

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

IMT – École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

présentée et soutenue par

Florian BOUTENEL

le 12 novembre 2020

Comportement d'une matrice alumine-silice au
cours de l'élaboration de composites à matrice
céramique oxyde/oxyde

École doctorale et discipline ou spécialité :

MEGEP : Génie mécanique, mécanique des matériaux

Unité de recherche :

Institut Clément Ader, UMR CNRS 5312, IMT Mines Albi

Directeurs de thèse :

Thierry CUTARD, Professeur, IMT Mines Albi
Gilles DUSSEY, Maître-Assistant, IMT Mines Albi

Autres membres du jury :

Francis REBILLAT, Professeur, Université de Bordeaux, *Président*
Pascal REYNAUD, Chargé de Recherche HDR, INSA Lyon, *Rapporteur*
Laurence TALINI, Directrice de Recherche, ESPCI Paris, *Rapporteuse*
Anne AIMABLE, Maître de Conférences, ENSIL-ENSCI, *Examinatrice*
Thierry CHARTIER, Directeur de Recherche, ENSIL-ENSCI, *Examinateur*
Aurélié JANKOWIAK, Ingénieure de Recherche, ONERA, *Examinatrice*
Éric BOUILLON, Directeur Scientifique, Safran Ceramics, *Invité*

*Success is not final,
failure is not fatal :
it is the courage to continue that counts.*

Sir Winston Churchill
(1874-1965)

Remerciements

Il faut tout un village pour élever un enfant.

Proverbe africain

Cette thèse a été réalisée au sein de l'Institut Clément Ader d'IMT Mines Albi. Je voudrais donc, tout d'abord, remercier les directions successives de l'ICA-A pour m'avoir permis de mener sereinement mes travaux au sein du laboratoire. Je tiens également à adresser mes remerciements à la Région Occitanie, à IMT Mines Albi et à l'Institut Carnot M.I.N.E.S pour avoir co-financé ces recherches.

Si cette aventure a été aussi enrichissante, tant d'un point de vue professionnel que d'un point de vue personnel, c'est sans aucun doute grâce à l'encadrement solide de Thierry CUTARD et de Gilles DUSSERRE. Je les remercierai toujours pour leurs disponibilités, leurs qualités scientifiques et humaines qui m'ont permis de progresser tout au long de ces années. Merci à eux ! Je tiens également à remercier ici Anne AIMABLE et Thierry CHARTIER pour m'avoir accompagné tout au long de ce projet de thèse et, en particulier, de m'avoir accueilli, au cours de plusieurs déplacements, au sein de l'Institut de Recherche sur les Céramiques de Limoges.

J'adresse également mes remerciements à Francis REBILLAT pour avoir présidé le jury de cette thèse. Je souhaite aussi remercier Laurence TALINI et Pascal REYNAUD pour avoir été rapporteurs de ces travaux. Je remercie Aurélie JANKOWIAK pour avoir également participé à l'évaluation de cette thèse. Merci aussi à Éric BOUILLON pour sa participation au jury en tant qu'invité. Plus globalement, je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury pour les discussions constructives que nous avons pu avoir lors de la soutenance, si particulière au regard du contexte.

Je voudrais ensuite exprimer toute ma reconnaissance aux nombreuses personnes que j'ai pu croiser au cours de ces trois années à IMT Mines Albi. En particulier, je remercie chaleureusement l'ensemble du personnel de l'ICA-A pour l'accueil, l'aide et la bonne humeur au quotidien. J'adresse mes remerciements à mes camarades doctorants, et plus spécifiquement à mes compagnons de bureau, pour les nombreux moments partagés avec eux.

Enfin, je souhaite remercier les amis et la famille, et plus particulièrement mes parents qui m'ont toujours soutenu tout au long de ces années d'études.

Encore un grand MERCI à tous !

Table des matières

<i>Remerciements</i>	iii
<i>Table des matières</i>	v
<hr/>	
Introduction	1
1 Étude bibliographique	5
1.1 Les composites à matrice céramique oxyde/oxyde	7
1.2 Les aspects théoriques de la mise en suspension de particules céramiques	18
1.3 La rhéologie des suspensions	23
1.4 Le frittage de poudres céramiques	28
1.5 Bilan de l'étude bibliographique	36
2 Matériaux de l'étude et méthodes expérimentales	39
2.1 Les constituants élémentaires	41
2.2 La formulation des suspensions céramiques	46
2.3 Les méthodes associées à l'étude rhéologique	54
2.4 Les approches expérimentales de l'étude du frittage du système alumine-silice	57
2.5 La mise en œuvre et la caractérisation de CMC oxyde/oxyde	63
3 Caractérisation rhéologique des suspensions d'oxydes	71
3.1 Description du comportement rhéologique des suspensions	74
3.2 Influence de la concentration volumique en particules sur la viscosité	80
3.3 Influence de la proportion alumine-silice sur la fraction volumique solide maximale	88
3.4 Approche adimensionnelle des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu	94
3.5 Conclusion du chapitre	103
4 Comportement de compacts de poudres alumine-silice au cours du frittage	105
4.1 Caractérisation des composés élémentaires	107
4.2 Étude du frittage du système alumine-silice	115
4.3 Liens avec les propriétés mécaniques	126
4.4 Conclusion du chapitre	131
5 Étude de CMC oxyde/oxyde : Nextel™ 610/Al₂O₃-SiO₂	133
5.1 Caractérisation morphologique des matériaux composites pendant et après la mise en œuvre	135
5.2 Caractérisation mécanique des composites oxydes unidirectionnels	140

5.3 Conclusion du chapitre	149
Conclusion générale et perspectives	151
<hr/>	
A Mouillage des suspensions d'oxydes	155
B Évaluation des propriétés élastiques de plaques CMC oxyde/oxyde par résonance acoustique	159
C Application de la théorie D.L.V.O. aux suspensions de silice	163
D Influence du ratio de tailles des particules sur la fraction volumique solide maximale	165
E Validation des mécanismes de frittage du système alumine-silice	169
<hr/>	
<i>Bibliographie</i>	181
<i>Nomenclature</i>	191
<i>Liste des figures</i>	197
<i>Liste des tables</i>	203

Introduction

Au regard des enjeux sociétaux actuels centrés autour des concepts du développement durable, les acteurs de l'industrie aéronautique entreprennent continuellement des démarches visant à réduire l'impact de l'activité sur l'environnement. Il s'agit, entre autres, de réduire les émissions de gaz à effet de serre en effectuant notamment des gains de masse sur les avions et en augmentant la performance des turboréacteurs.

Au niveau des environnements proches des moteurs, la solution identifiée pour répondre à ces besoins consiste à remplacer certaines pièces structurales actuellement réalisées en matériaux métalliques par des composites à matrice céramique (CMC). En particulier, les études s'intéressent au cas des composites céramiques à renfort par fibres continues (CFCC ou *Continuous Fiber Ceramic Composites*). En effet, ces matériaux présentent de solides arguments au regard de leurs performances à haute température, comparés aux alliages de titane, aux aciers ou encore aux superalliages, et de leur ténacité, comparés aux céramiques monolithiques [1]. De plus, avec une densité, en général, comprise entre 2 et 3, ils sont plus légers que les superalliages pour lesquels la densité avoisine plutôt les valeurs de 7 et 8. Ainsi, ces écarts de densité laissent présumer de potentiels gains de masse sur les moteurs ou à leur proximité.

De tels matériaux composites ont déjà été appliqués avec succès sur des structures aéronautiques, aussi bien militaires, avec par exemple les volets de tuyère du moteur M88 du Rafale, que civiles, avec notamment le plug ARCOCE du moteur CFM56 de Safran et General Electric. Ces pièces structurales sont réalisées en carbone et/ou en carbure de silicium (C/SiC ou SiC/SiC). Toutefois, bien que leurs performances à très haute température soient avantageuses, ces matériaux présentent une faible résistance à l'oxydation pour des températures intermédiaires comprises entre 500 °C et 900 °C, limitant ainsi leurs durées de vie [2]. Sur cet intervalle de température, l'utilisation de composites entièrement oxydes se révèle donc être plus pertinente.

En outre, les CMC oxyde/oxyde reposent sur le concept de composites à matrice faible [3]. Autrement dit, la tolérance à l'endommagement n'est pas spécifiquement liée à la présence d'une interphase entre la fibre et la matrice mais est davantage assurée par la porosité de cette dernière. En effet, une microporosité, répartie de manière homogène et occupant 30% à 40% du volume matriciel, favorise la déviation des fissures au niveau de l'interface fibre/matrice.

La majorité des composites oxydes utilisent les fibres de la gamme Nextel™ : Nextel™ 610, en alumine, ou Nextel™ 720, en alumine et en mullite. Aussi, les systèmes oxydes, considérés pour la matrice, sont constitués de silice (SiO₂), d'alumine (Al₂O₃) ou de mullite (3Al₂O₃·2SiO₂). Les procédés de mise en œuvre des CMC oxyde/oxyde comportent plusieurs étapes. Celles-ci ont

pour objectif d'obtenir, *in fine*, une matrice respectant le concept de composites à matrice faible. En particulier, deux étapes clés peuvent être distinguées.

Tout d'abord, le renfort fibreux est imprégné par un fluide précurseur de la matrice. Ce dernier se présente sous la forme d'une suspension chargée en particules céramiques. La finalité de cette étape consiste à remplir correctement les espaces inter- et intra-mèches. Plusieurs méthodes d'infiltration ont été considérées. La majorité d'entre elles dérive des procédés de fabrication des composites à matrice organique (CMO). En outre, dans de telles méthodes, une répartition homogène des particules de la matrice au sein des différents espaces n'est possible que par une maîtrise du comportement rhéologique de la suspension. Autrement dit, cette caractéristique constitue le paramètre clé de réussite de cette opération.

Après le séchage, le démoulage et le déliantage, une étape de frittage a lieu afin de densifier partiellement la matrice. Ce traitement thermique doit permettre à cette dernière d'acquiescer la microstructure souhaitée tout en évitant une dégradation des fibres. Ainsi, une compréhension des mécanismes de frittage du système matriciel est nécessaire pour réaliser correctement cette consolidation.

En outre, des approches utilisant une matrice bi-composant ont été considérées dans la littérature. Par exemple, la faible cinétique de frittage de la mullite implique que les traitements thermiques nécessaires à la consolidation du composite provoquent également une dégradation des fibres. Pour pallier cette problématique, des particules d'alumine de plus petites tailles peuvent y être associées. La mullite assure les propriétés de la matrice tandis que l'alumine, dont les mécanismes de frittage sont plus rapides et sont activés à plus basse température, crée un lien entre les particules de mullite. Il en résulte une matrice ayant une très bonne stabilité thermomécanique à long terme. Il est important de noter que, dans un souci d'homogénéité, la suspension utilisée pour imprégner le renfort fibreux doit contenir initialement les deux populations de particules. Aussi, certains travaux ont également utilisé, en complément des particules, de l'alumine sous la forme d'un précurseur polymérique. Cependant, ces méthodes nécessitent plusieurs étapes d'imprégnation, ce qui alourdit la mise en œuvre du composite.

Une approche bi-composant, reposant sur un mélange alumine-silice, est aussi très prometteuse [4]. En effet, une telle matrice présente de bonnes propriétés mécaniques jusqu'à 1000 °C [5] et permet également de ralentir les mécanismes de dégradation à haute température des fibres Nextel™ 610 [6]. En outre, les études rapportées dans la littérature considèrent des systèmes basés sur des particules d'alumine et un précurseur de silice. Aucune d'entre elles ne s'est intéressée au cas où des particules de silice sont associées, dès le départ, à celles d'alumine. Ceci permettrait alors de réduire le nombre d'étapes lors de la mise en œuvre du composite.

Cette thèse s'intéresse donc à l'**élaboration de CMC oxyde/oxyde** utilisant une **matrice alumine-silice** issue d'une suspension dans laquelle ces deux espèces sont initialement présentes sous forme de particules. En outre, avant de pouvoir la considérer dans un CMC oxyde/oxyde utilisant des fibres Nextel™ 610, l'étude du comportement d'un tel système au cours des différentes étapes clés du procédé, que sont l'imprégnation du renfort fibreux et le frittage de la matrice, est nécessaire. En particulier, l'objectif est de comprendre l'effet de la formulation de la suspension sur ces principales étapes de fabrication afin de proposer une composition optimale de la matrice au regard du procédé et des propriétés visées. Autrement dit, il s'agit d'établir les **relations procédé/microstructure/propriétés**.

L'ensemble des résultats de cette étude est présenté dans ce manuscrit de thèse. Il s'articule autour de cinq chapitres.

Le **Chapitre 1** concerne l'étude bibliographique. Il débute par une présentation des composites à matrice céramique oxyde/oxyde. Les aspects théoriques relatifs à la mise en suspension de

particules céramiques sont ensuite exposés afin de fournir une compréhension des phénomènes physiques sur lesquels repose la phase préliminaire de formulation. Puis, les notions associées à la rhéologie des suspensions sont énoncées. Enfin, une description des mécanismes de frittage de poudres céramiques, centrée sur le cas d'un mélange alumine-silice, est réalisée.

Les matériaux et les méthodes expérimentales, considérés au cours de ces travaux, sont décrits dans le **Chapitre 2**. Après avoir introduit les constituants élémentaires de silice et d'alumine, un exposé de la méthodologie mise en place pour formuler la suspension bi-composant dans un état dispersé est mené. Les méthodes associées à la caractérisation rhéologique et à l'étude de l'étape de frittage sont, par la suite, présentées. Les moyens de mise en œuvre et de caractérisation des matériaux composites terminent ce chapitre.

Les résultats concernant la caractérisation rhéologique des suspensions d'oxydes sont exposés dans le **Chapitre 3**. L'influence de la concentration volumique en particules sur la viscosité est investiguée. En outre, l'impact de la proportion alumine-silice sur la fraction volumique solide maximale du mélange est étudié. Une analyse adimensionnelle est alors proposée afin de délimiter les domaines de prédominance des phénomènes physiques régissant le comportement.

Le **Chapitre 4** porte sur l'étude du comportement de compacts de poudres alumine-silice au cours du frittage. Après avoir réalisé une caractérisation des composés élémentaires, le frittage du système binaire est investigué. En particulier, les mécanismes intervenant au cours du traitement thermique sont identifiés et l'influence de la proportion alumine-silice est examinée. Puis, des liens avec les propriétés mécaniques sont établis.

Enfin, des CMC oxyde/oxyde associant des fibres Nextel™ 610 et une matrice poreuse alumine-silice sont étudiés dans le **Chapitre 5**. En particulier, le comportement de la matrice bi-composant dans le matériau composite est discuté.

Ce manuscrit s'achève par une conclusion générale. Elle fournit une synthèse des résultats de l'étude. Des perspectives sont, par la suite, proposées afin d'identifier de possibles axes de développement pour de futurs travaux.

Étude bibliographique

1.1	Les composites à matrice céramique oxyde/oxyde	7
1.1.1	Une matrice microporeuse pour des CMC oxyde/oxyde tolérants à l'endommagement	7
1.1.1.1	Les trois approches microstructurales offrant une tolérance à l'endommagement	7
1.1.1.2	Le concept de <i>Weak Matrix Composites</i> appliqué aux CMC oxyde/oxyde	9
1.1.2	Les constituants des CMC oxyde/oxyde	9
1.1.2.1	Les fibres oxydes formant le renfort	10
1.1.2.2	Les systèmes oxydes mono-constituants ou binaires composant la matrice	11
1.1.3	L'élaboration des CMC oxyde/oxyde	12
1.1.3.1	Une mise en œuvre nécessitant plusieurs étapes	12
1.1.3.2	Des procédés par voie liquide pour imprégner le renfort	13
1.1.3.3	Un traitement de frittage pour densifier partiellement la matrice	14
1.1.4	Le comportement mécanique des CMC oxyde/oxyde	14
1.1.4.1	Un comportement linéaire en traction dans l'axe des fibres	15
1.1.4.2	Une contribution majeure de la matrice au comportement en traction hors-axes	15
1.1.4.3	Le comportement des composites oxydes pour d'autres modes de sollicitation	16
1.2	Les aspects théoriques de la mise en suspension de particules céramiques	18
1.2.1	L'interface oxyde/eau et le modèle de la double couche	18
1.2.2	La théorie D.L.V.O. pour évaluer la stabilité d'une suspension	19
1.2.2.1	Les forces de Van der Waals pour l'attraction	19
1.2.2.2	Les forces électrostatiques pour la répulsion	20
1.2.2.3	Interprétation du potentiel total au regard de la stabilité	20
1.2.3	Favoriser la dispersion des particules à l'aide d'additifs organiques	21
1.2.4	Le cas des suspensions bi-composant	21
1.3	La rhéologie des suspensions	23
1.3.1	Les différents types de comportements rhéologiques et les modèles associés	23
1.3.2	L'écoulement des suspensions	24
1.3.2.1	Les divers régimes d'écoulement d'une suspension	25
1.3.2.2	Les modèles permettant de traduire l'augmentation de la viscosité avec la concentration volumique en particules	26
1.4	Le frittage de poudres céramiques	28

1.4.1	Le frittage, un traitement thermique de consolidation et de densification . . .	28
1.4.1.1	Quelques généralités	28
1.4.1.2	Le frittage en phase solide	29
1.4.1.3	Le frittage en phase liquide	30
1.4.2	La mullite, seule solution solide du diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	31
1.4.3	La conversion d'un mélange de poudres $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en mullite par frittage réactif	33
1.5	Bilan de l'étude bibliographique	36
1.5.1	Le choix d'une matrice alumine-silice	36
1.5.2	Un système binaire à étudier pour comprendre son comportement au cours de la mise en œuvre	37

Ce premier chapitre forme une synthèse bibliographique. Il regroupe l'ensemble des notions relatives aux différents domaines qui seront abordés, dans la suite du manuscrit, lors de l'exposé des travaux de thèse.

Tout d'abord, un état de l'art portant sur les **composites à matrice céramique oxyde/oxyde** est réalisé. Après avoir introduit le concept de composites à matrice faible sur lequel repose cette famille de matériaux, les procédés de mise en œuvre permettant d'associer les fibres oxydes et la matrice poreuse sont exposés. Le comportement mécanique des composites oxydes est ensuite décrit.

Dans un second temps, les **aspects théoriques de la mise en suspension de particules céramiques** sont exposés. Le modèle de la double couche, permettant de représenter l'interface oxyde/eau, est évoqué. La stabilité des suspensions est alors abordée à travers l'énoncé de la théorie D.L.V.O. Les notions relatives à l'adsorption spécifique et au cas des suspensions bi-composant sont également présentées.

La **rhéologie des suspensions** est examinée à travers deux aspects. D'une part, les différents types de comportements rencontrés lors d'une étude rhéologique sont énoncés. D'autre part, les régimes d'écoulement d'une suspension et les modèles permettant de traduire l'effet de l'ajout de particules sur la viscosité d'un fluide sont énumérés.

Le **frittage de poudres céramiques** est, par la suite, abordé. Une présentation des différents types de frittage est réalisée. Le cas particulier d'un mélange de particules d'alumine et de silice est traité à travers une description du diagramme de phase de ces deux espèces et à travers l'exposé des mécanismes de conversion d'un tel mélange en mullite.

Enfin, un **bilan de l'état de l'art** est réalisé. Après avoir souligné les points importants de la synthèse bibliographique, la méthodologie retenue pour mener cette étude est justifiée.

1.1 Les composites à matrice céramique oxyde/oxyde

Les composites à matrice céramique (CMC) regroupent trois familles de matériaux : les composites à matrice vitrocéramique, les composites non oxydes et les composites oxydes. Les CMC les plus avancés et utilisés à ce jour sont les composites SiC/SiC. En effet, ces composites non oxydes possèdent d'excellentes propriétés mécaniques à très haute température. Cependant, ils souffrent d'une faible résistance à l'oxydation pour des températures comprises entre 500 °C et 900 °C. En outre, les CMC entièrement oxydes présentent des propriétés thermomécaniques intéressantes pour des températures allant jusqu'à 1000 °C. Ils constituent ainsi des candidats potentiels pour des applications opérant sur cette gamme de température et sous environnement oxydant (par exemple, au niveau des turboréacteurs). Les procédés de mise en œuvre de ces composites comprennent, entre autres, une étape d'imprégnation, qui est suivie d'un traitement thermique de frittage. Ceci permet d'associer le renfort fibreux et la matrice d'oxydes. Cette dernière doit respecter le concept de *Weak Matrix Composites* afin d'obtenir un matériau tolérant à l'endommagement.

1.1.1 Une matrice microporeuse pour des CMC oxyde/oxyde tolérants à l'endommagement

Les céramiques monolithiques sont des matériaux reconnus pour leurs bonnes propriétés dans des environnements sévères, notamment à haute température. Toutefois, ils présentent un mode de rupture fragile lié à la propagation brutale des fissures. Afin de pallier cette fragilité, les composites à matrice céramique ont été développés et considérés. En effet, des mécanismes de propagation intervenant au niveau de l'interface fibre/matrice permettent notamment de conférer au matériau une tolérance à l'endommagement.

1.1.1.1 Les trois approches microstructurales offrant une tolérance à l'endommagement

Les composites à matrice céramique sont renforcés par des fibres qui sont également en matériaux céramiques. Autrement dit, ils associent des constituants au comportement intrinsèquement fragile. Ainsi, contrairement aux composites à matrice organique (CMO) où une liaison forte est recherchée entre le renfort et la matrice, les CMC vont plutôt viser une liaison suffisamment faible afin d'éviter la propagation de fissures continues à travers les fibres et la matrice. En effet, cette interface doit favoriser la déviation des fissures matricielles afin d'éviter qu'elles ne se propagent aux fibres. Ceci a aussi pour conséquence d'accroître l'énergie de rupture lors de l'extraction des fibres puisqu'elles peuvent rompre indépendamment les unes des autres. La liaison partielle entre les fibres et la matrice, permettant de conférer au matériau composite une tolérance à l'endommagement, peut être réalisée à travers trois approches microstructurales (Figure 1.1). Celles-ci découlent de l'interprétation des travaux de He et Hutchinson [8] concernant le comportement d'une fissure au niveau d'une interface (Figure 1.2).

La première approche consiste à déposer, au préalable, un **revêtement sur les fibres** (*fiber coating*). Celui-ci doit être compatible à la fois avec le renfort et avec la matrice. De plus, une faible résistance mécanique est recherchée pour ce matériau d'interphase. En effet, il joue un rôle de « fusible » mécanique dans le but de favoriser la déviation des fissures matricielles. Cette approche est classiquement utilisée pour des systèmes non oxydes à matrice dense, avec des revêtements en carbone (C) ou en nitrure de bore (BN) [9]. Elle a aussi été étendue à des systèmes oxydes. La monazite (LaPO_4), du fait de sa très bonne compatibilité chimique avec l'alumine [10], constitue généralement le revêtement. Cependant, ses précurseurs dégradent les fibres oxydes au

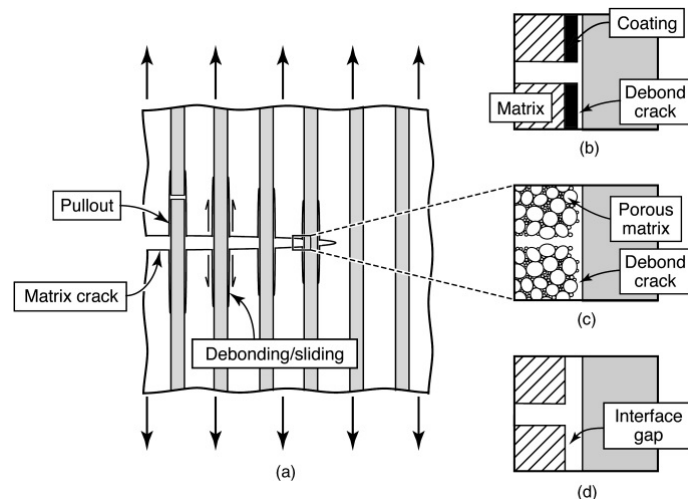


Figure 1.1 – Concepts microstructuraux favorisant la déviation des fissures matricielles au niveau de l'interface fibre/matrice d'un CMC. (a) La propagation des fissures matricielles provoque des décollages puis le glissement aux interfaces fibre/matrice et l'extraction des fibres - (b) revêtement de la fibre pour former une interface faible - (c) matrice poreuse pour former une interface faible - (d) revêtement fugitif pour créer une discontinuité au niveau de l'interface [7]

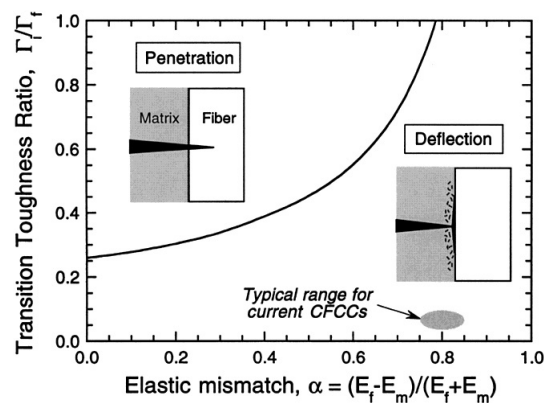


Figure 1.2 – Comportement d'une fissure matricielle au niveau de l'interface fibre/matrice en fonction des propriétés mécaniques des constituants. Γ_i : Ténacité de l'interface fibre/matrice - Γ_f : Ténacité de la fibre - E_f : Module d'élasticité de la fibre - E_m : Module d'élasticité de la matrice [3]

cours du traitement thermique de dépôt [11]. De plus, la difficulté majeure de cette approche réside dans l'application uniforme du revêtement tout en maintenant les fibres séparées, ce qui est particulièrement délicat lorsqu'elles sont tissées pour former le renfort [3].

Une autre méthode consiste à contrôler la **porosité de la matrice**. En effet, l'utilisation d'une matrice poreuse permet également de favoriser la déviation des fissures au niveau de l'interface [3]. Autrement dit, cela revient à générer des composites à matrice faible (*Weak Matrix Composites*). Dans ce cas, les fibres et la matrice doivent être compatibles et stables entre elles étant donné qu'elles sont, ici, en contact direct. Ce concept évite aussi d'avoir recours à un revêtement ce qui, d'une part, simplifie les procédés d'élaboration et, d'autre part, permet une réduction des coûts associés. C'est ce type de microstructure qui est généralement retenu pour les composites à matrice céramique oxyde/oxyde [3].

La dernière approche, moins commune, considère un **revêtement** dit « **fugitif** » qui disparaîtra au cours de l'élaboration du composite afin de créer une discontinuité au niveau de l'interface. Un revêtement en carbone est un exemple typique dans le cas des CMC oxyde/oxyde [12]. Celui-ci disparaîtra par oxydation lors du frittage. En outre, la maîtrise de l'épaisseur du revêtement est essentielle dans cette approche puisque cela définit la largeur de la discontinuité.

1.1.1.2 Le concept de *Weak Matrix Composites* appliqué aux CMC oxyde/oxyde

Les composites à matrice céramique oxyde/oxyde reposent sur le concept de *Weak Matrix Composites* afin d'être tolérants à l'endommagement. Dans ce cas, la matrice doit être suffisamment faible pour favoriser la déviation des fissures matricielles au niveau de l'interface fibre/matrice. Mais elle doit également conserver une certaine résistance afin d'assurer des propriétés hors-axes et interlaminaires acceptables pour le composite. Ces exigences a priori contradictoires ne peuvent être respectées que par un contrôle précis de la porosité de la matrice [13]. Celle-ci doit être finement distribuée et répartie de manière homogène [14] afin de limiter les sites préférentiels d'amorçage de fissures. En outre, les particules, constituant la matrice, sont liées entre elles dans le but de former un réseau continu. Enfin, un taux de porosité matricielle de l'ordre de 30% à 40%vol. est requis [3]. Un exemple d'une telle microstructure est représenté sur la Figure 1.3.

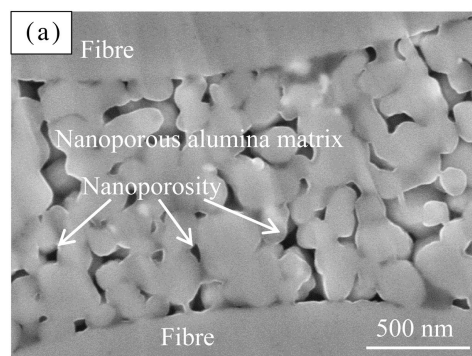


Figure 1.3 – Observation MEB (après polissage ionique) de la microstructure d'un composite Nextel™ 610/alumine à matrice poreuse. Taux de porosité matricielle = $32 \pm 1\%$ vol. [15]

Ce concept de *Weak Matrix Composites* est essentiel dans la mesure où il conditionne les relations entre le procédé, la microstructure et les propriétés du CMC oxyde/oxyde. En effet, il va guider les choix des procédés permettant d'obtenir la microstructure responsable du comportement thermomécanique du composite.

1.1.2 Les constituants des CMC oxyde/oxyde

En accord avec le concept de *Weak Matrix Composites*, les CMC oxyde/oxyde associent un renfort fibreux à une matrice poreuse sans avoir recours à un quelconque matériau d'interphase. D'une part, les fibres oxydes sont regroupées sous forme de fils avant d'être eux même assemblés pour constituer l'armure textile. Des renforts tissés bidirectionnels sont principalement considérés [3]. Toutefois, des approches utilisant des fibres courtes [16] ou des renforts tridirectionnels [17, 18] ont également été envisagées dans la littérature. D'autre part, afin d'assurer une compatibilité et une stabilité chimique avec ces fibres, la matrice repose sur des systèmes oxydes mono-constituants ou binaires.

1.1.2.1 Les fibres oxydes formant le renfort

La majorité des CMC oxyde/oxyde utilisent les fibres de la gamme Nextel™ [3], commercialisées par la société américaine 3M™. En particulier, les nuances Nextel™ 610 et Nextel™ 720, obtenues par procédé sol-gel (solution-gélification), sont les plus répandues. La Table 1.1 présente leurs principales caractéristiques.

Table 1.1 – Caractéristiques des fibres Nextel™ 610 et 720 [19]

	Nextel™ 610	Nextel™ 720
Composition chimique (%mass.)	>99% Al ₂ O ₃	85% Al ₂ O ₃ - 15% SiO ₂
Phase cristalline	α-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃ + Mullite
Taille des grains (nm)	<500	<500
Masse volumique (g.cm⁻³)	3,9	3,4
Diamètre du filament (µm)	11-13	12-14
Module d'Young (GPa)	370	250
Résistance mécanique en traction (MPa)	2800	1940
Température de fusion (°C)	2000	1800
Température maximale d'utilisation* (°C)	1000	1150
Coefficient d'expansion thermique entre 100°C et 1100°C (10⁻⁶ K⁻¹)	8,0	6,0

* Moins de 1% de déformation sous une charge de 69 MPa après 1000 heures d'exposition.

Les fibres **Nextel™ 610** sont caractérisées par une résistance mécanique élevée pour des températures inférieures à 1000 °C [20]. Ce comportement résulte de la microstructure. D'une part, les grains sont de faible taille ($\approx 0,1 \mu\text{m}$) ce qui favorise la tenue mécanique. D'autre part, l'alumine- α , reconnue pour ses bonnes propriétés intrinsèques, compose à plus de 99% la phase cristalline. Cette haute pureté en alumine procure aussi à la fibre une très bonne résistance à la corrosion sous différents environnements comme, par exemple, en milieu alcalin [21]. La présence d'impuretés provient de l'ajout d'oxyde de fer (Fe₂O₃) et de silice au cours de l'élaboration des fibres. En effet, le premier composé joue un rôle d'agent de nucléation tandis que le second permet de ralentir la croissance des grains. Cependant, cette microstructure, reposant sur des grains fins, n'est pas stable d'un point de vue thermodynamique. Ainsi, pour des températures supérieures à 1000 °C, une croissance des grains intervient et s'accompagne d'une diminution de la résistance mécanique [22]. En outre, ce phénomène est encore plus prononcé lorsque les fibres sont utilisées dans un composite oxyde avec une matrice en alumine pure [23]. Cette croissance anormale des grains est due à la diffusion de la silice résiduelle des fibres vers la matrice. Autrement dit, le rôle inhibiteur que pouvait jouer la silice n'est plus assuré. Afin de limiter cette diffusion, Schmücker et Mechnich [6] ont dopé la matrice en alumine avec une faible quantité (1%mass.) de silice. Un tel dopage permet ainsi au matériau composite de conserver ses propriétés mécaniques à plus haute température.

Les fibres **Nextel™ 720** présentent initialement des propriétés mécaniques plus faibles que les Nextel™ 610. Toutefois, leur tenue en température est plus élevée. En effet, elles présentent une très bonne résistance au fluage pour des températures pouvant atteindre 1200 °C ; ce qui en fait la fibre oxyde la plus résistante à ce type de sollicitation [24]. Ce comportement résulte là encore de la microstructure. D'un côté, la phase cristalline des fibres contient une grande quantité de mullite (55-60%vol.) [20], qui est un matériau naturellement plus résistant au fluage que l'alumine. D'un autre côté, les grains de mullite ont une taille plus importante ($\approx 0,5 \mu\text{m}$). La tenue au fluage est ainsi favorisée, même si cela se fait au détriment de la résistance mécanique, puisque la vitesse de fluage est inversement proportionnelle à la taille des grains.

Le choix de la nuance des fibres est en conséquence dicté par l'application visée. Les fibres Nextel™ 610 seront privilégiées dans le cas de sollicitations mécaniques importantes à des températures modérées tandis que les Nextel™ 720 seront préférées pour une tenue à haute température.

1.1.2.2 Les systèmes oxydes mono-constituants ou binaires composant la matrice

La matrice des composites oxydes repose principalement sur des systèmes faisant intervenir de la silice (SiO_2), de l'alumine (Al_2O_3) ou de la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Ces composés sont utilisés du fait de leur faible densité, de leur stabilité chimique à haute température sous environnement oxydant et de leur compatibilité avec les fibres oxydes [25]. La Table 1.2 expose leurs principales propriétés.

Table 1.2 – Propriétés de matériaux oxydes denses : silice, alumine et mullite [26, 27]

	Silice SiO_2	Alumine Al_2O_3	Mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Masse volumique ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,2	3,96	3,2
Module d'Young (GPa)	73	370	130
Résistance mécanique en traction (MPa)	110	500	200
Ténacité ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	0,79	4,5	2,5
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1710	2050	1830
Coefficient d'expansion thermique entre 20°C et 1000°C (10^{-6}K^{-1})	0,4	8,0	4,5

Des matrices entièrement composées de **silice** ont été considérées pour des CMC oxydes du fait de leur excellente résistance à l'oxydation et de leur facilité de mise en œuvre [28]. Néanmoins, leurs propriétés se dégradent, de manière significative, pour des températures supérieures à 950°C .

L'**alumine** possède de bonnes propriétés intrinsèques à la fois d'un point de vue mécanique (bonne résistance à la rupture, haut module d'élasticité, dureté élevée et résistance à l'usure), thermique (bonne conductivité et faible dilatation) et chimique (stable en environnement oxydant) [29]. En plus de sa grande stabilité thermomécanique, elle présente une cinétique de frittage rapide pour des températures inférieures à celles de dégradation des fibres Nextel™. Ainsi, l'alumine est un matériau particulièrement intéressant pour composer la matrice d'un CMC oxyde/oxyde.

La **mullite** est caractérisée par une excellente résistance au fluage [27]. En outre, sa faible cinétique de frittage, pour des températures inférieures à 1300°C , lui assure une stabilité microstructurale, et donc mécanique, jusqu'à ces niveaux de température. Cependant, cette faible cinétique est problématique pour l'élaboration de composites. En effet, la mullite nécessite des températures de frittage qui entraînent généralement une dégradation des fibres oxydes.

D'autre part, des systèmes binaires sont également considérés pour former la matrice. Ils permettent de conférer au composite de nouvelles propriétés.

Par exemple, l'utilisation de matrices reposant sur un mélange **mullite-alumine** a permis de pallier la problématique liée à la faible cinétique de frittage de la mullite. En effet, de fines particules d'alumine, pour lesquelles des mécanismes de frittage plus rapides sont activés à plus basse température, sont associées aux particules de mullite assurant la tenue mécanique de la matrice (Figure 1.4). Autrement dit, le frittage de l'alumine permet de lier les particules de mullite. Suivant les propriétés recherchées, une proportion de mullite et d'alumine adéquate est à

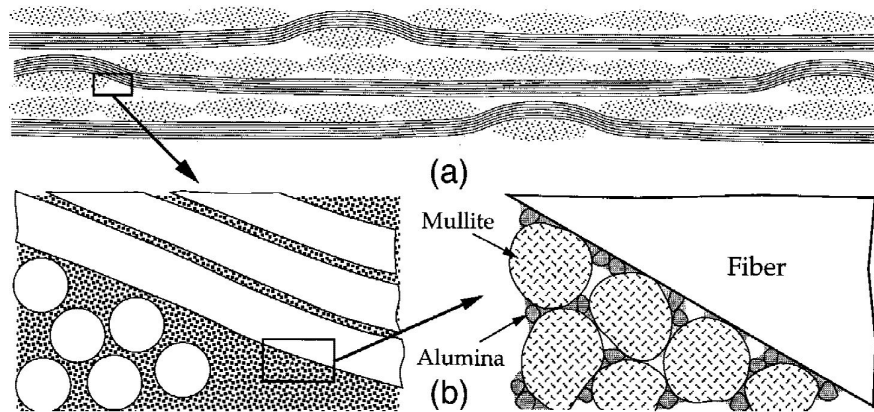


Figure 1.4 – Schéma de la microstructure d'un CMC oxyde/oxyde à matrice poreuse mullite-alumine. Taille des particules de mullite = $1\ \mu\text{m}$ - Taille des particules d'alumine = $0,2\ \mu\text{m}$ [14]

déterminer [30]. En outre, ce type de système présente une très bonne stabilité thermomécanique à long terme [3]. Aussi, en plus des particules, l'alumine peut être apportée via l'utilisation d'un précurseur [31]. Toutefois, cette méthode nécessite des étapes supplémentaires lors de l'élaboration du composite.

Le mélange **alumine-silice** est également très prometteur [4]. En effet, il présente de bonnes propriétés mécaniques jusqu'à des températures de $1000\ ^\circ\text{C}$ [5]. En outre, les études rapportées dans la littérature considèrent un mélange d'alumine, sous forme de particules, et de silice, issue d'un précurseur polymérique [2]. Aucune étude ne s'est intéressée au cas où ces espèces étaient toutes les deux présentes, initialement, sous forme de particules.

1.1.3 L'élaboration des CMC oxyde/oxyde

Bien que la fabrication des composites oxydes nécessite plusieurs étapes, elle demeure plus facile à mettre en œuvre et engendre moins de coûts en comparaison aux méthodes classiquement utilisées pour les systèmes non oxydes avec notamment le procédé CVI (*Chemical Vapor Infiltration*). Deux étapes sont particulièrement essentielles pour l'élaboration d'un CMC oxyde/oxyde. Il s'agit de l'imprégnation du renfort fibreux par la matrice et du frittage partiel de cette dernière.

1.1.3.1 Une mise en œuvre nécessitant plusieurs étapes

De multiples techniques permettant la mise en œuvre de composites oxydes ont été rapportées dans la littérature. En outre, elles s'attachent toutes à suivre les mêmes étapes principales de fabrication. Celles-ci sont décrites sur la Figure 1.5.

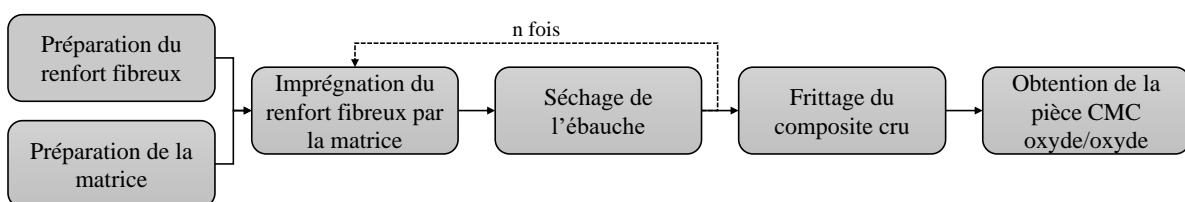


Figure 1.5 – Organigramme des principales étapes de mise en œuvre d'un CMC oxyde/oxyde

Tout d'abord, la phase amont du procédé de mise en œuvre comprend la **préparation du renfort fibreux et de la matrice**. L'armure textile, généralement tissée bidirectionnelle, subit au préalable un traitement thermique de désensimage afin de retirer la couche organique présente autour des fibres. Cet ensimage, qui a facilité le tissage du renfort, doit être retiré de sorte à assurer un contact direct entre les fibres et la matrice. Cette dernière est quant à elle initialement présente sous forme de particules. Celles-ci sont dispersées dans un liquide et l'ensemble est alors appelé suspension. Un précurseur organique de céramique peut également être considéré pour la matrice.

L'**imprégnation du renfort fibreux par la matrice** constitue la première étape clé du procédé de mise en œuvre d'un composite oxyde (cf. Section 1.1.3.2). En effet, celle-ci doit permettre une répartition homogène des particules oxydes au sein de la structure fibreuse.

Suite à l'imprégnation, un **séchage de l'ébauche** est effectué. Il permet l'évaporation de la phase liquide. Un premier traitement thermique de pyrolyse peut également avoir lieu afin de transformer le polymère du précurseur en céramique. Suivant la quantité de matrice apportée, le cycle imprégnation-séchage peut être répété plusieurs fois.

La dernière étape du procédé consiste à réaliser le **frittage du composite cru** (cf. Section 1.1.3.3). Ce traitement thermique final est essentiel dans la mesure où il doit permettre à la matrice d'atteindre le niveau de porosité attendu d'un composite à matrice faible.

La **pièce CMC oxyde/oxyde** est alors obtenue. Les procédés de fabrication permettent de produire des structures de formes complexes pouvant être, par exemple, incorporées au niveau des arrières-corps des moteurs d'avions. Il s'agit notamment de tuyères (moteur Trent 1000 de Rolls-Royce) ou de mélangeurs (moteur Passport 20 de General Electric).

1.1.3.2 Des procédés par voie liquide pour imprégner le renfort

L'étape d'imprégnation du renfort par la matrice a pour objectif de remplir, de manière homogène, les espaces vides au sein de la structure fibreuse, et ce, aussi bien, dans les zones inter-mèches (entre les fils) qu'intra-mèches (à l'intérieur des fils). Plusieurs méthodes ont été considérées dans la littérature :

- des méthodes d'imprégnation simple qui consistent à enduire chaque pli de l'empilement par la suspension [17] ;
- des méthodes d'infiltration (*Slurry Infiltration*) où la suspension est directement déposée sur l'empilement et où son infiltration est favorisée par la mise sous vide de l'ébauche [14] ;
- des méthodes d'injection, reprenant notamment les procédés RTM (*Resin Transfer Molding*) ou *Flexible Injection* [18], qui reposent sur l'introduction de la matrice dans un moule contenant le renfort fibreux afin de forcer l'imprégnation ;
- des méthodes « pre-preg » (pré-imprégnation) qui permettent de conserver les plis imprégnés avant de les empiler pour former la pièce composite [25] ;
- et d'autres méthodes plus atypiques comme la *VibroIntrusion* [32] ou les procédés en voie colloïdale [33].

La plupart de ces techniques dérivent des procédés par voie liquide, communément utilisés lors de la mise en œuvre de composites à matrice organique [34]. Ces procédés permettent de fabriquer, facilement et à moindres coûts, des pièces de formes complexes. En outre, la qualité de l'imprégnation repose sur la capacité de la suspension à s'écouler dans le renfort. En effet, la création de zones sèches [35] ou l'existence de phénomènes de filtration [36] constituent des sources d'hétérogénéité (macroporosités, porosités intra-mèches, etc.) pouvant conduire à une fragilisation prématurée du composite [37]. Ainsi, il est nécessaire de contrôler les caractéristiques physico-chimiques des suspensions. En particulier, il est important d'utiliser des particules de

petites tailles [33] afin que celles-ci puissent s'infiltrer dans tous les espaces du renfort dont les intervalles intra-mèches. De plus, un contrôle de la viscosité de la suspension est primordial [38] étant donné que cette propriété gouverne au premier ordre l'écoulement.

1.1.3.3 Un traitement de frittage pour densifier partiellement la matrice

L'étape de frittage permet, d'un côté, de créer des liens entre les particules mais aussi des liaisons fibre/matrice et, d'un autre côté, de densifier partiellement la matrice afin que celle-ci atteigne un niveau de porosité compris entre 30% et 40%vol. Le contrôle des paramètres de ce traitement thermique, dont en particulier la température, est tout aussi capital. En effet, étant donné que les particules définissent l'aptitude au frittage de la matrice, les paramètres de ce traitement doivent être adaptés suivant les caractéristiques de la poudre utilisée. Par exemple, si la température est trop élevée, une densification excessive de la matrice peut avoir lieu [39]. Dans ce cas, la porosité matricielle n'est plus suffisamment élevée pour permettre la déviation des fissures à l'interface fibre/matrice, ce qui fragilise le matériau [40]. Une température trop élevée peut également engendrer, d'autre part, une dégradation des fibres. Aussi, au cours du frittage (mais également du séchage et de la pyrolyse), un fort différentiel de comportement dilatométrique existe entre les fibres, qui sont déjà frittées, et la matrice, qui va se consolider. Autrement dit, au cours de ce premier cycle thermique vu par le composite, des niveaux de contraintes importants sont générés dans le matériau dont notamment dans la matrice. En conséquence, un endommagement par fissuration matricielle est fréquemment constaté dans les zones riches en matrice. Un exemple est indiqué sur la Figure 1.6. La microstructure représentée permet également d'illustrer la problématique d'homogénéité relative à l'étape d'imprégnation, tant dans les espaces inter-mèches qu'intra-mèches.

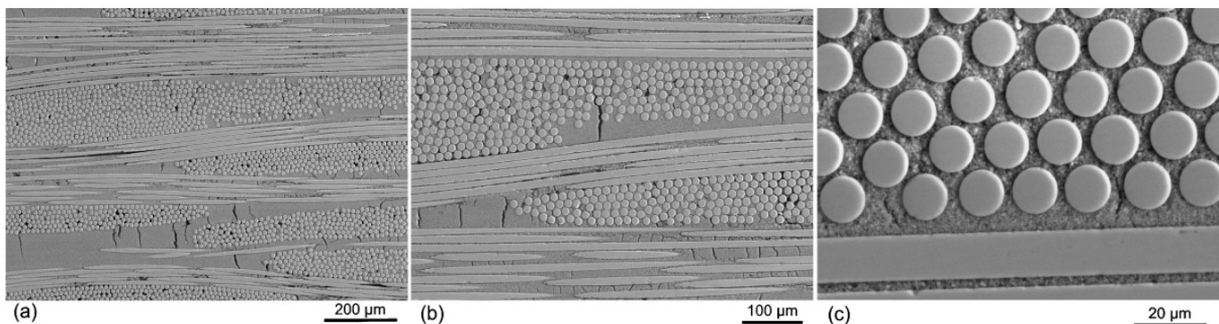


Figure 1.6 – Observations MEB de la microstructure d'un composite Nextel™ 610/mullite à matrice poreuse et à renfort bidirectionnel. (a) Présence de fissures de retrait dans les zones riches en matrice - (b) Bonne imprégnation de la matrice dans les espaces inter-mèches avec présence de quelques zones sèches - (c) Bonne imprégnation de la matrice dans les espaces intra-mèches [33]

1.1.4 Le comportement mécanique des CMC oxyde/oxyde

Les composites oxydes, caractérisés mécaniquement dans la littérature, utilisent, en général, des renforts bidirectionnels. Ainsi, des essais de traction, dans les directions $0^\circ/90^\circ$ et $\pm 45^\circ$ par rapport à l'axe des fibres, sont communément réalisés. Ils permettent d'obtenir, respectivement, la contribution des fibres et de la matrice au comportement du composite. D'autres modes de sollicitation sont également étudiés afin de rendre compte de manière plus complète de la tenue mécanique du CMC.

1.1.4.1 Un comportement linéaire en traction dans l'axe des fibres

Le comportement mécanique des CMC oxyde/oxyde en traction, dans la direction $0^\circ/90^\circ$, est essentiellement linéaire, avec la présence de faibles déformations permanentes (Figure 1.7).

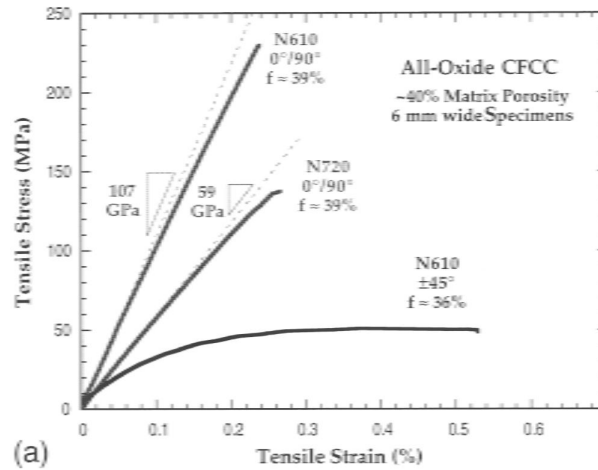


Figure 1.7 – Courbe contrainte-déformation de composites Nextel™ 610/mullite-alumine et Nextel™ 720/mullite-alumine sollicités, à température ambiante, en traction dans les directions $0^\circ/90^\circ$ et $\pm 45^\circ$ [14]

L'absence de non-linéarités plus prononcées est principalement attribuée au comportement fragile des fibres couplé au fait que la contribution de la matrice vis-à-vis de la résistance mécanique globale du composite reste modeste [3]. D'un côté, du fait de sa forte porosité, la résistance initiale (mais également le module d'élasticité) de la matrice est faible en comparaison à celle des fibres. D'un autre côté, la préexistence de fissures matricielles liées au frittage réduit également la résistance mécanique de la matrice. Ainsi, tout endommagement de celle-ci aura peu de conséquences sur la résistance globale du composite. Autrement dit, dans la direction $0^\circ/90^\circ$, le comportement du matériau est dominé par celui des fibres [3]. Par conséquent, à température ambiante, les CMC utilisant des fibres Nextel™ 610 possèdent des modules d'élasticité et des résistances à rupture élevés tandis que ceux en fibres Nextel™ 720 présentent des propriétés plus faibles.

Les faciès de rupture des composites, sollicités en traction dans la direction $0^\circ/90^\circ$, montrent une extraction importante des fibres (Figure 1.8). Les fils du renfort, tout comme les fibres d'une même mèche, ne rompent pas au même niveau. Ces observations témoignent du rôle de déviateur des fissures joué par la matrice poreuse. En outre, l'endommagement du composite débute par la propagation des fissures matricielles (préexistantes ou engendrées) [17]. Elles se propagent jusqu'aux mèches où elles vont être déviées à l'interface fibre/matrice du fait de la microporosité de cette dernière. Des décohésions entre les fibres et la matrice apparaissent alors [41]. Elles vont permettre aux fibres de rompre de manière indépendante, ce qui assure au matériau composite une tolérance à l'endommagement. Le comportement mécanique des CMC oxyde/oxyde conserve néanmoins un caractère fortement linéaire et une capacité de déformation limitée.

1.1.4.2 Une contribution majeure de la matrice au comportement en traction hors-axes

Des essais de traction réalisés dans la direction $\pm 45^\circ$ permettent de déterminer les propriétés hors-axes du composite. En comparaison aux résultats obtenus dans le sens des fibres, les valeurs

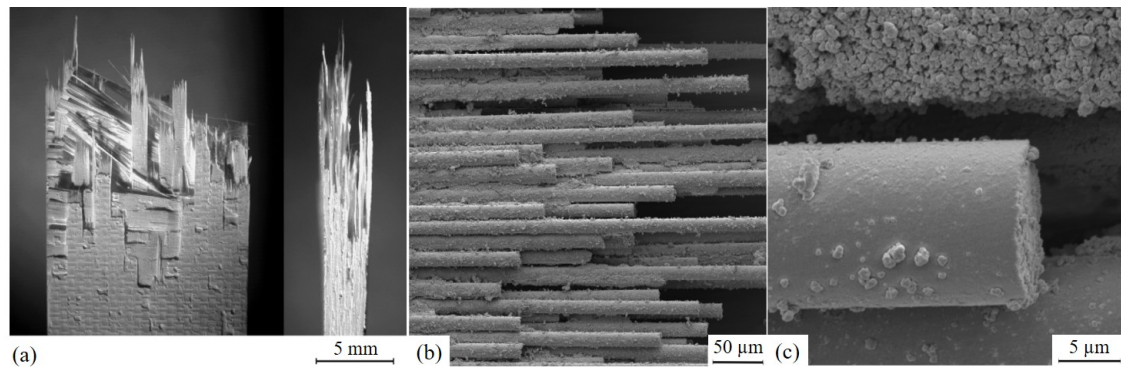


Figure 1.8 – Observations MEB des faciès de rupture d'un composite Nextel™ 720/mullite sollicité, à température ambiante, en traction dans l'axe des fibres. (a) Extraction et rupture non corrélée des fils - (b) Rupture non corrélée des fibres d'une même mèche - (c) Rupture de la fibre après sa décohésion de la matrice poreuse [33]

de module d'Young et de résistance mécanique sont plus faibles tandis que le comportement n'est plus linéaire (Figure 1.7). Cela s'explique par le fait que, dans cette direction, le comportement du composite est dominé par la contribution de la matrice [3]. En outre, la propagation des fissures matricielles conduit là aussi à la décohésion des fibres et de la matrice. Toutefois, cette dernière ne va pas provoquer la rupture des fibres mais va être à l'origine de l'apparition de délaminages importants et d'un foisonnement (Figure 1.9) qui vont conduire à la rupture du matériau. Autrement dit, celle-ci est majoritairement liée à l'endommagement progressif de la matrice.

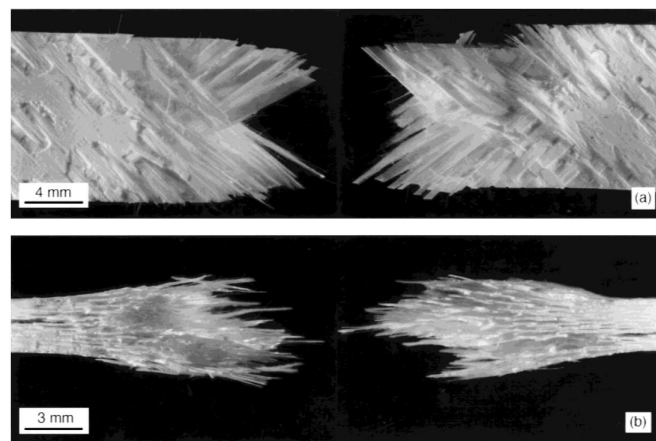


Figure 1.9 – Observations des faciès de rupture d'un composite Nextel™ 610/mullite-alumine sollicité, à température ambiante, en traction dans la direction $\pm 45^\circ$ par rapport à l'axe des fibres. (a) Vue de dessus, peu de ruptures de fibres - (b) Vue dans l'épaisseur, foisonnement important consécutif aux délaminages [42]

1.1.4.3 Le comportement des composites oxydes pour d'autres modes de sollicitation

Dans le cas de la **compression** dans le sens des fibres, la propagation des fissures matricielles au niveau de l'interface entraîne la décohésion des fibres de la matrice. Celles-ci peuvent alors se déformer librement et rompre par flambement [43]. Une perte de linéarité est ainsi observée en

fin d'essais. De plus, les niveaux de contraintes relevés sont similaires à ceux obtenus dans le cas d'une traction dans l'axe des fibres [15].

La résistance au **cisaillement inter-laminaire** peut être obtenue par des essais de flexion trois points sur appuis rapprochés. Les composites oxydes sont peu résistants à cette sollicitation [3], du fait de délaminages successifs. Toutefois, la résistance peut être améliorée en diminuant la porosité de la matrice [44]. Néanmoins, cela entraîne, par ailleurs, une fragilisation du composite dans l'axe des fibres.

Pour résumer, le comportement mécanique des CMC oxyde/oxyde repose sur un compromis. D'une part, la matrice doit être suffisamment poreuse pour favoriser la déviation des fissures et permettre au renfort de reprendre les efforts dans l'axe des fibres. D'autre part, la porosité matricielle doit être relativement faible pour accorder au composite une résistance suffisante dans le cas de sollicitations hors-axes. Ainsi, une optimisation du système matriciel, dès l'étape de formulation de la suspension, est nécessaire afin de répondre adéquatement à ce compromis suivant l'application visée.

En outre, la **stabilité thermomécanique** des CMC oxyde/oxyde repose sur la conservation, à haute température, de la microstructure des fibres et de la matrice [3]. En effet, il est rappelé que, dans ces conditions, les fibres NextelTM sont soumises à un phénomène de croissance des grains, ce qui diminue leurs résistances mécaniques. De plus, l'exposition prolongée de la structure à de hautes températures a pour effet de poursuivre la densification de la matrice [45], menaçant ainsi la tolérance à l'endommagement du composite. En particulier, Zawada *et al.* [5] ont montré que, dans le cas d'une matrice alumine-silice, la tenue au fluage du composite est limitée car, à haute température, la silice forme une phase visqueuse qui affaiblit la résistance du matériau.

Enfin, il est important de noter que plusieurs **scénarios d'endommagement** ont été proposés dans la littérature [17, 37]. Ils permettent, entre autres, d'établir une chronologie précise des mécanismes conduisant à la rupture du matériau sous différentes sollicitations.

1.2 Les aspects théoriques de la mise en suspension de particules céramiques

La mise en œuvre de composites à matrice céramique oxyde/oxyde nécessite l'utilisation de suspensions. Celles-ci comprennent une phase liquide dans laquelle les particules de poudres céramiques sont dispersées. En outre, les caractéristiques de la suspension doivent favoriser une imprégnation correcte du renfort fibreux. Or, le comportement des poudres céramiques dans l'eau est principalement conditionné par la chimie de surface des particules [46], qui peut être modifiée avantageusement en ayant recours à des additifs organiques. Il est, par conséquent, nécessaire de comprendre, en premier lieu, les phénomènes physiques intervenant au cours de la formulation des suspensions.

1.2.1 L'interface oxyde/eau et le modèle de la double couche

Lorsque des particules oxydes sont dispersées dans l'eau, qui est un solvant polaire, les groupements de surfaces réagissent avec la phase liquide afin de compléter leur coordinence. Ce phénomène d'hydratation a pour conséquence de structurer la répartition des charges au voisinage des particules. Cette distribution peut être représentée par le **modèle de la double couche** (Figure 1.10).

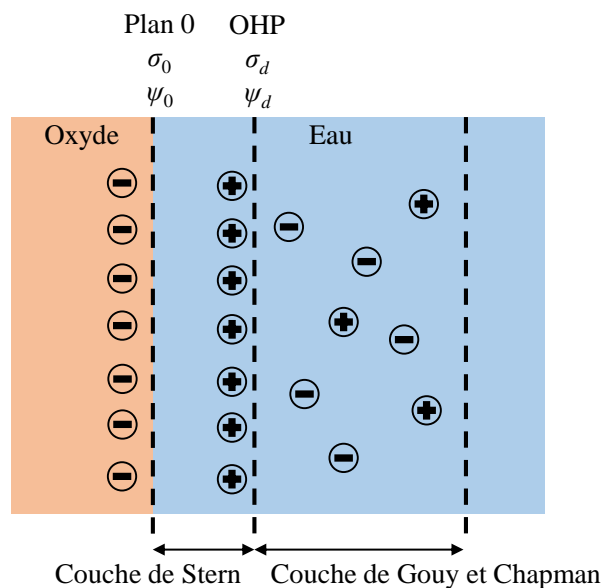
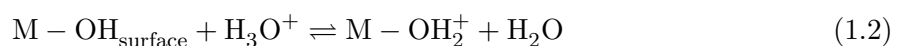
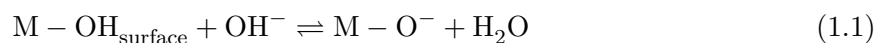


Figure 1.10 – Représentation schématique de l'interface oxyde/eau suivant le modèle de la double couche

La surface des particules oxydes est constituée de groupements hydroxyles ($M - OH_{\text{surface}}$) dont leur particularité est d'être amphotères. C'est-à-dire qu'ils peuvent, selon le pH de la solution, libérer (Eq 1.1) ou capter (Eq 1.2) des protons :



Les groupements $M - O^-$ et $M - OH_2^+$ sont localisés au niveau du **plan 0** qui est assimilé à la surface de la particule. De plus, une densité de charge σ_0 et un potentiel électrique ψ_0 y sont établis suite aux réactions d'échange indiquées précédemment. Ces équations impliquent aussi que la charge des particules peut être positive ou négative suivant le pH du milieu. Les groupements de surface polarisés vont fortement interagir avec les ions présents dans la solution. Certains sont adsorbés (chimisorbés puis physisorbés) à la surface des particules. Sur une distance généralement considérée comme étant inférieure à 1 nm, les ions adsorbés sont très fortement structurés. Cette couche compacte, aussi appelée **couche de Stern**, est délimitée par le **plan externe de Helmholtz** (OHP) de densité de charge σ_d et de potentiel électrique ψ_d . Celui-ci correspond également au plan de glissement du solvant. De plus, du fait des interactions électrostatiques, la distribution des ions de la solution continue d'être perturbée dans une couche disperse appelée **couche de Gouy et Chapman**. L'épaisseur de celle-ci est généralement associée à la **longueur de Debye-Hückel**. Notée κ^{-1} , elle s'exprime par la relation :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot N_A \cdot e^2 \cdot I} \right)^{1/2} \quad (1.3)$$

où ϵ représente la permittivité diélectrique de la solution, k_B la constante de Boltzmann, T la température, N_A le nombre d'Avogadro, e la charge élémentaire et I la force ionique de la solution. Toutefois, il s'agit d'une simplification courante étant donné que cette longueur ne correspond pas précisément à l'épaisseur de la couche diffuse. Elle représente plutôt une distance caractéristique de la double couche permettant de rendre compte de la portée de l'interaction électrostatique de la particule.

Enfin, le potentiel électrique ψ_d du plan externe de Helmholtz est assimilé au **potentiel électrocinétique zêta**. Celui-ci, noté ζ , traduit la répulsion mutuelle des particules et constitue donc la caractéristique essentielle pour évaluer les propriétés de la suspension. Seul potentiel mesurable pour les particules oxydes, il est calculé à partir de la mobilité électrophorétique. En outre, le **point isoélectrique** (IEP) est défini comme le pH pour lequel le potentiel zêta s'annule. Par conséquent, si la valeur du pH de la suspension est supérieure à celle de l'IEP, alors le potentiel ζ est négatif. Dans le cas contraire, il est positif.

1.2.2 La théorie D.L.V.O. pour évaluer la stabilité d'une suspension

La stabilité d'une suspension repose sur la qualité de la dispersion des particules au sein de la solution. Dans le cas contraire, une instabilité du système se produit et entraîne alors l'agglomération, la coagulation ou la floculation des particules. La théorie D.L.V.O. (Derjaguin, Landau [47] et Verwey, Overbeek [48]) établit le bilan des forces attractives et répulsives agissant entre les particules. Autrement dit, elle décrit le potentiel d'interaction entre deux entités dans une suspension. Cette théorie permet ainsi de déterminer la hauteur de la barrière énergétique permettant d'éviter le contact permanent entre les particules.

1.2.2.1 Les forces de Van der Waals pour l'attraction

Les forces de Van der Waals caractérisent l'attraction entre particules, résultant des interactions dipolaires ayant lieu au niveau moléculaire. Dans le cas de deux particules sphériques de rayons r_i et r_j dont les centres sont séparés d'une distance d_{ij} , le potentiel d'interaction peut s'écrire [49] :

$$V_A = -\frac{A_{ij}}{6} \left[\frac{2r_i r_j}{d_{ij}^2 - (r_i + r_j)^2} + \frac{2r_i r_j}{d_{ij}^2 - (r_i - r_j)^2} + \ln \left(\frac{d_{ij}^2 - (r_i + r_j)^2}{d_{ij}^2 - (r_i - r_j)^2} \right) \right] \quad (1.4)$$

avec A_{ij} la constante de Hamaker dépendant des particules considérées et de la nature du solvant.

1.2.2.2 Les forces électrostatiques pour la répulsion

Lorsque deux particules chargées s'approchent l'une de l'autre, leurs couches diffuses se superposent. Une interaction électrostatique est ainsi mise en jeu du fait de l'augmentation locale de la concentration en ions dans la zone de recouvrement. Dès lors, le potentiel de répulsion électrostatique peut s'écrire [50] :

$$V_R = \pi \epsilon \frac{r_i r_j}{r_i + r_j} (\psi_i^2 + \psi_j^2) \left[\frac{2\psi_i \psi_j}{\psi_i^2 + \psi_j^2} \ln \left(\frac{1 + e^{-\kappa(d_{ij} - r_i - r_j)}}{1 - e^{-\kappa(d_{ij} - r_i - r_j)}} \right) + \ln(1 - e^{-2\kappa(d_{ij} - r_i - r_j)}) \right] \quad (1.5)$$

où les potentiels ψ_i et ψ_j peuvent être respectivement assimilés aux potentiels électrocinétiques des particules i et j .

1.2.2.3 Interprétation du potentiel total au regard de la stabilité

Le potentiel total correspond à la somme des contributions d'attraction et de répulsion : $V_T = V_A + V_R$. Selon la suspension étudiée, l'évolution de ce potentiel en fonction de la distance de séparation entre les particules peut présenter différents profils. Dans le cas le plus général (Figure 1.11), le graphe présente un maximum et deux minima.

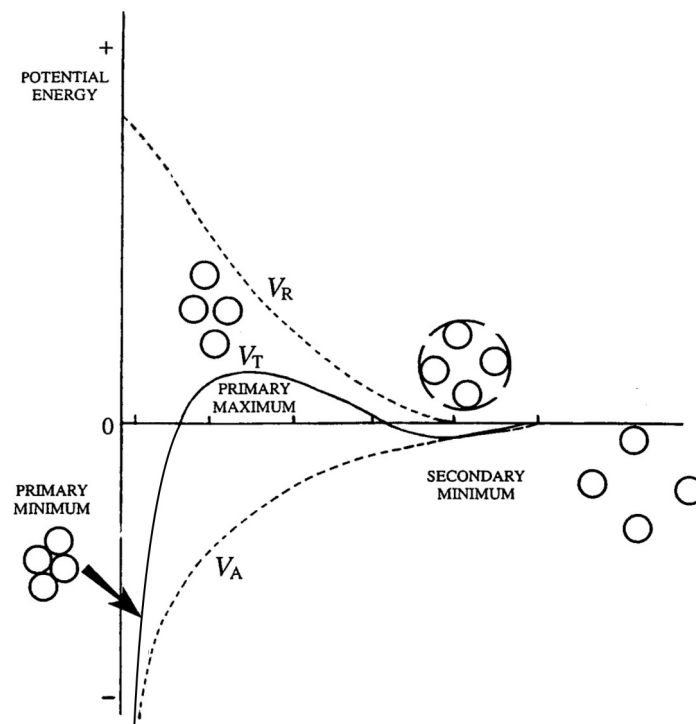


Figure 1.11 – Évolution du potentiel total de la théorie D.L.V.O. en fonction de la distance entre les particules. V_T : Potentiel total - V_A : Potentiel d'attraction - V_R : Potentiel de répulsion (adaptée de [51])

Si la distance entre les particules est importante, les forces d'attraction et de répulsion n'ont pas d'influence significative sur le comportement de la suspension. Cependant, cette distance peut diminuer. En effet, plus la concentration volumique en solide est élevée, plus la distance entre les

particules est faible. En outre, celles-ci sont également soumises à des mouvements constants, par exemple browniens. Pour des distances plus faibles (au niveau du minimum secondaire), le potentiel d'attraction prédomine mais reste relativement faible de sorte que la coagulation qui en résulte soit réversible. La courbe présente ensuite un maximum, appelé **barrière de potentiel**. Si sa valeur est suffisamment élevée, les mouvements des particules ne peuvent pas fournir l'énergie nécessaire à un franchissement. La suspension reste donc **stable**. Dans le cas contraire, la distance devient assez faible pour que les particules puissent s'agglomérer (premier minimum). La suspension est alors dite **instable**.

Cependant, certaines limitations ont été formulées concernant la théorie D.L.V.O. et sa capacité à décrire les interactions lorsque les particules sont proches [52]. Dans ce cas, des forces dites non-D.L.V.O., comme les forces d'hydratation [53], doivent être introduites.

En pratique, il est d'usage de corrélérer la stabilité de la suspension à la valeur du potentiel zêta. En effet, il est communément admis qu'une valeur absolue supérieure à 40 mV correspond, à température ambiante, à une stabilisation électrostatique satisfaisante [46].

1.2.3 Favoriser la dispersion des particules à l'aide d'additifs organiques

Il est possible d'améliorer la dispersion de particules oxydes dans une solution aqueuse, en particulier, lorsque la suspension est fortement chargée en solide ou lorsque la barrière de potentiel est relativement faible. Différentes méthodes peuvent être envisagées comme la modification de la force ionique à travers la conductivité électrique ou encore la modification du pH. Cependant, ces démarches présentent certaines limites étant donné qu'elles obligent la suspension à opérer dans des domaines chimiques particuliers pouvant être incompatibles ou difficiles à mettre en œuvre lors de son utilisation. Ainsi, le recours à des molécules organiques, appelées **dispersants**, est généralement réalisé. En effet, l'adsorption de polymères à la surface des particules permet de modifier la chimie de l'interface solide/liquide [46]. Suivant l'affinité de la molécule avec la surface, plusieurs conformations sont possibles [54]. De plus, deux mécanismes peuvent améliorer la dispersion. D'un côté, l'**effet stérique** où le réseau de macromolécules joue un rôle d'écran permet d'éviter le contact entre les particules. D'un autre côté, l'additif peut permettre d'augmenter les charges de surface et donc l'intensité des forces répulsives. La hauteur de la barrière de potentiel est alors suffisamment élevée pour assurer la stabilité de la suspension. On parle, dans ce cas, d'**effet électrostatique**. En pratique, cela revient à déplacer le point isoélectrique, c'est-à-dire modifier l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH afin que celui-ci présente, au pH naturel, une valeur appropriée pour favoriser la dispersion. Lorsque les deux effets sont simultanés, on parle de **mécanisme électrostérique**. À ce titre, des molécules de type polyélectrolyte, comme le polyacrylate d'ammonium, sont généralement considérées dans des environnements aqueux [46].

1.2.4 Le cas des suspensions bi-composant

Pour des suspensions faisant intervenir deux familles de particules, comme de l'alumine et de la silice, d'autres interactions physiques sont à prendre en compte. En effet, en plus d'échanger avec le milieu aqueux, chaque espèce est susceptible d'interagir avec son homologue. Différents comportements peuvent alors être distingués [55] :

- **l'absence d'agglomération** : les deux familles de particules restent dispersées au sein de la suspension.

- l'**homoagglomération** : l'une des espèces s'agglomère tandis que la seconde reste dispersée.
- l'**hétéroagglomération** : ce phénomène a lieu lorsque les deux éléments s'attirent mutuellement. De plus, si le rapport de taille entre les particules mises en jeu est important, alors les plus petites s'adsorbent à la surface des plus grosses [56]. Des structures de type « core-shell » sont observées et peuvent procurer au matériau des propriétés originales [57].
- l'**association d'homo- et d'hétéro-agglomération**.

1.3 La rhéologie des suspensions

Lors de la mise en œuvre des composites à matrice céramique oxyde/oxyde, l'imprégnation du renfort par la matrice repose sur la capacité d'écoulement de la suspension au sein de la structure fibreuse. La rhéologie se définit comme l'étude des déformations et des écoulements de la matière sous l'effet des contraintes appliquées. Deux types d'analyses rhéologiques peuvent être distinguées : l'analyse en écoulement et l'analyse viscoélastique. Dans le cadre de la présente étude, seule l'**analyse en écoulement** sera considérée. Autrement dit, les déformations appliquées au matériau seront irréversibles. De plus, toute réponse viscoélastique, c'est-à-dire les déformations élastiques instantanées et retardées, sera considérée comme négligeable devant celle d'écoulement. En outre, différents comportements peuvent être observés pour un fluide. Le cas des suspensions est spécifique.

1.3.1 Les différents types de comportements rhéologiques et les modèles associés

La viscosité d'un fluide est une grandeur physique qui représente la résistance au mouvement de la matière face à un écoulement. Dans le cas laminaire, la viscosité dynamique η , exprimée en Pa.s, relie la contrainte de cisaillement τ appliquée au matériau au gradient de vitesse perpendiculaire au plan de cisaillement, soit plus simplement à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, suivant la relation :

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1.6)$$

où τ s'exprime en Pa et $\dot{\gamma}$ en s^{-1} . Les fluides vérifiant cette équation sont qualifiés de **newtoniens**. Autrement dit, pour eux, la viscosité ne dépend pas de la vitesse de cisaillement ni du temps. Toutefois, tous les fluides ne vérifient pas cette indépendance. Ils sont alors dits **non newtoniens**. L'équation 1.6 définit, de ce fait, une viscosité apparente. Par conséquent, l'étude du comportement rhéologique des fluides ne peut pas se résumer à une mesure ponctuelle de la viscosité. Il est nécessaire d'étudier sa variation, ou celle de la contrainte, en fonction de la vitesse de cisaillement. Les courbes représentant cette évolution sont appelées **rhéogrammes**. Plusieurs comportements rhéologiques peuvent être distingués à température et pression constantes (Figure 1.12). Aussi, des relations empiriques, ne faisant pas intervenir la structure même du matériau, permettent de modéliser ces comportements. Autrement dit, le fluide est caractérisé d'un point de vue macroscopique.

Le comportement le plus simple est celui d'un fluide newtonien caractérisé par une relation linéaire entre la contrainte et la vitesse de cisaillement (Eq 1.6). Dans le cas des fluides non newtoniens, d'autres évolutions sont observées. Si la viscosité diminue lorsque la vitesse de cisaillement augmente, alors le fluide est dit **rhéofluidifiant** ou pseudoplastique. Dans le cas contraire où la viscosité augmente avec la vitesse, il est dit **rhéoépaississant** ou dilatant. Ces comportements sont décrits par la **loi d'Ostwald-de Waele** [58], également nommée loi puissance :

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1.7)$$

où K est une constante appelée indice de consistance et n un nombre adimensionnel appelé indice d'écoulement. Si $0 < n < 1$, le fluide est rhéofluidifiant tandis que, dans le cas rhéoépaississant, n est strictement supérieur à 1. Toutefois, un fluide ne présente, en général, ces caractères non newtoniens que sur une certaine gamme de vitesse de cisaillement. En dehors, la viscosité demeure constante. Afin de représenter de telles évolutions, plusieurs lois sont utilisées dans la littérature comme le **modèle de Cross** [59] ou celui de **Carreau-Yasuda** [60], généralisation du modèle

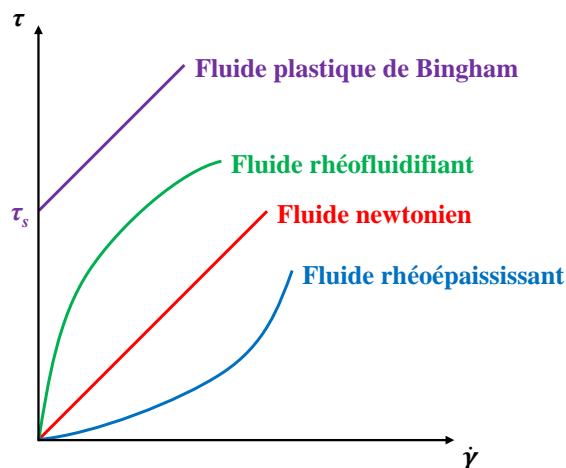


Figure 1.12 – Exemples de rhéogrammes représentant les comportements classiques de fluides newtoniens et non-newtoniens. $\tau = f(\dot{\gamma})$

de Carreau :

$$\text{Modèle de Cross : } \frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda\dot{\gamma})^n} \quad (1.8)$$

$$\text{Modèle de Carreau-Yasuda : } \frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = (1 + (\lambda\dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}} \quad (1.9)$$

avec η_0 la viscosité à cisaillement nul, η_∞ la viscosité à cisaillement infini, λ le temps caractéristique de la relaxation et a un nombre adimensionnel décrivant la transition entre les domaines newtonien et puissance.

De plus, il existe des fluides dit **plastiques** pour lesquels l'écoulement est impossible en dessous d'une contrainte de cisaillement seuil τ_s . Dans le cas où le comportement suit une loi affine après cette contrainte, le **modèle de Bingham** [61] peut être appliqué :

$$\tau = \tau_s + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (1.10)$$

où η_p représente la viscosité plastique. Elle correspond au coefficient directeur de la droite du rhéogramme. Dans le cas où le comportement ne suit pas une loi affine, le **modèle d'Herschel-Bulkley** [62] est préféré :

$$\tau = \tau_s + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1.11)$$

Bien que cette notion de contrainte seuil permette de décrire le comportement de plusieurs fluides, sa réalité physique est largement discutée dans la littérature [63].

Enfin, certains fluides présentent un comportement rhéologique dépendant du temps [64]. En pratique, cela se traduit par le fait que les valeurs de viscosité, et de contrainte, obtenues à vitesse de cisaillement croissante ne coïncident pas avec celles obtenues à vitesse décroissante. Le rhéogramme présente alors une hystérésis (Figure 1.13). Un fluide est dit **thixotrope** si à vitesse de cisaillement constante, sa viscosité apparente diminue au cours du temps. Dans le cas contraire, il est dit **antithixotrope**.

1.3.2 L'écoulement des suspensions

Une suspension correspond à la dispersion de particules de poudre dans un milieu continu liquide. Le fait d'ajouter des particules dans un fluide implique une augmentation de la viscosité. Mais cela

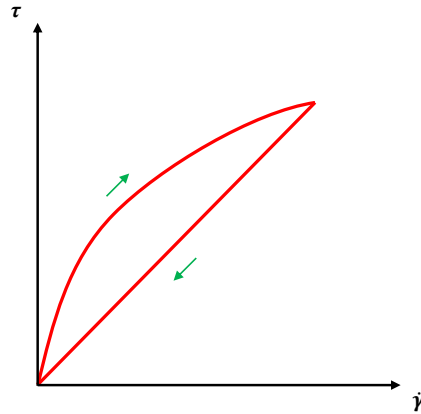


Figure 1.13 – Exemple de rhéogramme d'un fluide thixotrope

peut également être la raison qui conduit le matériau à s'éloigner d'un comportement newtonien. Étant donné que des suspensions fortement chargées en solide sont couramment utilisées dans les procédés céramiques, il convient de comprendre le lien entre le comportement rhéologique et la structure microscopique de la suspension pour laquelle les particules constituent les unités structurales du système.

