le carbone est un matériau résistant à des températures très élevées dans une atmosphère inerte ou non-oxydante.

Les compacts de poudre de carbone ne pouvant être densifiés par frittage, la matrice de carbone est généralement obtenue par CVD ou décomposition thermique d'une source de carbone comme de la résine phénolique...Cependant, beaucoup de pores se forment durant la conversion hydrocarbure → carbone et il est dès lors difficile de fabriquer un composite carbone/carbone parfaitement dense.

### 4.2. Fabrication de la matrice de carbone.

Le carbone artificiel est fabriqué à partir d'un produit organique ( ex: résines) soumis à une température de traitement croissante suivant 3 étapes :

- pyrolyse ( 200 → 450 °C) : désorganisation de la structure ordonnée par rupture des liaisons chimiques.
- carbonisation ( 500 → 1200 °C) : formation d'un matériau carboné à l'état amorphe dans lequel la polymérisation bidimensionnelle liée à l'apparition d'un ordre à courte distance se développe.
- graphitisation ( 1500 → 3000°C) : recristallisation pour former du graphite polycristallin.

La masse volumique du graphite varie selon le taux de cristallinité entre 1.40 et 2.26 g/cm<sup>3</sup>.

### 4.3. Fabrication des composites carbone - fibres de carbone.

La fabrication des composites carbone - carbone peut se faire selon plusieurs schémas. La figure 4.1. présente succinctement les deux principales voies.

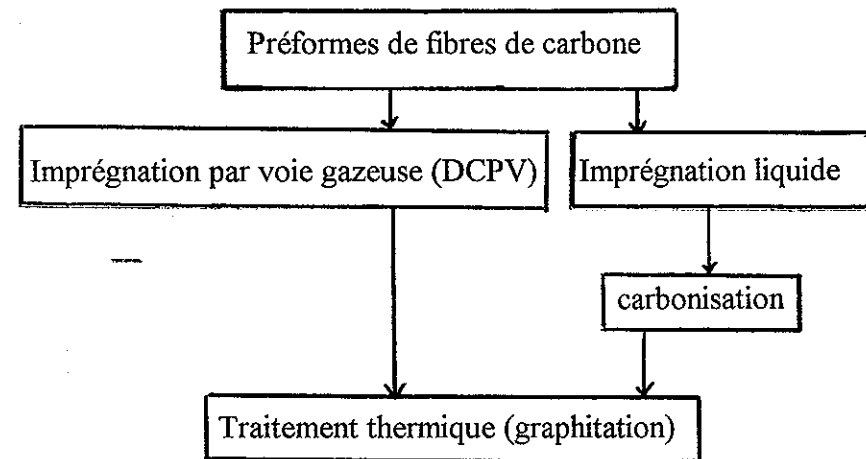


Figure 4.1.: Schéma de fabrication matériaux carbone-carbone.

La première méthode consiste à déposer du carbone à partir d'une source gazeuse (CVD) sur les fibres de carbone constituant la préforme et à répéter l'opération pour augmenter la densité du composite.

La deuxième voie consiste à imprégner une préforme de fibres de carbone par une substance liquide source de carbone (par exemple un polymère) et ensuite à pyrolyser la matrice. A nouveau, le cycle est répété pour obtenir une densité donnée.

Il existe également un procédé de fabrication sous pression (HIPIC « High-pressure impregnation carbonization ») qui consiste à appliquer une pression isostatique durant la carbonisation. La préforme préalablement imprégnée avec un excès de résine est placée dans une capsule métallique et est soumise à une élévation de température jusque 550 - 650°C et de pression de 5 à 100 MPa. Après ce traitement HIPIC, la capsule de métal déformée est éliminée et la préforme de carbone subit ensuite le traitement de graphitation à une température supérieure à 2300°C. Ce procédé donne de meilleures densités que la carbonisation sous pression atmosphérique.

Dans tous ces procédés d'élaboration, il y a une perte de poids importante (entre 10 et 60%) qui entraîne un retrait important.

Les composites ainsi fabriqués présentent des taux de densification élevés, la valeur de la masse volumique variant de 1.95 à 2.05 (densité théorique du carbone = 2.25).

Les fibres de carbone sont très anisotropiques (propriétés dans la direction axiale sont différentes de la direction radiale) alors que la matrice de carbone obtenue par pyrolyse est isotropique. C'est pourquoi après une série de pyrolyse/imprégnation, les composites carbone/carbone contiendront des microfissures générées par l'existence de contraintes internes créées lors du refroidissement anisotrope de la fibre et des différences de propriétés thermiques entre la fibre et la matrice.

