



**HAL**  
open science

# Élaboration d'un composite oxyde/oxyde à matrice d'aluminosilicate de baryum et fibres d'alumine

Arnaud Saintonge

► **To cite this version:**

Arnaud Saintonge. Élaboration d'un composite oxyde/oxyde à matrice d'aluminosilicate de baryum et fibres d'alumine. Chimie. Université de Bordeaux, 2024. Français. NNT : 2024BORD0243 . tel-04876820

**HAL Id: tel-04876820**

**<https://theses.hal.science/tel-04876820v1>**

Submitted on 9 Jan 2025

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Présentée à

**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

École Doctorale des Sciences Chimiques

Par

**Arnaud SAINTONGE**

Diplômé d'un Master Sciences et Génie des Matériaux

Par la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Limoges (87), FR

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**ÉLABORATION D'UN COMPOSITE OXYDE/OXYDE À MATRICE  
D'ALUMINOSILICATE DE BARYUM ET FIBRES D'ALUMINE**

Soutenue le 12/11/2024

Devant la commission d'examen formée de :

M. T. CUTARD, Professeur, Institut Clément Ader – IMT Mines Albi ..... **Rapporteur**

M. S. MARINEL, Professeur, Université de Caen – CRISMAT ..... **Rapporteur**

M. G-L. VIGNOLES, Professeur, Université de Bordeaux – LCTS ..... **Président du jury**

M. R. BOULESTEIX, Maître de Conférence, Université de Limoges – IRCER ..... **Examineur**

M. Y. LE PETITCORPS, Professeur, Université de Bordeaux – LCTS ..... **Directeur de thèse**

M. A. ALLEMAND, Ingénieur de Recherche, CEA Cesta – LCTS ..... **Co-Directeur de thèse**

M. J. BRAUN, Ingénieur de Recherche, CEA Le Ripault – LCTS..... **Invité**

M. S. CLOUTET, Ingénieur, Ariane Group ..... **Invité**



# Remerciements

Il paraît que c'est lors des remerciements qu'on réalise enfin que c'est terminé. Laissez-moi vous dire que c'est une sensation étrange, mêlant un immense soulagement, une pointe de nostalgie et une grande fierté. Ces quelques lignes sont bien plus qu'un simple rituel ; elles marquent la fin d'un parcours fait de découvertes, de doutes, de travail acharné et de précieux moments partagés. C'est aussi l'occasion de revenir sur les rencontres et les soutiens qui ont rendu cette aventure scientifique et humaine possible. Avec sincérité et gratitude, je tiens donc à exprimer mes remerciements à celles et ceux qui, à chaque étape de cette thèse, ont été présents d'une manière ou d'une autre.

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux à Pessac (LCTS – UMR 5801), unité mixte de recherche entre le CNRS, le CEA, SAFRAN Ceramics et l'Université de Bordeaux. Je tiens, à l'aide de ces quelques mots, à remercier l'ensemble des personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réussite de ces travaux. Tout d'abord, je remercie Gérard VIGNOLES, directeur du LCTS, de m'avoir accepté au laboratoire pour mon stage de fin d'étude de Master car c'est suite à ce stage que j'ai eu l'opportunité de pouvoir poursuivre mon cursus avec cette thèse. Ensuite, je tiens à remercier sincèrement l'ensemble des membres du jury qui ont évalué ce travail : une nouvelle fois Gérard, mais aussi M. Cutard et M. Marinel qui en tant que rapporteurs ont pris le temps de lire et d'évaluer mon travail, Rémy pour son intérêt, les différents échanges et tout ce dont il m'a appris en cours, sans oublier M. Cloutet avec qui j'ai pu avoir quelques échanges très intéressants. Merci à tous pour votre implication et votre disponibilité.

Bien entendu, j'adresse aussi mes plus sincères remerciements à mes encadrants de thèse : Alexandre Allemand, ingénieur du CEA Cesta et co-directeur de cette thèse, pour son accompagnement et sa confiance, James Braun, ingénieur de suivi du CEA Le Ripault, détaché au LCTS, pour ses précieux conseils, son implication et son suivi constant, Thierry Piquero et Sophie Beaudet-Savignat, ingénieurs de suivi du CEA Le Ripault, pour leur bienveillance et leurs recommandations avisées. Je termine enfin par mon directeur de thèse, M. Yann Le Petitcorps, une personne dotée d'une humilité sans égale et pour qui j'éprouve un profond respect. C'est grâce à lui et à la passion pour la recherche qu'il m'a transmise que j'en suis probablement là aujourd'hui. Merci infiniment Yann.

Cette thèse n'aurait pas pu être aussi complète sans l'aide de diverses collaborations avec d'autres organismes. Tout d'abord je souhaite remercier l'IUT SGM avec Gilles Cazaurang, Matthieu Pedros et Jean-Marc Tallon, pour leur disponibilité et leur expérience dans le domaine des matériaux composites. Je remercie également Adrien Caporal pour les nombreuses coupes laser de fibres effectuées à l'IUT GMP. Je tiens à remercier également M. Jean-Luc Bonnand de la société ATG-Composite et M. Frederic Brun de la société Engineering Composite 3D pour la longue collaboration réalisée afin de développer des préformes de renforts fibreux 3D. Un grand merci à Arnaud Proietti et Sophie Gouy du centre Raimond Castaing pour les analyses EBSD et WDS ainsi que pour nos nombreux échanges. Merci également à Alain Largeteau pour la petite collaboration à l'ICMCB et à Grégory Hauss pour la tomographie RX à PLACAMAT. Je remercie également Jean-Louis Longuet pour la caractérisation WDS de mes échantillons au CEA Le Ripault.

Concernant le LCTS, il me serait probablement impossible de trouver les mots justes pour exprimer toute ma gratitude envers l'ensemble du personnel. Cette thèse ne serait certainement pas ce qu'elle est aujourd'hui sans leur soutien et leur bienveillance. Je remercie donc tout particulièrement : Julien, André, Thierry, Mika, les deux Olivier, Muriel, Laurine, Jérôme, Guillaume, Hervé, Florence, et tant d'autres qui ont contribué à rendre ce parcours plus agréable et enrichissant. Un merci spécial à Sébastien, véritable pilier de ce laboratoire, dont l'aide précieuse et le soutien indéfectible m'ont été d'une grande valeur tout au long de cette aventure. Je tiens également à remercier mes camarades du LCTS, stagiaires, post doc et surtout doctorants. Merci à William et Grégoire qui m'ont apporté un soutien précieux durant leur stage. Merci à la team Coinche (Guillaume, Antho, Simon, Gabi, Victor<sup>2</sup>, Nico et Tims) avec qui on a bien rigolé. Merci à certains d'entre vous pour m'avoir fait redécouvrir le foot les jeudis midi : on a passé de très bons moments. Je n'oublie pas les anciens dont mon prédécesseur Clément Guerin, Alexandre Portal, Thomas Da Calva et Thomas Bourdeau qui m'ont beaucoup appris tout en étant toujours bienveillants. Un grand merci à mes camarades de promo (Victor, Lallie, Antho et Nico), avec qui on s'est toujours bien entendu et soutenu durant ces trois longues années de thèse.

Je tiens aussi à remercier mes amis, ceux qui ont fait le déplacement pour être présents, et ceux qui, bien que loin, m'ont soutenu tout au long de cette aventure. A mes amis footeux bordelais (la team « Periquitos ») : Jeff, Tommy, Benoît, Simon, Yoann, Arnaud L, Mehdi et Yoann. Une mention spéciale à mes amis footeux thibériens de l'époque : Alex, Clément C, Clément B, Théo, Oliver, sans oublier les incontournables frères Dubut, qui ont toujours été une grande source d'inspiration pour moi. Merci pour tous ces moments partagés, sur et en dehors du terrain. De même, durant mes années en sport-étude, j'ai eu la chance de côtoyer des personnes formidables avec qui j'ai partagé des moments inoubliables : Quentin P, Mathieu B, Nicolas V, Lucas D, Vladimir L, Kongda T, Enzo D, Alix N, Alex D, Vincent B, Benjamin A, Antoine P, Bastien T... Ces instants passés ensemble ont contribué à me construire et à m'amener là où je suis aujourd'hui. Peu importe où chacun se trouve à présent, ces souvenirs resteront gravés en moi et je ne les oublierai jamais. A mon ami Grégoire de la Fac de Limoges qui sera bientôt docteur à son tour. Mes remerciements vont également à Sacha qui m'a soutenu depuis Limoges. Pour terminer je souhaiterais remercier le meilleur des amis : Enzo, qui a toujours été là pour moi. Merci à vous tous, vous êtes les meilleurs, ne changez jamais.

Enfin, je voudrais remercier ma famille (Mathieu, Héloïse, Maman, Papy et Mamie) pour leur soutien sans faille durant ces trois années où il n'était pas forcément évident pour vous de comprendre ce que je faisais. Et peut-être qu'aujourd'hui ça l'est encore moins ahah. Toutefois, vous avez toujours été là pour me soutenir en m'insufflant une force sans égale qui m'a permis d'arriver jusqu'ici. Sachez que je vous en serai à jamais reconnaissant et je continuerai à avancer, fort de tout ce que vous m'avez transmis. Je n'oublie pas mon cousin Florian, mon complice de toujours, que je considère comme un frère, avec qui je partage ma vie depuis notre naissance. Ton soutien et nos innombrables souvenirs communs m'ont accompagné tout au long de mon parcours. Pour terminer, je remercierai ma petite Maé et sa famille qui ont toujours cru en moi, ainsi que mon petit chat Pépino, toujours à mes côtés lors de mes longues nuits de travail.

# Sommaire général

Sommaire général .....	5
Liste des figures .....	11
Liste des tableaux .....	19
Liste des abréviations.....	21
Introduction générale.....	23
<b>Chapitre I. Etude bibliographique &amp; contexte industriel.....</b>	<b>27</b>
I. L'aluminosilicate de baryum : matrice d'intérêt.....	29
I.1. Analyse bibliométrique .....	29
I.2. L'origine du BAS .....	31
I.3. Le polymorphisme du BAS.....	31
I.3.1. Les différentes phases cristallines du BAS.....	31
I.3.2. Les transitions de phases du BAS .....	34
I.3.3. La stabilité de la phase hexagonale du BAS .....	36
I.4. L'élaboration du BAS.....	38
I.4.1. Synthèse des procédés d'élaboration du BAS .....	38
I.4.2. Les mécanismes réactionnels du BAS .....	38
I.4.3. Le frittage réactionnel du BAS.....	40
I.4.4. Comparaison des méthodes de frittage réactionnel.....	45
I.5. Les propriétés du BAS et ses applications .....	46
II. Le frittage de poudres céramiques .....	48
II.1. Un traitement thermique de densification .....	48
II.1.1. Le frittage en phase solide et ses mécanismes .....	49
II.1.2. Le frittage en phase liquide et ses mécanismes .....	50
II.2. Influence de la cinétique de frittage .....	51
II.2.1. Synthèse des paramètres du frittage .....	51
II.2.2. L'impact des additifs de frittage .....	52
II.3. Les trajectoires de frittage.....	54
II.4. Le frittage du matériau composite .....	55
III. Etude rhéologique pré-imprégnation.....	57
III.1. Les différents types de comportement rhéologiques .....	57

III.2. Les divers régimes d'écoulement .....	59
III.3. Interaction entre particules et stabilité de la suspension .....	60
III.4. Les additifs organiques.....	61
IV. Les composites oxyde/oxyde .....	63
IV.1. Composants usuels des composites oxyde/oxyde.....	64
IV.1.1. Les renforts fibreux .....	64
IV.1.2. L'intérêt des renforts 2.5D – 3D.....	67
IV.1.3. Les matrices de référence .....	68
IV.1.4. Les interphases.....	69
IV.2. Tenue à l'endommagement des CMC oxyde/oxyde .....	70
IV.3. Les composites à matrice BAS .....	71
IV.4. Les procédés d'élaboration des CMC .....	72
IV.4.1. Assemblage de pré-imprégnés .....	73
IV.4.2. L'infiltration en phase vapeur .....	73
IV.4.3. Procédés avec une membrane sous-vide .....	74
IV.4.4. Systèmes par injection sous-vide .....	75
IV.4.5. Procédés d'injection flexible à température contrôlée .....	75
IV.4.6. Procédés d'injection ciblée avec une seringue.....	76
IV.4.7. Bilan et perspectives des procédés utilisés .....	77
IV.5. Les applications des composites oxyde/oxyde.....	79
V. Positionnement du sujet .....	80
<b>Chapitre II. Matériaux, matériels &amp; démarches expérimentales.....</b>	<b>83</b>
Introduction.....	85
I. Élaboration de la matière première .....	85
I.1. Les précurseurs initiaux .....	85
I.2. La synthèse du BAS .....	86
I.3. Dopage du BAS hexagonal .....	87
I.3.1. Les additifs de frittage .....	87
I.3.2. Le stabilisant de phase.....	88
I.4. Granulométrie contrôlée des poudres.....	89
I.5. Caractérisations du BAS monolithique .....	90
I.5.1. Caractéristiques de la poudre.....	90
I.5.2. Densité relative pré/post frittage du BAS .....	91

---

I.5.3. Diffraction RX et affinement Rietveld .....	92
I.5.4. Microscope Electronique à Transmission (MET) .....	93
I.5.5. Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	94
I.5.6. Spectroscopie RX à dispersion de longueur d'onde (WDS).....	97
I.5.7. Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD).....	98
I.6. Etude des mécanismes de frittage.....	101
I.6.1. Dilatométrie & traitement isotherme.....	101
I.6.2. Tracé de cartes de frittage .....	102
I.6.3. Méthode d'identification des mécanismes de frittage .....	103
I.7. Mesures radioélectriques en hyperfréquence .....	104
II. Développement d'une suspension hexacelsian.....	105
II.1. La distance inter fibre (DIF).....	105
II.2. La mise en suspension du BAS .....	106
II.3. Caractérisation de la suspension .....	107
II.3.1. La viscosité.....	107
II.3.2. Le potentiel zêta .....	108
II.3.3. La sédimentation.....	108
II.3.4. La mouillabilité .....	108
II.3.5. La décomposition des additifs organiques.....	109
III. Approvisionnement et mise en forme des fibres .....	109
III.1. Découpe et désensimage des fibres.....	109
III.2. Du renfort 2D au 3D.....	110
III.3. Caractérisation du réseau poral.....	112
III.3.1. Pycnométrie hélium .....	112
III.3.2. Porosimétrie par intrusion mercure.....	112
III.3.3. Microtomographie RX.....	113
IV. La fabrication des OCMC.....	114
IV.1. Procédé par infusion .....	114
IV.2. Le frittage de l'OCMC.....	115
IV.3. Méthodes de caractérisations de l'OCMC .....	116
IV.3.1. Analyse microstructurale .....	116
IV.3.2. Evaluation préliminaire des propriétés mécaniques.....	118
V. Bilan du chapitre.....	120



<b>Chapitre III. Etude des mécanismes de frittage du BAS-H et de ses propriétés diélectriques.....</b>	<b>121</b>
I. Le frittage du BAS-H .....	122
II. L'influence des additifs sur le BAS-H.....	123
II.1. Le choix du taux de dopage.....	123
II.2. Evolution microstructurale du BAS-H avec et sans dopage.....	125
II.3. Caractérisation du mécanisme lié à l'additif B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	130
II.4. Répartition des éléments dopants .....	132
II.5. Bilan de l'influence des additifs sur la microstructure .....	136
III. Energie d'activation au frittage .....	138
IV. Trajectoires et mécanismes de frittage.....	142
V. Caractéristiques diélectriques du BAS-H.....	146
V.1. Evaluation de la permittivité relative .....	146
V.2. Evaluation de la tangente de perte.....	149
VI. Bilan du chapitre .....	151
<b>Chapitre IV. Développement d'une suspension de BAS-H adaptée à l'infiltration d'une préforme fibreuse .....</b>	<b>155</b>
Introduction.....	156
I. Distance inter-fibre.....	157
II. Viscosité.....	159
III. Potentiel zêta .....	164
IV. Sédimentation .....	166
V. Mouillabilité .....	167
VI. Décomposition des additifs organiques.....	169
VII. Bilan du chapitre .....	172
<b>Chapitre V. Elaboration et évaluation de la santé matière d'un OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS... 175</b>	<b>175</b>
Introduction.....	176
I. Fabrication des OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS à renforts 2D.....	177
I.1. Caractérisation microstructurale et interface fibre/matrice.....	177
I.2. Etude du réseau poral et des défauts microstructuraux.....	181
II. Le réseau poral des renforts fibreux 3D.....	185
III. Procédé d'infiltration des renforts 3D .....	189
III.1. Protocole mis en place.....	189

---

III.2. Fonctionnement du système à injection .....	193
III.2.1 Description des pièces utilisées .....	193
III.2.2. Les paramètres d'injection.....	196
IV. Fabrication d'OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS à renfort 3D et évaluation de la santé matière .....	197
IV.1. Description morphologique post infiltration .....	197
IV.2. Caractérisation microstructurale et cohésion fibre/matrice .....	199
IV.3. Etude du réseau poral et compréhension de l'origine des défauts microstructuraux ....	201
IV.4. Analyse EBSD des fibres alumine .....	206
IV.4.1. Taille de grain des fibres.....	206
IV.4.2. Texture des fibres .....	208
IV.5. Comportement élastique par résonance acoustique .....	209
V. Bilan du chapitre.....	212
Conclusions générales & perspectives.....	217
Références.....	221
Annexe A. Données complémentaires EBSD, BAS-H monolithique.....	243
Annexe B. Données complémentaires : équations de B. Granger [213] sur l'échantillon BH_1RT.....	245
Annexe C. Données complémentaires EBSD, fibres Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	246
Annexe D. Données complémentaires Grindosonic™, BAS-H monolithique et OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS.....	247