1.3.2.1 Les divers régimes d'écoulement d'une suspension

Coussot et Ancy [65] ont proposé un diagramme conceptuel permettant de résumer les comportements rhéologiques possibles d'une suspension (Figure 1.14).

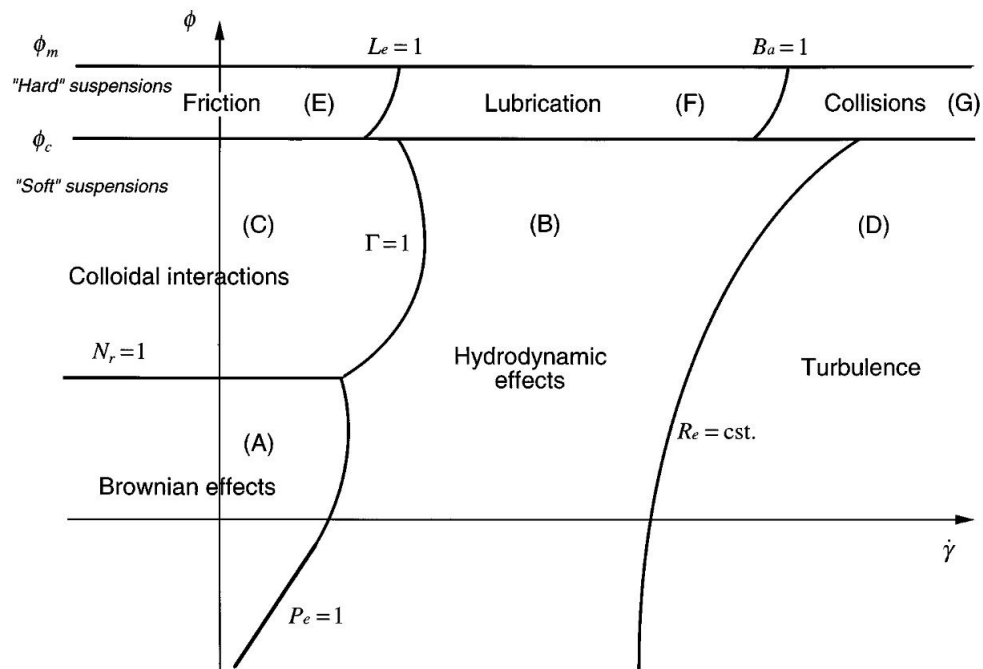


Figure 1.14 – Diagramme conceptuel des régimes d'écoulement d'une suspension suivant la concentration volumique en particules et suivant la vitesse de cisaillement [65]. Une échelle logarithmique est considérée pour la vitesse de cisaillement.

Suivant la concentration volumique en particules ϕ et suivant la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, les autres paramètres étant supposés fixes, plusieurs régimes d'écoulement sont représentés. Chacun

d'entre eux est identifié par le phénomène physique qui y prédomine. De plus, les transitions, bien que progressives, sont déterminées par des nombres adimensionnels (Pe , N_r , Γ , Le , Ba et Re).

Pour de faibles vitesses de cisaillement, les mouvements des particules d'une suspension peu chargée résultent principalement des **effets browniens** et non de l'écoulement (domaine A). Lorsque la charge en solide augmente, il y a suffisamment de particules pour qu'elles puissent interagir entre elles. Suivant l'intensité de ces **interactions colloïdales** (domaine C), une structure s'établit où chaque particule va, au repos, occuper une position d'équilibre. Tant que l'énergie apportée par l'écoulement est faible, il n'est pas possible d'extraire une particule de sa position. Ce phénomène se manifeste à travers l'existence d'une contrainte seuil. Lorsque l'énergie apportée est suffisante, l'extraction est possible et les **effets hydrodynamiques** deviennent prédominants (domaine B). Un comportement rhéofluidifiant est généralement associé à cette transition. Lorsque la vitesse de cisaillement continue d'augmenter, les effets inertiels deviennent importants. Un régime de **turbulences** (domaine D) apparaît alors. Si la charge en solide dépasse une concentration limite ϕ_c , elle-même inférieure à la concentration maximale ϕ_m , alors les contacts ayant lieu dans le réseau de particules influencent le comportement rhéologique. Le terme de suspensions granulaires est, dans ce cas, employé. À de faibles vitesses de cisaillement, les mouvements d'une particule ne mettent en jeu, avec ses voisines, que des contacts de type **frictionnel** (domaine E). Lorsque la vitesse augmente, des effets de dilatance sont possibles et entraînent l'apparition de phénomènes de **lubrification** (domaine F). De fortes vitesses peuvent, enfin, entraîner des **collisions** entre particules (domaine G).

1.3.2.2 Les modèles permettant de traduire l'augmentation de la viscosité avec la concentration volumique en particules

L'ajout de particules dans un fluide entraîne une augmentation de la viscosité. Plusieurs relations permettent, pour une vitesse de cisaillement donnée, d'estimer la viscosité de la suspension η en fonction de la concentration volumique en particules ϕ . Elles reposent sur des hypothèses simples : la suspension, où seules des interactions hydrodynamiques interviennent, contient des particules rigides, monodispersées, de formes sphériques et non miscibles dans un fluide interstitiel de viscosité η_f .

Pour des suspensions fortement diluées ($\phi < 2\% \text{vol.}$), la **relation d'Einstein** [66, 67] prédit une augmentation linéaire de la viscosité avec la concentration en particules :

$$\eta = \eta_f \cdot (1 + k_1 \cdot \phi) \quad (1.12)$$

où k_1 correspond à un facteur de forme ($k_1 = 2,5$ pour des sphères rigides). Cette relation ne fait intervenir que les perturbations hydrodynamiques des particules isolées. Toutefois, lorsque la concentration en solide augmente, les interactions hydrodynamiques entre les paires de particules doivent être considérées. Celles-ci sont prises en compte dans le **modèle de Batchelor et Green** [68] à travers l'ajout d'un terme du second ordre :

$$\eta = \eta_f \cdot (1 + k_1 \cdot \phi + k_2 \cdot \phi^2) \quad (1.13)$$

où k_2 est un facteur dépendant du type d'écoulement. Cependant, cette théorie ne permet pas de représenter le comportement de suspensions fortement chargées. En effet, l'équation 1.13 n'est valable que pour $\phi < 10\% \text{vol.}$ De plus, lorsque la concentration volumique en particules augmente, elle atteint une valeur maximale pour laquelle la viscosité de la suspension tend, d'un point de vue mathématique, vers l'infini. Or, les relations précédentes ne permettent pas de rendre compte de cet effet. Ainsi, plusieurs modèles phénoménologiques faisant intervenir une

concentration volumique maximale ϕ_{max} ont été proposés dont, en particulier, le **modèle de Krieger-Dougherty** [69] :

$$\eta = \eta_f \cdot \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-[\eta] \cdot \phi_{max}} \quad (1.14)$$

où $[\eta]$ est un paramètre appelé viscosité intrinsèque. La concentration volumique maximale (ou *maximum packing fraction*) est fonction de l'arrangement géométrique. Ce dernier dépend de la forme et de la distribution en taille des particules, et non de la taille elle-même. Des approches analytiques ont permis de déterminer certaines valeurs de ϕ_{max} suivant la nature de l'arrangement : de 0,52 pour un empilement cubique simple à 0,74 pour un empilement cubique faces centrées en passant par 0,64 pour un empilement aléatoire [70]. La viscosité intrinsèque, quant à elle, rend compte de l'effet individuel des particules sur la viscosité et dépend de la forme de celles-ci. $[\eta]$ est égale à 2,5 pour des particules sphériques et est comprise entre 3 et 5 pour des particules « allongées » et entre 4 et 10 pour des fibres [71]. **Quemada** [72] proposa, par la suite, une version simplifiée de ce modèle :

$$\eta = \eta_f \cdot \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-2} \quad (1.15)$$

où seule la concentration volumique maximale ϕ_{max} intervient. En effet, dans la majorité des cas, le produit $[\eta] \cdot \phi_{max}$ est centré autour de la valeur 2 [71].

Ces modèles ont été initialement développés pour des suspensions monodisperses soumises uniquement à des interactions hydrodynamiques. Ils ont été étendus, par la suite, au cas de suspensions bidisperses voire polydisperses. Deux paramètres essentiels sont alors à prendre en compte : d'une part, la proportion des éléments du mélange et, d'autre part, le ratio de tailles des particules mises en jeu. L'influence de ces deux facteurs est généralement prise en compte à travers la fraction volumique solide maximale [73]. De plus, ces modèles ont été élargis à d'autres régimes d'écoulement comme les effets browniens ou les interactions colloïdales. D'un côté, des approches considèrent que la fraction volumique solide maximale dépend de la vitesse de cisaillement [70]. D'autres estiment que, suivant l'arrangement, une partie du fluide interstitiel est piégée entre les particules et ne participe pas à l'écoulement. Ainsi, cela revient à prendre en compte une concentration effective ϕ_{eff} dans les équations [74].

1.4 Le frittage de poudres céramiques

La seconde étape essentielle de la mise en œuvre des composites à matrice céramique oxyde/oxyde est le frittage de la matrice. En effet, tout en évitant la dégradation des fibres, cette opération doit permettre de densifier partiellement le système matriciel jusqu'à un niveau de porosité de l'ordre de 30% à 40%vol. [3]. Par définition, le frittage permet, sous l'action de la chaleur, d'établir des liaisons entre les grains d'un compact, initialement pulvérulent, afin de lui conférer une certaine consolidation [75]. En outre, ce traitement thermique conduit, dans certains cas, à la formation d'un nouveau constituant. Par exemple, la mullite, en tant que seule solution solide du diagramme de phase alumine-silice, peut être obtenue par frittage réactif [76].

1.4.1 Le frittage, un traitement thermique de consolidation et de densification

1.4.1.1 Quelques généralités

Le frittage est un traitement thermique permettant de consolider un compact de poudre et de le densifier, totalement ou partiellement. Cette consolidation est obtenue en minimisant l'énergie superficielle du matériau grâce à un apport d'énergie thermique ne conduisant pas à la fusion d'au moins un des constituants. La pièce, préalablement mise en forme, est appelée pièce en cru ou vert. Au cours du traitement de frittage, elle se consolide et se densifie, ce qui entraîne une diminution de son volume. Il s'agit du **phénomène de retrait**. Ainsi, le frittage est généralement décrit à l'aide de deux grandeurs complémentaires. D'une part, la proportion du volume total de l'échantillon occupé par les pores est appelée **porosité**. D'autre part, le **taux de densification**, ou **densité relative**, représente le rapport entre la densité mesurée de l'échantillon et sa densité théorique, c'est-à-dire celle du matériau totalement dense, ne présentant aucune porosité.

D'un point de vue technologique, le **frittage naturel**, réalisé sous air ou sous atmosphère contrôlée sans contrainte mécanique, est distingué du **frittage sous charge** où une pression extérieure est appliquée simultanément au chauffage. Ce dernier est tout particulièrement considéré pour des matériaux difficiles à fritter ou pour obtenir des densités relatives proches de l'unité.

D'un point de vue physico-chimique, deux types de frittage existent : le **frittage en phase solide** (cf. Section 1.4.1.2) et le **frittage en phase liquide** (cf. Section 1.4.1.3). Dans le premier cas, tous les constituants restent sous forme solide tandis que, dans le second, une quantité de liquide apparaît. Les mécanismes associés à chacun de ces frittages sont présentés ultérieurement. En outre, le frittage est dit **non réactif** si aucun nouveau constituant n'est formé au cours du traitement thermique. Dans le cas contraire, le frittage devient **réactif**. Ceci peut particulièrement se produire lorsque la poudre initiale comprend plusieurs éléments et/ou constituants.

D'un point de vue expérimental, le frittage est défini par les paramètres suivants : la température, le temps, les rampes de montée et de descente en température, l'atmosphère et la charge exercée. En outre, les conditions appliquées au compact sont à ajuster suivant ses caractéristiques de départ comme sa densité à cru ou la taille de ses particules. En effet, une densité à cru élevée favorise la densification [77] étant donné qu'initialement, le nombre de contacts entre les particules est important et que le volume des pores est faible. De même, une diminution de la taille des particules permet d'augmenter l'aptitude au frittage du matériau [78].

Enfin, étant donné que le frittage représente la première montée en température vue par le compact cru, le début de ce traitement peut correspondre à des phases de **séchage**, c'est-à-dire à l'évaporation de la phase aqueuse, et de **déliantage**, où les composés organiques, utilisés lors des étapes précédentes, sont éliminés.

1.4.1.2 Le frittage en phase solide

Le frittage en phase solide peut être monophasé ou polyphasé mais, dans tous les cas, l'ensemble des constituants restent sous forme solide au cours du traitement. D'un point de vue thermodynamique, un système dispersé tend toujours à évoluer vers un système massif afin de réduire son énergie superficielle. De plus, une force motrice du frittage réside dans la courbure des interfaces. En effet, celle-ci génère, au niveau des joints de grains, des contraintes mécaniques qui vont naturellement faire évoluer le milieu dans le sens thermodynamique.

Si le compact pulvérulent est porté à une température suffisante pour permettre le frittage lors d'un palier isotherme, sa densité relative va évoluer au cours du temps suivant une courbe similaire à celle représentée sur la Figure 1.15.

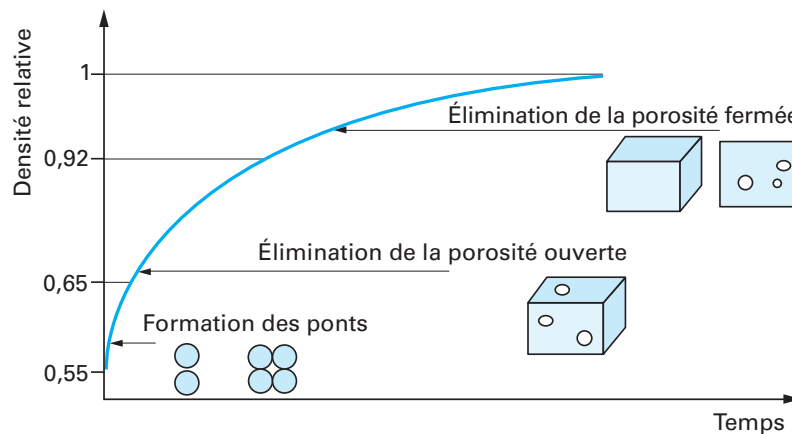


Figure 1.15 – Évolution de la densité relative d'un matériau au cours de son frittage en phase solide sous conditions isothermes [75]

Trois étapes peuvent être distinguées [75] :

- **Formation des ponts** : au départ, la pièce en cru possède approximativement, selon la méthode de mise en forme, une densité relative de 0,55. Dès les premiers instants, des ponts vont rapidement se créer entre les grains du fait des forces électrostatiques ou des liaisons chimiques entre les espèces superficielles. Chaque pont a une surface torique comprenant deux rayons de courbure : l'un positif et l'autre négatif. L'existence de ces différentes courbures induit des gradients de contrainte dans le solide et des gradients de pression dans la phase gazeuse. Ils vont alors activer des phénomènes de transport de matière. Pour cette étape de consolidation, ce sont principalement des transports de matière en surface, via des mécanismes de diffusion superficielle ou d'évaporation-condensation, qui ont lieu. Étant donné que la matière nécessaire à la construction du pont provient de la surface, celui-ci s'agrandit sans qu'il y ait pour autant une modification de la distance entre les grains. Autrement dit, le matériau acquiert une certaine résistance mécanique mais sa densité n'augmente pas de manière significative. Cette étape de construction des ponts prend fin pour une densité relative proche de 0,65.
- **Élimination de la porosité ouverte** : le matériau forme alors une structure tridimensionnelle traversée par des pores tubulaires communiquant avec l'extérieur. Il s'agit de la porosité ouverte. C'est au cours de cette étape que s'opère une grande partie de la densification. Elle fait intervenir des transports de matière en volume via des mécanismes de diffusion aux joints de grains et de diffusion en volume. Les flux imposent alors un rapprochement des centres des particules qui conduit à l'élimination de la porosité ouverte. En outre, ce rapprochement se traduit macroscopiquement par un retrait de l'échantillon

qu'il est possible de suivre par dilatométrie. Autrement dit, cette étape entraîne une forte augmentation de la densité relative (jusqu'à 0,92).

- **Élimination de la porosité fermée** : dès lors, seuls des pores emprisonnés à l'intérieur du solide demeurent. La dernière étape du frittage consiste donc à éliminer cette porosité fermée. À ce stade, le grossissement des grains est prédominant. Toutefois, cette étape est lente et difficile étant donné que les gaz piégés doivent être évacués par diffusion à travers le volume.

1.4.1.3 Le frittage en phase liquide

Le frittage en phase liquide est nécessairement polyphasé et requiert qu'une partie de la matière soit présente sous forme liquide. Le recours à ce type de traitement peut permettre d'abaisser la température de frittage de constituants céramiques particulièrement réfractaires. Il fait intervenir trois étapes principales [79, 80] : le réarrangement des particules, la dissolution-précipitation et la coalescence des grains. En outre, ces différents stades, schématisés sur la Figure 1.16, se chevauchent au cours du temps (Figure 1.17). En effet, l'importance relative de chacune de ces étapes varie suivant la quantité de liquide.

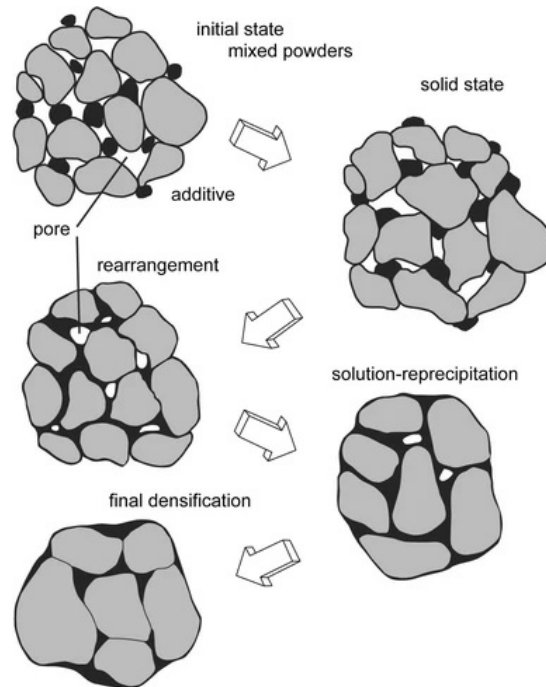


Figure 1.16 – Schéma représentatif des évolutions microstructurales d'un matériau, composé initialement de deux familles de particules, au cours des différentes étapes de son frittage en phase liquide [81]

Le **réarrangement des particules** est caractérisé par une augmentation rapide de la densité relative du matériau. Dès que le liquide apparaît, celui-ci s'écoule dans les pores et vient se répartir dans le volume afin de créer des ponts entre les grains. Les particules peuvent alors, sous l'effet des forces capillaires, glisser les unes par rapport aux autres. Autrement dit, le liquide joue un rôle de lubrifiant. En outre, la cinétique de cette première étape est d'autant plus élevée que la viscosité du liquide est faible et que sa capacité à mouiller les grains est importante.

Par la suite, les particules sont séparées par un fin film de liquide. Un phénomène de **dissolution-précipitation** s'opère alors. En effet, les déséquilibres thermodynamiques au niveau de l'interface

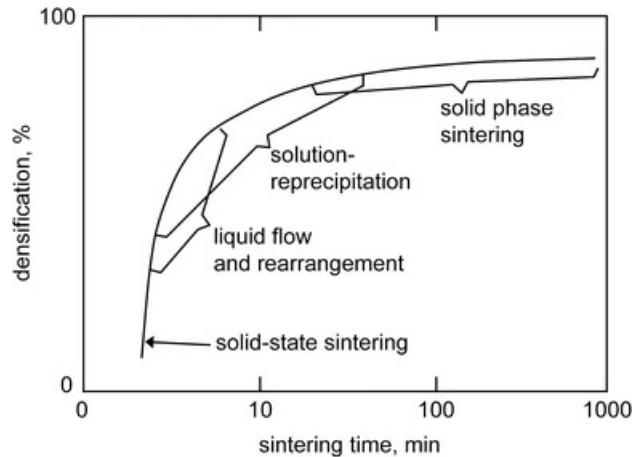


Figure 1.17 – Évolution de la densité relative d'un matériau au cours de son frittage en phase liquide sous conditions isothermes [81]

solide/liquide favorisent le transport de matière. Ce phénomène se décompose en trois étapes : la dissolution à l'interface solide/liquide, le transfert et la diffusion des espèces dissoutes dans le liquide et, enfin, la précipitation. De plus, il tend à faire disparaître la courbure des interfaces. Cette modification de la forme des grains conduit alors à leur rapprochement. Il y a donc densification. Suivant la solubilité et la capacité de diffusion de l'espèce solide dans la phase liquide, l'une des deux premières étapes de la dissolution-précipitation va limiter la cinétique de densification.

Enfin, le frittage en phase liquide s'accompagne d'une **coalescence des grains** résultant de la dissolution des petites particules et de leur précipitation sur les plus grosses. De plus, des lois cinétiques similaires à celles rencontrées dans le cas du frittage en phase solide permettent de décrire ce grossissement par mûrissement d'Ostwald.

En outre, la viscosité du liquide constitue un paramètre important du frittage, notamment lors de l'étape de réarrangement. Si la viscosité est faible, alors l'écoulement et la répartition du liquide dans le volume est rapide. Dans le cas contraire, la répartition de la phase visqueuse est lente, ce qui limite la cinétique d'évolution de la microstructure. Le terme de **frittage par flux visqueux** est alors employé [82]. Ce type de comportement est généralement observé pour des espèces dont la viscosité varie très progressivement avec la température. C'est par exemple le cas des matériaux amorphes riches en silice.

1.4.2 La mullite, seule solution solide du diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Le diagramme de phase constitue un outil essentiel pour comprendre le comportement d'un système au cours du frittage. En effet, il permet, d'une part, de déterminer les phases en présence lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint et, d'autre part, d'identifier les composés créés lors d'un frittage réactif. En particulier, c'est le cas de la mullite qui peut être formée lors du frittage dans le système alumine-silice. L'objectif de ce paragraphe est de décrire brièvement le diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Figure 1.18).

Le premier diagramme a été proposé par Bowen et Greig [84] en 1924. Dans leur description, la mullite est un composé défini, de formule $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (soit 71,8%mass. Al_2O_3), et fond de

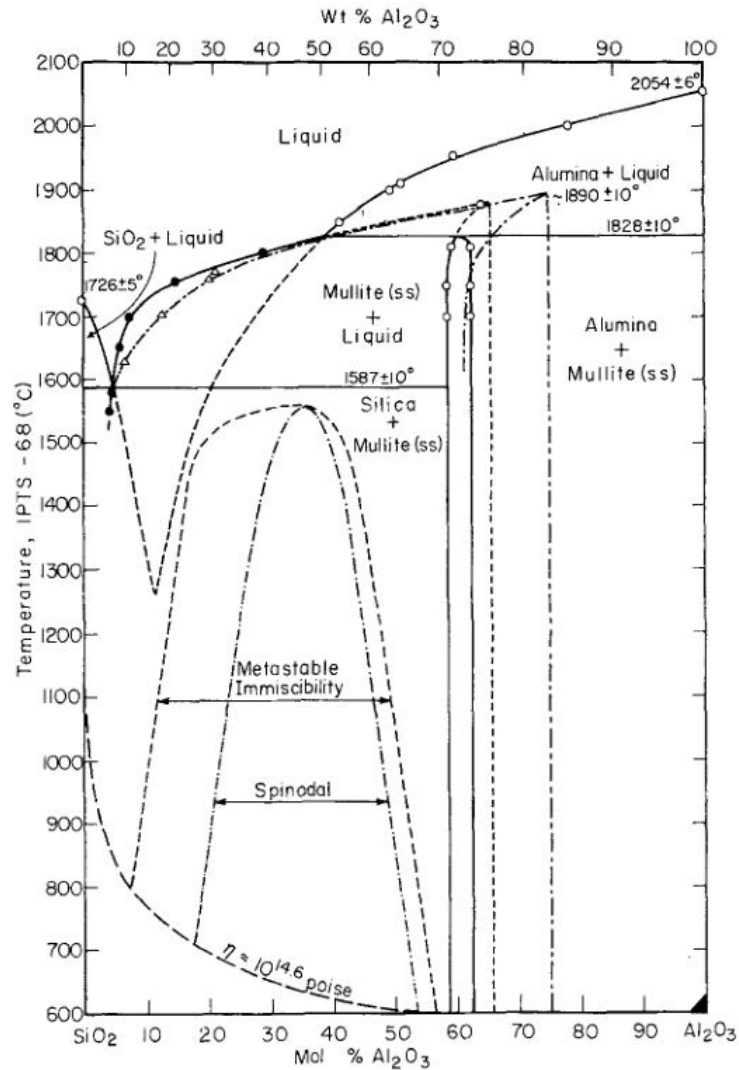


Figure 1.18 – Diagramme de phase du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [83]

manière incongruente¹ à 1810 °C. Par la suite, Aramaki et Roy [85] ont proposé, en 1962, un nouveau diagramme dans lequel la mullite est une solution solide stable pour une composition comprise entre 71,8% et 74,3%mass. Al_2O_3 . Sa fusion est congruente et a lieu à 1850 °C. De plus, ils prouvent que le domaine d'existence de la mullite peut être étendu à 77,5%mass. Al_2O_3 pour des conditions métastables. Toutefois, bien que leur diagramme permette d'expliquer la solubilité de l'alumine dans la mullite et la fusion congruente de cette dernière, il ne permet pas de comprendre la fusion incongruente de la mullite observée par d'autres auteurs. Aksay et Pask [86] sont alors les premiers à proposer un diagramme de phase permettant d'expliquer à la fois la fusion congruente et la fusion incongruente de la mullite. Celui-ci est très proche du diagramme représenté en Figure 1.18. Pour des conditions d'équilibre stable, la mullite fond de manière incongruente à 1828 °C. Le domaine d'existence de cette solution solide est compris entre 70,5% et 74,0%mass. Al_2O_3 en dessous de 1753 °C et entre 71,6% et 74,0%mass. Al_2O_3 à 1813 °C. De plus, ils observent que la fusion congruente de la mullite se déroule pour deux conditions métastables. D'un côté, la mullite ordonnée fond de manière congruente à 1880 °C

1. Un composé solide présente un point de fusion congruent lorsque le liquide formé à son point de fusion possède la même composition chimique. Dans le cas contraire, son point de fusion est dit incongruent.

et son domaine d'existence s'étend jusqu'à 77,0%mass. Al_2O_3 . Tandis que, d'un autre côté, la mullite désordonnée existe jusqu'à 83,0%mass. Al_2O_3 et présente une fusion congruente à 1900 °C. En outre, le diagramme reprend également les travaux de MacDowell et Beall [87] concernant la mise en évidence de deux domaines métastables : l'immiscibilité² métastable et la décomposition spinodale³. Enfin, l'existence d'un domaine métastable entre la silice et l'alumine, en l'absence de mullite, a été démontrée par Risbud et Pask [83]. Ce domaine présente un point eutectique à 1260 °C pour une composition de 18,0%mass. Al_2O_3 .

1.4.3 La conversion d'un mélange de poudres Al_2O_3 - SiO_2 en mullite par frittage réactif

Plusieurs études de la littérature se sont intéressées à la formation de mullite par frittage réactif du système Al_2O_3 - SiO_2 . Rodrigo et Boch [76] ont synthétisé l'ensemble des paramètres ayant une influence sur cette transformation :

- La **forme cristalline des composés de silice et d'alumine** : bien que le couple cristobalite - alumine- γ semble être l'association la plus réactive, Rodrigo et Boch montrent que le mélange silice amorphe - alumine- α constitue également un bon candidat pour produire de fins grains de mullite de haute pureté.
- La **taille des particules de silice et d'alumine** : la taille des particules du mélange initial doit être la plus fine possible afin de favoriser la formation de la mullite.
- La **proportion d'alumine et de silice dans le mélange** : Rodrigo et Boch ont identifié ce paramètre comme étant l'un des plus critiques. En outre, une proportion proche de la composition stœchiométrique de la mullite (71,8%mass. Al_2O_3) conduit à la meilleure densification et à la microstructure la plus fine.
- La **présence d'additifs ou d'impuretés** : l'utilisation d'additifs permettrait de diminuer la température de frittage et d'augmenter la résistance mécanique du composé à température ambiante.

De plus, Kleebe *et al.* [88] ont mis en évidence que le ratio de tailles entre les particules de silice et d'alumine a également une influence sur la conversion du système en mullite. Les auteurs ont considéré initialement un mélange constitué de 21%mass. de silice amorphe et de 79%mass. d'alumine- α . Deux configurations ont été étudiées pour différentes conditions de frittage (entre 1300 °C et 1700 °C) : système à grains fins et système à gros grains (Figure 1.19). Dans les deux cas, la silice est identique ($d = 500$ nm). Pour le système à grains fins, l'alumine est plus petite ($d = 300$ nm) tandis qu'elle est plus grande ($d = 2$ μm) dans le système à gros grains. Suivant le ratio de tailles, Kleebe *et al.* ont montré que différents mécanismes sont mis en jeu pour convertir le mélange Al_2O_3 - SiO_2 en mullite (Figure 1.20).

Dans le cas du **système à grains fins**, la silice se transforme, à partir de 1400 °C, en une phase visqueuse, dont la viscosité est suffisamment faible pour permettre un réarrangement des particules et donc une densification. À 1500 °C/0,5 h⁴, une partie de la silice débute sa cristallisation sous forme de cristobalite. De plus, une forte dissolution de l'alumine dans la phase siliceuse amorphe est observée. Ce phénomène permet la nucléation et la croissance de la mullite dans la phase visqueuse. Les premières traces sont décelées à partir de 1500 °C/4 h. Par la suite, seules deux phases cristallines sont détectées à 1600 °C. Il s'agit de la mullite et de l'alumine. En

2. L'immiscibilité désigne l'incapacité de deux substances à former un mélange homogène.

3. La décomposition spinodale est un mécanisme par lequel un mélange de plusieurs constituants peut se séparer en régions distinctes ayant des compositions chimiques et des propriétés physiques différentes. Ce processus diffère de la nucléation étant donné que la séparation de phase due à la décomposition spinodale a lieu à travers tout le volume, et non uniquement au niveau des sites de nucléation.

4. Cette notation donne les caractéristiques du palier isotherme : température du palier / durée du palier.

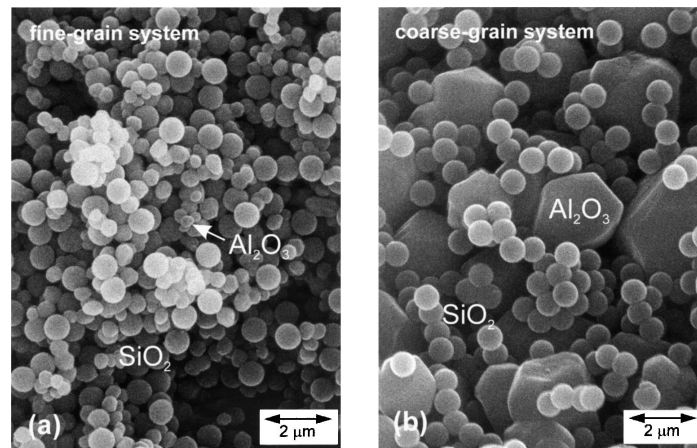


Figure 1.19 – Observations MEB des microstructures des systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ étudiés par Kleebe *et al.* [88]. (a) Système à grains fins : $d_{\text{SiO}_2} = 500 \text{ nm} > d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 300 \text{ nm}$ - (b) Système à gros grains : $d_{\text{SiO}_2} = 500 \text{ nm} < d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 \mu\text{m}$

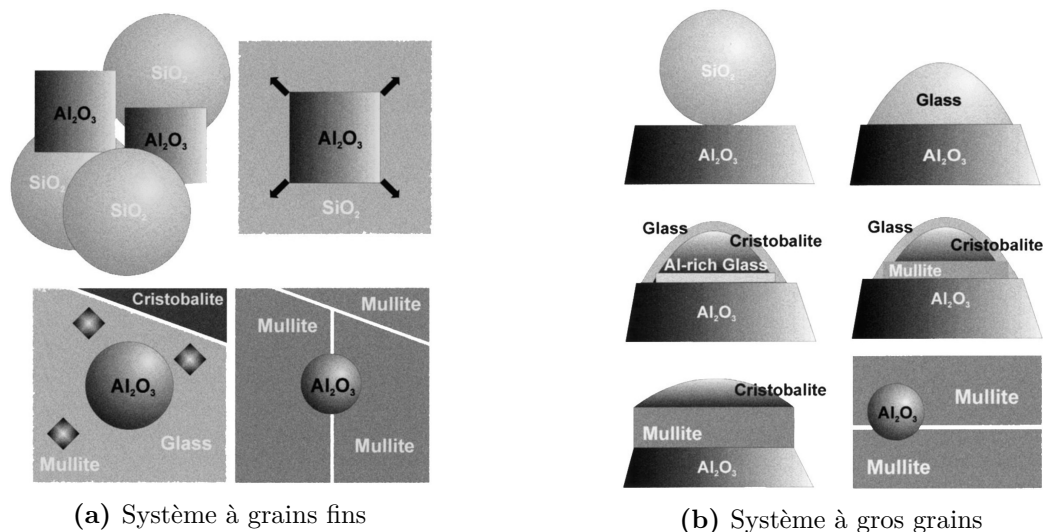


Figure 1.20 – Schémas des mécanismes de conversion du mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en mullite suivant le ratio de tailles des particules [88]

outre, un phénomène d’interdiffusion d’alumine et de silice permet de poursuivre la croissance des grains de mullite. À 1700°C , la mullitisation s’achève. Quelques grains résiduels d’alumine demeurent.

La passage de la silice amorphe sous forme visqueuse se produit, dans le cas du **système à gros grains**, à partir de $1300^\circ\text{C}/0,5 \text{ h}$. En outre, la formation de la cristobalite est ici plus prématurée étant donné que cette cristallisation est observée à partir de $1400^\circ\text{C}/0,5 \text{ h}$. Par la suite, la faible dissolution de l’alumine dans la silice cristalline permet à la phase visqueuse, située à l’interface avec l’alumine, de s’enrichir en Al_2O_3 . Celle-ci va se transformer alors en mullite dont les premières traces sont là encore détectées à partir de $1500^\circ\text{C}/4 \text{ h}$. La croissance de la mullite se poursuit ensuite grâce aux phénomènes de diffusion. Toutefois, il est important de noter que, dans cette configuration, la cristobalite est encore présente à $1600^\circ\text{C}/0,5 \text{ h}$. Enfin, la mullitisation se termine ici aussi à 1700°C .

Bien que les deux systèmes permettent d'aboutir à une même microstructure, la taille des particules d'alumine a joué un rôle essentiel sur les phénomènes de dissolution. Ce qui a, par conséquent, affecté les mécanismes de conversion. En effet, la mullite apparaît à partir de 1500 °C/4 h pour les deux configurations mais sa fraction volumique est, à cet instant, plus importante dans le système à grains fins.

1.5 Bilan de l'étude bibliographique

L'étude bibliographique, réalisée dans ce chapitre, porte à s'intéresser à une matrice alumine-silice, où ces deux constituants sont initialement présents sous forme de particules. Le choix d'un tel système binaire requiert alors l'étude de son comportement au cours des différentes étapes du procédé de mise en œuvre, avant de pouvoir l'utiliser dans un CMC oxyde/oxyde.

1.5.1 Le choix d'une matrice alumine-silice

Les études antérieures ont montré que les CMC oxyde/oxyde reposant sur une matrice alumine-silice présentent de bonnes propriétés mécaniques jusqu'à 1000 °C [4, 5]. Ainsi, ce système constitue une réponse pertinente à la recherche d'un matériau pouvant être utilisé pour des applications structurales opérant entre 500 °C et 900 °C sous environnement oxydant. C'est-à-dire à des niveaux de températures pour lesquels les composites SiC/SiC ne peuvent pas être considérés, notamment pour des applications longues durées, du fait de leur faible résistance à l'oxydation. De plus, ce mélange permet aussi de ralentir le phénomène de croissance de grains agissant sur les fibres Nextel™ 610 et conduisant à leur dégradation [6]. En outre, la littérature est dépourvue de travaux où ces constituants sont tous les deux initialement présents sous forme de particules. Or, le fait de considérer la silice sous cet état et non à travers un précurseur permet de réduire le nombre d'étapes lors de la mise en œuvre. Au regard de l'ensemble de ces arguments, cette thèse s'intéresse donc à l'étude d'un **système matriciel** composé exclusivement de particules d'alumine et de silice. Celui-ci sera associé à un renfort en fibres Nextel™ 610 afin de former un CMC oxyde/oxyde.

En comparaison à l'autre système bi-composant (mullite-alumine) de la littérature des composites oxydes, les deux espèces du mélange formant la matrice mettent en jeu des particules de tailles différentes [14]. Dans le cas présent, les particules d'alumine doivent être suffisamment fines pour pouvoir être présentes de manière homogène dans le renfort [33], aussi bien dans les espaces inter-mèches qu'intra-mèches. De plus, cette fine taille de l'alumine favorise également, par la suite, la mise en place d'une matrice microporeuse lors de l'étape de frittage. Aussi, les particules associées à l'espèce présentant une forte aptitude au frittage doivent être encore plus fines pour pouvoir lier les particules de l'autre espèce. Ainsi, la taille des particules de silice sera plus petite que celle des particules d'alumine. Par conséquent, afin de remplir ces conditions, de l'**alumine- α submicronique** ($d = 0,2 \mu\text{m}$) et de la **silice nanométrique** ($d = 20 \text{ nm}$) sont considérées pour cette étude (Section 2.1).

Enfin, les recherches portant sur le système mullite-alumine ont mis en évidence l'importance du choix de la proportion des espèces du mélange suivant les propriétés recherchées [30]. Une telle étude concernant le mélange alumine-silice n'a pas été rapportée dans la littérature. Ainsi, dans le cadre de ces travaux, l'influence de la proportion du mélange sur les caractéristiques de la matrice est à considérer. Toutefois, en première approche, il peut être pertinent de choisir une **proportion nominale** afin de guider l'étude. Dans le diagramme de phase alumine-silice, le domaine de la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) est particulièrement singulier. Cette solution solide ne pourra toutefois pas être formée ici étant donné que les températures nécessaires à une telle transformation [88] sont largement supérieures à celles de dégradation des fibres [22]. Néanmoins, une proportion correspondant à celle de la mullite, c'est-à-dire 72%mass. Al_2O_3 et 28%mass. SiO_2 soit encore **59%vol. Al_2O_3 et 41%vol. SiO_2** , a été arbitrairement retenue comme référence pour orienter les travaux.

1.5.2 Un système binaire à étudier pour comprendre son comportement au cours de la mise en œuvre

Avant de pouvoir considérer un tel système alumine-silice pour la matrice d'un CMC oxyde/oxyde renforcé par des fibres Nextel™ 610, il convient d'étudier son comportement au cours des différentes étapes de la mise en œuvre du composite. En effet, une matrice respectant le concept de composites à matrice faible doit être établie.

Au préalable, la **formulation de la suspension**, faisant intervenir simultanément les deux familles de particules, est requise. Dans un souci de répartition homogène des particules pour la suite de la fabrication [33], un état dispersé est recherché. Autrement dit, la suspension ne doit pas présenter d'homo- ou d'hétéro-agglomération, même si cette dernière peut potentiellement conférer des propriétés originales au composite à travers les structures « core-shell » [89]. En outre, la silice nanométrique est directement approvisionnée sous la forme d'une suspension. À partir des propriétés de celle-ci, la formulation de la suspension d'alumine submicronique est opérée de sorte à parvenir à un état dispersé et stable du mélange bi-composant (Section 2.2). Ces étapes de formulation et de caractérisation des suspensions ont été réalisées en collaboration avec Anne Aimable et Thierry Chartier de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) à Limoges.

Dès lors, la première étape essentielle de la mise en œuvre du CMC oxyde/oxyde correspond à l'imprégnation du renfort par la matrice. La réussite de cette opération repose sur la capacité d'écoulement de la suspension au sein de la structure fibreuse. Autrement dit, le contrôle de la viscosité du mélange est primordial. Dans le cadre des procédés par voie liquide, le comportement du fluide est idéalement newtonien et sa viscosité demeure significativement inférieure à 1 Pa.s [90]. Or, les suspensions considérées dans cette étude présentent des caractéristiques atypiques. En effet, elles associent deux espèces chimiques à travers des particules de tailles différentes. Ainsi, les interactions mises en jeu et l'arrangement des particules vont grandement influencer le régime d'écoulement. Par conséquent, une estimation des propriétés rhéologiques à partir des données disponibles dans la littérature se révèle complexe. Une étude approfondie du **comportement rhéologique des suspensions** est ainsi indispensable (Chapitre 3). En outre, cette étude est menée sur un intervalle de vitesse de cisaillement représentatif des procédés par voie liquide (Section 2.3).

Le **frittage de la matrice** constitue l'autre étape essentielle de la fabrication des composites oxydes étant donné qu'elle doit permettre, entre autres, d'aboutir à une porosité matricielle comprise entre 30% et 40%vol. [3]. Là encore, les caractéristiques singulières du système requièrent l'étude du comportement du mélange au cours de ce traitement thermique (Chapitre 4). En particulier, du fait des températures considérées, aucune transformation du mélange alumine-silice en mullite n'est attendue [88]. Toutefois, la transformation de la silice sous forme visqueuse peut avoir lieu. Celle-ci va probablement influencer le comportement mécanique de la matrice. En outre, les paramètres de frittage retenus pour cette étude doivent être compatibles avec la mise en œuvre d'un CMC oxyde/oxyde (Section 2.4).

À l'issue de ces travaux, l'**étude de composites Nextel™ 610/Al₂O₃-SiO₂ à matrice poreuse** est menée (Chapitre 5). Celle-ci s'intéresse, en particulier, à la mise en œuvre et à la caractérisation de ces CMC. Il s'agit notamment de comprendre le comportement de la matrice alumine-silice dans le matériau composite. En outre, la Section 2.5 décrit, au préalable, les méthodes associées à cette étude.

Matériaux de l'étude et méthodes expérimentales

2.1	Les constituants élémentaires	41
2.1.1	Le Ludox [®] AS-40, une suspension de silice nanométrique	41
2.1.2	L'AKP-50, une poudre d'alumine submicronique	42
2.1.3	Le Darvan [®] C-N, un agent dispersant	43
2.2	La formulation des suspensions céramiques	46
2.2.1	Le protocole de formulation	46
2.2.2	Assurer la stabilité des suspensions	46
2.2.2.1	Des conditions de dispersion définies par le comportement de la suspension de silice	47
2.2.2.2	Déterminer la concentration optimale de dispersant	48
2.2.2.3	Valider la stabilité dans le cas de la suspension bi-composant	51
2.3	Les méthodes associées à l'étude rhéologique	54
2.3.1	Le choix d'un domaine d'étude pertinent	54
2.3.2	Les caractéristiques du rhéomètre	54
2.3.3	Les conditions d'essais	56
2.4	Les approches expérimentales de l'étude du frittage du système alumine-silice	57
2.4.1	La préparation et le frittage de pastilles céramiques	57
2.4.2	Les techniques de caractérisation	58
2.4.2.1	Suivre l'évolution du système alumine-silice au cours du frittage	58
2.4.2.2	Observer la microstructure	59
2.4.2.3	Identifier les phases en présence	59
2.4.2.4	Déterminer les propriétés mécaniques	59
2.4.2.5	Évaluer la porosité	60
2.5	La mise en œuvre et la caractérisation de CMC oxyde/oxyde	63
2.5.1	L'élaboration de matériaux composites	63
2.5.2	Les techniques de caractérisation	66
2.5.2.1	Observer la microstructure	66
2.5.2.2	Déterminer les propriétés mécaniques	66
2.5.2.3	Évaluer les propriétés élastiques	68

L'objectif de ce chapitre est double. D'une part, présenter les constituants et les procédés d'élaboration des matériaux. D'autre part, décrire les équipements et les techniques de caractérisation considérés dans le cadre de ces travaux.

Le chapitre débute par une présentation des **constituants élémentaires** utilisés dans cette étude. En effet, la suspension de silice nanométrique et la poudre d'alumine submicronique, mais également l'agent dispersant, sont introduits.

Ensuite, les démarches relatives à la **formulation des suspensions céramiques** sont exposées. Après avoir décrit le protocole de formulation, les résultats de l'étude préliminaire concernant la recherche de conditions de dispersion appropriées pour le mélange sont présentés.

Les **méthodes associées à l'étude rhéologique** sont, par la suite, décrites. Cette section s'attache à justifier le choix du domaine d'étude et à énoncer les caractéristiques du rhéomètre et les conditions d'essais.

Dans la suite, une présentation des **approches expérimentales de l'étude du frittage du système alumine-silice** est réalisée. Elle se décompose en deux parties. D'un côté, la préparation et le frittage des échantillons sont exposés. D'un autre côté, les techniques utilisées pour caractériser le matériau céramique sont introduites.

De même, les méthodes relatives à la **mise en œuvre et à la caractérisation de CMC oxyde/oxyde** sont énoncées à la fin de ce chapitre.

2.1 Les constituants élémentaires

Les travaux de cette étude s'intéressent au comportement d'un système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ au cours de la mise en œuvre de composites à matrice céramique oxyde/oxyde. Les constituants élémentaires de ce système, intervenant au cours de ces recherches, sont au nombre de trois, en plus de l'eau distillée. Tout d'abord, la silice nanométrique, utilisée ici, est directement approvisionnée sous la forme d'une suspension commerciale, le Ludox[®] AS-40. Ensuite, une poudre d'alumine- α submicronique, l'AKP-50, est également considérée. Pour finir, afin de s'assurer d'un état dispersé des éléments au cours de la formulation des suspensions, le recours à un agent dispersant, le Darvan[®] C-N, est nécessaire.

2.1.1 Le Ludox[®] AS-40, une suspension de silice nanométrique

Le Ludox[®] AS-40 est une suspension de silice colloïdale fabriquée par Grace Davison (USA). Ses caractéristiques sont présentées dans la Table 2.1.

Table 2.1 – Données techniques de la suspension de silice colloïdale Ludox[®] AS-40 [91]

Numéro de série : MKCC8083	Ludox [®] AS-40
Concentration massique en SiO_2 (%mass.)	39,5 - 41,0
Diamètre des particules (nm)	20,0 - 24,0
Surface spécifique ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	129 - 155
Masse volumique à 15 °C ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,286 - 1,300
Viscosité à 25 °C (Pa.s)	$\leq 0,02$
pH à 25 °C	9,0 - 9,5

Cette suspension de **silice amorphe** est chargée à 40%mass., soit 23%vol. Sa distribution en taille des particules est **unimodale** avec une taille médiane D_{50} égale à 24 ± 2 nm (Figure 2.1).

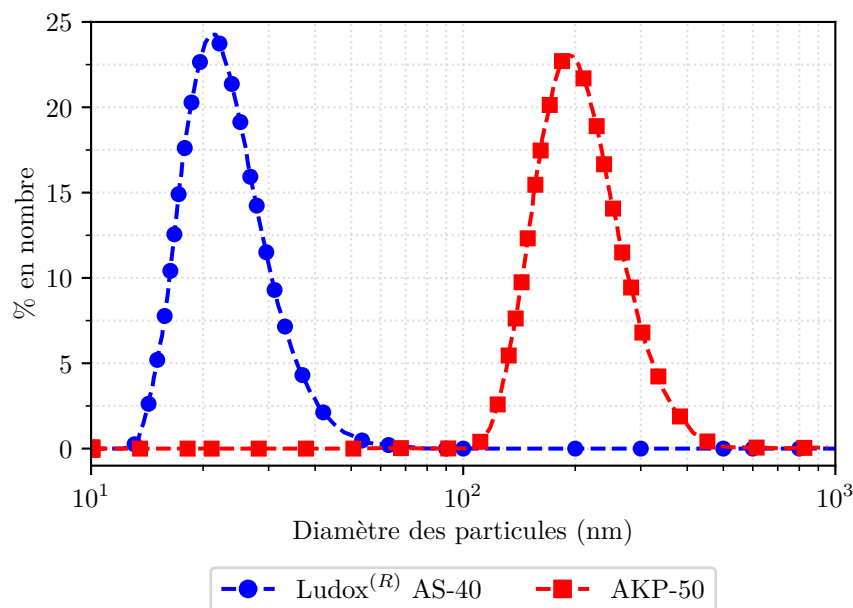


Figure 2.1 – Répartitions granulométriques, en nombre, des particules de silice de la suspension Ludox[®] AS-40 et des particules d'alumine de la poudre AKP-50 (Zetasizer Nano ZS, Malvern Panalytical Ltd., UK)

La Figure 2.2 montre une bonne homogénéité des particules, aussi bien en forme qu'en taille. Aussi, afin de conserver une certaine stabilité de la suspension jusqu'à son utilisation, le fabricant disperse les particules de silice dans la solution aqueuse à l'aide d'hydroxyle d'ammonium [92]. En effet, en réagissant avec les groupes silanols (Si – OH) de surface, ce composé permet d'assurer une bonne dispersion des particules.

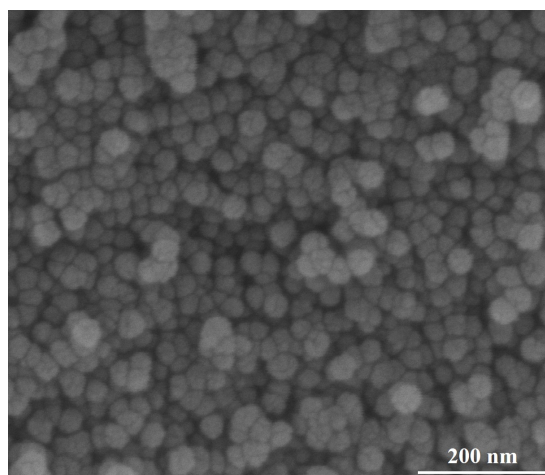


Figure 2.2 – Observation MEB des particules de silice de la suspension Ludox[®] AS-40 après séchage par convection forcée, à l'air ambiant, pendant 48 h

2.1.2 L'AKP-50, une poudre d'alumine submicronique

L'alumine est approvisionnée sous forme de poudre. Sa mise en suspension sera examinée au cours de ce chapitre (cf Section 2.2). L'AKP-50 (Sumitomo Chemical Co. Ltd., Japan) est une poudre d'alumine- α de haute pureté obtenue par hydrolyse de l'alcoxyde d'aluminium. Ses caractéristiques techniques sont énoncées dans la Table 2.2.

Table 2.2 – Données techniques de la poudre d'alumine AKP-50 [93]

Référence du lot : HD 8511	AKP-50
Pureté en Al_2O_3	$\geq 99,99\%$
Structure cristalline	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Diamètre moyen des particules (μm)	0,20
Surface spécifique ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	10,3
Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3,98
Impuretés (ppm)	Si : 11 - Fe : 4 Na : 2 - Mg : 2 - Cu : 1

La forme cristalline de cette poudre est l'**alumine- α** , également appelée corindon. Cette structure, appartenant au système rhomboédrique, peut être représentée par un empilement hexagonal compact d'anions O^{2-} dont les deux tiers des sites octaédriques sont occupés par les cations Al^{3+} .

La distribution en taille des particules de cette poudre est également **unimodale** (Figure 2.1). La taille médiane D_{50} est égale à **$206 \pm 4 \text{ nm}$** , soit environ dix fois celle de la silice. La surface spécifique des particules a été mesurée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) sur trois échantillons de ce lot après dégazage à 105°C pendant 24 h (Tristar II 3020, Micromeritics,

USA). La valeur moyenne est de $11,50 \pm 0,05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les particules ont également été observées au MEB (Figure 2.3). Une certaine homogénéité, aussi bien en forme qu'en taille, peut être notée. Enfin, la grande pureté et la fine taille des particules confèrent à cette poudre une grande aptitude au frittage en comparaison à d'autres nuances commerciales d'alumine- α (Figure 2.4).

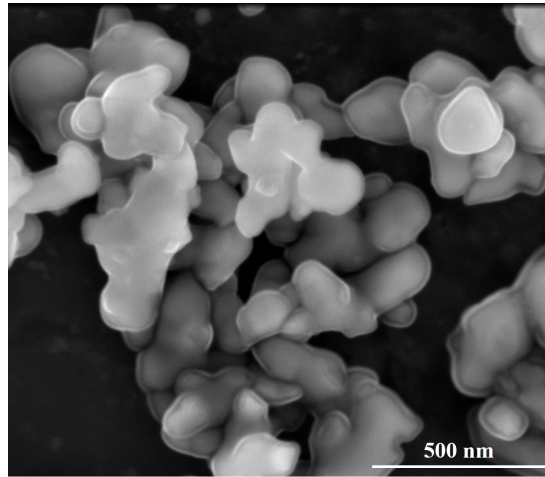


Figure 2.3 – Observation MEB des particules d'alumine de la poudre AKP-50

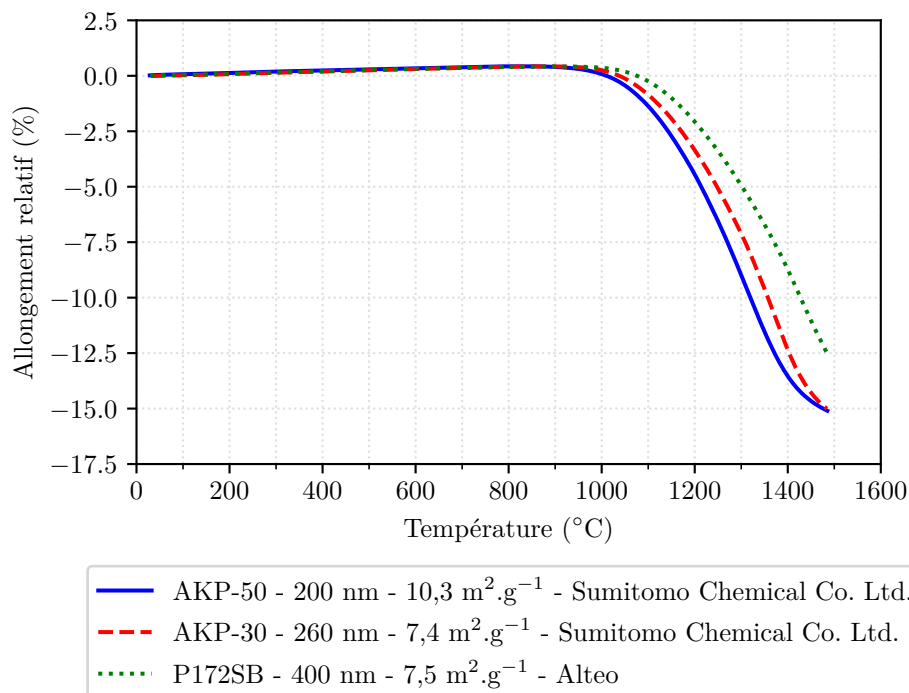


Figure 2.4 – Comparaison de l'aptitude au frittage de poudres commerciales d'alumine- α . Dilatomètre, Modèle 402C, Netzsch, Germany - Rampe de chauffe : $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

2.1.3 Le Darvan[®] C-N, un agent dispersant

Afin de promouvoir la stabilité de la suspension d'alumine sur l'intervalle de pH approprié, un agent dispersant a été considéré. Celui-ci doit également être compatible avec le Ludox[®] AS-40. Ainsi, dans cette étude, le choix s'est porté sur le Darvan[®] C-N (Vanderbilt Minerals LLC, USA) en tant que dispersant de l'alumine [94]. Il s'agit d'une solution de **polyméthacrylate**

d'ammonium (PMAA) dont la formule chimique est représentée sur la Figure 2.5. En outre, ses caractéristiques techniques sont exposées dans la Table 2.3.

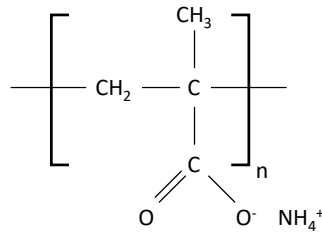


Figure 2.5 – Formule chimique du polyméthacrylate d'ammonium

Table 2.3 – Données techniques du dispersant Darvan[®] C-N [95]

	Darvan [®] C-N
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	10 000 - 16 000
Masse volumique à 25 °C (g.cm ⁻³)	1,11 ± 0,02
Concentration massique (%mass.)	25,0 ± 1,0
pH	7,0 à 9,0
Viscosité à 25 °C (Pa.s)	7,5 × 10 ⁻² (maximum)
Solubilité	Très bonne en milieu aqueux
Décomposition thermique	début à 232 °C

Deux mécanismes d'adsorption du polyméthacrylate d'ammonium à la surface de l'alumine (Figure 2.6) ont été identifiés dans la littérature [96, 97] :

- La **liaison hydrogène** : l'hydrogène des groupes hydroxyles de l'alumine interagit avec l'oxygène des groupes carbonyles ou hydroxyles du polyméthacrylate d'ammonium.
- L'**interaction chimique** : les groupes carboxylates du polyméthacrylate d'ammonium réagissent avec les espèces présentes à la surface de l'alumine (interaction acide/base).

En outre, il est rappelé que plusieurs conformations sont possibles lorsque le polymère s'adsorbe à la surface de la particule oxyde [54].

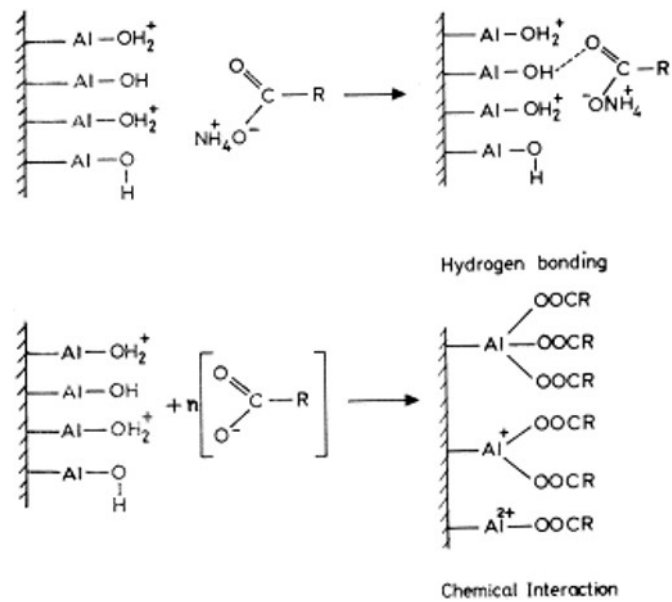


Figure 2.6 – Représentation schématique des mécanismes d'adsorption du polyméthacrylate d'ammonium à la surface de l'alumine [96]

2.2 La formulation des suspensions céramiques

Dans un souci d'homogénéité de la répartition des particules lors de l'imprégnation du renfort fibreux par la matrice, un état dispersé est requis pour la suspension. Autrement dit, aucun phénomène d'homo- ou d'hétéro-agglomération ne doit être favorisé. Ainsi, un protocole de formulation a été mis en place afin de garantir une répétabilité de l'opération. De plus, une étude préliminaire a été menée afin de s'assurer de la stabilité des suspensions.

2.2.1 Le protocole de formulation

L'organigramme de la Figure 2.7 représente les différentes étapes du protocole de formulation des suspensions céramiques.

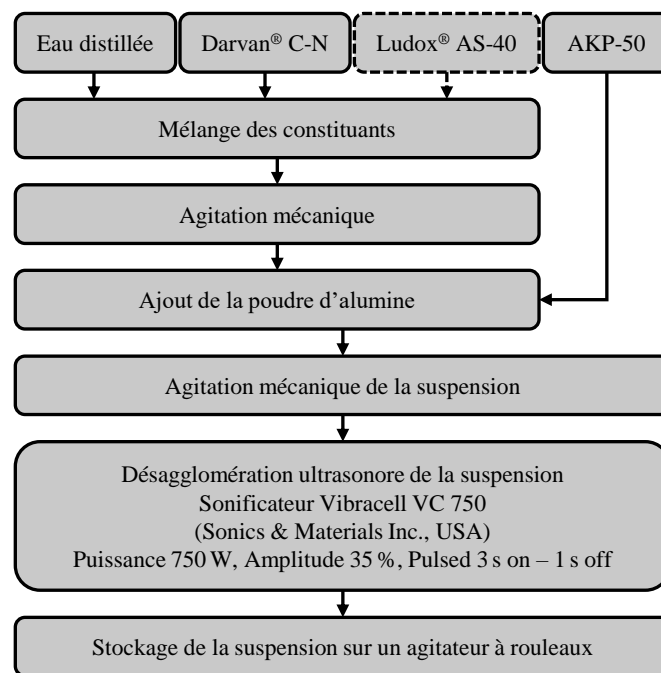


Figure 2.7 – Organigramme des différentes étapes du protocole de formulation des suspensions céramiques

Les étapes du protocole sont identiques quelle que soit la suspension préparée. Dans le cas du mélange bi-composant, la silice colloïdale, existant déjà sous la forme d'une suspension, est directement mélangée avec le polyméthacrylate d'ammonium et l'eau distillée. Aussi, les temps d'agitation et de désagglomération varient selon le volume à préparer tandis que la quantité de matières premières dépend de la concentration en solide souhaitée.

La désagglomération représente l'étape essentielle de ce protocole. En effet, celle-ci permet d'assurer une bonne dispersion des particules au sein de la suspension. La désagglomération ultrasonore est utilisée dans cette étude. Elle repose sur le principe de propagation d'ondes de vibration dans le liquide. Des microbulles sont créées à la pointe de la sonotrode. Elles coalescent puis éclatent, libérant ainsi suffisamment d'énergie pour briser les agglomérats de poudre.

2.2.2 Assurer la stabilité des suspensions

Un état dispersé est recherché pour les suspensions. Celui-ci est obtenu lorsque la valeur absolue du potentiel zêta est supérieure à 40 mV [46]. De plus, dans le cas d'une suspension bi-composant,

les potentiels des deux espèces doivent être de même signe. Ainsi, afin de s'assurer de la stabilité de la suspension alumine-silice, il est nécessaire, au regard des propriétés du Ludox[®] AS-40, de déterminer la quantité optimale de dispersant.

2.2.2.1 Des conditions de dispersion définies par le comportement de la suspension de silice

Le potentiel zêta d'une suspension est évalué à l'aide d'un **acoustophoromètre**. La mesure repose sur la mobilité électrophorétique. Lorsqu'un champ électrique alternatif de haute fréquence (1 MHz) est appliqué entre deux électrodes plongées dans une suspension, les particules chargées de celle-ci vont se déplacer. En effet, le champ appliqué vient déformer périodiquement la distribution des charges de la double couche au niveau des particules. Leur mouvement oscillatoire va générer une onde sonore de même fréquence que le champ appliqué. Cette onde, détectée à l'aide d'un capteur piézoélectrique, correspond à l'**effet ESA** (*Electrokinetic Sonic Amplitude*). Il est alors possible de calculer le potentiel zêta de la suspension en utilisant la **relation d'O'Brien** [98] :

$$\zeta = \frac{ESA \cdot \eta}{\epsilon \cdot \phi \cdot \Delta\rho \cdot c} \cdot G(\alpha)^{-1} \quad (2.1)$$

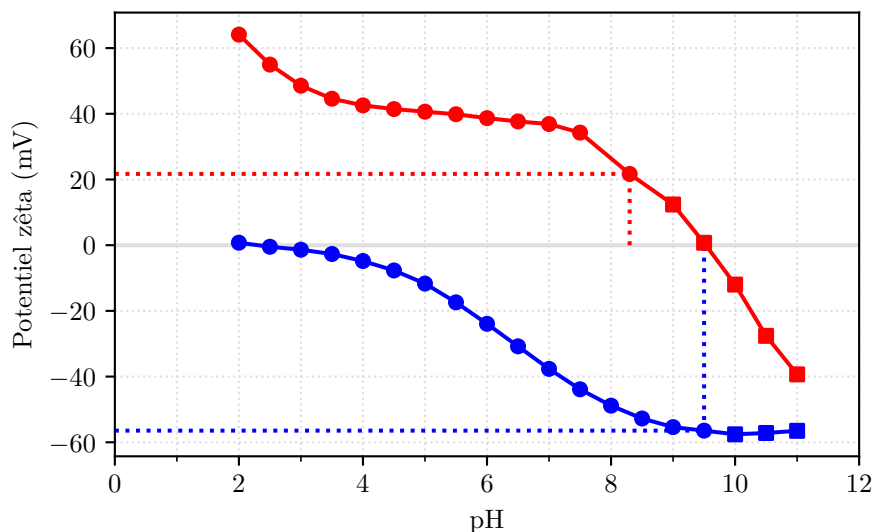
où $\Delta\rho$ est la différence de masse volumique entre le fluide interstitiel et les particules, c la vitesse du son dans la suspension et $G(\alpha)^{-1}$ une fonction représentative des forces inertielles des particules à haute fréquence.

L'acoustophoromètre Acoustosizer IIs (Colloidal Dynamics LLC, USA) a été utilisé au cours de ces travaux. Les mesures ont été effectuées sur des suspensions diluées. Afin d'obtenir l'**évolution du potentiel zêta en fonction du pH**, des ajouts d'acide HCl ou de base NaOH ont été réalisés à l'aide de burettes automatiques. L'incertitude de mesure, liée à l'équipement, est de l'ordre de ± 2 mV.

En premier lieu, il convient de caractériser les suspensions primaires c'est-à-dire la suspension de silice correspondant au Ludox[®] AS-40 et la suspension d'alumine, ne comprenant que la poudre AKP-50 et de l'eau distillée (sans dispersant). L'évolution du potentiel zêta de ces suspensions en fonction du pH est représentée sur la Figure 2.8. Lors de la titration acide de la suspension d'alumine, une solution de chlorure de sodium NaCl concentrée à $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ a été ajoutée afin de stabiliser la conductivité électrique au cours de la mesure.

Le point isoélectrique de la suspension de silice est évalué à $\text{pH} = 2,3$. Autrement dit, pour des pH supérieurs à l'IEP, le potentiel zêta de la suspension est négatif tandis qu'il est positif pour des pH inférieurs. De plus, au regard des valeurs absolues, cette suspension commerciale est très stable pour des pH supérieurs à 7. En outre, la valeur du potentiel zêta est de $-56,5 \text{ mV}$ au pH naturel ($\text{pH} = 9,5$). Pour la suspension d'alumine, l'IEP est évalué à $\text{pH} = 9,5$ et la valeur du potentiel zêta est de $21,7 \text{ mV}$ au pH naturel ($\text{pH} = 8,3$).

Deux remarques peuvent être adressées concernant cette dernière valeur. D'une part, elle est positive, soit de signe opposé à celui de la silice. D'autre part, elle n'est pas suffisamment élevée en valeur absolue pour assurer une stabilité. Par conséquent, il est nécessaire d'avoir recours à un dispersant pour formuler adéquatement la suspension d'alumine. Au regard des conditions de stabilité dans le cas bi-composant et au regard de l'évolution du potentiel zêta de la silice, l'utilisation de ce composé organique doit modifier la charge des particules d'alumine de sorte à respecter les deux conditions suivantes. D'un côté, il faut que le potentiel zêta de la suspension d'alumine soit négatif pour des pH supérieurs à 7, c'est-à-dire du même signe que la silice sur son intervalle de stabilité. Ceci permet d'éviter l'hétéroagglomération. D'un autre côté, le potentiel zêta de l'alumine doit être, au moins, proche de 40 mV en valeur absolue pour éviter l'homoagglomération de ces particules.



— Suspension SiO₂ : 5%vol. (HCl : 1,0 mol.l⁻¹ - NaOH : 1,0 mol.l⁻¹)
 — Suspension Al₂O₃ : 1%vol. (HCl : 0,1 mol.l⁻¹ / NaCl : 0,01 mol.l⁻¹ - NaOH : 0,1 mol.l⁻¹)

Figure 2.8 – Évolution du potentiel zêta des suspensions de silice et d'alumine en fonction du pH. Les marqueurs circulaires correspondent à la titration acide tandis que les marqueurs carrés sont associés à la titration basique. Les lignes en pointillés matérialisent le pH naturel et le potentiel zêta au niveau de ce point.

2.2.2.2 Déterminer la concentration optimale de dispersant

Afin de déterminer la concentration optimale en polyméthacrylate d'ammonium (PMAA), des **essais rhéologiques** ont été menés pour différentes concentrations en dispersant sur des suspensions d'alumine chargées à 25%vol. La concentration du composé organique s'exprime comme un pourcentage massique relatif à la masse de poudre d'alumine employée pour préparer la suspension. À une vitesse de cisaillement donnée (ici, $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$), le minimum de viscosité correspond au maximum de stabilité/dispersion de la suspension et donc à la concentration optimale en PMAA [99]. L'évolution de la viscosité de la suspension d'alumine en fonction de la concentration en PMAA est représentée sur la Figure 2.9.

Le minimum de viscosité est atteint pour une concentration de 0,26%mass. de PMAA. Lorsque le composé organique est ajouté à la suspension d'alumine, la dispersion de celle-ci est promue. En dessous de la valeur optimale, la viscosité de la suspension diminue avec la concentration en PMAA. Toutefois, étant donné qu'il n'est pas disponible en quantité suffisante pour être adsorbé sur toutes les particules d'alumine, des agglomérats subsistent. Autour de la concentration optimale, l'ensemble des particules est recouvert de PMAA. La dispersion est maximisée et la viscosité est minimale. En continuant d'ajouter ce polymère à la suspension, la viscosité augmente jusqu'à atteindre un palier. En effet, une partie du composé n'est plus adsorbée et demeure présente dans la phase liquide, ce qui implique une augmentation de la viscosité du fluide interstitiel.

Par la suite, cette concentration de 0,26%mass. de PMAA a été vérifiée à travers la mesure du potentiel zêta et à travers des essais de granulométrie. L'évolution du potentiel ζ de la suspension d'alumine, sans ou avec PMAA, en fonction du pH est représentée sur la Figure 2.10.

L'ajout de cette quantité de PMAA dans la suspension d'alumine permet d'abaisser la valeur de l'IEP de pH = 9,5 à pH = 5,1. L'énergie libre d'adsorption spécifique peut alors être calculée.

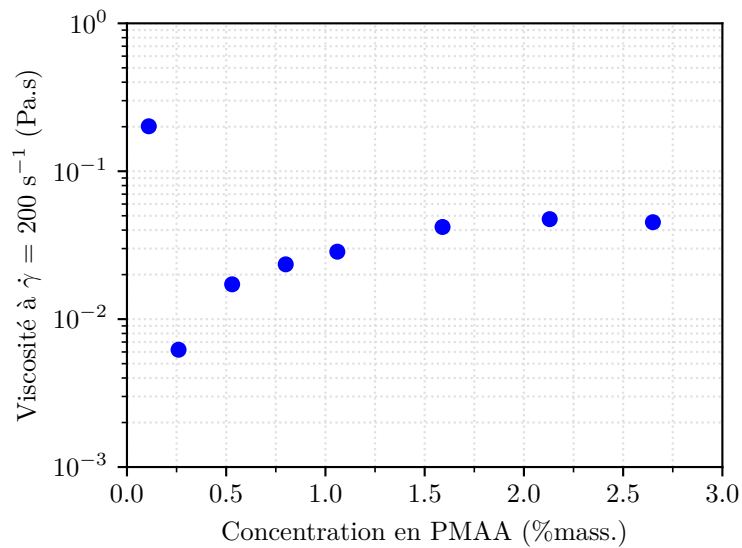


Figure 2.9 – Évolution de la viscosité de la suspension d'alumine chargée à 25%vol. en fonction de la concentration en polyméthacrylate d'ammonium

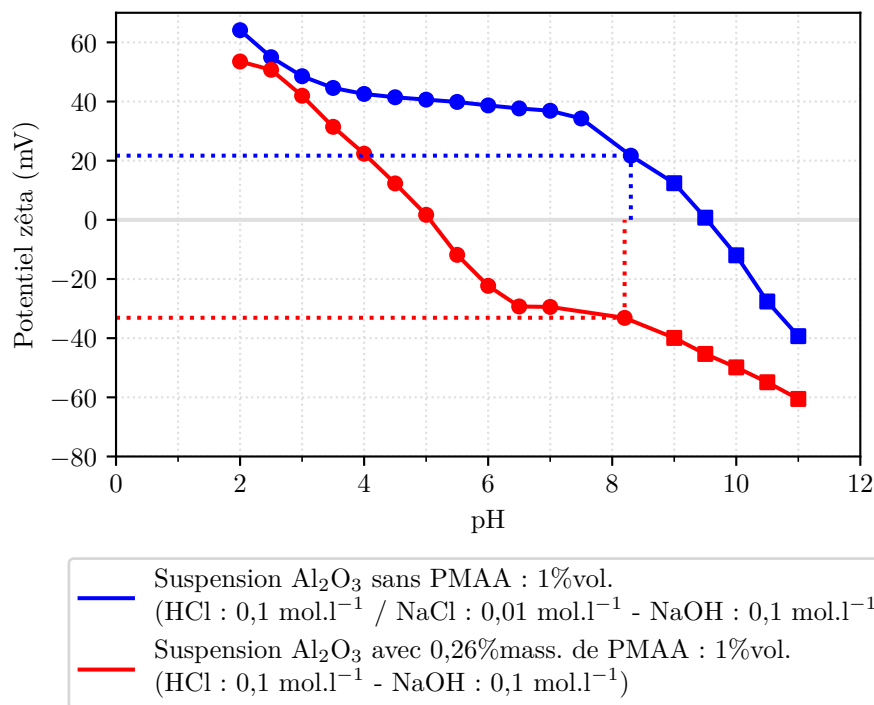


Figure 2.10 – Comparaison de l'évolution du potentiel zêta de la suspension d'alumine en fonction du pH, sans ou avec 0,26%mass. de polyméthacrylate d'ammonium. Les marqueurs circulaires correspondent à la titration acide tandis que les marqueurs carrés sont associés à la titration basique. Les lignes en pointillés matérialisent le pH naturel et le potentiel zêta au niveau de ce point.

Elle s'exprime par [100] :

$$\Delta pH_{IEP} = 1,0396 \cdot C_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{SP}^0}{RT}\right) \quad (2.2)$$

où ΔpH_{IEP} représente l'écart de pH entre les deux IEP, C_0 la concentration en dispersant nécessaire pour réaliser cet écart, ΔG_{SP}^0 l'énergie libre d'adsorption spécifique, R la constante universelle des gaz parfaits et T la température. À partir de cette équation, la valeur de ΔG_{SP}^0 est évaluée à $-6,56RT$. Celle-ci est comparable aux valeurs disponibles dans la littérature pour un tel système [94, 96, 97], ce qui confirme que l'adsorption du PMAA à la surface de l'AKP-50 est forte. Autrement dit, ce composé organique constitue bien un dispersant de choix pour la formulation de la suspension d'alumine. Aussi, au pH naturel (pH = 8,2), la valeur du potentiel zêta est négative et vaut $-33,1$ mV. Par conséquent, au regard des conditions de stabilité exprimées précédemment, une telle quantité de dispersant permet de formuler une suspension d'alumine stable et compatible avec celle de silice pour former le mélange bi-composant.

Ce résultat a également été validé à travers des **essais granulométriques** (Figure 2.11). En effet, la distribution de la taille des particules de la suspension d'alumine sans PMAA montre que les particules forment des agglomérats. Ceci confirme bien le fait que la valeur absolue du potentiel zêta de la suspension n'est pas suffisamment élevée au pH naturel. En revanche, elle l'est lorsque la suspension contient 0,26%mass. de PMAA puisque la distribution granulométrique correspond bien à celle de la poudre AKP-50 (Figure 2.1).

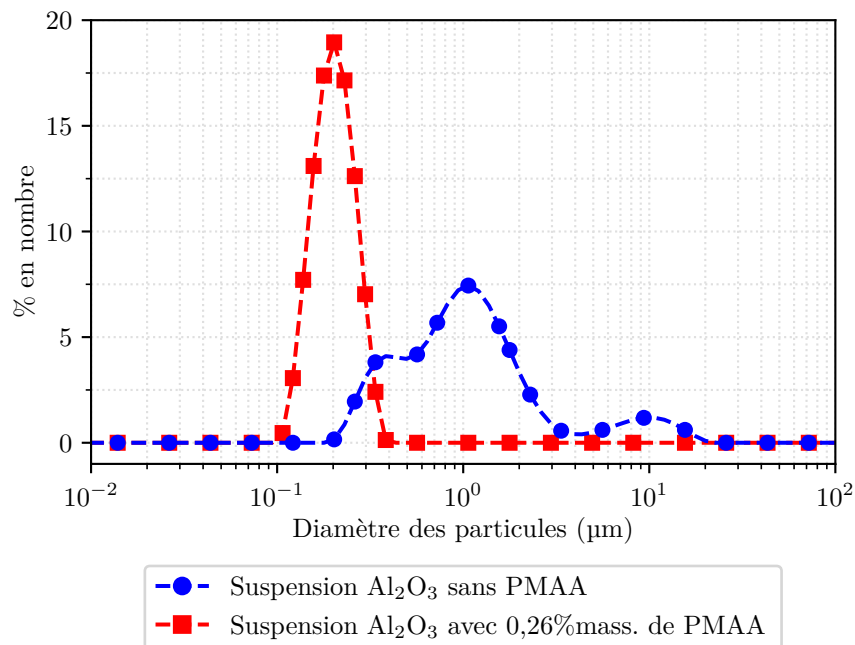


Figure 2.11 – Répartitions granulométriques, en nombre, de la suspension d'alumine, sans ou avec 0,26%mass. de polyméthacrylate d'ammonium (Mastersizer 3000, Malvern Panalytical Ltd., UK)

En résumé, une concentration de 0,26%mass. de polyméthacrylate d'ammonium est nécessaire pour formuler adéquatement la suspension d'alumine. Ainsi, dans la suite du manuscrit, la « suspension d'alumine » désignera la suspension composée d'eau distillée, de poudre AKP-50 et de cette quantité de PMAA.