Les propriétés anisotropiques de composites "SEPCARB" fabriqués par la Société Européenne de Propulsion sont rassemblées, à titre d'exemple, dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1. Propriétés des composites "SEPCARB"

$\sigma_c$	$\rightarrow = \leftarrow$	70- 80 MPa	200-270 MPa
$\sigma_c$	$\rightarrow \parallel \leftarrow$	105-115 MPa	260-300 MPa
$\sigma_T$	$\leftarrow = \rightarrow$	45-60 MPa	160-180 MPa
$\sigma_F$	$\downarrow =$		260-360 MPa
$\sigma_F$	$\downarrow \parallel$		360-535 MPa
$\sigma$ cisaillement	$\rightarrow \leftarrow$	7-11 MPa	13-26 MPa
$\Delta/l$	$\leftarrow = \rightarrow$	0.18-0.2 %	
$\Delta/l$	$\leftarrow \parallel \rightarrow$	0.55 %	
diffusivité thermique	$\rightarrow =$	$65-90 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	$130 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
diffusivité thermique	$\rightarrow \parallel$	$18-26 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	$60 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

#### 4.4. Protection à l'oxydation des composites C - C.

Le principal problème des composites carbone/carbone est la formation d'oxydes de carbone gazeux par réaction avec l'oxygène dès 450°C. Or, les applications potentielles des composites carbone-carbone concernent des températures supérieures à 1000°C pour des temps longs (supérieurs à 10h).

Il existe deux approches visant à protéger ces composites contre l'oxydation :

1°) l'utilisation d'inhibiteurs tels que  $B_2O_3$ ... pour ralentir la vitesse de réaction entre le carbone et l'oxygène. L'action protectrice du  $B_2O_3$  est illustrée à la figure 4.2.

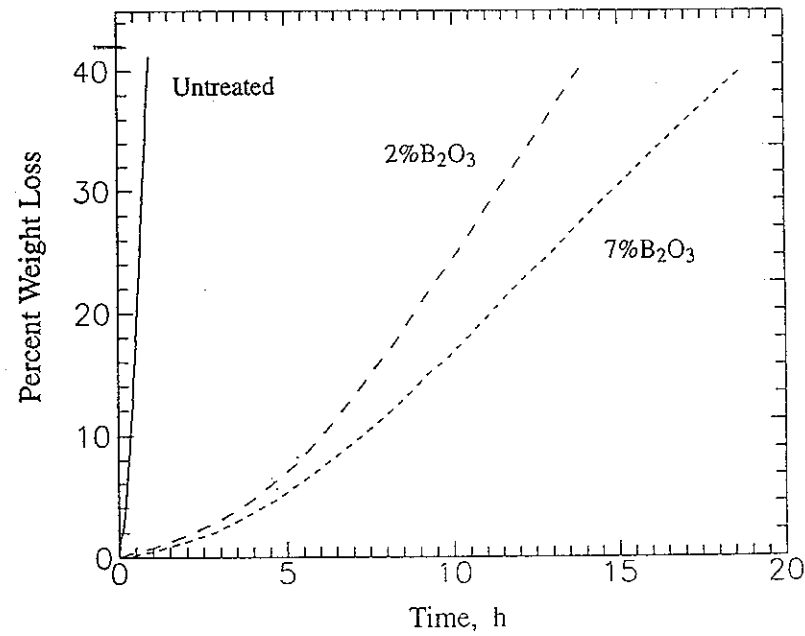
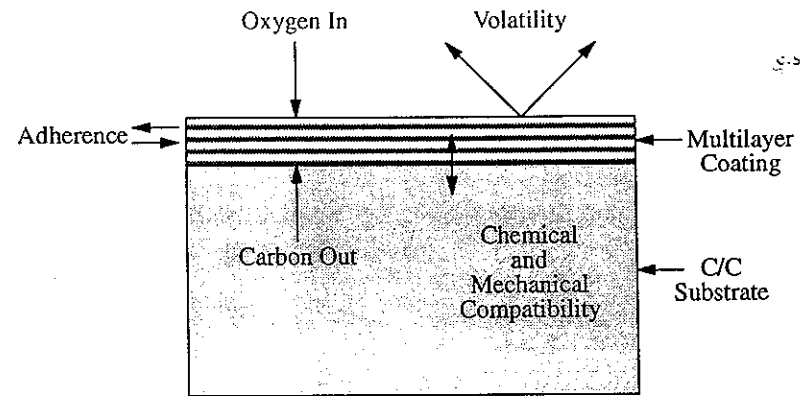


Figure 4.2 : Perte de poids en fonction du temps pour des composites C/C non traité, traité avec 2%  $B_2O_3$  et 7%  $B_2O_3$  soumis à un flux d'air à 1000°C.

2°) L'utilisation de barrières de diffusion pour empêcher l'oxygène d'atteindre le carbone.

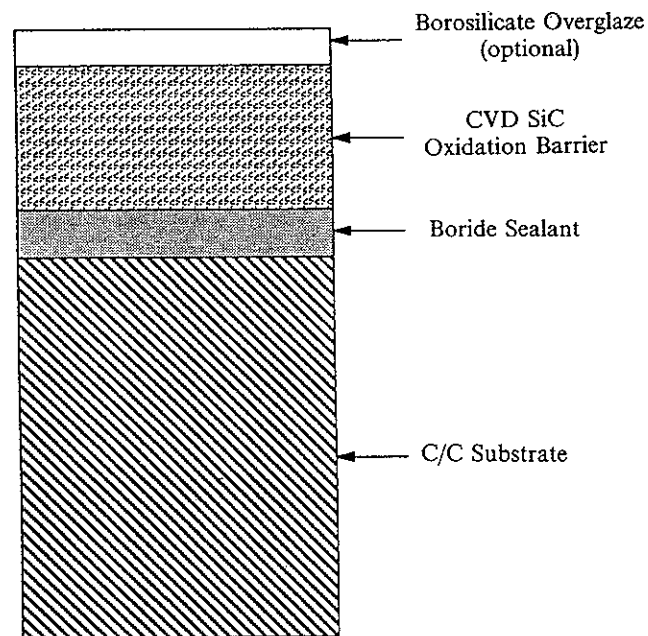
La barrière doit présenter les caractéristiques suivantes qui sont illustrées à la figure 4.3.