---



## Liste des figures

Figure I.1. Analyse bibliométrique sur Vosviewer <sup>TM</sup> avec les mots clefs suivants : « Celsian, Hexacelsian, BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ». .....	29
Figure I.2. Réseaux bibliométriques spécifiques aux mots clefs : a) « hexacelsian », b) « ceramic matrix composite » et c) « dielectric properties ». .....	30
Figure I.3. Analyse bibliométrique en lien avec le BAS selon a) les pays concernés et b) par thématiques associées. ....	30
Figure I.4. Projection de liquidus dans le diagramme ternaire du BAS [25]. .....	32
Figure I.5. Domaine de stabilité des différentes phases cristallines du BAS en fonction de la température [4,6]. .....	32
Figure I.6. Représentation de la structure cristalline de la phase Paracelsian du BAS avec Vesta <sup>TM</sup> . .....	33
Figure I.7. Représentation de la structure cristalline de la phase Celsian du BAS avec Vesta <sup>TM</sup> . .....	33
Figure I.8. Représentation de la structure cristalline de la phase Hexacelsian du BAS avec Vesta <sup>TM</sup> . .....	34
Figure I.9. Transformation orthorhombique (a) – hexacelsian (b) à 300 °C [48]. .....	35
Figure I.10. Mesures dilatométriques du BAS pour mettre en évidence les transitions de phases [8]. .....	35
Figure I.11. Transformation hexacelsian (gauche) – monoclinique (droite) [52]. .....	36
Figure I.12. Analyses par : a) dilatométrie et b) DSC de BAS non dopé et dopé à 5 %at de Rb réalisées par Romain Billard [6]. .....	37
Figure I.13. Evolution du paramètre de maille c du BAS non dopé et dopé avec Rb. ....	37
Figure I.14. Mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la formation du BAS hexagonal par frittage réactionnel de trois poudres précurseurs (SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et BaCO <sub>3</sub> ) [4]. ....	40
Figure I.15. a) Cycle thermique optimal de frittage du BAS par SPS, b) Analyse DRX du BAS post frittage, c) Micrographies MEB du BAS traité à 1550°C / 60 min en SPS (×25) et d) (×3000) (H = BAS hexagonale, A = alumine, P = porosité et Pr = précipité riche en Si et Ba) [4]. ....	41
Figure I.16. a) Cycle thermique optimal de frittage du BAS par UFPS comparé au SPS, b) Analyse DRX du BAS post frittage, c) Micrographies MEB du BAS traité à 1550°C / 60 min en UFPS (×25) et d) (×3000) (H = BAS hexagonale, A = alumine, P = porosité et Pr = précipité riche en Si et Ba) [4]. ..	42
Figure I.17. a) Cycle thermique de frittage du BAS en four conventionnel, b) Analyse DRX du BAS post frittage, c) Micrographies MEB du BAS traité à 1600°C / 5 min en four conventionnel (×25) et d) (×3000) (H = BAS hexagonale, A = alumine, P = porosité et Pr = précipité riche en Si et Ba) [4]. ..	43
Figure I.18. a) Cycle thermique de frittage du BAS en HP, b) Analyse DRX du BAS post frittage, c) Micrographies MEB du BAS traité à 1550°C/ 60 min en SPS (×25) et d) (×3000) (H = BAS hexagonale, A = alumine, P = porosité et Pr = précipité riche en Si et Ba) [4]. .....	44
Figure I.19. Schéma simplifié d'un radôme composé d'un système de communication protégé par une paroi en OCMC. ....	48
Figure I.20. Evolution de la densité relative au cours des étapes de frittage en phase solide. ....	49
Figure I.21. Mécanismes de diffusion en phase solide [84]. ....	50
Figure I.22. Evolution de la densité relative au cours des étapes de frittage en phase liquide. ....	51

Figure I.23. Influence d'un dopant MgO sur les défauts ponctuels d'une céramique type alumine. ....	53
Figure I.24. Influence d'un agent fondant durant le frittage d'une céramique. ....	54
Figure I.25 a) Carte de frittage du YAG avec et sans dopage par Ca [93] et b) Carte de frittage d'une alumine avec et sans dopage par MgO [92]. ....	55
Figure I.26. Micrographie MEB d'un composite Nextel™ 610/mullite avec différents types de fissuration [94]. ....	56
Figure I.27. Les différents comportements rhéologiques des fluides classiques. ....	58
Figure I.28. Diagramme illustrant les différents régimes d'écoulement d'une suspension en fonction de deux paramètres : la concentration volumique et la vitesse de cisaillement [110] . ....	60
Figure I.29. Illustration de particules céramiques dans un système (1.) dispersé, et (2.) (3.) non dispersé en fonction du potentiel zêta ( $\zeta$ ). ....	61
Figure I.30. Résistances mécaniques, microstructures et tailles de grains des fibres Nextel™ 610 et 720 en fonction de la température [98,100]. ....	65
Figure I.31. Orientation des grains de fibres Nextel™ 610 au sein d'une matrice alumine après frittage [98,100]. ....	66
Figure I.32. Analyses EBSD de taille de grain de fibre Nextel™ 610 dans une matrice Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a) non dopé et c) dopé 1 %m de SiO <sub>2</sub> . b) Ligne de profil du Si par Microsonde au sein d'une fibre Nextel™ 610 dans une matrice Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [98,100]. ....	66
Figure I.33. Structures tissées 3D : (a) couture orthogonale, (b) interlock à travers l'épaisseur, (c) interlock couche à couche, et (d) entièrement entrelacée [140]. ....	68
Figure I.34. Représentation schématique du procédé d'endommagement d'un composite oxyde/oxyde ayant pour configuration structurale (a) d'une interphase faible WIC [77] avec l'exemple (a') d'un OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et d'une interphase ZrO <sub>2</sub> protégeant la fibre des fissures [277]. Et (b) d'une matrice poreuse WMC [77] avec l'exemple (b') d'un OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pourvu d'une matrice poreuse qui absorbe l'énergie des fissures [261]. ....	70
Figure I.35. Micrographies de composites à matrice BAS avec différents renforts : a) dopage de BN [160], b) cristaux de SiC [276], c) fibres courtes de C [158], d) fibres courtes de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [10], e) fibres longues d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [4]. ....	72
Figure I.36. Procédé CVI en coupe durant l'infiltration d'une préforme carbone [275]. ....	74
Figure I.37. Procédé d'assemblage sous vide en température [173]. ....	74
Figure I.38. Procédé VARTM de moulage par injection sous vide [180]. ....	75
Figure I.39. Procédé d'injection flexible [185]. ....	76
Figure I.40. Système automatisé d'injection ciblée [186]. ....	76
Figure I.41. Evolution du développement de matériaux dans l'industrie aéronautique et spatiale comprenant les composites à matrice céramique tout oxyde (OCMC) [126,190,274]. ....	79
<hr/>	
Figure II.1. Protocole de synthèse du BAS Hexagonal. ....	86
Figure II.2. Rayon ionique en fonction de la valence des cations dopants et des cations hôtes du BAS. ....	88
Figure II.3. a) Broyeur Pulverisette 7, b) Broyeur Pulverisette 5 et c) principe durant le broyage. ...	90

Figure II.4. a) Observation MEB de particules de BAS-H, et b) mesure de taille de particules du BAS par granulométrie laser post broyage (5h). .....	91
Figure II.5. Cycles thermiques utilisés pour le frittage du BAS-H sous air.....	92
Figure II.6. Montage de la pesée hydrostatique pour mesurer la porosité des échantillons de BAS monolithique .....	92
Figure II.7. a. Diffractomètre D8 Advance et b. Analyse DRX par affinement Rietveld d'une pastille ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{BaCO}_3$ ) post frittage sous air à $1600^\circ\text{C} - 1\text{h}$ .....	93
Figure II.8. Analyse MET d'une lame mince de BAS-H fritté à $1600^\circ\text{C} - 1\text{h}$ avec a) la microstructure en fond clair contrasté et b) le cliché de diffraction selon l'axe de zone [3 ;4 ;1]. .....	94
Figure II.9. a) MEB Quanta 400 FEG™ et b) Méthode de préparation des échantillons de BAS. ....	95
Figure II.10. Observations MEB en BSE pré et post attaque thermique des joints de grain issus d'un échantillon de BAS-H fritté à $1600^\circ\text{C} - 10\text{h}$ .....	96
Figure II.11. Cartographie EDS d'une fibre Nextel™ 610 au sein d'une matrice BAS-H post frittage à $1300^\circ\text{C}$ avec les différents éléments présents.....	97
Figure II.12. Micrographies MEB en BSE permettant de déceler une phase riche en B localisée aux joints triples des grains de BAS. ....	98
Figure II.13. Principe de formation des bandes de Kikuchi avec la diffraction du faisceau selon les plans atomiques de l'échantillon qui apparaissent sous forme de cône de diffraction. L'intersection de ces cônes avec l'écran de phosphore induit à des paires de lignes de Kikuchi représentant la trace des plans cristallins diffractants [273]. .....	99
Figure II.14. Cartographies EBSD post traitement d'un échantillon de BAS-H après frittage à $1600^\circ\text{C} - 10\text{h}$ . ....	100
Figure II.15. Cartographie EBSD d'orientation selon l'axe de projection Z avec les figures de pôles inverses (I.P.F. MAP) en [X, Y, Z] représentant une orientation aléatoire de pixel/grain.....	100
Figure II.16. Courbes de densification avec début de retrait pour chaque composition avec BAS dopé par rapport au BAS non dopé (vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). ....	102
Figure II.17. a) Analyseur radioélectrique Keysight™ PNA et b) Tore APC7 usiné pour réaliser la mesure. ....	104
Figure II.18. Étapes pour le traitement de l'image : a) Image brute, b) Image binaire et étapes de nettoyage et segmentation pour supprimer l'interconnectivité de la fibre, c) et d) Analyse des particules avec centroïde et plugin Nnd, e) Procédure pour calculer la distance inter-fibre (DIF) entre deux fibres. ....	106
Figure II.19. Protocole des étapes requises au développement d'une suspension de BAS-H optimisée à l'infiltration de renforts fibreux.....	107
Figure II.20. a) Machine laser CMA 1309-T-A, b) découpe de renfort 3D orthogonal et c) découpe de renfort 3D interlock.....	109
Figure II.21. Configuration des Nextel™ 610 2D utilisées dans l'élaboration des OCMC $\text{Al}_2\text{O}_3$ /BAS. ....	110
Figure II.22. a) Renfort 3D interlock et b) Renfort 3D orthogonal. ....	111
Figure II.23. Observation MEB en BSE d'une fibre Nextel™ 610 guipée avec du PLA-17.....	111
Figure II.24. Reconstruction 3D par CT-Scan des renforts 3D a) Orthogonal et b) Interlock. ....	114
Figure II.25. Schéma du procédé d'élaboration d'OCMC $\text{Al}_2\text{O}_3$ /BAS à renfort 2D par infusion sous-vide. ....	115

Figure II.26. Cycle de frittage de référence pour un OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS.....	116
Figure II.27. Figures de pôles des grains d'une fibre alumine issue d'un OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS fritté à 1300°C selon trois axes cristallographiques (001), (100) et (110) ou chaque pixel représente un grain. Les axes X et Y correspondent au sens transverse de la fibre. L'analyse a été réalisée sur environ un millier de grains.....	117
Figure II.28. Différentes méthodes de traitement de données Ct-Scan : a) Segmentation sur Avizo™, b) Tortuosité sur ImageJ et c) LocalThickness sur ImageJ.....	118
Figure II.29. a) Grindosonic® MK7 et b) Configuration de mesure par résonance acoustique sur une éprouvette en composite [272] et une pastille monolithique.....	119
<hr/>	
Figure III.1 Densité relative du BAS-H en fonction de la température et de la durée de palier obtenue par frittage naturel.....	122
Figure III.2. a) Analyse Rietveld du BAS-H post frittage à 1300°C_1h et b) Indexation des pics en fonction des indices hkl.....	124
Figure III.3. a) Analyse Rietveld du BAS-H dopé post frittage à 1300°C_1h et b) Indexation des pics en fonction des indices hkl. Avec les compositions suivantes : (1) BH_1RT, (2) BH_1RM, (3) BH_1RB.....	125
Figure III.4. Etude de croissance des grains par EBSD pour chaque composition : (a & b) BH_1RB, (c & d) BH_1RT, (e & f) BH_1RM, (g & h) BAS non dopé et (i) analyse de phase / couleur.....	126
Figure III.5. Microstructure et taille de grain extraits de l'EBSD de BH_1RB fritté à 1200°C pendant : a) + b) 1h et c) + d) 10h, avec e) analyse de phase.....	128
Figure III.6. Analyse des macles par Atex™ issue de l'EBSD sur l'échantillon BH_1RB fritté à 1400°C_1h.....	129
Figure III.7. Microstructures MEB après attaque thermique à 200 °C en dessous de la température de frittage (1650 °C_10 h) pour chaque composition : a) BH_un, b) BH_1RB, c) BH_1RT, d) BH_1RM.....	129
Figure III.8. BAS-H dopé à 2 %m (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) : a) image en BSED et analyse EDS : b) Ligne de profil d'un grain de BAS et c) Cartographie chimique des éléments en présence.....	131
Figure III.9. BAS dopé à 2 %m (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) avec a) image électronique à diffusion frontale (FSD), b) analyse de phase EBSD, Cliché de diffraction aux points 1 : BAS hexagonal, 2 : phase amorphe, 3 : BAS Monoclinique et c) couleur de phase correspondante.....	131
Figure III.10. Représentation des structures hexagonale et monoclinique du BAS avec l'insertion d'éléments dopants.....	132
Figure III.11. Analyse WDS sur BH_1RT fritté à 1400°C_1h : a) cartographies, b) pointés et c) spectres correspondants.....	133
Figure III.12. Analyse WDS sur BH_1RM fritté à 1400°C_1h : a) cartographies, b) pointés et c) spectres correspondants.....	134
Figure III.13. Analyse de phase EBSD sur Atex™ de BH_1RM post frittage à 1600°C avec la présence de spinelle résiduelle MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> à la place d'alumine.....	134
Figure III.14. Analyse WDS sur BH_1RB fritté à 1400°C_1h : a) cartographies, b) pointés et c) spectres correspondants.....	135

Figure III.15. Comparaison des vitesses de densification en condition anisotherme à 1500°C (rampe à 5°C/min) en fonction de la température pour chaque composition : BAS-H non dopé et dopé..	139
Figure III.16. Courbes de densité relative du BAS-H dopé et non dopé en fonction du temps à différentes températures de frittage : (a) 1300 C, (b) 1400°C, (c) 1500°C et (d) 1600°C, après une rampe de chauffe de 5 °C.min <sup>-1</sup> .....	140
Figure III.17. Courbes de densification avec un graphique d'Arrhenius de $\ln(1\rho d\rho dt)$ en fonction de $10^4/T$ pour chaque composition : BH_1RT (a), BH_1RM (b), BH_1RB (c) et BH_un (d) à différentes densités relatives (70%, 75%, 80%, 85%, 90% et 95%).....	141
Figure III.18. Trajectoires de frittage de 1200 à 1650°C pendant 1 et 10 h pour le BAS non dopé et dopé à 1% <sub>m</sub> (MgO ou TiO <sub>2</sub> + Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ). Le domaine de séparation entre les pores et les joints de grains est représenté par une zone limite nommée « sep ».....	143
Figure III.19. Trajectoires de frittage de 1200 à 1650 °C pendant 1 et 10 h pour le BAS non dopé et dopé à 1% <sub>m</sub> (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ). Le domaine de séparation entre les pores et les joints de grains est représenté par une zone limite nommée « sep ».....	144
Figure III.20. Evolution de la constante diélectrique du BAS-H avec et sans dopage dans la gamme de fréquence 0,05 à 18 GHz.....	147
Figure III.21. Modélisations du comportement diélectrique du BAS-H et de l'OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS confrontées aux données expérimentales.....	148
Figure III.22. Evolution de la tangente de perte du BAS-H avec et sans dopage dans la gamme de fréquence 3 à 10 GHz.....	150
Figure III.23. Modélisation du comportement de la tangente de perte du BAS-H et de l'OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS confrontée aux données expérimentales.....	151

Figure IV.1. a) Distribution du rayon de la fibre N610 à 1500D, distribution du 1 <sup>er</sup> b), 2 <sup>ème</sup> c) et 3 <sup>ème</sup> d) DIF.....	157
Figure IV.2. Traitement d'image sur ImageJ d'une micrographie MEB issue d'un toron de fibres à 4500D par segmentation morphologique adaptée.....	158
Figure IV.3. a) Distribution du rayon de la fibre N610 à 4500D, distribution du 1 <sup>er</sup> b), 2 <sup>ème</sup> c) et 3 <sup>ème</sup> d) DIF.....	159
Figure IV.4. Viscosité en fonction du taux de cisaillement d'une suspension de BAS-H à différentes fractions volumiques (%vol).....	161
Figure IV.5. Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de BAS-H à 25 %vol avec différentes concentrations de liant et de dispersant.....	162
Figure IV.6. Influence de la concentration du BAS-H en suspension en fonction de la viscosité par le modèle Quemada [255].....	163
Figure IV.7. Évolution du potentiel zêta en fonction du pH mesuré sur une suspension de BAS-H (1 %vol) avec et sans dispersant.....	164
Figure IV.8. Distribution de la taille de particule mesurée sur du BAS-H post broyage avec et sans dispersant.....	165
Figure IV.9. Essais de sédimentation sur une suspension de BAS-H à 25 %vol avec et sans dispersant (Darvan 821-A <sup>TM</sup> ).....	167



Figure IV.10. Mouillabilité de suspensions de BAS-H avec et sans dispersant sur substrat d'alumine dense à différentes concentrations. ....	168
Figure IV.11. a) Fibre d'alumine sans désensimage imprégnée de BAS-H et b) Fibre d'alumine avec désensimage (700°C) imprégnée de BAS-H.....	169
Figure IV.12. Courbes DSC-TG avec un rapport de 70 %m de BAS-H contre 30 %m de Darvan 821-A <sup>TM</sup> sous balayage O <sub>2</sub> . ....	170
Figure IV.13. Courbes DSC-TG avec un rapport de 70 %m de BAS-H contre 30 %m de PVA sous balayage d'O <sub>2</sub> . ....	171
Figure IV.14. Mesure de la porosité par seuillage sur ImageJ d'OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS post frittage à 1300°C sur : a) matrice b) toron de fibres 1500D et c) toron de fibres 4500D.....	173