Par ailleurs, l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de polyméthacrylate d'ammonium adsorbée à la surface de l'alumine peut être estimé. D'un côté, une approche géométrique simple, supposant que la totalité des 0,26%mass. de PMAA est adsorbée à la surface des particules de manière uniforme, conduit à une épaisseur de 0,32 nm. En effet, si une particule d'alumine de rayon r_a ($r_a = 103$ nm) et de masse volumique ρ_a ($\rho_a = 3,98$ g.cm⁻³) est entourée d'une couche

de PMAA de densité ρ_d ($\rho_d = 1,11 \text{ g.cm}^{-3}$) et d'épaisseur $e_{d,a}$ tel que $m_d/m_a = 2,6 \times 10^{-3}$, alors :

$$\frac{m_d}{m_a} = \frac{\rho_d \cdot \left(\frac{4}{3}\pi(r_a + e_{d,a})^3 - \frac{4}{3}\pi r_a^3 \right)}{\rho_a \cdot \frac{4}{3}\pi r_a^3} \implies e_{d,a} = r_a \cdot \left(\sqrt[3]{\frac{m_d \rho_a}{m_a \rho_d} + 1} - 1 \right) \quad (2.3)$$

D'un autre côté, elle peut être estimée à partir de la formule analytique suivante en supposant des chaînes polymères linéaires, flexibles et neutres dans un bon solvant [101] :

$$e_{d,a} \sim l \cdot N^{3/5} \quad (2.4)$$

où l est la taille du monomère ($l = 0,27 \text{ nm}$) et N le nombre de monomères par chaîne ($N = 126$ en moyenne). Dans ce cas, $e_{d,a}$ est évaluée à $4,85 \text{ nm}$. Les deux méthodes permettent d'obtenir des valeurs extrêmes correspondant aux différentes conformations du PMAA à la surface de l'alumine [54]. En considérant que, dans le cas présent, il s'agit d'une configuration intermédiaire, il peut être avancé que l'épaisseur de la couche est de l'ordre de quelques nanomètres.

Pour finir, Pagnoux *et al.* [102] ont montré que, pour des températures inférieures à 40°C , l'adsorption d'un dispersant à la surface de l'alumine n'est pas modifiée par la température. Ainsi, à l'échelle du procédé de mise en œuvre et de l'étape d'imprégnation, la stabilité du système sera conservée.

2.2.2.3 Valider la stabilité dans le cas de la suspension bi-composant

À partir des résultats précédents, il est alors possible de formuler la suspension bi-composant alumine-silice. De plus, sa stabilité a été vérifiée en mesurant son potentiel zêta, dont l'évolution en fonction du pH est représentée sur la Figure 2.12. En outre, il a été montré que, dans le cas d'une suspension bi-composant, le signal ESA, recueilli par l'acoustophoromètre, résulte principalement des propriétés de surface des particules de la phase majoritaire en volume [57].

La valeur du point isoélectrique de cette suspension est évaluée à $\text{pH} = 3,0$. De plus, la valeur du potentiel zêta est de $-44,7 \text{ mV}$ au pH naturel ($\text{pH} = 9,5$). Par conséquent, cette mesure confirme que la suspension bi-composant, telle que formulée à partir de l'alumine submicronique et de la silice nanométrique, est correctement dispersée.

Aussi, la stabilité des suspensions a été étudiée d'un point de vue temporel. Plus concrètement, il s'agit de caractériser la conservation de leur structure. En effet, lorsque des particules sont mises en suspension dans une phase fluide, elles vont, au cours du temps et sous l'effet de la force de pesanteur, s'accumuler dans le fond du récipient de stockage pour y former un sédiment. Une hétérogénéité de la répartition des particules suivant la hauteur du récipient existe alors et sera, par la suite, responsable de l'apparition de défauts au cours des étapes ultérieures de la mise en œuvre. Il convient donc, dans le cadre de cette étude préliminaire, de s'assurer que la sédimentation des particules n'est pas significative au regard de l'échelle de temps du procédé.

Pour cela, des **essais de sédimentation** ont été menés. Chaque tube à essai a été rempli avec le contenu d'une suspension, pour un volume d'environ 10 ml , avant d'être hermétiquement fermé avec de la parafine pour éviter tout phénomène d'évaporation. Afin de définir un temps t_0 correspondant au début de l'essai, une dernière agitation mécanique a été réalisée sur l'échantillon avant de le placer sur le porte tubes. Au cours du temps, du fait de la sédimentation, deux domaines peuvent être distingués. Le premier, transparent, situé sur la partie supérieure du tube ne contient qu'une phase liquide. C'est le surnageant. Tandis que le second domaine, opaque, situé dans la partie inférieure contient la suspension à proprement parler. Il sera qualifié, par la suite, de sédiment. L'essai consiste à mesurer, à l'aide d'une règle millimétrée, la hauteur de ce

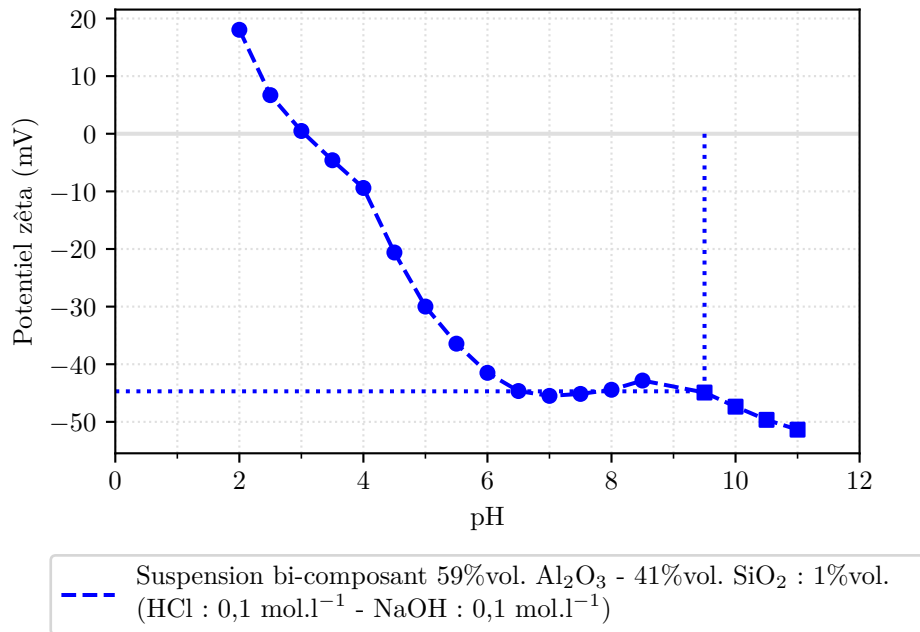


Figure 2.12 – Évolution du potentiel zêta de la suspension bi-composant alumine-silice en fonction du pH. Les marqueurs circulaires correspondent à la titration acide tandis que les marqueurs carrés sont associés à la titration basique. Les lignes en pointillés matérialisent le pH naturel et le potentiel zêta au niveau de ce point.

second domaine au cours du temps. Par conséquent, plus la hauteur relative du sédiment est élevée et reste constante, plus la suspension est stable. L'évolution de cette hauteur au cours du temps est représentée sur la Figure 2.13.

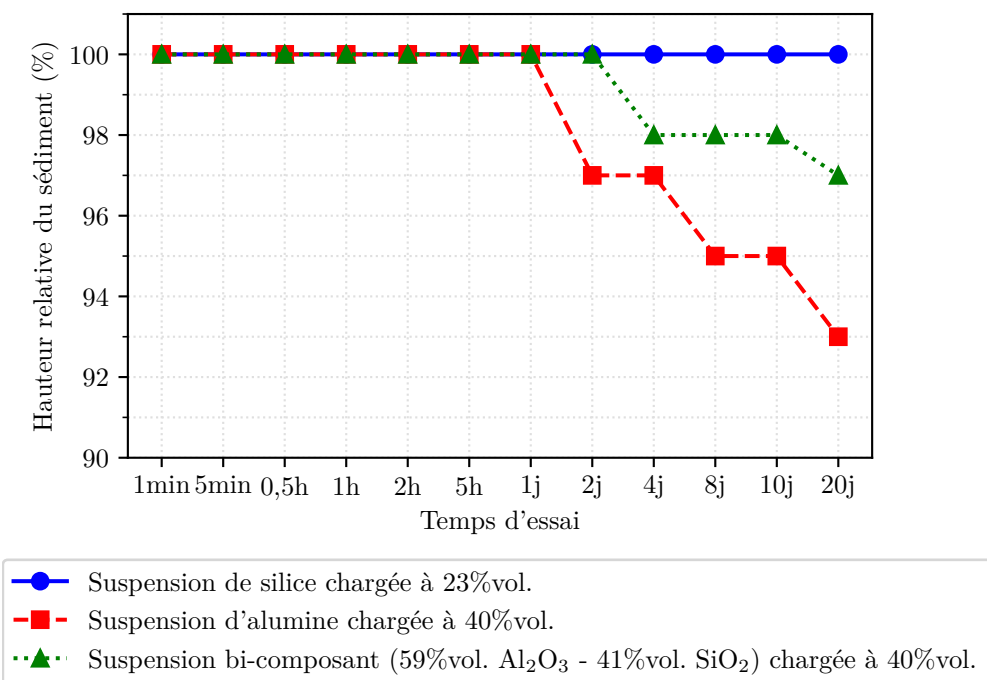


Figure 2.13 – Évolution de la hauteur relative du sédiment en fonction du temps d'essai

D'un côté, la suspension de silice est stable tout au long de l'essai. Aucune évolution de la hauteur relative n'est constatée. D'un autre côté, une sédimentation est observable pour la suspension d'alumine et pour le mélange bi-composant. Elle débute au bout de deux jours pour l'alumine et de quatre jours pour le mélange. À la fin de l'essai, soit après 20 jours, le sédiment a atteint, respectivement, une hauteur relative de 93% et de 97%. Autrement dit, une sédimentation significative a eu lieu. Néanmoins, au regard de la durée du procédé de mise en œuvre par voie liquide, inférieure à la journée, les suspensions ne sédimentent pas. Autrement dit, elles sont stables sur cet intervalle de temps et peuvent donc être utilisées sans contre-indication. Toutefois, afin de limiter ce phénomène lors du stockage, les suspensions sont conservées sur un agitateur à rouleaux.

2.3 Les méthodes associées à l'étude rhéologique

Étant donné la spécificité des suspensions céramiques considérées au cours de ces travaux, une étude approfondie de leur comportement rhéologique est nécessaire. En outre, celle-ci doit être menée sur un intervalle de vitesse de cisaillement représentatif des procédés par voie liquide qui sont utilisés lors de la mise en œuvre des CMC oxyde/oxyde. De plus, d'autres éléments de rhéométrie, tels que les caractéristiques de l'équipement ou les conditions d'essais, définissent également les méthodes associées à cette étude rhéologique.

2.3.1 Le choix d'un domaine d'étude pertinent

Au cours du procédé par voie liquide, le renfort fibreux est imprégné par la suspension. Celle-ci subira un cisaillement de différentes natures suivant que l'écoulement se déroule dans les espaces inter- ou intra-mèches. Autrement dit, différentes vitesses de cisaillement sont mises en jeu. Les limites d'un tel intervalle peuvent être estimées à l'aide de la **loi de Darcy** :

$$\dot{\gamma} = \frac{\bar{v}}{e_p} = \frac{k}{\eta \cdot (1 - V_f) \cdot L \cdot e_p} \cdot \Delta P \quad (2.5)$$

où \bar{v} correspond à la vitesse moyenne du fluide, e_p à l'épaisseur caractéristique du domaine poral, k à la perméabilité, V_f au taux volumique de fibres, L à la longueur infusée et ΔP au différentiel de pression. Dans le cas présent, le taux volumique de fibres est fixé à 50%vol. tandis que le différentiel de pression est fixé à 1 bar. L'épaisseur caractéristique est estimée à 50 μm dans les espaces inter-mèches et à 5 μm dans les espaces intra-mèches [90]. La viscosité est ici égale à 0,1 Pa.s. Cette valeur majore la viscosité des suspensions au niveau des plateaux à viscosité constante où les interactions hydrodynamiques prédominent (cf. Chapitre 3). Enfin, les perméabilités des unidirectionnels ont été estimées dans le sens longitudinal (Eq 2.6) et dans le sens transverse (Eq 2.7) aux fibres à l'aide des formules énoncées par Gebart [103] dans le cas d'un arrangement quadratique des fibres :

$$k_{\parallel} = \frac{8 \cdot R_f^2}{57} \cdot \frac{(1 - V_f)^3}{V_f^2} \quad (2.6)$$

$$k_{\perp} = \frac{16}{9\pi\sqrt{2}} \cdot \left(\sqrt{\frac{\pi}{4}} - 1 \right)^{5/2} \cdot R_f^2 \quad (2.7)$$

où R_f représente le rayon des fibres ($R_f = 6 \mu\text{m}$ pour les fibres Nextel™ 610). Il est également supposé, en accord avec la littérature [104], que, par rapport aux espaces inter-mèches, la perméabilité dans les espaces intra-mèches est 50 fois plus faible. Il est alors possible de représenter la variation de la vitesse de cisaillement en fonction de la longueur infusée (Figure 2.14).

La vitesse de cisaillement varie de plusieurs ordres de grandeur au cours du procédé. En outre, elle tend vers l'infini lorsque L tend vers 0. En effet, en voie liquide, la valeur initiale théorique de L est nulle. Ainsi, cette analyse ne permet pas de définir de borne supérieure pour $\dot{\gamma}$. Au regard de ces évolutions, le choix a donc été fait d'étudier le comportement rhéologique des suspensions sur un domaine compris entre $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$.

2.3.2 Les caractéristiques du rhéomètre

Expérimentalement, les propriétés d'écoulement d'un fluide sont déterminées à l'aide d'un rhéomètre tandis qu'un viscosimètre suffit à mesurer ponctuellement la viscosité. Les rhéomètres

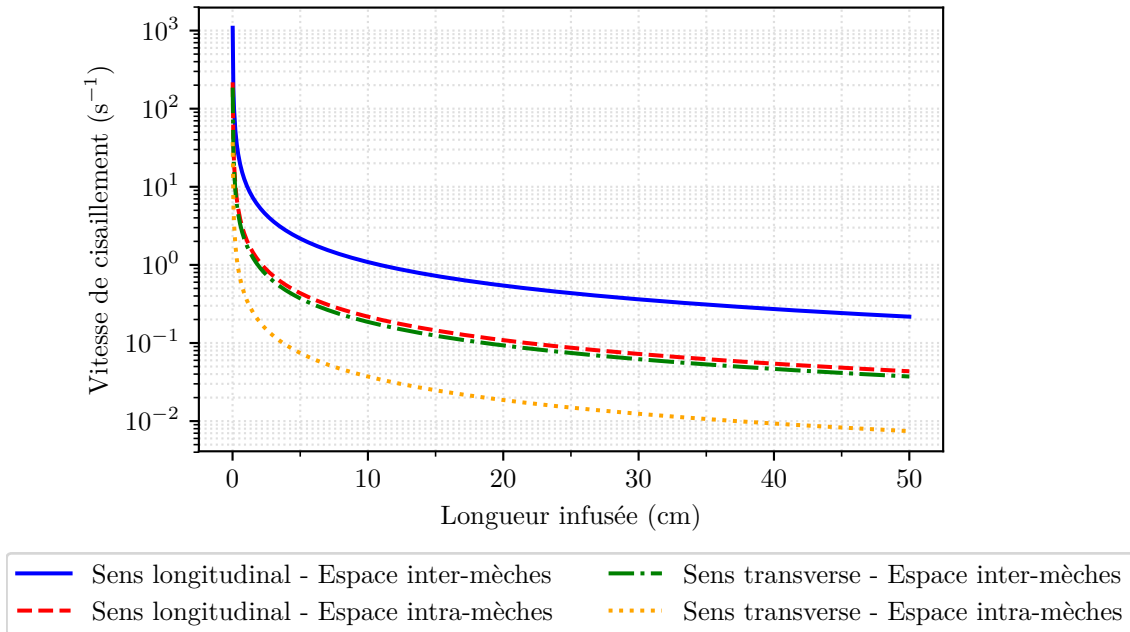


Figure 2.14 – Variation de la vitesse de cisaillement en fonction de la longueur infusée dans les espaces inter- et intra-mèches suivant les sens longitudinal et transverse

sont divisés en deux catégories : les rhéomètres capillaires et les **rhéomètres rotationnels**. Cette dernière catégorie consiste à cisailier le fluide entre deux surfaces, l'une mobile et l'autre fixe. Différentes géométries existent : cône-plan, plan-plan et cylindres coaxiaux. La **configuration cône-plan** offre de nombreux avantages. En particulier, cette géométrie permet de conserver un taux de cisaillement constant dans le volume de fluide. Plus précisément, elle est définie par un rayon R_r , un entrefer h_r et un angle de cône θ_r (Figure 2.15).

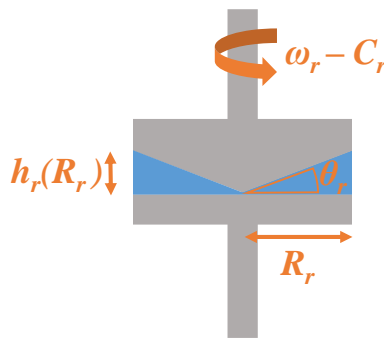


Figure 2.15 – Détails géométriques de la configuration cône-plan du rhéomètre

La partie supérieure conique, tronquée à son extrémité pour éviter tout frottement avec la partie inférieure, tourne à une vitesse angulaire ω_r . La résistance du fluide à l'écoulement fait apparaître un couple C_r . La vitesse et la contrainte de cisaillement s'expriment alors respectivement :

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega_r}{\tan \theta_r} \quad (2.8)$$

$$\tau = \frac{3 \cdot C_r}{2 \cdot \pi \cdot R_r^3} \quad (2.9)$$

Afin que l'hypothèse d'un milieu continu soit vérifiée dans le cas des suspensions, les dimensions des corps de mesure doivent être grandes devant la taille des particules [105]. Aussi, il est souhaitable que la taille de l'entrefer soit d'un ordre de grandeur supérieur à celle des particules [106].

Le rhéomètre AR-G2 (TA Instruments, USA) a été considéré dans cette étude avec une géométrie cône-plan en titane ($R_r = 30$ mm, $h_r(R_r = 0) = 53$ μ m et $\theta_r = 1^\circ 59' 50''$). Le couple minimal mesurable par ce rhéomètre est de $0,01$ μ N.m sachant que la vitesse de cisaillement minimale applicable est de 2×10^{-8} s^{-1} . Il est équipé d'un système de contrôle de la température par effet Peltier. Il est possible d'effectuer les mesures à vitesse imposée ou à contrainte imposée.

2.3.3 Les conditions d'essais

Afin de s'assurer que la structure initiale des suspensions est comparable pour chaque essai, un **précisaillement** suivi d'un **repos** sont appliqués avant toute mesure. Les conditions de cette étape ont été définies lors d'essais préliminaires. Dans le cas des suspensions d'alumine et bi-composant (les suspensions de silice n'étant pas concernées par ces conditions), un précisaillement à 10 s^{-1} est appliqué pendant 30 s et est suivi d'une phase à $0,01$ s^{-1} pendant 10 min.

Ensuite, le rhéomètre est piloté en **vitesse imposée** ($\dot{\gamma}$ variant de $0,01$ s^{-1} à 200 s^{-1}). Pour chaque échantillon, l'intervalle de vitesse est parcouru de manière croissante. La vitesse est ensuite maintenue à sa valeur maximale pendant 30 s avant de décroître. Chaque mesure est réalisée lorsque le **régime stationnaire** est atteint : la contrainte ne doit pas varier de plus de 2% pendant 15 s. Si cet état n'est pas atteint au bout de 120 s, le point n'est pas retenu et la vitesse est alors incrémentée pour passer à la mesure suivante. Les essais ont été réalisés à température ambiante ($T = 20$ $^\circ$ C).

Par ailleurs, plusieurs phénomènes peuvent venir perturber l'essai [106], dont par exemple l'évaporation de la phase liquide, la sédimentation ou la migration des particules sous l'effet du cisaillement et de la force centrifuge. Toutefois, de telles perturbations n'ont pas été observées au cours de ces travaux.

2.4 Les approches expérimentales de l'étude du frittage du système alumine-silice

La spécificité du système alumine-silice, considéré dans ces travaux, conduit également à s'intéresser au comportement de ce mélange au cours du traitement thermique de frittage. Dans cette perspective, des échantillons, représentatifs du système matriciel, ont été préparés puis frittés. De plus, au cours des investigations, plusieurs techniques de caractérisation ont été employées.

2.4.1 La préparation et le frittage de pastilles céramiques

Étant donné que cette étude vise à comprendre le comportement du système matriciel seul au cours du traitement thermique de frittage, des échantillons, ne faisant pas intervenir de renfort fibreux, ont été préparés. Ils existent sous la forme de pastilles céramiques. En outre, la préparation et le frittage de ces éléments ont été réalisés en suivant les différentes étapes décrites ultérieurement. Celles-ci ont été considérées afin d'être le plus fidèle possible aux divers événements qui seront vécus par la matrice au cours de l'élaboration du matériau composite (cf. Section 2.5.1).

Tout d'abord, des suspensions d'oxydes ont été préparées suivant le protocole énoncé en Section 2.2.1. Elles ont ensuite été séchées à l'air ambiant, sous convection forcée, pendant au moins 12 h. Ces deux étapes ont été réalisées de sorte à coïncider avec les premiers stades de la mise en œuvre des CMC oxyde/oxyde. En particulier, elles permettent d'assurer une composition similaire à celle de la matrice du composite avant frittage avec, notamment, la présence de l'ensemble des composés organiques nécessaires à la formulation. En effet, l'existence de ces éléments est susceptible d'avoir une influence sur le comportement du mélange bi-composant lors des premiers instants du cycle thermique.

Le matériau pulvérulent, ainsi obtenu, est alors broyé afin de produire une poudre qui sera ensuite mise en forme par pressage uniaxial. Celui-ci est réalisé à l'aide d'une presse hydraulique manuelle (Specac Ltd., UK) équipée d'un moule à pastiller de diamètre 13 mm, ce qui correspond donc au diamètre nominal des pastilles avant frittage. En outre, étant donné que plusieurs proportions alumine-silice ont été considérées et que les caractérisations ultérieures requièrent des échantillons de tailles différentes, la masse de poudre à compacter ainsi que la charge appliquée sont adaptées suivant la condition afin de conserver une compacité initiale similaire (de l'ordre de 60%vol.). Pour chaque pastille préparée, cette grandeur est calculée à partir de la mesure de la masse et des dimensions.

Enfin, les différents lots de pastilles céramiques ont été frittés. Soit la caractérisation de l'échantillon s'attache à suivre l'évolution d'une grandeur physique au cours du frittage et, dans ce cas, le traitement thermique a été réalisé dans le four associé à l'équipement de mesure. Soit il a été effectué dans un four classique (AET Technologies, France) pouvant atteindre une température maximale de 1600 °C. En outre, ce dernier est équipé de deux thermocouples de type S disposés de part et d'autre des échantillons dans l'enceinte thermique afin d'avoir un suivi de la température au cours du traitement. Dans les deux cas, le cycle thermique, représenté sur la Figure 2.16, a été appliqué. Il comprend, tout d'abord, une rampe de chauffe. Sauf exception, elle est de 10 °C.min⁻¹. Cette faible vitesse a été choisie, d'une part, pour limiter, par la suite, l'apparition des fissures de retrait lors de la mise en œuvre des composites et, d'autre part, parce qu'elle est commune à tous les équipements, ce qui permet de conserver une certaine cohérence d'ensemble. Cette chauffe est réalisée jusqu'à atteindre une température maximale T_{max} qui sera maintenue pendant un temps t_m . Différentes valeurs de T_{max} et t_m ont été considérées lors de l'étude afin de

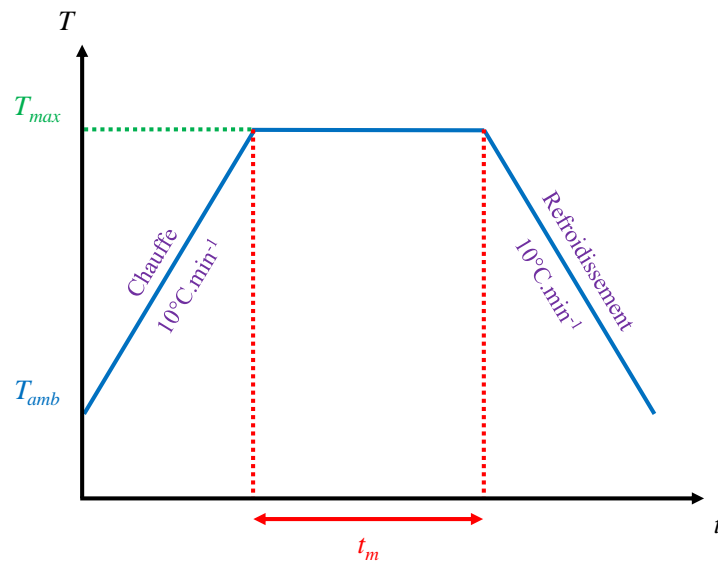


Figure 2.16 – Cycle thermique appliqué lors du traitement de frittage

rendre compte de l'influence de ces deux paramètres sur le comportement au frittage du mélange bi-composant. Toutefois, afin d'éviter, plus tard, une dégradation des fibres oxydes, la valeur de T_{max} est limitée à 1300 °C. À la fin du temps de maintien, un refroidissement s'opère suivant une vitesse similaire à celle de chauffe. En outre, le traitement thermique est réalisé sous air sans appliquer de contrainte mécanique externe, sauf dans le cas des essais de dilatométrie où une faible charge est imposée pour effectuer la mesure.

2.4.2 Les techniques de caractérisation

Plusieurs méthodes expérimentales ont été employées lors de cette étude. Elles permettent, au cours du cycle thermique, de suivre l'évolution de certaines grandeurs physiques, puis, après traitement, d'observer et de caractériser la microstructure, de déterminer les propriétés mécaniques et d'évaluer la porosité.

2.4.2.1 Suivre l'évolution du système alumine-silice au cours du frittage

Le principe de la **dilatométrie** consiste à mesurer les variations de longueur d'un échantillon de dimensions connues au cours d'un cycle thermique. Le dilatomètre vertical utilisé au cours de cette étude est un analyseur thermomécanique modulaire SETSYS (SETARAM Instrumentation, France). La dilatation des pastilles céramiques, de hauteur nominale 10 mm, a été mesurée sous air et sous une charge de 20 g pour différents traitements de frittage suivant le cycle décrit en Figure 2.16. En outre, avant chaque essai, un blanc est réalisé afin de pouvoir, par la suite, retrancher le signal de l'équipement à celui de la mesure de sorte à déterminer la dilatation propre à l'échantillon.

En complément des essais de dilatométrie, des analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles ont été réalisées pour certains cycles thermiques.

L'**analyse thermogravimétrique** (ATG) mesure la variation de masse d'un échantillon au cours d'une sollicitation thermique. Cette technique permet de rendre compte des phénomènes physiques liés à la stabilité du matériau tels que la déshydratation, la décomposition ou l'oxydation.

L'**analyse thermodifférentielle** (ATD), quant à elle, consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon et un témoin inerte en fonction d'un profil thermique donné. Ainsi, cette analyse témoigne des transformations physico-chimiques subies par le matériau comme les transitions de phase, la cristallisation ou encore la fusion.

Dans cette étude, ces deux analyses sont couplées et ont été réalisées à l'aide d'un analyseur thermique modulaire SETSYS 16/18 (SETARAM Instrumentation, France). Comme pour la dilatométrie, les profils de température sont similaires au cycle décrit à la Figure 2.16 et un blanc a été réalisé avant chaque essai.

2.4.2.2 Observer la microstructure

La microstructure interne des échantillons frittés a été observée au **microscope électronique à balayage** (MEB) après rupture des pastilles céramiques. Aucune préparation (enrobage/polissage) des échantillons n'a été nécessaire. Toutefois, étant donné que le matériau n'est pas conducteur, une métallisation par pulvérisation cathodique d'or a été réalisée afin d'assurer une circulation des électrons au cours de l'analyse. Les observations ont été effectuées à l'aide d'un MEB Nova NanoSEM™ 450 (FEI Company, USA) en mode *High Vacuum* avec le détecteur TLD (*Through-the-Lens Detector*). La détection des électrons secondaires (mode SE) permet alors d'obtenir un contraste topographique de la microstructure.

2.4.2.3 Identifier les phases en présence

La **diffraction des rayons X** (DRX) constitue une technique d'analyse non destructive. Reposant sur le principe d'interaction des rayons X avec la matière (loi de Bragg), elle permet d'identifier la structure des matériaux, qu'elle soit cristalline, caractérisée par l'apparition de pics d'intensité donnée à certaines positions, ou amorphe, avec la présence de dômes. Les essais ont été réalisés sur un diffractomètre X'Pert (PANalytical Inc., USA) équipé d'un détecteur X'Celerator (Cu - $K_{\alpha 1} = 1.54060 \text{ \AA}$ - $K_{\alpha 2} = 1.54443 \text{ \AA}$) pour un angle de déviation 2θ compris entre 15° et 120° avec un pas de mesure de $0,033^\circ$ et un temps d'acquisition par pas de 50 s. Les diffractogrammes ont été obtenus à température ambiante. De plus, les positions et les intensités des pics observés ont été comparés à la base de données COD (*Crystallography Open Database*) afin d'identifier la phase cristalline associée.

2.4.2.4 Déterminer les propriétés mécaniques

Pour caractériser mécaniquement le mélange alumine-silice après frittage, des **essais de compression diamétrale** ont été réalisés. Ils consistent à appliquer une sollicitation de compression le long d'un diamètre d'une éprouvette cylindrique de faible élancement (Figure 2.17). En effet, le rapport de la hauteur de l'éprouvette et de son diamètre doit être inférieur à 0,25 [107]. De plus, il est recommandé de considérer une vitesse d'essai inférieure à $2,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ [108].

En outre, l'état de contrainte au sein de l'éprouvette comprend une contribution en traction et une contribution en compression. En particulier, la composante en traction est principalement responsable de la rupture. Celle-ci s'amorce au centre de l'éprouvette et se propage suivant la direction de sollicitation. Ainsi, elle conduit à l'obtention de deux demi-pastilles distinctes [107]. En connaissant l'effort maximal F_{max} appliqué sur l'éprouvette de diamètre D_e et de hauteur h_e , il est possible de calculer la contrainte à rupture σ_{max} du matériau [109, 110] :

$$\sigma_{max} = \frac{2F_{max}}{\pi D_e h_e} \quad (2.10)$$

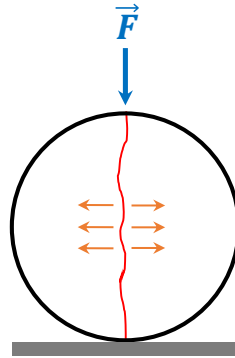


Figure 2.17 – Schéma de l'essai de compression diamétrale. La ligne rouge matérialise la rupture de l'éprouvette.

L'application de cette formule n'est possible que sous certaines hypothèses. L'éprouvette est isotrope. Sa densité est répartie de manière homogène. Un état de contrainte plane peut être défini. Le comportement du matériau est linéaire élastique jusqu'à rupture. Cependant, bien que celle-ci soit liée à la composante en traction, Fairhurst [111] souligne que la contribution en compression peut également avoir une influence sur la rupture. Autrement dit, il est délicat de comparer directement cette valeur de contrainte à une résistance mécanique en traction étant donné qu'il ne s'agit pas ici d'une sollicitation pure.

Dans le cadre de ces travaux, les essais ont été réalisés, à température ambiante, sur une machine d'essais mécaniques à commande électromécanique Instron 5800R équipée d'une cellule de force de 30 kN. La vitesse de déplacement de la traverse est de $1,0 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Avant frittage, les pastilles de compression diamétrale possèdent un diamètre nominal de 13 mm et une hauteur de 2,6 mm, ce qui assure un élanement inférieur à 0,25 ($h_e/D_e = 0,2$). La Table 2.4 indique les compacités initiales des pastilles céramiques pour les différentes proportions alumine-silice considérées dans cette étude.

Table 2.4 – Compacités initiales des pastilles céramiques utilisées pour les essais de compression diamétrale

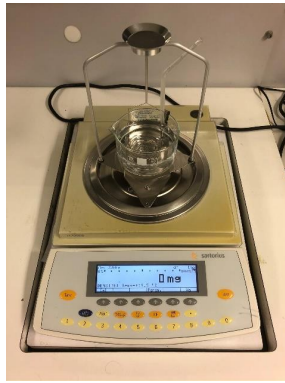
Proportion d'alumine (%vol.)	59	72	84	92
Proportion de silice (%vol.)	41	28	16	8
Valeur moyenne	0,595	0,611	0,582	0,579
Intervalle de confiance à 95%	$\pm 0,019$	$\pm 0,015$	$\pm 0,013$	$\pm 0,012$

Après traitement thermique, les dimensions D_e et h_e de chaque éprouvette ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse (résolution de la mesure : $\pm 0,01 \text{ mm}$). De plus, les valeurs utilisées pour le calcul de σ_{max} correspondent à la moyenne de trois points de mesure. Enfin, comme cela est recommandé dans la littérature [112], six éprouvettes ont été considérées pour chaque condition de frittage. Lors de la présentation des résultats, seuls les valeurs moyennes et les intervalles de confiance à 95% seront indiqués.

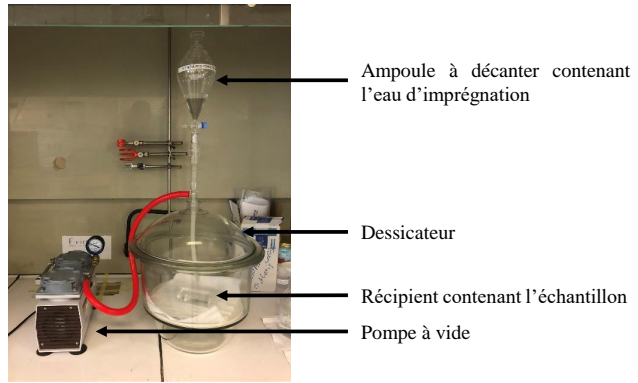
2.4.2.5 Évaluer la porosité

La **méthode de la triple pesée**, ou porosimétrie par intrusion d'eau, est une méthode intrusive mais non destructive permettant de déterminer la porosité ouverte et la masse volumique d'un échantillon. Elle repose sur trois pesées successives de celui-ci : à sec, immergé dans l'eau et saturé en eau. Pour cette étude, les mesures ont été réalisées à l'aide d'une balance Sartorius

LA3200DC ayant une précision de 0,002 g et équipée d'un dispositif de détermination de masses volumiques Sartorius YDK 01 LP (Figure 2.18a).



(a) Balance Sartorius équipée du dispositif de détermination de masses volumiques



(b) Dispositif expérimental permettant l'imprégnation des échantillons

Figure 2.18 – Équipements expérimentaux associés à la méthode de la triple pesée

Les échantillons correspondent aux demi-pastilles céramiques obtenues après essais mécaniques. En outre, pour chaque condition de frittage, six demi-pastilles, associées aux six éprouvettes de compression diamétrale, ont été testées. Lors de la présentation des résultats, seules les valeurs moyennes et les intervalles de confiance à 95% seront indiqués. Aussi, étant donné que la taille des échantillons est relativement petite, le protocole expérimental est adapté de la norme NF P94-410-3 [113].

Tout d'abord, l'échantillon est séché à 120 °C dans une étuve pendant 10 min. Après retour à température ambiante, sa masse est mesurée : m_{sec} . Puis, il est placé dans une cloche à vide où il est dégazé jusqu'à atteindre un vide primaire qui sera maintenu pendant 3 min (Figure 2.18b). Cela permet d'éliminer l'air des porosités. Sans casser le vide, de l'eau distillée est ajoutée dans le récipient contenant l'échantillon. Un nouveau dégazage est réalisé afin d'optimiser l'infiltration de l'eau dans les porosités. Le vide primaire est également maintenu pendant 3 min (absence de bulle). Par la suite, la masse de l'échantillon, immergé dans l'eau, est mesurée : $m_{immergé}$. Enfin, un tissu mouillé est utilisé pour retirer l'eau de la surface de la demi-pastille sans toutefois l'aspirer dans les porosités ouvertes. La masse de l'échantillon, saturé en eau, est alors mesurée dans l'air : $m_{saturé}$.

En outre, ces trois valeurs permettent de calculer la masse volumique apparente (Eq 2.11), la porosité ouverte (Eq 2.12) et la masse volumique vraie¹ (Eq 2.13) du matériau [90] :

$$\rho_{app} = \frac{m_{sec}}{m_{saturé} - m_{immergé}} \cdot \rho_{eau} \quad (2.11)$$

$$p_{ouv} = \frac{m_{saturé} - m_{sec}}{m_{saturé} - m_{immergé}} \quad (2.12)$$

$$\rho_{vraie} = \frac{m_{sec}}{m_{sec} - m_{immergé}} \cdot \rho_{eau} \quad (2.13)$$

avec ρ_{eau} la masse volumique de l'eau.

1. La masse volumique vraie correspond à la masse volumique de l'échantillon sans prendre en compte sa porosité ouverte.

Il est important de noter que la dernière étape, concernant la suppression de l'eau à la surface de l'échantillon, est la plus délicate et la moins reproductible. Aussi, bien que cette méthode permette d'investir des pores ayant un diamètre supérieur ou égal à 0,5 nm [114], elle détermine uniquement un taux de porosité global et non une distribution en taille des pores. Pour obtenir cette information, il est nécessaire de considérer d'autres techniques comme la porosimétrie par intrusion de mercure. Cependant, cette dernière est destructive pour l'échantillon.

2.5 La mise en œuvre et la caractérisation de CMC oxyde/oxyde

La dernière partie de ces travaux s'intéresse à l'étude de composites Nextel™ 610/Al₂O₃-SiO₂ à matrice poreuse. À ce titre, plusieurs plaques composites ont été élaborées. En outre, étant donné que cette thèse est centrée sur le comportement de la matrice bi-composant au cours de la mise en œuvre, différents états du système matriciel ont été considérés. De plus, diverses techniques de caractérisation ont été employées au cours des investigations.

2.5.1 L'élaboration de matériaux composites

Dans le cadre de l'étude de CMC oxyde/oxyde, plusieurs plaques composites ont été fabriquées. Celles-ci possèdent les dimensions nominales suivantes : 100 mm de longueur et 45 mm de largeur. L'épaisseur varie en fonction des plaques. D'une part, le renfort fibreux, constitué de fibres longues Nextel™ 610 (cf. Section 1.1.2.1), est unidirectionnel (UD). Autrement dit, les fibres du renfort sont parallèles entre elles et sont orientées suivant une unique direction. D'autre part, deux proportions alumine-silice ont été considérées pour la matrice : 59%vol. Al₂O₃ - 41%vol. SiO₂ et 84%vol. Al₂O₃ - 16%vol. SiO₂. Dans les deux cas, trois cycles de frittage ont été appliqués. Ainsi, au total, six conditions matricielles ont été investiguées. Pour chacune d'entre elles, quatre plaques composites ont été élaborées en suivant le protocole décrit ci-dessous. Celui-ci reprend les différentes étapes nécessaires à la mise en œuvre de CMC oxyde/oxyde (cf. Section 1.1.3.1).

Le protocole débute, tout d'abord, par la **préparation du renfort fibreux**. Les fibres Nextel™ 610 sont approvisionnées sous la forme de bobines de fil. Un fil regroupe 400 monofilaments de diamètre 12 μm et de masse volumique 3,9 g.cm⁻³, ce qui équivaut à un titre de 167 tex² [19]. Un dévidoir est utilisé afin de confectionner des bandes UD (Figure 2.19).

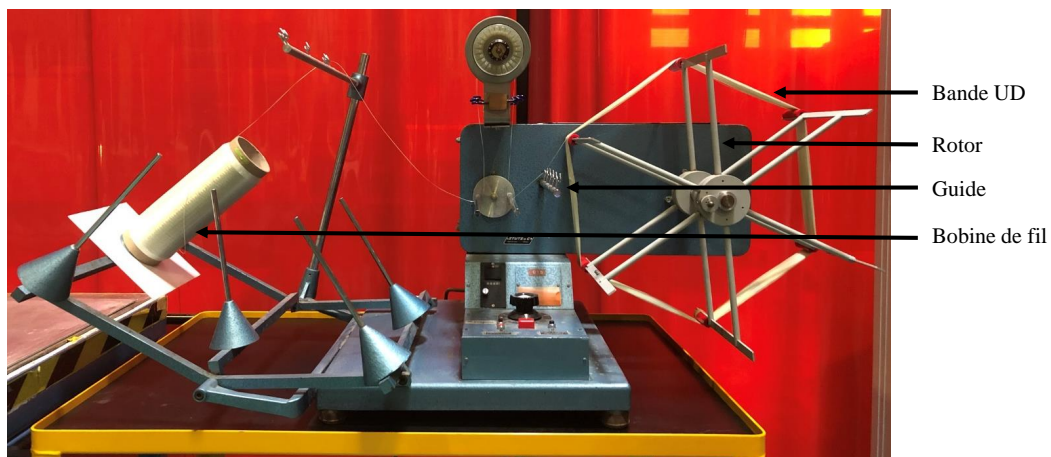


Figure 2.19 – Dévidoir permettant la préparation des bandes UD en fibres Nextel™ 610

Le fil est entraîné par le mouvement du rotor en passant, au préalable, dans un guide. Ce dernier effectue des allers-retours à vitesse constante sur une distance de 45 mm. Ainsi, la machine impose la largeur des bandes (45 mm) et la contecture (9 fils.cm⁻¹). Dans le cadre de cette préparation, 680 tours sont effectués par le rotor, ce qui correspond à environ 17 allers-retours du guide. En résumé, une bande UD contient 680 fils. Sa longueur peut être choisie par l'opérateur. À ce stade, elle est supérieure à la longueur nominale des plaques composites puisqu'un système de

2. Le titre d'un fil, exprimé en tex, correspond à la masse en grammes de mille mètres de ce fil.

maintien est présent à chaque extrémité afin de conserver l'intégrité de la bande UD jusqu'à son imprégnation. Ensuite, les bandes subissent un traitement thermique de désensimage. En effet, étant donné que, dans le cadre des CMC oxyde/oxyde, un contact direct entre les fibres et la matrice est recherché, il est nécessaire de retirer le revêtement organique présent à la surface des fibres. Cet ensimage, constitué ici d'alcool polyvinylique et d'additifs (plastifiants, lubrifiants, etc.), est déposé par le fabricant lors de la production des fibres afin de faciliter ultérieurement leur manipulation (transformation, mise en forme, tissage, etc.). Le désensimage thermique, validé par une analyse thermogravimétrique, est effectué à 600 °C pendant 1 h dans une étuve (Carbolite Gero Ltd., United Kingdom).

En parallèle, la **préparation des suspensions** est réalisée. Pour les deux proportions alumine-silice considérées ici, des suspensions chargées à 25%vol. ont été formulées en suivant le protocole décrit en Section 2.2.1. Cette concentration volumique en particules a été choisie pour deux raisons. D'une part, l'étude de la rhéologie des suspensions d'oxydes (cf. Chapitre 3) montre qu'au-delà de cette concentration, qui correspond à la frontière entre le domaine de prédominance des mouvements Browniens et celui des interactions colloïdales, une modification majeure du comportement rhéologique a lieu. En particulier, les niveaux de viscosité atteints par les suspensions sont supérieurs à la valeur de 1 Pa.s correspondant à la limite de processabilité par voie liquide [90]. D'autre part, Scola [115] a constaté, dans le cas de l'injection flexible, qu'un phénomène de filtration a lieu lorsque la concentration volumique en particules est élevée. Le nombre de particules arrivant rapidement au niveau du renfort est alors suffisant pour créer un effet de pontage et, ainsi, une accumulation de particules sur le renfort. En particulier, ce phénomène se produit lors de l'imprégnation de renforts fibreux bidirectionnels ou tridirectionnels en fibres Nextel™ 610 si la charge des suspensions d'alumine est supérieure à 25%vol. Afin d'éviter ces complications, une concentration de 25%vol. a été choisie ici. Outre la rhéologie et la filtration, la mouillabilité peut également empêcher la bonne répartition des particules au sein du renfort fibreux. Dès lors, une étude préliminaire concernant le mouillage des suspensions d'oxydes a été menée pour vérifier que ce phénomène n'était pas problématique lors de la mise en œuvre (cf. Annexe A).

Après ces deux étapes de préparation, l'**imprégnation du renfort fibreux par la suspension** peut avoir lieu. Cette opération est réalisée manuellement par moulage au contact (Figure 2.20).

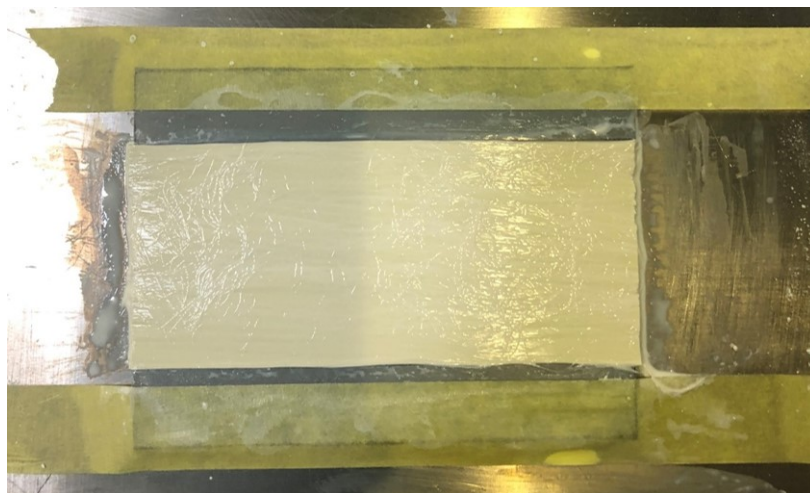


Figure 2.20 – Exemple d'imprégnation, par moulage au contact, d'une bande UD par une suspension bi-composant

Une zone d'imprégnation, dont les dimensions correspondent aux dimensions nominales des plaques, est délimitée sur un support métallique. Une faible quantité de suspension est répartie sur cette surface avant de déposer la bande UD et de la découper à la bonne longueur. Ensuite, le reste de la suspension est versé sur le dessus du renfort. Le moulage au contact permet de répartir la suspension au sein de la bande UD. Afin d'assurer une répétabilité de l'opération, la même quantité de suspension est utilisée à chaque imprégnation.

Le **séchage de l'ébauche** a ensuite lieu à l'air ambiant pendant au moins 12 h. Le démoulage des plaques composites sèches peut alors être réalisé. En outre, un seul cycle imprégnation-séchage est effectué ici.

Enfin, la dernière étape de la mise en œuvre correspond au **frittage du composite cru**. Ce traitement thermique est effectué dans un four classique (AET Technologies, France) pouvant atteindre une température maximale de 1600 °C. Le cycle comprend une rampe de chauffe à 10 °C.min⁻¹, un maintien à la température maximale T_{max} pendant un temps t_m et un refroidissement à 10 °C.min⁻¹ (cf. Figure 2.16). Afin de suivre l'évolution de la température au cours du traitement, deux thermocouples de type S sont disposés de part et d'autre des échantillons dans l'enceinte thermique. En outre, pour éviter tout phénomène de gauchissement lié au fait que les composites sont unidirectionnels, les quatre plaques, associées à une même condition, sont placées entre deux blocs réfractaires lors du frittage.

Les **plaques CMC oxyde/oxyde** sont ainsi obtenues (Figure 2.21).

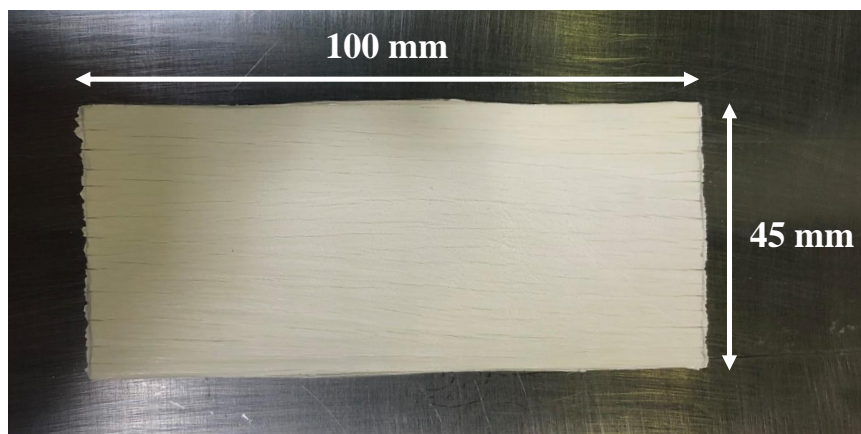


Figure 2.21 – Exemple de plaque CMC oxyde/oxyde obtenue après la mise en œuvre

Afin de s'assurer de la qualité du matériau mis en œuvre, plusieurs contrôles ont été effectués lors des différentes étapes de la fabrication. En particulier, les masses après séchage et après frittage ont été mesurées. De même, les dimensions des plaques ont été déterminées à l'aide d'un pied à coulisse (résolution de la mesure : $\pm 0,01$ mm). Les valeurs correspondent à la moyenne de trois points de mesure. À partir de ces grandeurs et des caractéristiques des fibres, il est possible d'évaluer les taux volumiques de fibres et de matrice ainsi que la porosité matricielle. Par la suite, plusieurs échantillons ont été extraits des plaques pour pouvoir caractériser le matériau : échantillons de caractérisation morphologique, éprouvettes de flexion 4 points et éprouvettes de compression diamétrale. Pour les deux premières catégories, la découpe a été réalisée avec une scie diamantée de 2 mm d'épaisseur. Pour la dernière catégorie, l'usinage a été effectué à l'aide d'une perceuse à colonne équipée d'un trépan ayant un diamètre intérieur de 12 mm. En outre, pour chaque condition investiguée, une plaque composite complète a été conservée pour pouvoir évaluer les propriétés élastiques par résonance acoustique. Ainsi, les éprouvettes de caractérisation sont issues des trois autres plaques. Enfin, afin de tenir compte des variabilités

entre les différentes plaques mais également des variabilités au sein d'une même plaque, les taux volumiques de fibres et de matrice ainsi que la porosité matricielle ont été évalués pour chaque échantillon.

2.5.2 Les techniques de caractérisation

Plusieurs méthodes expérimentales ont été employées au cours de cette étude afin de caractériser les CMC oxyde/oxyde après leur élaboration. En effet, celles-ci permettent d'observer la microstructure, de déterminer les propriétés mécaniques et d'évaluer les propriétés élastiques.

2.5.2.1 Observer la microstructure

Deux types d'observations ont été réalisées au **microscope électronique à balayage**. D'une part, la microstructure des composites a été observée directement après élaboration. D'autre part, des analyses de fractographie ont été menées sur les éprouvettes après essais mécaniques. En outre, pour les observations après élaboration, mais aussi, dans certains cas, après essais mécaniques (suivant le mode de rupture), un polissage de l'échantillon est requis. Toutefois, cette opération peut endommager le matériau. En effet, un arrachement de matière, en particulier de matrice, peut avoir lieu. Ainsi, une étape d'enrobage est nécessaire avant tout polissage de sorte à pouvoir « figer » le matériau. Pour cela, une résine époxy, avec un durcisseur liquide, a été employée pour enrober, à froid et sous vide, l'échantillon. La tranche de celui-ci est ensuite progressivement polie à l'aide de papiers abrasifs constitués de grains de carbure de silicium de tailles de plus en plus faibles (jusqu'à 15 μm). Enfin, étant donné que le matériau n'est pas conducteur, une métallisation par pulvérisation cathodique d'or a été réalisée sur l'ensemble des échantillons, même si ceux-ci n'ont pas été enrobés et polis, afin d'assurer une circulation des électrons au cours des examens. Les observations ont été effectuées à l'aide d'un MEB Nova NanoSEM™ 450 (FEI Company, USA) en mode *High Vacuum*. Un contraste topographique de la microstructure a été obtenu en analysant l'émission des électrons secondaires (mode SE) à l'aide des détecteurs ETD (*Everhart-Thornley Detector*) ou TLD (*Through-the-Lens Detector*) suivant l'échelle à laquelle les observations sont faites.

2.5.2.2 Déterminer les propriétés mécaniques

Deux types d'essais mécaniques, réalisés à température ambiante, ont permis d'évaluer les propriétés mécaniques des CMC oxyde/oxyde.

D'un côté, des **essais de flexion 4 points** ont été menés sur des éprouvettes parallélépipédiques ($50 \times 10 \times e_e \text{ mm}^3$). Celles-ci sont sollicitées dans le sens longitudinal. Les essais sont réalisés sur une machine Instron 5800R équipée d'une cellule de force de 30 kN. De plus, un montage articulé de la société Discaptelec a été utilisé (Figure 2.22). La distance L_{app} entre les appuis inférieurs est de 40 mm tandis que la distance l_{app} entre les appuis supérieurs est égale à 20 mm. La vitesse de déplacement de la traverse est de $0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Lors de l'application d'une force sur l'éprouvette, un moment de flexion est induit. Celui-ci implique l'existence d'une contrainte normale. Cette dernière correspond à de la traction sur la face inférieure et à de la compression sur la face supérieure. À partir de la théorie de l'élasticité des poutres, il est possible d'exprimer analytiquement la contrainte de traction sur la face inférieure de l'éprouvette en fonction de la force maximale F_{max} :

$$\sigma_{flexion} = \frac{3F_{max}(L_{app} - l_{app})}{2l_e e_e^2} \quad (2.14)$$

l_e représente la largeur de l'éprouvette et e_e son épaisseur. Les valeurs de ces dimensions sont égales à la moyenne de trois mesures effectuées au pied à coulisse. En outre, l'existence d'un

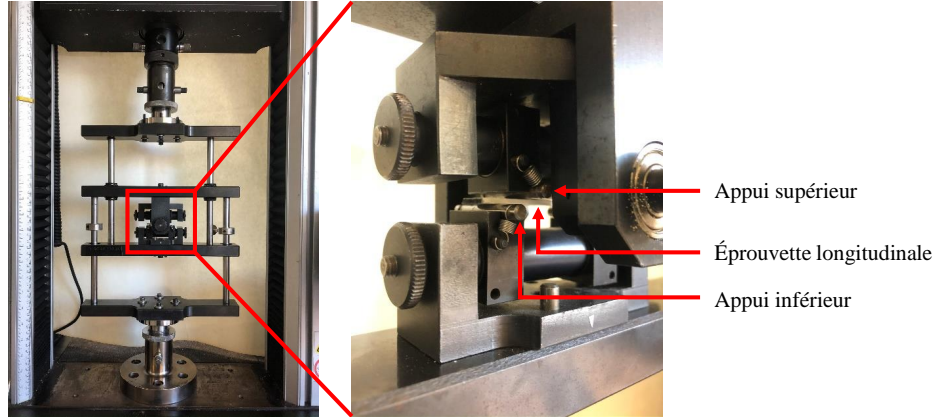


Figure 2.22 – Montage utilisé pour les essais de flexion 4 points

effort tranchant non nul en dehors des appuis supérieurs induit une contrainte de cisaillement maximale dans le plan médian de l'éprouvette. Son expression analytique s'écrit :

$$\tau_{flexion} = \frac{3F_{max}}{4l_e e_e} \quad (2.15)$$

Enfin, pour chaque condition investiguée, cinq éprouvettes de flexion ont été testées. Lors de la présentation des résultats, seuls les valeurs moyennes des contraintes et les intervalles de confiance à 95% seront indiqués.

D'un autre côté, des **essais de compression diamétrale** ont été réalisés sur des éprouvettes composites ayant un diamètre nominal D_e de 12 mm. La méthode mise en place dans le cas des essais sur pastilles céramiques a été reprise ici. Une machine Instron 5800R équipée d'une cellule de force de 30 kN a été utilisée. La vitesse de déplacement de la traverse est de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. De plus, l'élanement des éprouvettes est faible. D'après les mesures réalisées au pied à coulisse, le rapport e_e/D_e est en moyenne égal à 0,12. En revanche, le fait que les éprouvettes composites soient des matériaux isotropes transverses modifie l'analyse des résultats. Dans ce cas, la contrainte à rupture σ_{max} du matériau s'exprime par [116] :

$$\sigma_{max} = \frac{2F_{max}}{\pi D_e e_e} \cdot \left[\left(\frac{E_l}{E_t} \right)^{\frac{\cos 2\theta_b}{4}} - \frac{\cos 4\theta_b}{4} \cdot (b - 1) \right] \text{ avec } b = \frac{\sqrt{E_l E_t}}{2} \cdot \left(\frac{1}{G_{lt}} - \frac{2\nu_{lt}}{E_l} \right) \quad (2.16)$$

E_l et E_t sont respectivement les modules d'élasticité longitudinal et transverse tandis que G_{lt} représente le module de cisaillement et ν_{lt} le coefficient de Poisson. Ainsi, il est nécessaire de connaître les propriétés élastiques des CMC oxyde/oxyde pour pouvoir analyser les résultats de ces essais (cf. Section 2.5.2.3). De plus, l'angle entre la direction de sollicitation et la direction des fibres est noté θ_b . Dans le cas présent, cet angle est nul afin de favoriser une rupture matricielle en traction comparable à celle obtenue sur les compacts de poudres frittés. En outre, la rupture de l'échantillon, amorcée au centre de l'éprouvette, conduit à la séparation de celui-ci en deux parties distinctes. Enfin, pour chaque condition investiguée³, au moins quatre éprouvettes ont été testées. Lors de la présentation des résultats, seuls les valeurs moyennes de la contrainte et les intervalles de confiance à 95% seront indiqués.

3. Ces essais n'ont pas été réalisés pour la condition (84%vol. Al_2O_3 - 16%vol. SiO_2 , $T_{max} = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_m = 12 \text{ h}$, $v = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) car l'usinage n'a pas permis d'obtenir des éprouvettes intègres du fait de la fragilité du matériau.

2.5.2.3 Évaluer les propriétés élastiques

La **résonance acoustique** est une méthode non destructive permettant de déterminer, entre autres, le module d'Young dynamique d'un matériau. Cette technique, décrite dans la norme ASTM E 1876 : 2009 [117], repose sur le principe de propagation d'une onde élastique dans un milieu continu (Figure 2.23).

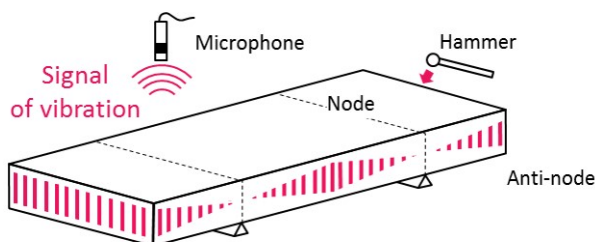


Figure 2.23 – Principe de la mesure des propriétés élastiques d'un matériau par résonance acoustique [118]. Un montage en flexion est représenté sur cet exemple.

Une impulsion, brève et unique, est donnée à l'échantillon à l'aide d'un marteau. L'onde vibratoire stationnaire, ainsi créée, permet de faire vibrer le matériau. Plusieurs modes, dont chacun est associé à une fréquence de vibration fondamentale et des harmoniques, sont possibles. Toutefois, sous certaines conditions (géométrie de l'échantillon, montage, etc.), il est possible de favoriser un mode en particulier. La réponse sonore de l'échantillon est enregistrée à l'aide d'un microphone puis analysée par transformée de Fourier, ce qui permet d'identifier les fréquences propres de l'échantillon. En particulier, dans le cas d'une configuration en flexion, le module d'Young E peut être évaluée à partir de la fréquence fondamentale f_r :

$$E = 0,9465 \left(\frac{m_e f_r^2}{l_e} \right) \left(\frac{L_e}{e_e} \right)^3 T_1 \quad (2.17)$$

avec m_e la masse de l'échantillon, L_e sa longueur, l_e sa largeur et e_e son épaisseur. De plus, T_1 est une constante faisant intervenir le coefficient de Poisson ν_{lt} du matériau :

$$T_1 = 1 + 6,585 \cdot (1 + 0,0752\nu_{lt} + 0,8109\nu_{lt}^2) \cdot \left(\frac{e_e}{L_e} \right)^2 - 0,868 \cdot \left(\frac{e_e}{L_e} \right)^4 - \frac{8,34 \cdot (1 + 0,2023\nu_{lt} + 2,173\nu_{lt}^2) \left(\frac{e_e}{L_e} \right)^4}{1 + 6,338 \cdot (1 + 0,1408\nu_{lt} + 1,536\nu_{lt}^2) \cdot \left(\frac{e_e}{L_e} \right)^2} \quad (2.18)$$

Les valeurs numériques indiquées dans cette expression sont des ajustements empiriques donnés par le constructeur du dispositif de mesure. En outre, le coefficient de Poisson est supposé être égal à 0,3. Enfin, la valeur de la fréquence fondamentale, utilisée pour le calcul du module d'Young, est la moyenne de dix mesures consécutives de fréquences qui ne dévient pas de plus de 1% entre elles (recommandation de la norme ASTM E 1876 : 2009).

Les essais, menés par l'entreprise Aurock, ont été réalisés, à température ambiante, sur des éprouvettes parallélépipédiques ($50 \times 10 \times e_e$ mm³) dont les fibres sont orientées suivant la longueur. Autrement dit, le module d'élasticité des composites dans le sens longitudinal (E_l) a été déterminé. Une seule éprouvette a été testée par condition. De plus, un montage RFDA Basic (IMCE, Belgium) a été utilisé dans une configuration en flexion. Enfin, certaines éprouvettes ont également été caractérisées en température. Dans ce cas, le montage RFDA HT650 (IMCE, Belgium) a été

considéré. Le cycle thermique appliqué comprend une rampe de chauffe à $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, un palier de 1 h à 1050 °C et un refroidissement jusqu'à température ambiante à $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

En outre, les propriétés élastiques des plaques CMC oxyde/oxyde ont été évaluées suivant la méthode décrite dans l'Annexe [B](#).

Caractérisation rhéologique des suspensions d'oxydes

3.1	Description du comportement rhéologique des suspensions	74
3.1.1	Un système rhéofluidifiant	74
3.1.2	Un comportement gouverné par trois phénomènes physiques	75
3.2	Influence de la concentration volumique en particules sur la viscosité	80
3.2.1	Augmentation de la viscosité avec la concentration volumique en particules	80
3.2.2	Identification de la fraction volumique solide maximale à l'aide du modèle de Quemada	81
3.2.3	Interprétation de la fraction volumique solide maximale au regard des interactions entre particules	84
3.2.3.1	Application de la théorie D.L.V.O. aux suspensions d'alumine	84
3.2.3.2	Lien entre les interactions colloïdales et la fraction volumique solide maximale	85
3.3	Influence de la proportion alumine-silice sur la fraction volumique solide maximale	88
3.3.1	Deux domaines d'évolution de la fraction volumique solide maximale en fonction de la proportion alumine-silice	88
3.3.2	Construction d'un modèle représentatif	90
3.3.2.1	Évolution de $\phi_{max,II}$ sur le domaine saturé en particules d'alumine	91
3.3.2.2	Évolution de $\phi_{max,II}$ sur le domaine saturé en particules de silice	92
3.3.2.3	Un modèle représentatif permettant de déterminer la position du point maximal $(\xi^*, \phi_{max,II}^*)$	92
3.4	Approche adimensionnelle des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu	94
3.4.1	Analyse adimensionnelle des frontières des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu - Cas des suspensions d'alumine	94
3.4.1.1	Frontière entre les mouvements browniens et les interactions colloïdales	95
3.4.1.2	Frontière entre les mouvements browniens et les interactions hydrodynamiques	97
3.4.1.3	Frontière entre les interactions colloïdales et les interactions hydrodynamiques	97
3.4.1.4	Représentation de ces frontières sur le rhéogramme des suspensions d'alumine	98
3.4.2	Les limites de l'approche	99

3.4.2.1	Cas des suspensions de particules nanométriques	101
3.4.2.2	Cas des suspensions multi-composant ou polydisperses	102
3.5	Conclusion du chapitre	103

La mise en œuvre des composites à matrice céramique oxyde/oxyde comprend plusieurs étapes dont l'imprégnation du renfort fibreux par la matrice. Celle-ci est décisive puisqu'elle doit assurer une répartition homogène des particules dans les espaces inter- et intra-mèches du renfort. Or, la réussite de cette opération repose sur la capacité du fluide à s'écouler au sein de la structure fibreuse. Autrement dit, la maîtrise du comportement rhéologique des suspensions est primordiale.

Les procédés par voie liquide considérés pour les CMC oxyde/oxyde dérivent des techniques utilisées pour la fabrication des CMO. Dans ces méthodes, le fluide d'imprégnation possède un comportement idéalement newtonien où sa viscosité est significativement inférieure à 1 Pa.s [90]. En outre, les suspensions céramiques employées dans ces travaux présentent des caractéristiques atypiques. En effet, elles font intervenir deux populations de particules qui diffèrent, entre autres, par leurs natures chimiques et par leurs tailles. Ainsi, suivant la proportion de ces deux familles dans le mélange, les interactions mises en jeu et l'arrangement des particules vont varier, ce qui va grandement influencer le régime d'écoulement. Par conséquent, l'évaluation des propriétés rhéologiques à partir de la littérature s'annonce complexe. Une **caractérisation rhéologique des suspensions d'oxydes** est alors indispensable.

L'objectif de ce chapitre est de présenter et d'analyser l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude. Les données recueillies permettent, d'une part, de décrire le comportement rhéologique des suspensions d'oxydes ainsi que les phénomènes physiques associés et, d'autre part, de qualifier l'influence de différents paramètres sur ce comportement, tels que la vitesse de cisaillement, la fraction volumique solide ou encore la proportion alumine-silice du mélange. Par ailleurs, en plus d'être importante pour la formulation des suspensions, l'étude de ces deux derniers paramètres permet de comprendre l'écoulement dans le cas où une population de particules, voire les deux, est filtrée au cours de l'imprégnation du renfort fibreux.

En outre, bien que cette étude soit centrée sur le cas des suspensions bi-composant, il est nécessaire de s'intéresser également aux suspensions primaires, c'est-à-dire à celles de silice et à celles d'alumine. En effet, leurs caractérisations et les interprétations qui en découlent ne peuvent qu'alimenter les réflexions concernant la compréhension du comportement rhéologique des suspensions bi-composant. En particulier, étant donné que la formulation des suspensions d'alumine est parfaitement connue, ce qui est moins le cas pour la silice commerciale, celles-ci constituent un cadre de référence pour l'étude de l'influence de certains paramètres.

Ce chapitre débute par la **description du comportement rhéologique des suspensions**. En particulier, elles peuvent être assimilées à un système rhéofluidifiant dans lequel trois phénomènes physiques prédominent.

Ensuite, l'étude s'intéresse à l'impact des différentes caractéristiques de la suspension sur son comportement. En premier lieu, l'**influence de la concentration volumique en particules sur la viscosité** de la suspension est investiguée. En particulier, l'effet de ce paramètre est examiné à travers l'identification et l'interprétation de la fraction volumique solide maximale.

Par ailleurs, l'**influence de la proportion alumine-silice sur la fraction volumique solide maximale** est étudiée. En outre, un modèle analytique est développé afin de pouvoir décrire l'évolution rapportée.

Une **approche adimensionnelle des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu** est alors proposée afin de délimiter plus quantitativement les différentes

frontières. Celle-ci est appliquée au cas des suspensions d'alumine. Ses limites sont, par ailleurs, discutées.

Enfin, une **conclusion du chapitre** est réalisée afin de synthétiser l'ensemble des résultats de cette étude rhéologique.

3.1 Description du comportement rhéologique des suspensions

La présentation des résultats de l'étude rhéologique débute par une description générale du comportement des suspensions d'oxydes. Dans cette section, l'approche proposée demeure à un niveau qualitatif. Toutefois, elle permet déjà d'apporter des premiers éléments de compréhension. En effet, les suspensions peuvent être assimilées à un système rhéofluidifiant pour lequel le comportement est gouverné par les mouvements browniens, les interactions colloïdales et les interactions hydrodynamiques. De plus, cette approche oriente les démarches ultérieures qui permettront de quantifier l'influence des différents paramètres et ainsi de venir enrichir plus finement la compréhension du comportement.

3.1.1 Un système rhéofluidifiant

Un exemple de rhéogramme typique d'une suspension d'oxydes est représenté sur la Figure 3.1. En effet, le comportement rhéologique, décrit dans la suite de ce paragraphe, a été observé aussi bien sur les suspensions primaires que sur les mélanges bi-composant.

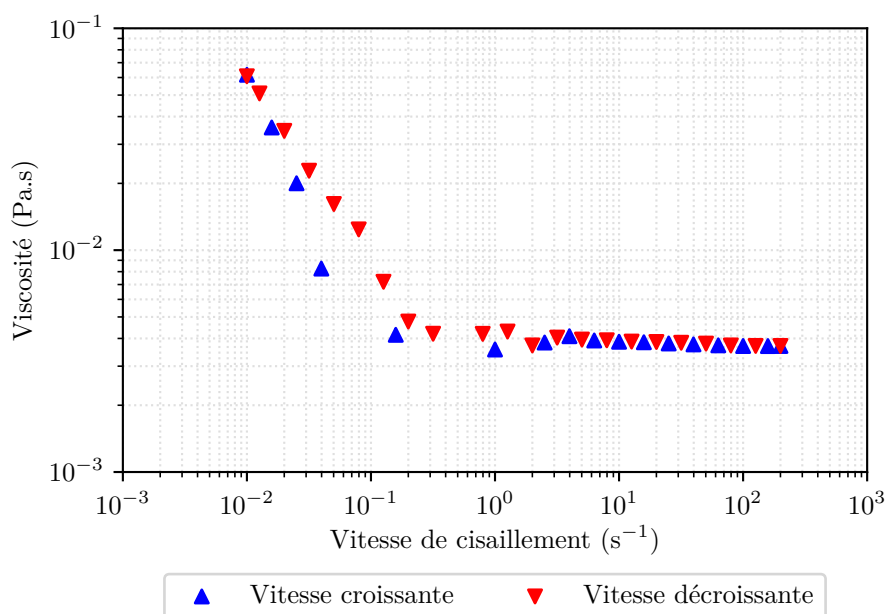


Figure 3.1 – Rhéogramme typique du comportement d'une suspension d'oxydes. L'exemple représenté ici correspond à une suspension bi-composant (59%vol. Al₂O₃ - 41%vol. SiO₂) chargée à 20%vol.

Tout d'abord, les valeurs de viscosité obtenues lors de la montée en vitesse de cisaillement ne coïncident pas avec celles obtenues lors de la descente. Ces écarts, synonymes d'un comportement thixotrope ou viscoélastique, sont particulièrement observés aux faibles vitesses de cisaillement. Par ailleurs, pour certaines d'entre elles, aucune valeur de la viscosité n'a pu être mesurée. En effet, les conditions de régime stationnaire définies pour cette étude, et qui correspondent au fait que la contrainte de cisaillement ne doit pas varier de plus de 2% pendant 15 s, n'ont pas été atteintes au bout de la durée maximale de la mesure qui est de 120 s. Ce constat se répète notamment au niveau des faibles vitesses de cisaillement pour des suspensions peu chargées

en particules d'oxydes. Comme cela sera expliqué ultérieurement, l'absence de convergence, rapportée ici, est liée au fait que ce sont les mouvements browniens qui conditionnent en grande partie le comportement rhéologique des suspensions dans cette région.

Le rhéogramme comprend deux domaines. D'un côté, pour de faibles taux de cisaillement, la viscosité de la suspension diminue avec la vitesse. Le comportement est donc **rhéofluidifiant**. D'un autre côté, un plateau à viscosité constante apparaît aux fortes vitesses. Le comportement global, observé ici, résulte de la déstructuration puis de la restructuration de la suspension [106]. Initialement, celle-ci possède une certaine structure dans laquelle les particules interagissent entre elles, ce qui provoque une résistance à l'écoulement. Lors de la phase de montée en vitesse, le cisaillement apporte suffisamment d'énergie pour pouvoir rompre progressivement ces interactions. Au niveau rhéologique, cela se traduit, d'une part, par l'existence d'une contrainte seuil et, d'autre part, par une diminution de la viscosité, ce qui correspond à un comportement rhéofluidifiant. À partir d'une certaine vitesse, le fluide n'a plus le temps de rétablir sa structure. Seules des interactions de nature hydrodynamique prédominent. La viscosité est alors constante. La phase de montée en vitesse de cisaillement correspond donc à la **déstructuration** de la suspension. À partir de cet état, une diminution de la vitesse permet de reconstituer peu à peu des interactions entre les particules, ce qui conduit donc à la formation d'une nouvelle structure. Celle-ci est différente de l'initiale et explique donc la thixotropie observée aux faibles vitesses. Par conséquent, la phase de descente en vitesse de cisaillement correspond à la **restructuration** de la suspension. Il est important de souligner que ces deux phénomènes dépendent des interactions entre les particules et donc de la fraction volumique solide de la suspension.

En outre, la montée en vitesse est réalisée après un précisaillement et une phase de repos. Ces méthodes permettent ainsi d'obtenir une structure initiale comparable et reproductible. Au contraire, l'étape de restructuration est conditionnée par la structure que la suspension a adoptée au cours du palier à 200 s^{-1} pendant 30 s. Par conséquent, afin de s'affranchir de ces conditions *a priori* non reproductibles, seule la phase de montée en vitesse sera considérée par la suite. Autrement dit, le comportement rhéologique des suspensions d'oxydes sera étudié lors de la phase de déstructuration de la matière.

3.1.2 Un comportement gouverné par trois phénomènes physiques

Les évolutions de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des suspensions de silice, d'alumine et bi-composant, lors de la phase de montée en vitesse, sont respectivement représentées sur les Figures 3.2, 3.3 et 3.4.

Quelles que soient les caractéristiques de la suspension (sa nature ou sa concentration volumique en particules), elle présente le comportement rhéologique décrit précédemment. C'est-à-dire un domaine rhéofluidifiant suivi d'un plateau à viscosité constante. En outre, il est à noter que, dans le cas des suspensions fortement chargées ($\phi \geq 24,9\% \text{ vol.}$), les essais rhéologiques ont été menés au-delà de $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$ afin de prouver l'existence du domaine à viscosité constante¹.

En accord avec la classification rhéophysique (Figure 1.14) proposée par Coussot et Ancey [65], le comportement rhéologique des suspensions d'oxydes est gouverné par trois phénomènes physiques :

1. Dans ce cas, les essais ont été réalisés sur le rhéomètre Haake Mars II (Thermo Fisher Scientific Inc., USA) avec une géométrie cône-plan en titane ($R_r = 17,5 \text{ mm}$, $h_r(R_r = 0) = 140 \mu\text{m}$ et $\theta_r = 4^\circ$). Le couple minimal mesurable par ce rhéomètre est de $0,01 \mu\text{N.m}$ sachant que la vitesse de cisaillement minimale applicable est de $7,5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$. Les conditions d'essais définies précédemment, c'est-à-dire le précisaillement, le repos et le régime stationnaire, ont aussi été considérées ici.

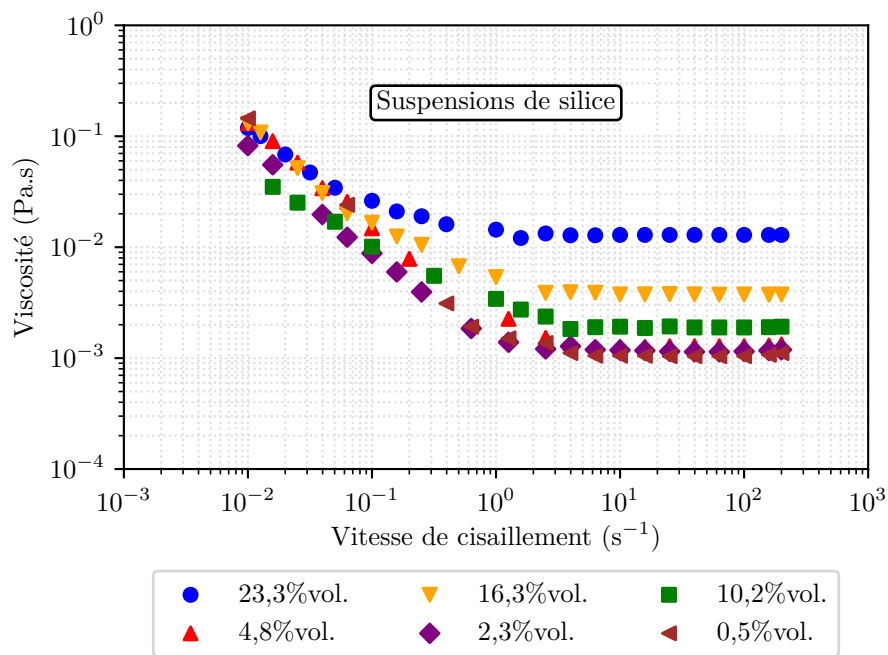


Figure 3.2 – Rhéogrammes des suspensions de silice pour différentes concentrations volumiques en particules

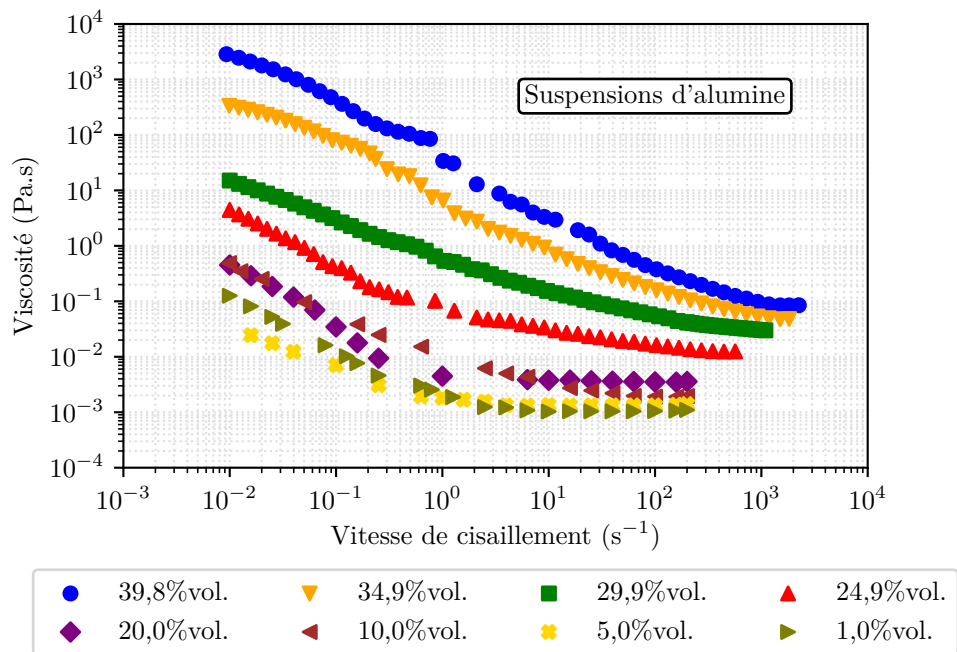


Figure 3.3 – Rhéogrammes des suspensions d'alumine pour différentes concentrations volumiques en particules

les mouvements browniens, les interactions colloïdales et les interactions hydrodynamiques. Ils coexistent tous au sein d'une suspension. Seulement, suivant la fraction volumique solide et suivant la vitesse de cisaillement appliquée, l'un de ces phénomènes prédomine sur les deux autres.