- une bonne résistance à l'oxydation
- une faible perméabilité à l'oxygène et une faible volatilité
- une bonne adhérence avec le carbone
- être compatible chimiquement avec le carbone
- avoir une dilatation thermique compatible avec le carbone



**Figure 4.3. Caractéristiques nécessaires pour un système de protection anti-oxydation pour composites carbone-carbone.**

Les carbure et nitrure de silicium sont habituellement utilisés comme première barrière à la diffusion d'oxygène. Entre la couche de SiC ou de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et le substrat ( $\Delta\alpha \gg$ ), une couche intermédiaire est placée pour atténuer les contraintes générées par la différence de coefficient de dilatation  $\Delta\alpha$ . Cette couche peut être également un inhibiteur de réaction d'oxydation tel que B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La figure 4.4. présente un schéma d'une protection multicouches.



**Figure 4.4. Schéma d'une protection anti-oxydation multicouches sur un substrat carbone/carbone.**

## 4.5. Exemples d'applications des composites C - C.

### 4.5.1. Freins d'avions

La fonction d'un frein est de transformer l'énergie cinétique en énergie thermique par frottement. A titre d'exemple, un Boeing 767 pesant 170000 kg et arrivant sur la piste à une vitesse de 320 km/h dégage une énergie cinétique de 670 MJ qui doit être dissipée en quelques minutes par 8 freins. Le matériau utilisé pour les freins doit dès lors présenter les propriétés suivantes :

- une grande réfractarité,
- une résistance mécanique élevée à haute température,
- de bonnes caractéristiques de friction,
- une stabilité dimensionnelle,
- une excellente résistance aux chocs thermiques,
- il doit alléger le frein.

Les matériaux candidats qui peuvent constituer un puits de chaleur pour les freins sont comparés à la figure 4.5.

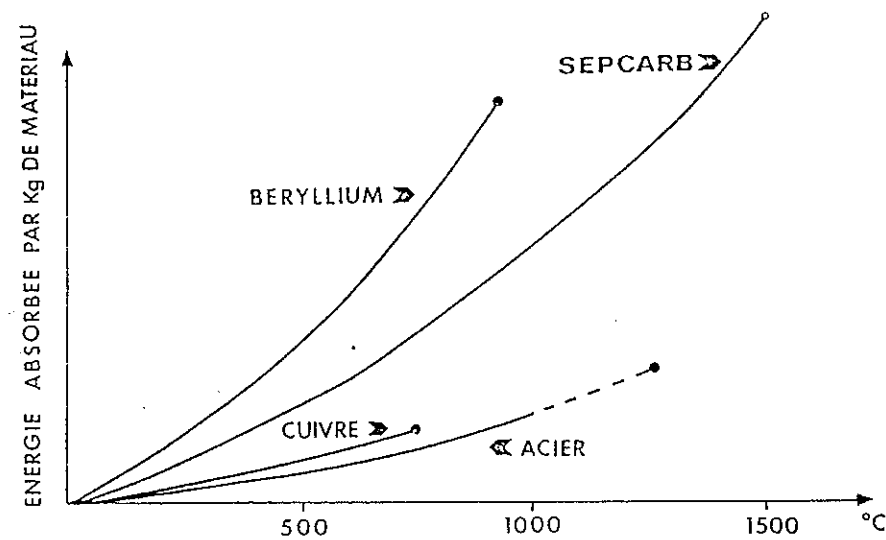


Figure 4.5. Puits de chaleur de freins d'avion : comparaison des divers matériaux envisageables.

Le beryllium étant un matériau très toxique, les composites C-C (« SEPCARB ») sont les plus adéquats et conservent, de plus leurs bonnes propriétés mécaniques jusque 2000 - 2500°C.



## 4.5.2. Applications biomédicales.

### 4.5.2.1. LA BIOCOMPATIBILITE DES SEPCARB

Le carbone présente la propriété rarissime d'être « thromborésistant » c'est-à-dire ne provoquant pas des excroissances fibreuses au contact d'un flux sanguin. Cette propriété est attribuée à la structure cristalline, à la topographie et à la nature chimique de la surface du carbone sans pour autant en avoir trouvé une explication satisfaisante.

Le carbone existe sous différentes formes allant de l'état amorphe à l'état graphitique cristallin et c'est dans son état intermédiaire "turbostratique" qu'il semble le plus hémocompatible (cristallites  $< 100$  angströms formant des couches graphitiques désordonnées).

Pour les applications biomédicales, les propriétés les plus remarquables des carbone-carbone peuvent se résumer de la façon suivante:

- Pureté chimique (impuretés  $< 0.5\%$ , absence de produits extractibles),
- Intégrité structurale due à la constitution "composite" des matériaux,
- Elasticité structurale adaptable par le choix des composants et leur pourcentage,
- Haute limite élastique,
- Résistance mécanique,
- Endurance à la fatigue cyclique,
- Légèreté,
- Structure de surface adaptable: poreuse ou rugueuse et possibilité de durcissement par des céramiques,
- Transparence radiologique.