Figure V.1. Micrographie MEB d'un OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS et mise en évidence des défauts microstructuraux. ....	177
Figure V.2. Analyse d'un OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS à différentes échelles : a) macroscopique avec fibre et matrice, b) microscopique avec les grains de BAS frittés et c) distribution de la taille de grain.....	178
Figure V.3. Analyse EDS à 30 kV d'un toron de fibre Nextel <sup>TM</sup> 610 d'un OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS post frittage à 1300°C : a) Cartographie chimique et b) Micrographie BSED analysée.....	179
Figure V.4. Tracé des spectres issus de l'analyse EDS dans un toron d'OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS selon les pics de raies d'énergie des éléments : a) Rb et b) Ti.....	180
Figure V.5. Analyse EDS à 15 kV sur une fibre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> issue d'un OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS avec : a) Données de la ligne de profil en fonction du %at des éléments présents, b) Micrographie BSE de la fibre analysée et c) Cartographie chimique à l'interface F/M des éléments Ba et Si. ....	181
Figure V.6. Distribution de la taille des pores par intrusion de mercure avec : a) porosité cumulée en fonction du diamètre des pores et b) quantification de la micro et macroporosité. ....	182
Figure V.7. Méthode de segmentation depuis Avizo <sup>TM</sup> à partir de : a) l'histogramme de niveau de gris et b) Affichage des phases concernées en simultanée.....	183
Figure V.8. Analyse par microtomographie avec : a) composite Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS, b) reconstruction du réseau poral, c) fraction volumique des différents composants et tortuosité T de la porosité dans les trois directions.....	184
Figure V.9. Traitement de la porosité sur ImageJ avec l'outil « Local Thickness » : a) Cartographie de la porosité selon une zone homogène, b) Tracé de surface 3D selon la porosité et c) Quantification des différents types de porosité. ....	185
Figure V.10. Intrusion mercure / porosité des préformes de renforts 3D.....	187
Figure V.11. Analyse CT-Scan (Res. 5 µm) du renfort 3D-Ortho sur Avizo <sup>TM</sup> avec a) Reconstruction en 3D, b) Orthoslice (xy) au cœur du renfort, c) Segmentation par seuillage et d) Tortuosité mesurée dans les 3 directions. ....	188
Figure V.12. Analyse CT-Scan (Res. 5 µm) du renfort 3D-Int sur Avizo <sup>TM</sup> avec a) Reconstruction en 3D, b) Orthoslice (xy) au cœur du renfort, c) Segmentation par seuillage et d) Tortuosité mesurée dans les 3 directions. ....	188
Figure V.13. Flux d'infiltration représenté par les flèches bleues dans un renfort 3D durant une injection sous-vide horizontale.....	190
Figure V.14. Mise en suspension sous-vide du pré-imprégné. ....	190

Figure V.15. Consolidation et séchage du cru sous vide avec membrane copolymère.....	191
Figure V.16. Système multi-aiguilles à injection contrôlée.....	192
Figure V.17. Partie inférieure du système à multi-aiguilles.....	194
Figure V.18. Partie supérieure du système à multi-aiguilles.....	195
Figure V.19. Procédé mis en place pour l'injection de suspension oxyde au sein de renforts 3D. .	196
Figure V.20. Evolution du renfort 3D-int a) et 3D-Ortho durant les étapes : 0. Pré-impregnation, 1. Injection et 2,3,4. Infusion, Consolidation et Frittage.....	197
Figure V.21. Evolution du renfort 3D-int a) et 3D-Ortho durant les étapes : 0. Pré-impregnation et 2,3,4. Infusion, Consolidation et Frittage.....	198
Figure V.22. Microstructure post infusion / frittage du composite A pourvu d'un renfort 3D-Int.	199
Figure V.23. Microstructure du composite B post frittage issu du renfort 3D-Int a) et 3D-Ortho b). .....	200
Figure V.24. Micrographie d'un OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS (Composite B) à renforts 3D-Int fritté à 1300°C et mise en évidence des défauts microstructuraux rencontrés. ....	200
Figure V.25. Micrographie d'un OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS (Composite B) à renforts 3D-Ortho fritté à 1300°C et mise en évidence des défauts microstructuraux rencontrés. ....	201
Figure V.26. Intrusion mercure/porosité des OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS à renforts 3D confrontés aux renforts 3D seuls. ....	202
Figure V.27. Analyse CT-Scan RX du composite B à renforts 3D-Ortho avec : a) composite Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS, b) reconstruction du réseau poral, c) fraction volumique des différents composants et tortuosité T de la porosité dans les trois directions. ....	203
Figure V.28. Analyse CT-Scan RX du composite B à renforts 3D-Int avec : a) composite Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS, b) reconstruction du réseau poral, c) fraction volumique des différents composants et tortuosité T de la porosité dans les trois directions.....	203
Figure V.29. Traitement de la porosité sur ImageJ avec l'outil « Local Thickness » sur un OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS à renfort 3D-Ortho post frittage à 1300°C : a) Cartographie de la porosité selon une zone homogène et b) Tracé de surface 3D selon la porosité associée à la zone homogène selon l'épaisseur (µm), c) Cartographie de la porosité d'une zone hétérogène proche d'une couture orthogonale et d) Profil 3D de la porosité associée à la zone hétérogène selon l'épaisseur, e) Quantification des différentes familles de porosité (%vol).....	204
Figure V.30. Traitement de la porosité sur ImageJ avec l'outil « Local Thickness » sur un OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS à renfort 3D-Int post frittage à 1300°C : a) Cartographie de la porosité d'une zone homogène et b) Tracé de surface 3D selon la porosité associée à la zone homogène selon l'épaisseur (µm), c) Cartographie de la porosité d'une zone hétérogène et d) Profil 3D de la porosité associée à la zone hétérogène selon l'épaisseur, e) Quantification des différentes familles de porosité (%vol). .....	205
Figure V.31. Analyse EBSD et traitement de la taille de grain de fibre d'OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS fritté à 1300°C durant : a) 1h, et b) 5h comparée à une fibre d'alumine sans traitement [100]. ....	207
Figure V.32. Analyse EBSD sur la texturation d'un OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS fritté à 1300°C durant 5h avec : a) Cartographie d'orientation selon l'axe de projection Z et b) Figures de pôle associées pixel/grain.....	208
Figure V.33. Étude du comportement élastique du BAS-H monolithique comparée à différents modèles prédictifs et à des valeurs référencées dans la littérature. Les résultats sont présentés à	

---

deux échelles : a) une vue générale et b) un agrandissement pour une observation plus fine de la proximité des modèles avec les valeurs expérimentales.....	210
Figure V.34. Représentation du module d'élasticité E des OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS fabriqués en fonction de la porosité et confrontation au modèle prédictif du module E retenu (Phani [221]) et utilisé sur l'OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS.....	212
Figure V.35. Mise en corrélation des fibres d'OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS analysées par EBSD avec le graphe de la croissance granulaire des fibres selon la température et la résistance mécanique, issu des travaux de Schmücker et al. [100].....	214

---

## Liste des tableaux

Tableau I.1. (a) Analyses DRX des phases présentes après frittage des précurseurs du BAS. (b) Abréviations des phases présentes. [4].	39
Tableau I.2. Comparaison des procédés et matériaux obtenus [4].	45
Tableau I.3. Les propriétés physiques principales du BAS [6,25,43,70,273,280].	47
Tableau I.4. Caractéristiques des différents mécanismes de diffusion intervenant au cours du frittage en phase solide [84].	50
Tableau I.5. Exemple des additifs organiques utilisés dans l'élaboration de suspensions céramiques [117,121–123].	63
Tableau I.6. Propriétés des fibres oxydes Nextel™ [47].	64
Tableau I.7. Comparaison des principales familles de procédés de fabrication des CMC.	78
Tableau I.8. Matrices de référence et propriétés requises pour des applications radôme [2,3,78,79].	80
<hr/>	
Tableau II.1. Précurseurs céramiques utilisés pour l'élaboration du BAS Hexagonal.	85
Tableau II.2. Dopants utilisés pour le frittage du BAS.	87
Tableau II.3. Substitution et équation de Kröger-Vink des éléments de dopage par rapport au BAS.	88
Tableau II.4. Références des phases cristallines étudiées.	93
Tableau II.5. Lignes spectrales utilisées pour l'analyse semi-quantitative des différents éléments du BAS-H et des dopants par MEB-EDS. La tension d'accélération est le plus souvent fixée à 10 keV.	96
Tableau II.6. Abréviations des compositions étudiées par analyse dilatométrique.	101
Tableau II.7. Equations modèles développées par B. Granger selon les mécanismes de frittage [213].	103
Tableau II.8. Caractéristiques des renforts 3D développés par ATG-Composite et Engineering Composite 3D.	110
<hr/>	
Tableau III.1. Densité relative et fraction de phase des échantillons de BAS-H dopés en fonction du taux de dopage et de la nature des additifs après frittage libre (1h à 1300°C) sous air.	123
Tableau III.2. Abréviations des compositions étudiées par analyse dilatométrique.	124
Tableau III.3. Taille de grain moyenne et composition de phase extraite de l'analyse EBSD et densité relative mesurée par méthode d'Archimède des échantillons frittés pendant 1h et 10h en fonction de la température.	127
Tableau III.4. Taille de grain résultante de l'observation MEB post attaque thermique des échantillons frittés pendant 1h et 10h.	130
Tableau III.5. Les énergies d'activation en fonction de la densité relative pour chaque composition.	142
Tableau III.6. Mécanismes de frittage du BAS-H non dopé et dopé selon des frittages de 1 et 10h sous air avec la méthode de B. Granger [213].	145

---

Tableau III.7. Références des échantillons utilisés pour les mesures de constante diélectrique et de tangente de perte. ....	146
Tableau III.8. Equations des modèles utilisés pour $\epsilon_r$ et coefficient d'ajustement $R^2$ par rapport aux données expérimentales du BAS-H monolithique.....	148
Tableau III.9. Equations des modèles utilisés pour $\tan(\delta)$ et coefficient d'ajustement $R^2$ par rapport aux données expérimentales du BAS-H monolithique. ....	150

---

Tableau IV.1. Mesures de mouillabilité de la suspension de BAS-H (20 %vol) sur des tissus 2D de fibres ensimées et désensimées.....	169
Tableau IV.2. Analyse de courbes DSC-TG avec un rapport de 70 %m de BAS et 30 %m de PVA sous balayage d'O <sub>2</sub> .....	171
Tableau IV.3. Analyse de courbes DSC-TG avec un rapport de 70 %m de BAS et 30 %m de Darvan 821-A™ sous balayage d'O <sub>2</sub> .....	172

---

Tableau V.1. Mesure de porosité des deux types de préformes de renforts fibreux 3D. ....	186
Tableau V.2. Paramètre du procédé à injection de suspension céramique. ....	189
Tableau V.3. Caractéristiques du composite B avec les deux types de renfort 3D durant les étapes 1, 2, et 3.....	198
Tableau V.4. Mesures de porosité du composite B avec les deux types de renforts par pycnométrie hélium et porosimétrie mercure. ....	202
Tableau V.5. Equations des modèles utilisés, valeurs des constantes définies et coefficient d'ajustement $R^2$ par rapport aux données expérimentales du BAS-H monolithique.....	209
Tableau V.6. Mesure de module d'élasticité E par résonance acoustique du BAS-H monolithique et d'OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS (Composite B) selon différents types de renfort en fonction de la porosité. ....	211

---

# Liste des abréviations

## Éléments chimiques

Al : aluminium  
 B : bore  
 Ba : baryum  
 Fe : fer  
 Mg : magnésium  
 O : oxygène  
 Rb : rubidium  
 Si : silicium  
 Ti : titane

## Composés chimiques

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : alumine  
 BN : nitrure de bore  
 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : oxyde de bore  
 BaCO<sub>3</sub> : carbonate de baryum  
 BAS : aluminosilicate de baryum  
 BAS-H : BAS en phase hexagonale  
 BAS-M : BAS en phase monoclinique  
 Darvan 821-A™ : ammonium polyacrylate  
 HNO<sub>3</sub> : acide nitrique  
 He : hélium  
 Hg : mercure  
 MgO : oxyde de magnésium  
 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : aluminate de magnésium / spinelle  
 NH<sub>4</sub>OH : ammoniaque  
 PVA : poly (acétate de vinyle)  
 SiC : carbure de silicium  
 SiO<sub>2</sub> : silice  
 TiO<sub>2</sub> : oxyde de titane  
 Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : carbonate de rubidium

## Matériaux

CMC : composite à matrice céramique  
 OCMC : composite à matrice céramique tout  
 Oxyde  
 3D-Ortho : préforme fibreuse 3D orthogonal  
 3D-Int : préforme fibreuse 3D interlock  
 JDG : joint de grain

## Propriétés, unités

CDT : Coefficient de Dilatation Thermique  
 DIF : Distance Inter Fibre  
 E : module d'élasticité / Young  
 tan  $\delta$  : tangente de perte  
 $\epsilon_r$  : permittivité  
 $\zeta$  : potentiel zêta  
 $\eta$  : viscosité  
 $\theta$  : angle de contact  
 $\rho$  : densité  
 $\dot{\gamma}$  : contrainte de cisaillement  
 T : Tortuosité  
 TI : Indice de texture  
 %m : pourcentage massique  
 %vol : pourcentage volumique  
 %at : pourcentage atomique

## Techniques de caractérisation

BSE : Backscattered Electron (électron rétrodiffusé)  
 CT-Scan : Computed Tomography Scan (Tomographie)  
 DRX : Diffraction des Rayons X  
 DSC : Differential Scanning Calorimetry (Calorimétrie Différentielle à Balayage)  
 EDS : Energy Dispersive Spectroscopy (Spectroscopie de RX à Dispersion d'Énergie)  
 ETD : Everhart-Thornley Detector (Détecteur Everhart-Thornley)  
 EBSD : Electron Backscatter Diffraction (diffraction électronique rétrodiffusée)  
 MEB : Microscopie Electronique à Balayage  
 MET : Microscopie Electronique à Transmission



## Introduction générale

Les céramiques techniques sont actuellement présentes dans de nombreuses applications technologiques de pointe grâce à leurs propriétés naturelles de réfractarité, de dureté, de légèreté ou bien, pour certaines, de transparence aux ondes électromagnétiques. Leur fragilité a pu être palliée par le développement de matériaux formés d'une matrice céramique renforcée par des fibres. Ainsi, ces matériaux composites vont allier légèreté et résistance mécanique induites par les fibres, au caractère réfractaire d'une matrice céramique. Le domaine d'application de ces composites à matrice céramique est de plus en plus large et est en adéquation avec l'exigence des secteurs d'activités de l'aéronautique et du spatial. C'est pourquoi l'étude de ces composites thermostructuraux, et notamment les composites à matrice céramique (CMC), se révèle importante.

Les CMC les plus courants sont constitués de carbone (C/C) et de carbure de silicium (SiC/SiC), avec parfois une combinaison des deux (C/SiC). Or, leurs propriétés sont restreintes par leur température maximale d'utilisation sous atmosphère oxydante. En ce sens, les matériaux composites tout oxyde (OCMC) ont donc été considérés. Actuellement, parmi les composites oxyde/oxyde, les composites de types  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont les plus utilisés dans le domaine de l'aéronautique et du spatial. Ils sont essentiels pour les chambres de combustion des turbines à gaz, les tuyères des propulseurs ou encore en tant que tuiles de protection thermique des véhicules spatiaux [1].

Parmi les matériaux à base d'oxydes, l'aluminosilicate de baryum ou BAS ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) a fait l'objet d'études intéressantes et peut aisément concurrencer les autres matrices oxydes [2]. Un de ses atouts majeurs concerne ses propriétés diélectriques, notamment dans le domaine de l'aéronautique militaire [3]. Bien que l'alumine soit souvent envisagée pour ses bonnes propriétés mécaniques et thermiques, sa constante diélectrique relativement élevée ( $\epsilon_r \approx 9$ ) constitue une limitation pour certaines applications nécessitant une transparence aux ondes électromagnétiques (EM). À cet égard, le BAS se révèle particulièrement intéressant, offrant une constante diélectrique plus faible que l'alumine ( $\epsilon_r \approx 7$ ) tout en ayant une température de fusion plus élevée que celle de la silice ( $1760^\circ\text{C} > 1600^\circ\text{C}$ ). L'origine des matériaux transparents aux EM est liée au besoin de transmettre efficacement des signaux radar tout en protégeant les équipements sensibles des interférences et des perturbations environnementales. Initialement motivée par des applications militaires pendant la Seconde Guerre mondiale, telles que la détection et la navigation, la recherche a évolué vers des matériaux offrant une meilleure transparence EM, une résistance mécanique accrue et une durabilité dans des environnements sévères, notamment à plus haute température. Ainsi, un OCMC à matrice BAS peut constituer un matériau prometteur pour les radômes modernes, offrant une combinaison idéale de légèreté, de réfractarité et de propriétés diélectriques adaptées. Les progrès réalisés sur ce type de matériau peuvent ouvrir la voie à une protection efficace des systèmes électroniques radar tout en assurant une communication sans interférence.