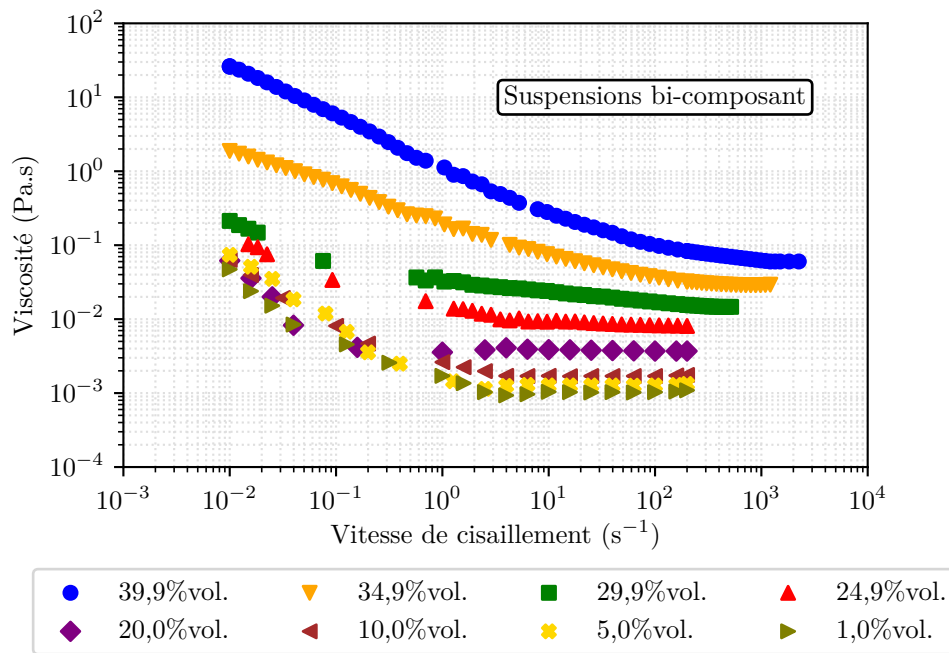


Figure 3.4 – Rhéogrammes des suspensions bi-composant (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2) pour différentes concentrations volumiques en particules

Dans une suspension diluée, la présence d'une particule au sein d'un fluide induit des perturbations du champ de vitesses par rapport à celui qui serait obtenu sans la particule. En effet, le fluide doit « contourner » cet élément du fait de l'écoulement. La suspension présente, tout de même, une viscosité constante mais sa valeur est plus élevée que celle du fluide interstitiel étant donné que la dissipation d'énergie de type hydrodynamique est plus importante à cause de ces perturbations [119]. De plus, lorsque la concentration volumique augmente, les perturbations induites par une particule s'étendent jusqu'à ses voisines. Autrement dit, les particules présentent, entre elles, des interactions hydrodynamiques. Ainsi, lorsque ce phénomène physique prédomine, plus la charge en solide augmente, plus la viscosité de la suspension est élevée. Au niveau des rhéogrammes, les plateaux à viscosité constante correspondent donc au domaine de prédominance des **interactions hydrodynamiques**. En effet, la viscosité η est constante, plus élevée que celle de l'eau (considérée comme le fluide interstitiel) et augmente avec la concentration volumique en particules. En outre, ces plateaux apparaissent dès 1 s^{-1} pour les suspensions les plus faiblement chargées mais peuvent débiter au-delà de 10^3 s^{-1} pour les plus fortes concentrations.

Par ailleurs, les parties rhéofluidifiantes des rhéogrammes des suspensions, sont gouvernées, suivant la fraction volumique solide, soit par les mouvements browniens, soit par les interactions colloïdales. D'un côté, du fait de l'agitation thermique, les molécules du fluide interstitiel entrent en contact avec les particules de la suspension. Ces collisions tendent alors à éloigner les particules de leurs positions initiales. En conséquence, elles présentent des mouvements aléatoires indépendants de l'écoulement macroscopique imposé à la suspension. Ces mouvements browniens sont particulièrement significatifs lorsque les éléments solides sont de petites tailles, inférieures au micron [120], comme c'est le cas ici. De plus, la viscosité des suspensions dans ce domaine est supérieure à celle dans le domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques. En effet, les mouvements browniens induisent une diffusion des particules d'une couche de la suspension vers une autre, ce qui conduit à des transferts de quantité de mouvement puisqu'une particule provenant d'une couche de départ possède une vitesse différente de celle de la couche d'arrivée.

Ainsi, pour maintenir une vitesse constante dans la suspension, il est nécessaire d'augmenter la force tangentielle appliquée sur les couches, ce qui induit des dissipations hydrodynamiques supplémentaires et donc une viscosité plus élevée. D'un autre côté, des interactions à distance se produisent, au repos, entre les particules du fait des forces colloïdales. Comme cela a été énoncé précédemment (cf. Section 1.2), elles comprennent, notamment, les forces de Van der Waals, les forces électrostatiques et les forces liées aux effets stériques dues à l'adsorption de polymères à la surface des particules. La présence de ces forces colloïdales, pouvant être répulsives ou attractives, est d'autant plus prononcée que la concentration volumique est élevée. En outre, pour pouvoir provoquer l'écoulement, il faudra ici appliquer macroscopiquement un effort suffisant pour briser localement le réseau de particules, ce qui se traduit dans ce domaine par une viscosité plus élevée que dans le cas purement hydrodynamique. Sur les rhéogrammes, le domaine de prédominance des **mouvements browniens** correspond alors à la partie rhéofluidifiante des suspensions faiblement chargées tandis que celui des **interactions colloïdales** correspond à la partie rhéofluidifiante des suspensions fortement chargées. En effet, il existe une concentration limite qui peut être identifiée entre 20,0% et 24,9%vol. pour les suspensions d'alumine et entre 24,9% et 29,9%vol. pour les suspensions bi-composant. En dessous de cette charge, du fait du caractère aléatoire des mouvements browniens, les courbes ne semblent pas s'organiser suivant un certain ordre. C'est d'ailleurs dans ce domaine que la convergence des points de mesures a été particulièrement délicate. En revanche, pour les suspensions au dessus de cette concentration limite, un tel ordre existe. Plus la charge en particules augmente, plus la viscosité est élevée. Il est important de remarquer que, dans le domaine de prédominance des interactions colloïdales, la viscosité est 100 à 1000 fois supérieure à la valeur maximale de 1 Pa.s, qui est recherchée pour la mise en œuvre de composites par des procédés par voie liquide. En outre, l'identification de ces domaines est également confortée par les transitions des suspensions entre la partie rhéofluidifiante et le plateau à viscosité constante. Pour les suspensions peu concentrées où les mouvements browniens dominant initialement, il suffit d'un faible cisaillement pour imposer le mouvement des particules et donc permettre aux interactions hydrodynamiques de dominer. En revanche, pour les suspensions fortement chargées, les interactions colloïdales nécessitent un apport d'énergie beaucoup plus important pour être rompues. Cela se traduit par le fait que les vitesses de cisaillement correspondant à la transition entre la partie rhéofluidifiante et le plateau à viscosité constante sont plus élevées. D'ailleurs, elles augmentent avec la fraction volumique solide étant donné que l'intensité de ces interactions évolue avec la quantité de particules présentes.

Il est à noter que, dans le cas des suspensions de silice, seuls les domaines de prédominance correspondant aux mouvements browniens et aux interactions hydrodynamiques peuvent être identifiés. En effet, les concentrations volumiques considérées pour la silice ne permettent pas de mettre en évidence les interactions colloïdales. La charge maximale étudiée, qui est de 23,3%vol. de silice, correspond à la fraction volumique du Ludox[®] AS-40 tel que fourni par le fabricant.

En résumé, le comportement rhéologique des suspensions d'oxydes est gouverné par trois phénomènes physiques. Aux faibles vitesses de cisaillement, les suspensions faiblement chargées sont dominées par les mouvements browniens. Plus la concentration volumique en particules est élevée, plus les interactions colloïdales deviennent importantes. Dans tous les cas, l'augmentation de la vitesse de cisaillement entraîne un comportement rhéofluidifiant qui est suivi, à partir d'une certaine vitesse, par un plateau à viscosité constante où les interactions hydrodynamiques prédominent.

En outre, il est intéressant de remarquer que seul le domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques est commun à toutes les suspensions, quelles que soient leurs natures ou leurs concentrations volumiques en particules. Ainsi, ce domaine est particulièrement pertinent

pour étudier l'influence des différentes caractéristiques d'une suspension sur son comportement rhéologique.

L'étude de ces rhéogrammes met aussi en évidence que, outre la vitesse de cisaillement qui est appliquée au fluide, la fraction volumique solide représente la caractéristique principale de la suspension qui va conditionner son comportement rhéologique. Ainsi, il est essentiel, en premier lieu, d'étudier l'influence de ce paramètre sur la viscosité (cf. Section 3.2).

Enfin, l'approche qualitative menée dans cette section a permis d'identifier les domaines de prédominance des différents phénomènes physiques. Toutefois, une approche adimensionnelle permettrait de déterminer plus quantitativement ces frontières (cf. Section 3.4).

3.2 Influence de la concentration volumique en particules sur la viscosité

L'étude des rhéogrammes des systèmes oxydes a mis en évidence que la concentration volumique en particules représente la caractéristique essentielle de la suspension. En effet, elle impacte, au premier ordre, le comportement rhéologique. Ainsi, cette partie investigate l'influence de ce paramètre sur la viscosité de la suspension. En outre, seul le domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques est commun à toutes les suspensions. Ainsi, il permet de les comparer lorsque celles-ci se trouvent dans un même état. De plus, à chaque système étudié, il est possible d'associer une unique valeur de viscosité qui correspond à celle du plateau à viscosité constante.

Après avoir décrit l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration volumique en particules, l'étude de l'influence de cette caractéristique est approfondie à travers l'identification puis l'interprétation de la fraction volumique solide maximale.

3.2.1 Augmentation de la viscosité avec la concentration volumique en particules

La viscosité des suspensions d'oxydes, au niveau des plateaux à viscosité constante, est représentée sur la Figure 3.5 en fonction de la fraction volumique solide.

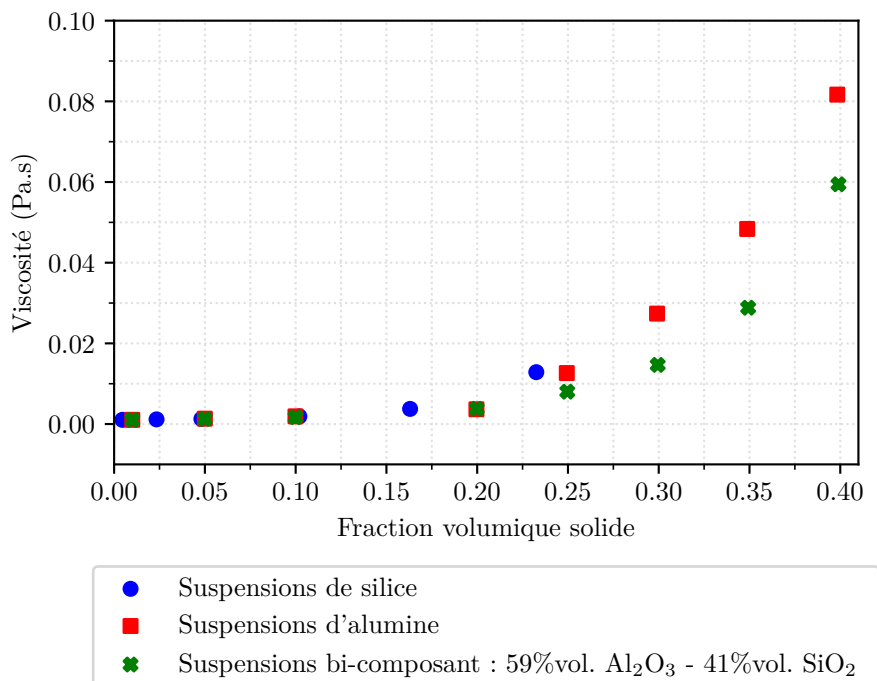


Figure 3.5 – Évolution de la viscosité des suspensions d'oxydes, au niveau des plateaux à viscosité constante, en fonction de la fraction volumique solide

Tout d'abord, lorsque la fraction volumique solide de la suspension reste relativement faible, sa viscosité est similaire à celle du fluide interstitiel seul. Le fait de continuer d'ajouter des particules dans le système provoque une augmentation significative de la viscosité. En effet, au départ, seules les perturbations hydrodynamiques des particules isolées interviennent. En

revanche, lorsque la fraction volumique solide augmente, les particules sont suffisamment proches pour qu'elles puissent interagir hydrodynamiquement entre elles. L'intensité croissante de ces interactions conduit à l'augmentation de la viscosité. Toutefois, pour l'ensemble des suspensions étudiées, la valeur au niveau des plateaux à viscosité constante reste inférieure à la limite de processabilité de 1 Pa.s.

De plus, une **fraction volumique solide maximale** ϕ_{max} peut être identifiée à partir de ce graphe. Il s'agit d'une concentration volumique critique pour laquelle la viscosité de la suspension tend, d'un point de vue mathématique, vers l'infini. En outre, il est également possible d'interpréter ce paramètre comme une charge limite pouvant être obtenue lors de la formulation de la suspension [38]. ϕ_{max} dépend de la forme et de la distribution en taille des particules, mais pas de la taille elle-même. Aussi, sa valeur est liée à l'arrangement géométrique pris par les particules. Ainsi, plusieurs approches analytiques ont permis d'identifier, pour une configuration monodisperse donnée, la valeur théorique de la concentration maximale (Table 3.1).

Table 3.1 – Valeurs théoriques de la fraction volumique solide maximale suivant l'arrangement géométrique pris par les particules d'une suspension monodisperse [70]

Arrangement géométrique	ϕ_{max}
Cubique simple	0,5236
Aléatoire	0,64
Cubique centré	0,6802
Cubique faces centrées	0,7405

Cependant, la valeur théorique, qu'il convient de considérer pour un système réel, est discutée dans la littérature [121]. En effet, plusieurs auteurs considèrent que la fraction volumique solide maximale dépend de la vitesse de cisaillement. D'après Buscall *et al.* [70], aux faibles vitesses, la valeur est proche de celle d'un arrangement aléatoire tandis que, pour des vitesses élevées, elle correspond à un arrangement de type cubique faces centrées. En outre, dans le cas d'une suspension polydisperse, les approches théoriques sont plus complexes étant donné que les plus petites particules peuvent s'insérer dans les espaces interstitiels des arrangements géométriques formés par les plus grosses (cf. Section 3.3).

En pratique, la valeur de ϕ_{max} est déterminée à l'aide de modèles phénoménologiques comme celui de Krieger-Dougherty ou celui de Quemada.

3.2.2 Identification de la fraction volumique solide maximale à l'aide du modèle de Quemada

Dans le cadre de cette étude, le choix a été fait d'utiliser le **modèle de Quemada** [72] pour identifier la concentration volumique maximale en particules. En effet, la pertinence de ce modèle, qui est une version simplifiée de celui de Krieger-Dougherty, a été soulignée dans la littérature [122]. Son équation est rappelée ici :

$$\eta = \eta_f \cdot \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-2} \quad \text{soit encore} \quad \sqrt{\frac{\eta_f}{\eta}} = 1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \quad (3.1)$$

où η représente la viscosité de la suspension au niveau du plateau à viscosité constante, η_f la viscosité du fluide interstitiel, ϕ la concentration volumique en particules et ϕ_{max} la fraction volumique solide maximale. Aussi, la valeur de η_f a été fixée à 1 mPa.s, c'est-à-dire à la viscosité

de l'eau. Cette hypothèse se justifie au regard de la formulation des suspensions. En particulier, dans le cas de l'alumine, une quantité optimale de dispersant a été considérée. Ainsi, il est possible de supposer que la totalité de ce composé organique est adsorbée à la surface des particules d'alumine et qu'il n'existe pas de résidus dans l'eau. Si cette hypothèse est aussi valable pour la suspension commerciale de silice, alors elle est également vraie pour les mélanges bi-composant.

La fraction volumique solide maximale, qui est finalement l'unique paramètre du modèle de Quemada, est déterminée par régression linéaire (Figure 3.6). Les valeurs identifiées sont indiquées dans la Table 3.2.

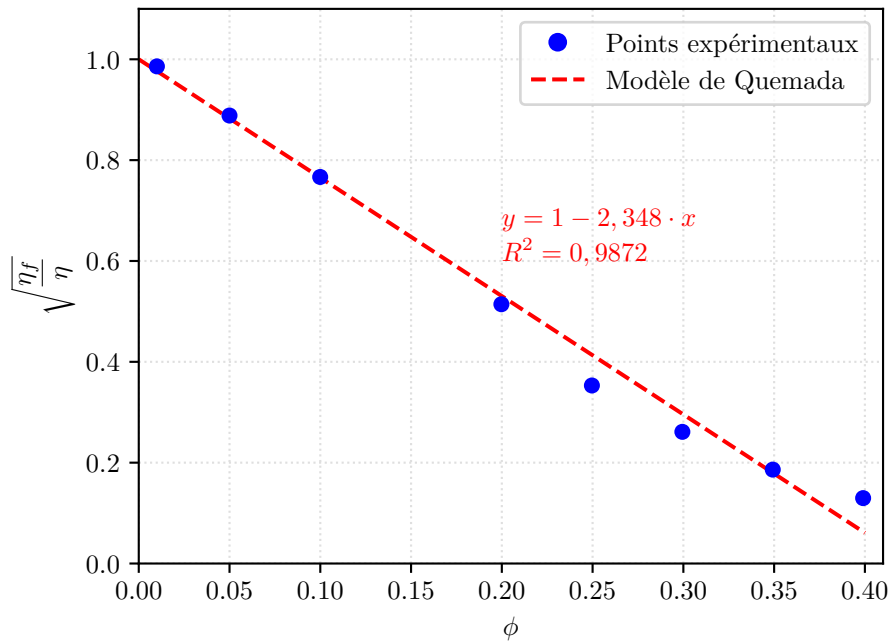


Figure 3.6 – Identification par régression linéaire de la fraction volumique solide maximale des suspensions d'oxydes. L'exemple représenté ici correspond aux suspensions bi-composant (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2).

Table 3.2 – Fractions volumiques solides maximales des suspensions d'oxydes déterminées à l'aide du modèle de Quemada. La proportion des suspensions bi-composant est 59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2 .

Suspensions	Silice	Alumine	Bi-composant
Fraction volumique solide maximale ϕ_{max}	0,333	0,402	0,426
Intervalle de confiance à 95% de ϕ_{max}	$\pm 0,021$	$\pm 0,031$	$\pm 0,023$
Coefficient de détermination R^2	0,9932	0,9762	0,9872

Les valeurs de ϕ_{max} identifiées pour les suspensions d'alumine et bi-composant sont proches des plus hautes concentrations volumiques testées. En revanche, dans le cas de la silice, il est important de noter que la valeur identifiée est fortement extrapolée. En effet, la plus haute fraction volumique solide testée est de 23,3%vol. Cependant, pour rappel, il n'était pas possible de considérer des charges plus élevées pour les essais étant donné qu'il s'agit de la concentration du Ludox[®] AS-40 tel que fourni par le fabricant.

Les fractions volumiques solides maximales déterminées pour les suspensions d'oxydes sont comparables à des données de la littérature. En effet, Billotte *et al.* [38] indiquent que la

concentration volumique maximale de suspensions d'alumine ($D_{50} = 0,3 \mu\text{m}$) est de 43,1%vol., en considérant de l'acide nitrique comme dispersant et de l'alcool polyvinylique comme liant. D'autre part, Aimable *et al.* [123] ont identifié une fraction volumique solide maximale de 0,44 pour des suspensions bi-composant alumine-silice (mélange d'AKP-50 et de Ludox[®] AS-40).

Par ailleurs, les valeurs identifiées dans le cas des suspensions monodisperses, c'est-à-dire celles de silice et celles d'alumine, sont significativement inférieures à la valeur théorique, qu'elle soit prise à 0,64 ou à 0,74. En outre, les écarts constatés peuvent être interprétés par le fait que les particules sont maintenues à une certaine distance les unes des autres même si la fraction volumique solide de la suspension est maximale. Autrement dit, contrairement aux configurations théoriques reposant sur des approches de type sphères dures, les surfaces des particules ne sont pas en contact direct. Ainsi, cela revient à considérer qu'il existe une couche² répartie de manière homogène autour de chaque particule et que ce sont les enveloppes externes de ces couches qui sont en contact. Par des approches géométriques simples, il est possible d'évaluer l'épaisseur de cette couche pour les deux suspensions monodisperses (Table 3.3). En effet, la présence d'une couche d'épaisseur $e_{\phi,i}$ autour de chaque particule de rayon r_i conduit à un écart entre les valeurs mesurée et théorique de ϕ_{max} tel que :

$$\frac{\phi_{max}^{mesure}}{\phi_{max}^{théorie}} = \frac{r_i^3}{(r_i + e_{\phi,i})^3} \implies e_{\phi,i} = r_i \cdot \left[\frac{1}{\sqrt[3]{\frac{\phi_{max}^{mesure}}{\phi_{max}^{théorie}}}} - 1 \right] \quad (3.2)$$

Table 3.3 – Évaluation de l'épaisseur des couches entourant les particules oxydes des suspensions de silice et d'alumine

Valeurs théoriques de ϕ_{max}	Silice	Alumine
$\phi_{max} = 0,64$	$e_{\phi,s} = 2,9 \pm 0,3 \text{ nm}$	$e_{\phi,a} = 17,2 \pm 3,1 \text{ nm}$
$\phi_{max} = 0,74$	$e_{\phi,s} = 3,7 \pm 0,3 \text{ nm}$	$e_{\phi,a} = 23,2 \pm 3,2 \text{ nm}$

Quelle que soit la valeur théorique considérée, l'évaluation de l'épaisseur est similaire. Ainsi, dans la suite de l'étude, la valeur de 0,74 sera prise comme référence théorique. Ce choix se justifie par le fait que cette valeur est rencontrée pour les fortes vitesses de cisaillement [70], ce qui est le cas dans le domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques. De plus, étant donné qu'il s'agit de la compacité maximale, pouvant être obtenue pour un arrangement cubique faces centrées ou hexagonal compact, il sera plus facile, par rapport au cas aléatoire, de faire des interprétations concernant la configuration des particules, notamment sur le nombre de plus proches voisins, le volume des sites interstitiels et leurs localisations.

Dans le cas des suspensions d'alumine, l'épaisseur $e_{\phi,a}$, évaluée ici, est significativement supérieure à l'épaisseur $e_{d,a}$ de la couche de PMAA adsorbée à la surface des particules. Par conséquent, cela montre que l'éloignement forcé des particules trouve son origine physique au-delà du simple effet stérique. Ainsi, l'approfondissement des interactions physiques responsables de ce phénomène permettra d'interpréter plus finement la fraction volumique solide maximale des suspensions.

2. Le terme de « couche » est utilisé ici pour désigner le volume de fluide interstitiel entourant une particule et pour lequel aucune interpénétration n'est possible avec d'autres éléments.

3.2.3 Interprétation de la fraction volumique solide maximale au regard des interactions entre particules

Dans le cas d'une suspension monodisperse, l'identification de la fraction volumique solide maximale a mis en évidence que, dans l'arrangement géométrique pris par les particules, celles-ci n'étaient pas en contact direct mais étaient maintenues à une certaine distance les unes par rapport aux autres. Aussi, ceci ne peut pas s'expliquer par l'effet stérique seul. D'autres phénomènes physiques interviennent. En outre, bien que cette concentration maximale ait été déterminée à partir des valeurs de viscosités des suspensions dans le domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques, les interactions colloïdales, à travers notamment les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques, sont à considérer. Ainsi, afin d'évaluer l'intensité de ces forces, la théorie D.L.V.O. est appliquée aux suspensions d'alumine.

3.2.3.1 Application de la théorie D.L.V.O. aux suspensions d'alumine

Pour rappel, la **théorie D.L.V.O.** établit le bilan des forces attractives et répulsives agissant entre les particules lorsque celles-ci sont dispersées dans une suspension. Dans le cas présent, il s'agit de décrire le potentiel d'interaction entre deux particules d'alumine, supposées parfaitement sphériques, de rayon r_a dont les centres de gravité sont séparés d'une distance d_{aa} . L'épaisseur de la couche de PMAA adsorbée à la surface de l'alumine est négligée étant donné que sa valeur est très petite devant le rayon des particules.

L'attraction entre les particules est représentée à travers les **forces de Van der Waals** dont le potentiel peut s'écrire [49] :

$$V_A = -\frac{A_{aa}}{6} \left[\frac{2r_a^2}{d_{aa}^2 - 4r_a^2} + \frac{2r_a^2}{d_{aa}^2} + \ln \left(1 - \frac{4r_a^2}{d_{aa}^2} \right) \right] \quad (3.3)$$

avec A_{aa} la constante de Hamaker de l'interaction entre deux particules d'alumine dispersées dans de l'eau.

Aussi, le potentiel des **forces de répulsion électrostatique** s'exprime par [124] :

$$V_R = 2\pi\epsilon r_a \psi_d^2 \cdot e^{-\kappa(d_{aa}-2r_a)} \quad (3.4)$$

où ϵ est la permittivité diélectrique, ψ_d le potentiel électrique au plan externe de Helmholtz et κ l'inverse de la longueur de Debye-Hückel. La permittivité diélectrique est obtenue à partir de la permittivité relative ϵ_r de l'eau et de la permittivité du vide ϵ_0 :

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (3.5)$$

Aussi, le potentiel ψ_d peut être assimilé au potentiel zêta. Enfin, la longueur de Debye-Hückel s'exprime par :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot N_A \cdot e^2 \cdot I} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

où k_B représente la constante de Boltzmann, T la température, N_A le nombre d'Avogadro, e la charge élémentaire et I la force ionique de la solution. Cette dernière peut être calculée à partir de la conductivité électrique σ_e de la suspension, qui a été mesurée lors des essais de zêtamétrie, suivant la formule empirique [125] :

$$I = 0,013 \cdot \sigma_e \quad (3.7)$$

si I s'exprime en mol.m^{-3} et σ_e en $\mu\text{S.cm}^{-1}$.

L'évolution du potentiel total V_T , correspondant à la somme des potentiels d'attraction V_A et de répulsion V_R , est représentée sur la Figure 3.7 en fonction de la distance de séparation entre les surfaces des particules. Aussi, les valeurs numériques utilisées au cours des calculs sont indiquées dans la Table 3.4.

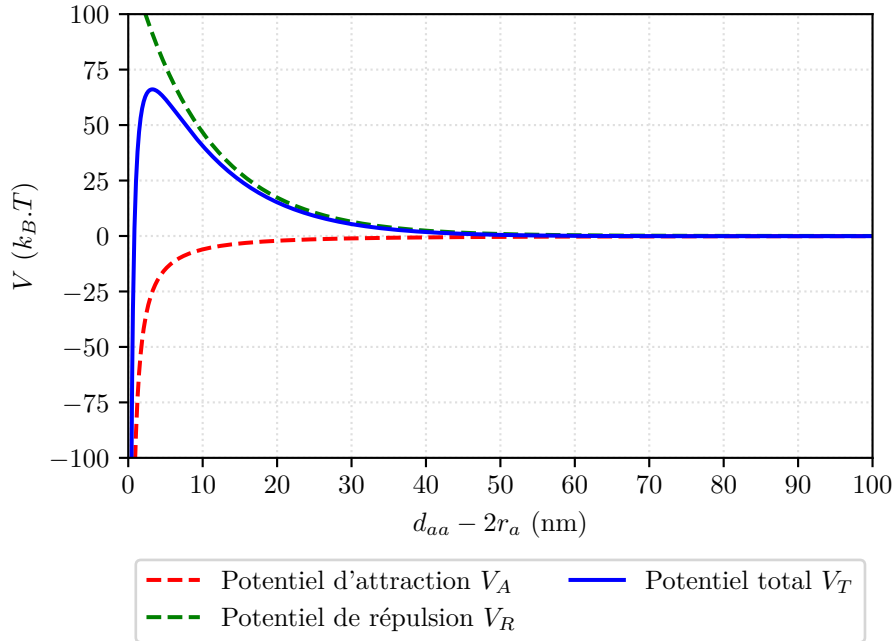


Figure 3.7 – Évolution du potentiel total de la théorie D.L.V.O. en fonction de la distance de séparation entre les surfaces de deux particules d'alumine

Le profil du potentiel total fait apparaître une valeur maximale pour $d_{aa} - 2r_a = 3,2 \text{ nm}$. La hauteur de la barrière énergétique est évaluée à $66 k_B.T$. Étant donné que les suspensions d'alumine ont été formulées afin d'assurer un état dispersé des particules, cette barrière ne peut pas être franchie. Autrement dit, les suspensions sont stables. En outre, ce potentiel s'annule pour $d_{aa} - 2r_a = 63,8 \text{ nm}$ et un minimum secondaire, de faible intensité ($-9 \times 10^{-2} k_B.T$), existe pour $d_{aa} - 2r_a = 81,2 \text{ nm}$.

3.2.3.2 Lien entre les interactions colloïdales et la fraction volumique solide maximale

L'application de la théorie D.L.V.O. aux suspensions d'alumine montre que les interactions colloïdales sont faibles lorsque la distance entre les particules est grande. En revanche, lorsqu'elles sont proches, l'intensité des forces n'est plus négligeable et la résultante, qui est alors répulsive, limite le rapprochement des particules. Autrement dit, les interactions colloïdales vont maintenir les particules à une certaine distance les unes des autres, même si la fraction volumique solide est maximale. Par conséquent, en considérant que les forces colloïdales sont négligeables lorsque le potentiel total atteint 1% de la hauteur de la barrière énergétique, il est possible d'estimer la distance minimale entre deux particules d'alumine. En outre, cette limite de potentiel présente une valeur de $66 \times 10^{-2} k_B.T$. Ainsi, étant donné que ce seuil est légèrement supérieur à l'énergie moyenne d'agitation thermique $1/2.k_B.T$, il sera, dans l'absolu, peu dépassable. D'après la Figure 3.7, le potentiel V_T atteint cette valeur pour une distance de séparation entre les surfaces

Table 3.4 – Valeurs numériques utilisées lors de l'application de la théorie D.L.V.O. aux suspensions d'alumine

Valeurs numériques	Commentaires
Constantes	
$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$	-
$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$	-
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	-
$e = 1,06 \times 10^{-19} \text{ C}$	-
Littérature	
$A_{aa} = 4,76 \times 10^{-20} \text{ J}$	[126]
$\epsilon_r = 81$	[126]
Mesures	
$r_a = 103 \text{ nm}$	(Zetasizer Nano ZS, Malvern Panalytical Ltd., UK)
$T = 293 \text{ K}$	Température ambiante (20 °C)
$\zeta = -33,1 \text{ mV}$	Mesuré au pH naturel (Acoustosizer IIs, Colloidal Dynamics LLC, USA)
$\sigma_e = 71,0 \mu\text{S.cm}^{-1}$	Mesurée au pH naturel (Acoustosizer IIs, Colloidal Dynamics LLC, USA)
Calculs	
$\epsilon = 7,17 \times 10^{-10} \text{ F.m}^{-1}$	Eq 3.5
$I = 92,3 \times 10^{-2} \text{ mol.m}^{-3}$	Eq 3.7
$\kappa^{-1} = 10,1 \text{ nm}$	Eq 3.6

des particules de 47,9 nm. Or, cet écart est similaire à deux fois l'épaisseur $e_{\phi,a}$ estimée à partir de la fraction volumique solide maximale des suspensions d'alumine ($2e_{\phi,a} = 46,4 \text{ nm}$). Ainsi, dans le domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques, la distance entre les particules, estimée à partir de ϕ_{max} , correspond à la limite à partir de laquelle les forces colloïdales ne sont plus négligeables et empêchent un rapprochement. Autrement dit, dans un arrangement correspondant à une charge maximale, les particules d'alumine sont maintenues à une certaine distance les unes des autres du fait des interactions colloïdales.

Bien que la fraction volumique solide maximale ait été identifiée à partir des valeurs de viscosité des suspensions d'alumine sur le domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques, l'interprétation de cette concentration limite se fait grâce aux interactions colloïdales. En effet, il est important de rappeler que, dans ce domaine de prédominance, les mouvements browniens et les interactions colloïdales existent également. En particulier, ces dernières sont essentielles puisqu'elles définissent la hauteur du puits de potentiel qui doit être dépassé en permanence par les forces hydrodynamiques. Ainsi, l'énergie dissipée sur ce domaine, et donc le niveau de viscosité qui y est atteint, sont influencés par les interactions colloïdales.

Dans le cas de la silice, l'application directe de la théorie D.L.V.O., avec uniquement les forces de Van der Waals et de répulsion électrostatique, conduit à une distance de séparation entre les surfaces des particules de 12,6 nm (cf. Annexe C). Cette valeur est supérieure à celle de la double épaisseur $e_{\phi,s}$ estimée pour la silice ($2e_{\phi,s} = 7,4 \text{ nm}$). Cependant, plusieurs études de la littérature ont souligné le fait que, dans certains cas dont celui de la silice, la théorie D.L.V.O., ne comprenant que les deux contributions citées précédemment, ne permettait pas de représenter fidèlement les interactions interparticules [127]. En effet, d'autres forces sont à prendre en compte comme les forces d'hydratation [128]. Aussi, étant donné que les suspensions de silice considérées ici mettent en jeu des particules de taille nanométrique, des forces à plus court rayon d'action

interviennent également à cette échelle [129]. Ainsi, un bilan exact des forces attractives et répulsives s'exerçant entre deux particules de silice de taille nanométrique est délicat. Cependant, au regard de cette première approche, il apparaît, tout de même, que les conclusions obtenues pour l'alumine font également sens pour la silice.

En résumé, dans un arrangement correspondant à une charge maximale, les particules d'une suspension monodisperse sont maintenues à une certaine distance les unes des autres du fait des interactions colloïdales existant entre elles. Autrement dit, la valeur de la fraction volumique solide maximale d'une suspension reflète à un niveau macroscopique l'intensité des interactions colloïdales intervenant à une échelle microscopique.

3.3 Influence de la proportion alumine-silice sur la fraction volumique solide maximale

L'influence de la concentration volumique en particules sur la viscosité des suspensions d'oxydes est étudiée à travers l'identification de la fraction volumique solide maximale. Dans le cas des suspensions monodisperses, l'interprétation de ce paramètre indique que, dans un arrangement correspondant à une charge maximale, les particules sont maintenues à une certaine distance les unes par rapport aux autres du fait des interactions colloïdales. En outre, cette concentration limite dépend de la distribution en taille des particules. Ainsi, dans le cas de suspensions bidisperses, le ratio de tailles et la proportion des deux populations de particules vont grandement impacter la valeur de ϕ_{max} [130]. Étant donné que, dans le cas présent, le ratio de tailles des particules des suspensions bi-composant est fixe, l'influence de la proportion alumine-silice sur la fraction volumique solide maximale est étudiée.

3.3.1 Deux domaines d'évolution de la fraction volumique solide maximale en fonction de la proportion alumine-silice

L'évolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique solide est représentée sur la Figure 3.8 pour différentes proportions alumine-silice. Pour rappel, les valeurs de viscosité se rapportent à celles des plateaux à viscosité constante, c'est-à-dire au domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques.

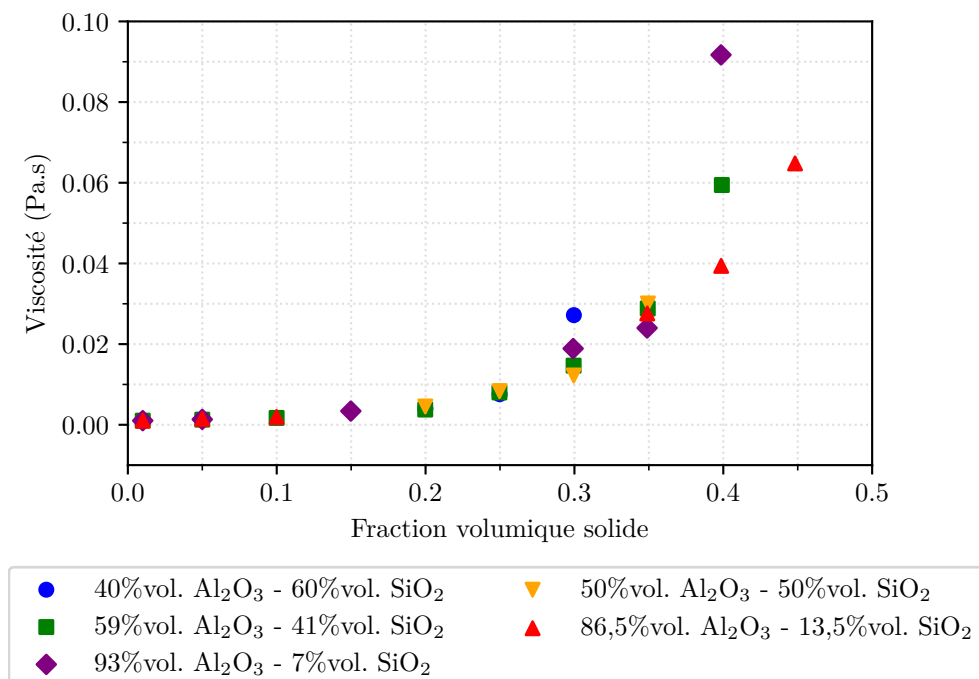


Figure 3.8 – Évolution de la viscosité des suspensions d'oxydes bi-composant, au niveau des plateaux à viscosité constante, en fonction de la fraction volumique solide pour différentes proportions alumine-silice

Comme précédemment, la viscosité des suspensions faiblement chargées en particules correspond à celle du fluide interstitiel seul. Lorsque la concentration volumique augmente, la viscosité devient de plus en plus importante. Aussi, pour chaque proportion, la fraction volumique solide maximale

a été déterminée par régression linéaire à partir du modèle de Quemada. Les valeurs identifiées sont reprises dans la Table 3.5. Elles mettent en évidence que la proportion alumine-silice du mélange a une influence sur la fraction volumique solide maximale de la suspension.

Table 3.5 – Fractions volumiques solides maximales des suspensions d’oxydes bi-composant déterminées à l’aide du modèle de Quemada pour différentes proportions alumine-silice

Proportion d’alumine (%vol.)	40	50	59	86,5	93
Proportion de silice (%vol.)	60	50	41	13,5	7
Fraction volumique maximale ϕ_{max}	0,383	0,408	0,426	0,472	0,420
Intervalle de confiance à 95% de ϕ_{max}	$\pm 0,038$	$\pm 0,040$	$\pm 0,023$	$\pm 0,046$	$\pm 0,041$
Coefficient de détermination R^2	0,9718	0,8757	0,9872	0,9787	0,9803

Dans cette étude, les notations suivantes sont adoptées. ϕ désigne la concentration volumique en particules. Pour les suspensions bi-composant, elle peut atteindre une valeur maximale notée $\phi_{max,II}$, qui correspond donc à la fraction volumique solide maximale identifiée ci-dessus. La concentration ϕ comprend la fraction volumique d’alumine ϕ_a et celle de silice ϕ_s de sorte que $\phi = \phi_a + \phi_s$. La proportion des deux espèces dans le mélange s’exprime à travers la part d’alumine. Elle correspond au ratio $\xi = \frac{\phi_a}{\phi_a + \phi_s}$. Autrement dit, pour $\xi = 1$, il s’agit d’une suspension d’alumine seule tandis que, pour $\xi = 0$, il y a uniquement des particules de silice. Enfin, les fractions volumiques solides maximales de ces deux suspensions monodisperses s’expriment respectivement $\phi_{max,I,a}$ et $\phi_{max,I,s}$.

L’évolution de la fraction volumique solide maximale en fonction de la proportion alumine-silice correspond donc au graphe $\phi_{max,II} = f(\xi)$ (Figure 3.9).

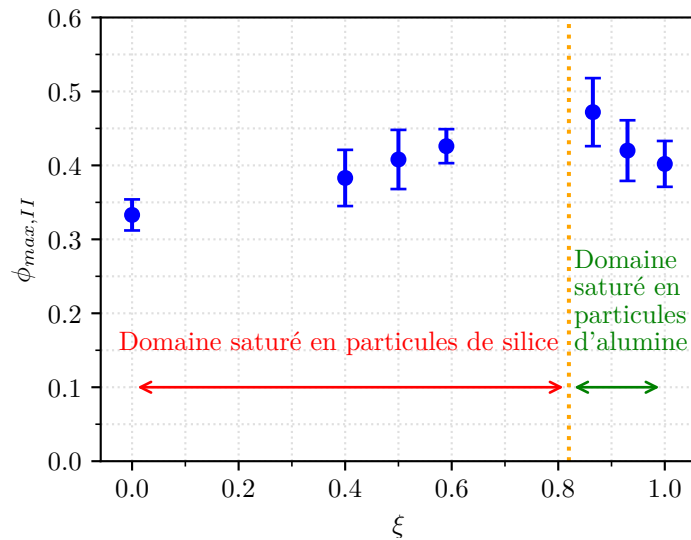


Figure 3.9 – Évolution de la fraction volumique solide maximale $\phi_{max,II}$ en fonction de la proportion alumine-silice ξ du mélange. Les barres d’erreur représentent les intervalles de confiance à 95% des valeurs de $\phi_{max,II}$.

Le profil représenté comprend **deux domaines** :

- le premier, **saturé³ en particules de silice**, situé à gauche, où $\phi_{max,II}$ augmente progressivement avec ξ ;

3. Le terme « saturé » est utilisé ici pour indiquer que, sur un certain domaine, une famille de particules atteint sa fraction volumique solide maximale.

- le second, **saturé en particules d'alumine**, situé à droite, où $\phi_{max,II}$ diminue significativement avec ξ .

Il est important de noter que les valeurs de $\phi_{max,II}$ pouvant être atteintes dans le cas bi-composant dépassent la limite rencontrée pour une suspension monodisperse, ce qui est particulièrement intéressant d'un point de vue du procédé. En effet, d'après le modèle de Quemada, pour une même concentration volumique en particules, la viscosité des suspensions bi-composant sera plus faible que celle des suspensions monodisperses. De plus, les deux courbes semblent s'intersecter au niveau d'un point où la fraction volumique solide maximale atteint sa valeur la plus élevée. Elle sera notée $\phi_{max,II}^*$ et correspond à une proportion ξ^* . Il est possible d'estimer, en première approche, les coordonnées de ce **point maximal**. D'après Greenwood *et al.* [131], si le ratio de tailles entre les particules est suffisamment important, cette configuration maximale est obtenue lorsque les plus grosses particules forment un arrangement compact et que les plus petites viennent saturer l'espace libre. Ainsi, la fraction volumique d'alumine correspond à $\phi_{max,I,a}$, ce qui, en tenant compte de l'épaisseur de la couche répulsive, laisse une fraction volumique libre de $(1 - 0,74)$, où la silice sera présente en concentration maximale $\phi_{max,I,s}$. Autrement dit, $\phi_{max,II}^*$ peut être approchée par :

$$\phi_{max,II}^* = \phi_{max,I,a} + (1 - 0,74) \cdot \phi_{max,I,s} \quad (3.8)$$

et est atteinte pour une proportion alumine-silice :

$$\xi^* = \frac{\phi_{max,I,a}}{\phi_{max,II}^*} \quad (3.9)$$

Numériquement, $\phi_{max,II}^*$ est estimée à 0,489 et ξ^* à 0,82 (représentée sur la Figure 3.9 par une ligne verticale en pointillés). L'existence de ce point maximal est intéressante aussi bien au regard du procédé que du matériau. D'une part, il implique qu'il est possible de charger, initialement, les suspensions de manière plus importante. Ainsi, avant frittage, la porosité du matériau sera plus faible ce qui limitera l'apparition des fissures de retrait lors du traitement thermique. D'un autre côté, ce point maximal peut être avantageux pour les propriétés du matériau. En effet, en plus d'inclure une quantité d'alumine similaire au cas monodisperse, il apporte le plus de particules de silice possibles, ce qui permettra lors du frittage de former un maximum de liaisons siliceuses entre les particules d'alumine.

En outre, afin de décrire quantitativement l'influence de la proportion alumine-silice sur la fraction volumique solide maximale, un modèle analytique a été développé. Il permet, entre autres, de déterminer plus précisément, la position du point $(\xi^*, \phi_{max,II}^*)$.

3.3.2 Construction d'un modèle représentatif

L'effet de ξ sur $\phi_{max,II}$ a été largement étudié expérimentalement [130]. Cependant, cette question reste toujours ouverte d'un point de vue théorique [132] bien que de nombreuses approches ont pu être proposées dans la littérature. Hettiarachchi *et al.* [133] ont dénombré pas moins d'une vingtaine de modèles différents.

La démarche réalisée ici consiste à décrire mathématiquement l'évolution de $\phi_{max,II}$ en fonction de ξ dans les deux domaines identifiés précédemment. Cela permettra, par la suite, de préciser la position du point maximal. En outre, d'après les travaux de McGeary [134] (Figure 3.10), le ratio de tailles des particules $\lambda_r = \frac{r_a}{r_s}$ est suffisamment élevé ($\lambda_r = 8,58$) pour pouvoir formuler certaines hypothèses concernant l'arrangement. Un enrichissement de ce modèle est par ailleurs proposé en Annexe D afin de rendre compte de l'effet du ratio de tailles.

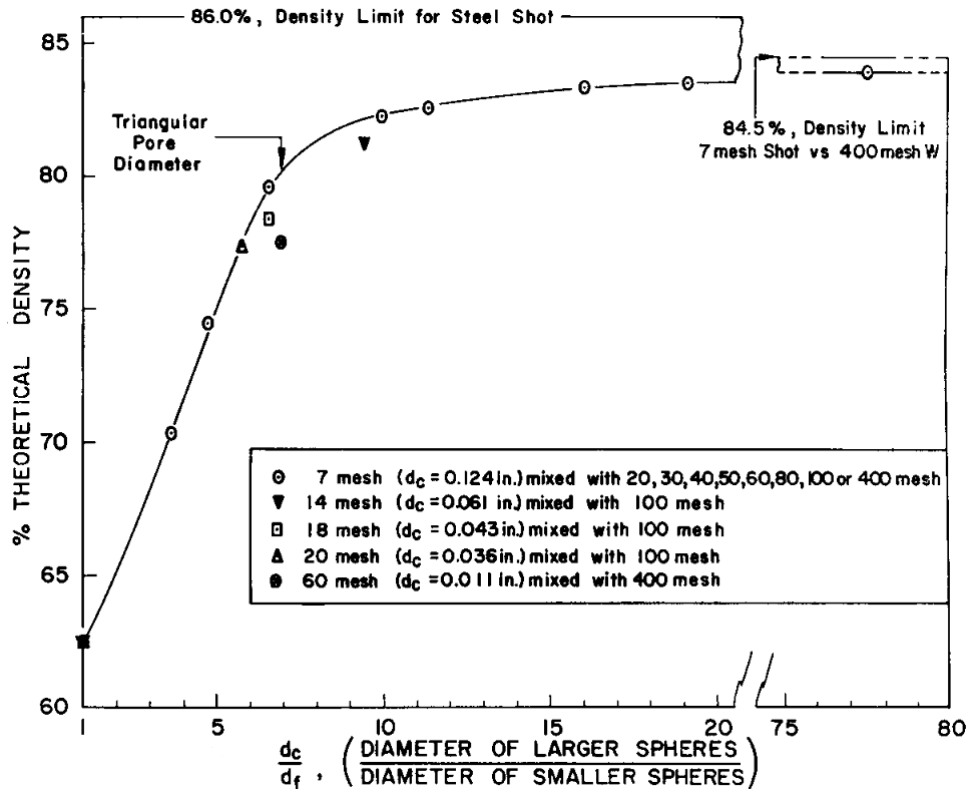


Figure 3.10 – Évolution de la compacité théorique maximale d’une suspension bidisperse en fonction du ratio de tailles entre les particules [134]

3.3.2.1 Évolution de $\phi_{max,II}$ sur le domaine saturé en particules d’alumine

Pour $\xi = 1$, les particules d’alumine saturent le volume avec une fraction volumique $\phi_{max,I,a}$. Pour des valeurs de ξ proches de l’unité, il est possible de supposer que les particules de silice nécessaires au respect de la proportion $Al_2O_3-SiO_2$ peuvent s’insérer dans les sites interstitiels de l’alumine. En effet, dans le cas d’un arrangement compact (cubique faces centrées ou hexagonal compact), des particules de rayon r peuvent s’insérer dans les sites tétraédriques ou octaédriques formés par les particules de rayon R de l’empilement tant que le ratio $\frac{R}{r}$ le permet (Table 3.6). Dans le cas présent, $\frac{r_a}{r_s}$ est égal à 8,58. Autrement dit, une telle insertion est possible.

Table 3.6 – Tailles des sites interstitiels d’un empilement compact de particules

Sites interstitiels	R/r
Sites tétraédriques	$\frac{1}{\sqrt{6}/2-1} = 4,44$
Sites octaédriques	$\frac{1}{\sqrt{2}-1} = 2,42$

Ainsi, la fraction volumique $\phi_{max,II}$ s’écrit :

$$\phi_{max,II} = \phi_a + \phi_s = \phi_{max,I,a} + \phi_s \quad (3.10)$$

sachant que la proportion ξ peut s’exprimer par :

$$\xi = \frac{\phi_a}{\phi_a + \phi_s} = \frac{\phi_{max,I,a}}{\phi_{max,II}} \quad (3.11)$$

L'équation de l'évolution de $\phi_{max,II}$ dans le domaine saturé en particules d'alumine s'écrit donc :

$$\phi_{max,II} = \frac{\phi_{max,I,a}}{\xi} \quad (3.12)$$

De plus, l'insertion des particules de silice dans les espaces interstitiels de l'alumine est possible tant qu'il n'y a pas de saturation. Sinon, le point maximal $(\xi^*, \phi_{max,II}^*)$ est alors atteint.

3.3.2.2 Évolution de $\phi_{max,II}$ sur le domaine saturé en particules de silice

Pour $\xi = 0$, les particules de silice saturent le volume avec une fraction volumique $\phi_{max,I,s}$. Pour atteindre des valeurs de ξ plus élevées, il est nécessaire, à volume total constant, de remplacer un volume de suspension saturé en silice par des particules d'alumine. Pour une proportion ξ donnée, une fraction ϕ_a d'alumine est nécessaire. À cela correspond une fraction volumique libre égale à $1 - \phi_a \cdot (1 + \frac{e_{II}}{r_a})^3$ puisque les particules d'alumine sont recouvertes d'une couche d'épaisseur e_{II} évitant le contact direct avec d'autres particules. Ici, e_{II} est un paramètre du modèle. En effet, bien que l'épaisseur de la couche ait été déterminée dans le cas monodisperse, il a été montré qu'elle dépendait de l'intensité des interactions colloïdales. Or, dans le cas présent, des interactions alumine-silice interviennent également et elles sont répulsives d'après le potentiel zêta. Ainsi, afin de les prendre en compte, il a été supposé que leurs effets sur la branche saturée en silice impliquaient uniquement une modification de l'épaisseur de la couche autour de l'alumine. Par la suite, puisque le ratio de tailles entre les particules est élevé, il est possible de dire que le volume libre est saturé en particules de silice. Par conséquent, il convient d'exprimer, d'une part, la fraction volumique maximale $\phi_{max,II}$:

$$\phi_{max,II} = \phi_a + \phi_s = \phi_a + \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 - \phi_a \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3\right) \quad (3.13)$$

et, d'autre part, la proportion ξ :

$$\xi = \frac{\phi_a}{\phi_a + \phi_s} = \frac{\phi_a}{\phi_a + \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 - \phi_a \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3\right)} \quad (3.14)$$

Cette dernière équation permet alors d'en déduire ϕ_a :

$$\phi_a = \frac{\phi_{max,I,s}}{1/\xi - 1 + \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3} \quad (3.15)$$

Au final, l'équation de l'évolution de $\phi_{max,II}$ dans le domaine saturé en particules de silice s'écrit donc :

$$\phi_{max,II} = \phi_{max,I,s} \cdot \frac{1/\xi}{1/\xi - 1 + \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3} \quad (3.16)$$

3.3.2.3 Un modèle représentatif permettant de déterminer la position du point maximal $(\xi^*, \phi_{max,II}^*)$

Tout d'abord, le paramètre e_{II} a été déterminé par la méthode des moindres carrés à partir des points expérimentaux se situant dans le domaine saturé en particules de silice. Sa valeur est évaluée à $e_{II} = 24,96$ nm. Celle-ci est comparable à l'estimation de l'épaisseur de la couche répulsive présente autour des particules d'alumine dans le cas d'une suspension monodisperse ($e_{\phi,a} = 23,2 \pm 3,2$ nm). Ce résultat implique donc qu'au-delà des interactions alumine-alumine et

silice-silice qui définissent une couche répulsive autour des particules de leurs familles respectives, les interactions alumine-silice empêchent l'interpénétration de ces couches entre les différentes espèces. En utilisant cette valeur de e_{II} , le modèle proposé pour décrire l'évolution de la fraction volumique solide maximale en fonction de la proportion alumine-silice est représenté sur la Figure 3.11.

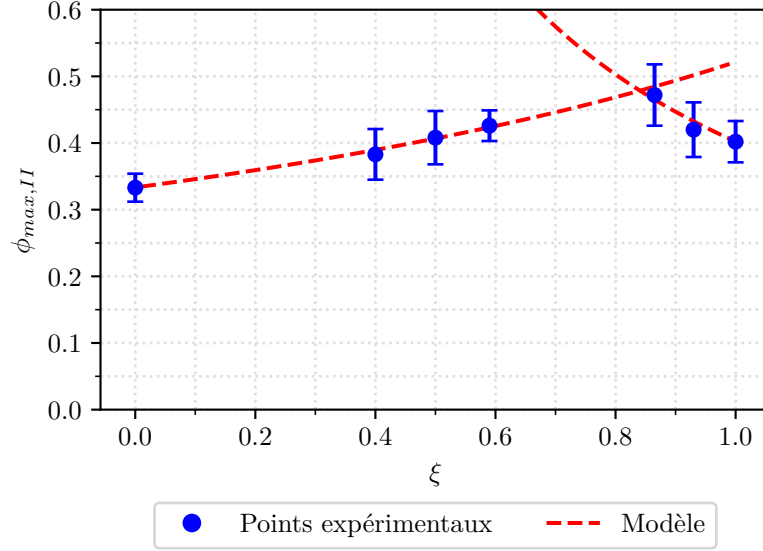


Figure 3.11 – Comparaison aux données expérimentales du modèle analytique proposé pour représenter l'évolution de la fraction volumique solide maximale en fonction de la proportion alumine-silice

La comparaison de ce modèle avec les points expérimentaux permet de conclure que celui-ci décrit fidèlement l'évolution de $\phi_{max,II}$ en fonction de ξ . Autrement dit, ce résultat valide les hypothèses concernant l'arrangement des particules dans les deux domaines. De plus, il permet de déterminer la position du point $(\xi^*, \phi_{max,II}^*)$. En effet, l'égalisation des expressions proposées dans chacun des domaines permet d'écrire :

$$\phi_{max,II}^* = \phi_{max,I,s} + \phi_{max,I,a} \cdot \left(1 - \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a} \right)^3 \right) \quad (3.17)$$

et donc :

$$\xi^* = \frac{\phi_{max,I,a}}{\phi_{max,II}^*} \quad (3.18)$$

Numériquement, $\phi_{max,II}^*$ est évaluée à 0,479 et ξ^* à 0,84. En outre, ces valeurs sont proches de celles obtenues en première approche. Le faible écart observé peut être expliqué par la légère différence entre les diverses valeurs d'épaisseurs de la couche répulsive de l'alumine $e_{\phi,a}$ et e_{II} .

En conclusion, le modèle analytique développé dans cette section permet de rendre compte de l'influence de la proportion alumine-silice sur la fraction volumique solide maximale.

3.4 Approche adimensionnelle des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu

La première partie de ce chapitre (cf. Section 3.1) a mis en évidence que le comportement rhéologique des suspensions d'oxydes est gouverné par trois phénomènes physiques : les mouvements browniens, les interactions colloïdales et les interactions hydrodynamiques. Bien qu'ils coexistent au sein d'une suspension, l'un d'eux peut prédominer sur les deux autres suivant la concentration volumique en particules et suivant la vitesse de cisaillement qui est appliquée. Plus précisément, aux faibles vitesses, les suspensions faiblement chargées sont dominées par les mouvements browniens. Plus la concentration volumique en particules augmente, plus les interactions colloïdales deviennent importantes. Toutefois, dans les deux cas, les interactions hydrodynamiques deviennent supérieures si la vitesse de cisaillement est suffisamment élevée.

Lors de la description du comportement rhéologique, les frontières entre les différents domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu ont été identifiées qualitativement. L'objectif de cette dernière section est d'appliquer une approche adimensionnelle afin de pouvoir délimiter plus quantitativement ces frontières.

3.4.1 Analyse adimensionnelle des frontières des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu - Cas des suspensions d'alumine

L'analyse adimensionnelle réalisée dans cette section s'appuie sur la classification rhéophysique des suspensions proposée par Coussot et Ancey [65] et rappelée à la Figure 3.12.

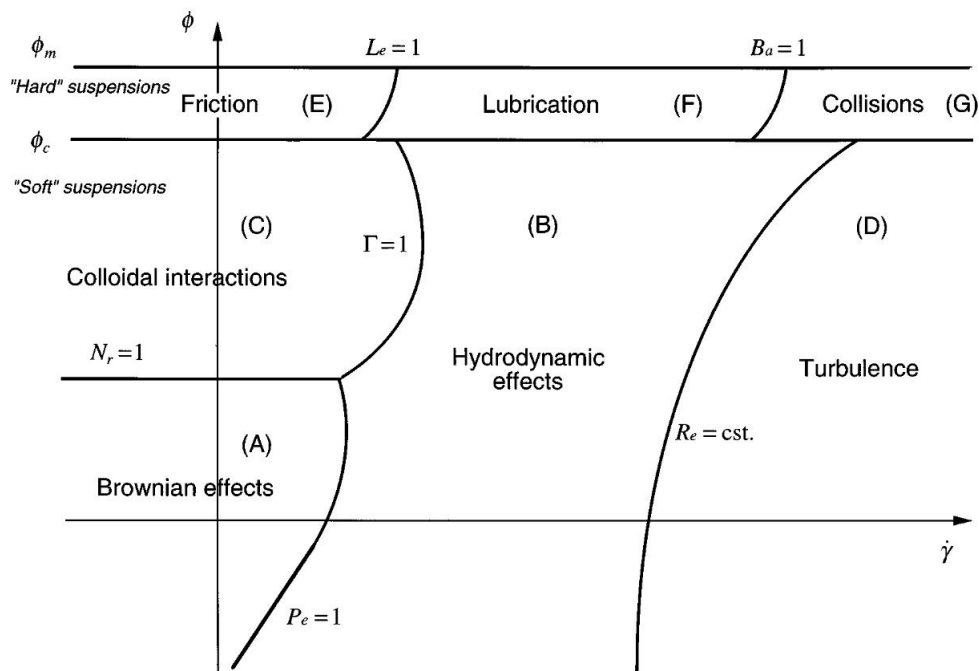


Figure 3.12 – Classification rhéophysique des suspensions [65]. Une échelle logarithmique est considérée pour la vitesse de cisaillement.

En particulier, les trois domaines de prédominance des mouvements browniens, des interactions colloïdales et des interactions hydrodynamiques apparaissent ici. L'objectif est donc de tracer les différentes frontières sur les rhéogrammes des suspensions d'oxydes de cette étude (cf. Figures 3.2, 3.3 et 3.4) en commençant par les suspensions d'alumine. Autrement dit, cela permet de représenter, sur un même graphe, les phénomènes prédominants et le comportement rhéologique. La démarche consiste, tout d'abord, à identifier la frontière entre le domaine de prédominance des mouvements browniens et celui des interactions colloïdales. Puis, il s'agit d'établir les limites permettant le passage de ces régions respectives vers le domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques.

3.4.1.1 Frontière entre les mouvements browniens et les interactions colloïdales

Pour rappel, les mouvements browniens correspondent aux déplacements aléatoires des particules du fait de l'agitation thermique. De plus, les forces colloïdales conduisent à l'existence d'un potentiel d'interaction entre les particules. Celui-ci devient significatif à partir d'une certaine concentration volumique. Un réseau d'interactions fortes existe alors au sein de la suspension. Lorsque cette dernière subit un écoulement infiniment lent, les deux phénomènes sont en compétition. Si la concentration volumique reste faible, alors les mouvements browniens sont suffisamment énergétiques pour briser continuellement le réseau formé par les particules. En revanche, lorsque la concentration en particules augmente, les mouvements browniens deviennent négligeables et les particules forment un réseau qui a le temps de rétablir sa structure. La transition entre ces deux domaines peut être quantifiée à travers le **rappor** N_r de l'énergie nécessaire pour extraire une particule de son environnement Ψ_0 et de l'énergie moyenne d'agitation thermique $k_B T$ [65] :

$$N_r = \frac{\Psi_0}{k_B T} \quad (3.19)$$

Autrement dit, lorsque N_r est très grand devant 1, les interactions colloïdales sont prédominantes par rapport aux mouvements browniens et inversement si $N_r \ll 1$. Ainsi, la frontière entre le domaine de prédominance des mouvements browniens et celui des interactions colloïdales est centrée autour de $N_r = 1$.

Des approches reposant sur de la mécanique statistique permettent d'exprimer littéralement le module de cisaillement [135]. Deux contributions interviennent. La première est liée à l'énergie moyenne d'agitation thermique tandis que la seconde rend compte de la contribution de l'environnement à travers le potentiel d'interaction entre deux entités solides et la distribution volumique des particules. Ainsi, en assimilant cette dernière à l'énergie nécessaire pour extraire une particule de son environnement, il est possible d'obtenir une expression de Ψ_0 dont une forme simplifiée est [136] :

$$\Psi_0 = \frac{q_v \phi_{max}}{5\pi d n_v} \cdot \left(\frac{4}{d} \cdot \frac{\partial V_T(d)}{\partial d} + \frac{\partial^2 V_T(d)}{\partial^2 d} \right) \quad (3.20)$$

où q_v représente la coordinence⁴, ϕ_{max} la fraction volumique solide maximale ($\phi_{max} = 0,402$ pour l'alumine), d la distance caractéristique moyenne entre les centres de gravité de deux particules voisines, n_v le nombre de particules par unité de volume (ou nombre de densité) et V_T le potentiel total d'interaction entre deux particules.

En supposant que l'arrangement géométrique, pris par les particules lorsque la fraction volumique solide est maximale, est de type cubique faces centrées et que celui-ci est conservé pour des

4. La coordinence d'une particule dans un arrangement correspond au nombre de particules voisines les plus proches dans les trois directions de l'espace par rapport à cette particule centrale.

fractions volumiques plus faibles mais sous une forme « expansée », alors la valeur de q_v est égale à 12. En outre, le nombre n_v dépend de la concentration volumique en particules ϕ [106] :

$$n_v = \frac{\phi}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (3.21)$$

avec r le rayon des particules ($r = 103$ nm dans le cas de l'alumine). Il en est de même pour la distance d [106] :

$$d = 2 \cdot (r + e_\phi) \cdot \left(\frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-1/3} \quad (3.22)$$

Cette relation traduit le fait que lorsque la concentration volumique de la suspension est égale à la fraction volumique solide maximale, alors les particules sont en contact. Or, dans le cas des suspensions d'alumine, il a été montré que, dans l'arrangement correspondant à une charge maximale, les particules ne sont pas en contact direct mais que ce sont les enveloppes externes des couches répulsives (d'épaisseur $e_{\phi,a} = 23,2$ nm) qui sont en contact. Autrement dit, dans ce cas, la distance entre les centres de gravité des particules correspond au double de la somme du rayon des particules et de l'épaisseur de la couche répulsive. Ainsi, la distance d augmente lorsque la concentration volumique s'éloigne de sa valeur maximale. Enfin, dans le cas de l'alumine, le potentiel V_T a été calculé dans la Section 3.2.3.1 à l'aide de la théorie D.L.V.O.

Par conséquent, l'énergie Ψ_0 peut être vue comme une fonction de la concentration volumique en particules. Ainsi, il est possible d'identifier la fraction volumique solide de la suspension associée au cas $N_r = 1$, c'est-à-dire à l'égalité $\Psi_0 = k_B T$. Dans le cas de l'alumine, cette fraction, notée $\phi_{N_r=1}$, est estimée à 0,233. Cette valeur est cohérente avec celle identifiée qualitativement lors de la description du comportement rhéologique de ces suspensions puisqu'elle est bien comprise entre 20,0% et 24,9%vol.

Toutefois, pour délimiter cette frontière sur le rhéogramme, il faudrait représenter l'évolution de la viscosité $\eta_{N_r=1}$ d'une suspension d'alumine chargée à cette concentration $\phi_{N_r=1}$ en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Or, l'énergie Ψ_0 nécessaire pour extraire une particule de son environnement conduit à l'existence d'une contrainte seuil τ_s pouvant être définie par [137] :

$$\tau_s = (0,016 + 0,52\phi) \cdot \Psi_0 \cdot d^{-3} \quad (3.23)$$

En effet, pour provoquer l'écoulement d'une suspension concentrée, il faut briser le réseau formé par les particules. C'est-à-dire qu'il faut leur permettre localement de s'éloigner ou de se rapprocher mutuellement malgré les interactions colloïdales qui s'y exercent. Autrement dit, au niveau macroscopique, un effort suffisant (seuil de contrainte) doit être appliqué pour permettre l'écoulement. Le comportement rhéologique de la suspension, comprenant un domaine rhéofluidifiant suivi d'un plateau à viscosité constante, peut alors être simplement représenté par un modèle de Bingham [61] tel que :

$$\tau = \tau_s + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (3.24)$$

où η_p correspond, ici, à la viscosité de la suspension au niveau du plateau à viscosité constante, c'est-à-dire pour des vitesses de cisaillement élevées. Celle-ci peut être estimée à partir du modèle de Quemada.

En conclusion, la frontière entre le domaine de prédominance des mouvements browniens et celui des interactions colloïdales pourra être délimitée sur le rhéogramme des suspensions d'alumine

par l'équation :

$$\eta_{N_r=1} = \frac{(0,016 + 0,52\phi_{N_r=1}) \cdot k_B T \cdot \frac{\phi_{N_r=1}}{\phi_{max}}}{8 \cdot \dot{\gamma} \cdot (r + e_\phi)^3} + \eta_f \cdot \left(1 - \frac{\phi_{N_r=1}}{\phi_{max}}\right)^{-2} \quad (3.25)$$

3.4.1.2 Frontière entre les mouvements browniens et les interactions hydrodynamiques

Pour de faibles vitesses de cisaillement, si la concentration volumique en particules d'alumine est inférieure à $\phi_{N_r=1} = 0,233$, alors les mouvements browniens prédominent. Dès lors, l'augmentation de la vitesse de cisaillement favorise la prédominance des interactions hydrodynamiques. La transition entre ces deux domaines peut se traduire à travers le rapport entre l'énergie des dissipations hydrodynamiques et l'énergie moyenne d'agitation thermique. Il s'agit du **nombre de Péclet** (Pe) qui s'exprime par [65] :

$$Pe = \frac{K\mu d^2 \dot{\gamma}}{k_B T} \quad (3.26)$$

K représente un facteur de forme égal à $6\pi r$ en supposant que les particules sont des sphères parfaites de rayon r et μ peut être assimilé à la viscosité du fluide interstitiel η_f [106]. Aussi, l'influence de la concentration volumique en particules se retrouve à travers l'expression de la distance d (Eq 3.22). Si le nombre Pe est très grand devant 1, alors les interactions hydrodynamiques prédominent. Inversement, les mouvements browniens sont plus importants lorsque $Pe \ll 1$. Autrement dit, la frontière entre le domaine de prédominance des mouvements browniens et celui des interactions hydrodynamiques est centrée autour de $Pe = 1$.

Pour une suspension de fraction volumique donnée, il est alors possible d'estimer la vitesse de cisaillement entre les domaines de prédominance :

$$\dot{\gamma}_{Pe=1} = \frac{k_B T}{6\pi r \eta_f d^2} \quad (3.27)$$

Cependant, pour pouvoir représenter complètement cette frontière sur le rhéogramme, il est nécessaire d'y associer une valeur de viscosité $\eta_{Pe=1}$. Or, étant donné les domaines de part et d'autre de celle-ci, il est possible de considérer qu'il s'agit de la viscosité de la suspension au niveau du plateau à viscosité constante, qui peut être estimée à l'aide du modèle de Quemada.

Par conséquent, la courbe de représentation paramétrique

$$\left(\dot{\gamma}_{Pe=1} = \frac{k_B T}{6\pi r \eta_f d^2} ; \eta_{Pe=1} = \eta_f \cdot \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-2} \right) \quad (3.28)$$

constitue la frontière entre le domaine de prédominance des mouvements browniens et celui des interactions hydrodynamiques pour les suspensions d'alumine de concentration volumique ϕ inférieure à $\phi_{N_r=1} = 0,233$.

3.4.1.3 Frontière entre les interactions colloïdales et les interactions hydrodynamiques

En revanche, si la fraction volumique de la suspension d'alumine est supérieure à $\phi_{N_r=1} = 0,233$, alors ce sont les interactions colloïdales qui gouvernent le comportement rhéologique aux faibles vitesses de cisaillement. Toutefois, lorsque la vitesse de cisaillement est suffisamment élevée,

les interactions hydrodynamiques prédominent. La transition entre ces deux domaines peut se traduire à l'aide du **nombre adimensionnel** Γ [65] :

$$\Gamma = \frac{K \mu d^2 \dot{\gamma}}{\Psi_0} \quad (3.29)$$

Ce nombre fait intervenir des grandeurs déjà présentées. En effet, il correspond au ratio de l'énergie des dissipations hydrodynamiques et de l'énergie nécessaire pour extraire une particule de son environnement. Aussi, si Γ est très petit devant 1, alors les interactions colloïdales prédominent sur les interactions hydrodynamiques et inversement si $\Gamma \gg 1$. Par conséquent, la frontière entre ces deux domaines est centrée autour de $\Gamma = 1$.

En particulier, il est possible d'estimer la vitesse de cisaillement d'une suspension de concentration volumique donnée au niveau de cette ligne par :

$$\dot{\gamma}_{\Gamma=1} = \frac{\Psi_0}{6\pi r \eta_f d^2} \quad (3.30)$$

sachant que Ψ_0 s'exprime à partir de l'équation 3.20. Cette vitesse $\dot{\gamma}_{\Gamma=1}$ correspond, en outre, à un seuil critique au-delà duquel le réseau initial formé par les particules n'a plus le temps de se reconstituer.

De même que précédemment, l'estimation de la viscosité au niveau du plateau à viscosité constante à l'aide du modèle de Quemada est nécessaire pour pouvoir représenter complètement cette limite sur le rhéogramme.

En conclusion, la frontière entre le domaine de prédominance des interactions colloïdales et celui des interactions hydrodynamiques pour les suspensions d'alumine de concentration volumique ϕ supérieure à $\phi_{N_r=1} = 0,233$ correspond à la courbe de représentation paramétrique :

$$\left(\dot{\gamma}_{\Gamma=1} = \frac{\Psi_0}{6\pi r \eta_f d^2} ; \eta_{\Gamma=1} = \eta_f \cdot \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-2} \right) \quad (3.31)$$

3.4.1.4 Représentation de ces frontières sur le rhéogramme des suspensions d'alumine

Les expressions établies précédemment (Eq 3.25, 3.28 et 3.31) permettent ainsi de représenter les différentes frontières sur le rhéogramme des suspensions d'alumine (Figure 3.13).

Il est important de noter que ces frontières délimitent fidèlement les domaines identifiés lors de la description du comportement rhéologique. En effet, pour des suspensions faiblement chargées, les courbes ne semblent pas s'organiser suivant un certain ordre du fait de la prédominance des mouvements browniens. En revanche, lorsque la concentration est suffisamment élevée, un tel ordre apparaît. De plus, la viscosité des suspensions augmente significativement. Les interactions colloïdales prédominent. En outre, dans les deux cas, l'augmentation de la vitesse de cisaillement favorise la prédominance des interactions hydrodynamiques. À ce niveau, la viscosité atteint un plateau. De plus, les vitesses de cisaillement marquant le début de celui-ci varient suivant le phénomène physique à surpasser. En effet, comme les mouvements browniens nécessitent l'apport d'une faible énergie pour pouvoir devenir négligeables, la vitesse de cisaillement à la frontière est faible. En revanche, les interactions colloïdales, étant plus fortes, nécessitent plus d'énergie, ce qui se traduit par des vitesses de cisaillement plus élevées.

De plus, quelques remarques peuvent être formulées. Tout d'abord, en accord avec la classification rhéophysique de Coussot et Ancy [65], il existe un **point triple** pour lequel les intensités

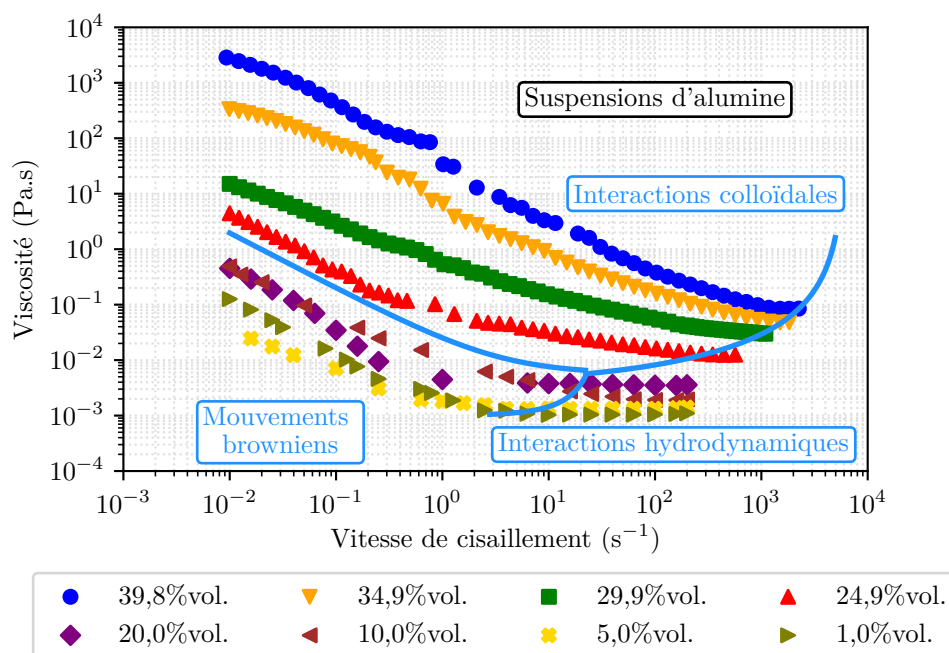


Figure 3.13 – Représentation des frontières des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu sur le rhéogramme des suspensions d'alumine

des trois phénomènes physiques sont équivalentes. Les coordonnées de ce point sont ($\dot{\gamma} = 22 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 0,233$). La viscosité associée est de $5 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$. Aussi, au regard des procédés par voie liquide, la fraction volumique solide $\phi_{N_r=1}$ définit un seuil de concentration en particules à partir duquel l'intensité des interactions colloïdales implique une modification majeure du comportement rhéologique. Autrement dit, il sera préférable de considérer, lors de la mise en œuvre, des suspensions ayant une charge volumique inférieure à cette limite afin de conserver un niveau de viscosité acceptable pour la processabilité. Enfin, il est important de souligner le fait que les frontières telles qu'elles ont été exprimées ci-dessus, en considérant que les nombres adimensionnels étaient égaux à 1, ne sont pas si brutales. En effet, la transition d'un domaine à un autre se fait progressivement. Autrement dit, à proximité des frontières, la prédominance d'un phénomène sur un autre n'est pas si prononcée. La Figure 3.14 montre la délimitation des domaines de prédominance en considérant des valeurs de nombres adimensionnels proches de 1.

En conclusion, l'approche adimensionnelle proposée dans cette section permet de connaître, pour une suspension d'alumine de concentration volumique ϕ donnée, le phénomène physique qui gouverne son comportement, et donc son niveau de viscosité, suivant la vitesse de cisaillement qui lui est appliquée (Figure 3.15).

3.4.2 Les limites de l'approche

L'approche adimensionnelle réalisée précédemment permet de représenter fidèlement les frontières des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu dans le cas des suspensions d'alumine. L'application de cette démarche pour les autres suspensions d'oxydes de cette étude, que sont les suspensions de silice et les suspensions bi-composant, permet de discuter des limites de l'approche lorsque des particules nanométriques interviennent ou lorsque la suspension comprend au moins deux populations de particules.