En matière de biomécanique, cela se traduit par:

- *Colonisation tissulaire et osseuse*: elle s'observe dans les cavités de la porosité superficielle ou autour des aspérités de la rugosité sous forme de régénération tissulaire ou osseuse pouvant conduire au scellement naturel de l'implant dans son logement et à l'abandon de la technique du cimentage ou à un revêtement naturel protecteur de l'implant sans interposition de tissu fibreux de rejet.
- *Bioélasticité*: se manifestant par une meilleure correspondance entre les rigidités de l'os et de l'implant en raison du faible module d'élasticité de certains Sepcarb et conduisant à limiter les micro-mouvements à l'interface os/implant et à favoriser la stabilité et la résistance à la fatigue de l'ancrage biologique.

- *Biofonctionnalité*: au niveau des surfaces articulaires, durcissement superficiel des Sepcarb qui conservent à cœur leurs propriétés structurales de résistance au choc, à la fissuration et à la fatigue tout en offrant en surface les propriétés tribologiques des céramiques: faible coefficient de frottement et endurance à l'usure.
- *Densité*: favorable pour la réalisation d'implants massifs articulaires soumis à des effets inertiels lors des mouvements du corps.
- *Repérage radiologique*: par dépôt local de céramique ou par mise en place d'inserts métalliques protégés galvaniquement, l'ensemble offrant l'avantage de ne pas masquer totalement la zone d'implantation.
- *Sterilisation*: possible à des températures non accessibles par les autres matériaux, garantissant ainsi une sécurité dans l'aseptie du matériel.

Les propriétés mécaniques et la densité des différents matériaux utilisés en orthopédie sont comparées aux figures 4.6 à 4.9.

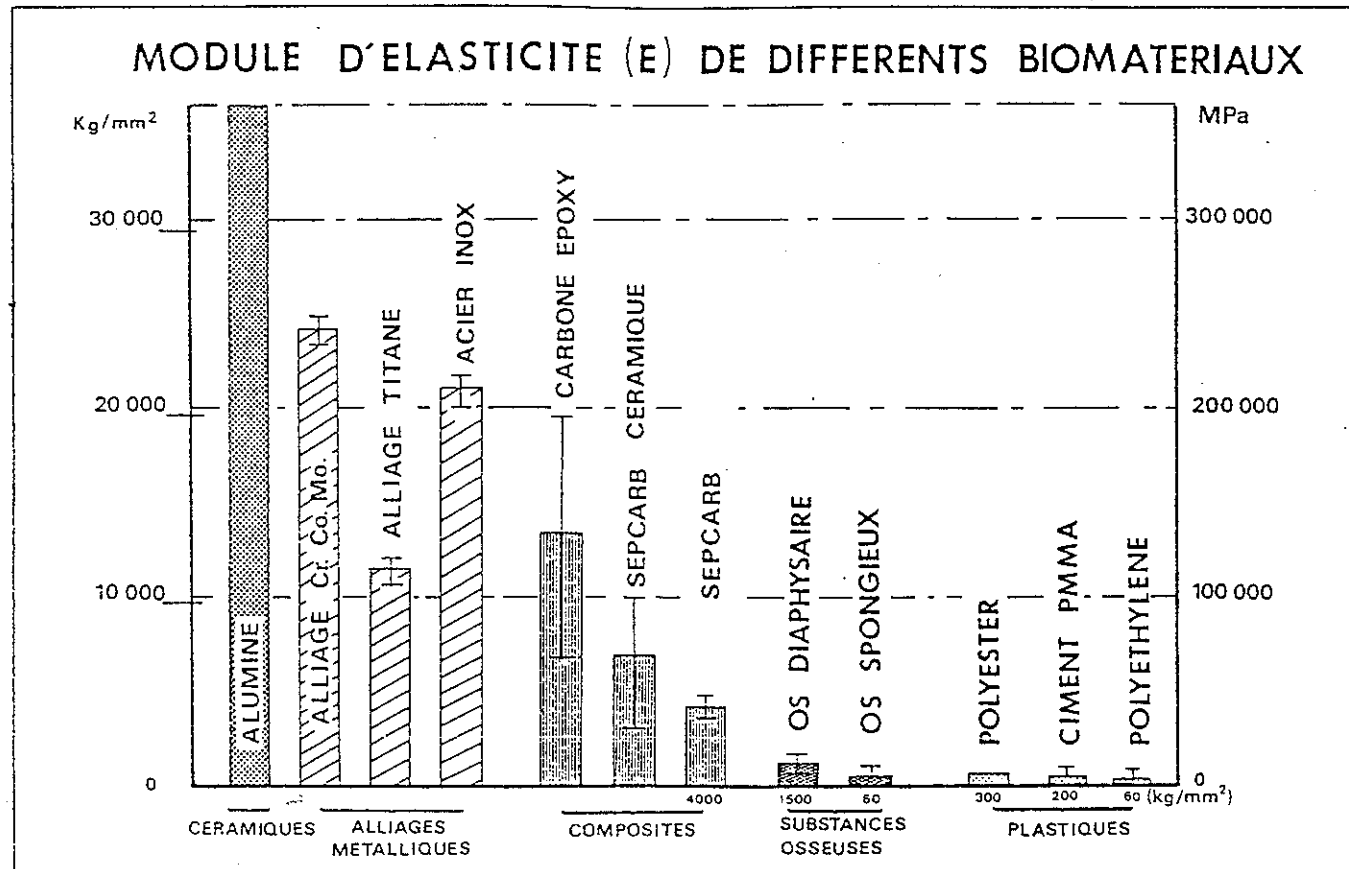


Figure 4.6.