En réponse à ce besoin, l'élaboration d'un matériau composite à matrice BAS a donc été envisagée. Or, il n'est pas aisé de concevoir ce type de matrice avec la phase souhaitée et sans impureté résiduelle. L'utilisation du BAS comme matrice est particulièrement délicate du fait qu'il existe sous différentes formes allotropiques. Les principales sont : la phase monoclinique (celsian) qui est stable



à température ambiante jusqu'à 1590°C, et la phase hexagonale (hexacelsian) qui est stable entre 1590°C et la température de fusion (1760°C). Étant donné que la température d'application peut dépasser les 1700°C, la phase hexagonale stable à cette température est privilégiée. Cependant, la fabrication d'un OCMC pourvu d'une matrice BAS en phase hexagonale (BAS-H) nécessite de l'associer avec un renfort fibreux compatible. Il est donc nécessaire de sélectionner un renfort fibreux présentant des propriétés mécaniques intéressantes, thermodynamiquement inerte vis-à-vis du BAS, et doté d'un comportement dilatométrique similaire à celui du BAS-H. Ainsi, les recherches se sont orientées vers des renforts de type oxyde tel que l'alumine afin de former un OCMC performant. En effet, l'alumine est en équilibre thermodynamique avec le BAS (jusqu'à 1720°C) et son coefficient de dilatation thermique est identique à celui du BAS-H ( $8 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ) [4,5].

Deux sujets de thèse menés précédemment au LCTS, ont porté sur l'élaboration de ce type de composite : R. Billard en 2015 [6] et C. Guérin en 2022 [4]. Ces recherches ont permis de maîtriser l'obtention de la phase hexagonale du BAS avec un taux de pureté élevé ( $\geq 98 \text{ \%m}$ ). Par la suite, quelques essais prometteurs ont été effectués sur l'élaboration de composite à renforts fibreux 1D et 2D. Toutefois, afin d'obtenir un matériau plus performant face à des sollicitations thermomécaniques sévères, il est préférable de concevoir ces composites avec une architecture fibreuse tridimensionnelle. Pour répondre à ce nouveau défi, ces travaux ont été initiés en 2021 et portent sur la réalisation d'un tel composite pourvu d'une architecture complexe 2,5-3D du renfort fibreux avec l'évaluation de ses propriétés.

Ces travaux de recherche s'orienteront donc vers le développement d'un procédé d'imprégnation du BAS en suspension au sein d'une préforme de renforts 3D, dont l'architecture reste à définir. Parallèlement, il sera essentiel de trouver une méthode de frittage adaptée pour densifier le matériau et assurer la cohésion fibre/matrice, tout en préservant la stabilité de la phase hexagonale du BAS et celle des fibres. Afin d'atteindre ces objectifs, la voie de frittage sous air et sans pression a été considérée afin de veiller à ne pas endommager les fibres au sein du composite. De plus, la température de frittage du matériau composite est limitée par les fibres alumine afin de préserver leur intégrité mécanique. Une fois ces conditions maîtrisées, le comportement rhéologique du BAS-H en suspension devra être étudié dans l'objectif d'améliorer les conditions d'imprégnation des fibres. Après avoir développé un matériau détenant une qualité microstructurale convenable, l'évaluation des performances du composite sera réalisée en fonction des paramètres d'élaboration et de l'application visée.

Afin de couvrir tous les aspects nécessaires pour atteindre les objectifs de ces travaux de thèse, ce document s'articule autour de cinq chapitres. Le Chapitre I présente une synthèse bibliographique permettant de positionner le sujet, à savoir : le BAS comme matrice d'intérêt et ses procédés d'élaboration, le frittage des céramiques monolithiques et composites et les mécanismes impliqués, le besoin d'optimiser la rhéologie d'une suspension oxyde pour l'infiltration des fibres, et enfin les procédés d'élaboration connus pour les OCMC et leurs applications.

Le Chapitre II décrit la démarche expérimentale envisagée pour répondre aux objectifs de ces travaux de thèse avec les différentes méthodes de caractérisations utilisées, à savoir : la synthèse du

BAS-H et la stratégie mise en place pour améliorer son frittage à basse température, l'étude rhéologique du BAS-H avec les propriétés sensibles à l'infiltration de préformes de renforts fibreux, la collaboration avec des entreprises pour développer des préformes de renforts 3D selon un cahier des charges, et enfin, la mise en place d'un procédé de fabrication des OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  qui est décrite.

Le Chapitre III expose l'étude concernant l'utilisation d'additifs sur le BAS-H afin d'améliorer son frittage tout en limitant la déstabilisation de la phase hexagonale. Une méthode de compréhension des mécanismes de frittage impliqués a été mise en place. Par ailleurs, l'évaluation des propriétés diélectriques du BAS-H a été réalisée et confrontée à des modèles semi-prédictifs pour estimer celles d'un OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$ .

Le Chapitre IV présente l'étude réalisée sur l'optimisation du comportement rhéologique du BAS-H en suspension, avec l'utilisation d'additifs organiques, afin d'améliorer l'infiltration de renforts fibreux 2D jusqu'au 3D.

Le Chapitre V présente, dans un premier temps, l'élaboration d'OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  avec des renforts 2D et en expose les limites. Dans un second temps, afin de surmonter ces contraintes, notamment liées à l'application, le développement et la caractérisation morphologique des préformes de renforts fibreux 3D en alumine ont été effectués. Cette étude a permis de mettre en place un système adapté à l'infiltration de préformes de renforts 3D, accompagné de l'évaluation de la santé matière des OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  fabriqués.

Une conclusion générale permettra de mettre en avant les principaux résultats de ces travaux de thèse, tout en rassemblant les connaissances acquises sur la fabrication d'OCMC à matrice BAS et fibre alumine. Les paramètres clefs qui ont permis d'optimiser le comportement rhéologique du BAS et son frittage seront exposés. Enfin, des perspectives seront suggérées avec des voies d'améliorations dans la fabrication de l'OCMC afin de gagner en performance au regard de l'application.



# Chapitre I.

## Etude bibliographique & contexte industriel

### Sommaire – Chapitre I.

<b>Chapitre I. Etude bibliographique &amp; contexte industriel</b> .....	<b>27</b>
I. L'aluminosilicate de baryum : matrice d'intérêt.....	29
I.1. Analyse bibliométrique .....	29
I.2. L'origine du BAS .....	31
I.3. Le polymorphisme du BAS.....	31
I.3.1. Les différentes phases cristallines du BAS.....	31
I.3.2. Les transitions de phases du BAS .....	34
I.3.3. La stabilité de la phase hexagonale du BAS .....	36
I.4. L'élaboration du BAS.....	38
I.4.1. Synthèse des procédés d'élaboration du BAS .....	38
I.4.2. Les mécanismes réactionnels du BAS .....	38
I.4.3. Le frittage réactionnel du BAS.....	40
I.4.4. Comparaison des méthodes de frittage réactionnel.....	45
I.5. Les propriétés du BAS et ses applications .....	46
II. Le frittage de poudres céramiques .....	48
II.1. Un traitement thermique de densification .....	48
II.1.1. Le frittage en phase solide et ses mécanismes .....	49
II.1.2. Le frittage en phase liquide et ses mécanismes .....	50
II.2. Influence de la cinétique de frittage .....	51
II.2.1. Synthèse des paramètres du frittage .....	51
II.2.2. L'impact des additifs de frittage .....	52
II.3. Les trajectoires de frittage .....	54
II.4. Le frittage du matériau composite .....	55
III. Etude rhéologique pré-imprégnation.....	57
III.1. Les différents types de comportement rhéologiques .....	57
III.2. Les divers régimes d'écoulement .....	59

---

III.3. Interaction entre particule et stabilité de la suspension .....	60
III.4. Les additifs organiques.....	61
IV. Les composites oxyde/oxyde .....	63
IV.1. Composants usuels des composites oxyde/oxyde.....	64
IV.1.1. Les renforts fibreux .....	64
IV.1.2. L'intérêt des renforts 2.5D – 3D.....	67
IV.1.3. Les matrices de référence .....	68
IV.1.4. Les interphases.....	69
IV.2. Tenue à l'endommagement des CMC oxyde/oxyde .....	70
IV.3. Les composites à matrice BAS .....	71
IV.4. Les procédés d'élaboration des CMC .....	72
IV.4.1. Assemblage de pré-imprégnés .....	73
IV.4.2. L'infiltration en phase vapeur .....	73
IV.4.3. Procédés avec une membrane sous-vide .....	74
IV.4.4. Systèmes par injection sous-vide .....	75
IV.4.5. Procédés d'injection flexible à température contrôlée .....	75
IV.4.6. Procédés d'injection ciblée avec une seringue.....	76
IV.4.7. Bilan et perspectives des procédés utilisés .....	77
IV.5. Les applications des composites oxyde/oxyde.....	79
V. Positionnement du sujet .....	80

---





composition aluminosilicatée pour des applications à haute température (Figure I.3, b)). N.P. Bansal [2,7,8] et F. Ye [9–11] sont des précurseurs avec des travaux sur le BAS et justifient ainsi son intérêt face à la demande croissante de matériaux céramiques hautes performances à travers des applications thermostructurales. Après avoir brièvement décrit l'intérêt des matériaux céramiques intégrant le BAS, son origine et sa nature cristalline sont détaillées par la suite pour poser les bases de ces travaux de thèse.

## I.2. L'origine du BAS

A la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, un minéralogiste suédois nommé Sjogren, décrit une espèce minérale du groupe des silicates formée d'aluminosilicates de baryum ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) et décide de l'appeler : la celsiane [12] en hommage à Anders Celsius, astronome et naturaliste suédois. A la suite de cette découverte, plusieurs minéralogistes ont décrit ce matériau défini comme un tectosilicate, faisant partie de la famille des feldspaths, groupe de minéraux le plus abondant de la croûte terrestre [13–18]. Etant donné que ce matériau existe à l'état naturel et possède une stabilité thermique à haute température, de nombreuses recherches ont alors débuté dans le but de pouvoir le synthétiser.

L'émergence des premiers travaux de synthèse sur les matériaux de type aluminosilicate de baryum date des années 1950. Ainsi, N.A. Toropov *et al.* [19], se sont lancés dans l'investigation du système ternaire  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Ces chercheurs se sont appuyés sur plusieurs travaux discutant des systèmes binaires de ces trois précurseurs afin de développer le système ternaire du BAS. Une première méthode de synthèse par réaction des précurseurs ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{SiO}_2$ ), puis leur recuit de manière à obtenir du BAS cristallisé, a été développée [19]. D'autres méthodes de synthèse ont ensuite vu le jour, notamment par frittage à partir d'un mélange ternaire [20–23] ou encore par voie sol-gel [24].

Dernièrement, deux thèses se sont succédées au LCTS sur l'élaboration du BAS avec différentes techniques de frittage. R. Billard [6], auteur de la première thèse, a testé différentes méthodes de frittage, sous air et sous pression par SPS (Spark Plasma Sintering), en deux temps, lui permettant d'obtenir du BAS-H entre 80 et 90 %m. Par la suite, C. Guérin [4], auteur de la seconde thèse, a réussi quant à lui à augmenter le taux de BAS hexagonal à 98 %m avec un frittage sous air à partir des trois précurseurs. Par conséquent, ces travaux de recherche s'appuieront sur la même élaboration en suivant les mêmes conditions de frittage qui ont été développées par C. Guérin [4]. Cependant, le BAS existe sous plusieurs formes allotropiques, pouvant notamment impliquer des difficultés pour préserver la stabilité de la phase hexagonale.

## I.3. Le polymorphisme du BAS

### I.3.1. Les différentes phases cristallines du BAS

Le BAS ou aluminosilicate de baryum ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), composé défini à fusion congruente à  $1760^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ , est l'unique composé ternaire dans le système  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  [19,25–28] visible



en Figure I.4 [25]. Ce composé ternaire détient la spécificité d'exister sous différentes formes allotropiques : paracelsian, monoclinique (celsian), hexagonale (hexacelsian) et orthorhombique.

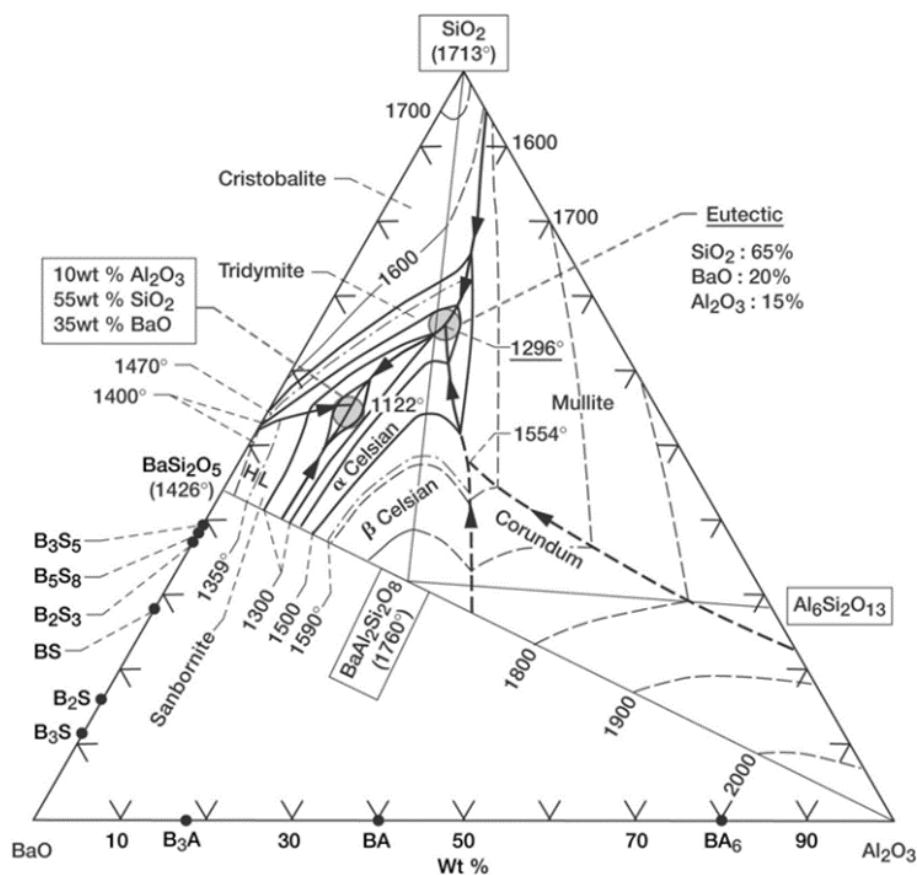


Figure I.4. Projection de liquidus dans le diagramme ternaire du BAS [25].

Des informations sur ces variétés allotropiques, incluant une représentation de leur structure et des études sur leurs transitions, sont décrites par la suite [28–37]. Ainsi, chacune des formes du BAS détient un domaine de stabilité en fonction de la température dont la représentation est visible en Figure I.5.

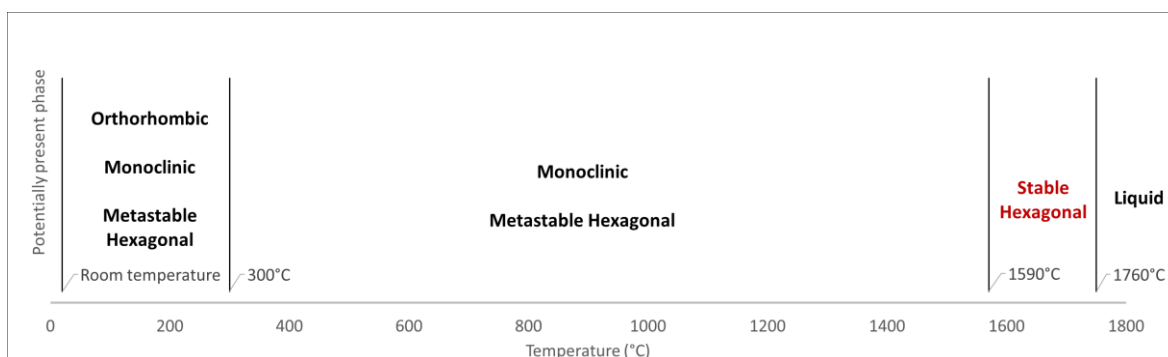


Figure I.5. Domaine de stabilité des différentes phases cristallines du BAS en fonction de la température [4,6].

La forme paracelsian (Figure I.6), qui existe à l'état naturel, est une phase peu décrite dans la littérature [32,38–42]. Or, des travaux récents [42] ont montré qu'une étude sous pression a permis de révéler trois nouveaux polytypes du paracelsian, nommés paracelsian-II, III et IV. La transition I → II se fait progressivement avec la formation de liaisons supplémentaires Al-O et Si-O, tandis que les transitions II → III et III → IV présentent respectivement un caractère reconstructif et une transition displacive, accompagnées d'une densification progressive de la structure cristalline. Cette démonstration a été réalisée par des analyses de diffraction des rayons X *in situ*, via des rayonnements synchrotron, permettant d'observer des variations des paramètres de mailles de la structure cristalline de cette phase. [42]

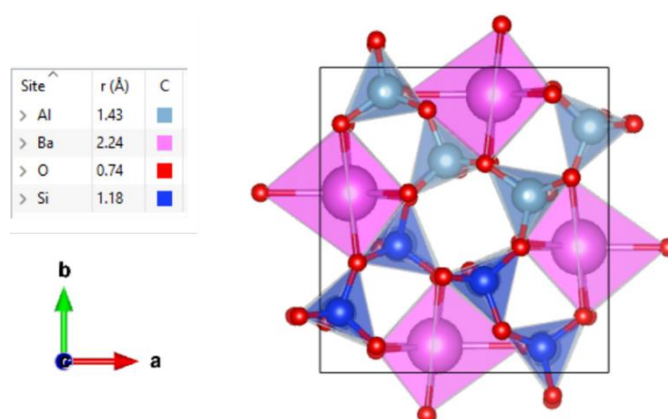


Figure I.6. Représentation de la structure cristalline de la phase Paracelsian du BAS avec Vesta™.

La forme celsian ou monoclinique du BAS (Figure I.7), correspond à la forme cristalline, la plus étudiée dans la littérature [36,43–45]. Stable à température ambiante jusqu'à 1590°C, cette phase possède un coefficient de dilatation thermique de l'ordre de  $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$  [25,45] lui permettant d'être associée à des renforts de type SiC ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [2,7,8]. Son groupe d'espace est I2/c et sa structure illustre un réseau tridimensionnel où les tétraèdres  $\text{AlO}_4$  et  $\text{SiO}_4$  sont associés par leurs sommets. Ayant une permittivité relative aux alentours de 7, le celsian possède de bonnes propriétés applicables dans les domaines de l'électronique et de l'électromagnétisme.