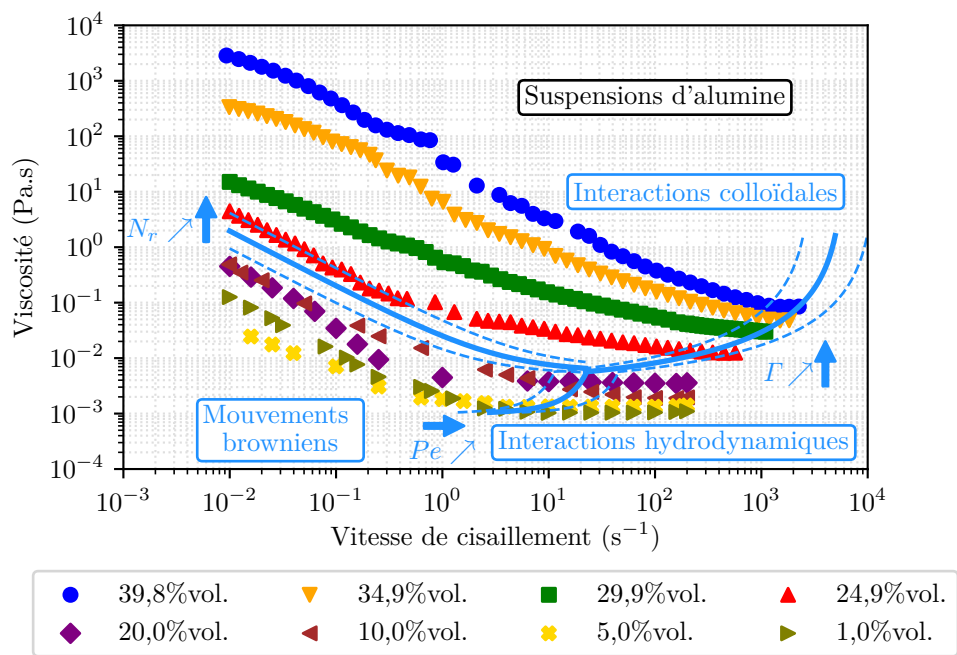


Figure 3.14 – Représentation des frontières des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu sur le rhéogramme des suspensions d'alumine pour différentes valeurs de nombres adimensionnels. Les traits continus correspondent aux nombres adimensionnels égaux à 1. Les traits discontinus correspondent à des bornes inférieures (nombres adimensionnels égaux à $1/2$) et supérieures (nombres adimensionnels égaux à 2).

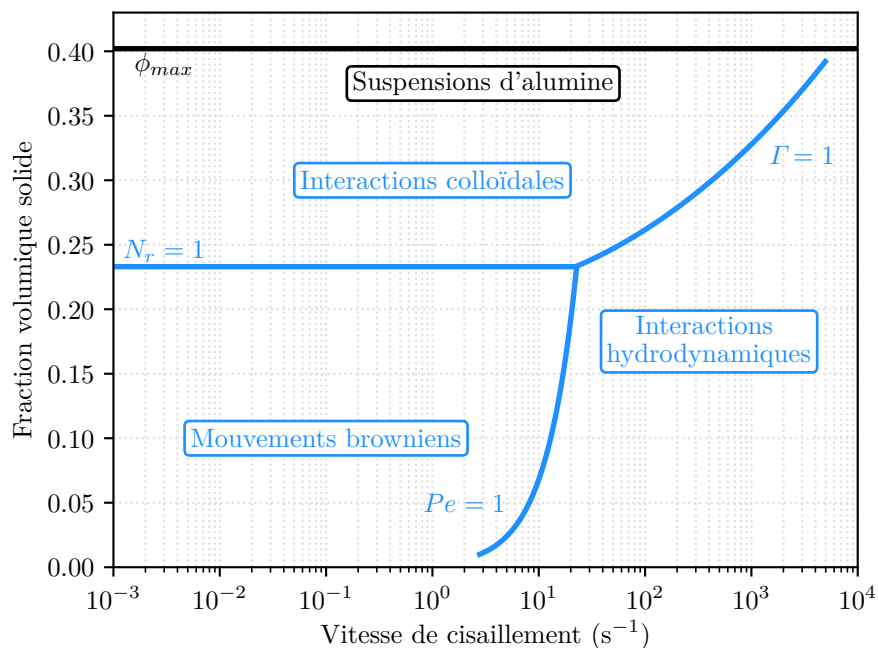


Figure 3.15 – Classification rhéophysique des suspensions d'alumine

3.4.2.1 Cas des suspensions de particules nanométriques

Les suspensions de silice considérées dans ces travaux font intervenir des particules de taille nanométrique ($r_s = 12$ nm). Lors de la description du comportement rhéologique de ces suspensions (cf. Section 3.1), il avait été montré que, pour les concentrations volumiques testées, seuls deux phénomènes physiques pouvaient être identifiés : les mouvements browniens et les interactions hydrodynamiques. En effet, la fraction volumique du Ludox[®] AS-40 tel que fourni par le fabricant (23,3%vol.) ne permettait pas d'avoir une charge suffisamment élevée dans la suspension pour faire intervenir les interactions colloïdales de manière significative.

L'identification de la frontière entre le domaine de prédominance des mouvements browniens et celui des interactions colloïdales devrait permettre de retrouver ce résultat. Pour cela, il suffit de déterminer la fraction volumique solide correspondant au cas $N_r = 1$. L'expression de Ψ_0 (Eq 3.20) est ici appliquée au cas de la silice. Dès lors, la concentration volumique $\phi_{N_r=1}$ est évaluée à 0,115. Ce résultat est différent de celui observé expérimentalement. Ceci s'explique par le fait que l'application de la théorie D.L.V.O. est incomplète. En effet, comme cela a été discuté précédemment (cf. Section 3.2.3.2), d'autres forces, en plus de celles de Van der Waals et de répulsion électrostatique, sont à prendre en compte pour pouvoir décrire précisément les interactions entre deux particules de silice.

En outre, la transition entre la partie rhéofluidifiante et le plateau à viscosité constante des rhéogrammes des suspensions de silice correspond ici à la frontière entre le domaine de prédominance des mouvements browniens et celui des interactions hydrodynamiques. Il suffit donc de calculer la vitesse de cisaillement au niveau de cette frontière à l'aide de la formule :

$$\dot{\gamma}_{Pe=1} = \frac{k_B T}{6\pi r r_f \eta_f d^2} \text{ avec } d = 2 \cdot (r + e_\phi) \cdot \left(\frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-1/3} \quad (3.32)$$

sachant que, dans le cas de la silice, $e_\phi = 3,2$ nm et $\phi_{max} = 0,333$. Pour les suspensions testées, l'application de ce calcul conduit à dire que la vitesse de cisaillement correspondant à la transition entre les deux domaines est de l'ordre de 10^3 - 10^4 s⁻¹. Or, d'après le rhéogramme des suspensions de silice (Figure 3.2), ce passage a lieu autour de 1 s⁻¹, ce qui correspondrait à un nombre de Péclet de 10^3 - 10^4 suivant la charge en particules. Autrement dit, la vitesse de cisaillement au niveau de la frontière est surestimée de plus de trois ordres de grandeur. Ceci montre que la définition du nombre Pe présente certaines limites qui sont dues au fait que les particules mises en jeu sont ici de taille nanométrique. En effet, cette définition repose sur la loi de Stokes-Einstein [138, 139] permettant d'exprimer le coefficient de diffusion lié aux mouvements browniens dans le liquide :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r r_f \eta_f} \quad (3.33)$$

L'établissement de cette loi suppose que les dimensions des particules sont grandes devant celles des molécules du solvant. Or, avec des particules nanométriques dispersées dans de l'eau, cette hypothèse devient discutable. En effet, il a été rapporté dans la littérature qu'il existe une taille critique en dessous de laquelle la loi de Stokes-Einstein n'est plus valide [140]. Seulement, l'estimation de cette limite n'a pu se faire que de manière qualitative. Cette taille critique est de l'ordre de quelques nanomètres. Enfin, l'origine de cette déviation demeure actuellement une question ouverte. En effet, Baer *et al.* [141] ont réalisé récemment plusieurs simulations de dynamique moléculaire afin d'identifier les phénomènes physiques gouvernant la diffusion à l'échelle nanométrique.

En conclusion, l'application de l'approche adimensionnelle aux suspensions de silice a permis de mettre en évidence que celle-ci présente certaines limites notamment lorsque des particules sont

de taille nanométrique et qu'il est nécessaire d'identifier les phénomènes physiques intervenant à cette échelle pour pouvoir rendre compte plus finement du comportement rhéologique des suspensions.

3.4.2.2 Cas des suspensions multi-composant ou polydisperses

L'approche adimensionnelle repose sur une description du réseau formé par les particules et sur une évaluation de l'intensité des interactions qui y règnent. Elle permet d'identifier fidèlement les domaines de prédominance des différents phénomènes physiques mis en jeu pour des suspensions faisant intervenir des particules monodisperses et de même nature chimique dont la taille est supérieure à des dimensions nanométriques.

Cependant, dans le cas de suspensions comprenant des particules de tailles différentes et/ou de natures chimiques différentes, d'autres paramètres présentent également une influence sur le réseau et sur les interactions. Entre autres, il a été mis en évidence que la proportion alumine-silice des suspensions bi-composant de l'étude a une influence sur la fraction volumique solide maximale. Ce qui est aussi vrai pour le ratio de tailles entre les particules. Autrement dit, ces deux paramètres vont avoir un impact sur le réseau formé par les particules et sur leurs interactions.

Par conséquent, l'approche adimensionnelle doit prendre en compte l'influence de ces différents paramètres pour pouvoir être appliquée sur des suspensions multi-composant et/ou polydisperses et ainsi permettre l'identification des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu.

3.5 Conclusion du chapitre

Le comportement rhéologique des suspensions d'oxydes, aussi bien primaires que bi-composant, a été étudié lors de la phase de montée en vitesse de cisaillement, c'est-à-dire lors de la déstructuration de la matière. Il comporte un domaine rhéofluidifiant qui est suivi d'un plateau à viscosité constante. En outre, trois phénomènes physiques gouvernent ce comportement. Il s'agit des mouvements browniens, des interactions colloïdales et des interactions hydrodynamiques. Ils coexistent tous au sein d'une suspension, mais suivant la concentration volumique en particules et suivant la vitesse de cisaillement qui est appliquée, l'un de ces phénomènes va prédominer devant les deux autres. Aux faibles vitesses de cisaillement, les suspensions faiblement chargées sont dominées par les mouvements browniens. Plus la fraction volumique solide est élevée, plus les interactions colloïdales deviennent importantes. Dans tous les cas, l'augmentation de la vitesse de cisaillement conduit, à partir d'un certain niveau, à la prédominance des interactions hydrodynamiques.

La concentration volumique en particules constitue la caractéristique principale d'une suspension. Plus la valeur de ce paramètre est élevée, plus la viscosité est importante. Par ailleurs, l'influence de cette caractéristique sur la viscosité peut être représentée à l'aide du modèle de Quemeda et, en particulier, à travers l'identification de la fraction volumique solide maximale.

Dans le cas de suspensions monodisperses, l'analyse de cette concentration limite implique que, dans un arrangement correspondant à une charge maximale, les particules ne sont pas en contact direct mais restent éloignées les unes par rapport aux autres. Cette distanciation est due aux interactions colloïdales. Ce résultat a été illustré à travers l'application de la théorie D.L.V.O. aux suspensions d'alumine. Ainsi, la fraction volumique solide maximale reflète à un niveau macroscopique l'intensité des interactions colloïdales intervenant à une échelle microscopique.

Dans le cas des suspensions bi-composant, la fraction volumique solide maximale dépend de la distribution en taille des particules, c'est-à-dire, entre autres, du ratio de tailles et de la proportion des deux espèces dans le mélange.

L'influence de la proportion alumine-silice sur la fraction volumique solide maximale a été examinée pour le ratio de tailles mis en jeu par les matières premières de l'étude. En particulier, la fraction $\phi_{max,II}$ atteint sa valeur maximale $\phi_{max,II}^* = 0,479$ pour une proportion $\xi^* = 0,84$. Dans cette configuration, les particules d'alumine, en concentration maximale, forment un arrangement dont les sites interstitiels sont saturés par les particules de silice. Ce point maximal $(\xi^*, \phi_{max,II}^*)$ peut être particulièrement intéressant pour la suite des travaux, aussi bien d'un point de vue du procédé que du matériau. De plus, un modèle analytique a été développé et permet de représenter fidèlement l'évolution de la fraction $\phi_{max,II}$ en fonction de la proportion ξ sur les deux domaines de variation identifiés.

Pour finir, une approche adimensionnelle a été réalisée afin de pouvoir délimiter plus quantitativement les frontières des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu. Son application aux suspensions d'alumine demeure fidèle aux données expérimentales. Toutefois, certaines limites sont à souligner, notamment, si la taille des particules est nanométrique ou si la suspension contient au moins deux populations de particules.

Comportement de compacts de poudres alumine-silice au cours du frittage

4.1	Caractérisation des composés élémentaires	107
4.1.1	Comportement de compacts de silice au cours du frittage	107
4.1.1.1	Cristallisation de la silice amorphe en cristobalite	107
4.1.1.2	Évaporation et dégradation des espèces résiduelles lors de la montée en température	109
4.1.2	Comportement de compacts d'alumine au cours du frittage	110
4.1.2.1	Dégradation du polyméthacrylate d'ammonium et influence sur le comportement	110
4.1.2.2	Densification de l'alumine- α en phase solide	111
4.1.2.3	Influence des paramètres de frittage sur la densification	113
4.2	Étude du frittage du système alumine-silice	115
4.2.1	Description du comportement du système binaire	115
4.2.1.1	Un comportement différent de ceux des composés élémentaires	115
4.2.1.2	Température maximale et temps de maintien : deux paramètres de frittage déterminants	117
4.2.2	Identification des mécanismes de frittage	117
4.2.2.1	Formation d'une phase visqueuse permettant la densification partielle du matériau	117
4.2.2.2	Influence de la température maximale sur l'évolution de la microstructure	121
4.2.3	Effets de la quantité de silice sur le frittage	123
4.3	Liens avec les propriétés mécaniques	126
4.3.1	Variation linéaire de la contrainte à rupture en compression diamétrale avec la porosité et indépendance du chemin thermique	126
4.3.2	Influence de la proportion alumine-silice	128
4.4	Conclusion du chapitre	131

Après l'imprégnation du renfort fibreux par la suspension et après le séchage de l'ébauche, le composite cru est fritté. Ce traitement thermique constitue une étape essentielle de la mise en œuvre des composites à matrice céramique oxyde/oxyde puisqu'il doit permettre à la matrice d'acquies une microstructure respectueuse du concept de composites à matrice faible. En

particulier, le cycle thermique appliqué doit densifier partiellement la matrice de sorte à atteindre un niveau de porosité matricielle résiduelle de l'ordre de 30% à 40%vol. De plus, la consolidation partielle permet de créer des liens entre les particules et d'établir des liaisons entre les fibres et la matrice. En outre, cette étape doit s'opérer en évitant toute dégradation des fibres. Ainsi, la température maximale considérée dans ces travaux est limitée à 1300 °C.

Dans le cas d'un système binaire, la taille des particules [88] et la proportion des deux espèces dans le mélange [76] influencent le comportement au cours du frittage, ce qui impacte donc également les propriétés mécaniques du composite final [30, 142]. Étant donné que, dans le cadre de ces recherches, le système, constitué d'un mélange d'alumine submicronique ($d = 0,2 \mu\text{m}$) et de silice nanométrique ($d = 20 \text{nm}$), présente des caractéristiques atypiques, il est nécessaire de s'intéresser à son devenir au cours du frittage. En outre, l'influence du renfort fibreux ne sera pas prise en compte dans cette partie. Par conséquent, ce chapitre étudie le **comportement de compacts de poudres alumine-silice au cours du frittage**.

Ces travaux sont menés en gardant à l'esprit que ce système bi-composant constituera, par la suite, la matrice de CMC oxyde/oxyde. Ainsi, plusieurs aspects sont approfondis. Premièrement, les mécanismes de frittage de ce système doivent être identifiés afin de pouvoir comprendre l'évolution de la microstructure au cours du traitement thermique. De plus, cela doit permettre de rendre compte de l'effet de différents paramètres de frittage sur la densification partielle du matériau. Ensuite, étant donné qu'une certaine tenue mécanique est recherchée au niveau du composite, il est intéressant d'établir des liens entre la microstructure de la matrice et ses propriétés mécaniques. Enfin, dans le cas de ce système binaire, il est nécessaire d'étudier l'influence de la proportion alumine-silice sur les aspects énoncés précédemment.

Pour ce faire, ce chapitre est divisé en quatre sections.

Tout d'abord, une **caractérisation des composés élémentaires** est réalisée. Il s'agit de rapporter, d'une part, le comportement de compacts de silice au cours du frittage et, d'autre part, celui associé à l'alumine.

Puis, l'**étude du frittage du système alumine-silice** est menée. Après avoir décrit le comportement du mélange binaire, les mécanismes de frittage sont identifiés. L'influence de la proportion alumine-silice sur ces mécanismes est alors investiguée.

Les **liens avec les propriétés mécaniques** sont ensuite établis. En effet, les variations de la contrainte à rupture en compression diamétrale avec la porosité sont énoncées avant d'analyser les effets de la proportion alumine-silice sur ces propriétés.

Enfin, une **conclusion du chapitre** dresse une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude.

4.1 Caractérisation des composés élémentaires

Ce chapitre s'intéresse au comportement d'un système alumine-silice au cours du frittage. Toutefois, afin de pouvoir comprendre l'ensemble des mécanismes se déroulant pendant ce traitement thermique, il est nécessaire de connaître, au préalable, le devenir de chacun des composés élémentaires de ce mélange. Ainsi, cette section a pour but d'étudier, d'une part, le comportement individuel de la silice au cours du frittage et, d'autre part, celui de l'alumine.

4.1.1 Comportement de compacts de silice au cours du frittage

Pour rappel, les particules de silice amorphe proviennent de la suspension commerciale Ludox[®] AS-40. Elles possèdent un diamètre de 24 ± 2 nm.

4.1.1.1 Cristallisation de la silice amorphe en cristobalite

Le comportement dilatométrique de la silice au cours du frittage est représenté sur la Figure 4.1.

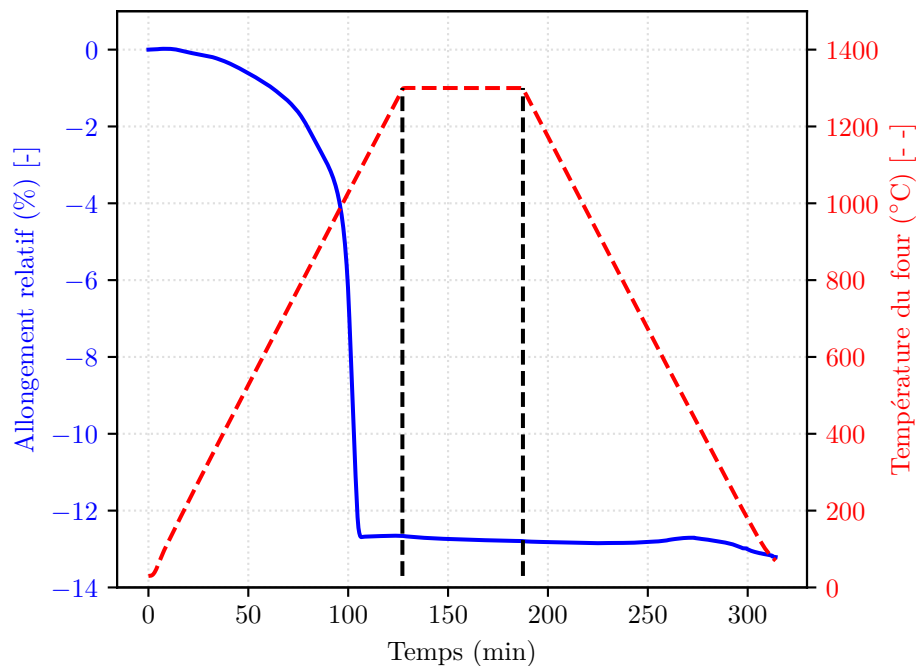


Figure 4.1 – Comportement dilatométrique de la silice au cours du frittage. Conditions : ($T_{max} = 1300$ °C, $t_m = 1$ h, $v = 10$ °C.min⁻¹)

Dans les premiers instants de la montée en température, le compact présente un retrait dont la cinétique augmente significativement. Cependant, le retrait s'interrompt brutalement vers 1050 °C. La valeur de l'allongement relatif est alors de -12,7%. Celle-ci est conservée au-delà du palier. Dans les derniers instants du refroidissement, l'allongement relatif varie de nouveau pour atteindre une valeur finale de -13,2%. Ce type de comportement témoigne de transformations physico-chimiques importantes de la silice au cours du frittage.

À l'issue du traitement thermique, une analyse en DRX a été menée (Figure 4.2). Le spectre de la silice présente, avant frittage, un unique dôme centré autour de $2\theta = 22^\circ$. En effet, cette espèce est initialement présente sous forme amorphe. Cependant, le signal obtenu après le traitement thermique comporte plusieurs pics caractéristiques d'une structure cristalline. La comparaison

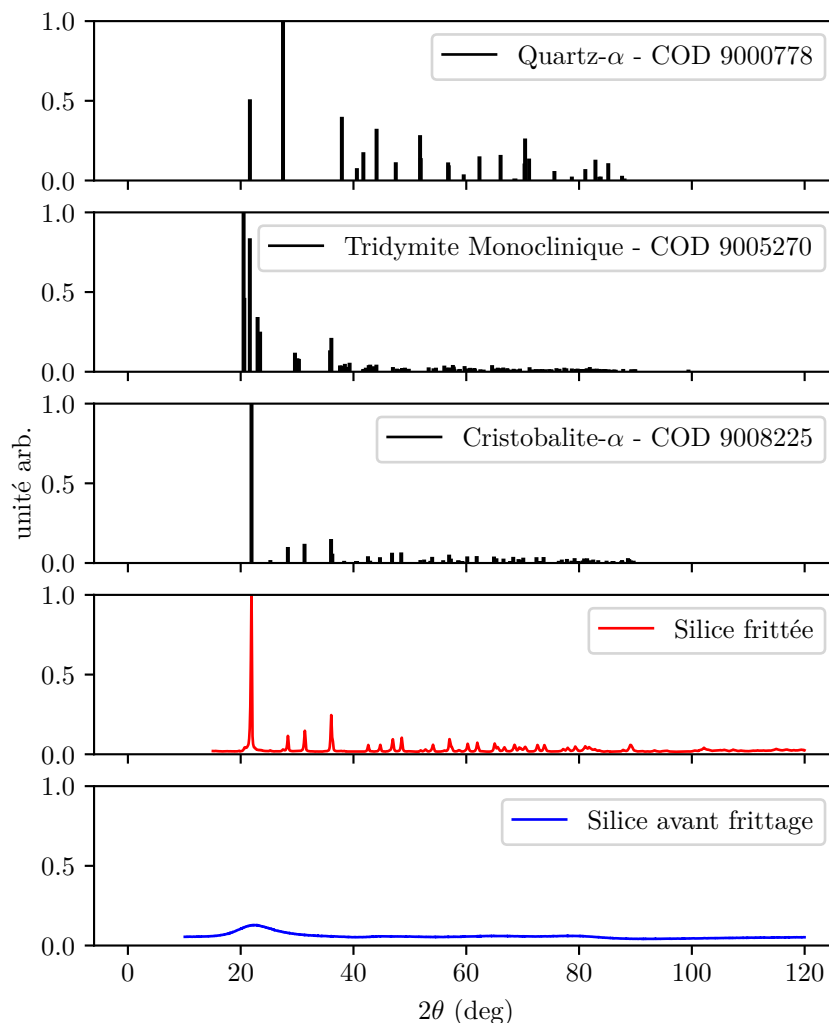


Figure 4.2 – Comparaison des spectres DRX de la silice avant et après traitement de frittage. Conditions : ($T_{max} = 1300\text{ °C}$, $t_m = 1\text{ h}$, $v = 10\text{ °C.min}^{-1}$)

de ce spectre avec la base de données COD permet d'identifier le polymorphe de la silice (quartz, tridymite ou cristobalite). D'après la position et l'intensité des pics, la phase cristalline correspond à de la cristobalite- α . Autrement dit, au cours du frittage, un **phénomène de cristallisation** se produit. De plus, étant donné que le dôme amorphe n'est plus présent sur le spectre après frittage et que seuls les pics existent, cette transformation est totale.

Afin de confirmer cette conversion, une analyse thermodifférentielle a été réalisée (Figure 4.3). Lors de la première montée en température, la dévitrification de la silice nanométrique est mise en évidence à travers l'inflexion de la courbe se produisant vers 660 °C . De plus, un pic exothermique apparaît autour de 1050 °C . Celui-ci permet de justifier le phénomène de cristallisation de la silice. En outre, la cristobalite existe sous deux formes cristallines : un système tétragonal ou **cristobalite- α** à basse température et un système cubique ou **cristobalite- β** à haute température. D'après la littérature [143], la cristobalite- β se transforme en cristobalite- α vers $200\text{--}270\text{ °C}$ lors de la descente en température. Cette transformation se manifeste sur le graphe ATD puisqu'un pic exothermique apparaît autour de 210 °C lors du refroidissement. Ainsi, à température ambiante, la silice possède une structure cristobalite- α telle qu'observée en DRX.

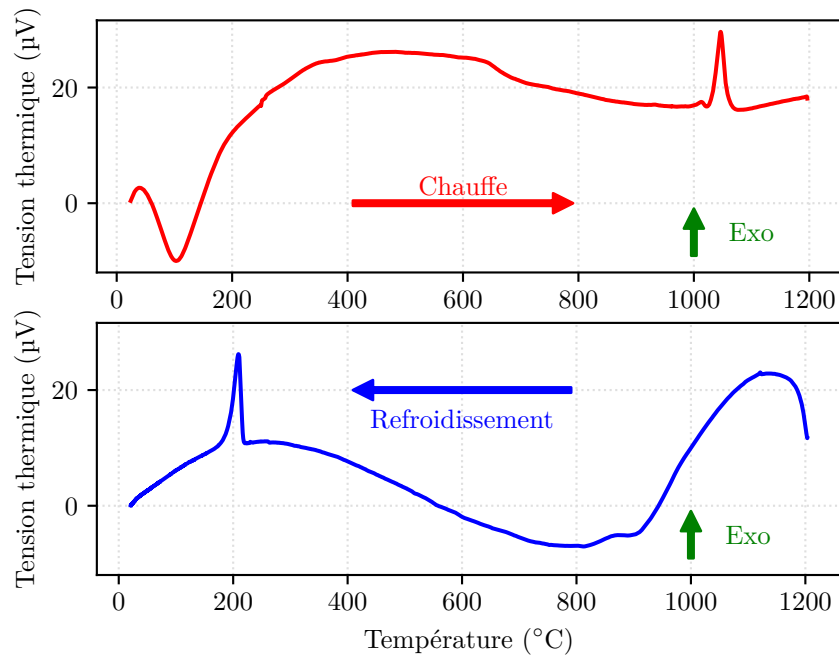


Figure 4.3 – Analyses thermiques différentielles de la silice au cours de la première chauffe et du refroidissement. Condition : ($v = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$)

En résumé, au cours de la première chauffe, la silice amorphe cristallise vers 1050 °C , ce qui interrompt brutalement la densification du matériau. Lorsque la silice est ensuite refroidie en dessous de 210 °C , elle présente une structure cristobalite- α .

4.1.1.2 Évaporation et dégradation des espèces résiduelles lors de la montée en température

Étant donné que le cycle thermique de frittage représente la première montée en température vue par le compact, plusieurs phases pouvant être assimilées à du **séchage** et/ou du **déliantage** sont susceptibles de se produire. Afin de compléter les résultats permettant d'identifier ces phénomènes, une analyse thermogravimétrique a été réalisée lors d'une première chauffe (Figure 4.4).

Une variation significative de la masse est observée. En effet, l'échantillon perd au total 7% de sa masse initiale lors de la montée en température. De plus, cette perte se déroule en plusieurs étapes :

- Entre 20 °C et 180 °C , la variation de masse est rapide et représente plus de 60% de la perte de masse totale. En outre, cette étape peut être corrélée au pic endothermique centré autour de 100 °C sur la courbe d'analyse thermique différentielle de la chauffe.
- Entre 180 °C et 650 °C , la masse continue progressivement de diminuer.
- Entre 650 °C et 1000 °C , la perte de masse s'achève.
- Au-delà de 1000 °C , la masse est stable.

Pour rappel, lors de la préparation des compacts, les suspensions sont séchées à l'air ambiant, sous convection forcée, pendant au moins 12 h. Autrement dit, une partie de l'eau de la suspension ainsi que les composés nécessaires à sa formulation sont encore présents dans le compact. Ils s'évaporeront ou se dégraderont donc au cours de cette première chauffe. Par conséquent, au regard des différentes plages de température, le premier domaine correspond principalement à l'**évaporation de l'eau résiduelle** tandis que les deuxième et troisième domaines traduisent la **dégradation des autres composés**. Cependant, la nature exacte de ces éléments, entrants

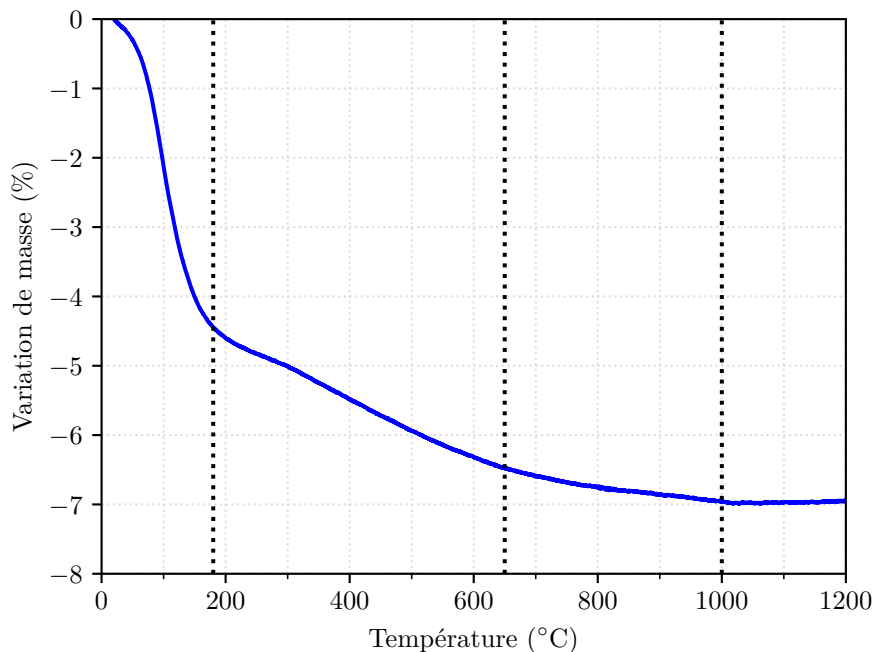


Figure 4.4 – Variation de la masse d'un compact de silice au cours de la première montée en température. Condition : ($v = 10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

dans la préparation de la suspension commerciale Ludox[®] AS-40, n'est pas connue. En outre, la stabilisation de la masse de l'échantillon au dessus de 1000 °C permet d'affirmer qu'à partir de cette température, seule la silice est présente dans le compact.

4.1.2 Comportement de compacts d'alumine au cours du frittage

Pour rappel, les particules d'alumine possèdent un diamètre de 206 ± 4 nm. Elles proviennent d'une poudre d'alumine- α de haute pureté (AKP-50, Sumitomo Chemical).

4.1.2.1 Dégradation du polyméthacrylate d'ammonium et influence sur le comportement

Tout d'abord, étant donné que la formulation des suspensions d'alumine est précisément connue, la variation de masse de compacts d'alumine au cours de la première montée en température (Figure 4.5) peut être analysée plus finement. En particulier, l'influence de la présence du polyméthacrylate d'ammonium a été étudiée.

Dans le cas où le dispersant n'est pas utilisé lors de la formulation de la suspension permettant d'obtenir la poudre du compact, une perte de masse est observée au cours de la montée en température et est de l'ordre de 1% de la masse initiale. Avant de se stabiliser autour de 1050 °C, la variation de masse peut être divisée en deux domaines. À faible température (inférieure à 200 °C), la masse du compact varie rapidement. Ce domaine correspond principalement à l'évaporation de l'eau résiduelle. Au-delà et jusqu'à sa stabilisation, la masse continue de diminuer avec une cinétique plus faible que précédemment. Étant donné que la formulation de la suspension associée à ce compact ne comprend que de l'eau distillée et de la poudre, ce domaine peut être interprété comme la dégradation d'espèces chimiques initialement présentes en faible quantité dans la poudre. Lorsque le dispersant est considéré, un écart significatif est observé entre les deux courbes.

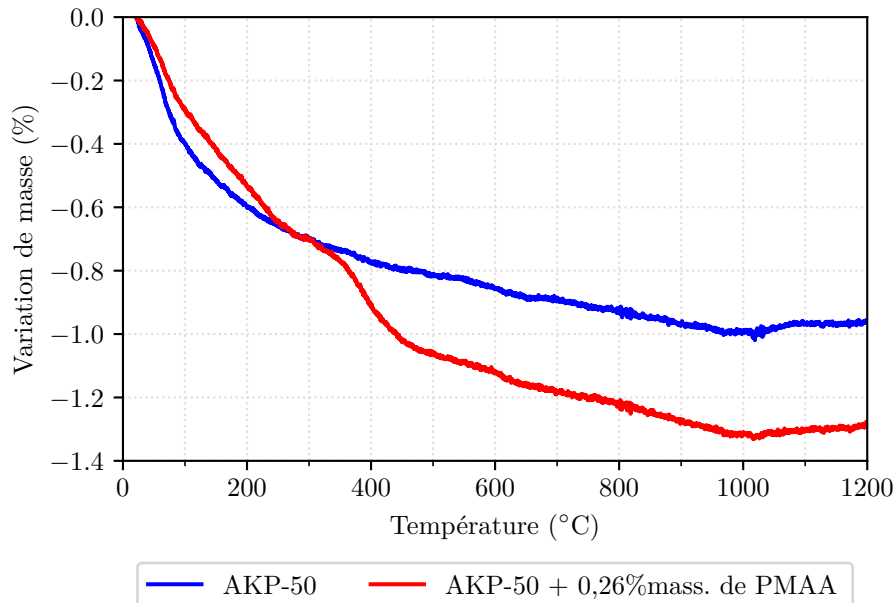


Figure 4.5 – Variation de la masse, au cours de la première montée en température, de compacts d'alumine, sans ou avec polyméthacrylate d'ammonium lors de la formulation des suspensions associées. Condition : ($v = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

En effet, un phénomène de perte de masse débutant vers $350 \text{ }^\circ\text{C}$ et s'achevant vers $600 \text{ }^\circ\text{C}$ peut être mis en évidence. Celui-ci correspond à la dégradation du polyméthacrylate d'ammonium. En outre, ce résultat est cohérent avec la littérature puisque McNeill et Zulfiqar [144] ont indiqué que ce composé commence à se dégrader vers $360 \text{ }^\circ\text{C}$. Au final, l'écart de variation de masse entre les deux configurations, constaté à l'issue de la montée en température, est équivalent à la quantité de PMAA considérée dans ces travaux (0,26%mass.).

Toutefois, la présence et la dégradation de ce composé n'a pas d'influence sur le comportement dilatométrique de l'alumine (Figure 4.6). Ainsi, il n'est pas nécessaire d'effectuer une étape préliminaire au frittage qui aurait eu pour but d'éliminer le PMAA si un effet négatif avait été constaté. De plus, la dégradation du PMAA s'achève vers $600 \text{ }^\circ\text{C}$, c'est-à-dire bien avant que les mécanismes de frittage de l'alumine, mais également de la silice dans le cas bi-composant, ne se mettent en place.

4.1.2.2 Densification de l'alumine- α en phase solide

L'évolution de l'allongement relatif de l'alumine au cours d'un cycle complet de frittage est représentée sur la Figure 4.7.

Tout d'abord, l'allongement relatif augmente de façon linéaire jusqu'à $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Ceci correspond à la dilatation du matériau sous l'effet de la chaleur. Sur ce domaine, le coefficient de dilatation peut être estimé à $5,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Puis, un retrait important est observé jusqu'à la fin du palier. Cette variation significative résulte de la densification de l'alumine. Au cours du refroidissement, l'allongement continue de diminuer mais de façon linéaire suivant une pente similaire, en valeur absolue, au coefficient de dilatation. Il s'agit ici de la contraction linéaire du matériau. À l'issue de ce traitement thermique, l'allongement relatif atteint une valeur de $-14,7\%$.

L'alumine, initialement présente sous forme alpha, conserve sa structure après frittage (Figure 4.8). Autrement dit, le cycle thermique ne provoque pas de transformation de cette espèce et entraîne donc uniquement sa densification.

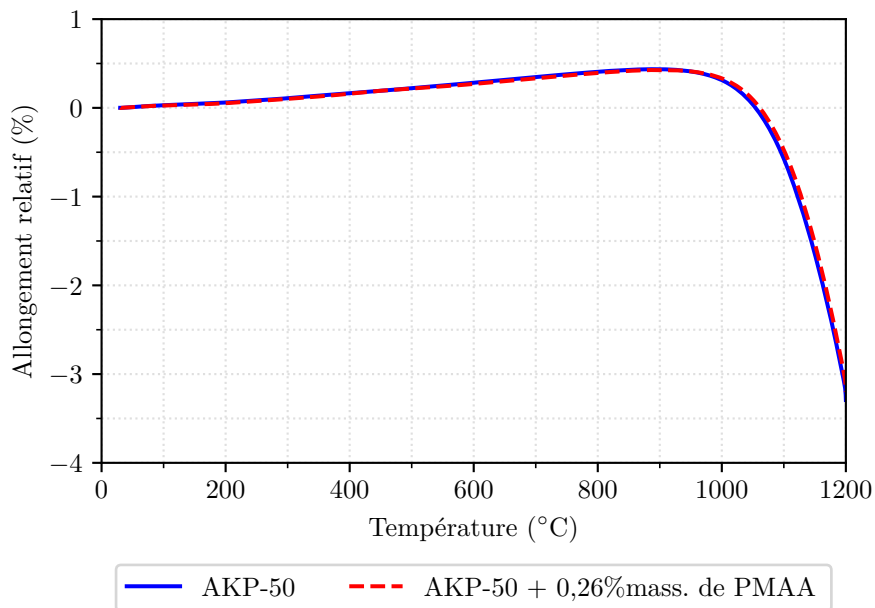


Figure 4.6 – Évolution de l’allongement relatif, lors de la première montée en température, de compacts d’alumine, sans ou avec polyméthacrylate d’ammonium lors de la formulation des suspensions associées. Condition : ($v = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$)

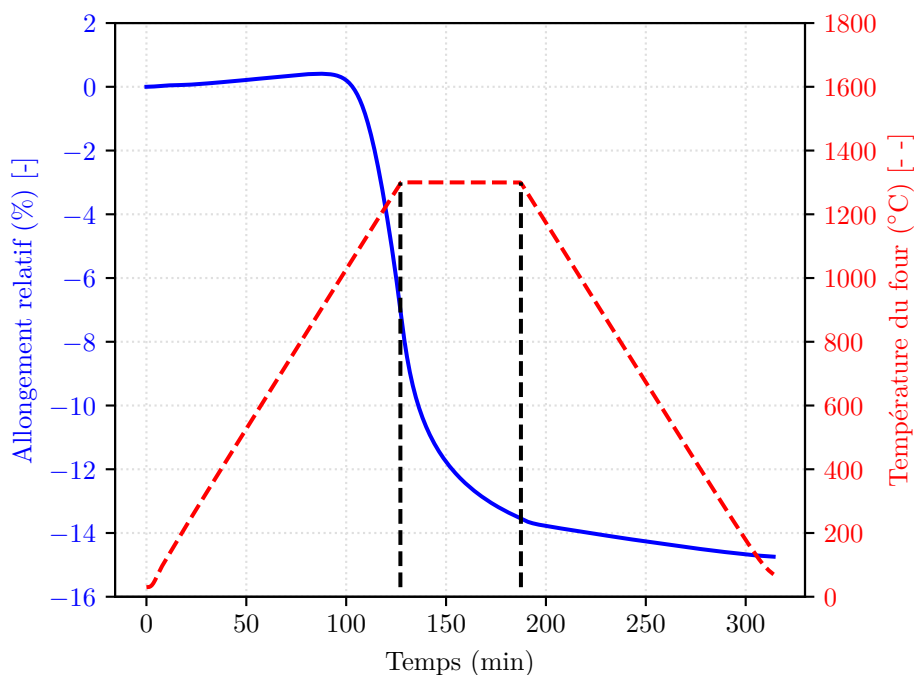


Figure 4.7 – Comportement dilatométrique de l’alumine au cours du frittage. Conditions : ($T_{max} = 1300\text{ °C}$, $t_m = 1\text{ h}$, $v = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$)

En outre, le **frittage en phase solide** de l’alumine est parfaitement connu. En effet, Louet [145] a identifié les mécanismes contrôlant le frittage d’une alumine- α ultra pure (AKP-50). Deux stades peuvent être distingués. Pour des températures inférieures à 1220 °C (si la vitesse de chauffe est de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$), la diffusion en volume conditionne le frittage tandis que, pour des

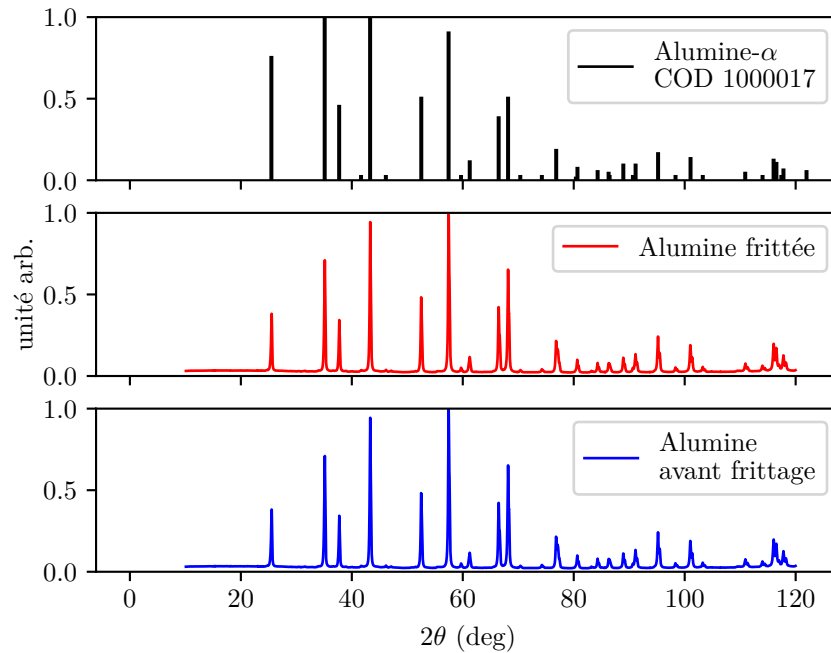


Figure 4.8 – Comparaison des spectres DRX de l’alumine avant et après traitement de frittage. Conditions : ($T_{max} = 1300\text{ °C}$, $t_m = 1\text{ h}$, $v = 10\text{ °C.min}^{-1}$)

températures supérieures, il est contrôlé par la diffusion aux joints de grains. Ces mécanismes n’ont pas été approfondis dans le cadre de la présente étude.

De plus, Louet a montré que l’ajout de silice, même en très faible quantité (500 ppm), dans l’alumine ralentit la densification puisque les mécanismes liés à la diffusion aux joints de grains sont perturbés. En effet, l’insertion en solution solide du silicium dans les joints de grains de l’alumine provoque, afin de préserver l’électroneutralité du matériau, une diminution de la concentration en lacunes d’oxygène. Ainsi, l’élimination de ces défauts, contrôlant la diffusion de matière dans l’alumine, ralentit fortement sa densification. Par conséquent, l’ajout de silice dans l’alumine modifie le comportement de cette dernière.

4.1.2.3 Influence des paramètres de frittage sur la densification

L’influence des différents paramètres de frittage (température maximale, temps de maintien et vitesse de chauffe) sur le comportement dilatométrique de l’alumine a été investiguée (Figure 4.9). Par ailleurs, le cycle thermique ($T_{max} = 1200\text{ °C}$, $t_m = 1\text{ h}$, $v = 10\text{ °C.min}^{-1}$) sert de référence pour cette analyse qui sera menée de manière qualitative.

Tout d’abord, de faibles écarts peuvent être observés, lors de la montée en température, suivant la **vitesse de chauffe** qui est appliquée. À une température donnée, plus la vitesse est faible, plus l’allongement relatif du compact est important. En effet, ceci est lié au fait qu’en chauffant lentement, le temps passé à une température donnée augmente, ce qui permet de fritter davantage le matériau. Toutefois, à la fin du cycle thermique, pour une même durée de palier isotherme, l’allongement relatif total est identique quelle que soit la vitesse de chauffe (et de refroidissement). Cependant, il est important de souligner que ce constat se fait à partir de vitesses relativement faibles. Pour rappel, celles-ci ont été considérées afin de limiter l’apparition des fissures de retrait lors de la mise en œuvre des composites. D’autre part, la **température maximale** et le **temps de maintien** ont une influence significative sur le comportement. En effet, augmenter l’un de ces paramètres permet de densifier davantage le compact. Ces observations sont particulièrement

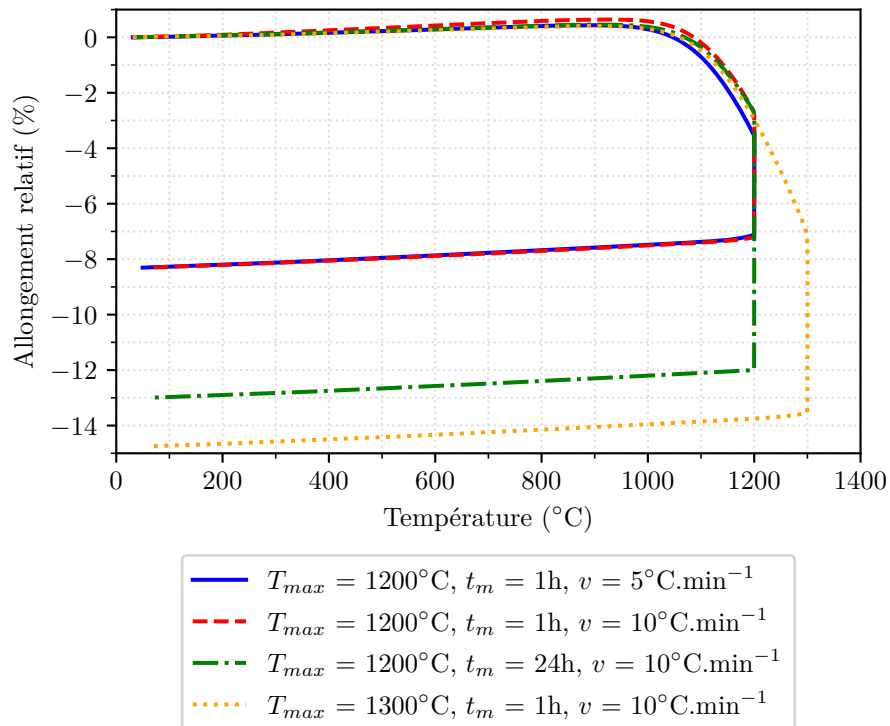


Figure 4.9 – Influence des paramètres de frittage sur le comportement dilatométrique de l'alumine

intéressantes du point de vue du procédé puisqu'elles indiquent qu'il est possible d'adapter ces deux grandeurs pour atteindre le niveau de porosité recherché.

4.2 Étude du frittage du système alumine-silice

Dans la section précédente, les composés élémentaires du mélange ont été caractérisés. L'étude du comportement du système alumine-silice au cours du frittage peut alors débuter. En particulier, l'objectif de cette partie est de comprendre l'évolution de la microstructure du matériau au cours du traitement thermique. Tout d'abord, le comportement de ce système binaire est décrit. Puis, les mécanismes de frittage sont identifiés. Enfin, l'influence de la proportion alumine-silice est examinée.

4.2.1 Description du comportement du système binaire

La description du comportement du système alumine-silice comprend deux étapes. D'un côté, le comportement du mélange est comparé à celui des composés élémentaires. D'un autre côté, les paramètres de frittage ayant un impact significatif sur la densification sont déterminés. Ces deux aspects permettent ainsi de guider l'étude et d'initier l'identification des mécanismes de frittage de ce système binaire.

4.2.1.1 Un comportement différent de ceux des composés élémentaires

Le comportement dilatométrique du mélange bi-composant¹ au cours du frittage est représenté sur la Figure 4.10.

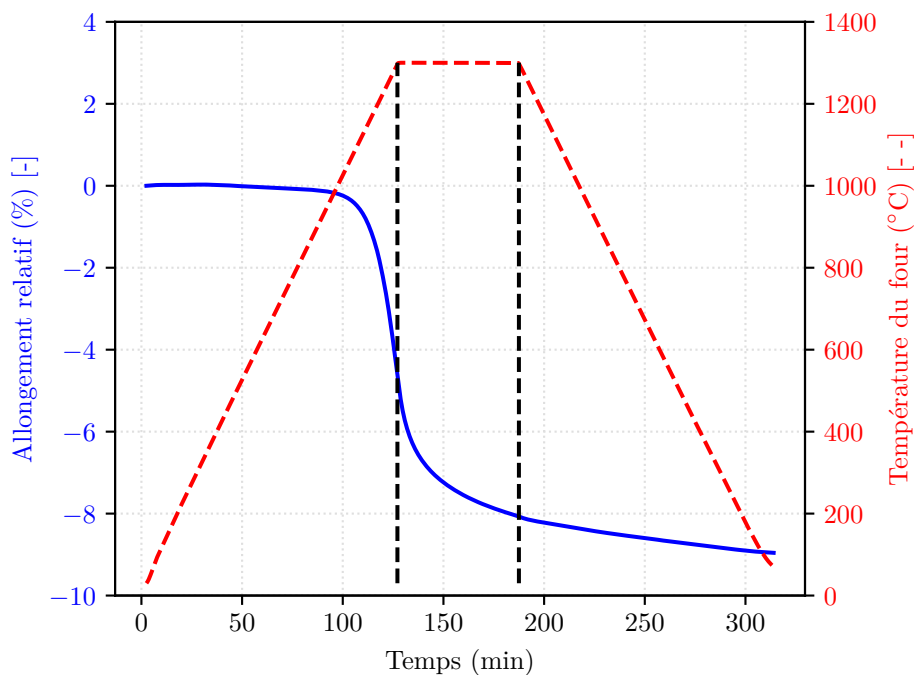


Figure 4.10 – Comportement dilatométrique du mélange bi-composant au cours du frittage. Conditions : ($T_{max} = 1300\text{ °C}$, $t_m = 1\text{ h}$, $v = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Au début de la chauffe, l'allongement relatif du compact est quasiment nul. Autrement dit, aucune dilatation du matériau n'est observée. À partir de 800°C, l'allongement relatif diminue de manière significative jusqu'à la fin du palier isotherme. Lors du refroidissement, il continue de diminuer mais suivant une cinétique plus faible. En outre, étant donné que les conditions de

1. Dans ce chapitre, excepté lorsque l'influence de la proportion alumine-silice est spécifiquement étudiée, la composition du mélange bi-composant est 59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2 .

frittage (T_{max} et t_m) considérées ici sont similaires à celles choisies lors de la caractérisation des composés élémentaires, aussi bien pour la silice (Figure 4.1) que pour l'alumine (Figure 4.7), une comparaison entre le matériau binaire et ses constituants peut être réalisée.

D'une part, l'allongement relatif total est de $-9,0\%$ pour le mélange bi-composant tandis qu'il est respectivement de $-13,2\%$ pour la silice et de $-14,7\%$ pour l'alumine. L'écart observé entre le mélange et les espèces individuelles traduit une caractéristique propre au matériau binaire. D'autre part, la caractérisation des composés élémentaires a montré que, lors de la montée en température, la silice cristallise vers 1050 °C . Macroscopiquement, cette cristallisation correspond à un arrêt brutal du retrait. Si une telle transformation avait eu lieu dans le mélange bi-composant, alors une modification significative de la cinétique de retrait devrait être constatée autour de cette température. Or, ce n'est pas le cas. Afin de vérifier si la cristallisation de la silice s'est produite au cours du traitement thermique, une analyse en DRX a été effectuée (Figure 4.11).

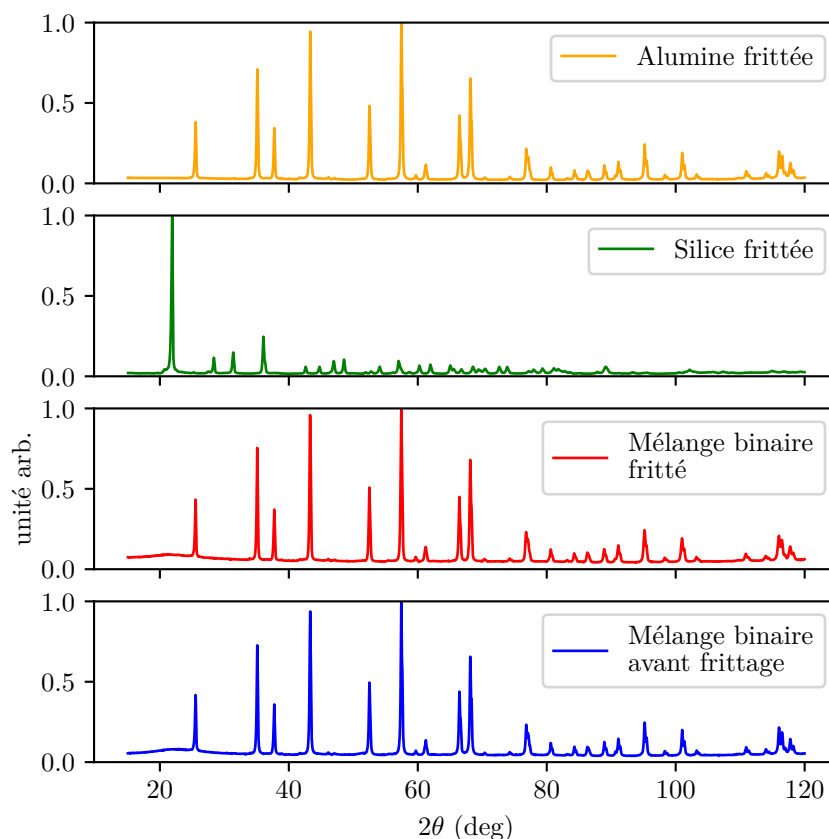


Figure 4.11 – Comparaison des spectres DRX du mélange bi-composant avant et après traitement de frittage. Conditions : ($T_{max} = 1300\text{ °C}$, $t_m = 1\text{ h}$, $v = 10\text{ °C.min}^{-1}$)

Avant frittage, le spectre DRX du mélange bi-composant correspond à la superposition des pics cristallins de l'alumine et du dôme amorphe de la silice. Après frittage, le même spectre est obtenu. En particulier, aucun pic caractéristique de la cristobalite, dont le principal est situé à $2\theta = 21,8^\circ$, n'est observé. La cristallisation de la silice en cristobalite n'a donc pas eu lieu au cours du traitement thermique. Autrement dit, l'ajout de l'alumine dans la silice modifie le comportement de cette dernière.

Par conséquent, le mélange d'alumine et de silice dans un même système conduit à un comportement spécifique pour lequel il est nécessaire d'identifier les mécanismes de frittage afin de pouvoir comprendre l'évolution de la microstructure du matériau au cours du traitement thermique.

4.2.1.2 Température maximale et temps de maintien : deux paramètres de frittage déterminants

Avant d'identifier ces mécanismes, l'influence des différents paramètres de frittage sur le comportement dilatométrique a été étudiée (Figure 4.12).

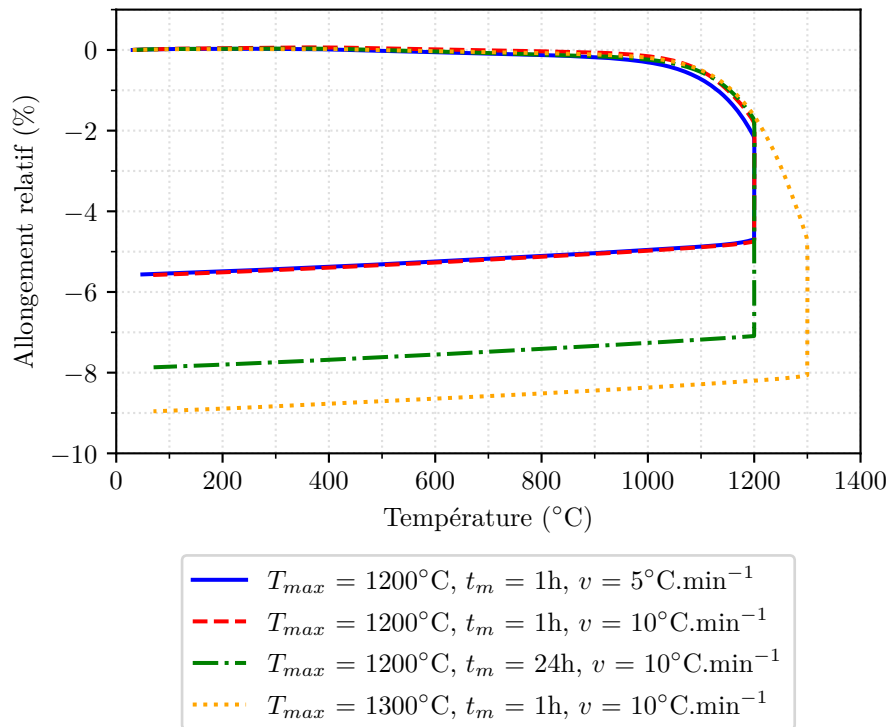


Figure 4.12 – Influence des paramètres de frittage sur le comportement dilatométrique du mélange bi-composant

Tout comme pour l'alumine seule, la vitesse de chauffe (et de refroidissement) n'a pas d'influence significative sur la densification du mélange bi-composant même si de faibles écarts peuvent être observés lors de la montée en température. En revanche, la température maximale et le temps de maintien constituent deux paramètres de frittage déterminants puisque leurs augmentations respectives permettent de densifier davantage le compact. Ainsi, lors de la mise en œuvre, ces deux paramètres peuvent être ajustés afin d'atteindre le niveau de porosité résiduelle souhaité. En outre, il serait intéressant, au regard des mécanismes de frittage qui seront identifiés, de préciser l'influence de ces deux paramètres sur l'évolution de la microstructure du matériau.

4.2.2 Identification des mécanismes de frittage

Le comportement de compacts alumine-silice au cours du frittage repose sur des mécanismes spécifiques pour lesquels la température maximale et le temps de maintien présentent une influence significative. Les objectifs de cette section sont, d'une part, d'identifier ces mécanismes et, d'autre part, d'étudier ces influences.

4.2.2.1 Formation d'une phase visqueuse permettant la densification partielle du matériau

Les courbes dilatométriques peuvent être analysées de sorte à pouvoir représenter l'évolution de l'allongement relatif final en fonction du temps de maintien. Plus précisément, l'abscisse d'un

point de cette courbe correspond au temps de maintien considéré dans le cycle thermique complet (chauffe - maintien - refroidissement) tandis que l'ordonnée est égale à l'allongement relatif final obtenu à l'issue de ce cycle. Pour cela, une démarche inspirée de la méthode corrective de Cizeron *et al.* [146] a été appliquée. Elle consiste à ajouter à l'allongement relatif isotherme (obtenu lors du maintien en température) les contributions liées aux phases anisothermes du traitement thermique (chauffe et refroidissement). Par ailleurs, il est supposé que ces contributions, et en particulier celles associées au refroidissement, sont identiques quel que soit le temps de maintien étant donné que, d'après la Figure 4.10, la cinétique diminue rapidement lors du refroidissement. L'évolution de l'allongement relatif final du mélange bi-composant en fonction du temps de maintien à $T_{max} = 1200\text{ °C}$ est représentée sur la Figure 4.13.

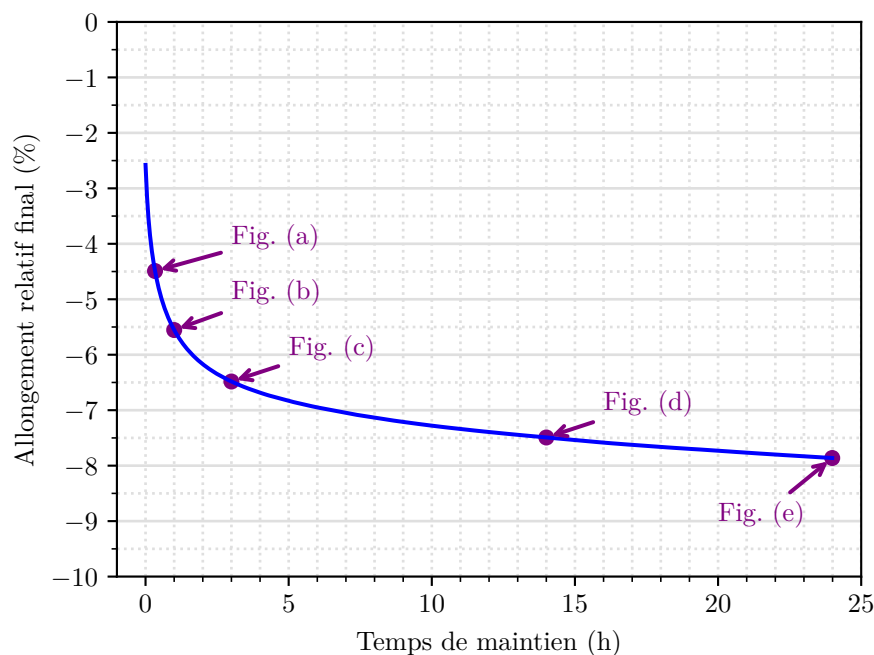


Figure 4.13 – Évolution de l'allongement relatif final du mélange bi-composant en fonction du temps de maintien à $T_{max} = 1200\text{ °C}$. Condition : ($v = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$). Les marqueurs indiquent les configurations pour lesquelles la microstructure a été observée au MEB (cf. Figure 4.14).

Ce graphe montre que plus le temps de maintien est élevé, plus le retrait est important. Par ailleurs, la cinétique associée à ce phénomène varie de façon significative avec le temps de maintien. En effet, pour de faibles valeurs de t_m , la variation de retrait est importante tandis que, pour des temps plus longs, la cinétique est lente. Ceci est caractéristique des mécanismes responsables de la densification partielle du matériau.

Afin de mieux comprendre l'origine de cette évolution, la microstructure de compacts bi-composant a été observée après différents temps de maintien (Figure 4.14). Pour rappel, le compact contient initialement des particules d'alumine submicroniques ($d = 206 \pm 4\text{ nm}$) et des particules de silice nanométriques ($d = 24 \pm 2\text{ nm}$). L'augmentation de la température maximale permet de diminuer la viscosité de la silice. Les particules de cette espèce constituent alors localement des domaines visqueux. Les observations MEB montrent que l'augmentation du temps de maintien permet à ces domaines de coalescer. Autrement dit, une phase visqueuse se forme au cours du traitement thermique. Ces éléments sont cohérents avec ceux rapportés par Kleebe *et al.* [88] dans le cas de la conversion d'un mélange de poudre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en mullite par frittage réactif. En effet, l'évolution de la silice en une phase visqueuse constitue la première étape de la conversion.

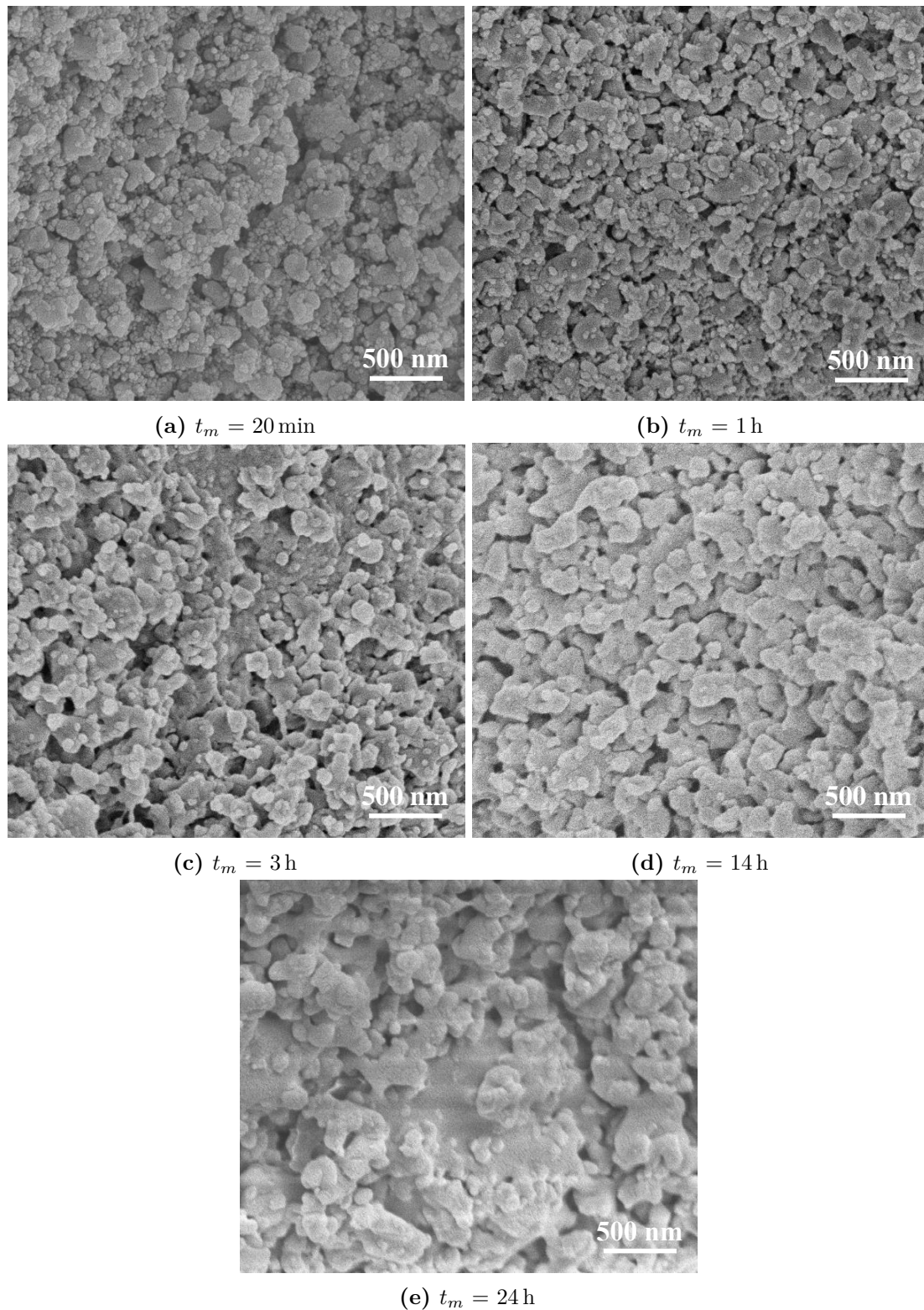


Figure 4.14 – Observations MEB de la microstructure de compacts bi-composant après différents temps de maintien à $T_{max} = 1200^\circ\text{C}$. Condition : ($v = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

L'évolution de la microstructure du système alumine-silice peut, dès lors, être décrite. La phase visqueuse s'écoule progressivement entre les particules d'alumine, ce qui permet de créer des

ponts siliceux entre ces entités solides. En outre, le mouillage des grains par cette phase conduit à la formation de ménisques. Sous l'effet des gradients de pression générés par les courbures, les forces capillaires, qui maintiennent les grains en contact de la phase visqueuse, provoquent le rapprochement et donc le réarrangement des particules d'alumine. De ce fait, le matériau se densifie partiellement. De plus, la cinétique de densification est gouvernée par l'écoulement de la phase visqueuse dans les porosités. Toutefois, étant donné que la viscosité de la silice reste relativement élevée, cet écoulement est lent. En effet, il existe une compétition entre les forces capillaires, qui constituent le moteur du mouvement, et les forces visqueuses, qui s'y opposent. Autrement dit, la densification partielle du système alumine-silice repose sur des mécanismes de **frittage par flux visqueux** [82].

D'après Kleebe *et al.*, le frittage réactif du mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en mullite comprend ensuite la transformation d'une partie de la silice en cristobalite (observée à partir de $T_{max} = 1400\text{ °C}$ pour $t_m = 0,5\text{ h}$) et l'enrichissement en Al_2O_3 de la phase visqueuse située à l'interface avec l'alumine. Avec la formation ultérieure de la mullite, ces deux étapes peuvent être assimilées à des phénomènes de dissolution et de précipitation. Afin de savoir si de tels événements se sont produits ici, des analyses en DRX ont été effectuées sur des compacts bi-composant après différents temps de maintien à $T_{max} = 1200\text{ °C}$ (Figure 4.15).

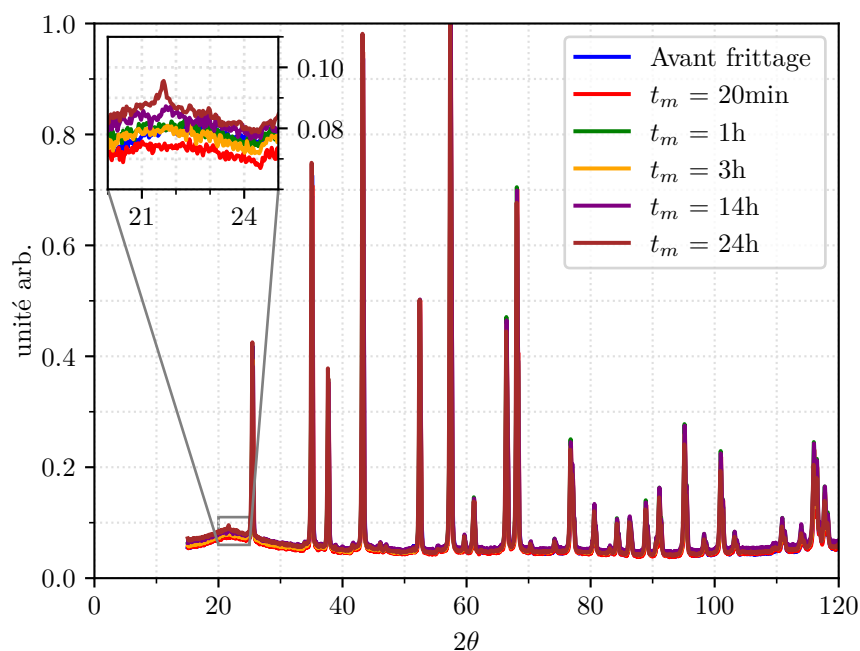


Figure 4.15 – Comparaison des spectres DRX du mélange bi-composant après différents temps de maintien à $T_{max} = 1200\text{ °C}$. Condition : ($v = 10\text{ °C.min}^{-1}$)

Au cours du traitement thermique, la silice reste amorphe excepté lorsque $t_m = 24\text{ h}$. Pour ce temps de maintien, un pic, caractéristique de la cristobalite- α , peut être observé à $2\theta = 21,8^\circ$. Toutefois, l'intensité relative de ce pic, qui constitue le signal principal de cette espèce, est très faible. Ainsi, la transformation de la silice en cristobalite vient tout juste de débiter. Cependant, étant donné que ce temps de maintien est relativement long par rapport à ceux pouvant être considérés lors de la mise en œuvre de CMC oxyde/oxyde, il peut être affirmé que la densification de la matrice alumine-silice lors de l'étape de frittage du composite est due au lent écoulement de la phase visqueuse siliceuse au sein de la microstructure qui conduit au réarrangement des particules d'alumine.

En particulier, ce phénomène permet d'interpréter l'évolution de l'allongement relatif en fonction du temps de maintien, telle que rapportée ci-dessus (Figure 4.13). En effet, pour des temps courts, la phase visqueuse reste divisée sous forme de domaines visqueux au sein de la microstructure puisqu'elle est localement présente là où il y avait des particules de silice. Ainsi, le réarrangement des grains d'alumine est limité. Le retrait est donc faible. Mais la cinétique associée est élevée puisque la compétition entre les forces capillaires et visqueuses se fait en faveur des premières. En revanche, pour des temps plus longs, la phase visqueuse est répartie de manière plus homogène dans le matériau et le réarrangement des particules d'alumine a bien eu lieu. Autrement dit, le retrait est important. De plus, la compétition entre les forces capillaires et visqueuses tend vers un équilibre, ce qui implique que la cinétique associée est faible.

4.2.2.2 Influence de la température maximale sur l'évolution de la microstructure

En plus du temps de maintien, la température maximale constitue un paramètre de frittage déterminant pour la densification du système alumine-silice. Ainsi, l'évolution de l'allongement relatif final du mélange bi-composant en fonction du temps de maintien peut également être représentée pour d'autres températures maximales (Figure 4.16).

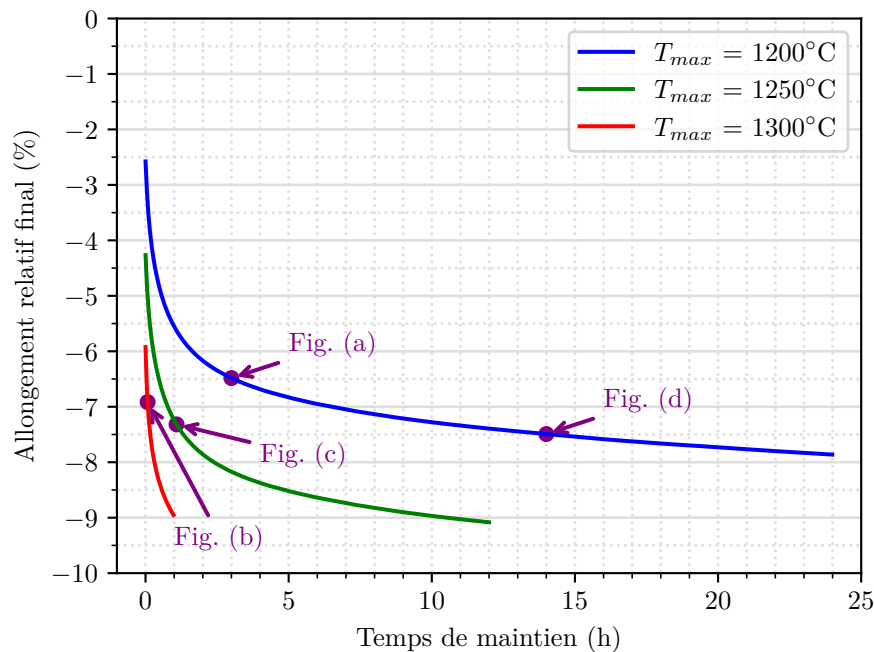


Figure 4.16 – Évolution de l'allongement relatif final du mélange bi-composant en fonction du temps de maintien pour différentes températures maximales. Condition : ($v = 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Les marqueurs indiquent les configurations pour lesquelles la microstructure a été observée au MEB (cf. Figure 4.17).

Les mécanismes de frittage décrits précédemment ont aussi été identifiés pour $T_{max} = 1250^{\circ}\text{C}$ et $T_{max} = 1300^{\circ}\text{C}$ (cf. Annexe E). En effet, pour ces deux températures maximales, la densification partielle du matériau résulte également de l'écoulement de la phase visqueuse au sein de la microstructure qui conduit au réarrangement des particules d'alumine. De plus, la silice reste amorphe pour les temps de maintien considérés à ces deux températures maximales.

Dès lors, sachant que, pour ces trois courbes, les mêmes mécanismes de frittage interviennent, elles peuvent être comparées afin d'établir l'influence de la température maximale sur le comportement.

Tout d'abord, la forme des courbes est similaire quelle que soit la température. En effet, aux faibles temps de maintien, la cinétique de retrait est élevée. De plus, elle ralentit lorsque le temps augmente. En revanche, l'augmentation de la température maximale accélère la cinétique de retrait.

En outre, sur un intervalle de retrait commun aux trois températures, la microstructure de compacts bi-composant obtenue après différentes conditions de frittage a été observée (Figure 4.17).

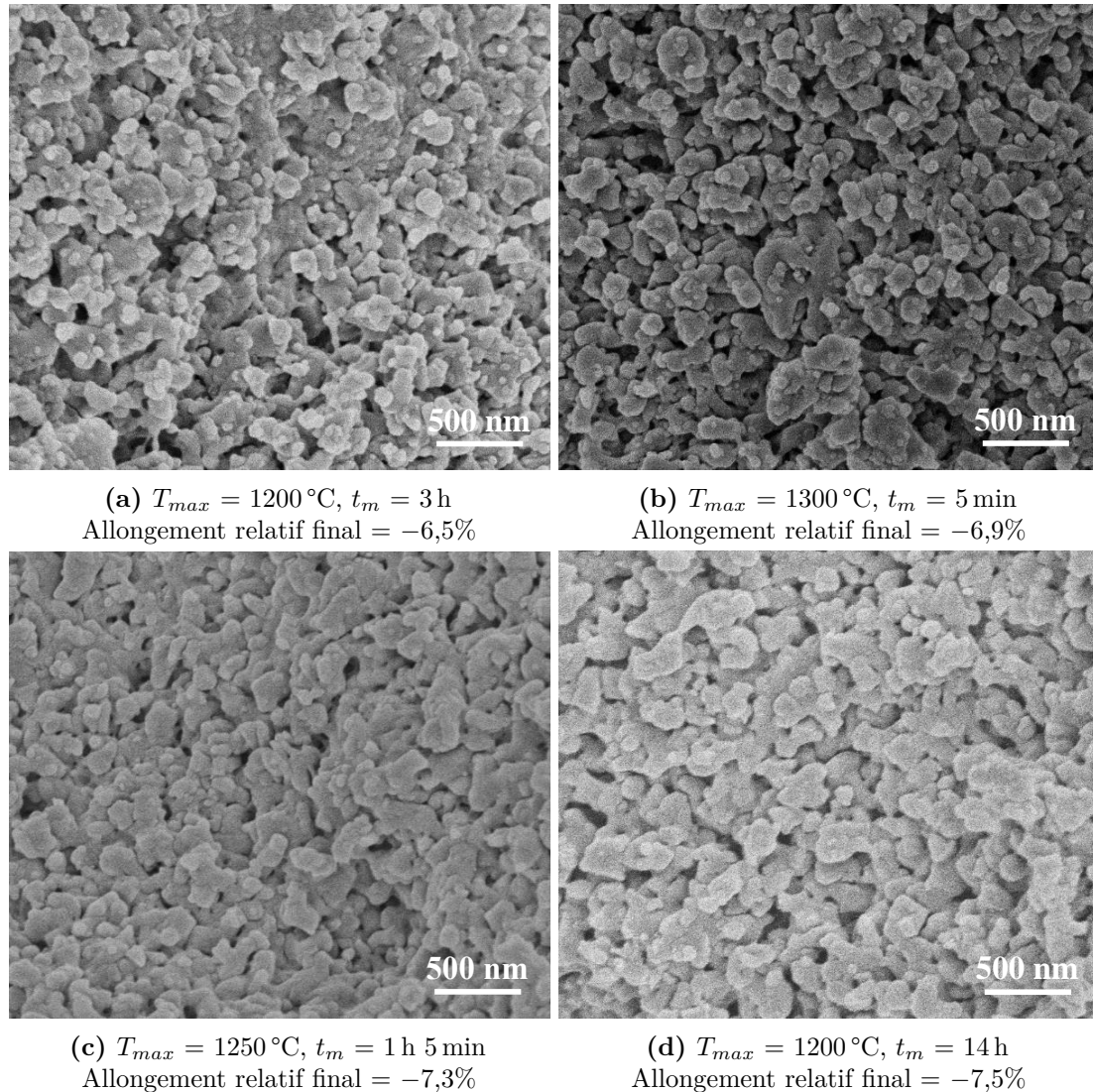


Figure 4.17 – Observations MEB de la microstructure de compacts bi-composant après différentes conditions de frittage. Condition : ($v = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$). Les images sont classées par ordre décroissant d'allongement relatif final.