RESISTANCE MECANIQUE DE DIFFERENTS BIOMATERIAUX

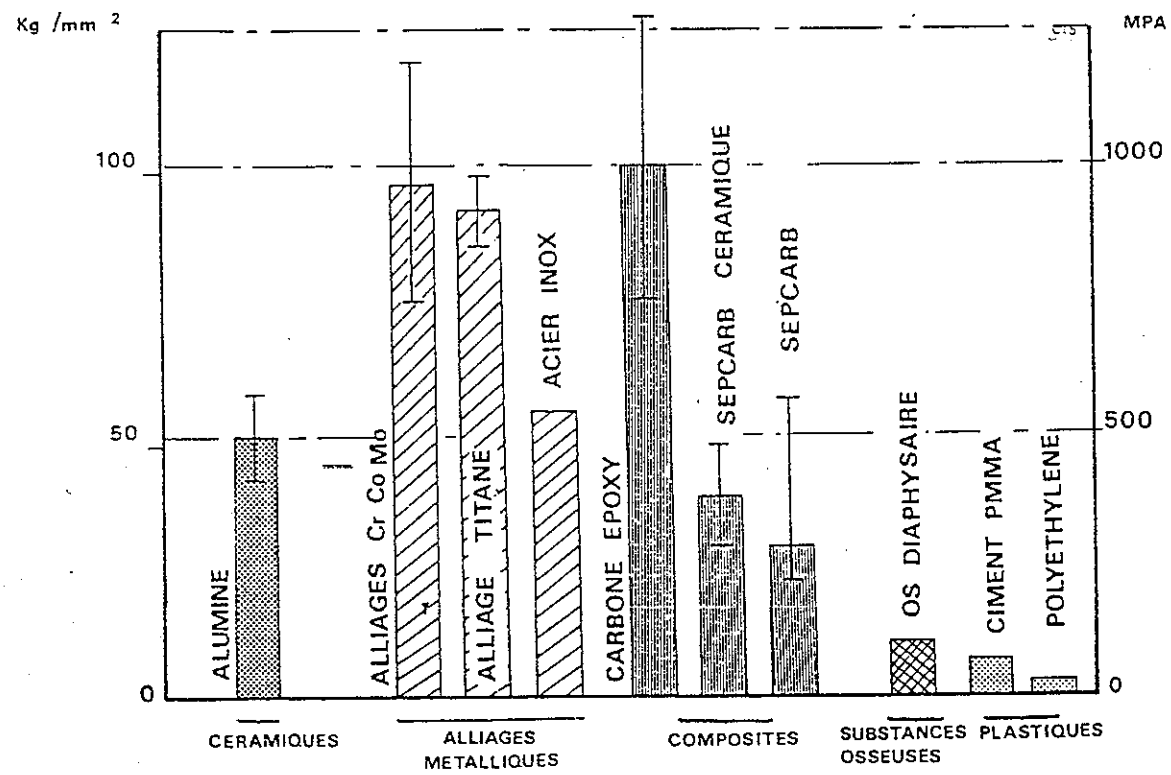


Figure 4.7.