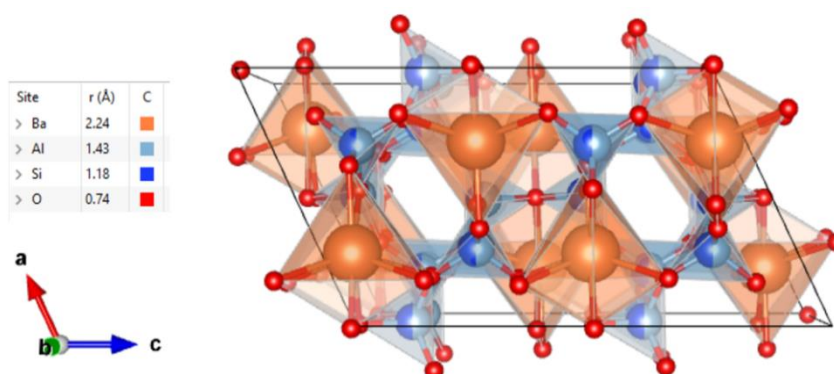


Figure I.7. Représentation de la structure cristalline de la phase Celsian du BAS avec Vesta™.

La forme hexacelsian (Figure I.8), est une phase métastable de la température ambiante à 1590°C avec des transformations réversibles vers ses polymorphes ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) [34]. Par ailleurs, au cours d'une

synthèse de BAS, cette phase se forme toujours préférentiellement aux autres [4,6,22,34]. La règle d'Ostwald justifie ce phénomène par le fait qu'un système chimique transite dans un premier temps vers l'état métastable, plus proche que l'état stable [46]. Or, dans cette gamme de température inférieure à 1590°C, un apport d'énergie suffisant peut induire une déstabilisation de la phase hexagonale vers la phase monoclinique qui est stable. Son groupe d'espace est  $P6_3/mcm$  et sa structure illustre des doubles feuillet reliés par les atomes de baryum. La phase hexacelsian détient un coefficient de dilatation plus élevé ( $8.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) que celui de la phase celsian ( $2,3.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), ce qui lui procure une plus grande compatibilité avec des renforts d'alumine possédant un coefficient de dilatation similaire ( $8.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) [4,6,25,47].

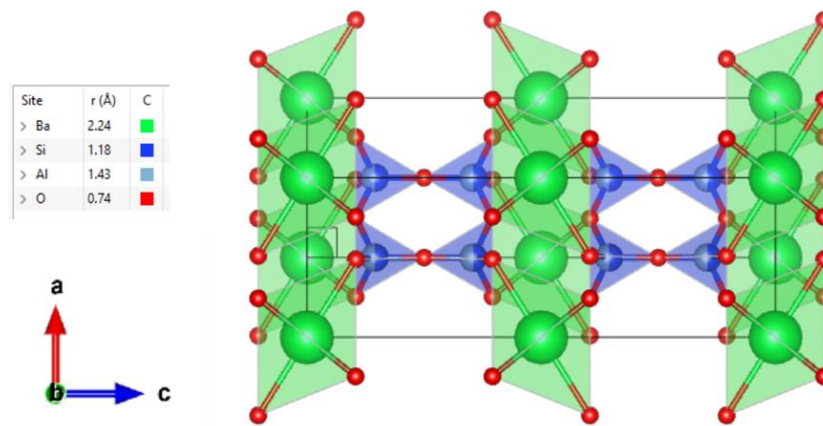


Figure I.8. Représentation de la structure cristalline de la phase Hexacelsian du BAS avec Vesta™.

La forme orthorhombique, pouvant s'apparenter à un des polymorphes de la phase hexagonale ( $\beta$ ), est présente de manière réversible à 300°C [34,42,48]. Le groupe d'espace de l'orthorhombique est  $Immm$  et semble très similaire à celui de l'hexacelsian. En effet, ces deux groupes d'espace font partie du sous-groupe  $P6/mmm$  et le passage de l'un à l'autre entraîne une légère déformation du réseau. C'est pourquoi des analyses par diffractions des rayons X ne permettent pas de pouvoir différencier ces deux phases et il est donc difficile de pouvoir reconstruire la structure orthorhombique. En revanche, la microscopie électronique à transmission a permis de différencier ces deux phases grâce à des clichés de diffraction qui associent des singularités dans la distribution d'intensité, révélant ainsi des structures cristallines distinctes [34].

### I.3.2. Les transitions de phases du BAS

La phase orthorhombique se forme à partir de la transformation réversible de la phase hexacelsian à 300°C [34,42,48]. Cette transformation entraîne une légère déformation du réseau cristallin de la phase hexagonale, comme illustré dans la Figure I.9 [48]. En raison de l'amplitude réduite de cette déformation, la transformation est rapide, et les structures cristallines des deux formes restent très similaires. La différenciation entre les deux formes se fait donc par mesure dilatométrique, comme indiqué dans la Figure I.10. En effet, cette transformation engendre un changement de volume d'environ 0,5% [6,25,49]. Cette variation volumique pourrait induire des

contraintes résiduelles susceptibles de dégrader la qualité du matériau final [6,25,34]. Pour les applications nécessitant l'utilisation de la phase hexacelsian à haute température, une stabilisation de celle-ci à température ambiante pourrait s'avérer nécessaire.

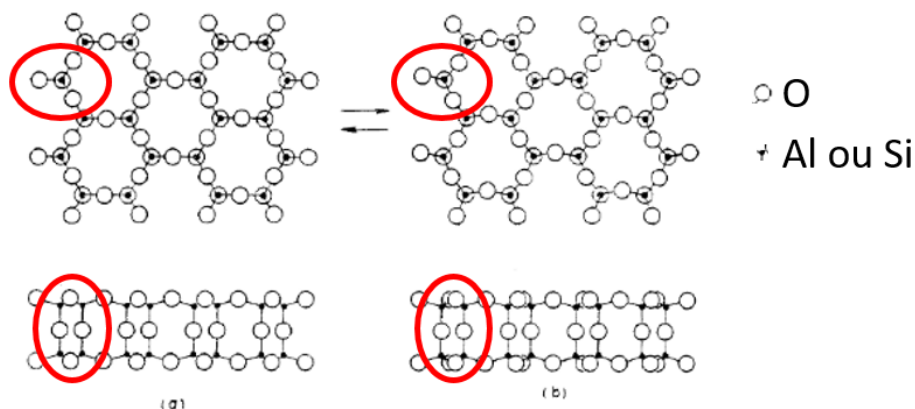


Figure I.9. Transformation orthorhombique (a) – hexacelsian (b) à 300 °C [48].

La transformation de la phase hexacelsian en phase monoclinique, quant à elle, est beaucoup plus lente car elle implique des changements cristallographiques significatifs [48]. Cette transformation nécessite la rupture et la recomposition de nombreuses liaisons. En effet, comme illustré dans la Figure I.11, il y a un rapprochement des doubles feuillets accompagné d'un réarrangement des tétraèdres oxygénés autour des atomes de baryum.

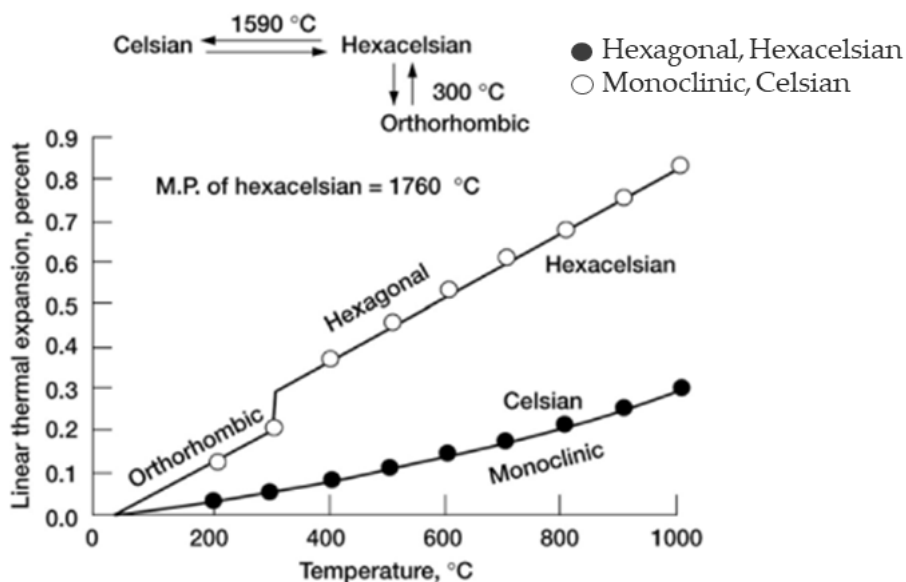


Figure I.10. Mesures dilatométriques du BAS pour mettre en évidence les transitions de phases [8].

Pour les applications à basse température dans le domaine de l'électronique, la forme monoclinique est préférée du fait qu'elle soit stable. Il est donc crucial, dans ces cas-là, de favoriser la transition de la phase hexagonale à la phase monoclinique. Diverses solutions ont été étudiées dans la littérature

pour accélérer cette transition. Les approches considérées incluent soit l'ajustement du traitement thermique, soit l'utilisation de mécanismes de substitution au sein de la structure du BAS.

Talmy a démontré que l'application d'énergie via un traitement thermique à une température inférieure à 1590°C pouvait favoriser cette transition [23]. Cependant, cette méthode nécessite des traitements thermiques très longs (150 heures à 1500°C). Une autre approche consiste à substituer les cations du BAS selon les règles de Goldschmidt [50]. En effet, la substitution partielle des cations du BAS par des cations de taille plus petite permet de déstabiliser aisément la forme hexagonale vers la phase monoclinique [36,44,51,52]. Il convient de souligner que la transformation est d'autant plus facilitée lorsque la taille du cation est faible. Enfin, une dernière possibilité est d'insérer des germes de phase monoclinique directement dans le mélange initial [53].

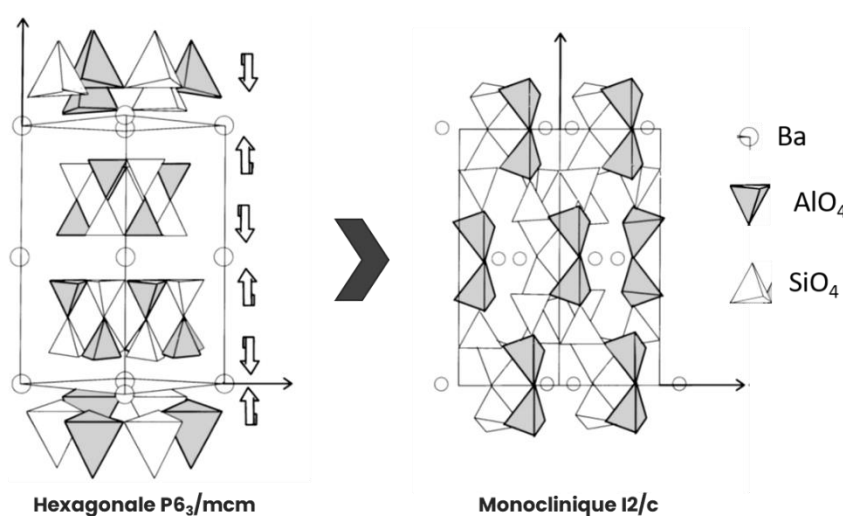


Figure I.11. Transformation hexacelsian (gauche) – monoclinique (droite) [52].

### I.3.3. La stabilité de la phase hexagonale du BAS

En revanche, pour les applications à des températures très élevées (> 1590 °C), l'utilisation de la phase hexagonale du BAS est nécessaire. Ainsi, stabiliser cette phase à température ambiante revêt une importance capitale. En effet, certains travaux indiquent que la substitution de Ba<sup>2+</sup> par des cations plus volumineux tels que Rb<sup>+</sup> et Cs<sup>+</sup> permet cette stabilisation [6,33,54–57].

Les travaux de thèse de R. Billard ont démontré qu'un taux de substitution de 5 % atomique de Ba<sup>2+</sup> par Rb<sup>+</sup> semble être suffisant pour stabiliser la phase hexagonale [6]. En effet, les mesures dilatométriques associées à des analyses par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) en Figure I.12 ont révélé que le BAS dopé à 5 % atomique de Rb<sup>+</sup> ne présente aucune évolution à 300 °C, contrairement au BAS non dopé.

D'autre part, la substitution de Ba par Rb implique une modification du paramètre de maille *c* de la structure hexagonale BAS (Figure I.13). En effet, le paramètre *c* du BAS-H non dopé est de 15,557 Å, tandis que le BAS-H dopé avec 5 % atomique de Rb est de 15,576 Å. Le paramètre de maille *c*, est

d'autant plus élevé que la concentration de Rb augmente, ce qui est un indicateur de stabilité de la phase hexagonale [6].

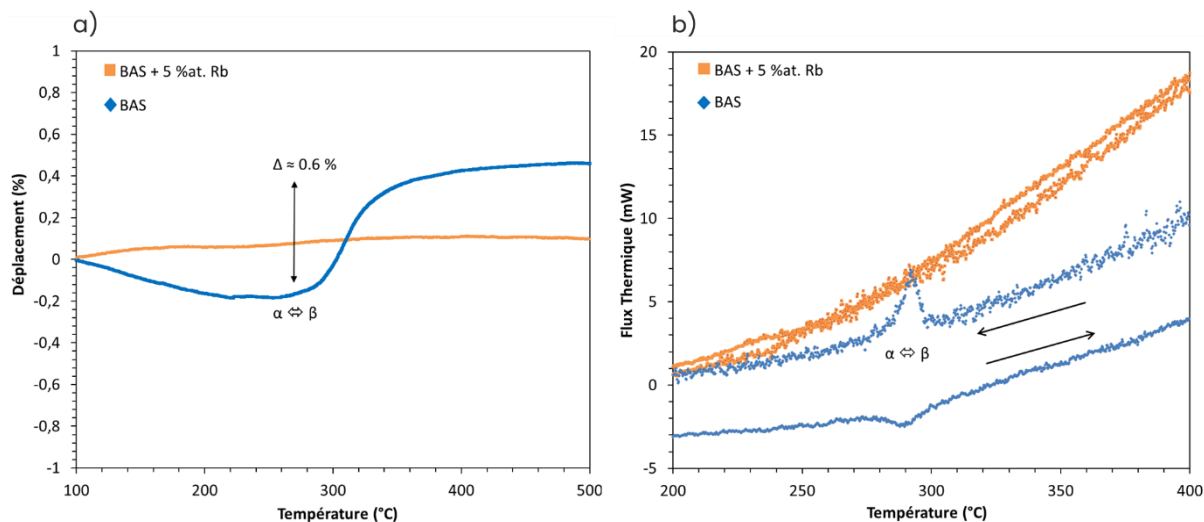


Figure 1.12. Analyses par : a) dilatométrie et b) DSC de BAS non dopé et dopé à 5 %at de Rb réalisées par Romain Billard [6].

Finalement, la nature cristalline du BAS est assez complexe, ce qui rend la synthèse de cette composition, notamment avec la phase souhaitée et sans impureté, assez difficile. Cependant, les travaux antérieurs sur ce sujet ont permis de mettre en évidence les chemins réactionnels du BAS, dans le but de trouver une méthode de synthèse efficace et d'obtenir un taux de pureté élevé en phase hexagonale [4].

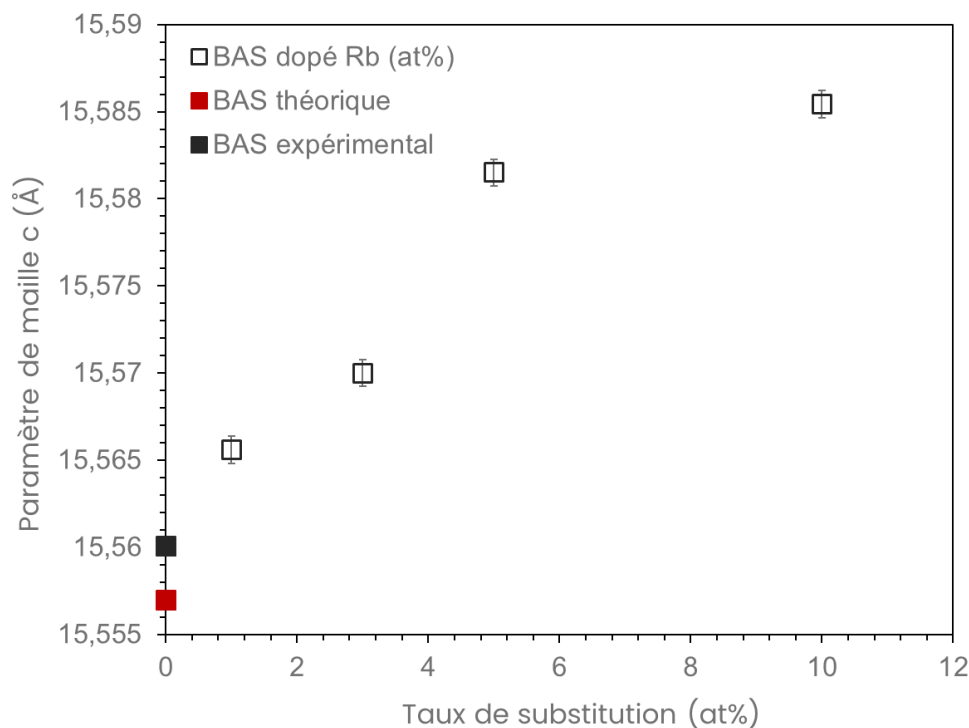


Figure 1.13. Evolution du paramètre de maille  $c$  du BAS non dopé et dopé avec Rb.