La comparaison de ces microstructures au regard des niveaux de retraits atteints est cohérente avec les mécanismes de frittage. C'est-à-dire que plus le retrait est élevé, plus l'écoulement de la phase visqueuse dans le matériau est important. Cependant, les conditions qui ont permis d'atteindre ces retraits font intervenir des températures maximales différentes. Par conséquent, cela montre qu'il est possible d'atteindre un même niveau de retrait, et donc une même microstructure, par différentes conditions de frittage. Ainsi, la Figure 4.16 permet d'établir une **équivalence microstructure-retrait**. Par exemple, un allongement relatif de -7% peut être obtenu pour

les trois températures maximales. Toutefois, les temps de maintien associés sont significativement différents. En effet, t_m est de l'ordre de quelques minutes pour $T_{max} = 1300^\circ\text{C}$ tandis qu'il dépasse plusieurs heures pour $T_{max} = 1200^\circ\text{C}$. Cette équivalence microstructure-retrait est particulièrement intéressante pour l'élaboration de composites à matrice céramique oxyde/oxyde puisqu'elle implique qu'une même microstructure matricielle peut être obtenue par différents chemins thermiques. En particulier, il sera possible, tout en évitant la dégradation des fibres, de considérer des traitements de frittage à haute température pendant un temps de maintien court plutôt qu'un temps long à plus basse température, ce qui permettra de diminuer le temps de mise en œuvre de ces CMC.

La température maximale possède donc un impact significatif sur les mécanismes de frittage du système alumine-silice. Elle influence, entre autres, le comportement de la phase visqueuse. Plus la température maximale est élevée, plus la viscosité de la phase visqueuse est faible. En effet, cette évolution est particulièrement connue pour les phases amorphes riches en silice [82]. Ainsi, la diminution de la viscosité permet d'orienter la compétition entre les forces capillaires et visqueuses de sorte à favoriser l'écoulement de la phase visqueuse au sein de la microstructure et le réarrangement des particules d'alumine. Autrement dit, le niveau de retrait atteint est plus important lorsque T_{max} augmente.

4.2.3 Effets de la quantité de silice sur le frittage

La densification partielle du système alumine-silice au cours du frittage est due à l'écoulement de la phase visqueuse au sein du matériau qui conduit au réarrangement des entités solides. Ainsi, la proportion des deux espèces dans le mélange va influencer l'évolution de la microstructure du matériau au cours du traitement thermique. Par conséquent, le comportement de compacts de poudres bi-composant au cours du frittage a été étudié pour plusieurs proportions alumine-silice. En plus du mélange nominal (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2), trois autres proportions ont été considérées en lien avec les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de cette caractéristique sur les propriétés rhéologiques des suspensions d'oxydes (cf. Section 3.3). En effet, la fraction volumique solide maximale $\phi_{max,II}$ atteint un maximum $\phi_{max,II}^*$ lorsque la composition du mélange est 84%vol. Al_2O_3 - 16%vol. SiO_2 (proportion ξ^*). De plus, deux domaines peuvent être définis de part et d'autre de ce point ($\xi^*, \phi_{max,II}^*$). Ainsi, une proportion intermédiaire (72%vol. Al_2O_3 - 28%vol. SiO_2) entre le mélange nominal et le point ($\xi^*, \phi_{max,II}^*$) a été choisie pour représenter le domaine saturé en particules de silice. De même, une proportion intermédiaire (92%vol. Al_2O_3 - 8%vol. SiO_2) entre le point ($\xi^*, \phi_{max,II}^*$) et l'alumine seule a été considérée pour le domaine saturé en particules d'alumine.

Le comportement dilatométrique du mélange bi-composant au cours du frittage est représenté sur la Figure 4.18 pour les différentes proportions alumine-silice. Pour chacune d'entre elles, les mécanismes de frittage décrits précédemment ont aussi été identifiés (cf. Annexe E). En outre, pour les conditions de frittage considérées ici, la silice reste sous forme amorphe.

La comparaison des courbes dilatométriques permet de rendre compte de l'influence de la proportion alumine-silice sur le comportement. Lors de la montée en température, la dilatation du matériau est impactée. En effet, plus le matériau contient de l'alumine, plus sa dilatation est importante. Ceci résulte des différences de coefficient thermique entre l'alumine ($8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) et la silice ($0,4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). De plus, un phénomène de réarrangement granulaire peut être mis en évidence (Figure 4.19). Celui-ci est plus important lorsque la proportion de silice dans le mélange est élevée étant donné que les particules de cette espèce sont de taille nanométrique. Néanmoins, les effets les plus significatifs se produisent lors de la phase de retrait. D'une part, l'allongement relatif obtenu à l'issue du traitement thermique varie de manière linéaire avec la

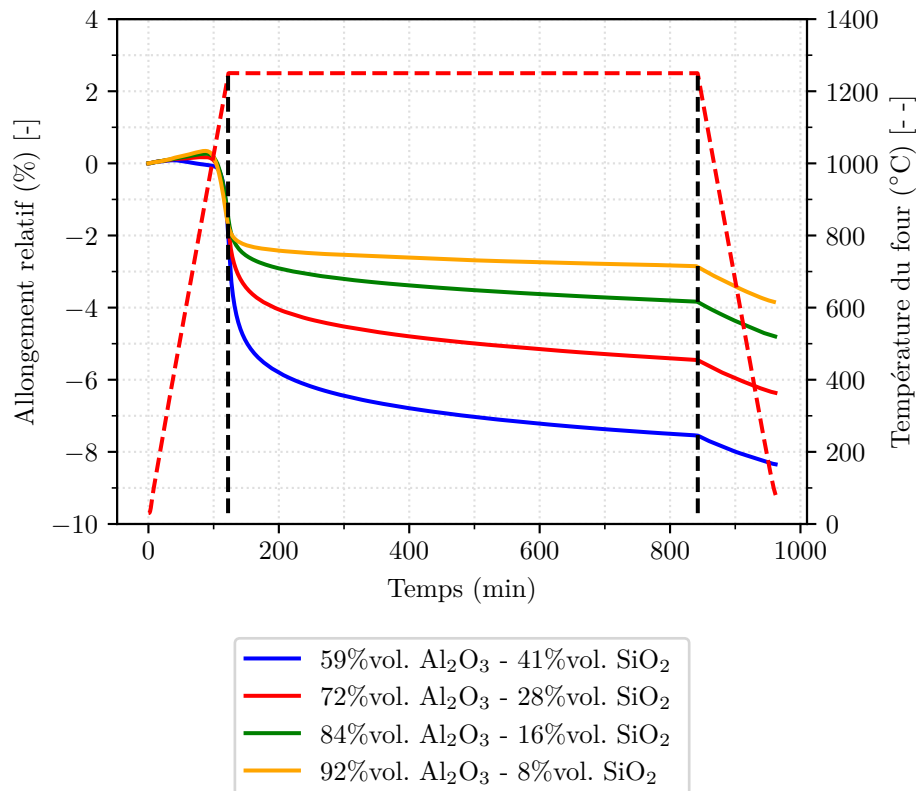


Figure 4.18 – Comportement dilatométrique du mélange bi-composant au cours du frittage pour différentes proportions alumine-silice. Conditions : ($T_{max} = 1250\text{ °C}$, $t_m = 12\text{ h}$, $v = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$)

proportion d'alumine dans le mélange (Figure 4.20). Il est important de souligner que ce constat est fait après un temps de maintien relativement long (12h), au bout duquel le frittage des différents mélanges a atteint un même état d'avancement. Par ailleurs, la variation de retrait au cours du maintien en température est également impactée. En effet, plus le mélange contient de la silice, plus la variation du retrait lors du maintien est importante.

Ce comportement peut être interprété en tenant compte du **volume de la phase visqueuse**. Un mélange contenant initialement un nombre élevé de particules de silice forme une plus grande quantité de phase visqueuse. Or, au cours du traitement thermique, cette phase contrôle les mécanismes de densification. Ainsi, plus la proportion de silice est élevée, plus il y a de retrait. En outre, lorsque le volume de la phase visqueuse est faible, la compétition entre les forces capillaires et visqueuses atteint rapidement un équilibre. Par conséquent, la variation de retrait lors du maintien en température est limitée si le mélange contient peu de silice.

En résumé, d'un point de vue purement dilatométrique, l'aptitude au frittage du système binaire est favorisée en considérant initialement un mélange riche en particules de silice. Toutefois, ce constat s'effectue sans tenir compte des propriétés mécaniques du matériau final. En outre, d'après la description des mécanismes réalisée précédemment, il est possible d'améliorer l'aptitude au frittage d'un système pauvre en silice en considérant une température maximale élevée (dans la limite de la dégradation des fibres). En effet, cela permet principalement de diminuer la viscosité de la phase visqueuse et, ainsi, de favoriser la densification du matériau.

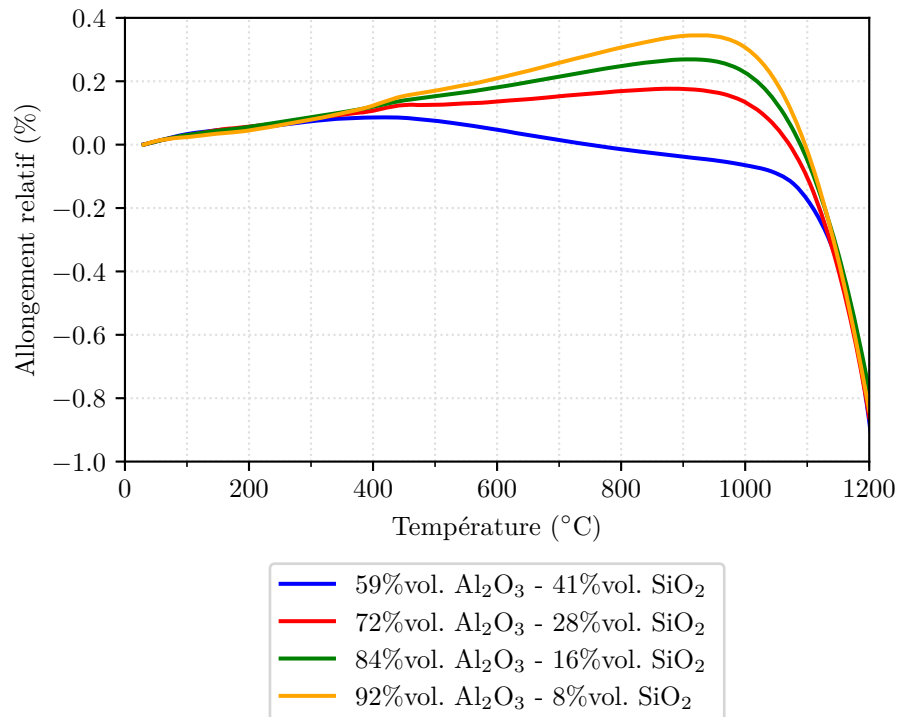


Figure 4.19 – Comportement dilatométrique du mélange bi-composant, au cours de la première montée en température, pour différentes proportions alumine-silice. Condition : ($v = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

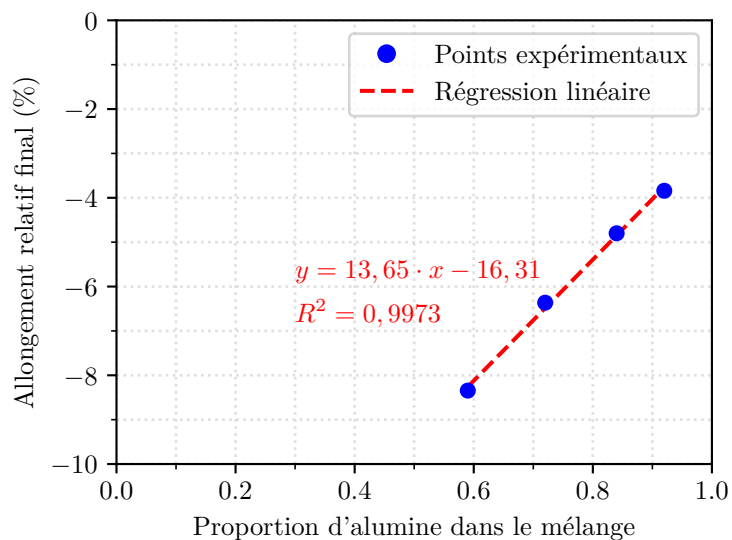


Figure 4.20 – Évolution de l'allongement relatif après frittage en fonction de la proportion alumine-silice. Conditions : ($T_{max} = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_m = 12 \text{ h}$, $v = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

4.3 Liens avec les propriétés mécaniques

Les mécanismes de frittage permettant la densification partielle du système alumine-silice sont maintenant connus. Au cours du traitement thermique, l'écoulement de la phase visqueuse conduit, suivant la compétition entre les forces capillaires et visqueuses, au réarrangement des particules d'alumine. D'autre part, ce système bi-composant constituera, par la suite, la matrice de CMC oxyde/oxyde. En outre, une certaine tenue mécanique est recherchée au niveau du matériau composite. Ainsi, cette dernière partie a pour objectif d'établir des liens entre la microstructure du système alumine-silice et ses propriétés mécaniques. À ce titre, des essais de compression diamétrale ont été réalisés sur des pastilles bi-composant afin de déterminer la contrainte à rupture du matériau après différents traitements de frittage. De plus, l'influence de la proportion alumine-silice sur les propriétés mécaniques a également été étudiée.

4.3.1 Variation linéaire de la contrainte à rupture en compression diamétrale avec la porosité et indépendance du chemin thermique

Un exemple de courbe force-déplacement obtenu lors des essais de compression diamétrale est représenté sur la Figure 4.21.

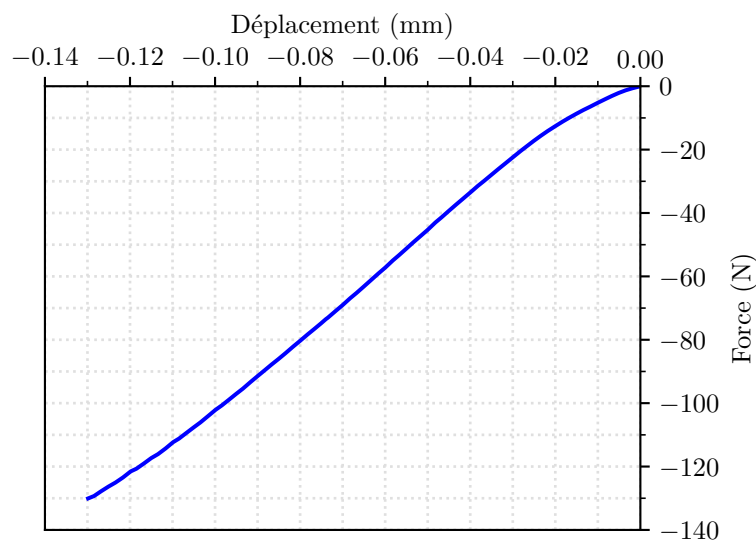


Figure 4.21 – Courbe typique force-déplacement obtenue lors des essais de compression diamétrale. L'exemple représenté correspond à une pastille bi-composant (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2) frittée à $T_{max} = 1200^\circ\text{C}$ pendant $t_m = 1\text{ h}$ ($v = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

L'évolution rapportée sur ce graphe a été observée pour l'ensemble des conditions testées. De plus, la force maximale mesurée permet de déterminer la contrainte à rupture du matériau, sous ce mode de sollicitation. En outre, plusieurs niveaux de porosité ont été investigués. Ainsi, il est possible de représenter l'évolution de la contrainte à rupture de pastilles bi-composant en fonction de la porosité (Figure 4.22). Les conditions de frittage (T_{max} et t_m) qui ont permis d'aboutir aux différentes porosités sont indiquées dans la légende.

Tout d'abord, la contrainte à rupture du matériau augmente lorsque sa porosité diminue. Ce type de comportement est parfaitement connu pour les céramiques. En outre, il peut ici être

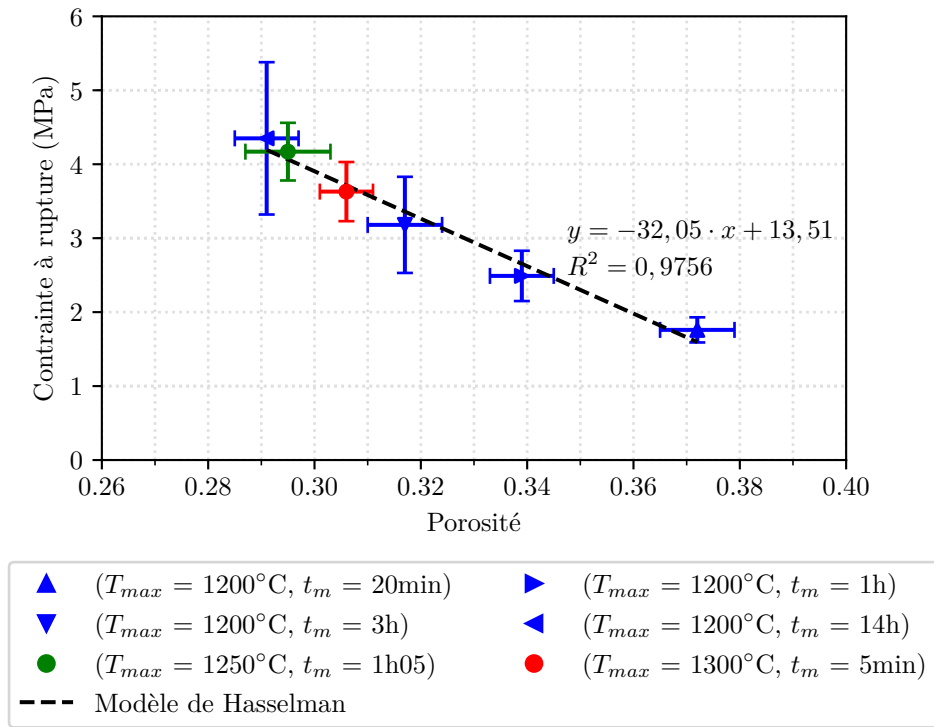


Figure 4.22 – Évolution de la contrainte à rupture en compression diamétrale de pastilles bi-composant en fonction de la porosité. Condition : $(v = 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$. Les barres d'erreur représentent les intervalles de confiance à 95% des valeurs de contraintes à rupture et de porosités.

interprété au regard de la microstructure du système alumine-silice. En effet, à une température maximale donnée (par exemple, $T_{max} = 1200^{\circ}\text{C}$), l'augmentation du temps de maintien contribue à l'écoulement de la phase visqueuse au sein de la microstructure. Celui-ci permet de créer des liaisons siliceuses entre les particules d'alumine et permet le rapprochement de ces dernières. Or, la réalisation de ces deux phénomènes conduit à l'augmentation des propriétés mécaniques du matériau.

De plus, la variation de la contrainte à rupture σ_{max} en fonction de la porosité p est quasi-linéaire. Aussi, les points expérimentaux associés à des conditions de frittage faisant intervenir des températures maximales supérieures à 1200°C s'intègrent à cette droite. Celle-ci peut être représentée par le **modèle de Hasselman** [147] :

$$\sigma_{max} = \sigma_{max}^0 \cdot \left(1 - \frac{p}{p^0}\right) \quad (4.1)$$

où σ_{max}^0 représente la contrainte à rupture du matériau dense et p^0 la porosité correspondant à une contrainte à rupture nulle. En outre, ce dernier paramètre est lié à la compacité initiale des pastilles et dépend donc de la préparation des échantillons. Pour cette proportion nominale (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2), les valeurs suivantes ont été identifiées en considérant l'ensemble des points expérimentaux : $\sigma_{max}^0 = 13,51$ MPa et $p^0 = 0,4217$.

Les résultats obtenus mettent également en évidence une **indépendance du chemin thermique**. En effet, une équivalence microstructure-retrait a été établie dans la Section 4.2.2.2. Celle-ci implique qu'une même microstructure finale peut être obtenue en considérant différents

chemins thermiques. Les conditions de frittage ayant permis d'énoncer cette équivalence sont reprises ici pour la caractérisation mécanique. Il s'agit des points expérimentaux associés aux quatre porosités les plus faibles. Le fait que ces points s'intègrent à la variation linéaire, même si les températures maximales sont différentes, implique que la contrainte à rupture résulte de la microstructure du matériau, indépendamment des conditions de frittage qui ont permis de l'obtenir. Ceci est particulièrement intéressant pour la mise en œuvre des CMC oxyde/oxyde puisque cela montre qu'une même microstructure matricielle peut être obtenue en considérant différents traitements de frittage mais que le chemin thermique suivi n'a pas d'impact sur les propriétés mécaniques de la matrice.

4.3.2 Influence de la proportion alumine-silice

La proportion alumine-silice a une influence sur le comportement dilatométrique du système binaire. Ses effets sur les propriétés mécaniques ont également été investigués. À ce titre, l'évolution de la contrainte à rupture en compression diamétrale de pastilles bi-composant en fonction de la porosité a été déterminée pour d'autres proportions alumine-silice (Figure 4.23).

Dans chaque cas, une variation linéaire, impliquant une augmentation de la contrainte à rupture lorsque la porosité diminue, est également constatée. Ceci est cohérent avec le fait que les mêmes mécanismes de frittage interviennent quelle que soit la proportion des deux espèces. De plus, le modèle de Hasselman peut aussi être appliqué. Les paramètres identifiés pour les différentes proportions alumine-silice sont indiqués dans la Table 4.1. En outre, la droite associée au mélange de proportion 92%vol. Al_2O_3 - 8%vol. SiO_2 comprend une forte incertitude puisque les porosités obtenues à l'issue des trois traitements thermiques sont relativement proches du fait de la faible aptitude au frittage de ce mélange.

Table 4.1 – Paramètres du modèle de Hasselman pour différentes proportions alumine-silice

Proportion d'alumine (%vol.)	59	72	84	92
Proportion de silice (%vol.)	41	28	16	8
Contrainte σ_{max}^0 (MPa)	13,5	38,7	71,0	134,8
Porosité p^0	0,422	0,352	0,414	0,409
Coefficient de détermination R^2	0,976	0,977	0,972	0,946

Les faibles écarts pouvant être observés au niveau de la porosité p^0 sont liés au fait qu'initialement, les échantillons des différentes proportions ne possèdent pas la même compacité. Dès lors, l'influence de la proportion alumine-silice sur les propriétés mécaniques peut être établie en analysant l'évolution de la contrainte σ_{max}^0 en fonction de cette caractéristique (Figure 4.24).

Ce graphe montre que la contrainte σ_{max}^0 augmente, de façon exponentielle, avec la proportion d'alumine dans le mélange. Ceci s'explique par le fait que l'alumine possède intrinsèquement de meilleures propriétés mécaniques que la silice. Ainsi, à un même niveau de porosité, plus la proportion d'alumine dans le mélange est importante, plus la contrainte à rupture est élevée. De plus, par rapport au rapprochement des particules d'alumine discuté précédemment, cela peut également être vu comme le fait que plus la proportion d'alumine est importante, plus la distance moyenne entre deux particules de cette espèce est faible.

En résumé, d'un point de vue purement mécanique, la résistance du matériau est donc favorisée en considérant un mélange riche en alumine. Dès lors, le choix de la proportion alumine-silice pour le système matriciel du CMC oxyde/oxyde repose sur un compromis. D'une part, l'aptitude au frittage de la matrice est favorisée lorsque la proportion de silice est importante. D'autre part,

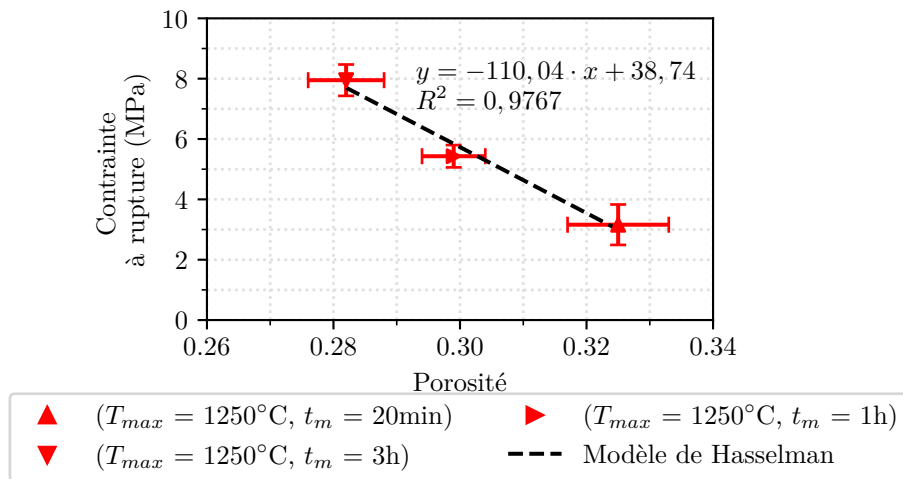
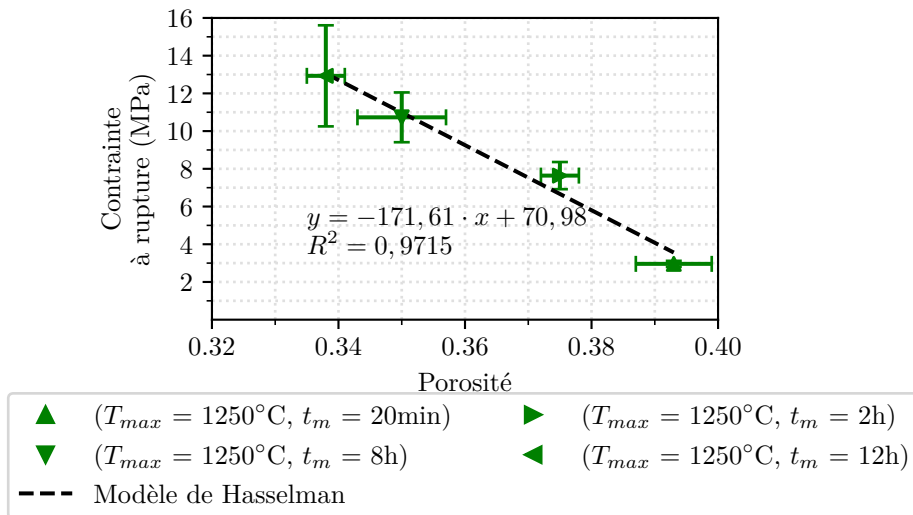
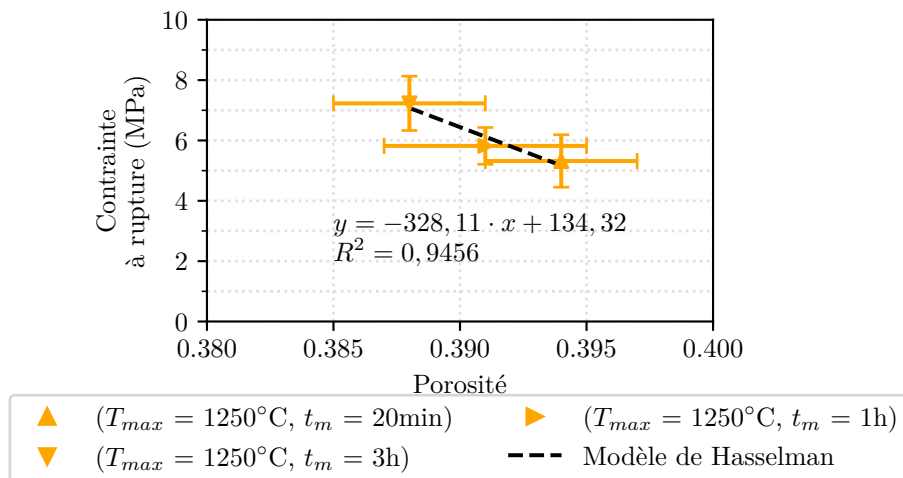
(a) 72%vol. Al_2O_3 - 28%vol. SiO_2 (b) 84%vol. Al_2O_3 - 16%vol. SiO_2 (c) 92%vol. Al_2O_3 - 8%vol. SiO_2

Figure 4.23 – Évolution de la contrainte à rupture en compression diamétrale de pastilles bi-composant en fonction de la porosité pour différentes proportions alumine-silice. Condition : ($v = 10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$). Les barres d'erreur représentent les intervalles de confiance à 95% des valeurs de contraintes à rupture et de porosités.

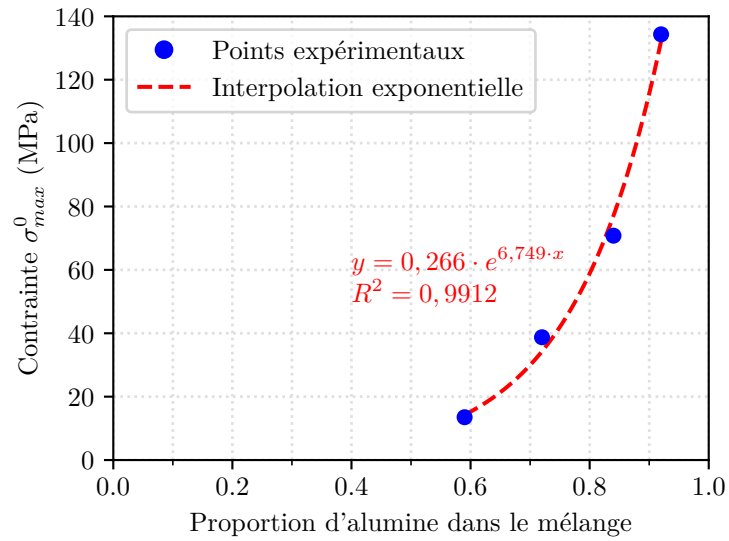


Figure 4.24 – Évolution de la contrainte σ_{max}^0 en fonction de la proportion alumine-silice

un tel cas limite les propriétés mécaniques de la matrice. Par conséquent, cela implique que, si des systèmes riches en alumine sont considérés, alors la porosité du composite cru doit être suffisamment proche de la porosité résiduelle recherchée du fait de la faible aptitude au frittage de la matrice.

4.4 Conclusion du chapitre

Le comportement de compacts de poudres alumine-silice au cours du frittage a été étudié afin d'identifier les mécanismes responsables de l'évolution de la microstructure conduisant à la densification partielle du matériau.

Au préalable, les composés élémentaires ont été caractérisés. D'un côté, la silice, initialement amorphe, cristallise lors de la montée en température puis se transforme en cristobalite- α au cours du refroidissement. D'un autre côté, la densification partielle de l'alumine- α s'effectue par frittage en phase solide. Dans les deux cas, les étapes associées au séchage et au déliantage ont été identifiées.

Par la suite, la description du comportement du système binaire a montré que la densification partielle du matériau résulte de la mise en place de mécanismes de frittage spécifiques. De plus, au regard des conditions de frittage investiguées dans cette étude et pouvant être considérées lors de la mise en œuvre de composites à matrice céramique oxyde/oxyde, la température maximale et le temps de maintien constituent des paramètres de frittage déterminants. Ils peuvent être adaptés afin d'atteindre le niveau de porosité recherché.

En outre, les mécanismes de frittage du système bi-composant ont été identifiés. Lors du traitement thermique, la diminution de la viscosité de la silice conduit à la formation d'une phase visqueuse. Celle-ci s'écoule au sein de la microstructure et permet le réarrangement des particules d'alumine. Toutefois, cet écoulement est lent puisqu'il existe une compétition entre les forces capillaires et visqueuses. Les évolutions de la microstructure, ainsi induites, conduisent à la densification partielle du matériau. Par conséquent, cette dernière repose sur des mécanismes de frittage par flux visqueux.

De plus, une équivalence microstructure-retrait a été mise en évidence. Autrement dit, il est possible d'obtenir une même microstructure finale après différents traitements de frittage. Ceci est particulièrement intéressant d'un point de vue de la mise en œuvre puisque cela permet d'envisager plusieurs chemins thermiques pour l'obtention d'une microstructure donnée. Par ailleurs, la température maximale représente un paramètre de frittage significatif. En effet, son augmentation conduit, entre autres, à une diminution de la viscosité de la phase visqueuse, ce qui permet d'accélérer le retrait.

Ensuite, des liens entre la microstructure du matériau et ses propriétés mécaniques ont été établis. En effet, la contrainte à rupture, déterminée lors des essais de compression diamétrale, varie linéairement avec la porosité. L'augmentation de la contrainte à rupture lorsque la porosité diminue peut être représentée à l'aide du modèle de Hasselman. En outre, les résultats obtenus ont également montré que les propriétés mécaniques sont indépendantes du chemin thermique, ce qui étend aux propriétés mécaniques l'équivalence microstructure-retrait.

L'influence de la proportion alumine-silice sur l'évolution de la microstructure et sur les propriétés mécaniques a enfin été étudiée. Les mélanges riches en silice présentent une meilleure aptitude au frittage étant donné qu'ils permettent de former un plus grand volume de phase visqueuse. Cependant, les propriétés mécaniques sont plus élevées pour les mélanges riches en alumine. Ainsi, cette démarche a mis en évidence que le choix de la proportion du système matriciel du CMC oxyde/oxyde repose sur un compromis.

Étude de CMC oxyde/oxyde : Nextel™ 610/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

5.1	Caractérisation morphologique des matériaux composites pendant et après la mise en œuvre	135
5.1.1	Description macroscopique	135
5.1.1.1	Des propriétés physiques après séchage liées au comportement des suspensions d'oxydes au cours de l'imprégnation	135
5.1.1.2	Le retrait de la matrice limité par la présence des fibres	136
5.1.2	Description microscopique	137
5.1.2.1	Une répartition homogène des particules à l'issue de l'imprégnation	137
5.1.2.2	Microstructures induites par l'écoulement progressif de la phase visqueuse au cours du frittage	138
5.2	Caractérisation mécanique des composites oxydes unidirectionnels	140
5.2.1	Comportement élastique des matériaux isotropes transverses	140
5.2.1.1	Diminution linéaire du module d'élasticité dans le sens longitudinal en fonction du temps de maintien isotherme du cycle de frittage	140
5.2.1.2	Comparaison des propriétés élastiques des plaques composites UD aux données de la littérature	141
5.2.1.3	Diminution du module d'élasticité dans le sens longitudinal avec la température de sollicitation	142
5.2.2	Comportement en compression diamétrale dans le sens longitudinal	143
5.2.3	Comportement en flexion quatre points dans le sens longitudinal	145
5.3	Conclusion du chapitre	149

Les deux chapitres précédents se sont intéressés au comportement du système matriciel alumine-silice au cours des étapes clés de la mise en œuvre de CMC oxyde/oxyde. D'un côté, la caractérisation rhéologique des suspensions d'oxydes a permis d'identifier et de comprendre les phénomènes physiques gouvernant l'écoulement de la suspension au sein de la structure fibreuse lors de l'étape d'imprégnation. D'un autre côté, l'étude du comportement de compacts de poudres alumine-silice au cours du frittage a permis d'identifier les mécanismes responsables de l'évolution de la microstructure au cours de ce traitement thermique mais également de dresser des liens avec les propriétés mécaniques de la matrice après frittage. Ce dernier chapitre concerne l'**étude de CMC oxyde/oxyde** associant des fibres **Nextel™ 610** et une matrice poreuse **$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$** . Autrement dit, il s'agit d'amener les recherches jusqu'au stade du matériau composite. Dans

cette perspective, des plaques UD ont été élaborées et caractérisées. Par ailleurs, six conditions matricielles ont été investiguées (Table 5.1).

Table 5.1 – Conditions matricielles investiguées au cours de l'étude de CMC oxyde/oxyde : Nextel™ 610/Al₂O₃-SiO₂

Proportion Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Cycles de frittage
59%vol. Al ₂ O ₃ - 41%vol. SiO ₂	$T_{max} = 1200\text{ °C}, t_m = 20\text{ min}, v = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$
	$t_m = 1\text{ h}$
	$t_m = 3\text{ h}$
84%vol. Al ₂ O ₃ - 16%vol. SiO ₂	$T_{max} = 1250\text{ °C}, t_m = 20\text{ min}, v = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$
	$t_m = 2\text{ h}$
	$t_m = 12\text{ h}$

Deux proportions alumine-silice ont été considérées : 59%vol. Al₂O₃ - 41%vol. SiO₂ et 84%vol. Al₂O₃ - 16%vol. SiO₂. La première correspond à la proportion nominale qui a servi de guide tout au long de ces travaux. La seconde définit, d'un point de vue rhéologique, la proportion ξ^* permettant à la fraction volumique solide maximale $\phi_{max,II}$ d'atteindre un maximum $\phi_{max,II}^*$. Aussi, d'après les résultats obtenus sur les compacts de poudres bi-composant, cette proportion présente une aptitude au frittage et des propriétés mécaniques significativement différentes du mélange nominal. De plus, pour chacune de ces deux proportions, trois traitements thermiques ont été appliqués. Ils permettent d'atteindre des niveaux de densification partielle relativement distincts dans le cas des compacts de poudres.

L'objectif de ce chapitre est d'identifier et d'analyser, au regard des résultats obtenus précédemment, les relations procédé/microstructure/propriétés des CMC oxyde/oxyde Nextel™ 610/Al₂O₃-SiO₂. En particulier, il s'agit d'orienter le discours sur les spécificités relatives à la matrice bi-composant alumine-silice, ce qui inclut notamment la présence de la phase visqueuse siliceuse.

Pour cela, trois sections sont développées.

La première section considère les résultats d'une **caractérisation morphologique des matériaux composites pendant et après la mise en œuvre**. Elle permet de décrire macroscopiquement et microscopiquement les matériaux après les étapes de séchage et de frittage. En outre, les résultats obtenus sont interprétés au regard du comportement rhéologique des suspensions d'oxydes et du comportement des compacts de poudres alumine-silice au cours du frittage.

La deuxième section concerne la **caractérisation mécanique des composites oxydes unidirectionnels**. D'une part, le comportement élastique est exposé. D'autre part, les comportements en compression diamétrale et en flexion quatre points dans le sens longitudinal sont présentés. Des liens entre la microstructure et les propriétés mécaniques des CMC oxyde/oxyde sont également discutés.

Enfin, une **conclusion du chapitre** est réalisée afin de synthétiser les résultats obtenus au cours de ces travaux.

5.1 Caractérisation morphologique des matériaux composites pendant et après la mise en œuvre

Cette première section s'attache à caractériser d'un point de vue morphologique les CMC oxyde/oxyde considérés dans la présente étude. D'une part, la description est réalisée à deux échelles : macroscopique puis microscopique. D'autre part, la caractérisation est menée en deux temps : après l'opération de séchage et après le traitement de frittage.

5.1.1 Description macroscopique

À cette échelle, il s'agit de décrire, au cours de l'élaboration, les propriétés physiques des matériaux composites, telles que le taux volumique de fibres et la porosité matricielle.

5.1.1.1 Des propriétés physiques après séchage liées au comportement des suspensions d'oxydes au cours de l'imprégnation

Dans le cadre de l'étude de CMC oxyde/oxyde Nextel™ 610/Al₂O₃-SiO₂, six conditions ont été investiguées. Toutefois, avant le traitement de frittage, seuls deux états peuvent être distingués suivant la proportion alumine-silice de la matrice. Ainsi, dans chaque cas, douze plaques composites UD ont pu être caractérisées. Les résultats des mesures des taux volumiques de fibres V_f et des porosités matricielles p_m sont énoncés dans la Table 5.2.

Table 5.2 – Taux volumiques de fibres et porosités matricielles des CMC oxyde/oxyde après l'étape de séchage. Les valeurs moyennes et les intervalles de confiance à 95% sont indiqués.

Proportion Al ₂ O ₃ -SiO ₂	V_f	p_m
59%vol. Al ₂ O ₃ - 41%vol. SiO ₂	0,45 ± 0,02	0,59 ± 0,02
84%vol. Al ₂ O ₃ - 16%vol. SiO ₂	0,40 ± 0,02	0,65 ± 0,02

Tout d'abord, les intervalles de confiance à 95% de ces grandeurs physiques sont relativement faibles (de l'ordre de 4% de la valeur moyenne). Cela reflète une certaine reproductibilité des différentes étapes d'élaboration précédant le frittage dont, en particulier, l'imprégnation du renfort fibreux par la suspension, même si cette opération est réalisée manuellement par moulage au contact.

En considérant les dimensions des plaques, le **taux volumique de fibres** est calculé en connaissant le nombre de filaments présents dans la bande UD tandis que la **porosité matricielle** est estimée à partir de la masse du composite cru. Or, cette grandeur comprend la masse des fibres, celle des particules d'oxydes mais également la masse de l'eau résiduelle et celle des composés organiques nécessaires à la formulation de la suspension. Ces deux dernières entités disparaîtront au cours du traitement de frittage lors de la montée en température. Ainsi, les valeurs indiquées ci-dessus sont inexactes. Par ailleurs, la comparaison des masses des plaques avant et après ce cycle thermique permet d'estimer la part d'eau résiduelle et de composés organiques dans le composite cru. Cela représente entre 1% et 2% de la masse de la plaque après séchage.

L'imprégnation du renfort fibreux s'effectue, pour les deux proportions, avec une suspension chargée à 25%vol. Par conséquent, une porosité matricielle de l'ordre de 75%vol. pourrait être attendue avant frittage. Or, les mesures sont significativement inférieures à cette valeur. Cela montre qu'un phénomène de retrait se produit au cours de l'étape de séchage. Pour rappel, celui-ci a été effectué à l'air ambiant pendant au moins 12 h.

La comparaison des valeurs de V_f et de p_m entre les deux configurations indique que la porosité est plus importante pour les plaques associées à la proportion 84%vol. Al₂O₃ - 16%vol. SiO₂. Cet écart est relié au fait que l'épaisseur moyenne de ces échantillons est supérieure à celle du cas nominal. En outre, cela résulte d'une différence de comportement des suspensions d'oxydes au cours de l'étape d'imprégnation du renfort fibreux. En effet, d'après les résultats de l'étude rhéologique, les deux suspensions présentent des viscosités différentes aux faibles vitesses de cisaillement. Ces dernières sont considérées ici puisque l'imprégnation par moulage au contact ne fait pas intervenir de cisaillement important. Par exemple, pour $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$, la viscosité d'une suspension de proportion nominale chargée à 25%vol. est de 0,1 Pa.s tandis que cette valeur est quatre fois supérieure dans le cas où la proportion est 84%vol. Al₂O₃ - 16%vol. SiO₂. Ainsi, diminuer la viscosité permet à la suspension de mieux imprégner le renfort fibreux ce qui conduit à une épaisseur de plaque plus faible et donc à une porosité matricielle moins élevée.

5.1.1.2 Le retrait de la matrice limité par la présence des fibres

Les taux volumiques de fibres et les porosités matricielles des CMC oxyde/oxyde ont également été évalués, pour les six conditions investiguées, à l'issue de l'ensemble du processus d'élaboration de ces matériaux (Table 5.3).

Table 5.3 – Taux volumiques de fibres et porosités matricielles des CMC oxyde/oxyde après l'étape de frittage. Les valeurs moyennes et les intervalles de confiance à 95% sont indiqués.

(a) 59%vol. Al₂O₃ - 41%vol. SiO₂ - Conditions : ($T_{max} = 1200 \text{ °C}$, $v = 10 \text{ °C.min}^{-1}$)

	V_f	p_m
$t_m = 20 \text{ min}$	$0,44 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,04$
$t_m = 1 \text{ h}$	$0,46 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,04$
$t_m = 3 \text{ h}$	$0,46 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,04$

(b) 84%vol. Al₂O₃ - 16%vol. SiO₂ - Conditions : ($T_{max} = 1250 \text{ °C}$, $v = 10 \text{ °C.min}^{-1}$)

	V_f	p_m
$t_m = 20 \text{ min}$	$0,43 \pm 0,02$	$0,67 \pm 0,02$
$t_m = 2 \text{ h}$	$0,42 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,02$
$t_m = 12 \text{ h}$	$0,39 \pm 0,03$	$0,67 \pm 0,02$

Les écarts observés à l'issue du séchage entre les deux proportions alumine-silice se retrouvent également après le frittage. En particulier, les échantillons associés à la proportion 84%vol. Al₂O₃ - 16%vol. SiO₂ présentent une porosité plus importante que pour ceux du cas nominal.

De plus, pour une proportion alumine-silice donnée, les trois traitements de frittage considérés conduisent à des valeurs de **taux volumique de fibres** et de **porosité matricielle** similaires. Autrement dit, les trois matériaux sont équivalents d'un point de vue macroscopique. Cependant, l'étude du comportement des compacts de poudres alumine-silice au cours du frittage a montré que les mécanismes associés à ce traitement thermique conduisent à des retraits significativement distincts du système bi-composant suivant les conditions de frittage. Or, de tels écarts ne sont pas observés ici. Par conséquent, cela implique que la présence du renfort fibreux limite le retrait macroscopique de la matrice lors du frittage. En revanche, d'un point de vue microscopique, des différences sont attendues. En effet, les mécanismes de frittage du système alumine-silice reposent sur l'écoulement de la phase visqueuse siliceuse dans le matériau. Ainsi, les trois temps de maintien ont permis d'obtenir plusieurs niveaux d'écoulement et donc des microstructures distinctes.

Enfin, il est important de noter que les valeurs de porosité matricielle atteintes à l'issue de la mise en œuvre sont trop élevées pour pouvoir se placer dans l'intervalle compris entre 30% et 40%vol. qui est associé au concept de composites à matrice faible. Autrement dit, il serait nécessaire de répéter plusieurs fois le cycle imprégnation-séchage pour pouvoir atteindre les conditions requises. Toutefois, dans le cadre de ces travaux, une telle répétition n'a pas été réalisée.

5.1.2 Description microscopique

En plus de la description des matériaux réalisée à l'échelle macroscopique, les microstructures ont été observées au MEB. En particulier, l'étude est centrée autour de l'interface fibre/matrice puisque celle-ci contrôle le comportement mécanique des CMC oxyde/oxyde. D'une part, les analyses réalisées après l'opération de séchage permettent d'étudier indirectement l'étape d'imprégnation du renfort fibreux par la suspension. D'autre part, les observations faites à l'issue du traitement de frittage décrivent l'état du matériau avant toute sollicitation.

5.1.2.1 Une répartition homogène des particules à l'issue de l'imprégnation

L'observation de la microstructure réalisée après l'opération de séchage permet d'étudier l'état du matériau post-imprégnation. Un exemple de microstructure est représenté sur la Figure 5.1.

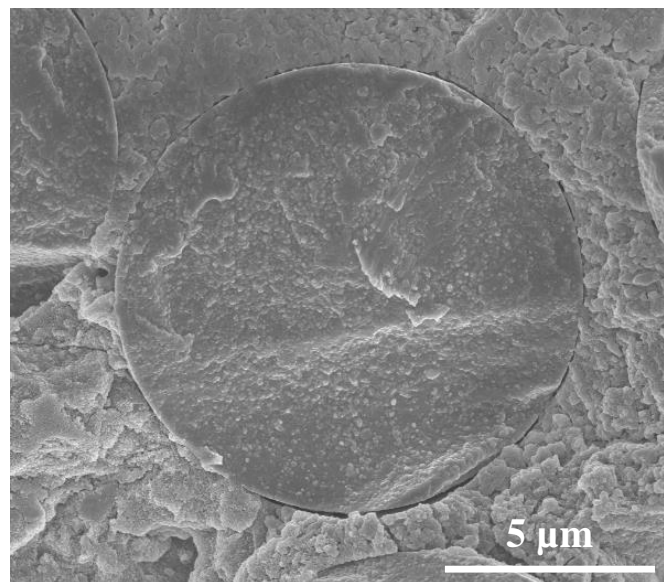


Figure 5.1 – Observation MEB de la microstructure des CMC oxyde/oxyde après l'étape de séchage. L'exemple représenté est associé à la proportion 59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2 .

Tout d'abord, les particules d'oxydes sont réparties de façon homogène autour des fibres même si quelques décohésions fibre/matrice peuvent être constatées. Cette observation confirme que le mouillage des suspensions est suffisant pour pouvoir mouiller correctement le renfort fibreux. Autrement dit, cette caractéristique n'est pas limitante au niveau du procédé de mise en œuvre.

Ensuite, il peut être observé que les particules sont bien réparties dans l'ensemble du volume dont, en particulier, entre les fibres, même si ces espaces peuvent être de petite taille. Cela implique que l'imprégnation du renfort fibreux par la suspension est convenable.

Enfin, des fissures matricielles peuvent être observées à cette étape du procédé. Celles-ci sont consécutives au retrait ayant eu lieu au cours du séchage. Ainsi, des défauts pouvant être à l'origine d'un endommagement précoce du matériau sont déjà présents avant le traitement de frittage.

5.1.2.2 Microstructures induites par l'écoulement progressif de la phase visqueuse au cours du frittage

La Figure 5.2 représente l'interface fibre/matrice, après l'étape de frittage, pour les six conditions matricielles investiguées dans cette partie.

D'après l'étude du comportement des compacts de poudres alumine-silice au cours du traitement thermique, les évolutions de la microstructure reposent sur des mécanismes de frittage par flux visqueux. Au cours du cycle, la viscosité de la silice diminue. Une phase visqueuse siliceuse se forme alors. Celle-ci s'écoule au sein de la microstructure. Les observations MEB confirment que l'écoulement de la phase visqueuse a bien eu lieu dans les matériaux composites.

Cependant, la présence des fibres limite le retrait macroscopique de la matrice au cours du frittage. Ainsi, deux mécanismes microstructuraux peuvent se produire. Soit le frittage de la matrice dans le composite conduit aux mêmes évolutions de la microstructure que dans le compact. En particulier, le réarrangement des particules d'alumine est possible. Dans ce cas, des hétérogénéités de densité se créent localement dans les zones riches en matrice. Elles peuvent alors être à l'origine de l'apparition de défauts précoces pouvant aller jusqu'à des fissurations matricielles. Soit un tel réarrangement des particules d'alumine n'a pas lieu. Autrement dit, la distance moyenne entre les entités solides de cette espèce se conserve. Dans ce cas, seul un écoulement de la phase visqueuse se produit. Celle-ci mouille les particules d'alumine en formant ou non des ponts entre elles.

Par rapport au cas des compacts de poudres, l'écoulement implique ici, au niveau du matériau composite, un mouillage des fibres par la phase visqueuse. Ce phénomène est mis en évidence sur l'observation MEB associée à la condition comprenant la proportion de silice la plus importante après le temps de maintien isotherme le plus long (Figure 5.2e). En effet, une coalescence de la phase visqueuse autour de la fibre est constatée. Le fait que celle-ci n'est discernable qu'après ce temps de maintien (pour la proportion nominale) confirme que le phénomène de mouillage, qui est lié à l'écoulement de la phase visqueuse, se fait progressivement au cours du cycle de frittage. Par ailleurs, ce phénomène est particulièrement important puisqu'il vient modifier les propriétés de l'interface fibre/matrice. Or, cette dernière est responsable de la tenue mécanique des CMC oxyde/oxyde.

Pour résumer, bien que les taux volumiques de fibres et les porosités matricielles soient similaires, l'écoulement progressif de la phase visqueuse lors du traitement thermique permet d'obtenir différentes microstructures. Ainsi, ces dernières laissent espérer des propriétés mécaniques distinctes entre deux conditions associées à une même proportion alumine-silice.

5.1 Caractérisation morphologique des matériaux composites pendant et après la mise en œuvre

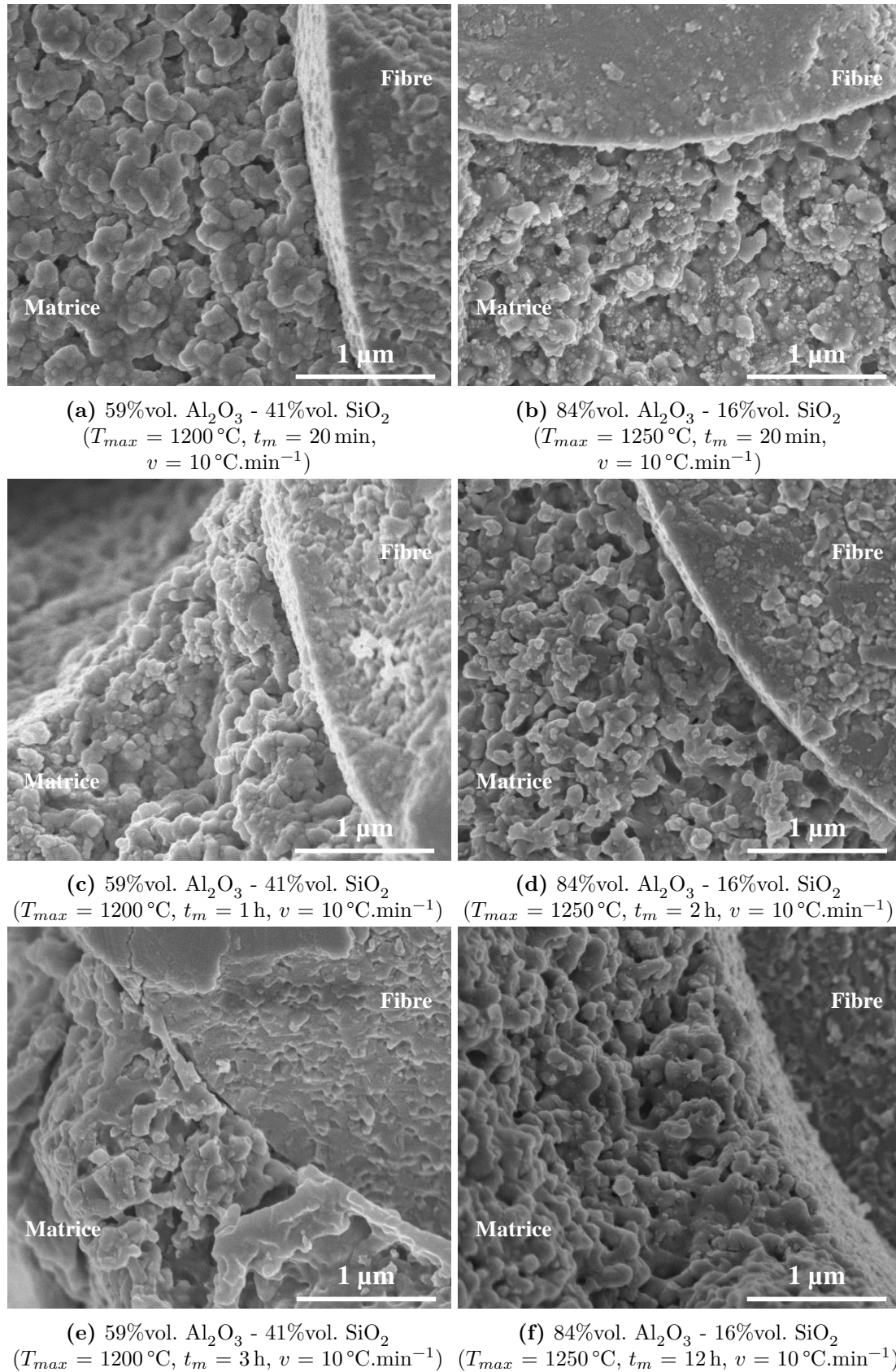


Figure 5.2 – Observations MEB de l'interface fibre/matrice des CMC oxyde/oxyde après l'étape de frittage

5.2 Caractérisation mécanique des composites oxydes unidirectionnels

Les composites oxydes unidirectionnels ont ensuite été caractérisés d'un point de vue mécanique. Différents types d'essais ont été menés ce qui a permis d'examiner, en plus du comportement élastique, les tenues mécaniques en compression diamétrale et en flexion quatre points. Ces propriétés sont, par ailleurs, interprétées au regard de la microstructure.

5.2.1 Comportement élastique des matériaux isotropes transverses

Le comportement élastique des CMC oxyde/oxyde a été étudié grâce aux essais de résonance acoustique. Ils ont permis de déterminer le module d'élasticité dans le sens longitudinal, d'identifier les propriétés élastiques des plaques UD et de suivre l'évolution du module d'élasticité dans le sens longitudinal en fonction de la température de sollicitation.

5.2.1.1 Diminution linéaire du module d'élasticité dans le sens longitudinal en fonction du temps de maintien isotherme du cycle de frittage

Le **module d'élasticité dans le sens longitudinal**, noté E_l , a été évalué sur des éprouvettes parallélépipédiques. Pour rappel, il est supposé que le **coefficient de Poisson** ν_{lt} est égal à 0,3. Les valeurs du module E_l , déterminées pour chacune des six conditions investiguées, sont indiquées dans la Table 5.4.

Table 5.4 – Modules d'élasticité dans le sens longitudinal des CMC oxyde/oxyde. Les valeurs moyennes et les intervalles de confiance à 95% sont indiqués.

(a) 59%vol. Al₂O₃ - 41%vol. SiO₂ - Conditions : ($T_{max} = 1200$ °C, $v = 10$ °C.min⁻¹)

Module E_l (GPa)	
$t_m = 20$ min	141 ± 10
$t_m = 1$ h	127 ± 9
$t_m = 3$ h	97 ± 9

(b) 84%vol. Al₂O₃ - 16%vol. SiO₂ - Conditions : ($T_{max} = 1250$ °C, $v = 10$ °C.min⁻¹)

Module E_l (GPa)	
$t_m = 20$ min	108 ± 12
$t_m = 2$ h	104 ± 9
$t_m = 12$ h	79 ± 10

Tout d'abord, il est important de noter que, pour l'ensemble des essais de résonance acoustique réalisés dans cette étude, les signaux sonores enregistrés pour les échantillons associés à la proportion nominale sont relativement de mauvaise qualité. Autrement dit, la détermination des fréquences propres est plus délicate dans ce cas. Toutefois, les intervalles de confiance à 95% sont de l'ordre de 10 GPa quelle que soit la condition investiguée.

Ensuite, bien que la caractérisation morphologique macroscopique des composites oxydes ait montré que, pour une proportion alumine-silice donnée, les trois traitements de frittage aboutissent à des valeurs de taux volumique de fibres et de porosité matricielle similaires, des différences significatives peuvent être observées au niveau des modules d'élasticité E_l . Une variation linéaire

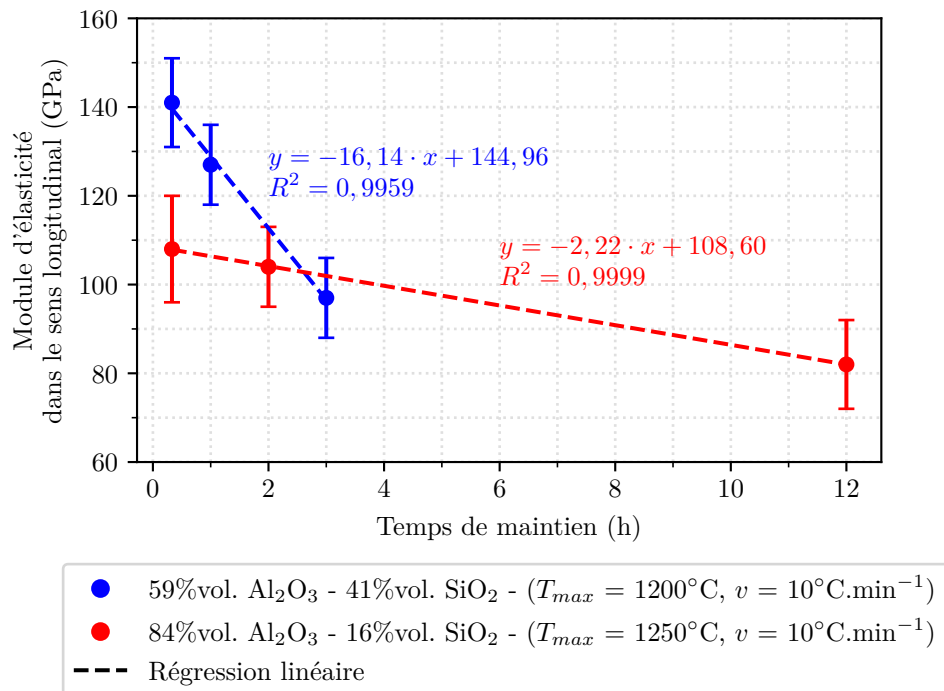


Figure 5.3 – Évolution du module d'élasticité dans le sens longitudinal des CMC oxyde/oxyde en fonction du temps de maintien considéré lors de l'étape de frittage. Les barres d'erreur représentent les intervalles de confiance à 95%.

de ce module avec le temps de maintien considéré lors du cycle thermique peut également être rapportée (Figure 5.3).

Plus le temps de maintien est long, plus le module E_l du composite sera faible. Ce type d'évolution peut être interprété à partir de la microstructure du matériau. En effet, plus la durée du palier isotherme est importante lors du frittage, plus le nombre de défauts liés aux hétérogénéités de densité augmente dans les zones riches en matrice. Ainsi, cet endommagement prématuré de la matrice, même si celle-ci se consolide localement, conduit à une diminution du module d'élasticité dans le sens longitudinal. En outre, cette variation linéaire implique que l'apparition de ces défauts locaux est proportionnelle au temps de maintien. Enfin, il semble que la valeur absolue de la pente de la droite est d'autant plus faible que la quantité de silice dans le mélange l'est. Ceci peut être corrélé au fait que l'aptitude au frittage de la matrice est favorisée pour un mélange riche en silice. Ainsi, les hétérogénéités de densité, responsables des défauts locaux, sont plus rapidement créées dans ce cas, ce qui implique que la diminution du module E_l soit plus sévère pour la proportion nominale.

5.2.1.2 Comparaison des propriétés élastiques des plaques composites UD aux données de la littérature

À partir des valeurs de E_l et de ν_{lt} , le **module d'élasticité dans le sens transverse** E_t et le **module de cisaillement** G_{lt} des plaques composites UD ont été identifiés par résonance acoustique. La Table 5.5 regroupe ces propriétés pour les six conditions investiguées.

Un fort abattement peut être observé entre les valeurs de E_l et de E_t . Cette différence est liée au fait que le module E_l est essentiellement dicté par les propriétés des fibres tandis que le module

Table 5.5 – Propriétés élastiques des plaques CMC oxyde/oxyde. Le coefficient de Poisson ν_{lt} est pris égal à 0,3.(a) 59%vol. Al₂O₃ - 41%vol. SiO₂ - Conditions : ($T_{max} = 1200$ °C, $v = 10$ °C.min⁻¹)

Propriétés élastiques (GPa)	E_l	E_t	G_{lt}
$t_m = 20$ min	141	22	4
$t_m = 1$ h	127	14	6
$t_m = 3$ h	97	28	7

(b) 84%vol. Al₂O₃ - 16%vol. SiO₂ - Conditions : ($T_{max} = 1250$ °C, $v = 10$ °C.min⁻¹)

Propriétés élastiques (GPa)	E_l	E_t	G_{lt}
$t_m = 20$ min	108	19	6
$t_m = 2$ h	104	27	8
$t_m = 12$ h	82	10	11

E_t est principalement conditionné par les caractéristiques de la matrice poreuse. De plus, le module G_{lt} augmente avec le temps de maintien considéré lors du traitement de frittage.

Les propriétés élastiques identifiées dans cette étude peuvent être comparées à des résultats de la littérature. En effet, Shi *et al.* [148] ont calculé, à la suite d'une campagne d'essais mécaniques, les propriétés élastiques de composites oxydes unidirectionnels mis en œuvre par enroulement filamentaire et associant des fibres Nextel™ 610 et une matrice poreuse en alumine ($V_f = 39,3\%$ et $p_m = 44,6\%$). Ces CMC oxyde/oxyde, dénommés WHIPOX™ (*Wound Highly Porous OXide ceramic matrix composite*), sont développés par le centre allemand pour l'aéronautique et pour l'astronautique (DLR - *Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt*). Les auteurs précisent, entre autres, les valeurs suivantes : $E_l = 211,2$ GPa, $E_t = 56,2$ GPa et $G_{lt} = 40,0$ GPa. Les propriétés élastiques identifiées dans le cadre de ces travaux de thèse sont inférieures aux résultats rapportés par Shi *et al.*. Ces écarts s'expliquent notamment par le fait que, pour un taux volumique de fibres similaire, la porosité matricielle des composites Nextel™ 610/Al₂O₃-SiO₂ est plus importante que celle du composite WHIPOX™. De plus, ce dernier contient uniquement de l'alumine. Or, le module d'élasticité de l'alumine est cinq fois plus élevé que celui de la silice.

En outre, l'ensemble des valeurs de la Table 5.5 a été considéré pour l'analyse quantitative des essais de compression diamétrale.

5.2.1.3 Diminution du module d'élasticité dans le sens longitudinal avec la température de sollicitation

Pour les deux proportions alumine-silice, les éprouvettes parallélépipédiques associées aux conditions intermédiaires de frittage, c'est-à-dire $t_m = 1$ h pour le cas nominal et $t_m = 2$ h pour l'autre, ont également été caractérisées en température. La Figure 5.4 représente l'évolution du module E_l lors de la montée en température.

Dans le cas d'une sollicitation thermique, le module d'élasticité dans le sens longitudinal diminue lorsque la température augmente. Cette variation comprend deux domaines linéaires. À basse température, il s'agit de l'évolution classique de E_l en fonction de la température puisque la force des liaisons atomiques diminue. En revanche, à haute température, l'évolution de E_l est liée aux transformations physico-chimiques subies par la silice. Pour rappel, celle-ci est toujours amorphe, même à l'issue de la mise en œuvre et surtout du frittage. En particulier, le changement de pente s'opérant autour de 750 °C correspond à la dévitrification de la silice. À 1050 °C, le

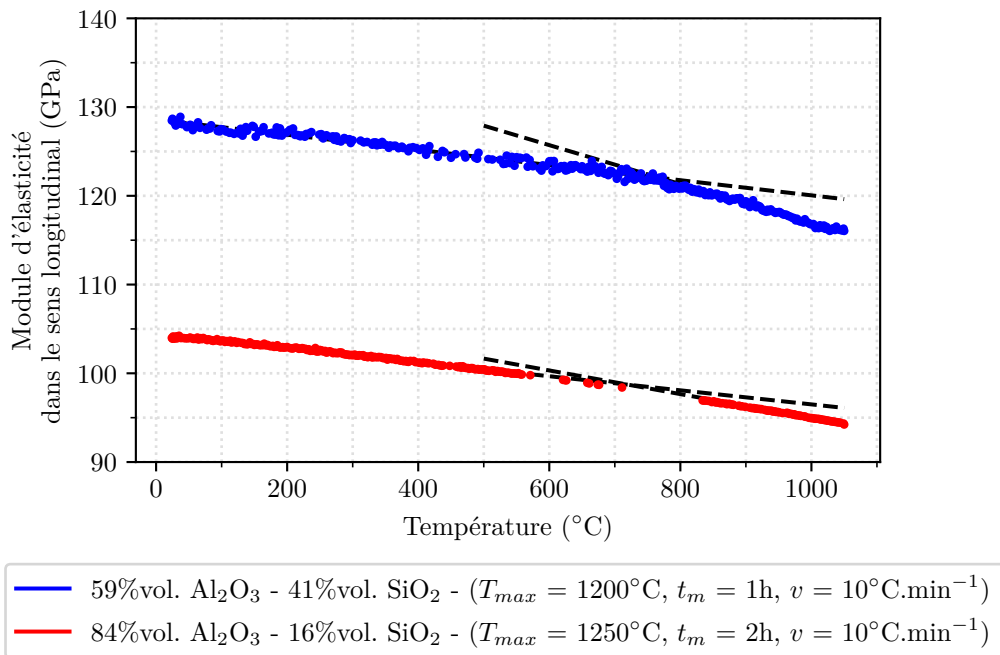


Figure 5.4 – Évolution du module d'élasticité dans le sens longitudinal des CMC oxyde/oxyde lors de la montée en température. Vitesse de chauffe : $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

module E_l est égal à 116 GPa pour la condition nominale et à 94 GPa pour l'autre. Ces valeurs sont conservées au cours du maintien, pendant 1 h, à cette température. Cela implique que les mécanismes de frittage par flux visqueux de la matrice bi-composant ne sont pas réactivés à ce niveau de température. Autrement dit, la microstructure du matériau n'est pas modifiée au cours du maintien. Enfin, les courbes correspondant au refroidissement sont identiques à celles représentées sur la Figure 5.4. En particulier, les matériaux retrouvent leurs valeurs initiales de module E_l après retour à température ambiante. Autrement dit, les phénomènes physiques responsables de cette évolution sont entièrement réversibles.

5.2.2 Comportement en compression diamétrale dans le sens longitudinal

Des essais de compression diamétrale ont été menés, à température ambiante, sur des éprouvettes composites¹. Par ailleurs, une rupture en traction, amorcée au centre de l'éprouvette, est favorisée. Ainsi, ces essais permettent de caractériser indirectement les liaisons entre les fibres et la matrice. La Figure 5.5 représente un exemple typique de courbe force-déplacement obtenue lors de ces essais.

La valeur de la force diminue avec le déplacement. Par rapport au cas des compacts de poudres, plusieurs discontinuités apparaissent ici. Elles correspondent à la libération progressive de l'énergie emmagasinée dans l'éprouvette. Ce type de comportement est classiquement observé pour des matériaux composites. À partir de la valeur maximale de la force, des propriétés élastiques du CMC oxyde/oxyde déterminées précédemment et des dimensions de l'éprouvette, il est possible de calculer la **contrainte à rupture** σ_{max} (Table 5.6).

1. Pour rappel, ces essais n'ont pas été réalisés pour la condition (84%vol. Al_2O_3 - 16%vol. SiO_2 , $T_{max} = 1250^{\circ}\text{C}$, $t_m = 12\text{h}$, $v = 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) car l'usinage n'a pas permis d'obtenir des éprouvettes intègres du fait de la fragilité du matériau.

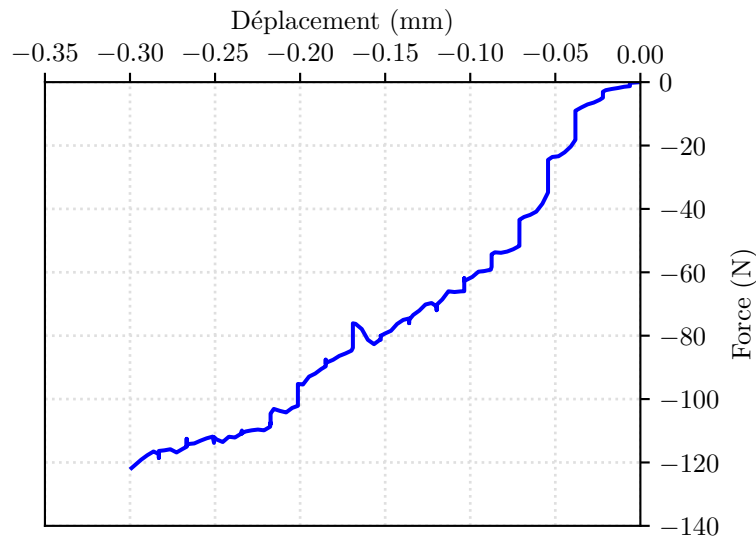


Figure 5.5 – Courbe typique force-déplacement obtenue lors des essais de compression diamétrale. L'exemple représenté correspond à une éprouvette associée à la condition 59%vol. Al₂O₃ - 41%vol. SiO₂ - ($T_{max} = 1200\text{ °C}$, $t_m = 1\text{ h}$, $v = 10\text{ °C.min}^{-1}$).

Table 5.6 – Contraintes à rupture en compression diamétrale des CMC oxyde/oxyde, à température ambiante, dans le sens longitudinal. Les valeurs moyennes et les intervalles de confiance à 95% sont indiqués.

(a) 59%vol. Al₂O₃ - 41%vol. SiO₂ - Conditions : ($T_{max} = 1200\text{ °C}$, $v = 10\text{ °C.min}^{-1}$)

	σ_{max} (MPa)
$t_m = 20\text{ min}$	$1,81 \pm 0,53$
$t_m = 1\text{ h}$	$4,91 \pm 1,73$
$t_m = 3\text{ h}$	$5,34 \pm 0,92$

(b) 84%vol. Al₂O₃ - 16%vol. SiO₂ - Conditions : ($T_{max} = 1250\text{ °C}$, $v = 10\text{ °C.min}^{-1}$)

	σ_{max} (MPa)
$t_m = 20\text{ min}$	$2,96 \pm 0,25$
$t_m = 2\text{ h}$	$10,12 \pm 1,10$

Comme pour les autres caractérisations mécaniques réalisées au cours de cette étude, les valeurs de contrainte à rupture sont significativement différentes d'une condition de frittage à une autre pour une même proportion alumine-silice. Autrement dit, cela confirme qu'au-delà du taux volumique de fibres et de la porosité matricielle, la morphologie de la microstructure joue un rôle important dans la tenue mécanique des composites oxydes. Pour une proportion alumine-silice donnée, la contrainte à rupture en compression diamétrale augmente avec le temps de maintien considéré lors du cycle de frittage. Ce résultat est lié à l'augmentation de la force des liaisons entre les fibres et la matrice du fait du mouillage progressif des fibres par la phase visqueuse. Par ailleurs, la valeur maximale est obtenue pour la condition (84%vol. Al₂O₃ - 16%vol. SiO₂ - $t_m = 2\text{ h}$). Or, les échantillons associés à cette condition contiennent moins de fibres et sont plus poreux que ceux associés à la proportion nominale. Ainsi, cela met également en évidence une influence de la proportion alumine-silice sur les propriétés mécaniques.

Des essais de compression diamétrale avaient également été menés sur des compacts de poudres frittés. Toutefois, la présence des fibres et la contribution de l'interface fibre/matrice viennent, dans le cas des composites, s'ajouter au comportement de la matrice. Ainsi, toute comparaison entre les deux matériaux s'avère délicate.

5.2.3 Comportement en flexion quatre points dans le sens longitudinal

Des éprouvettes composites parallélépipédiques ont été sollicitées, à température ambiante, dans le sens longitudinal, en flexion quatre points. Un exemple de courbe force-déplacement obtenue au cours de ces essais est représenté sur la Figure 5.6.

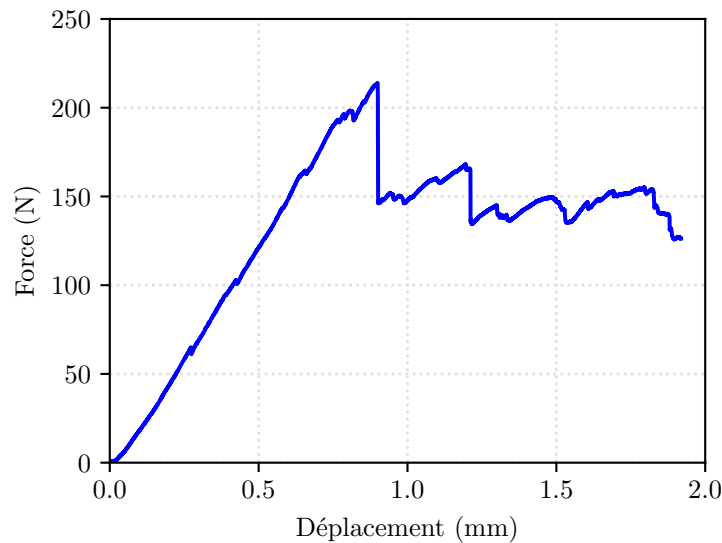


Figure 5.6 – Courbe typique force-déplacement obtenue lors des essais de flexion quatre points sur éprouvettes parallélépipédiques sollicitées, à température ambiante, dans le sens longitudinal. L'exemple représenté correspond à une éprouvette associée à la condition 59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2 - ($T_{max} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, $t_m = 1\text{ h}$, $v = 10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Le graphe montre un comportement quasi-linéaire jusqu'à ce que la force atteigne sa valeur maximale. Les irrégularités proviennent du fait que, suite à l'imprégnation du renfort fibreux par la suspension, une fine couche de matrice existe sur les faces des éprouvettes. Au cours de la sollicitation, cette couche se fissure progressivement ce qui provoque de légers abattements de charge mais la pente de la courbe est conservée. Une fois que la force a atteint sa valeur maximale, une diminution progressive par paliers s'opère. Ce comportement, classique dans le cas des matériaux composites, traduit une libération progressive de l'énergie emmagasinée par l'éprouvette. Celle-ci peut résulter de la rupture successive de fibres ou de phénomènes de délaminage. En identifiant la force maximale sur la courbe, il est possible de calculer la **contrainte normale maximale** $\sigma_{flexion}$, qui correspond à la contrainte de traction sur la face inférieure de l'échantillon, et la **contrainte de cisaillement maximale** $\tau_{flexion}$ au niveau du plan médian de l'éprouvette (Table 5.7).

Pour une proportion alumine-silice donnée, les valeurs des contraintes sont significativement différentes bien que les conditions de frittage conduisent à des composites présentant des taux volumiques de fibres et des porosités matricielles similaires. Ainsi, cela confirme que la morphologie

Table 5.7 – Contraintes normales et contraintes de cisaillement maximales obtenues lors des essais de flexion quatre points sur éprouvettes parallélépipédiques sollicitées, à température ambiante, dans le sens longitudinal. Les valeurs moyennes et les intervalles de confiance à 95% sont indiqués. Les modes de rupture sont également précisés pour les six conditions investiguées.