RESISTANCE A LA FATIGUE DE DIFFERENTS BIOMATERIAUX

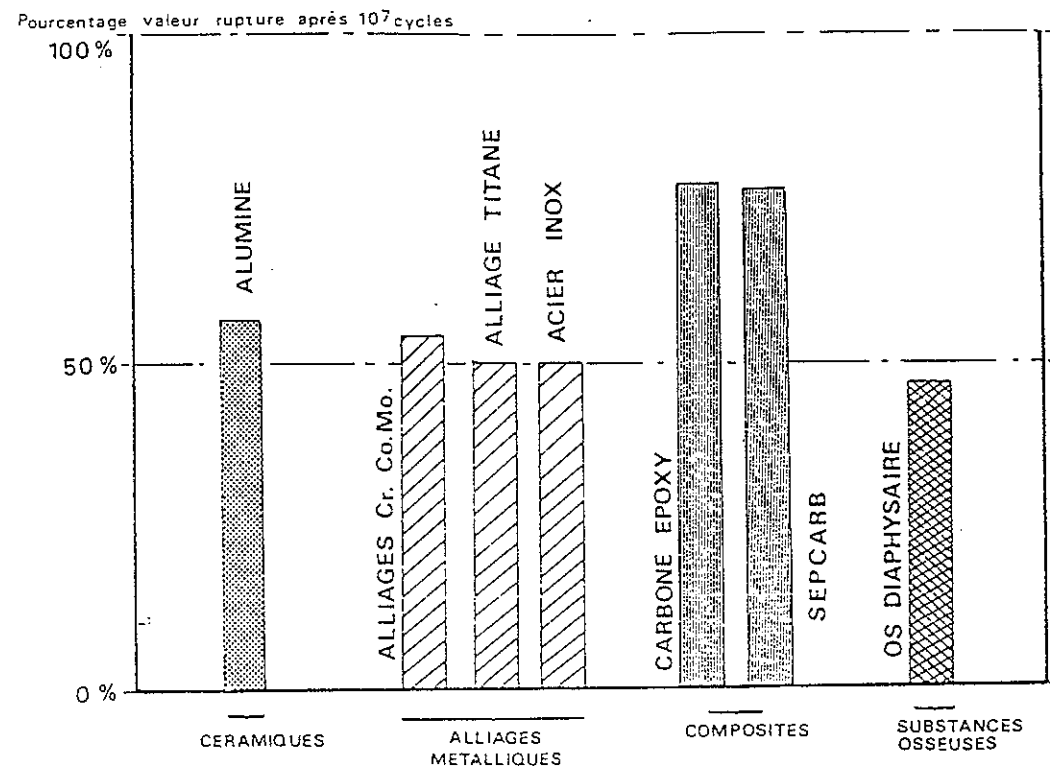


Figure 4.8.

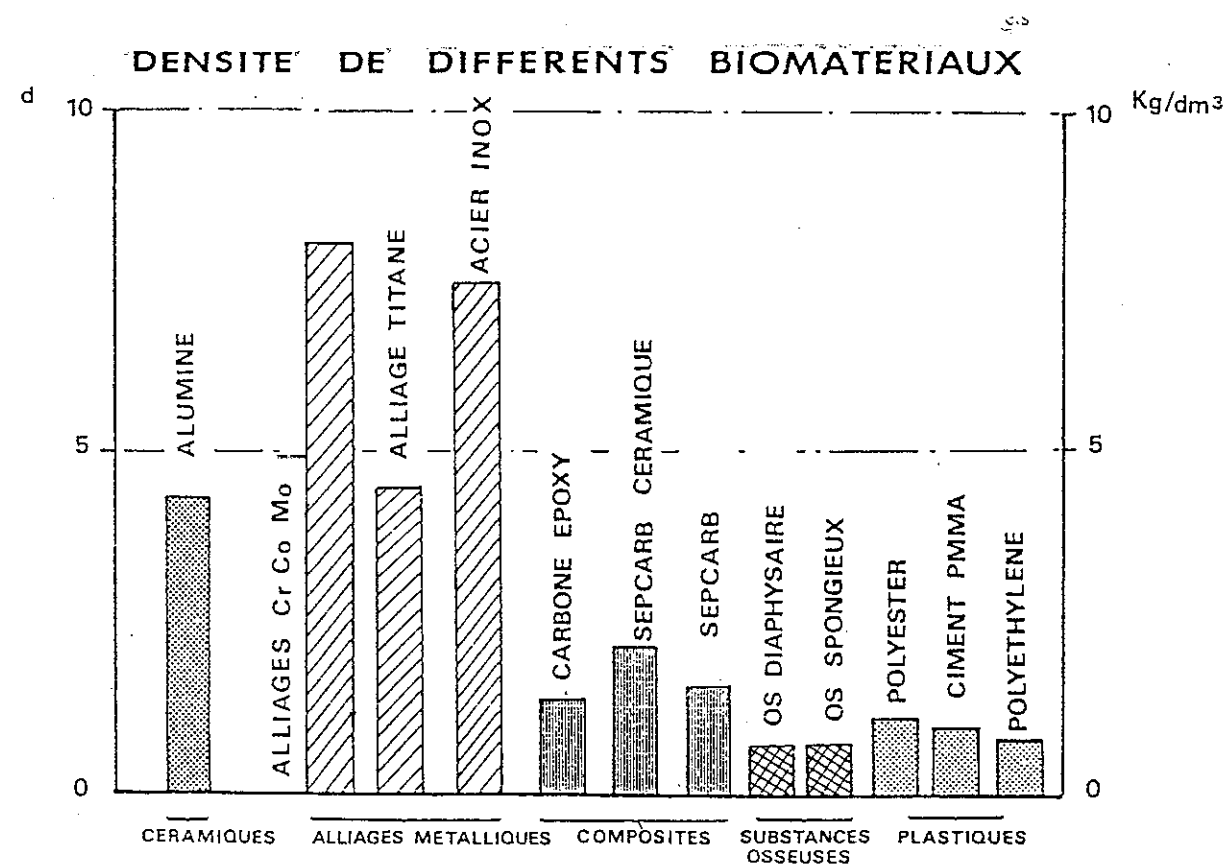


Figure 4.9.

#### 4.5.2.2. APPLICATIONS BIOMEDIALES

##### a) L'ostéosynthèse.

Les plaques d'ostéosynthèse requièrent des hautes résistances en flexion. Des tests sur éprouvettes Sepcarb ont donné des ruptures à 530 MPa, soit du niveau de l'acier inoxydable.

##### b) La chirurgie orthopédique.

C'est dans le domaine des articulations (prothèses de hanche et de genou) que les applications sont les plus attendues. Les prothèses actuelles, essentiellement à base de métal et de céramique, sont lourdes et trop rigides entraînant des problèmes de compatibilité avec l'os.

##### c) La chirurgie maxillo-dentaire.

## CHAPITRE 5. LES NANOCOMPOSITES A BASE DE NANOTUBES DE CARBONE.

### 5.1 Introduction

Un nanotube de carbone est constitué d'une feuille unique de graphite enroulée sur elle-même et terminée par des coiffes fulleréniques aux extrémités.