## I.4. L'élaboration du BAS

### I.4.1. Synthèse des procédés d'élaboration du BAS

Diverses méthodes et procédés sont explorés pour l'élaboration du BAS. Le sol-gel, utilisant des précurseurs tels que le baryum, l'aluminium tri-sec-butoxyde et l'orthosilicate de tétraéthyle, permet la formation de BAS hexagonal et monoclinique après traitement thermique [58–61]. Les précurseurs métalliques offrent une alternative complexe avec des cycles thermiques prolongés pour obtenir du BAS de haute pureté [45,62,63]. La conversion à partir de précurseurs zéolithes [64–66] ou par caléfaction [67–69] dans des précurseurs liquides présente l'avantage de fonctionner à des températures plus basses, mais peut introduire des impuretés dans le produit final.

Enfin, le frittage réactionnel par voie solide [20,21,70] et par voie liquide [51,71,72] sont largement étudiés pour leur capacité à obtenir du BAS cristallisé. Ce processus nécessite des températures élevées pour favoriser la réaction des précurseurs et aboutir à des mélanges de BAS hexagonal et monoclinique. Cela est souvent suivi d'un traitement thermique supplémentaire pour obtenir uniquement du BAS monoclinique. Chaque méthode présente des avantages et des défis spécifiques en termes de pureté du produit final, de complexité des procédés et de coûts associés, offrant ainsi un large éventail de possibilités pour l'élaboration du BAS en fonction des besoins spécifiques de l'application visée.

### I.4.2. Les mécanismes réactionnels du BAS

La synthèse du BAS a dans un premier temps été abordée par frittage conventionnel pour trouver les mécanismes réactionnels mis en jeu [20,21,70]. En effet, le frittage réactionnel du BAS nécessite des étapes complexes avec des réactions intermédiaires pour l'obtenir. Tout d'abord, la synthèse du BAS implique un mélange de précurseurs, généralement du  $\text{BaCO}_3$ , de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et du  $\text{SiO}_2$ , selon des rapports molaires spécifiques adaptés à la formation de  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Ce mélange a ensuite été soumis à des cycles de traitement thermique, entre 1000 °C et 1500 °C, et pendant des périodes prolongées allant jusqu'à plusieurs dizaines d'heures [20,21,70].

Au cours de ces cycles thermiques, des réactions complexes se déroulent, entraînant la formation de composés intermédiaires telles que le silicate de baryum ( $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ ) ou l'aluminate de baryum ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ) [21]. Ces composés intermédiaires réagissent ensuite entre eux ou avec d'autres précurseurs présents dans le mélange pour obtenir le  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  désiré, c'est-à-dire le BAS de structure hexagonale ou monoclinique. La maîtrise des conditions du traitement thermique est cruciale pour obtenir des céramiques de BAS pures et denses, tout en évitant la formation de phases indésirables telles que la mullite (eutectique avec le BAS à 1554°C [30]). Les paramètres critiques incluent la température, la durée de chaque étape du cycle thermique, ainsi que la nature des précurseurs utilisés et leur proportion.

A partir des précédentes recherches, C. Guérin a approfondi cette étude en se concentrant sur l'analyse des réactions impliquées dans la synthèse réactive du BAS par le biais de traitements

thermiques interrompus, avec une caractérisation précise par diffraction des rayons X (DRX) (Tableau I.1) sur une plage de température allant de 600 °C à 1600 °C [4].

Cette approche révèle un mécanisme réactionnel en deux étapes distinctes, à basse et haute températures, illustré en Figure I.14 [4]. Il y a tout d'abord la consommation du carbonate de baryum (W) à 900°C, induisant la formation d'intermédiaires silicatés comme le BaSiO<sub>3</sub> (BS) et le Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (B<sub>2</sub>S), suivie par la transformation en BAS hexagonal (H) à travers des réactions complexes. Les résultats soulignent des différences importantes par rapport aux études antérieures, notamment une réactivité observée à des températures plus élevées que celles rapportées précédemment et la formation de nouveaux silicates de baryum tels que le B<sub>3</sub>S<sub>5</sub>.

Dans les travaux de C. Guérin [4], les analyses complémentaires par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) ont mis en évidence la composition détaillée des phases présentes dans les échantillons, y compris la présence d'une phase silicatée amorphe et la diminution des résidus d'aluminate de baryum à des températures élevées.

Enfin, l'obtention du BAS-H pur à plus de 98 %m à 1600 °C constitue un résultat significatif, ouvrant la voie à de nouvelles perspectives dans le domaine de la fabrication contrôlée de ce matériau spécifique.

Tableau I.1. (a) Analyses DRX des phases présentes après frittage des précurseurs du BAS. (b) Abréviations des phases présentes. [4].

(a) Température (°C)	SiO <sub>2</sub> crist. + BaCO <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(b)
600	W, A, S	W = BaCO <sub>3</sub>
700	W, A, S	A = Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
800	W, A, S	S = SiO <sub>2</sub>
900	A, S↓, W↓, B <sub>2</sub> S, BS	BS = BaSiO <sub>3</sub>
1000	A↓, S↓, B <sub>2</sub> S↑, BS↑, B <sub>3</sub> S <sub>5</sub> , BA, H	B <sub>2</sub> S = Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
1100	A↓, BS↑, S↓, B <sub>3</sub> S <sub>5</sub> ↑, BA↑, B <sub>2</sub> S	BS <sub>2</sub> = BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1200	H↑, A↓, BA↑, B <sub>3</sub> S <sub>5</sub> ↓, S↓	B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> = Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
1300	H↑, A↓, BA↓	B <sub>3</sub> S <sub>5</sub> = Ba <sub>3</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>13</sub>
1400	H↑, A↓, BA↓	BA = BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
1500	H↑, A↓	H = Hexacelsian
1600	H↑, A↓	



Par conséquent, cette étude réactionnelle sur la synthèse contrôlée du BAS, notamment sur l'obtention de la phase hexagonale, va servir de socle pour ces travaux de thèse. Par ailleurs, C. Guérin [4] a également étudié la synthèse du BAS par différentes méthodes de frittage qui sont présentées dans la partie suivante.

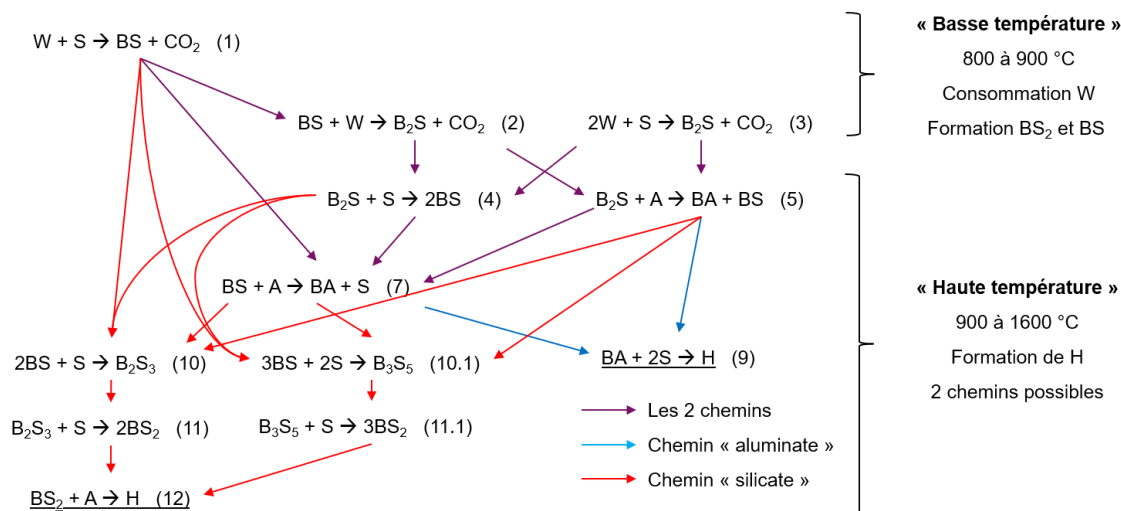


Figure I.14. Mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la formation du BAS hexagonal par frittage réactionnel de trois poudres précurseurs ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et  $BaCO_3$ ) [4].

### I.4.3. Le frittage réactionnel du BAS

Le frittage réactionnel du BAS a été exploré à travers différentes méthodes et notamment par voie rapide : le Spark Plasma Sintering (SPS) [4,6,73] et l'Ultra Fast Pressureless Sintering (UFPS) [4,73], qui offrent des approches distinctes mais complémentaires pour la synthèse de céramiques de haute performance.

Le SPS, caractérisé par une vitesse de chauffe élevée (typiquement jusqu'à  $100 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et l'application simultanée d'une forte pression uniaxiale, permet une consolidation rapide des poudres précurseurs en réduisant les temps d'élaboration et en favorisant la densification. Cependant, malgré ses avantages en termes de vitesse de traitement, le SPS peut laisser des résidus d'alumine dans les produits finaux en raison des rampes très rapides pendant le frittage.

Ainsi, l'optimisation du cycle thermique pour la synthèse réactive du BAS par SPS a été réalisée. Inspirée par les travaux antérieurs de R. Billard [6], une approche combinant des rampes de température rapides ( $100 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et trois paliers stratégiques a été utilisée pour obtenir du BAS-H quasi pur (à plus de 95 %m), avec des traces d'alumine et une phase riche en Si et Ba. Le matériau résultant présente une densité relative élevée, des grains fins et une absence d'orientation préférentielle malgré la pression uniaxiale appliquée pendant le frittage.

Cependant, une couche noire en surface a été observée, probablement due à une sous-stœchiométrie en oxygène ou une réduction du carbone provenant de la matrice en graphite. Comme illustré en

Figure I.15, un frittage à 1550°C par SPS permet tout de même d'obtenir du BAS-H de pureté élevée avec une microstructure homogène et peu poreuse [4].

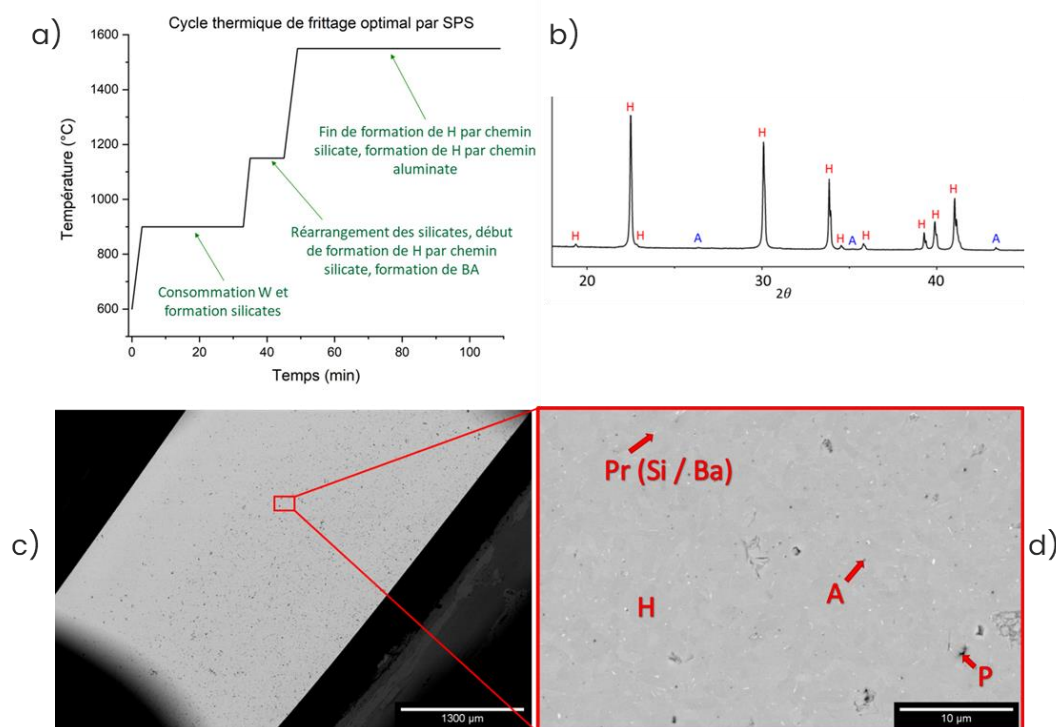
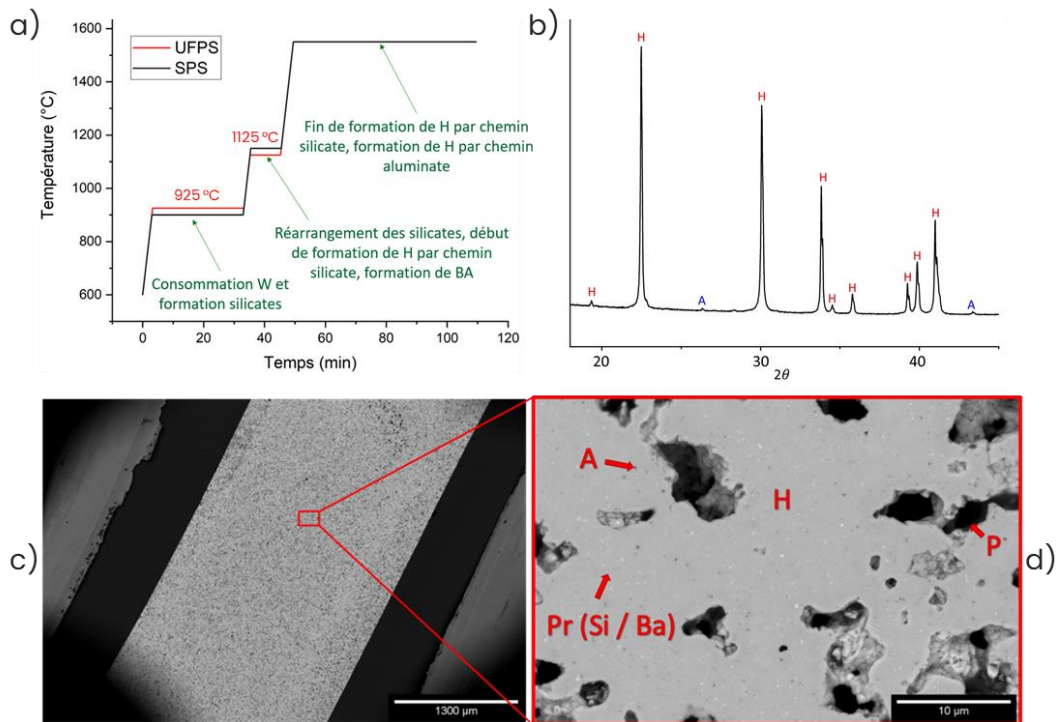


Figure I.15. a) Cycle thermique optimal de frittage du BAS par SPS, b) Analyse DRX du BAS post frittage, c) Micrographies MEB du BAS traité à 1550°C / 60 min en SPS ( $\times 25$ ) et d) ( $\times 3000$ ) (H = BAS hexagonale, A = alumine, P = porosité et Pr = précipité riche en Si et Ba) [4].

D'autre part, l'UFPS repose sur un concept novateur de chauffage par conduction utilisant des résistances en carbone dans un environnement sous vide, permettant une montée en température extrêmement rapide sans appliquer de pression directe sur l'échantillon. Cette approche offre un contrôle précis de la température, réduisant ainsi les gradients thermiques et favorisant une réaction homogène entre les précurseurs pour former le BAS-H de manière efficace. L'UFPS offre ainsi une alternative prometteuse sans les contraintes liées à la pression, ce qui ouvre la voie à une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels et à une optimisation du processus de synthèse du BAS. Ces avancées dans les technologies de frittage réactionnel témoignent de la recherche continue visant à améliorer la fabrication de céramiques avancées avec des propriétés sur mesure, adaptées aux exigences spécifiques des applications industrielles telles que l'électronique, les matériaux de structure, ou encore les dispositifs énergétiques. Cependant, la microstructure du BAS issu d'un frittage par UFPS à 1550°C (Figure I.16), démontre une porosité assez élevée [4,73].

Au cours de cette étude, le cycle thermique optimal pour la synthèse réactive du BAS par UFPS a été développé en se basant sur celui utilisé en SPS. Ce cycle comprend également des rampes de température rapides (100 °C/min) et trois paliers. L'optimisation de ce cycle a permis de mieux comprendre les écarts de température entre le pyromètre et l'échantillon en SPS, montrant un faible

gradient thermique à haute température. Cette approche permet également une comparaison approfondie des procédés d'élaboration du BAS.



Les techniques par frittage rapide ont démontré la possibilité d'acquérir par voie réactive, du BAS de haute pureté ( $\geq 98\%$ ) sous la forme hexagonale avec de l'alumine résiduelle. Concernant les microstructures, la voie par UFPS implique une porosité plus élevée comparativement à la voie par SPS. Il y a donc une différence notable avec et sans l'utilisation de la pression durant le frittage.

Par ailleurs, C. Guérin [4] a également étudié la synthèse du BAS par des méthodes de frittage réactionnel en voie lente, à savoir : le frittage en four conventionnel et le frittage HP (Hot Pressing). Les procédés de frittage à rampes en température lente utilisés pour produire le BAS-H sont caractérisés par des vitesses de montée en température de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Les résultats obtenus avec des traitements thermiques à rampes rapides ( $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ont mis en évidence la nécessité d'ajouter des paliers intermédiaires pour permettre la réaction complète des précurseurs en vue de former du BAS de haute pureté. Les chauffages lents pourraient offrir une alternative pour la synthèse du BAS sans recourir à des paliers intermédiaires. De plus, des difficultés rencontrées lors de l'élaboration du BAS en four conventionnel ont été identifiées, suggérant la nécessité de comprendre les chemins réactionnels pour améliorer les résultats. Cette étude supplémentaire vise à examiner l'effet de la vitesse de montée en température sur la synthèse réactive du BAS-H, ainsi que l'influence de l'application de pression pendant le traitement thermique.