(a) 59%vol. Al₂O₃ - 41%vol. SiO₂ - Conditions : ($T_{max} = 1200\text{ °C}$, $v = 10\text{ °C.min}^{-1}$)

	$\sigma_{flexion}$ (MPa)	$\tau_{flexion}$ (MPa)	Mode de rupture
$t_m = 20\text{ min}$	120 ± 18	$4,5 \pm 0,8$	Délaminage
$t_m = 1\text{ h}$	314 ± 28	$10,5 \pm 0,8$	Délaminage
$t_m = 3\text{ h}$	245 ± 12	$8,7 \pm 0,8$	Délaminage

(b) 84%vol. Al₂O₃ - 16%vol. SiO₂ - Conditions : ($T_{max} = 1250\text{ °C}$, $v = 10\text{ °C.min}^{-1}$)

	$\sigma_{flexion}$ (MPa)	$\tau_{flexion}$ (MPa)	Mode de rupture
$t_m = 20\text{ min}$	151 ± 29	$5,4 \pm 0,7$	Délaminage
$t_m = 2\text{ h}$	338 ± 20	$13,0 \pm 0,9$	Délaminage
$t_m = 12\text{ h}$	159 ± 15	$6,2 \pm 0,6$	Rupture des fibres

de la matrice, à travers la répartition de la phase visqueuse dans la microstructure, est importante d'un point de vue mécanique. Les valeurs de contraintes les plus faibles sont obtenues pour les conditions de frittage impliquant le temps de maintien le plus court tandis que les valeurs les plus élevées sont atteintes pour un temps de maintien moyen. Lorsque ce temps est long, les niveaux de contraintes sont intermédiaires. Par conséquent, même si la porosité matricielle des échantillons est supérieure à l'intervalle caractéristique des composites à matrice faible, il existerait un temps de maintien permettant de maximiser les propriétés mécaniques du matériau dans le cas d'une sollicitation en flexion 4 points.

Ces valeurs de $\sigma_{flexion}$ peuvent aussi être comparées à des données de la littérature. Volkmann *et al.* [149] ont mesuré une contrainte normale maximale en flexion quatre points de $284 \pm 12\text{ MPa}$ sur des composites oxydes WHIPOX™ ($V_f = 37\%$ et $p_m = 46\%$).

Deux modes de rupture ont été observés au cours des essais. Dans le cas général, la rupture est consécutive à un **délaminage** (Figure 5.7a). Celui-ci se produit au niveau du plan médian de l'éprouvette. Ainsi, la contrainte de cisaillement maximale est critique à ce niveau. De plus, des observations MEB de zones situées de part et d'autre du plan médian mettent en évidence la présence de fissures matricielles (Figure 5.7b). Celles-ci sont réparties à intervalle régulier le long des fibres. De plus, ces observations montrent que, lorsque les fissures matricielles parviennent jusqu'à l'interface, elles provoquent une décohésion entre la fibre et la matrice et empêchent ainsi la rupture prématurée des fibres. Ce type de comportement respecte le concept de composites à matrice faible puisque la porosité de la matrice confère au matériau composite une certaine tolérance à l'endommagement.

Pour la condition 84%vol. Al₂O₃ - 16%vol. SiO₂ - $t_m = 12\text{ h}$, et uniquement dans ce cas, le délaminage et la **rupture des fibres** sont responsables de la rupture de l'éprouvette (Figure 5.8a). Ici, la contrainte normale est plus critique. De plus, les observations MEB des faciès montrent une rupture corrélée des fibres (Figure 5.8b). Par conséquent, dans cette configuration, la matrice ne joue pas son rôle de déviateur de fissures. Autrement dit, les liaisons entre les fibres et la matrice sont fortes. Ceci est renforcé par le fait qu'une quantité importante de matrice subsiste à la surface des fibres. Ainsi, lorsque les fissures matricielles se propagent au niveau des interfaces, elles conduisent à la rupture prématurée des fibres.

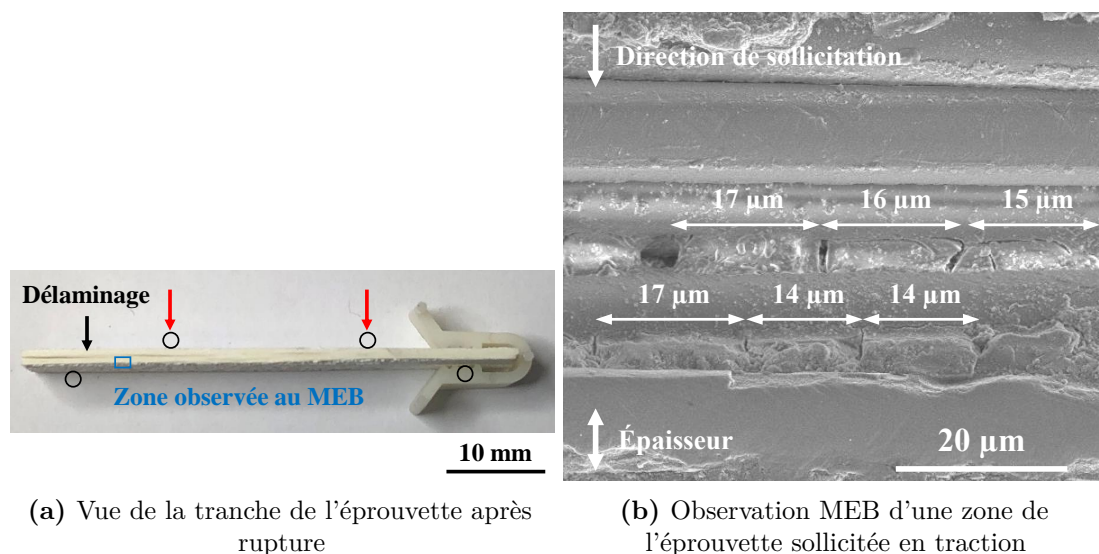


Figure 5.7 – Observations des éprouvettes parallélépipédiques après sollicitation en flexion quatre points. L'exemple représenté est une éprouvette associée à la condition 59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2 - ($T_{max} = 1200^\circ\text{C}$, $t_m = 1\text{ h}$, $v = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

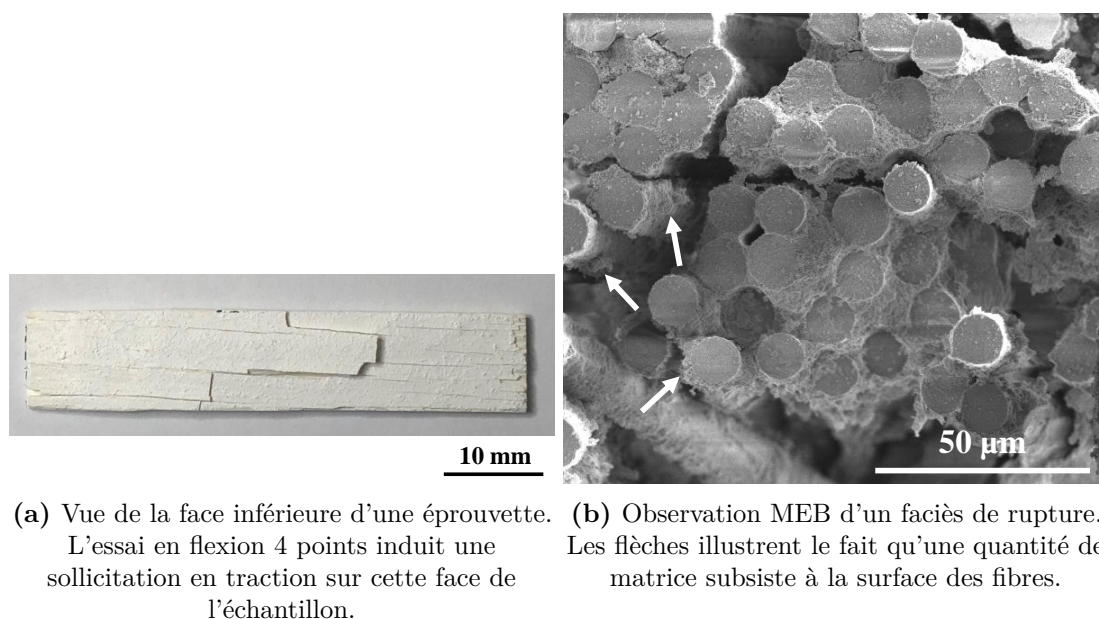


Figure 5.8 – Observations des éprouvettes parallélépipédiques après sollicitation en flexion quatre points - Cas d'une rupture des fibres. Condition : 84%vol. Al_2O_3 - 16%vol. SiO_2 - ($T_{max} = 1250^\circ\text{C}$, $t_m = 12\text{ h}$, $v = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

L'analyse des modes de rupture confirme une nouvelle fois qu'outre le taux volumique de fibres et la porosité matricielle, la morphologie de la matrice bi-composant alumine-silice joue un rôle important dans la tenue mécanique des CMC oxyde/oxyde. Dès lors, les relations microstructure/propriétés peuvent être analysées.

Au niveau du matériau composite, l'augmentation de la durée du palier isotherme lors du cycle de frittage implique :

- Un accroissement du nombre de défauts locaux dans les zones riches en matrice. Ces défauts peuvent alors conduire à davantage de fissurations matricielles.
- Et un renforcement des liaisons de l'interface fibre/matrice suite au phénomène de mouillage des fibres par la phase visqueuse. Soit l'interface reste suffisamment faible et permet la déviation des fissures. L'effort mécanique est alors repris par les fibres. Soit elle est forte ce qui favorise la propagation des fissures au niveau des fibres, entraînant ainsi leur rupture prématurée.

Pour des temps de maintien courts, la matrice est peu résistante et l'interface fibre/matrice est faible. Par conséquent, la rupture du composite est due au délaminage et sa résistance mécanique est peu élevée. Pour des temps intermédiaires, l'interface fibre/matrice se renforce mais reste suffisamment faible pour jouer son rôle de déviateur de fissures. Ainsi, le mode de rupture est identique mais la résistance mécanique du composite augmente. En revanche, pour de longs temps de maintien, le nombre de défauts dans les zones riches en matrice devient critique puisque de plus en plus de fissures matricielles sont amorcées, ce qui conduit à une diminution de la résistance mécanique du composite. De plus, l'interface fibre/matrice peut devenir suffisamment forte pour ne plus dévier ces fissures mais favoriser leur propagation au niveau des fibres. Dès lors, la rupture du matériau est liée à une rupture corrélée et prématurée des fibres. Ce type de comportement a été observé pour la condition 84%vol. Al₂O₃ - 16%vol. SiO₂ - $t_m = 12$ h.

En conclusion, un compromis entre le nombre de défauts locaux dans les zones riches en matrice et l'intensité des liaisons à l'interface fibre/matrice doit être recherché pour assurer une tenue mécanique des composites utilisant une matrice alumine-silice.

5.3 Conclusion du chapitre

La dernière partie de ces travaux de thèse concerne l'étude de CMC oxyde/oxyde associant des fibres Nextel™ 610 et une matrice poreuse $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. À ce titre, des plaques composites UD ont été mises en œuvre et caractérisées en considérant six conditions matricielles (deux proportions alumine-silice et trois traitements de frittage pour chaque proportion).

La morphologie des matériaux a tout d'abord été caractérisée d'un point de vue macroscopique à travers le calcul du taux volumique de fibres et de la porosité matricielle. Leurs microstructures ont ensuite été observées au MEB en se focalisant sur l'interface fibre/matrice. Par la suite, une caractérisation mécanique des matériaux a été entreprise. Celle-ci a permis d'étudier, d'une part, le comportement élastique des composites et, d'autre part, les résistances mécaniques en compression diamétrale et en flexion quatre points.

Pour une proportion alumine-silice donnée, les trois conditions de frittage ont abouti à des taux volumiques de fibres et de porosités matricielles similaires. Par conséquent, la présence des fibres limite le retrait macroscopique de la matrice au cours du traitement thermique. Cependant, des évolutions de la microstructure ont eu lieu étant donné que ce système bi-composant repose sur des mécanismes de frittage par flux visqueux. En effet, l'écoulement de la phase visqueuse siliceuse dans le matériau induit des hétérogénéités de densité dans les zones riches en matrice. Celles-ci sont responsables de la création de défauts locaux au niveau de ces espaces. Un phénomène de mouillage des fibres par la phase visqueuse a également été mis en évidence. Celui-ci conduit à un renforcement des liaisons de l'interface fibre/matrice.

Les diverses évolutions microstructurales induites par l'écoulement de la phase visqueuse dans le matériau conditionnent les propriétés mécaniques des CMC oxyde/oxyde. Les propriétés élastiques des plaques composites UD ont été déterminées. Le module d'élasticité du composite dans le sens longitudinal diminue linéairement avec le temps de maintien considéré lors du frittage du fait de l'augmentation du nombre de défauts locaux dans les zones riches en matrice. De plus, au cours d'une sollicitation thermique et pour une condition matricielle donnée, une diminution réversible de ce module se produit avec la température si celle-ci ne réactive pas les mécanismes de frittage de la matrice. Ensuite, la contrainte à rupture en compression diamétrale augmente avec le temps de maintien considéré lors du frittage. Ceci est à corrélérer au renforcement des liaisons de l'interface fibre/matrice. Enfin, la tenue mécanique des matériaux en flexion quatre points repose sur un compromis entre le nombre de défauts locaux et la force des liaisons de l'interface fibre/matrice.

Pour finir, l'influence de la proportion alumine-silice sur le comportement a pu être discutée qualitativement à travers les liens entre cette proportion et les caractéristiques de la matrice associée, comme l'aptitude au frittage et la résistance mécanique.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Les composites à matrice céramique oxyde/oxyde peuvent être considérés pour des applications structurales opérant, en continu, sous environnement oxydant à des températures comprises entre 500 °C et 900 °C. C'est, par exemple, le cas dans les zones proches des moteurs d'avions là où des CMC plus classiques de type SiC/SiC ne peuvent être envisagés du fait de leur faible résistance à l'oxydation. La particularité des CMC entièrement oxydes est de reposer sur le concept de composites à matrice faible. Autrement dit, la tolérance à l'endommagement est assurée par une microporosité répartie de manière homogène et occupant 30% à 40% du volume matriciel. Ainsi, l'ensemble des étapes de la mise en œuvre de ces matériaux doit permettre d'aboutir à une telle microstructure. En particulier, deux d'entre elles sont essentielles : l'imprégnation du renfort fibreux par la suspension et le frittage de la matrice. En outre, les CMC oxyde/oxyde reposant sur une matrice alumine-silice sont très prometteurs étant donné que ce système bi-composant présente de bonnes propriétés mécaniques jusqu'à 1000 °C et permet, en plus, de ralentir les mécanismes de dégradation à haute température des fibres Nextel™ 610. Toutefois, aucune étude de la littérature n'a considéré le cas où ces espèces étaient toutes les deux présentes, initialement, sous forme de particules.

Cette thèse s'intéresse à l'**élaboration de composites à matrice céramique oxyde/oxyde utilisant une telle matrice alumine-silice**. En outre, l'objectif de ces travaux est d'étudier le comportement de ce système matriciel bi-composant au cours des différentes étapes clés de la mise en œuvre, c'est-à-dire d'établir les **relations procédé/microstructure/propriétés**, afin de proposer une composition optimale de la matrice au regard du procédé et des propriétés visées.

Tout d'abord, étant donné que la répartition homogène des particules dans les espaces inter- et intra-mèches repose sur la capacité de la suspension à s'écouler au sein du renfort fibreux lors de l'étape d'imprégnation, une **étude du comportement rhéologique des suspensions d'oxydes** a été menée. Le comportement est gouverné simultanément par trois phénomènes physiques même si l'un d'eux prédomine sur les deux autres suivant la concentration volumique en particules et suivant la vitesse de cisaillement qui est appliquée. En effet, aux faibles vitesses, les suspensions peu chargées sont dominées par les mouvements browniens. Plus la fraction volumique solide est élevée, plus les interactions colloïdales deviennent importantes. Dans tous les cas, l'augmentation de la vitesse de cisaillement provoque une rhéofluidification du système jusqu'à atteindre un plateau à viscosité constante au niveau duquel les interactions hydrodynamiques sont prédominantes. En outre, la concentration volumique en particules constitue la caractéristique

essentielle d'une suspension. Son influence sur la viscosité a été examinée en identifiant puis en interprétant la fraction volumique solide maximale. Dans le cas monodisperse, cette valeur traduit macroscopiquement l'intensité des interactions colloïdales pouvant exister localement entre les particules. De plus, cette fraction limite dépend de la distribution en taille des particules, ce qui, dans le cas des présentes suspensions bi-composant, inclut, entre autres, la proportion alumine-silice. Le modèle développé pour rendre compte de cette influence a permis de mettre en évidence l'existence d'un point maximal ($\xi^* = 0,84$; $\phi_{max,II}^* = 0,479$). Celui-ci est particulièrement intéressant d'un point de vue du procédé mais également du matériau. En effet, il implique qu'il est possible d'apporter une quantité d'alumine similaire au cas monodisperse tout en incluant un maximum de particules de silice, ce qui permettra, d'une part, de former de nombreuses liaisons siliceuses au cours du frittage et, d'autre part, de limiter l'apparition des fissures de retrait lors du traitement thermique. Toutefois, l'identification des domaines de prédominance des phénomènes physiques, qui peut être, dans certains cas, réalisée quantitativement à l'aide de l'approche adimensionnelle, montre une modification majeure du comportement rhéologique des suspensions à partir d'une fraction volumique solide seuil, définissant la transition entre le domaine brownien et le domaine colloïdal. Ceci peut être particulièrement limitant pour la processabilité du matériau.

Ensuite, le **comportement de compacts de poudres alumine-silice au cours du frittage** a été étudié. En effet, ce traitement thermique constitue une étape essentielle de la mise en œuvre de composites à matrice céramique oxyde/oxyde puisqu'il doit permettre à la matrice d'acquiescer une microstructure respectueuse du concept de composites à matrice faible. Après avoir caractérisé les composés élémentaires, la description du comportement de compacts bi-composant a montré que le frittage du système alumine-silice repose sur des mécanismes spécifiques pour lesquels la température maximale et le temps de maintien présentent une influence significative. En effet, l'augmentation de la température maximale permet de diminuer la viscosité de la silice. Celle-ci forme alors une phase visqueuse. Au cours du temps, son écoulement au sein de la microstructure permet le réarrangement des particules d'alumine. Ces phénomènes contribuent ainsi à la densification partielle du système binaire. Autrement dit, l'évolution de la microstructure de la matrice repose sur des mécanismes de frittage par flux visqueux. En outre, la compétition entre les forces capillaires et visqueuses explique la cinétique de densification. De plus, une équivalence microstructure-retrait a été mise en évidence. Elle implique qu'une même microstructure matricielle peut être obtenue par différents chemins thermiques, ce qui est particulièrement intéressant pour l'élaboration de CMC oxyde/oxyde. En effet, les paramètres de frittage peuvent, dès lors, être adaptés suivant les besoins relatifs à la fabrication des matériaux composites. Ensuite, des liens entre la microstructure du système alumine-silice et ses propriétés mécaniques ont été établis. En particulier, la contrainte à rupture en compression diamétrale augmente linéairement lorsque la porosité diminue. De plus, dans le cadre de l'équivalence microstructure-retrait, les propriétés mécaniques sont indépendantes du chemin thermique, ce qui renforce le potentiel de cette équivalence pour la mise en œuvre. Enfin, l'étude de l'influence de la proportion alumine-silice sur l'évolution de la microstructure et sur les propriétés mécaniques a mis en évidence que le choix de la proportion du système matriciel du CMC oxyde/oxyde repose sur un compromis. D'un côté, l'aptitude au frittage est favorisée en augmentant la proportion de silice dans le mélange puisque cela permet de former un plus grand volume de phase visqueuse. D'un autre côté, les mélanges riches en alumine présentent des propriétés mécaniques plus élevées.

Enfin, l'**étude de CMC oxyde/oxyde** associant des fibres Nextel™ 610 et une matrice poreuse $Al_2O_3-SiO_2$ a été réalisée. Celle-ci s'est notamment attachée à comprendre le comportement de la matrice bi-composant dans le matériau composite unidirectionnel. La caractérisation morphologique a montré que le retrait macroscopique de la matrice est limité du fait de la présence des fibres. Toutefois, les trois conditions matricielles associées à une même proportion

alumine-silice présentent des microstructures distinctes. En effet, l'écoulement progressif de la phase visqueuse siliceuse dans le matériau a permis d'obtenir différents niveaux de répartition. En particulier, des hétérogénéités de densité dans les zones riches en matrice induisent des défauts locaux. De plus, un phénomène de mouillage des fibres par la phase visqueuse a été mis en évidence. Celui-ci conduit à un renforcement des liaisons de l'interface fibre/matrice. Le comportement élastique des composites ainsi que leurs tenues mécaniques en compression diamétrale et en flexion quatre points ont été caractérisés. L'augmentation de la durée du palier isotherme lors du cycle de frittage conduit, d'une part, à une diminution du module d'élasticité dans le sens longitudinal et, d'autre part, à une augmentation de la contrainte à rupture en compression diamétrale. Aussi, la tenue mécanique du matériau en flexion quatre points est liée à la présence des défauts locaux mais également à la force des liaisons de l'interface fibre/matrice. Des relations microstructure/propriétés ont ainsi pu être établies. Enfin, l'influence de la proportion alumine-silice sur le comportement des matériaux composites a pu être discutée qualitativement à partir de la comparaison avec le cas des compacts de poudres frittés.

Pour résumer, cette thèse a permis de comprendre le comportement de la matrice alumine-silice au cours de l'élaboration de composites à matrice céramique oxyde/oxyde. En particulier, des relations procédé/microstructure/propriétés ont pu être établies. En effet, une compréhension fine du comportement rhéologique des suspensions d'oxydes et du comportement du système alumine-silice au cours du frittage a été acquise. Aussi, l'importance de la proportion alumine-silice a été soulignée au cours des différentes étapes de ces travaux. Enfin, l'ensemble de ces éléments a permis d'analyser le comportement de la matrice bi-composant dans le matériau composite.

Perspectives

Plusieurs perspectives peuvent être identifiées à l'issue de ces travaux de thèse.

Tout d'abord, l'ensemble des résultats obtenus au cours de l'étude du comportement rhéologique des suspensions d'oxydes permet de construire une base de données expérimentales sur laquelle pourra s'appuyer une démarche de simulation numérique visant à modéliser les écoulements lors de l'imprégnation de préformes fibreuses. Une telle démarche permettra, entre autres, de rendre compte de l'influence des différents paramètres sur la répartition homogène des particules dans les différents espaces. Outre les propriétés des suspensions, cela comprend, par exemple, les caractéristiques du renfort ou les paramètres propres au procédé d'imprégnation. Par la suite, plusieurs éléments de compréhension pourront être enrichis en venant compléter la démarche effectuée dans la présente étude. D'un côté, l'influence du ratio de tailles des particules sur la fraction volumique solide maximale des suspensions bi-composant a été soulignée. Toutefois, afin d'approfondir la compréhension, il serait nécessaire de réaliser un plan d'expériences faisant intervenir plusieurs ratios de tailles entre les particules. D'un autre côté, l'approche adimensionnelle effectuée ici présente certaines limites si la taille des particules est nanométrique ou si la suspension contient au moins deux populations de particules. En particulier, par rapport à la mise en œuvre de CMC oxyde/oxyde, il pourrait être intéressant d'identifier précisément, dans ces deux cas, la fraction volumique solide seuil correspondant à la modification majeure du comportement rhéologique entre le domaine brownien et le domaine colloïdal. De plus, une estimation de la viscosité dans ces deux domaines permettrait de compléter totalement les connaissances relatives à la rhéologie de ces suspensions.

Ensuite, plusieurs perspectives peuvent être établies en réponse à l'étude du comportement de compacts de poudres alumine-silice au cours du frittage. Premièrement, d'autres paramètres peuvent être investigués. Les études associées permettraient, d'une part, d'établir les différents impacts sur les mécanismes de densification et sur les propriétés mécaniques et, d'autre part, de

renforcer la compréhension entre les différentes étapes de la mise en œuvre de CMC oxyde/oxyde. Par exemple, l'étude de l'influence du ratio de tailles des particules sur le processus de frittage compléterait les résultats obtenus au niveau de la rhéologie des suspensions d'oxydes. La porosité initiale des compacts constitue un autre exemple. Celui-ci est particulièrement intéressant puisqu'il permettrait de relier directement la porosité matricielle du composite cru, obtenue à l'issue de l'étape d'imprégnation, avec les propriétés de la matrice frittée. Cependant, la principale difficulté associée à cette étude réside dans la préparation d'éprouvettes ayant une compacité initiale relativement faible. D'autre part, la caractérisation mécanique du système alumine-silice fritté pourrait être réalisée en considérant d'autres types d'essais afin de pouvoir étudier le comportement du matériau dans le cas de sollicitations plus complexes et proches de celles subies par la matrice lors de la vie du matériau composite. Toutefois, la préparation d'éprouvettes représentatives du système matriciel peut également constituer une difficulté. Ensuite, les mécanismes de densification partielle du système alumine-silice ont été identifiés. Une démarche de simulation peut aussi être envisagée. Celle-ci permettrait de modéliser, entre autres, la compétition entre les forces capillaires et visqueuses afin d'approfondir la compréhension de ces phénomènes. À ce titre, des observations MEB *in-situ* complèteraient cette approche puisqu'elles permettraient de suivre l'évolution de la microstructure au cours du traitement thermique et non *a posteriori*. Enfin, comme cela est souvent le cas pour les matériaux céramiques, un dopage de la matrice peut être envisagé. En effet, l'ajout d'éléments en faible quantité permettrait d'améliorer l'aptitude au frittage du système, par exemple en diminuant la viscosité de la phase visqueuse, ou de procurer de nouvelles propriétés au matériau comme des propriétés diélectriques.

Enfin, l'étude du comportement des matériaux composites oxydes utilisant une matrice alumine-silice doit être approfondie. En premier lieu, des renforts bidirectionnels ou tridirectionnels peuvent être considérés. Cela permettra de comparer plus facilement les performances de ce système matriciel avec d'autres approches de la littérature. De même, des procédés par voie liquide, tels que le procédé RTM, peuvent être envisagés afin de se rapprocher des méthodes industrielles. Par ailleurs, la technique de caractérisation par résonance acoustique peut être considérée pour effectuer un suivi de la densification de la matrice au cours du frittage du composite. Au-delà des aspects liés à la mise en œuvre, la caractérisation mécanique des matériaux pourrait mettre en jeu d'autres modes de sollicitation afin de déterminer les propriétés des CMC dans des configurations proches de celles rencontrées par les pièces composites au cours de leurs utilisations. En outre, les essais de compression diamétrale, généralement entrepris sur des matériaux céramiques, ont ici été adaptés aux composites. Ce type d'essais est particulièrement intéressant puisqu'il permet de solliciter le CMC suivant différentes orientations par rapport à l'axe des fibres. L'approfondissement de ces tests permettrait, entre autres, de caractériser plus finement l'interface fibre/matrice. Aussi, l'existence de la phase visqueuse siliceuse constitue la principale particularité de ce système matriciel par rapport à d'autres. Sa présence impacte au premier ordre le comportement mécanique du composite à haute température. Ainsi, l'étude de la tenue en température de ces CMC est nécessaire. Enfin, une caractérisation mécanique approfondie permettra d'alimenter un modèle d'endommagement des matériaux composites à matrice bi-composant alumine-silice, ce qui se révélera utile lors des phases de dimensionnement de nouvelles pièces composites.

Pour résumer, les perspectives proposées ci-dessus permettent d'approfondir la compréhension du comportement des CMC oxyde/oxyde utilisant une matrice alumine-silice, aussi bien au cours de leur élaboration que de leur utilisation, de sorte à faciliter le développement de ces matériaux dans le cadre d'applications industrielles.

Mouillage des suspensions d'oxydes

La réussite de l'étape d'imprégnation du renfort par la matrice repose sur la capacité de la suspension à s'écouler au sein de la structure fibreuse. Ainsi, la suspension doit, entre autres, « mouiller » correctement les fibres. Par conséquent, il est nécessaire de caractériser, au préalable, la capacité de mouillage des suspensions afin de s'assurer que ce phénomène ne soit pas limitant lors de la mise en œuvre des composites. Pour ce faire, des mesures d'angles de contact ont été réalisées. Aussi, les effets liés à l'utilisation d'un tensioactif ont été étudiés.

Cette annexe est divisée en trois parties. Tout d'abord, une courte introduction présente les notions relatives au mouillage et à la mouillabilité à travers la définition de l'angle de contact. Puis, le tensioactif ainsi que la méthode utilisée pour mesurer l'angle de contact sont décrits avant d'exposer les résultats obtenus.

A.1 Comportement statique d'un liquide en contact avec une surface solide

Lorsqu'un liquide est en contact avec la surface d'un solide, il adhère de manière plus ou moins importante suivant l'affinité qu'il possède avec cette surface. Deux notions sont représentatives de cette adhérence. D'une part, il y a la contribution du liquide. C'est-à-dire sa capacité à mouiller une surface. Il s'agit du **mouillage**. D'autre part, il y a la contribution de la surface, appelée **mouillabilité**. Elle caractérise l'aptitude de la surface à être mouillée par un liquide. Ces deux notions, étroitement liées, sont caractérisées par l'angle de contact.

Lorsqu'une goutte de liquide est mise en contact avec la surface d'un solide, il se forme un **angle de contact** θ_c tel que représenté sur la Figure A.1.

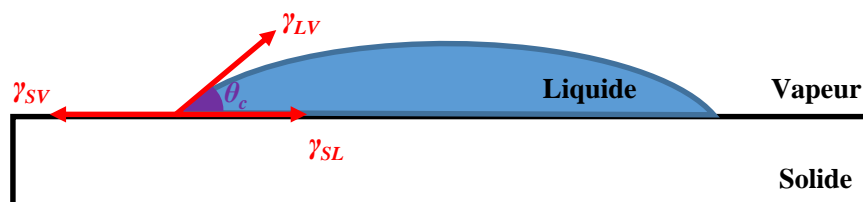


Figure A.1 – Schéma représentatif du contact d'une goutte de liquide avec la surface d'un solide

La formation de cet angle est régie par les tensions de surface (ou tensions superficielles) existant aux différentes interfaces : γ_{SV} la tension de surface de l'interface solide-vapeur, γ_{LV} celle de l'interface liquide-vapeur et γ_{SL} celle de l'interface solide-liquide. L'ensemble de ces grandeurs est relié par la **relation de Young-Dupré** :

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta_c - \gamma_{SV} + \gamma_{SL} = 0 \quad (\text{A.1})$$

Lorsque le mouillage est parfait, l'angle de contact est nul. Cependant, ce cas est rare. On parle dès lors de mouillage partiel. Ainsi, plus une goutte va s'étaler, autrement dit plus l'angle de contact est faible, plus la surface sera qualifiée de mouillable. En outre, le mouillage et la mouillabilité dépendent de nombreux paramètres comme la pression, la température, l'hygrométrie ou la rugosité de la surface. De plus, l'utilisation d'un agent mouillant ou tensioactif permet de modifier les tensions superficielles de sorte à diminuer l'angle de contact et ainsi améliorer le mouillage et/ou la mouillabilité.

A.2 Mesure de l'angle de contact

Différentes suspensions ont été considérées : une suspension de silice chargée à 14%vol., une suspension d'alumine chargée à 25%vol. et une suspension bi-composant (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2) chargée à 25%vol. D'autre part, le **tensioactif** BYK-348 (BYK Additives & Instruments, Germany) a été retenu pour cette étude. Il s'agit d'un tensioactif siliconé (*polyether-modified siloxane*) possédant une masse volumique de $1,06 \text{ g.cm}^{-3}$ [150].

Pour chaque famille de suspensions, **trois configurations** ont été investiguées :

- Cas A : Une goutte de la suspension seule (c'est-à-dire sans tensioactif) est déposée directement sur le substrat (plaque) d'alumine. Celui-ci matérialise les fibres Nextel™ 610 en alumine utilisées comme renfort pour le composite.
- Cas B : Une faible quantité de tensioactif (10 μl de tensioactif pour 10 g de suspension) est ajoutée au préalable dans la suspension avant de déposer une goutte de liquide sur le substrat.
- Cas C : Dans cette configuration, le tensioactif n'est pas ajouté à la suspension mais il est préalablement déposé, sous la forme d'une couche fine et uniforme, à la surface du substrat.

Ainsi, l'utilisation du tensioactif permet de modifier, d'un côté, le mouillage des suspensions (cas B) et, d'un autre côté, la mouillabilité du substrat (cas C).

Expérimentalement, une goutte de liquide est déposée à la surface du substrat à l'aide d'une seringue micrométrique. Un système d'acquisition d'images (DIGIDROP MCAT, GBX, France) permet de photographier le contact entre le liquide et le substrat. L'angle θ_c est ensuite mesuré sur les images à l'aide du logiciel ImageJ. Les valeurs, indiquées par la suite, correspondent à la moyenne obtenue sur trois mesures indépendantes (trois gouttes de liquide différentes).

A.3 Mouillage des suspensions et effets du tensioactif

Les angles de contact, observés pour les suspensions de silice, d'alumine et bi-composant, sont respectivement représentés sur les Figures A.2, A.3 et A.4.

Les mêmes observations peuvent être rapportées pour les trois familles de suspensions. Seules, elles présentent un angle de contact de l'ordre de 30° , ce qui correspond à un mouillage correct. L'ajout du tensioactif dans la suspension permet de diminuer cette valeur. Autrement dit, le

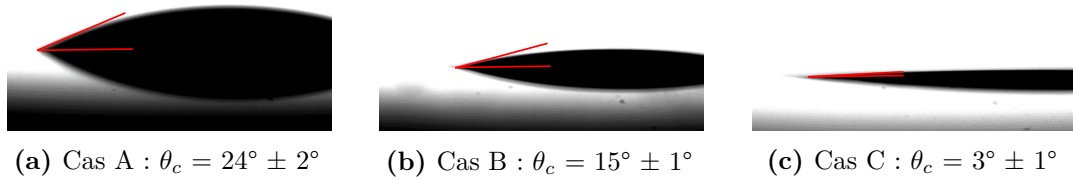


Figure A.2 – Angles de contact entre la suspension de silice et le substrat pour les trois configurations étudiées

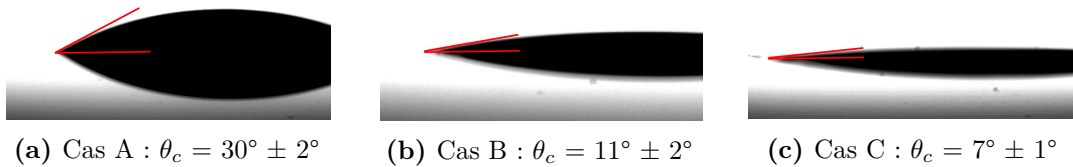


Figure A.3 – Angles de contact entre la suspension d'alumine et le substrat pour les trois configurations étudiées

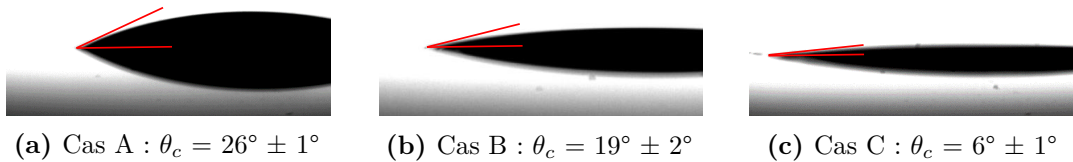


Figure A.4 – Angles de contact entre la suspension bi-composant et le substrat pour les trois configurations étudiées

tensioactif améliore le mouillage des suspensions. Toutefois, la configuration la plus favorable correspond au cas C. En effet, les plus petits angles de contact sont obtenus lorsque le tensioactif est directement déposé sur le substrat. Cela revient à dire que le tensioactif améliore également la mouillabilité du substrat.

Cependant, bien que le tensioactif permette de favoriser l'affinité entre la suspension et le substrat au niveau du contact, celui-ci ne sera pas utilisé lors de la mise en œuvre des CMC oxyde/oxyde étant donné que les suspensions présentent initialement un mouillage correct.

Évaluation des propriétés élastiques de plaques CMC oxyde/oxyde par résonance acoustique

Dans le cadre de la caractérisation des composites oxydes, le module d'élasticité dans le sens longitudinal E_l a été déterminé expérimentalement par résonance acoustique en supposant que le coefficient de Poisson ν_{lt} est égal à 0,3 (cf. Section 2.5.2.3). Par ailleurs, il est également nécessaire de connaître le module d'élasticité dans le sens transverse E_t et le module de cisaillement G_{lt} pour pouvoir analyser quantitativement les résultats des essais de compression diamétrale (cf. Section 2.5.2.2). Dans ce but, les propriétés élastiques des CMC oxyde/oxyde ont été évaluées à partir d'essais de résonance acoustique réalisés sur les plaques composites. Une démarche, inspirée des travaux de Lauwagie *et al.* [151], a été considérée. Celle-ci combine une approche expérimentale et une approche numérique.

L'objectif de cette annexe est de présenter la méthode mise en place au cours de ces travaux. Tout d'abord, les fréquences de résonance des plaques ont été déterminées expérimentalement. Puis, une simulation numérique de la résonance acoustique a été réalisée. La comparaison entre les valeurs numériques et expérimentales des fréquences permet alors d'identifier les propriétés élastiques des CMC oxyde/oxyde.

B.1 Détermination expérimentale des fréquences de résonance

Pour chacune des six conditions investiguées dans cette étude, une seule plaque CMC oxyde/oxyde a été caractérisée, directement après élaboration, par résonance acoustique. Pour rappel, les dimensions nominales des plaques sont $100 \times 45 \times e_e$ mm³ et les fibres sont orientées dans le sens de la longueur (sens longitudinal).

Les essais, menés par l'entreprise Aurock, ont été réalisés sur un montage RFDA Basic (IMCE, Belgium) dans une configuration en torsion. Les mesures ont été effectuées à température ambiante. Les six premières fréquences de résonance ont été déterminées (Table B.1). Étant donné la géométrie des échantillons, ces fréquences sont associées à plusieurs modes de vibration (torsion, flexion ou modes mixtes). Par ailleurs, les valeurs correspondant aux modes 4 et 5 n'ont pas pu être identifiées dans certains cas car l'intensité des signaux associés était faible.

Table B.1 – Fréquences expérimentales des six premiers modes de résonance des plaques CMC oxyde/oxyde(a) 59%vol. Al₂O₃ - 41%vol. SiO₂ - Conditions : ($T_{max} = 1200$ °C, $v = 10$ °C.min⁻¹)

Fréquences (Hz)	Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4	Mode 5	Mode 6
$t_m = 20$ min	416	1069	1453	2075	2210	2773
$t_m = 1$ h	528	1106	1542	1831	-	2970
$t_m = 3$ h	577	1090	1561	-	2478	2965

(b) 84%vol. Al₂O₃ - 16%vol. SiO₂ - Conditions : ($T_{max} = 1250$ °C, $v = 10$ °C.min⁻¹)

Fréquences (Hz)	Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4	Mode 5	Mode 6
$t_m = 20$ min	645	1092	1647	-	2719	2974
$t_m = 2$ h	676	1119	1712	-	2890	3062
$t_m = 12$ h	924	1169	1990	-	-	3089

B.2 Simulation numérique de la résonance acoustique

Les essais de résonance acoustique ont été reproduits numériquement à l'aide du code de calcul Abaqus (Version 6.14 - Dassault Systèmes, France) basé sur la méthode des éléments finis. Un modèle 2D-plan déformable de type coque a été considéré. Chaque dimension de la géométrie correspond à la valeur moyenne de trois mesures effectuées à l'aide d'un pied à coulisse (résolution de la mesure : $\pm 0,01$ mm). La plaque est maillée avec des éléments coques à 4 nœuds (S4R¹). La taille d'une maille est de 1 mm de côté. La masse volumique de la plaque, indiquée dans le modèle, est calculée à partir de la mesure de la masse et des dimensions. Les propriétés élastiques (E_l , E_t , G_{lt} et ν_{lt}) sont également définies dans le module « Matériau » (type : *lamina*). Le modèle éléments finis réalise une analyse fréquentielle de la plaque libre, c'est-à-dire sans condition limite. Ainsi, suivant les propriétés élastiques données en entrée, les six premières fréquences sont calculées en sortie.

Il est supposé que le coefficient de Poisson ν_{lt} est égal à 0,3 et que le module d'élasticité dans le sens longitudinal E_l correspond à la valeur identifiée lors des essais sur les éprouvettes parallélépipédiques. Ainsi, il reste à déterminer les propriétés E_t et G_{lt} . Pour cela, un plan d'expériences numériques, dans lequel les valeurs de ces deux grandeurs varient respectivement entre 10 GPa et 30 GPa et entre 1 GPa et 15 GPa avec un pas de 1 GPa, a été réalisé à l'aide d'un script Python. Ainsi, pour chaque plaque, 315 calculs ont été réalisés. Dès lors, les valeurs de E_t et G_{lt} des matériaux CMC oxyde/oxyde correspondent aux données qui minimisent l'écart entre les fréquences déterminées expérimentalement et celles obtenues par simulation numérique. Cet écart est défini comme la somme des écarts relatifs au carré.

Dans tous les cas, les six premiers modes de résonance obtenus par simulation numérique sont identiques. Une représentation visuelle est proposée en Figure B.1. En particulier, elle permet de comprendre la faible intensité des signaux associés aux modes 4 et 5. En effet, ces deux modes sont dominés par les propriétés élastiques transverses du composite. De plus, la longueur d'une plaque (sens longitudinal) est deux fois plus grande que sa largeur (sens transverse). Ainsi, l'intensité de ces modes est faible.

1. « A 4-node general-purpose shell, reduced integration with hourglass control, finite membrane strains » (Documentation Abaqus 6.14).

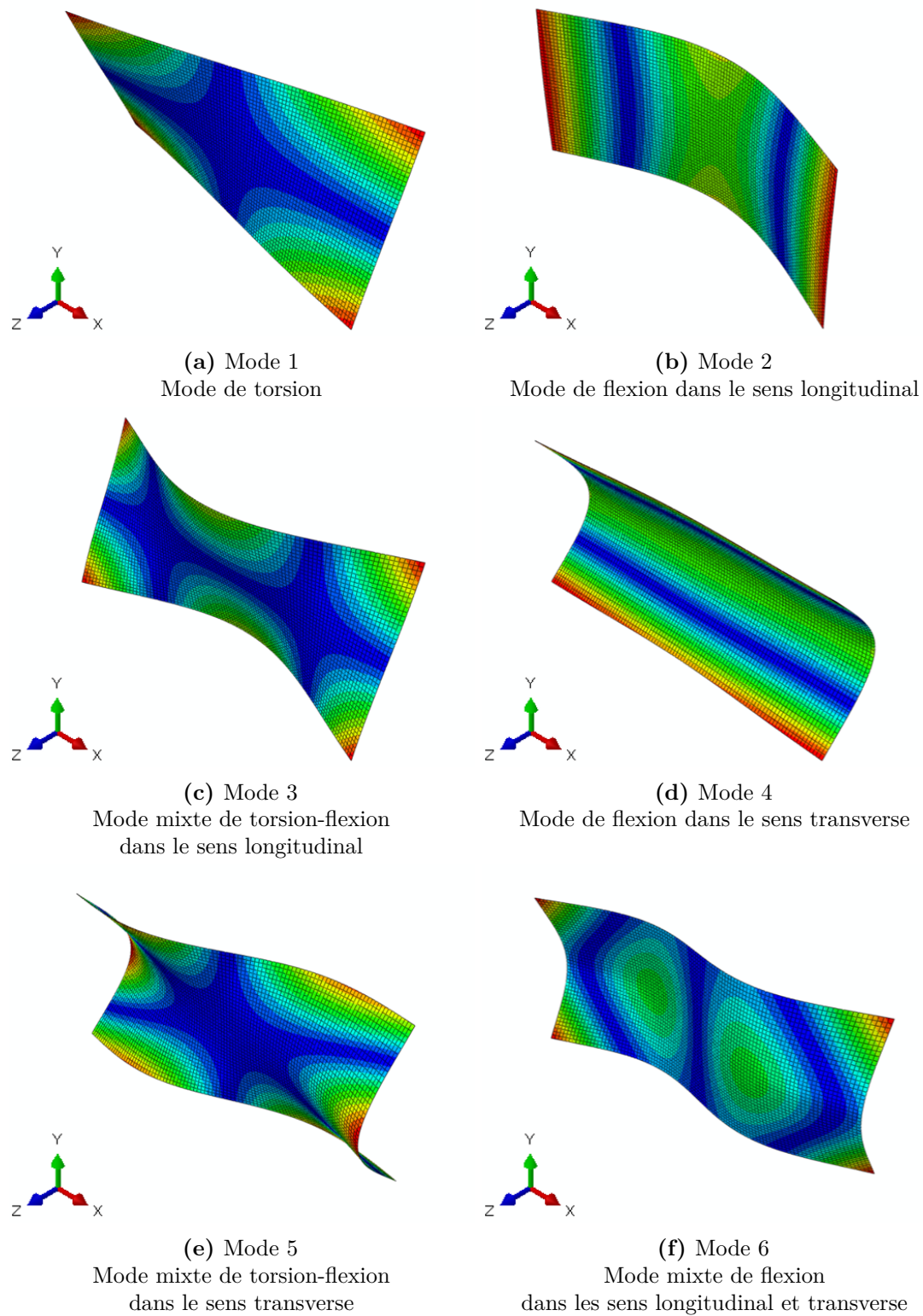


Figure B.1 – Représentation visuelle des six premiers modes de résonance obtenus par simulation numérique. Le sens longitudinal des plaques est défini par la direction X des repères. La grandeur physique représentée correspond à l'amplitude des déplacements.

B.3 Propriétés élastiques des plaques CMC oxyde/oxyde

Les valeurs des propriétés élastiques permettant de minimiser l'écart entre les fréquences déterminées expérimentalement et celles obtenues par simulation numérique sont indiquées dans la Table B.2. En outre, les fréquences numériques associées à ces valeurs sont reprises dans la Table B.3. Par ailleurs, il est important de souligner que le modèle éléments finis considère une représentation idéalisée des plaques. Ainsi, les imperfections (écarts de parallélisme, variations d'épaisseur, etc.), pouvant impacter les valeurs des fréquences, ne sont pas prises en compte.

Table B.2 – Propriétés élastiques des plaques CMC oxyde/oxyde. Le coefficient de Poisson ν_{lt} est pris égal à 0,3.

(a) 59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2 - Conditions : ($T_{max} = 1200\text{ °C}$, $v = 10\text{ °C.min}^{-1}$)

Propriétés élastiques (GPa)	E_l	E_t	G_{lt}
$t_m = 20\text{ min}$	141	22	4
$t_m = 1\text{ h}$	127	14	6
$t_m = 3\text{ h}$	97	28	7

(b) 84%vol. Al_2O_3 - 16%vol. SiO_2 - Conditions : ($T_{max} = 1250\text{ °C}$, $v = 10\text{ °C.min}^{-1}$)

Propriétés élastiques (GPa)	E_l	E_t	G_{lt}
$t_m = 20\text{ min}$	108	19	6
$t_m = 2\text{ h}$	104	27	8
$t_m = 12\text{ h}$	82	10	11

Table B.3 – Fréquences des six premiers modes de résonance des plaques CMC oxyde/oxyde obtenues par simulation numérique. Les écarts relatifs, calculés à partir des valeurs expérimentales, sont également indiqués.

(a) 59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2 - Conditions : ($T_{max} = 1200\text{ °C}$, $v = 10\text{ °C.min}^{-1}$)

Fréquences (Hz)	Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4	Mode 5	Mode 6
$t_m = 20\text{ min}$	407	1033	1323	2073	2215	2836
	2,2%	3,4%	8,9%	0,1%	0,2%	2,3%
$t_m = 1\text{ h}$	544	1060	1527	1862	2145	2915
	3,0%	4,2%	1,0%	1,7%	-	1,9%
$t_m = 3\text{ h}$	598	976	1561	2613	2634	2929
	3,6%	10,5%	0%	-	6,3%	1,2%

(b) 84%vol. Al_2O_3 - 16%vol. SiO_2 - Conditions : ($T_{max} = 1250\text{ °C}$, $v = 10\text{ °C.min}^{-1}$)

Fréquences (Hz)	Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4	Mode 5	Mode 6
$t_m = 20\text{ min}$	631	1170	1733	2444	2725	3232
	2,2%	7,1%	5,2%	-	0,2%	8,7%
$t_m = 2\text{ h}$	674	1088	1749	2656	2867	3107
	0,3%	2,8%	2,2%	-	0,8%	1,5%
$t_m = 12\text{ h}$	933	1135	1998	2187	2706	3137
	1,0%	2,9%	0,4%	-	-	1,6%

Application de la théorie D.L.V.O. aux suspensions de silice

La théorie D.L.V.O., permettant d'établir le bilan des forces attractives et répulsives agissant entre deux particules dispersées dans une suspension, a été appliquée dans le cas de la silice. La démarche mis en œuvre dans la Section 3.2.3.1 et ne prenant en compte que les forces de Van der Waals et les forces de répulsion électrostatique, a été répétée ici avec les valeurs numériques suivantes (Table C.1).

Table C.1 – Valeurs numériques utilisées lors de l'application de la théorie D.L.V.O. aux suspensions de silice

	Valeurs numériques	Commentaires
Littérature		
	$A_{ss} = 4,6 \times 10^{-21} \text{ J}$	[152]
	$\epsilon_r = 81$	[126]
Mesures		
	$r_s = 12 \text{ nm}$	(Zetasizer Nano ZS, Malvern Panalytical Ltd., UK)
	$T = 293 \text{ K}$	Température ambiante (20 °C)
	$\zeta = -56,5 \text{ mV}$	Mesuré au pH naturel (Acoustosizer IIs, Colloidal Dynamics LLC, USA)
	$\sigma_e = 1050 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Mesurée au pH naturel (Acoustosizer IIs, Colloidal Dynamics LLC, USA)
Calculs		
	$\epsilon = 7,17 \times 10^{-10} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$	Eq 3.5
	$I = 13,6 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$	Eq 3.7
	$\kappa^{-1} = 2,63 \text{ nm}$	Eq 3.6

L'évolution du potentiel total en fonction de la distance de séparation entre les surfaces de deux particules de silice est représentée sur la Figure C.1. Le profil de V_T fait apparaître une valeur maximale pour $d_{ss} - 2r_s = 0,2 \text{ nm}$. La hauteur de la barrière énergétique est évaluée à $35 k_B.T$. Aussi, le potentiel V_T atteint 1% de cette valeur pour une distance de séparation entre les surfaces des particules de 12,6 nm. En outre, ce potentiel s'annule pour $d_{ss} - 2r_s = 31,2 \text{ nm}$ et un minimum secondaire, de faible intensité ($-1 \times 10^{-4} k_B.T$), existe pour $d_{ss} - 2r_s = 35,9 \text{ nm}$.

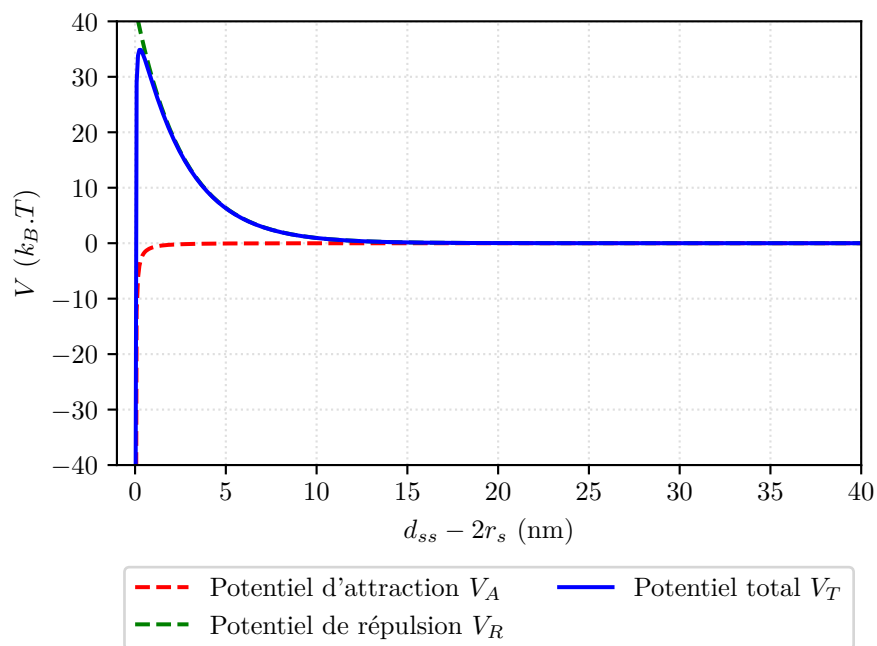


Figure C.1 – Évolution du potentiel total de la théorie D.L.V.O. en fonction de la distance de séparation entre les surfaces de deux particules de silice

Influence du ratio de tailles des particules sur la fraction volumique solide maximale

Le modèle développé dans la Section 3.3 permet de rendre compte de l'évolution de la fraction volumique solide maximale de la suspension bi-composant en fonction de la proportion alumine-silice. Il s'appuie, entre autres, sur des considérations géométriques relatives à l'arrangement pris par les particules. Il suppose notamment que le ratio de tailles entre les particules est suffisamment élevé pour pouvoir formuler certaines hypothèses concernant cet arrangement. En outre, la fraction volumique solide maximale dépend de la distribution en taille des particules. Ainsi, en plus de la proportion alumine-silice, le ratio de tailles des particules peut également avoir une influence.

L'objectif de cette annexe est donc de proposer un enrichissement du modèle afin de pouvoir rendre compte également de l'effet du ratio de tailles des particules sur la fraction volumique solide maximale de la suspension bi-composant. En outre, étant donné que les dimensions des particules considérées dans ces travaux sont fixes, l'influence de ce paramètre sera traité en s'appuyant sur des données de la littérature.

D.1 Enrichissement du modèle

D'après la Section 3.3, l'évolution de la fraction volumique solide maximale de la suspension bi-composant en fonction de la proportion alumine-silice peut être décrite, sur le domaine saturé en particules d'alumine, par :

$$\phi_{max,II} = \frac{\phi_{max,I,a}}{\xi} \quad (D.1)$$

et, sur le domaine saturé en particules de silice, par :

$$\phi_{max,II} = \phi_{max,I,s} \cdot \frac{1/\xi}{1/\xi - 1 + \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3} \quad (D.2)$$

L'idée est d'inclure, dans ce modèle, une dépendance au ratio de tailles λ_r des particules.

Tout d'abord, l'effet de ce paramètre n'intervient pas au niveau de l'équation D.1. En effet, d'après la définition de la proportion ξ , cette équation est valable quelque soit la valeur de λ_r .

En outre, l'influence de ce ratio définit plutôt la proportion ξ^* à partir de laquelle il n'est plus possible d'ajouter de particules de silice dans l'arrangement formé par les particules d'alumine. Autrement dit, cela définit la transition vers l'autre domaine.

Ainsi, l'effet du ratio de tailles λ_r intervient au niveau de l'équation D.2 correspondant au domaine saturé en particules de silice. Celle-ci peut également s'écrire :

$$\phi_{max,II} = \phi_{max,I,s} \cdot \frac{1}{1 - \xi + \xi \cdot \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3} \quad (D.3)$$

$$\phi_{max,II} = \phi_{max,I,s} \cdot \left[1 + \frac{\xi - \xi \cdot \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3}{1 - \xi + \xi \cdot \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3} \right] \quad (D.4)$$

$$\phi_{max,II} = \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3 \cdot \left[\frac{1}{\left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3} + \xi \cdot \frac{\frac{1}{\left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3} - \phi_{max,I,s}}{1 - \xi + \xi \cdot \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3} \right] \quad (D.5)$$

Cette équation donne, pour $\xi = 0$, $\phi_{max,II} = \phi_{max,I,s}$ et, pour $\xi = 1$, $\phi_{max,II} = \frac{1}{\left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3}$. Pour rappel, cela correspond au cas où λ_r tend vers l'infini. Dans le cas particulier $\lambda_r = 1$, cette équation doit conduire à $\phi_{max,II} = \phi_{max,I,a}$ pour $\xi = 1$. De plus, d'après les travaux de Sudduth [153], l'influence du ratio de tailles peut être décrite par une fonction exponentielle de type $e^{\alpha(1-\lambda_r)}$ avec $\alpha = 0,247$. Ainsi, en proposant, sur le domaine saturé en particules de silice, une expression du type :

$$\phi_{max,II} = \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3 \cdot \left[\frac{1}{\left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3} + \xi \cdot \frac{\frac{F(\lambda_r)}{\left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3} - \phi_{max,I,s}}{1 - \xi + \xi \cdot \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3} \right] \quad (D.6)$$

avec $F(\lambda_r) = 1 - \left(1 - \phi_{max,I,a} \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3\right) \cdot e^{\alpha(1-\lambda_r)}$, il est possible de satisfaire l'ensemble des conditions énoncées précédemment.

D.2 Validation avec des données de la littérature

Étant donné que les matières premières de cette étude font intervenir un unique ratio de tailles, il est nécessaire d'avoir recours à des données issues de la littérature pour pouvoir valider en partie ce modèle. Pour cela, les travaux de Van der Sman et Vollebregt [132] ont été considérés. Ces deux auteurs ont proposé un modèle permettant de décrire l'évolution de la fraction volumique solide maximale en fonction de la proportion des deux populations et du ratio de tailles. Ils se sont intéressés au cas particulier où les deux populations de particules, assimilées à des sphères dures, présentent une fraction volumique solide maximale, dans le cas monodisperse, égale à $\phi_{max,I} = 0,64$ (cas d'un arrangement aléatoire). De plus, ils ont comparé leur modèle à des données de la littérature en regroupant les travaux de Grondet et Petit [154], Biazzo *et al.* [155] et Farr et Groot [156].

Pour se placer dans le cas étudié par Van der Sman et Vollebregt, il suffit de considérer, dans les équations D.1 et D.6, que $\phi_{max,I,a} = \phi_{max,I,s} = 0,64$ et que $e_{II} = 0$ (hypothèse de sphères dures). La Figure D.1 compare le modèle décrit par ces équations aux données de la littérature.

Ce graphe montre que le modèle proposé ici représente correctement les données regroupées par Van der Sman et Vollebregt. Ainsi, cela permet de valider en partie ce modèle.

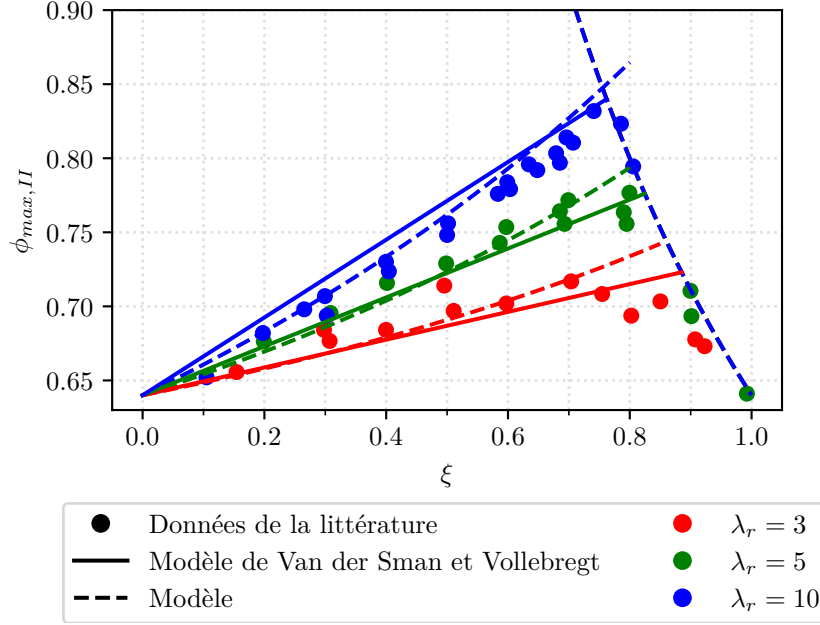


Figure D.1 – Comparaison aux données expérimentales du modèle proposé pour représenter l'évolution de la fraction volumique solide maximale d'une suspension bi-composant en fonction de la proportion des particules dans le mélange en tenant compte du ratio de tailles

D.3 Application au cas de cette étude

En résumé, l'évolution de la fraction volumique solide maximale de la suspension bi-composant en fonction de la proportion alumine-silice du mélange et du ratio de tailles des particules peut être décrite par :

$$\phi_{max,II} = \frac{\phi_{max,I,a}}{\xi} \quad (D.7)$$

sur le domaine saturé en particules d'alumine et par :

$$\phi_{max,II} = \phi_{max,I,s} \cdot \frac{1/\xi - 1 + \phi_{max,I,a} \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3 \cdot e^{\alpha \cdot (1 - \lambda_r)}}{1/\xi - 1 + \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3} \quad (D.8)$$

sur le domaine saturé en particules de silice.

Pour rappel, dans le cas du mélange alumine-silice de cette étude, les paramètres suivants sont à considérer : $\phi_{max,I,s} = 0,333$, $\phi_{max,I,a} = 0,402$ et $e_{II} = e_{\phi,a} = 23,2$ nm.

En outre, la Figure D.2 représente ce modèle lorsque λ_r est égal à 8,58 (ratio de tailles mis en jeu dans cette étude) et lorsque λ_r tend vers l'infini. Les deux courbes obtenues sont fortement similaires. De plus, elles demeurent dans l'intervalle de confiance à 95% des points expérimentaux obtenus au cours de ces travaux. Ainsi, cela permet de confirmer de nouveau l'hypothèse réalisée dans la Section 3.3 : le ratio de tailles des particules est suffisamment grand pour pouvoir assimiler l'arrangement à celui obtenu dans le cas d'un ratio infini.

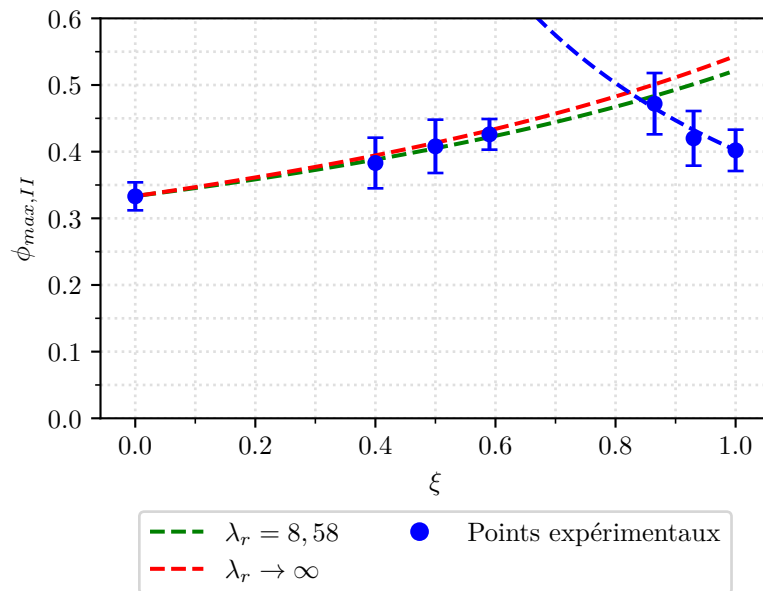


Figure D.2 – Comparaison du modèle aux données expérimentales pour différents ratios de tailles des particules

Validation des mécanismes de frittage du système alumine-silice

Les mécanismes de frittage responsables de la densification partielle du système alumine-silice ont été identifiés dans la Section 4.2.2.1. Au cours du traitement thermique, la viscosité de la silice diminue. Une phase visqueuse se forme alors. Son écoulement au sein de la microstructure est dicté par la compétition entre les forces capillaires et visqueuses et conduit également au réarrangement des particules d'alumine. En outre, l'évolution de la microstructure a été mise en évidence :

- en analysant les courbes dilatométriques et plus particulièrement l'évolution de l'allongement relatif final du mélange bi-composant en fonction du temps de maintien ;
- en observant la microstructure du système après différents temps de maintien ;
- et en analysant les spectres DRX après plusieurs traitements thermiques.

Cette annexe regroupe l'ensemble des résultats permettant de valider ces mécanismes de frittage pour d'autres températures maximales, dans le cas du mélange nominal (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2), et pour d'autres proportions alumine-silice (72, 84 et 92%vol. Al_2O_3).

E.1 59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2

E.1.1 $T_{max} = 1250^\circ\text{C}$

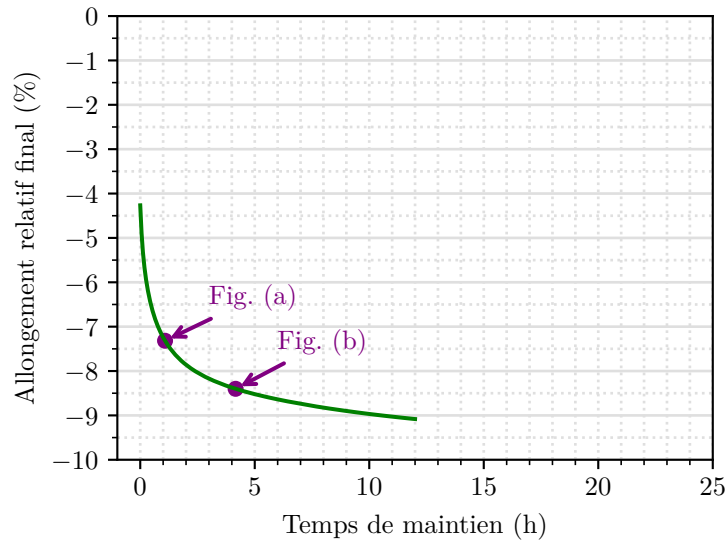


Figure E.1 – Évolution de l’allongement relatif final du mélange bi-composant (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2) en fonction du temps de maintien à $T_{max} = 1250^\circ\text{C}$. Condition : ($v = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Les marqueurs indiquent les configurations pour lesquelles la microstructure a été observée au MEB (cf. Figure E.3).

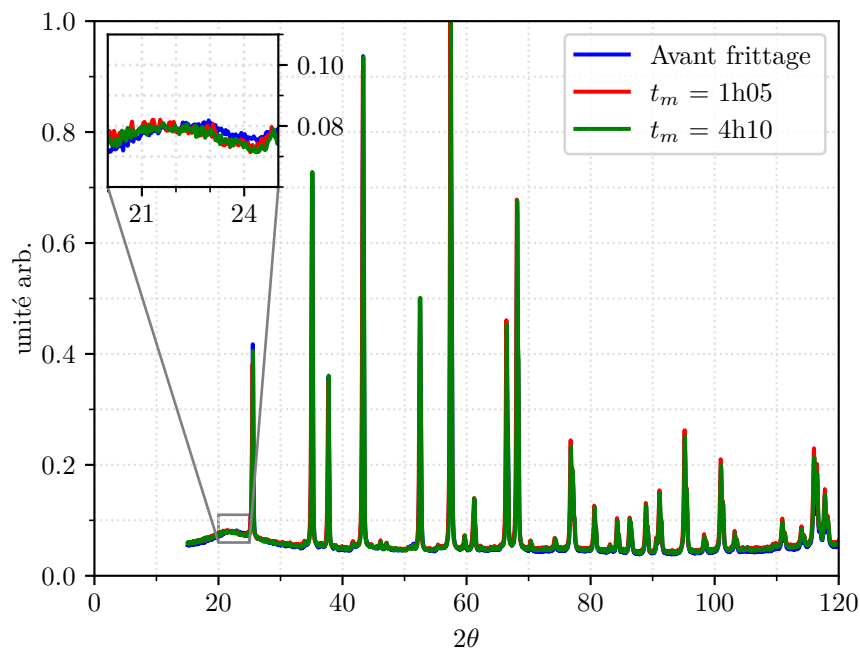
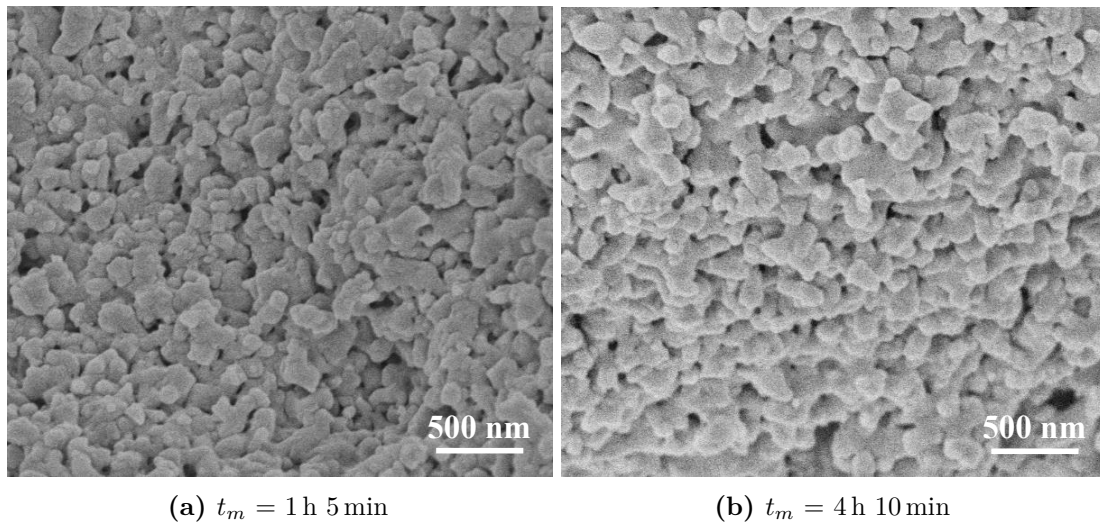


Figure E.2 – Comparaison des spectres DRX du mélange bi-composant (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1250^\circ\text{C}$. Condition : ($v = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)



(a) $t_m = 1 \text{ h } 5 \text{ min}$

(b) $t_m = 4 \text{ h } 10 \text{ min}$

Figure E.3 – Observations MEB de la microstructure de compacts bi-composant (59%vol. Al₂O₃ - 41%vol. SiO₂) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1250 \text{ °C}$. Condition : ($v = 10 \text{ °C.min}^{-1}$)

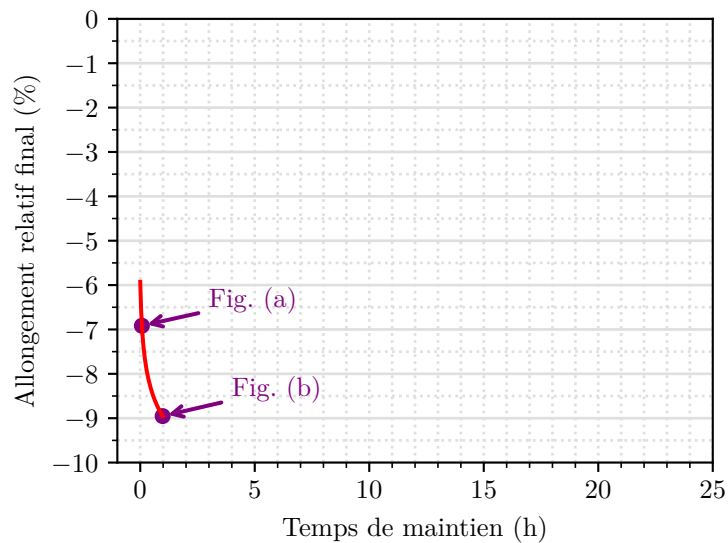
E.1.2 $T_{max} = 1300\text{ °C}$ 

Figure E.4 – Évolution de l’allongement relatif final du mélange bi-composant (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2) en fonction du temps de maintien à $T_{max} = 1300\text{ °C}$. Condition : ($v = 10\text{ °C.min}^{-1}$). Les marqueurs indiquent les configurations pour lesquelles la microstructure a été observée au MEB (cf. Figure E.6).

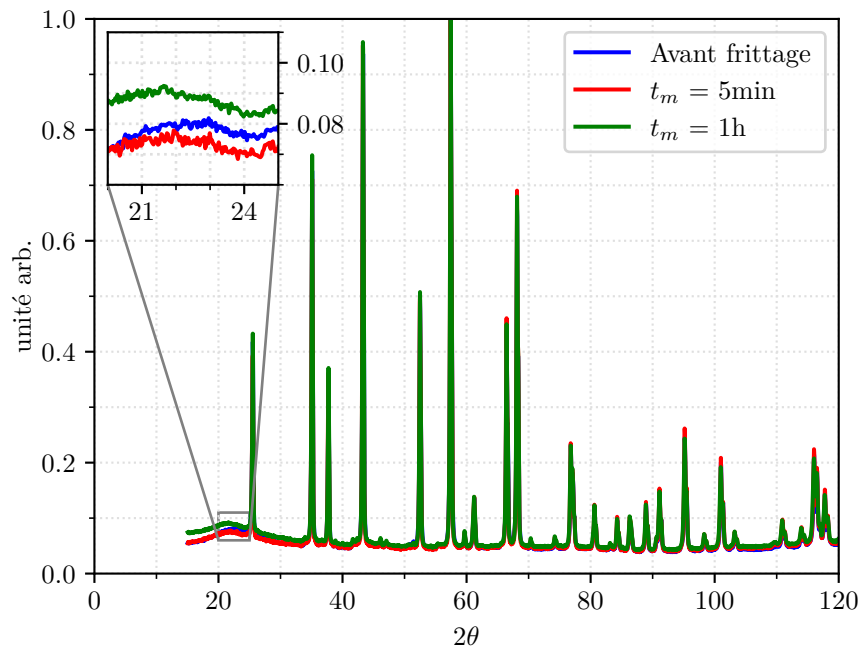


Figure E.5 – Comparaison des spectres DRX du mélange bi-composant (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1300\text{ °C}$. Condition : ($v = 10\text{ °C.min}^{-1}$)

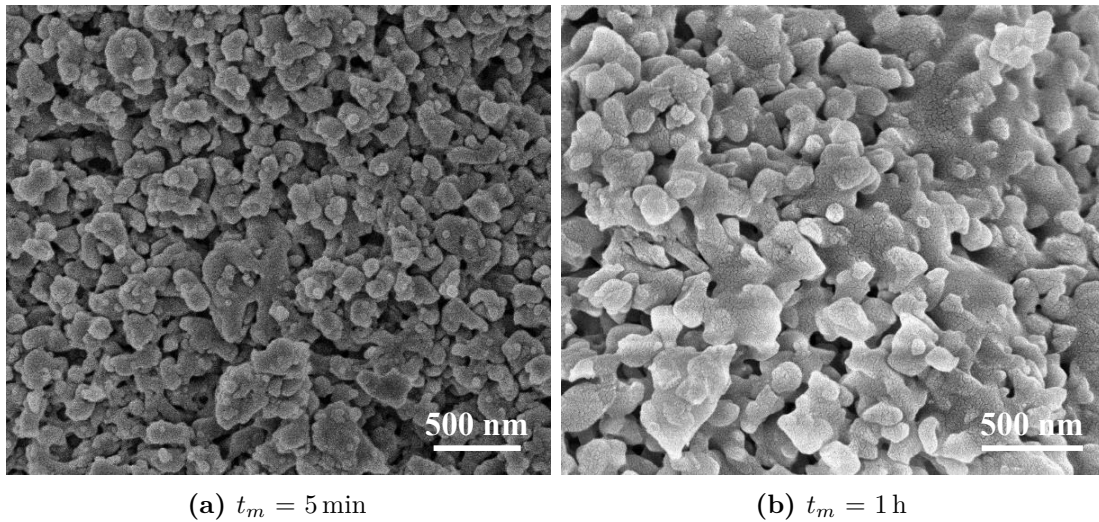


Figure E.6 – Observations MEB de la microstructure de compacts bi-composant (59%vol. Al₂O₃ - 41%vol. SiO₂) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1300\text{ °C}$. Condition : ($v = 10\text{ °C.min}^{-1}$)

E.2 72%vol. Al_2O_3 - 28%vol. SiO_2

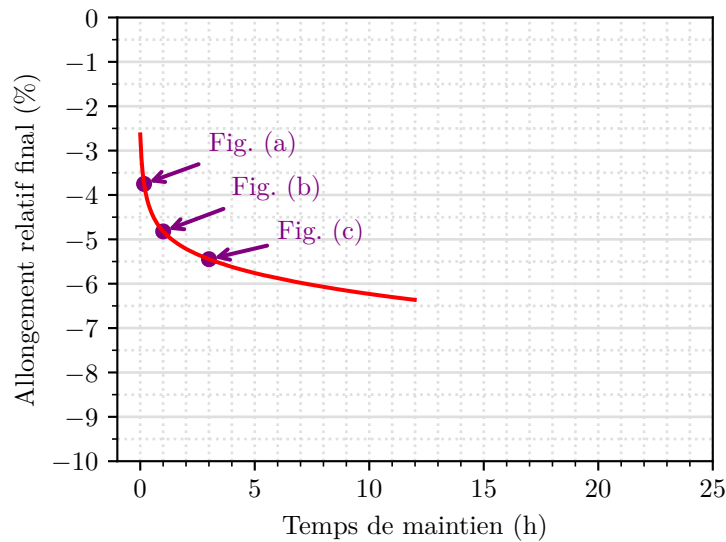


Figure E.7 – Évolution de l’allongement relatif final du mélange bi-composant (72%vol. Al_2O_3 - 28%vol. SiO_2) en fonction du temps de maintien à $T_{max} = 1250\text{ °C}$. Condition : ($v = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$). Les marqueurs indiquent les configurations pour lesquelles la microstructure a été observée au MEB (cf. Figure E.9).