Le carbone existe sous différentes formes cristallographiques (Figure 5.1) ; les plus courantes étant le graphite hexagonal et le diamant cubique. Une troisième forme a été découverte en 1985 par Kroto, Smalley et Curl (Prix Nobel de chimie en 1996) et a été appelée fullerène. Le fullerène le plus connu est le C<sub>60</sub> (« Buckyball »). Cette structure contient 60 atomes de carbone qui composent 20 hexagones et 12 pentagones sous forme de ballon de football.

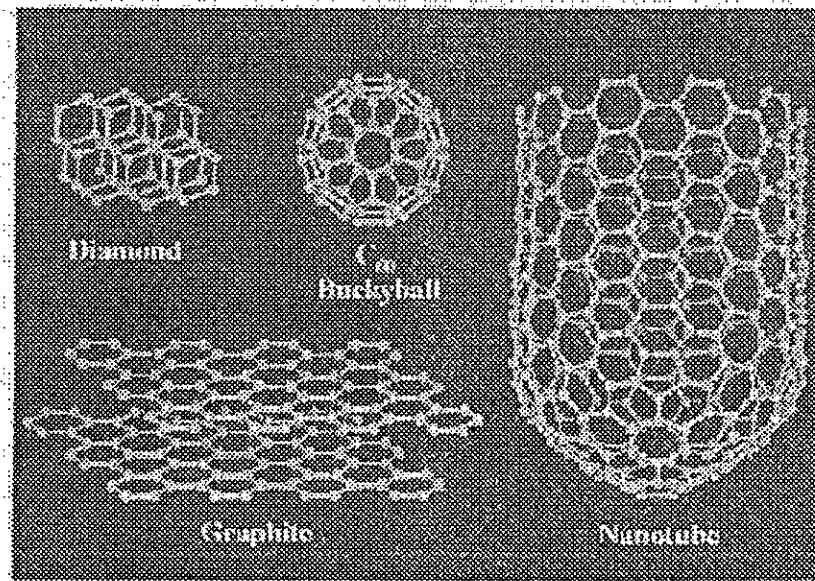


Figure 5.1 : Les différentes structures cristallines du carbone.

Les nanotubes de carbone furent découverts en 1991 par S.Iijima lors de la préparation de fullerène par la méthode de l'arc électrique. Les nanotubes peuvent être vus comme des feuillets de graphite enroulés sur eux-mêmes sous forme de cylindres et terminés éventuellement à chaque extrémité par un demi fullerène (figure 5.2). Le diamètre est compris entre 0.7 et 10 nanomètres et la longueur des tubes peut faire plusieurs dizaines de microns.

Les nanotubes peuvent être à simple paroi (monofeuillet) ou à parois multiples (multifeuillets) (Figure 5.3.).

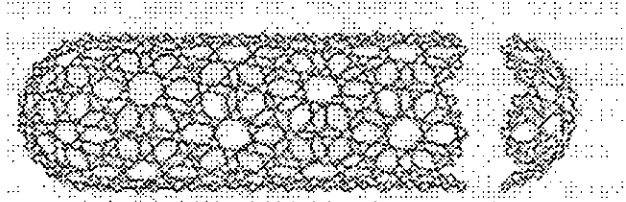


Figure 5.2 : Nanotube de carbone monofeuillet

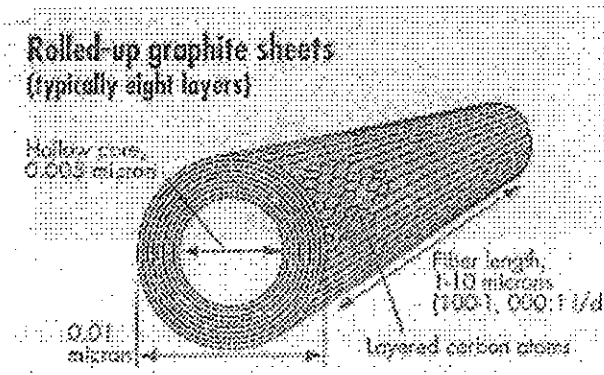


Figure 5.3 : Nanotube à parois multiples

La symétrie du nanotube de carbone ou hélicité est importante car elle conditionne les propriétés électroniques.

## 5.2. Fabrication de nanotubes de carbone.

Les trois principales méthodes de fabrication de nanotubes de carbone sont :

- L'arc électrique : méthode initialement utilisée pour la production de fullerènes.

Un arc électrique est créé entre deux électrodes de graphite qui se vaporisent en un plasma chaud puis le graphite se combine sous forme de nanotubes. Le rendement est assez faible (40 %), les nanotubes sont courts, à orientation aléatoire mais dépourvus de défauts. Cependant, cette méthode ne peut produire que de faibles quantités (qqes grammes par opération) et est discontinuée.

- Le dépôt chimique en phase vapeur : Dans un four à 600°C, on décompose du méthane qui libère des atomes de carbone activés qui se déposent sur un substrat sous forme de nanotubes. Le rendement est compris entre 20 et 100 %, les nanotubes sont assez longs, à parois multiples mais criblés de défauts ce qui fait chuter leurs propriétés d'un facteur 10 par rapport aux nanotubes fabriqués par arc électrique. Mais les quantités peuvent être industrielles (plusieurs dizaines de tonnes par an).