Dans le but d'améliorer la microstructure des échantillons traités thermiquement en four conventionnel et de réduire le taux de porosité, des essais d'optimisation du cycle thermique ont été menés. Trois essais ont été réalisés à 1600°C sur des temps de palier différents, à savoir : 5 min, 1h et 5h. Les résultats montrent que l'augmentation du temps de palier conduit à une diminution du taux de porosité. Cependant, les pastilles traitées pendant 1 et 5h deviennent fragiles et se cassent facilement lors de la manipulation. Afin de faciliter la caractérisation microstructurale, la pastille traitée à 1600°C durant 5 min a été sélectionnée et est visible en Figure I.17. La microstructure est hétérogène, justifiant que la réalisation de pièce monolithique à partir d'un frittage réactif du BAS-H en four conventionnel ne semble pas être la voie à privilégier. Toutefois, le taux de pureté de la phase hexagonale est élevé (98 %m) avec peu d'alumine résiduelle.

A partir de ces résultats, une méthode de synthèse réactive a été explorée par C. Guérin [4] pour faciliter l'obtention de BAS-H. Un mélange pulvérulent des trois précurseurs a été traité à 1600°C durant 5 min. La poudre obtenue, bien que légèrement agglomérée, est plus facile à broyer et présente une composition similaire aux pastilles frittées, principalement composée de BAS-H avec des traces d'alumine. Cette approche ouvre des perspectives pour la fabrication efficace de poudre de BAS-H, essentielle pour l'obtention de pièces monolithiques en BAS ou de composites.

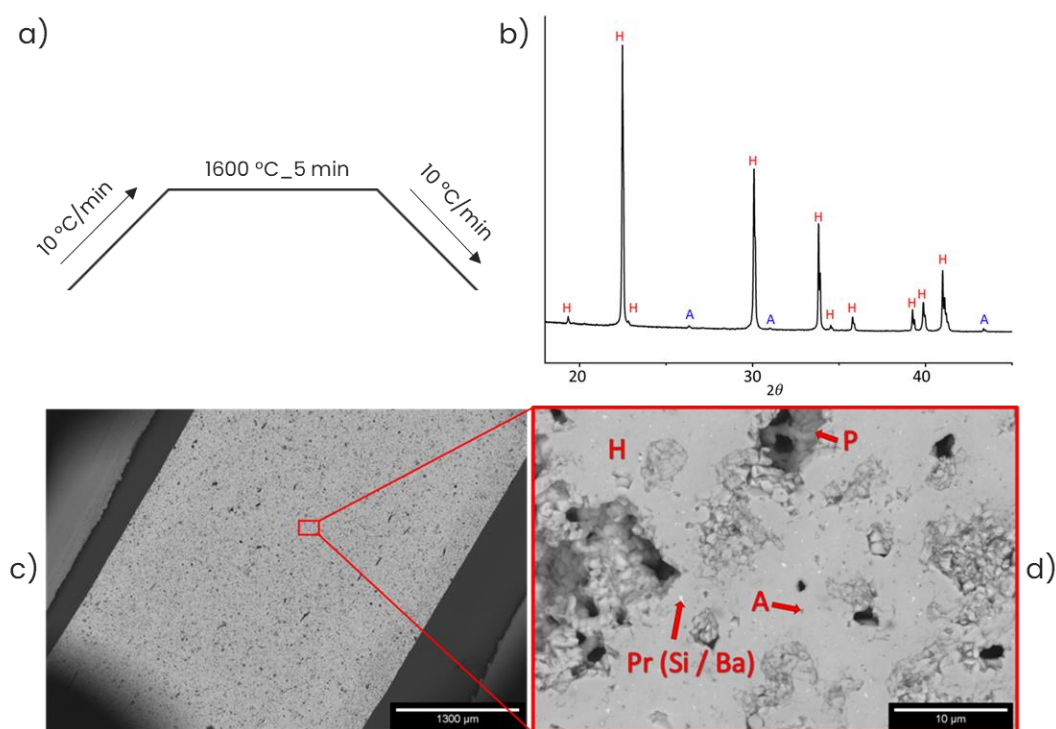


Figure I.17. a) Cycle thermique de frittage du BAS en four conventionnel, b) Analyse DRX du BAS post frittage, c) Micrographies MEB du BAS traité à 1600°C / 5 min en four conventionnel (×25) et d) (×3000) (H = BAS hexagonale, A = alumine, P = porosité et Pr = précipité riche en Si et Ba) [4].

Comparativement aux méthodes antérieures, le Hot Pressing (HP) n'avait pas été utilisé dans les précédents travaux menés au LCTS avant la thèse de C. Guérin [4]. L'introduction de cette méthode permet de comparer les quatre technologies utilisées pour la synthèse du BAS en se concentrant sur deux variables : la vitesse de montée en température et l'application de pression pendant le

traitement thermique. Deux traitements thermiques ont été réalisés avec le HP : l'un à 1600°C pendant 5 min et l'autre avec un palier de 1h. Les résultats montrent une microstructure homogène composée de BAS-H avec des résidus d'alumine et présentant une densité relative proche de 100% (Figure I.18). Pour ces essais HP, les pastilles détiennent également une couche noire externe. Celle-ci provient soit d'une sous-stœchiométrie en oxygène, soit d'une contamination par le carbone provenant de l'atmosphère, qui est composée d'un mélange d'argon et d'éléments gazeux carbonés (CO, CO<sub>2</sub>) [74].

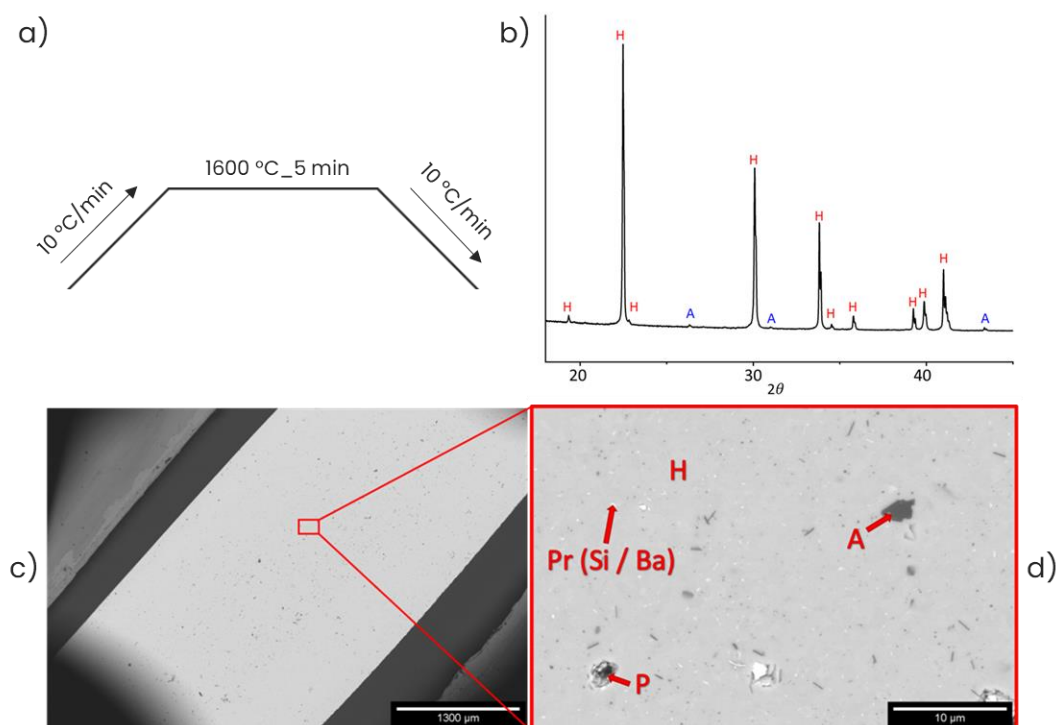


Figure I.18. a) Cycle thermique de frittage du BAS en HP, b) Analyse DRX du BAS post frittage, c) Micrographies MEB du BAS traité à 1550°C/ 60 min en SPS ( $\times 25$ ) et d) ( $\times 3000$ ) (H = BAS hexagonale, A = alumine, P = porosité et Pr = précipité riche en Si et Ba) [4].

Les méthodes de traitement thermique en four conventionnel et par Hot Pressing (HP) à rampes lentes ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ont été comparées. Les résultats montrent que des vitesses lentes permettent la réaction complète du système sans recourir à des paliers intermédiaires. L'optimisation des cycles à 1600°C a permis d'obtenir des échantillons principalement constitués de BAS-H avec des traces de résidus d'alumine et d'une phase riche en Si et Ba. Enfin, par rapport au four conventionnel, les échantillons frittés par HP ont une microstructure plus homogène et dense, du fait de l'ajout de pression.

Cependant, pour une fabrication de BAS à plus grande échelle, le four conventionnel sera préféré pour plusieurs raisons : pas de limite de quantité de poudre, pas de contamination avec du carbone et enfin une synthèse simple et efficace pour obtenir de la poudre de BAS-H de haute pureté. Concernant la fabrication de pièces denses en BAS monolithique, le frittage réactif en four conventionnel ne semble pas être la meilleure option comparativement aux méthodes de frittage

sous pression. Une étude plus approfondie pourra être réalisée ultérieurement avec un frittage non réactif mais initié directement à partir du BAS obtenu préalablement.

#### I.4.4. Comparaison des méthodes de frittage réactionnel

Cette étude visait à obtenir un matériau en BAS-H en explorant les réactions à différentes températures et en identifiant les intermédiaires réactionnels. Quatre techniques de frittage ont été utilisées pour synthétiser le BAS-H : le SPS et l'UFPS à montée rapide de température ( $100\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), ainsi que le four conventionnel et le HP avec des rampes plus lentes ( $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Les traitements ultra-rapides ont nécessité des cycles thermiques avec des paliers intermédiaires pour permettre la réaction complète des précurseurs, tandis que les techniques à rampes lentes n'ont pas nécessité ces ajustements.

L'objectif était d'évaluer l'influence de la vitesse de montée en température, de la pression appliquée et de l'atmosphère sur la réactivité des précurseurs du BAS. Les échantillons optimaux produits par chaque méthode ont été caractérisés et sont décrits dans le Tableau I.2. Pour chaque méthode de frittage, les échantillons étudiés sont constitués de BAS-H avec des traces d'alumine et de phases riches en silicium et baryum. La vitesse de montée en température a peu d'incidence par rapport à la pression appliquée, qui a une influence significative sur la densité du matériau en éliminant les porosités.

Tableau I.2. Comparaison des procédés et matériaux obtenus [4].

Procédé	Rampes ultra-rapides ( $100\text{ °C}/\text{min}$ )		Rampes lentes ( $10\text{ °C}/\text{min}$ )	
	SPS	UFPS	HP	Four
<b>Pression appliquée (MPa)</b>	40	0	70	0
<b>Traitement thermique</b>	1550°C / 1h		1600°C / 1h	
<b>Durée cycle (min)</b>	115		220	
<b>Atmosphère</b>	Vide		Ar	Air
<b>Couche noire</b>	Oui	Non	Oui	Non
<b>Compostion (%m)</b>				
<b>H : BAS-H</b>	98 H	98 H	98 H	98 H
<b>A : Alumine</b>	2 A	2 A	2 A	2 A
<b>Taux de porosités ouvertes (%)</b>	-	23,5	-	25
<b>Densité relative (%)</b>	98	74,5	> 99	75

L'optimisation des cycles thermiques pour les traitements ultra-rapides a permis de comprendre les réactions intermédiaires du matériau et d'évaluer la précision des mesures de température en SPS.

Pour la fabrication de pièces monolithiques en BAS, un traitement thermique sous charge par SPS ou HP semble être la meilleure option. Ces deux techniques de frittage ont bien évolué et permettent désormais de réaliser des pièces conséquentes. Cependant, le SPS présente des limites en termes de maîtrise du gradient thermique pour des pièces plus complexes. En outre, le frittage par HP ou SPS, qui induit la formation d'une couche noire, nécessite soit une pyrolyse sous air, soit un surfacage pour l'éliminer. L'UFPS (Ultra-Fast Pulsed Sintering), bien qu'innovant, ne produit pas un matériau présentant des propriétés supérieures, malgré une meilleure maîtrise du gradient thermique par rapport au SPS. De plus, son utilisation requiert des adaptations géométriques du four en fonction de la forme de la pièce, limitant la fabrication à une seule pièce par jour, similaire au procédé HP.

Concernant l'élaboration d'OCMC (Composite à Matrice Céramique tout Oxyde) à matrice BAS, différentes approches sont recommandées en fonction des besoins spécifiques, mettant en avant l'efficacité d'un traitement thermique en four conventionnel sous air et sans pression. En effet, la pression appliquée durant le frittage peut dégrader significativement l'architecture fibreuse du matériau composite. D'autre part, la porosité finale induite avec cette méthode de frittage n'est pas rédhibitoire dans le cadre d'une matrice faible de matériaux composite [75–77]. Cependant, la température de frittage du matériau composite devra être réduite pour ne pas endommager les fibres.

## I.5. Les propriétés du BAS et ses applications

Compromis entre l'alumine et la silice, le BAS se révèle intéressant en raison de sa température de fusion plus élevée que celle de la silice ( $T_{\text{BAS}} \text{ à } 1760^{\circ}\text{C} > T_{\text{silice}} \text{ à } 1600^{\circ}\text{C}$ ) et de sa constante diélectrique plus faible que celle de l'alumine ( $\epsilon_{\text{BAS}} \text{ à } 7 > \epsilon_{\text{alumine}} \text{ à } 9$ ). Ainsi, l'aluminosilicate de baryum (BAS) suscite un intérêt considérable pour les applications à haute température telles que les fenêtres électromagnétiques (EM), où la transparence aux micro-ondes est nécessaire à haute fréquence et à des températures élevées. Les propriétés requises pour ces applications incluent une constante diélectrique basse et stable, une faible perte diélectrique, un faible coefficient de dilatation thermique (CDT), une bonne résistance aux chocs thermiques et à l'érosion, ainsi qu'une résistance élevée à l'oxydation sous haute température [2,3,78,79].

Le BAS possède des propriétés (Tableau I.3) comparables à d'autres matériaux comme la silice amorphe, le nitrure de silicium, le Pyroceram™ (aluminosilicate dopé) et le Cerablak™ (phosphate d'aluminium dopé). Cependant, la silice amorphe, bien que présentant une faible constante diélectrique, une excellente tenue aux chocs thermiques du fait de son faible CDT, manque de résistance et à une température d'utilisation maximale limitée. Le Pyroceram™ a également une faible température d'utilisation maximale et un CDT élevé. Le nitrure de silicium offre une grande résistance et une température d'utilisation relativement élevée, mais a une constante diélectrique élevée qui varie avec la température. Le Cerablak™ présente d'excellentes propriétés pour les radômes mais pose des défis de fabrication pour des pièces de grande taille [2,3,78,79].

Ainsi, l'aluminosilicate de baryum (BAS) présente une gamme de propriétés intéressantes qui le positionne comme un choix prometteur en tant que céramique de radôme de nouvelle génération.

La Figure I.19 illustre une configuration simplifiée d'un radôme avec le positionnement du CMC en tant que « barrière diélectrique ».

Cependant les propriétés mécaniques observées, notamment sur le BAS celsian, sont relativement faibles. Afin d'améliorer la résistance du BAS, celui-ci peut être renforcé par des fibres pour former un composite à matrice céramique (CMC). En effet, certains travaux ont montré que le BAS avait une inertie chimique remarquable avec divers composés, notamment le carbone [80], le carbure de silicium (SiC) [2,81], le nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [82,83] à haute température, ainsi qu'avec l'alumine [2,4-6] et la mullite [2,81] à des températures plus basses.

Tableau I.3. Les propriétés physiques principales du BAS [6,25,43,70,271,272].

Propriétés	Température	Valeurs
Densité	T <sub>amb</sub>	3,39 (M)
		3,26 (H)
Coefficient de dilatation thermique (°C <sup>-1</sup> )	20 - 1000°C	2,29.10 <sup>-6</sup> (M)
	300 - 1000°C	8.10 <sup>-6</sup> (H)
Diffusivité thermique (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	T <sub>amb</sub>	0,0114 (M)
Capacité thermique (J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	T <sub>amb</sub>	0,84 (M)
	260°C	0,79 (M)
	538°C	0,88 (M)
	815°C	0,88 (M)
	1093°C	0,94 (M)
	1372°C	1,02 (M)
Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	T <sub>amb</sub>	3,25 (M)
	500°C	3,1 (M)
	1000°C	3 (M)
	1400°C	2,9 (M)
Ténacité (MPa.m <sup>1/2</sup> )	T <sub>amb</sub>	1,56 (M)
Résistance à la flexion (4 points) (MPa)	T <sub>amb</sub>	70,4 (H)
	T <sub>amb</sub>	115 ± 15 (M)
	500°C	120 ± 5 (M)
	750°C	110 ± 10 (M)
	1000°C	60 ± 5 (M)
	1200°C	25 ± 5 (M)
	1350°C	25 ± 5 (M)
Module d'élasticité (GPa)	T <sub>amb</sub>	138 (M)
Coefficient de Poisson	T <sub>amb</sub>	0,32 (M)
Permittivité relative	-	6 - 7 (M)
		6 - 7 (H) à 5 GHz
Tangente de perte tan δ	-	3.10 <sup>-4</sup> (M)



Désormais, étant donné qu'une voie de frittage réactionnel efficace a été mise en place pour obtenir du BAS-H pourvu d'une pureté assez élevée ( $\geq 98\%$ ), l'étude de frittage de cette phase sous forme monolithique est donc nécessaire pour anticiper le comportement en tant que matrice dans un matériau composite. Ainsi, quelques éléments fondamentaux concernant le frittage seront abordés afin d'optimiser les paramètres du traitement thermique imposé au BAS hexagonal.