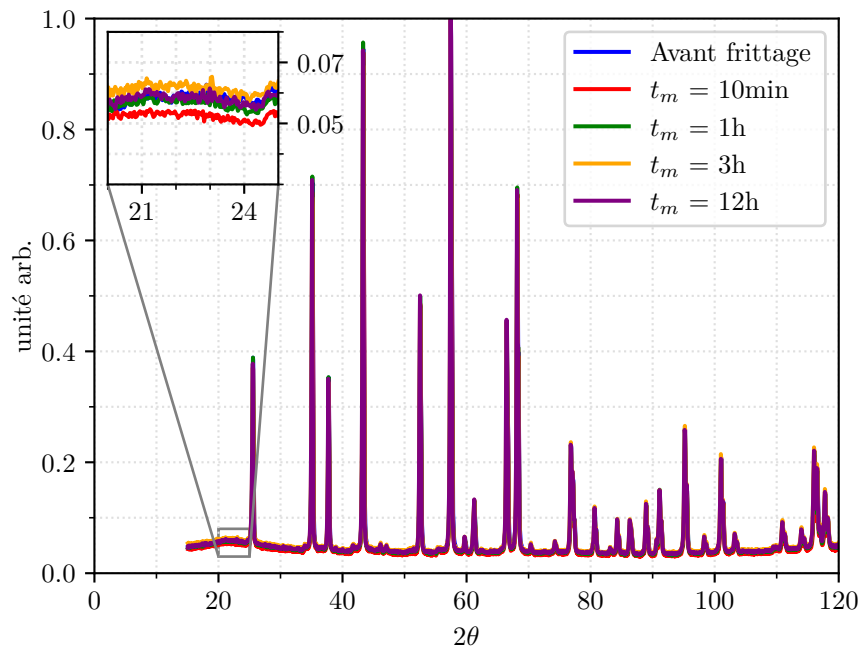


Figure E.8 – Comparaison des spectres DRX du mélange bi-composant (72%vol. Al_2O_3 - 28%vol. SiO_2) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1250\text{ °C}$. Condition : ($v = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$)

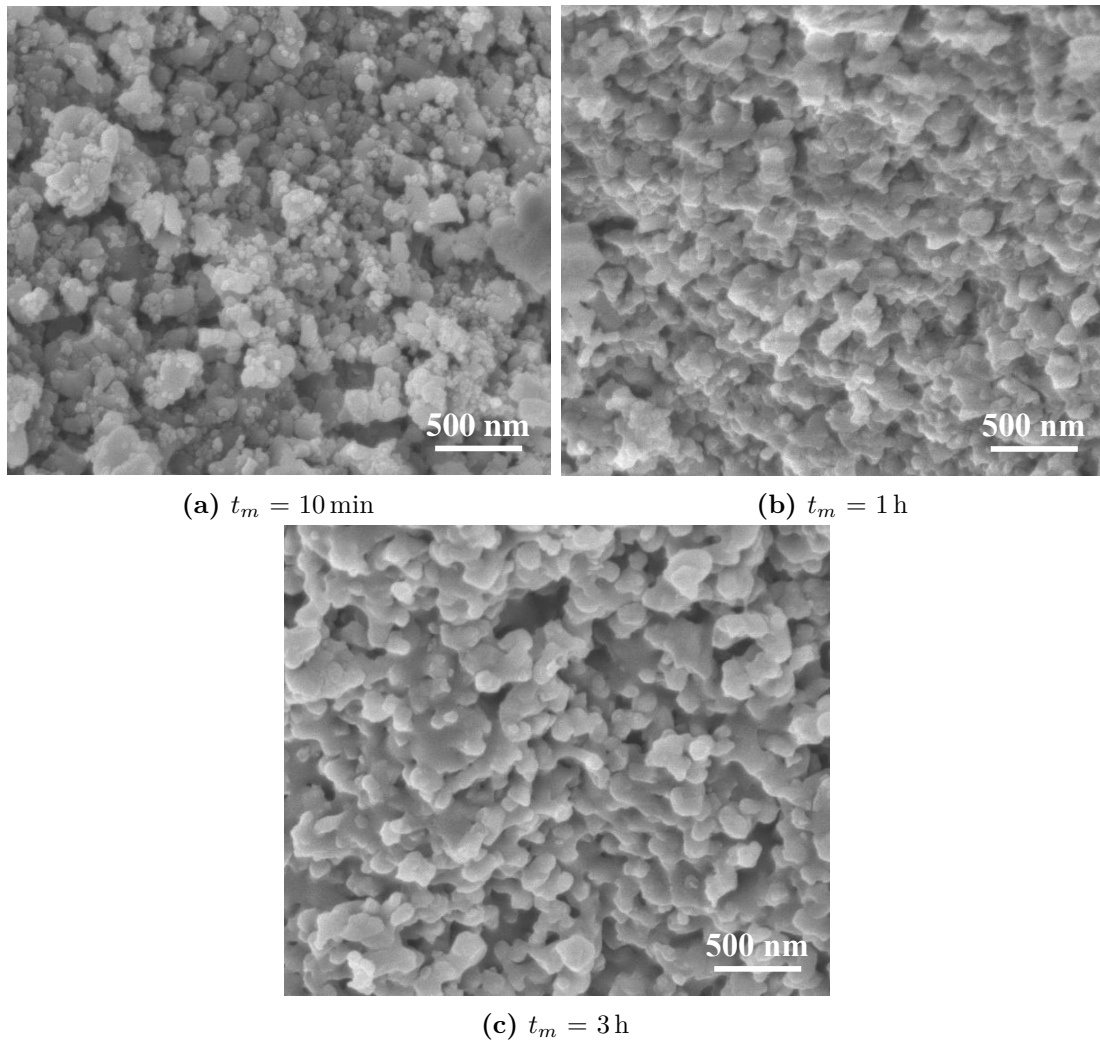


Figure E.9 – Observations MEB de la microstructure de compacts bi-composant (72%vol. Al₂O₃ - 28%vol. SiO₂) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Condition : ($v = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

E.3 84%vol. Al_2O_3 - 16%vol. SiO_2

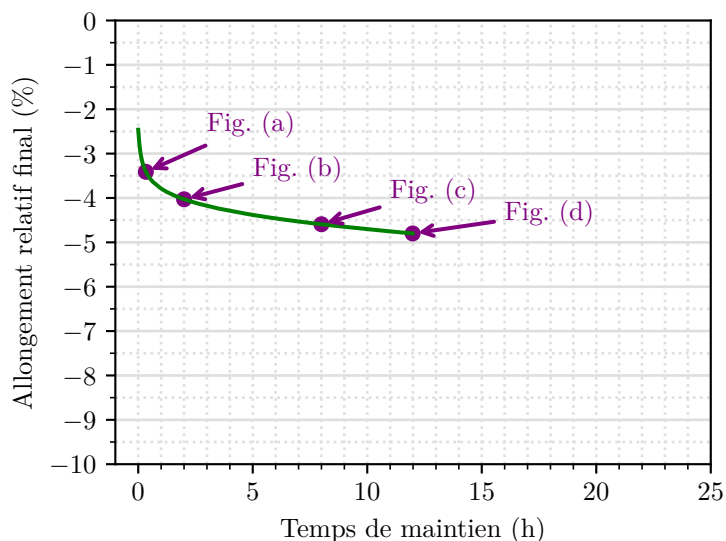


Figure E.10 – Évolution de l’allongement relatif final du mélange bi-composant (84%vol. Al_2O_3 - 16%vol. SiO_2) en fonction du temps de maintien à $T_{max} = 1250\text{ °C}$. Condition : ($v = 10\text{ °C.min}^{-1}$). Les marqueurs indiquent les configurations pour lesquelles la microstructure a été observée au MEB (cf. Figure E.12).

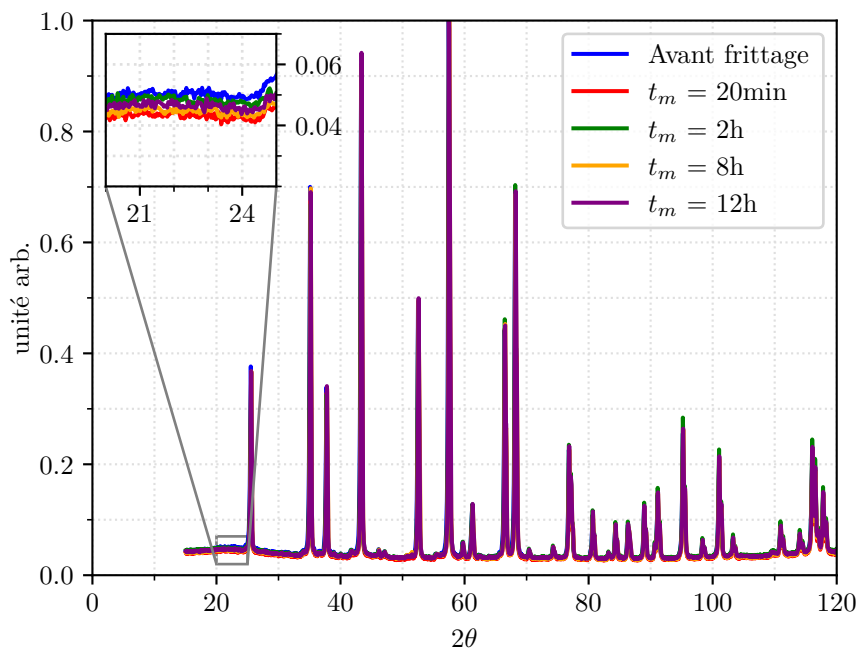


Figure E.11 – Comparaison des spectres DRX du mélange bi-composant (84%vol. Al_2O_3 - 16%vol. SiO_2) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1250\text{ °C}$. Condition : ($v = 10\text{ °C.min}^{-1}$)

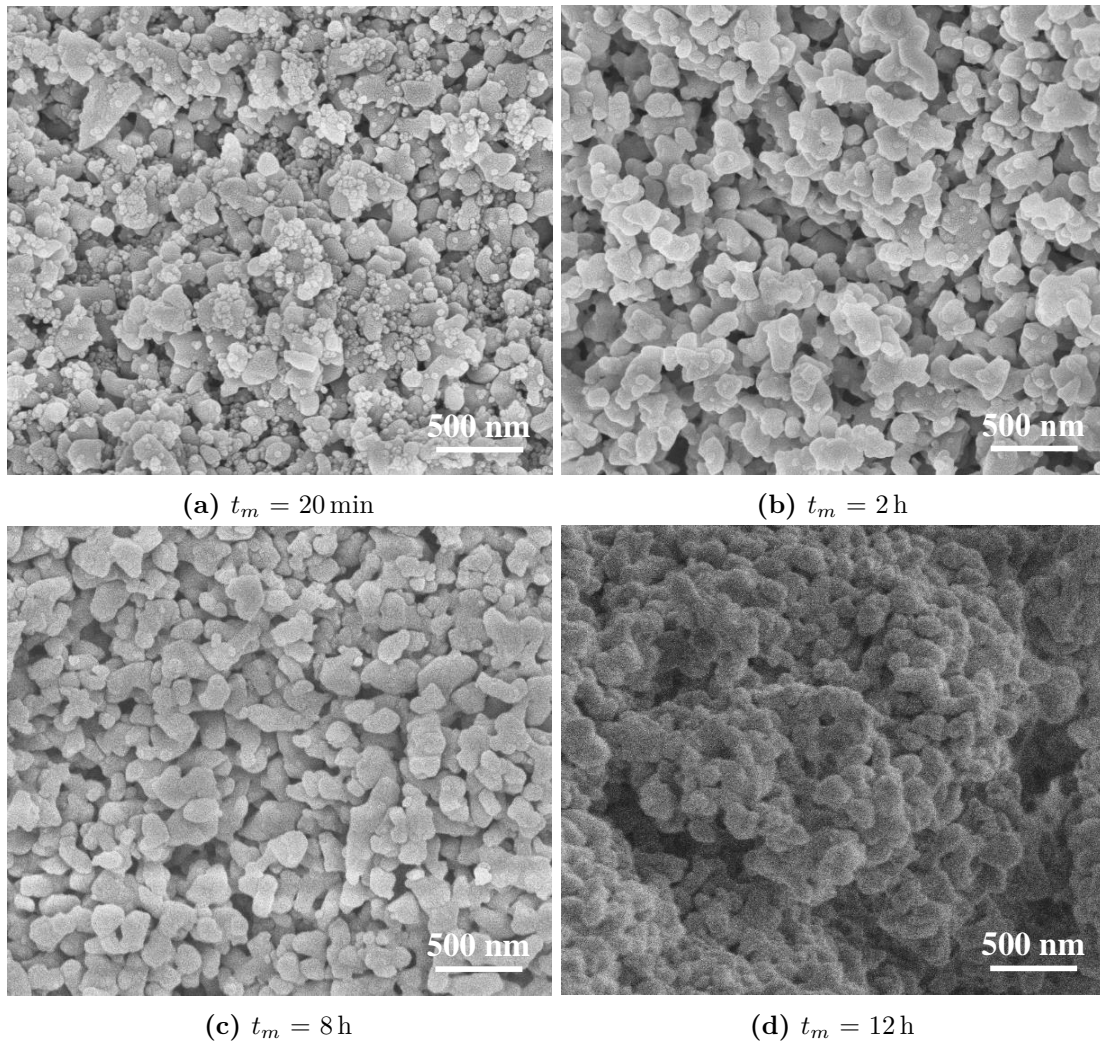


Figure E.12 – Observations MEB de la microstructure de compacts bi-composant (84%vol. Al₂O₃ - 16%vol. SiO₂) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1250 \text{ °C}$. Condition : ($v = 10 \text{ °C.min}^{-1}$)

E.4 92%vol. Al_2O_3 - 8%vol. SiO_2

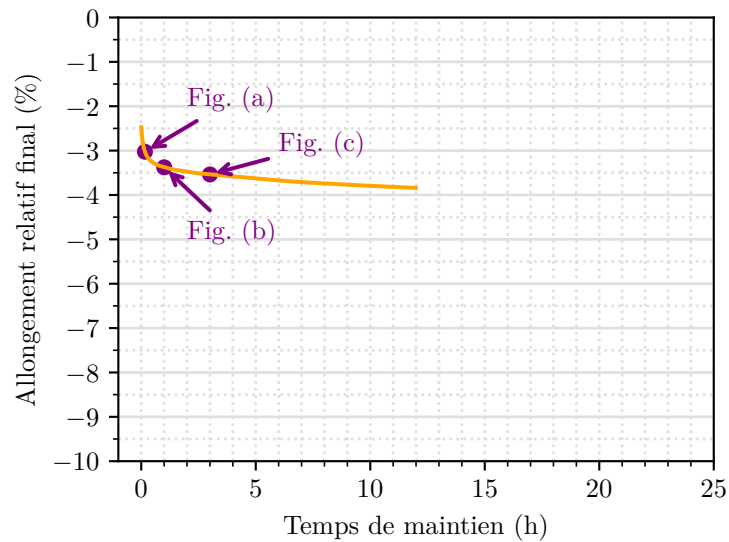


Figure E.13 – Évolution de l’allongement relatif final du mélange bi-composant (92%vol. Al_2O_3 - 8%vol. SiO_2) en fonction du temps de maintien à $T_{max} = 1250\text{ °C}$. Condition : ($v = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$). Les marqueurs indiquent les configurations pour lesquelles la microstructure a été observée au MEB (cf. Figure E.15).

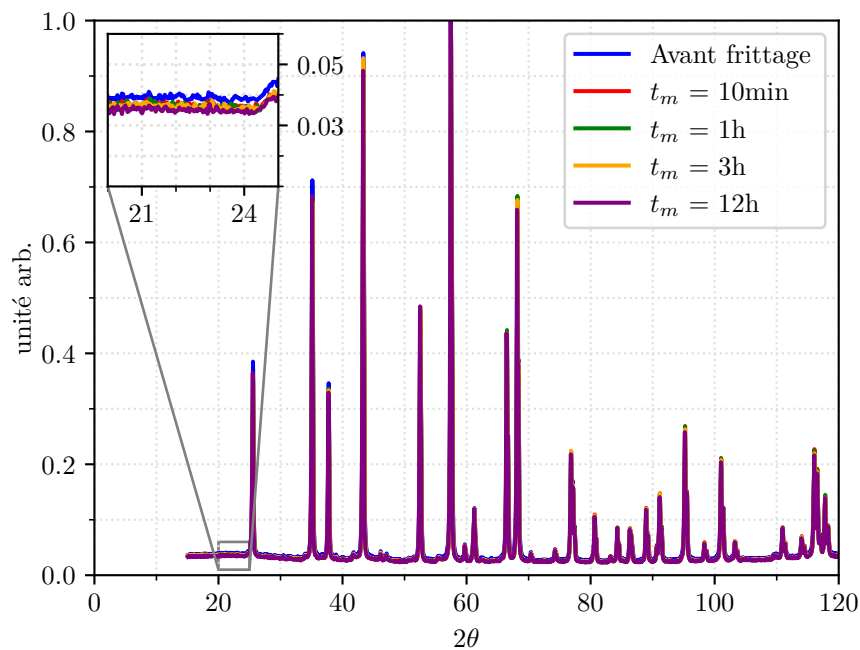


Figure E.14 – Comparaison des spectres DRX du mélange bi-composant (92%vol. Al_2O_3 - 8%vol. SiO_2) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1250\text{ °C}$. Condition : ($v = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$)

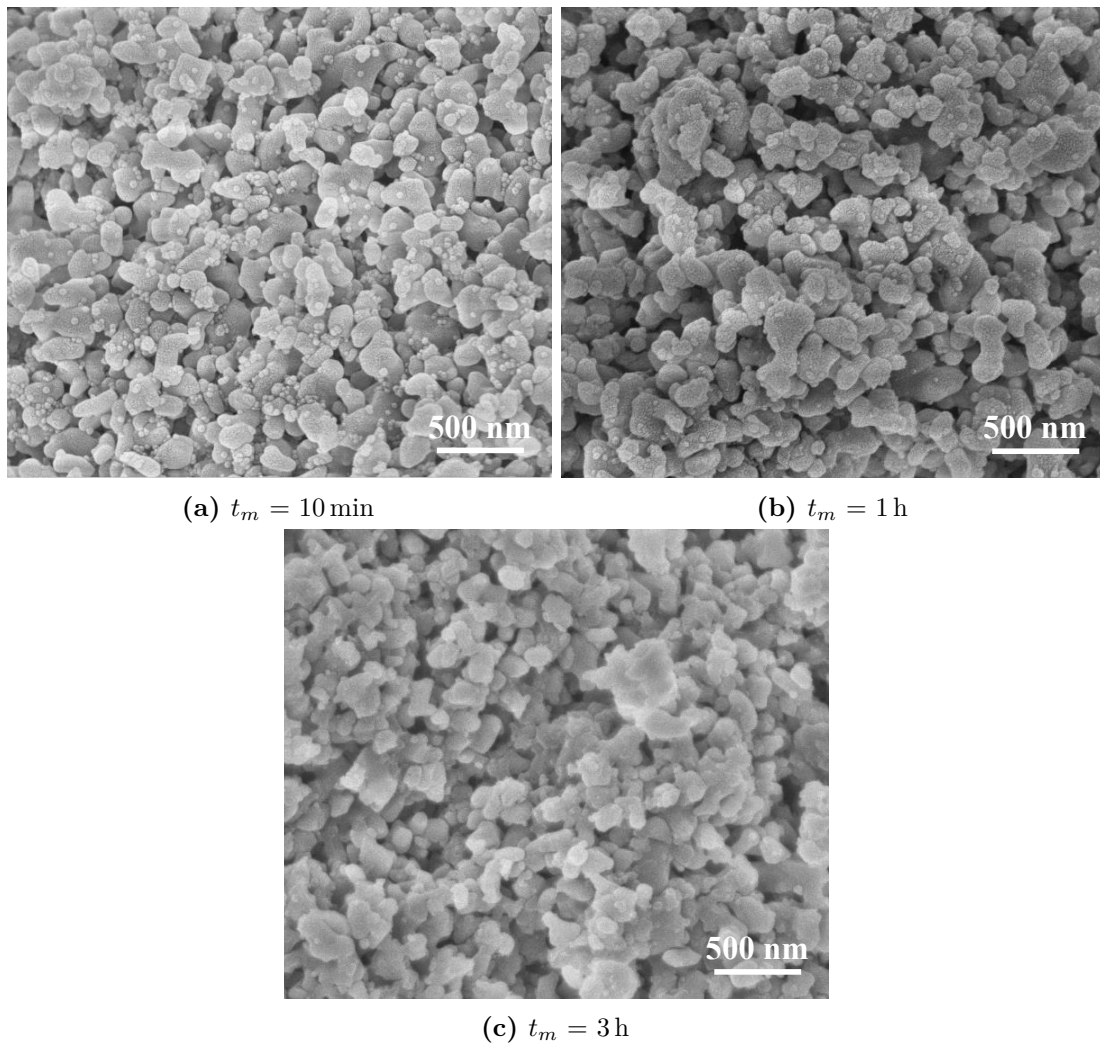


Figure E.15 – Observations MEB de la microstructure de compacts bi-composant (92%vol. Al₂O₃ - 8%vol. SiO₂) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1250 \text{ °C}$. Condition : ($v = 10 \text{ °C.min}^{-1}$)

Bibliographie

- [1] H. Ohnabe, S. Masaki, M. Onozuka, K. Miyahara, and T. Sasa. “Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components.” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, no. 4, pp. 489–496, 1999.
- [2] N.P. Bansal and J. Lamon. *Ceramic matrix composites: materials, modeling and technology*. John Wiley & Sons, 2014.
- [3] F.W. Zok and C.G. Levi. “Mechanical properties of porous-matrix ceramic composites.” *Advanced Engineering Materials*, vol. 3, no. 1-2, pp. 15–23, 2001.
- [4] R.A. Jurf and S.C. Butner. “Advances in Oxide-Oxide CMC.” *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, vol. 122, no. 2, pp. 202–205, 2000.
- [5] L.P. Zawada, R.S. Hay, S.S. Lee, and J. Staehler. “Characterization and high-temperature mechanical behavior of an oxide/oxide composite.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 6, pp. 981–990, 2003.
- [6] M. Schmücker and P. Mechnich. “Improving the microstructural stability of Nextel™ 610 alumina fibers embedded in a porous alumina matrix.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 7, pp. 1888–1890, 2010.
- [7] F.W. Zok. “Developments in Oxide Fiber Composites.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 11, pp. 3309–3324, 2006.
- [8] M.-Y. He and J.W. Hutchinson. “Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials.” *International Journal of Solids and Structures*, vol. 25, no. 9, pp. 1053–1067, 1989.
- [9] R. Naslain. “Fibre-matrix interphases and interfaces in ceramic matrix composites processed by CVI.” *Composite Interfaces*, vol. 1, no. 3, pp. 253–286, 1993.
- [10] P.E.D. Morgan, E.D. Peter, and D.B. Marshall. “Ceramic Composites of Monazite and Alumina.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, no. 6, pp. 1553–1563, 1995.
- [11] R.S. Hay and E.E. Boakye. “Monazite Coatings on Fibers: I, Effect of Temperature and Alumina Doping on Coated-Fiber Tensile Strength.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 12, pp. 2783–2792, 2001.
- [12] K.A. Keller, T.-I. Mah, T.A. Parthasarathy, and C.M. Cooke. “Fugitive Interfacial Carbon Coatings for Oxide/Oxide Composites.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 2, pp. 329–336, 2000.

- [13] W.-C. Tu, F.F. Lange, and A.G. Evans. “Concept for a Damage-Tolerant Ceramic Composite with “Strong” Interfaces.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, no. 2, pp. 417–424, 1996.
- [14] C.G. Levi, J.Y. Yang, B.J. Dalgleish, F.W. Zok, and A.G. Evans. “Processing and Performance of an All-Oxide Ceramic Composite.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 8, pp. 2077–2086, 1998.
- [15] C. Ben Ramdane, A. Julian-Jankowiak, R. Valle, Y. Renollet, M. Parlier, E. Martin, and P. Diss. “Microstructure and mechanical behaviour of a Nextel™ 610/alumina weak matrix composite subjected to tensile and compressive loadings.” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, no. 8, pp. 2919–2932, 2017.
- [16] H.M. Tülümen, T. Hanemann, V. Piottter, and D. Stenzel. “Investigation of Feedstock Preparation for Injection Molding of Oxide-Oxide Ceramic Composites.” *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, vol. 3, no. 1, 2019.
- [17] C. Ben Ramdane. “Étude et modélisation du comportement mécanique de CMC oxyde/oxyde.” Thèse de doctorat. Université de Bordeaux, 2014.
- [18] A. Scola, N. Eberling-Fux, S. Turenne, and E. Ruiz. “New liquid processing of oxide/oxide 3D woven ceramic matrix composites.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 102, no. 6, pp. 3256–3268, 2019.
- [19] 3M™ Nextel™. *Ceramic Fibers and Textiles: Technical Reference Guide*. 2018.
- [20] D.M. Wilson and L.R. Visser. “High performance oxide fibers for metal and ceramic composites.” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 32, no. 8, pp. 1143–1153, 2001.
- [21] M.H. Akonda, B.K. Kandola, and A.R. Horrocks. “Effect of alkali and ultraviolet aging on physical, thermal, and mechanical properties of fibers for potential use as reinforcing elements in glass/silicate composites.” *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 23, no. 11, pp. 1454–1463, 2012.
- [22] M. Schmücker, F. Flucht, and H. Schneider. “Temperature Stability of 3M™ Nextel™ 610, 650, and 720 Fibers - A Microstructural Study.” *High Temperature Ceramic Matrix Composites*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006, pp. 73–78.
- [23] M. Schmücker and P. Mechnich. “Microstructural Coarsening of Nextel™ 610 Fibers Embedded in Alumina-Based Matrices.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 4, pp. 1306–1308, 2008.
- [24] F. Deléglise, M.-H. Berger, and A.R. Bunsell. “Microstructural evolution under load and high temperature deformation mechanisms of a mullite/alumina fibre.” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, no. 9, pp. 1501–1512, 2002.
- [25] S.C. Dearn. “Development of a novel oxide-oxide ceramic matrix composite for high temperature structural applications.” PhD thesis. University of Birmingham, 2015.
- [26] AZO Materials. *Silica - Silicon Dioxide (SiO₂)*. URL: <https://www.azom.com/>.
- [27] H. Schneider, J. Schreuer, and B. Hildmann. “Structure and properties of mullite - A review.” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 2, pp. 329–344, 2008.
- [28] K.K. Chawla, C. Coffin, and Z.R. Xu. “Interface engineering in oxide fibre/oxide matrix composites.” *International Materials Reviews*, vol. 45, no. 5, pp. 165–189, 2000.
- [29] K.K. Chawla. *Ceramic Matrix Composites*. Springer US, 1993.

-
- [30] H. Fujita, G. Jefferson, R.M. McMeeking, and F.W. Zok. “Mullite/Alumina Mixtures for Use as Porous Matrices in Oxide Fiber Composites.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 2, pp. 261–267, 2004.
- [31] H. Fujita, C.G. Levi, F.W. Zok, and G. Jefferson. “Controlling Mechanical Properties of Porous Mullite/Alumina Mixtures Via Precursor-Derived Alumina.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 2, pp. 367–375, 2005.
- [32] J.J. Haslam, K.E. Berroth, and F.F. Lange. “Processing and properties of an all-oxide composite with a porous matrix.” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, no. 5, pp. 607–618, 2000.
- [33] R.A. Simon. “Progress in Processing and Performance of Porous-Matrix Oxide/Oxide Composites.” *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 2, no. 2, pp. 141–149, 2005.
- [34] M. Parlier, M.H. Ritti, and A. Jankowiak. “Potential and Perspectives for Oxide/Oxide Composites.” *AerospaceLab*, no. 3, pp. 1–12, 2011.
- [35] J. Bréard, A. Saouab, and G. Bouquet. “Numerical simulation of void formation in LCM.” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 34, no. 6, pp. 517–523, 2003.
- [36] D. Lefevre, S. Comas-Cardona, C. Binétruy, and P. Krawczak. “Modelling the flow of particle-filled resin through a fibrous preform in liquid composite molding technologies.” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 38, no. 10, pp. 2154–2163, 2007.
- [37] N. Guel. “Comportement mécanique de composites oxydes : Relations procédé - microstructure - propriétés.” Thèse de doctorat. Université de Lyon, 2018.
- [38] C. Billotte, E.R. Fotsing, and E. Ruiz. “Optimization of alumina slurry for Oxide-Oxide ceramic composites manufactured by injection molding.” *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2017, 2017.
- [39] Y. Kamino, Y. Hirata, and S. Kamata. “Preparation and mechanical properties of long alumina fiber/alumina matrix composites.” *Materials Letters*, vol. 28, no. 1-3, pp. 161–164, 1996.
- [40] M.A. Mattoni, J.Y. Yang, C.G. Levi, and F.W. Zok. “Effects of Matrix Porosity on the Mechanical Properties of a Porous-Matrix, All-Oxide Ceramic Composite.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 11, pp. 2594–2602, 2001.
- [41] J.H. Weaver, J. Rannou, M.A. Mattoni, and F.W. Zok. “Interface Properties in a Porous-Matrix Oxide Composite.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 9, pp. 2869–2873, 2006.
- [42] J.A. Heathcote, X.-Y. Gong, J.Y. Yang, U. Ramamurty, and F.W. Zok. “In-Plane Mechanical Properties of an All-Oxide Ceramic Composite.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 10, pp. 2721–2730, 1999.
- [43] M.B. Ruggles-Wrenn and N.R. Szymczak. “Effects of steam environment on compressive creep behavior of Nextel™ 720/Alumina ceramic composite at 1200°C.” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, no. 12, pp. 1829–1837, 2008.
- [44] M.G. Holmquist and F.F. Lange. “Processing and Properties of a Porous Oxide Matrix Composite Reinforced with Continuous Oxide Fibers.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 10, pp. 1733–1740, 2003.

- [45] E.A.V. Carelli, H. Fujita, J.Y. Yang, and F.W. Zok. “Effects of Thermal Aging on the Mechanical Properties of a Porous-Matrix Ceramic Composite.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 3, pp. 595–602, 2002.
- [46] P. Boch. *Matériaux et processus céramiques*. Hermes Science Publications, 2001.
- [47] B.V. Derjaguin and L.D. Landau. “Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes.” *Acta Physicochim: URSS*, vol. 14, pp. 633–662, 1941.
- [48] E.J.W. Verwey and J.T.G. Overbeek. *Theory of the stability of lyophobic colloids : The interaction of sol particles having an electric double layer*. Elsevier Publishing Company, 1948.
- [49] H.C. Hamaker. “The London—van der Waals attraction between spherical particles.” *Physica*, vol. 4, no. 10, pp. 1058–1072, 1937.
- [50] R. Hogg, T.W. Healy, and D.W. Fuerstenau. “Mutual coagulation of colloidal dispersions.” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 62, pp. 1638–1651, 1966.
- [51] A.M. Islam, B.Z. Chowdhry, and M.J. Snowden. “Heteroaggregation in colloidal dispersions.” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 62, no. 2, pp. 109–136, 1995.
- [52] S.H. Behrens, D.I. Christl, R. Emmerzael, P. Schurtenberger, and M. Borkovec. “Charging and Aggregation Properties of Carboxyl Latex Particles: Experiments versus DLVO Theory.” *Langmuir*, vol. 16, no. 6, pp. 2566–2575, 2000.
- [53] J.J. Valle-Delgado, J.A. Molina-Bolívar, F. Galisteo-González, M.J. Gálvez-Ruiz, A. Feiler, and M.W. Rutland. “Existence of Hydration Forces in the Interaction between Apoferritin Molecules Adsorbed on Silica Surfaces.” *Langmuir*, vol. 21, no. 21, pp. 9544–9554, 2005.
- [54] J. Davies and J.G.P. Binner. “The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions.” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, no. 10, pp. 1539–1553, 2000.
- [55] A. DiFeo, J.A. Finch, and Z. Xu. “Sphalerite–silica interactions: effect of pH and calcium ions.” *International Journal of Mineral Processing*, vol. 61, no. 1, pp. 57–71, 2001.
- [56] M.L. Fisher, M. Colic, M.P. Rao, and F.F. Lange. “Effect of Silica Nanoparticle Size on the Stability of Alumina/Silica Suspensions.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 4, pp. 713–718, 2001.
- [57] P. García Pérez. “Hétérocoagulation de poudres d’oxydes en milieu aqueux. Étude d’un processus d’agglomération pour l’élaboration de sphères en suspension.” Thèse de doctorat. Université de Limoges, 2007.
- [58] W. Ostwald. “Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. I.” *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 36, no. 2, pp. 99–117, 1925.
- [59] M.M. Cross. “Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems.” *Journal of Colloid Science*, vol. 20, no. 5, pp. 417–437, 1965.
- [60] K. Yasuda, R.C. Armstrong, and R.E. Cohen. “Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes.” *Rheological Acta*, vol. 20, no. 2, pp. 163–178, 1981.
- [61] E.C. Bingham. “An investigation of the laws of plastic flow.” *Bulletin of the Bureau of Standards*, vol. 13, pp. 309–353, 1916.
- [62] W.H. Herschel and R. Bulkley. “Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen.” *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 39, no. 4, pp. 291–300, 1926.

-
- [63] H.A. Barnes. “The yield stress—a review or ‘*παντα ρει*’—everything flows?” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 81, no. 1-2, pp. 133–178, 1999.
- [64] J. Mewis. “Thixotropy - a general review.” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 6, no. 1, pp. 1–20, 1979.
- [65] P. Coussot and C. Ancey. “Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes.” *Physical Review E*, vol. 59, no. 4, pp. 4445–4457, 1999.
- [66] A. Einstein. “Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen.” *Annalen der physik*, vol. 324, no. 2, pp. 289–306, 1906.
- [67] A. Einstein. “Berichtigung zu meiner Arbeit: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen.” *Annalen der physik*, vol. 339, no. 3, pp. 591–592, 1911.
- [68] G.K. Batchelor and J.T. Green. “The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order c^2 .” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 56, no. 3, pp. 401–427, 1972.
- [69] M. Krieger and T.J. Dougherty. “A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres.” *Transactions of the Society of Rheology*, vol. 3, no. 1, pp. 137–152, 1959.
- [70] R. Buscall, P. D’Haene, and J. Mewis. “Maximum density for flow of dispersions of near monodisperse spherical particles.” *Langmuir*, vol. 10, no. 5, pp. 1439–1441, 1994.
- [71] H.A. Barnes, J.F. Hutton, and K. Walters. *An introduction to rheology*. Elsevier, 1989.
- [72] D. Quemada. “Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle.” *Rheologica Acta*, vol. 16, no. 1, pp. 82–94, 1977.
- [73] F. Qi and R.I. Tanner. “Relative viscosity of bimodal suspensions.” *Korea-Australia Rheology Journal*, vol. 23, no. 2, pp. 105–111, 2011.
- [74] A. Chougnnet, T. Palermo, A. Audibert, and M. Moan. “Rheological behaviour of cement and silica suspensions: Particle aggregation modelling.” *Cement and Concrete Research*, vol. 38, no. 11, pp. 1297–1301, 2008.
- [75] D. Bernache-Assollant and J.-P. Bonnet. “Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide.” *Techniques de l’ingénieur*, vol. TIB633DUO, no. af6620, pp. 1–20, 2005.
- [76] P.D.D. Rodrigo and P. Boch. “High purity mullite ceramics by reaction sintering.” *International Journal of High Technology Ceramics*, vol. 1, no. 1, pp. 3–30, 1985.
- [77] M.N. Rahaman, L.C. De Jonghe, and M.-Y. Chu. “Effect of Green Density on Densification and Creep During Sintering.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, no. 3, pp. 514–519, 1991.
- [78] C. Herring. “Effect of change of scale on sintering phenomena.” *Journal of Applied Physics*, vol. 21, no. 4, pp. 301–303, 1950.
- [79] W.D. Kingery. “Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory.” *Journal of Applied Physics*, vol. 30, no. 3, pp. 301–306, 1959.
- [80] W.D. Kingery and M.D. Narasimhan. “Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. II. Experimental.” *Journal of Applied Physics*, vol. 30, no. 3, pp. 307–310, 1959.
- [81] R.M. German, P. Suri, and S.J. Park. “Review: liquid phase sintering.” *Journal of Materials Science*, vol. 44, no. 1, pp. 1–39, 2009.

- [82] D. Bernache-Assollant and J.-P. Bonnet. “Frittage: aspects physico-chimiques Partie 2: frittage en phase liquide.” *Techniques de l'ingénieur*, vol. TIB633DUO, no. af6621, pp. 1–14, 2005.
- [83] S.H. Risbud and J.A. Pask. “SiO₂-Al₂O₃ metastable phase equilibrium diagram without mullite.” *Journal of Materials Science*, vol. 13, no. 11, pp. 2449–2454, 1978.
- [84] N.L. Bowen and J.W. Greig. “THE SYSTEM: Al₂O₃.SiO₂.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 7, no. 4, pp. 238–254, 1924.
- [85] S. Aramaki and R. Roy. “Revised Phase Diagram for the System Al₂O₃-SiO₂.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 45, no. 5, pp. 229–242, 1962.
- [86] I.A. Aksay and J.A. Pask. “Stable and Metastable Equilibria in the System SiO₂-Al₂O₃.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 58, no. 11-12, pp. 507–512, 1975.
- [87] J.F. MacDowell and G.H. Beall. “Immiscibility and Crystallization in Al₂O₃-SiO₂ Glasses.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, no. 1, pp. 17–25, 1969.
- [88] H.-J. Kleebe, F. Siegelin, T. Straubinger, and G. Ziegler. “Conversion of Al₂O₃-SiO₂ powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram.” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, no. 14, pp. 2521–2533, 2001.
- [89] A. Deloménie. “Étude de l'hétéroagglomération de poudres d'oxydes (alumine et silice) en milieux aqueux pour l'élaboration de composites à matrice céramique (CMC) par des procédés voie liquide.” Mémoire de master. Université de Limoges, 2019.
- [90] A. Farrugia. “Relations procédé-microstructure-comportement de composites à matrice vitrocéramique mis en œuvre par voie liquide.” Thèse de doctorat. École des Mines d'Albi-Carmaux, 2013.
- [91] Sigma-Aldrich. *Product Specification*. 2018.
- [92] Grace Davison Engineered Materials. *Ludox[®] Colloidal Silica in Coatings, Lithium Polysilicate in Coatings - Technical Information*. 2007.
- [93] Sumitomo Chemical. *Product Databook - High Purity Alumina*. 2016.
- [94] B.P. Singh, S. Bhattacharjee, L. Besra, and D.K. Sengupta. “Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspension in presence of Darvan C.” *Ceramics International*, vol. 30, no. 6, pp. 939–946, 2004.
- [95] Vanderbilt Minerals LLC. *Minerals Technical Data*. 2014.
- [96] D. Santhiya, S. Subramanian, K.A. Natarajan, and S.G. Malghan. “Surface chemical studies on alumina suspensions using ammonium poly(methacrylate).” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 164, no. 2-3, pp. 143–154, 2000.
- [97] L. Saravanan and S. Subramanian. “Surface chemical studies on the competitive adsorption of poly(ethylene glycol) and ammonium poly(methacrylate) onto alumina.” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 284, no. 2, pp. 363–377, 2005.
- [98] R.W. O'Brien. “Electro-acoustic effects in a dilute suspension of spherical particles.” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 190, pp. 71–86, 1988.
- [99] B.J. Briscoe, A.U. Khan, and P.F. Luckham. “Optimising the dispersion on an alumina suspension using commercial polyvalent electrolyte dispersants.” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, no. 14, pp. 2141–2147, 1998.
- [100] Pradip. “On the interpretation of electrokinetic behaviour of chemisorbing surfactant system.” *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 41, no. 1, pp. 15–20, 1988.

-
- [101] P.G. De Gennes. “Polymers at an interface : a simplified view.” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 27, no. 3, pp. 189–209, 1987.
- [102] C. Pagnoux, M. Serantoni, R. Laucournet, T. Chartier, and J.F. Baumard. “Influence of the temperature on the stability of aqueous alumina suspensions.” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, no. 11, pp. 1935–1948, 1999.
- [103] B.R. Gebart. “Permeability of Unidirectional Reinforcements for RTM.” *Journal of Composite Materials*, vol. 26, no. 8, pp. 1100–1133, 1992.
- [104] R. Arbter et al. “Experimental determination of the permeability of textiles: A benchmark exercise.” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, no. 9, pp. 1157–1168, 2011.
- [105] D. Dupuis. “Mesure de la viscosité - Principes généraux.” *Techniques de l'ingénieur*, vol. TIB402DUO. no. r2350, pp. 1–15, 2008.
- [106] P. Coussot and C. Ancey. *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*. EDP Sciences, 1999.
- [107] P. Doremus, F. Toussaint, and O. Alvain. “Simple tests and standard procedure for the characterisation of green compacted powder.” *Nato Science Sub Series III Computer and Systems Sciences*, vol. 176, pp. 29–41, 2001.
- [108] M. Mellor and I. Hawkes. “Measurement of tensile strength by diametral compression of discs and annuli.” *Engineering Geology*, vol. 5, no. 3, pp. 173–225, 1971.
- [109] S. Timoshenko and J.J. Goodier. *Theory of elasticity*. McGraw-Hill Book Company, 1934.
- [110] M.M. Frocht. “Photoelasticity.” *Wiley*, vol. 2, pp. 121–129, 1948.
- [111] C. Fairhurst. “On the validity of the ‘Brazilian’ test for brittle materials.” *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, vol. 1, no. 4, pp. 535–546, 1964.
- [112] F. Podczek. “Methods for the practical determination of the mechanical strength of tablets—From empiricism to science.” *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 436, no. 1-2, pp. 214–232, 2012.
- [113] AFNOR. *NF P94-410-3 Roches - Essais pour déterminer les propriétés physiques des roches - Partie 3 : détermination de la porosité*. 2001.
- [114] K. Xu. “Structures multiéchelles : modèles pour la description des matériaux poreux et l'estimation de leurs propriétés de transport.” Thèse de doctorat. Université de Grenoble, 1995.
- [115] A.-D. Scola. “Étude du procédé d'injection flexible pour le moulage par voie liquide de composites à matrice céramique oxyde/oxyde.” Thèse de doctorat. Polytechnique Montréal, 2018.
- [116] J. Claesson and B. Bohloli. “Brazilian test: stress field and tensile strength of anisotropic rocks using an analytical solution.” *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, vol. 39, no. 8, pp. 991–1004, 2002.
- [117] ASTM International. *ASTM E 1876 : 2009 - Standard Test Method for Dynamics Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration*. 2009.
- [118] Aurock. *High-temperature characterization of elastic properties of materials up to 1050 °C*. 2017.
- [119] G.K. Batchelor. “The stress system in a suspension of force-free particles.” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 41, no. 3, pp. 545–570, 1970.

- [120] W.B. Russel. “Review of the Role of Colloidal Forces in the Rheology of Suspensions.” *Journal of Rheology*, vol. 24, no. 3, pp. 287–317, 1980.
- [121] J.Z.Q. Zhou, P.H.T. Uhlherr, and F.T. Luo. “Yield stress and maximum packing fraction of concentrated suspensions.” *Rheologica Acta*, vol. 34, no. 6, pp. 544–561, 1995.
- [122] H.A. Barnes. “A review of the rheology of filled viscoelastic systems.” *Rheology reviews*, pp. 1–36, 2003.
- [123] A. Aimable, A. Deloménie, M. Cerbelaud, A. Videcoq, T. Chartier, F. Boutenel, T. Cutard, and G. Dusserre. “An experimental and simulation study of heteroaggregation in a binary mixture of alumina and silica colloids.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 605, pp. 125350, 2020.
- [124] G.V. Franks and Y. Gan. “Charging Behavior at the Alumina–Water Interface and Implications for Ceramic Processing.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 11, pp. 3373–3388, 2007.
- [125] G.P. Griffin and J.J. Jurinak. “Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts.” *Soil Science*, vol. 116, no. 1, pp. 26–30, 1973.
- [126] M. Hütter. “Local Structure Evolution in Particle Network Formation Studied by Brownian Dynamics Simulation.” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 231, no. 2, pp. 337–350, 2000.
- [127] M. Tourbin. “Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement : Application aux processus d’agrégation et de rupture.” Thèse de doctorat. Université de Toulouse, 2006.
- [128] J. Gregory. “Colloid interactions.” *Materials Science Forum*, vol. 25–26, pp. 125–144, 1988.
- [129] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 2011.
- [130] D. He and N. Ekere. “Viscosity of concentrated noncolloidal bidisperse suspensions.” *Rheologica Acta*, vol. 40, no. 6, pp. 591–598, 2001.
- [131] R. Greenwood, P.F. Luckham, and T. Gregory. “The Effect of Diameter Ratio and Volume Ratio on the Viscosity of Bimodal Suspensions of Polymer Latices.” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 191, no. 1, pp. 11–21, 1997.
- [132] R.G.M. van der Sman and H.M. Vollebregt. “Effective temperature for sheared suspensions: A route towards closures for migration in bidisperse suspension.” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 185-186, pp. 1–13, 2012.
- [133] C. Hettiarachchi and W.K. Mamppearachchi. “Effect of surface texture, size ratio and large particle volume fraction on packing density of binary spherical mixtures.” *Granular Matter*, vol. 22, no. 8, pp. 1–13, 2020.
- [134] R.K. McGeary. “Mechanical Packing of Spherical Particles.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 44, no. 10, pp. 513–522, 1961.
- [135] R. Zwanzig and R.D. Mountain. “High-Frequency Elastic Moduli of Simple Fluids.” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, no. 12, pp. 4464–4471, 1965.
- [136] I.D. Evans and A. Lips. “Concentration dependence of the linear elastic behaviour of model microgel dispersions.” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 86, no. 20, pp. 3413–3417, 1990.

-
- [137] R. Buscall. “An effective hard-sphere model of the non-Newtonian viscosity of stable colloidal dispersions: Comparison with further data for sterically stabilised latices and with data for microgel particles.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 83, no. 1, pp. 33–42, 1994.
- [138] G.G. Stokes. “On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums.” *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 9, pp. 8, 1851.
- [139] A. Einstein. “Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen.” *Annalen der Physik*, vol. 322, no. 8, pp. 549–560, 1905.
- [140] Z. Li. “Critical particle size where the Stokes-Einstein relation breaks down.” *Physical Review E*, vol. 80, no. 6, p. 061204, 2009.
- [141] A. Baer, Z. Miličević, D.M. Smith, and A.-S. Smith. “Breakdown of the Stokes-Einstein relation for nanoparticles.” *Diffusion Fundamentals*, vol. 32, no. 66, p. 1, 2019.
- [142] P.Y. Lee and T. Yano. “Influence of alumina powder size on mechanical properties of in-situ coated alumina fiber-reinforced alumina composites.” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 12, pp. 3359–3365, 2004.
- [143] A. Kazemi, M.A. Faghihi-Sani, and H.R. Alizadeh. “Investigation on cristobalite crystallization in silica-based ceramic cores for investment casting.” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, no. 15, pp. 3397–3402, 2013.
- [144] I.C. McNeill and M. Zulfiqar. “Thermal degradation of ammonium polymethacrylate and polymethacrylamide.” *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 16, no. 10, pp. 2465–2474, 1978.
- [145] N. Louet. “Influence du dopage à la silice ou à l’oxyde de calcium sur le frittage et sur l’évolution microstructurale d’une alumine-alpha ultra pure.” Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [146] G. Cizeron, R. Dessieux, and R. Barreau. “Processus fondamentaux du frittage en phase solide - Transposition aux cas d’agglomérés.” *Séminaires Chim. État Sol.*, tome 8, pp. 73-89, 1974.
- [147] D.P.H. Hasselman. “Relation Between Effects of Porosity on Strength and on Young’s Modulus of Elasticity of Polycrystalline Materials.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 46, no. 11, pp. 564–565, 1963.
- [148] Y. Shi, S. Hofmann, R. Jemmali, S. Hackemann, and D. Koch. “Determination of Elastic Properties for a Wound Oxide Ceramic Composite.” *Journal of Ceramic Science and Technology*, vol. 5, no. 1, pp. 31–38, 2014.
- [149] E. Volkmann, K. Tushtev, D. Koch, C. Wilhelmi, J. Göring, and K. Rezwani. “Assessment of three oxide/oxide ceramic matrix composites: Mechanical performance and effects of heat treatments.” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 8, pp. 19–28, 2015.
- [150] BYK Additives & Instruments. *Data Sheet*. 2017.
- [151] T. Lauwagie, H. Sol, G. Roebben, W. Heylen, Y. Shi, and O. Van der Biest. “Mixed numerical–experimental identification of elastic properties of orthotropic metal plates.” *NDT&E International*, vol. 36, no. 7, pp. 487–495, 2003.
- [152] L. Bergström. “Hamaker constants of inorganic materials.” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 70, pp. 125–169, 1997.

- [153] R.D. Sudduth. “A new method to predict the maximum packing fraction and the viscosity of solutions with a size distribution of suspended particles. II.” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 48, no. 1, pp. 37–55, 1993.
- [154] P. Gondret and L. Petit. “Dynamic viscosity of macroscopic suspensions of bimodal sized solid spheres.” *Journal of Rheology*, vol. 41, no. 6, pp. 1261–1274, 1997.
- [155] I. Biazzo, F. Caltagirone, G. Parisi, and F. Zamponi. “Theory of Amorphous Packings of Binary Mixtures of Hard Spheres.” *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 19, p. 195701, 2009.
- [156] R.S. Farr and R.D. Groot. “Close packing density of polydisperse hard spheres.” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 24, p. 244104, 2009.

Nomenclature

	Acronyme	Signification
Organismes de recherche	DLR	<i>Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt</i>
	IRCER	Institut de Recherche sur les Céramiques

	Acronyme	Signification
Matériaux	CFCC	<i>Continuous Fiber Ceramic Composites</i>
	CMC	Composites à Matrice Céramique
	CMO	Composites à Matrice Organique
	PMAA	Polyméthacrylate d'ammonium
	UD	Unidirectionnel
	WHIPOX™	<i>Wound Highly Porous Oxide Ceramic Matrix Composite</i>

	Acronyme	Signification
Méthodes	ATD	Analyse Thermodifférentielle
	ATG	Analyse Thermogravimétrique
	COD	<i>Cystallography Open Database</i>
	DRX	Diffraction des Rayons X
	ETD	<i>Everhart-Thornley Detector</i>
	MEB	Microscope Électronique à Balayage
	SE	<i>Secondary Electrons</i>
	TLD	<i>Through-the-Lens Detector</i>

	Acronyme	Signification
Procédés	CVI	<i>Chemical Vapor Infiltration</i>
	RTM	<i>Resin Transfer Molding</i>

	Acronyme	Signification
Dispersion	ESA	<i>Electrokinetic Sonic Amplitude</i>
	IEP	Point isoélectrique
	OHP	Plan externe de Helmholtz

	Formule	Nom
Molécules	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Mullite
	Al_2O_3	Alumine
	BN	Nitrure de bore
	C	Carbone
	Cu	Cuivre
	Fe_2O_3	Oxyde de fer III
	HCl	Acide chlorhydrique
	LaPO_4	Monazite
	NaCl	Chlorure de sodium
	NaOH	Hydroxyde de sodium
	SiC	Carbure de silicium
	SiO_2	Silice

	Valeur	Nom
Constantes	$e = 1,06 \times 10^{-19} \text{ C}$	Charge élémentaire
	$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$	Permittivité du vide
	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$	Constante de Boltzmann
	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Nombre d'Avogadro
	$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Constante des gaz parfaits

	Grandeur	Unité	Signification
Dispersion	A_{ij}	J	Constante de Hamaker entre les particules i et j
	c	m.s ⁻¹	Vitesse du son
	C_0	ppm	Concentration en dispersant responsable de la variation de l'IEP
	d_{ij}	m	Distance entre les centres de gravité des particules i et j
	ΔG_{SP}^0	J	Énergie libre d'adsorption spécifique
	ΔpH_{IEP}	-	Écart de pH entre deux IEP
	$\Delta\rho$	g.cm ⁻³	Différence de masse volumique
	$e_{d,i}$	m	Épaisseur de la couche de dispersant adsorbée à la surface de la particule i
	ϵ	F.m ⁻¹	Permittivité diélectrique
	ϵ_r	-	Permittivité relative
	ESA	mPa.m.V ⁻¹	Signal de l'effet ESA
	$G(\alpha)^{-1}$	-	Fonction représentative des forces inertielles des particules à haute fréquence
	I	mol.m ⁻³	Force ionique
	κ^{-1}	m	Longueur de Debye-Hückel
	l	m	Taille du monomère
	m_i	g	Masse du composé i
	N	-	Nombre de monomères par chaîne
	ψ_0	V	Potentiel électrique du plan 0
	ψ_d	V	Potentiel électrique du plan externe de Helmholtz
	Ψ_0	J	Énergie nécessaire pour extraire une particule de son environnement
	r_i	m	Rayon de la particule i
	ρ_i	g.cm ⁻³	Masse volumique du composé i
	σ_0	C.m ⁻²	Densité de charge du plan 0
	σ_d	C.m ⁻²	Densité de charge du plan externe de Helmholtz
	σ_e	S.m ⁻¹	Conductivité électrique
	V_A	J	Potentiel des forces de Van der Waals
	V_R	J	Potentiel de répulsion électrostatique
	V_T	J	Potentiel total de la théorie D.L.V.O.
	ζ	V	Potentiel électrocinétique zêta

Grandeur	Unité	Signification
Rhéologie		
a	-	Paramètre de la loi de Carreau-Yasuda (Eq 1.9)
α	-	Facteur exponentiel (Eq D.8)
C_r	N.m	Couple de rotation du rhéomètre
D	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	Coefficient de diffusion
$e_{\phi,i}$	m	Épaisseur de la couche répulsive autour de la particule i
e_{II}	m	Épaisseur de la couche répulsive dans le cas d'une suspension bi-composant
η	Pa.s	Viscosité apparente
η_0, η_∞	Pa.s	Viscosité à cisaillement nul ou infini
η_f	Pa.s	Viscosité du fluide interstitiel
η_p	Pa.s	Viscosité plastique
$[\eta]$	-	Viscosité intrinsèque
$\dot{\gamma}$	s^{-1}	Vitesse de cisaillement
Γ	-	Nombre adimensionnel
h_r	m	Entrefer du rhéomètre
k_1, k_2	-	Facteur de forme et facteur d'écoulement
K	-	Indice de consistance
λ	s	Temps caractéristique de la relaxation
λ_r	-	Ratio de tailles des particules
n	-	Indice d'écoulement
n_v	m^{-3}	Nombre de particules par unité de volume
N_r	-	Nombre adimensionnel
ω_r	$\text{rad}.\text{s}^{-1}$	Vitesse angulaire du rhéomètre
Pe	-	Nombre de Péclet
ϕ_i	-	Concentration volumique des particules i
ϕ_{eff}	-	Concentration volumique effective
ϕ_{max}	-	Concentration volumique maximale
$\phi_{max,I,i}$	-	Concentration volumique maximale des particules i pour une suspension monodisperse
$\phi_{max,II}$	-	Concentration volumique maximale de la suspension bidisperse
$\phi_{max,II}^*$	-	Valeur maximale de $\phi_{max,II} = f(\xi)$
q_v	-	Coordinance
R_r	m	Rayon du cône du rhéomètre
τ	Pa	Contrainte de cisaillement
τ_s	Pa	Contrainte de cisaillement seuil
θ_r	°	Angle de cône du rhéomètre
\bar{v}	$\text{m}.\text{s}^{-1}$	Vitesse moyenne
ξ	-	Proportion volumique des grosses particules dans le mélange
ξ^*	-	Proportion ξ correspondant à $\phi_{max,II} = \phi_{max,II}^*$

	Grandeur	Unité	Signification
Mouillage	γ_{LV}	N.m ⁻¹	Tension de surface de l'interface liquide-vapeur
	γ_{SL}	N.m ⁻¹	Tension de surface de l'interface solide-liquide
	γ_{SV}	N.m ⁻¹	Tension de surface de l'interface solide-vapeur
	θ_c	°	Angle de contact

	Grandeur	Unité	Signification
Frittage	D_e	m	Diamètre de l'éprouvette
	F_{max}	N	Force maximale
	h_e	m	Hauteur de l'éprouvette
	$m_{immergé}$	g	Masse de l'échantillon en immersion dans l'eau
	$m_{saturé}$	g	Masse, dans l'air, de l'échantillon saturé en eau
	m_{sec}	g	Masse de l'échantillon sec dans l'air
	p	-	Porosité
	p^0	-	Paramètre du modèle de Hasselman (Eq 4.1)
	p_{ouv}	-	Porosité ouverte
	ρ_{app}	g.cm ⁻³	Masse volumique apparente
	ρ_{vraie}	g.cm ⁻³	Masse volumique vraie
	σ_{max}	MPa	Contrainte à rupture (essais de compression diamétrale)
	σ_{max}^0	MPa	Paramètre du modèle de Hasselman (Eq 4.1)
	t_m	h	Temps de maintien lors du cycle de frittage
	T	K	Température
	T_{max}	K	Température maximale lors du cycle de frittage
	2θ	°	Angle de déviation des rayons X
	v	°C.min ⁻¹	Vitesse de chauffe (et de refroidissement)

	Grandeur	Unité	Signification
Composite			
	ΔP	Pa	Différentiel de pression
	e_e	m	Épaisseur de l'éprouvette
	e_p	m	Épaisseur caractéristique du domaine poral
	E	GPa	Module d'élasticité
	E_f	GPa	Module d'élasticité de la fibre
	E_l	GPa	Module d'élasticité du composite dans le sens longitudinal
	E_m	GPa	Module d'élasticité de la matrice
	E_t	GPa	Module d'élasticité du composite dans le sens transverse
	f_r	Hz	Fréquence fondamentale
	G_{lt}	GPa	Module de cisaillement du composite
	Γ_f	MPa.m ^{1/2}	Ténacité de la fibre
	Γ_i	MPa.m ^{1/2}	Ténacité de l'interface fibre/matrice
	k	m ²	Perméabilité
	$k_{ }, k_{\perp}$	m ²	Perméabilité dans le sens longitudinal ou transverse
	l_{app}	m	Distance entre les appuis supérieurs (essais de flexion 4 points)
	l_e	m	Largeur de l'éprouvette
	L	m	Longueur infusée
	L_{app}	m	Distance entre les appuis inférieurs (essais de flexion 4 points)
	L_e	m	Longueur de l'éprouvette
	m_e	g	Masse de l'éprouvette
	ν_{lt}	-	Coefficient de Poisson du composite
	p_m	-	Porosité matricielle
	R_f	m	Rayon des fibres
	$\sigma_{flexion}$	MPa	Contrainte normale (essais de flexion 4 points)
	T_1	-	Constante (Eq 2.17)
	$\tau_{flexion}$	MPa	Contrainte de cisaillement (essais de flexion 4 points)
	θ_b	°	Angle entre la direction de sollicitation et celle des fibres (essais de compression diamétrale)
	V_f	-	Taux volumique de fibres

Liste des figures

1.1	Concepts microstructuraux favorisant la déviation des fissures matricielles au niveau de l'interface fibre/matrice d'un CMC	8
1.2	Comportement d'une fissure matricielle au niveau de l'interface fibre/matrice en fonction des propriétés mécaniques des constituants	8
1.3	Observation MEB de la microstructure d'un composite Nextel™ 610/alumine à matrice poreuse	9
1.4	Schéma de la microstructure d'un CMC oxyde/oxyde à matrice poreuse mullite-alumine	12
1.5	Organigramme des principales étapes de mise en œuvre d'un CMC oxyde/oxyde	12
1.6	Observations MEB de la microstructure d'un composite Nextel™ 610/mullite à matrice poreuse et à renfort bidirectionnel	14
1.7	Courbe contrainte-déformation de composites Nextel™ 610/mullite-alumine et Nextel™ 720/mullite-alumine sollicités, à température ambiante, en traction dans les directions 0°/90° et ±45°	15
1.8	Observations MEB des faciès de rupture d'un composite Nextel™ 720/mullite sollicité, à température ambiante, en traction dans l'axe des fibres	16
1.9	Observations des faciès de rupture d'un composite Nextel™ 610/mullite-alumine sollicité, à température ambiante, en traction dans la direction ±45° par rapport à l'axe des fibres	16
1.10	Représentation schématique de l'interface oxyde/eau suivant le modèle de la double couche	18
1.11	Évolution du potentiel total de la théorie D.L.V.O. en fonction de la distance entre les particules	20
1.12	Exemples de rhéogrammes représentant les comportements classiques de fluides newtoniens et non-newtoniens	24
1.13	Exemple de rhéogramme d'un fluide thixotrope	25
1.14	Diagramme conceptuel des régimes d'écoulement d'une suspension suivant la concentration volumique en particules et suivant la vitesse de cisaillement	25

1.15	Évolution de la densité relative d'un matériau au cours de son frittage en phase solide sous conditions isothermes	29
1.16	Schéma représentatif des évolutions microstructurales d'un matériau, composé initialement de deux familles de particules, au cours des différentes étapes de son frittage en phase liquide	30
1.17	Évolution de la densité relative d'un matériau au cours de son frittage en phase liquide sous conditions isothermes	31
1.18	Diagramme de phase du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	32
1.19	Observations MEB des microstructures des systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ étudiés par Kleebe <i>et al.</i> : système à grains fins et système à gros grains	34
1.20	Schémas des mécanismes de conversion du mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en mullite suivant le ratio de tailles des particules	34
2.1	Répartitions granulométriques, en nombre, des particules de silice de la suspension Ludox [®] AS-40 et des particules d'alumine de la poudre AKP-50	41
2.2	Observation MEB des particules de silice de la suspension Ludox [®] AS-40	42
2.3	Observation MEB des particules d'alumine de la poudre AKP-50	43
2.4	Comparaison de l'aptitude au frittage de poudres commerciales d'alumine- α	43
2.5	Formule chimique du polyméthacrylate d'ammonium	44
2.6	Représentation schématique des mécanismes d'adsorption du polyméthacrylate d'ammonium à la surface de l'alumine	45
2.7	Organigramme des différentes étapes du protocole de formulation des suspensions céramiques	46
2.8	Évolution du potentiel zêta des suspensions de silice et d'alumine en fonction du pH	48
2.9	Évolution de la viscosité de la suspension d'alumine chargée à 25%vol. en fonction de la concentration en polyméthacrylate d'ammonium	49
2.10	Comparaison de l'évolution du potentiel zêta de la suspension d'alumine en fonction du pH, sans ou avec 0,26%mass. de polyméthacrylate d'ammonium	49
2.11	Répartitions granulométriques, en nombre, de la suspension d'alumine, sans ou avec 0,26%mass. de polyméthacrylate d'ammonium	50
2.12	Évolution du potentiel zêta de la suspension bi-composant alumine-silice en fonction du pH	52
2.13	Évolution de la hauteur relative du sédiment en fonction du temps d'essai	52
2.14	Variation de la vitesse de cisaillement en fonction de la longueur infusée dans les espaces inter- et intra-mèches suivant les sens longitudinal et transverse	55
2.15	Détails géométriques de la configuration cône-plan du rhéomètre	55
2.16	Cycle thermique appliqué lors du traitement de frittage	58
2.17	Schéma de l'essai de compression diamétrale	60
2.18	Équipements expérimentaux associés à la méthode de la triple pesée	61

2.19	Dévidoir permettant la préparation des bandes UD en fibres Nextel™ 610	63
2.20	Exemple d'imprégnation, par moulage au contact, d'une bande UD par une suspension bi-composant	64
2.21	Exemple de plaque CMC oxyde/oxyde obtenue après la mise en œuvre	65
2.22	Montage utilisé pour les essais de flexion 4 points	67
2.23	Principe de la mesure des propriétés élastiques d'un matériau par résonance acoustique	68
3.1	Rhéogramme typique du comportement d'une suspension d'oxydes	74
3.2	Rhéogrammes des suspensions de silice pour différentes concentrations volumiques en particules	76
3.3	Rhéogrammes des suspensions d'alumine pour différentes concentrations volumiques en particules	76
3.4	Rhéogrammes des suspensions bi-composant (59%vol. Al ₂ O ₃ - 41%vol. SiO ₂) pour différentes concentrations volumiques en particules	77
3.5	Évolution de la viscosité des suspensions d'oxydes, au niveau des plateaux à viscosité constante, en fonction de la fraction volumique solide	80
3.6	Identification par régression linéaire de la fraction volumique solide maximale des suspensions d'oxydes	82
3.7	Évolution du potentiel total de la théorie D.L.V.O. en fonction de la distance de séparation entre les surfaces de deux particules d'alumine	85
3.8	Évolution de la viscosité des suspensions d'oxydes bi-composant, au niveau des plateaux à viscosité constante, en fonction de la fraction volumique solide pour différentes proportions alumine-silice	88
3.9	Évolution de la fraction volumique solide maximale en fonction de la proportion alumine-silice du mélange	89
3.10	Évolution de la compacité théorique maximale d'une suspension bidisperse en fonction du ratio de tailles entre les particules	91
3.11	Comparaison aux données expérimentales du modèle analytique proposé pour représenter l'évolution de la fraction volumique solide maximale en fonction de la proportion alumine-silice	93
3.12	Classification rhéophysique des suspensions	94
3.13	Représentation des frontières des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu sur le rhéogramme des suspensions d'alumine	99
3.14	Représentation des frontières des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu sur le rhéogramme des suspensions d'alumine pour différentes valeurs de nombres adimensionnels	100
3.15	Classification rhéophysique des suspensions d'alumine	100
4.1	Comportement dilatométrique de la silice au cours du frittage	107

4.2	Comparaison des spectres DRX de la silice avant et après traitement de frittage .	108
4.3	Analyses thermiques différentielles de la silice au cours de la première chauffe et du refroidissement	109
4.4	Variation de la masse d'un compact de silice au cours de la première montée en température	110
4.5	Variation de la masse, au cours de la première montée en température, de compacts d'alumine, sans ou avec polyméthacrylate d'ammonium lors de la formulation des suspensions associées	111
4.6	Évolution de l'allongement relatif, lors de la première montée en température, de compacts d'alumine, sans ou avec polyméthacrylate d'ammonium lors de la formulation des suspensions associées	112
4.7	Comportement dilatométrique de l'alumine au cours du frittage	112
4.8	Comparaison des spectres DRX de l'alumine avant et après traitement de frittage	113
4.9	Influence des paramètres de frittage sur le comportement dilatométrique de l'alumine	114
4.10	Comportement dilatométrique du mélange bi-composant au cours du frittage . .	115
4.11	Comparaison des spectres DRX du mélange bi-composant avant et après traitement de frittage	116
4.12	Influence des paramètres de frittage sur le comportement dilatométrique du mélange bi-composant	117
4.13	Évolution de l'allongement relatif final du mélange bi-composant en fonction du temps de maintien à $T_{max} = 1200^{\circ}\text{C}$	118
4.14	Observations MEB de la microstructure de compacts bi-composant après différents temps de maintien à $T_{max} = 1200^{\circ}\text{C}$	119
4.15	Comparaison des spectres DRX du mélange bi-composant après différents temps de maintien à $T_{max} = 1200^{\circ}\text{C}$	120
4.16	Évolution de l'allongement relatif final du mélange bi-composant en fonction du temps de maintien pour différentes températures maximales	121
4.17	Observations MEB de la microstructure de compacts bi-composant après différentes conditions de frittage	122
4.18	Comportement dilatométrique du mélange bi-composant au cours du frittage pour différentes proportions alumine-silice	124
4.19	Comportement dilatométrique du mélange bi-composant, au cours de la première montée en température, pour différentes proportions alumine-silice	125
4.20	Évolution de l'allongement relatif après frittage en fonction de la proportion alumine-silice	125
4.21	Courbe typique force-déplacement obtenue lors des essais de compression diamétrale	126
4.22	Évolution de la contrainte à rupture en compression diamétrale de pastilles bi-composant en fonction de la porosité	127
4.23	Évolution de la contrainte à rupture en compression diamétrale de pastilles bi-composant en fonction de la porosité pour différentes proportions alumine-silice .	129

4.24	Évolution de la contrainte σ_{max}^0 en fonction de la proportion alumine-silice	130
5.1	Observation MEB de la microstructure des CMC oxyde/oxyde après l'étape de séchage	137
5.2	Observations MEB de l'interface fibre/matrice des CMC oxyde/oxyde après l'étape de frittage	139
5.3	Évolution du module d'élasticité dans le sens longitudinal des CMC oxyde/oxyde en fonction du temps de maintien considéré lors de l'étape de frittage	141
5.4	Évolution du module d'élasticité dans le sens longitudinal des CMC oxyde/oxyde lors de la montée en température	143
5.5	Courbe typique force-déplacement obtenue lors des essais de compression diamétrale	144
5.6	Courbe typique force-déplacement obtenue lors des essais de flexion quatre points sur éprouvettes parallélépipédiques sollicitées, à température ambiante, dans le sens longitudinal	145
5.7	Observations des éprouvettes parallélépipédiques après sollicitation en flexion quatre points	147
5.8	Observations des éprouvettes parallélépipédiques après sollicitation en flexion quatre points - Cas d'une rupture des fibres	147
A.1	Schéma représentatif du contact d'une goutte de liquide avec la surface d'un solide	155
A.2	Angles de contact entre la suspension de silice et le substrat pour les trois configurations étudiées	157
A.3	Angles de contact entre la suspension d'alumine et le substrat pour les trois configurations étudiées	157
A.4	Angles de contact entre la suspension bi-composant et le substrat pour les trois configurations étudiées	157
B.1	Représentation visuelle des six premiers modes de résonance obtenus par simulation numérique	161
C.1	Évolution du potentiel total de la théorie D.L.V.O. en fonction de la distance de séparation entre les surfaces de deux particules de silice	164
D.1	Comparaison aux données expérimentales du modèle proposé pour représenter l'évolution de la fraction volumique solide maximale d'une suspension bi-composant en fonction de la proportion des particules dans le mélange en tenant compte du ratio de tailles	167
D.2	Comparaison du modèle aux données expérimentales pour différents ratios de tailles des particules	168
E.1	Évolution de l'allongement relatif final du mélange bi-composant (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2) en fonction du temps de maintien à $T_{max} = 1250^\circ C$	170

E.2	Comparaison des spectres DRX du mélange bi-composant (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1250^\circ\text{C}$	170
E.3	Observations MEB de la microstructure de compacts bi-composant (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1250^\circ\text{C}$	171
E.4	Évolution de l'allongement relatif final du mélange bi-composant (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2) en fonction du temps de maintien à $T_{max} = 1300^\circ\text{C}$	172
E.5	Comparaison des spectres DRX du mélange bi-composant (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1300^\circ\text{C}$	172
E.6	Observations MEB de la microstructure de compacts bi-composant (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1300^\circ\text{C}$	173
E.7	Évolution de l'allongement relatif final du mélange bi-composant (72%vol. Al_2O_3 - 28%vol. SiO_2) en fonction du temps de maintien à $T_{max} = 1250^\circ\text{C}$	174
E.8	Comparaison des spectres DRX du mélange bi-composant (72%vol. Al_2O_3 - 28%vol. SiO_2) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1250^\circ\text{C}$	174
E.9	Observations MEB de la microstructure de compacts bi-composant (72%vol. Al_2O_3 - 28%vol. SiO_2) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1250^\circ\text{C}$	175
E.10	Évolution de l'allongement relatif final du mélange bi-composant (84%vol. Al_2O_3 - 16%vol. SiO_2) en fonction du temps de maintien à $T_{max} = 1250^\circ\text{C}$	176
E.11	Comparaison des spectres DRX du mélange bi-composant (84%vol. Al_2O_3 - 16%vol. SiO_2) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1250^\circ\text{C}$	176
E.12	Observations MEB de la microstructure de compacts bi-composant (84%vol. Al_2O_3 - 16%vol. SiO_2) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1250^\circ\text{C}$	177
E.13	Évolution de l'allongement relatif final du mélange bi-composant (92%vol. Al_2O_3 - 8%vol. SiO_2) en fonction du temps de maintien à $T_{max} = 1250^\circ\text{C}$	178
E.14	Comparaison des spectres DRX du mélange bi-composant (92%vol. Al_2O_3 - 8%vol. SiO_2) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1250^\circ\text{C}$	178
E.15	Observations MEB de la microstructure de compacts bi-composant (92%vol. Al_2O_3 - 8%vol. SiO_2) après différents temps de maintien à $T_{max} = 1250^\circ\text{C}$	179

Liste des tables

1.1	Caractéristiques des fibres Nextel™ 610 et 720	10
1.2	Propriétés de matériaux oxydes denses : silice, alumine et mullite	11
2.1	Données techniques de la suspension de silice colloïdale Ludox® AS-40	41
2.2	Données techniques de la poudre d'alumine AKP-50	42
2.3	Données techniques du dispersant Darvan® C-N	44
2.4	Compacités initiales des pastilles céramiques utilisées pour les essais de compression diamétrale	60
3.1	Valeurs théoriques de la fraction volumique solide maximale suivant l'arrangement géométrique pris par les particules d'une suspension monodisperse	81
3.2	Fractions volumiques solides maximales des suspensions d'oxydes déterminées à l'aide du modèle de Quemada	82
3.3	Évaluation de l'épaisseur des couches entourant les particules oxydes des suspensions de silice et d'alumine	83
3.4	Valeurs numériques utilisées lors de l'application de la théorie D.L.V.O. aux suspensions d'alumine	86
3.5	Fractions volumiques solides maximales des suspensions d'oxydes bi-composant déterminées à l'aide du modèle de Quemada pour différentes proportions alumine-silice	89
3.6	Tailles des sites interstitiels d'un empilement compact de particules	91
4.1	Paramètres du modèle de Hasselman pour différentes proportions alumine-silice .	128
5.1	Conditions matricielles investiguées au cours de l'étude de CMC oxyde/oxyde : Nextel™ 610/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	134
5.2	Taux volumiques de fibres et porosités matricielles des CMC oxyde/oxyde après l'étape de séchage	135

5.3	Taux volumiques de fibres et porosités matricielles des CMC oxyde/oxyde après l'étape de frittage	136
5.4	Modules d'élasticité dans le sens longitudinal des CMC oxyde/oxyde	140
5.5	Propriétés élastiques des plaques CMC oxyde/oxyde	142
5.6	Contraintes à rupture en compression diamétrale des CMC oxyde/oxyde, à température ambiante, dans le sens longitudinal	144
5.7	Contraintes normales et contraintes de cisaillement maximales obtenues lors des essais de flexion quatre points sur éprouvettes parallélépipédiques sollicitées, à température ambiante, dans le sens longitudinal	146
B.1	Fréquences expérimentales des six premiers modes de résonance des plaques CMC oxyde/oxyde	160
B.2	Propriétés élastiques des plaques CMC oxyde/oxyde	162
B.3	Fréquences des six premiers modes de résonance des plaques CMC oxyde/oxyde obtenues par simulation numérique	162
C.1	Valeurs numériques utilisées lors de l'application de la théorie D.L.V.O. aux suspensions de silice	163

Résumé

Comportement d'une matrice alumine-silice au cours de l'élaboration de composites à matrice céramique oxyde/oxyde

Les composites à matrice céramique oxyde/oxyde peuvent être considérés pour des applications structurales opérant, en continu, sous environnement oxydant à des températures comprises entre 500 °C et 900 °C, comme c'est le cas dans les zones proches des moteurs d'avions. En particulier, les composites reposant sur une matrice associant de l'alumine et de la silice présentent un fort potentiel. En outre, la mise en œuvre de ces matériaux comprend plusieurs étapes dont deux sont essentielles : l'imprégnation du renfort fibreux par la suspension et le frittage de la matrice.

Cette thèse s'intéresse à l'élaboration de composites à matrice céramique oxyde/oxyde utilisant une matrice alumine-silice. Celle-ci est issue d'une suspension aqueuse dans laquelle les deux espèces sont initialement présentes sous forme de particules. Aussi, l'objectif de ces travaux est d'étudier le comportement d'un tel système au cours des différentes étapes clés de la fabrication, c'est-à-dire d'établir les relations procédé/microstructure/propriétés, afin de proposer une composition optimale de la matrice au regard du procédé et des propriétés visées. En particulier, la proportion de silice sera un paramètre crucial.

Tout d'abord, étant donné que la réussite de l'étape d'imprégnation repose sur la capacité de la suspension à s'écouler au sein de la structure fibreuse, une caractérisation rhéologique des suspensions d'oxydes a été menée. Le comportement rhéologique a été interprété sur la base des domaines de prédominance des différentes interactions au sein de la suspension. Aussi, l'influence des différentes caractéristiques des suspensions, comme la concentration volumique en particules et la proportion alumine-silice, a été examinée. Ensuite, le comportement de ce système au cours du frittage a été étudié puisque ce traitement thermique doit permettre, entre autres, d'aboutir à une microporosité respectueuse du concept de composites à matrice faible. Les mécanismes de frittage ont été identifiés tandis que l'influence des différents paramètres sur la cinétique a été qualifiée. Aussi, des liens avec les propriétés mécaniques de la matrice ont été établis. Enfin, des composites à renforts Nextel™ 610 et à matrice poreuse alumine-silice ont été mis en œuvre et caractérisés.

Mots-clés : Composites à Matrice Céramique Oxyde/Oxyde, Matrice Alumine-Silice, Relations Procédé/Microstructure/Propriétés, Suspensions, Rhéologie, Frittage

Abstract

Behavior of an alumina-silica matrix during the processing of oxide/oxide ceramic matrix composites

Oxide/oxide ceramic matrix composites can be used for structural applications operating continuously at temperatures between 500 °C and 900 °C under oxidizing environments, such as in areas close to aircraft engines. In particular, composites based on a matrix combining alumina and silica are promising. In addition, the processing of these materials comprises several steps. Two of them are essential: the impregnation of the fibrous reinforcement with the suspension and the sintering of the matrix.

This PhD thesis focuses on the processing of oxide/oxide ceramic matrix composites using an alumina-silica matrix. It is derived from an aqueous suspension in which the two species are initially present as particles. The aim of this work is to study the behaviour of such a system during the various stages of the manufacturing, i.e. to establish the relationships between processing/microstructure/properties, in order to propose an optimal composition of the matrix regarding the process and the required properties. In particular, the silica proportion will be a crucial parameter.

Firstly, since the quality of the impregnation step is based on the ability of the suspension to flow within the fibrous structure, a rheological characterization of the oxide suspensions has been carried out. The rheological behavior has been interpreted on the basis of the domains of predominance of the different interactions within the suspension. Also, the influence of the various suspension characteristics, such as the solid fraction and the alumina-silica ratio, has been examined. Then, the behaviour of this system during the sintering has been studied since this thermal treatment should lead to a microporosity that respects the concept of weak matrix composites. The sintering mechanisms have been identified while the influence of the various parameters on the kinetics has been qualified. Also, relationships with the mechanical properties of the matrix have been established. Finally, composites with Nextel™ 610 reinforcements and a porous alumina-silica matrix have been fabricated and characterized.

Keywords: Oxide/Oxide Ceramic Matrix Composites, Alumina-Silica Matrix, Relationships between Processing/Microstructure/Properties, Suspensions, Rheology, Sintering