- L'ablation laser : Des barres de graphite sont vaporisées sous l'action d'un laser et les atomes de carbone se recombinaient sous forme de nanotubes. Ce procédé est beaucoup plus coûteux, le rendement est de 70% et les nanotubes sont monoparoi.

Le prix de ces nanotubes dépend de la qualité, des quantités, du taux de pureté, du type de nanotube et peut varier de quelques € à 1500 €/g.

### 5.3. Propriétés des nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone sont souvent considérés comme les matériaux de l'avenir parce que leurs propriétés sont extraordinaires par rapport à la plupart des matériaux fibreux.

Matériau (fibre)	Densité	Module d'élasticité (TPa)	Résistance traction (GPa)	Allongement à la rupture (%)
<b>Nanotubes de carbone</b>	<b>1.8 – 2.2</b>	<b>1</b>	<b>10 - 60</b>	<b>10 –20</b>
Acier haut module	7.8	0.210	4.1	<10
Fibres de carbone (PAN)	1.7 - 2	0.23 – 0.6	1.7 – 4.8	0.3 – 2.4
Trichites de graphite	2.2	0.69	20	-
Trichites d'alumine	3.9	0.415 – 0.55	14 - 28	-
Fibres de verre	2.5	0.072	3.5	4.8
Vapor Growth Carbon Fiber	2	0.163 – 0.240	1 - 2	?

Ce tableau indique que les propriétés en traction des nanotubes (multifeuillets) sont supérieures à celles des autres fibres. Il faut cependant rappeler que lorsque les nanotubes sont produits avec beaucoup de défauts, la rigidité et la résistance chutent pour atteindre des valeurs proches de celles des fibres de verre. Lorsque la quantité de défauts est moindre, on se rapproche plutôt des performances des fibres de carbone avec comme différence que les nanotubes de carbone peuvent supporter des déformations importantes avant rupture. (voir figure 5.4.).

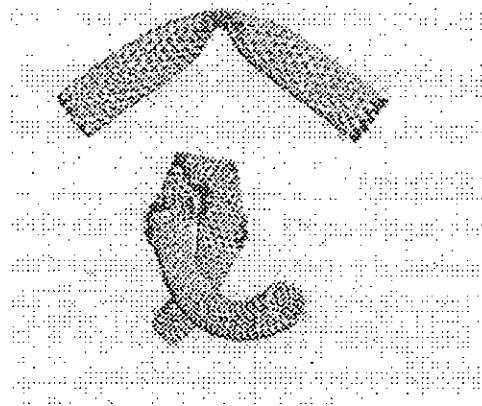


Figure 5.4 : Déformation sous contrainte des nanotubes (simulation)

En fonction de l'hélicité ou chiralité du tube, celui-ci peut être conducteur métallique ou semi-conducteur. Les nanotubes peuvent également être dopés et des conductivités de 50 à 100 fois supérieures à celle du cuivre ont été prédites.

La conductivité thermique est exceptionnelle, elle est équivalente à celle du diamant.

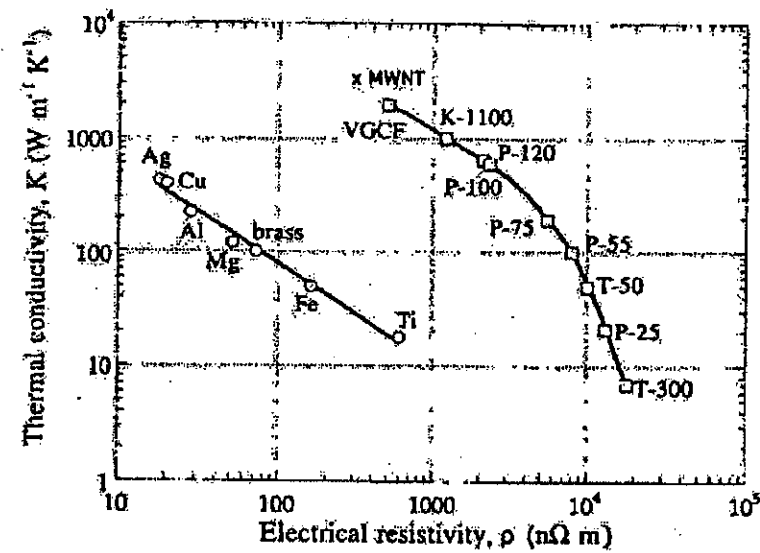


Figure 5.5. Conductivité thermique et résistivité électrique des métaux et fibres de carbone (MWNT = Multiwalled nanotube)



#### **5.4. Applications des nanotubes de carbone**

Au regard de leurs propriétés et de leur taille, les nanotubes de carbone ont de nombreuses applications, notamment dans le domaine des nanotechnologies : nanoélectronique, nanomécanique....

Citons à titre d'exemple : la fabrication d'écrans plats, support catalytique dans la fabrication de piles à combustible, pointes pour microscope à force atomique, muscles artificiels, blindage électromagnétique... Les propriétés mécaniques et conductrices en font de bons candidats comme renforts dans les matériaux composites à matrice polymérique, métallique et céramique et des recherches sont actuellement menées pour la mise au point de la fabrication de ces nouveaux composites.