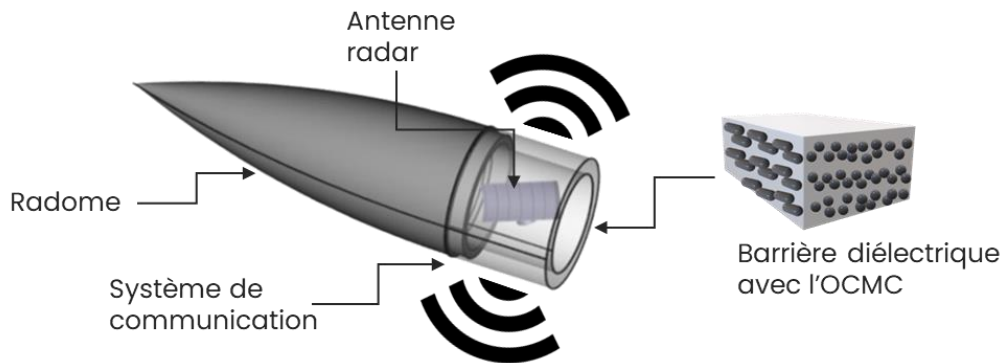


Figure I.19. Schéma simplifié d'un radôme composé d'un système de communication protégé par une paroi en OCMC.

## II. Le frittage de poudres céramiques

Le frittage de poudres céramiques est un processus crucial dans la fabrication de matériaux denses et résistants, où, sous l'effet de la chaleur, les particules subissent une diffusion atomique pour former une structure solide. Or, ce procédé est délicat dans la fabrication de matériaux composites où il est nécessaire de maintenir l'intégrité du renfort tout en assurant une cohésion optimale avec la matrice céramique pour obtenir les performances mécaniques et thermiques attendues. Ainsi, pour les OCMC, il est généralement préconisé de travailler avec une température de frittage assez basse (2/3 de la température de fusion), nécessitant une bonne compréhension des paramètres de frittage pour optimiser le traitement thermique.

### II.1. Un traitement thermique de densification

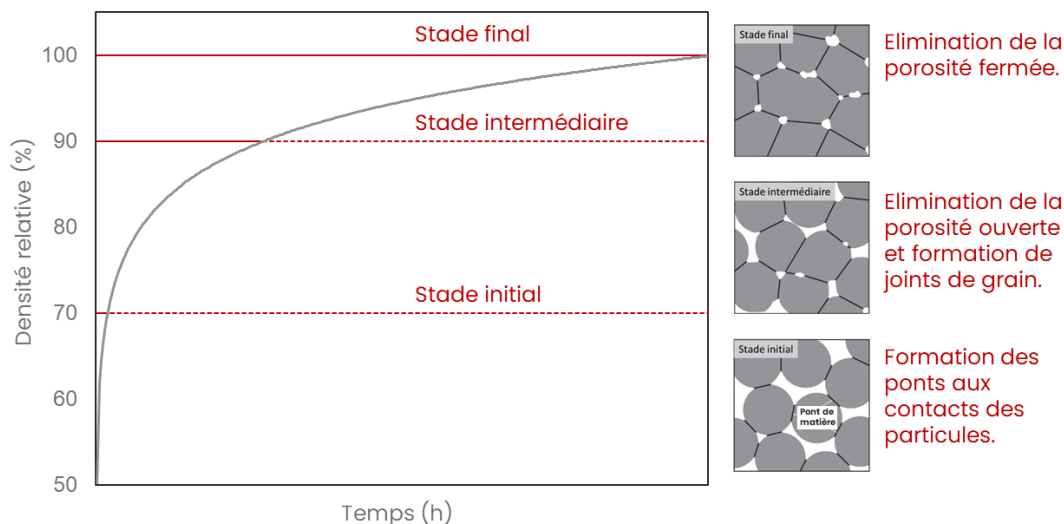
Le frittage est un procédé thermique utilisé pour consolider et densifier partiellement ou totalement un compact de poudre. Cette consolidation est obtenue en réduisant l'énergie de surface du matériau par un apport d'énergie thermique qui ne provoque pas la fusion d'au moins l'un de ses constituants. La pièce initiale, appelée « cru », se consolide et se densifie pendant le processus de frittage, entraînant ainsi une réduction de son volume, phénomène appelé retrait.

Deux grandeurs sont généralement utilisées pour décrire le frittage : la porosité, qui représente la proportion du volume total de l'échantillon occupée par les pores, et le taux de densification ou densité relative, qui indique le rapport entre la densité mesurée de l'échantillon et sa densité théorique sans porosité.

Du point de vue technologique, le frittage peut être naturel, réalisé sans contrainte mécanique sous air ou atmosphère contrôlée, ou sous charge, avec une pression extérieure appliquée pendant le chauffage, particulièrement pour les matériaux difficiles à fritter ou pour atteindre des densités élevées. Du point de vue physico-chimique, le frittage peut être non réactif, si aucun nouveau constituant n'est formé, ou réactif, dans le cas contraire, surtout lorsque la poudre initiale comprend plusieurs précurseurs avec différents éléments. Par ailleurs, deux types de frittage sont décrits dans la littérature : le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide, selon que tous les constituants restent sous forme solide ou qu'une quantité de liquide apparaît [84,85]. L'étude de ces mécanismes a un intérêt avec l'utilisation d'additifs de frittage et notamment avec le BAS. En effet, étant donné que les fibres limitent la température de frittage de l'OCMC, activer des mécanismes de frittage avec des ajouts au sein du BAS en tant que matrice s'avère être un atout important.

### II.1.1. Le frittage en phase solide et ses mécanismes

Le frittage en phase solide peut être soit monphasé, soit polyphasé, mais dans tous les cas, tous les constituants restent sous forme solide pendant le traitement. Du point de vue thermodynamique, un système dispersé a tendance à évoluer vers un système massif pour réduire son énergie superficielle. De plus, la courbure des interfaces joue un rôle essentiel dans le processus de frittage en générant des contraintes mécaniques au niveau des joints de grain, favorisant ainsi l'évolution du milieu dans le sens thermodynamique. Lorsque le compact pulvérulent est chauffé à une température suffisante pour permettre le frittage pendant un palier isotherme, sa densité relative évolue au fil du temps selon une courbe similaire à celle illustrée sur la Figure I.20.



Trois étapes distinctes peuvent être identifiées dans le processus de frittage [84]. Tout d'abord, des cous de frittage ou des ponts entre les particules sont formés par des forces de capillarité lors du premier stade du frittage, augmentant ainsi la résistance mécanique sans modifier significativement la densité, qui passe d'environ 55 à 70%. Ensuite, l'élimination de la porosité ouverte se produit grâce à la diffusion des atomes aux joints de grain et en volume, rapprochant les particules et augmentant

la densité relative jusqu'à environ 90%, tout en réduisant la taille de l'échantillon. Enfin, l'élimination de la porosité fermée implique le grossissement des grains (mûrissement d'Ostwald) et la diffusion des gaz piégés, permettant d'approcher une densité proche de 100%.

Durant le frittage en phase solide [84], les courbures à la surface des grains et au niveau des zones de raccordement entre les grains donnent naissance à des gradients de défauts. Ces gradients sont à l'origine des flux de matière par diffusion. Ces courbes créent des flux de matière entre les grains et les joints de grain. Il y a deux types de mécanismes dont les caractéristiques sont détaillées dans le Tableau I.4 et représentées en Figure I.21.

Tableau I.4. Caractéristiques des différents mécanismes de diffusion intervenant au cours du frittage en phase solide [84].

Mécanisme	Nature du transport	Source	Destination	Type
1	Diffusion en surface	Surface du grain	Pont	Consolidant
2	Diffusion en volume	Surface du grain	Pont	Consolidant
3	Evaporation - Condensation	Surface du grain	Pont	Consolidant
4	Diffusion au joint de grain	Joint de grain	Pont	Densifiant
5	Diffusion en volume	Joint de grain	Pont	Densifiant
6	Diffusion en volume	Dislocation	Pont	Densifiant

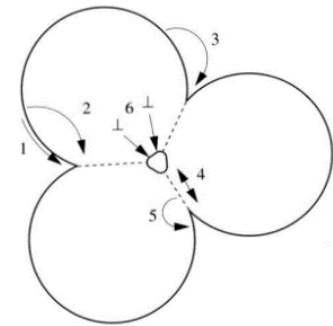


Figure I.21. Mécanismes de diffusion en phase solide [84].

Les mécanismes consolidants se caractérisent par le fait que la matière provient de la surface et contribue à la formation de ponts entre les grains, sans rapprocher les grains eux-mêmes. Les mécanismes densifiants prennent leur source au centre du joint de grain et entraînent un rapprochement entre les grains. Un autre mécanisme implique le déplacement de matière du volume vers la zone de raccordement, principalement à travers les dislocations, et est principalement observé dans les métaux.

## II.1.2. Le frittage en phase liquide et ses mécanismes

Le frittage en phase liquide [85–88], implique la présence d'une partie de la matière sous forme liquide. Ce procédé est utilisé pour abaisser la température de frittage des constituants céramiques particulièrement réfractaires. Il comprend trois étapes principales qui sont représentées en Figure I.22 : le réarrangement des particules, la dissolution-précipitation et la coalescence des grains.

Ces étapes se chevauchent au cours du temps et leur importance relative varie selon la quantité de liquide présente. Tout d'abord, lors du réarrangement des particules, le liquide s'écoule dans les pores et forme des ponts entre les grains, augmentant rapidement la densité relative du matériau en permettant aux particules de glisser sous l'effet des forces capillaires. En outre, la viscosité du liquide joue un rôle crucial dans le réarrangement des particules : une faible viscosité permet un écoulement rapide du liquide, tandis qu'une viscosité élevée limite l'évolution de la microstructure, un phénomène observé notamment dans les matériaux amorphes riches en silice.

Pendant la dissolution-précipitation, un film liquide fin entre les particules favorise le transport de matière via la dissolution des grains à l'interface solide/liquide. La matière dissoute se dépose dans des zones géométriques de contact entre le gaz, le liquide et le solide, éliminant ainsi la courbure des interfaces en densifiant le matériau. Enfin, la coalescence des grains survient lorsque les petites particules se dissolvent et précipitent sur les plus grosses, entraînant le grossissement des grains selon des lois cinétiques similaires au mûrissement d'Ostwald observé dans le frittage en phase solide. En effet, la microstructure continue d'évoluer, surtout si la phase liquide est transitoire, avec des mécanismes similaires au frittage en phase solide lorsque le liquide disparaît [85–88].

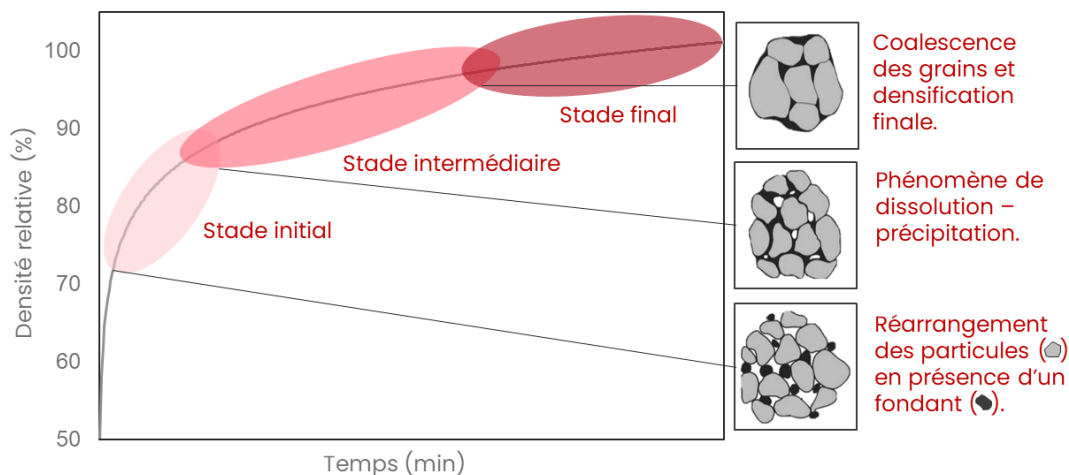


Figure I.22. Evolution de la densité relative au cours des étapes de frittage en phase liquide, inspiré des travaux de D. Bernache et al. [84].

La compréhension des mécanismes de frittage est essentielle dans le but d'optimiser le frittage et la consolidation de la pièce finale, en particulier avec les OCMC à basse température. Etant donné, que les fibres impliquent de réduire la température de frittage, les mécanismes de densification sont alors limités. En ce sens, certains paramètres peuvent également jouer sur ces mêmes mécanismes, notamment à basse température pour améliorer le frittage de la matrice et sont décrits ci-dessous.

## II.2. Influence de la cinétique de frittage

### II.2.1. Synthèse des paramètres du frittage

Pour améliorer la cinétique de frittage, plusieurs paramètres clés peuvent être optimisés. La température de frittage est primordiale : une température plus élevée accélère la diffusion atomique, réduisant ainsi le temps nécessaire pour atteindre la densité souhaitée. Cependant, il est crucial de ne pas dépasser une certaine température pour éviter une croissance excessive des grains. L'application de pression, comme dans le frittage à chaud, peut également augmenter la densité plus rapidement qu'un frittage sans pression.

D'autre part, des paramètres comme l'atmosphère, les rampes de montée/descente, le temps de palier et la préparation de la poudre influent fortement le processus. Une vitesse de chauffe optimisée évite la formation de fissures et améliore l'uniformité de la densification. La taille et la

distribution des particules des poudres initiales, ainsi que la durée de palier, doivent être soigneusement contrôlées pour garantir une densification complète sans croissance excessive des grains. En optimisant ces facteurs, il est possible de réduire le temps de frittage et d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau final.

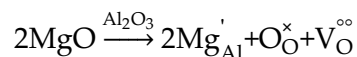
Enfin, l'ajout d'additifs ou de dopants est une autre méthode efficace pour améliorer la cinétique de frittage, dont les effets sont discutés ci-après.

## II.2.2. L'impact des additifs de frittage

Pour accélérer le processus de frittage, il peut être nécessaire d'ajouter un ou plusieurs composés, appelés additifs (ou dopants), qui peuvent avoir divers effets tels que la création d'une phase liquide, la formation de solutions solides ou la génération de phases secondaires. Les impuretés, qui sont parfois présentes à des concentrations inconnues ou non anticipées, peuvent également agir comme agents de frittage [84,89–91].

Dans les oxydes, la diffusion se produit principalement à partir de défauts ponctuels tels que les interstitiels ou les lacunes. La concentration de ces défauts est déterminée par des facteurs tels que la température, l'atmosphère, la nature et la concentration des dopants (ou des impuretés). Ainsi, la chimie des solides, les conditions de synthèse et les atmosphères de traitement jouent un rôle crucial dans le déroulement du processus de frittage.

L'exemple de l'alumine dopée par MgO, formant une solution solide de substitution est illustré en Figure I.23. L'introduction d'un cation divalent,  $Mg^{2+}$ , à la place d'un cation trivalent  $Al^{3+}$  crée un déficit de charge positive. Pour compenser ce déficit, la création d'une lacune d'oxygène  $V_O^{\bullet\bullet}$  (ayant une charge effective 2+) peut être la solution la plus simple, permettant ainsi l'introduction de deux cations  $Mg^{2+}$  en substitution notés  $V_O^{\bullet\bullet}$ . Ainsi, l'ajout de MgO dans l'oxyde  $Al_2O_3$  est illustré Figure I.23 et par l'équation suivante :



Dans ce cas, l'introduction du cation  $Mg^{2+}$  permet de réguler la concentration en lacunes d'oxygène. En pratique, différents types de défauts ponctuels peuvent coexister dans un même matériau (substitution d'atomes, lacunes cationiques ou anioniques, interstitiels d'anions ou de cations, défauts électroniques). Selon la pression et la concentration en dopant, un type de défaut peut prédominer.

Quand la nature du défaut responsable de la diffusion de l'espèce la plus lente est identifiée, toute modification permettant d'augmenter la concentration de ce défaut favorisera le frittage :

- Si le frittage d'un oxyde est limité par la diffusion de l'oxygène (par exemple pour les cations de petite taille avec une valence inférieure à celle de l'oxygène), tout ajout ou atmosphère capable d'augmenter le nombre de lacunes d'oxygène favorisera le frittage. Par exemple, l'ajout de valences inférieures ou une atmosphère réductrice sera bénéfique [84].

- Si le frittage est limité par la diffusion du cation, tout ajout ou atmosphère susceptible d'augmenter le nombre de lacunes cationiques ou de cations interstitiels favorisera le frittage. Par exemple, l'ajout de valences supérieures ou une atmosphère oxydante sera bénéfique [84].

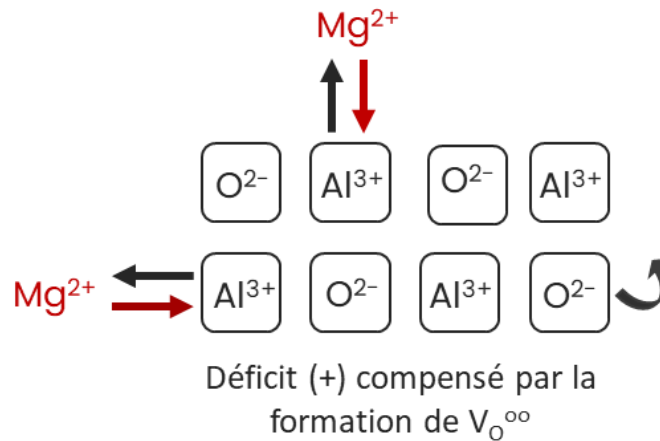


Figure I.23. Influence d'un dopant MgO sur les défauts ponctuels d'une céramique type alumine, inspiré des travaux de D. Bernache et al. [84].

Concernant le BAS, des éléments cationiques peuvent alors être envisagés par dopage afin de d'améliorer la diffusion au frittage des espèces limitantes. En effet, induire une substitution des éléments cationiques constituant le BAS (Si, Al et Ba) par des cations de valence différente, peut permettre de générer des défauts pouvant améliorer la diffusion de ces éléments au cours du frittage.

Par ailleurs, d'autres alternatives sont possibles pour améliorer le frittage en ayant recours à des compositions eutectiques [85,87,88]. En effet, l'analyse des diagrammes de phase pour des mélanges de plusieurs précurseurs permet d'identifier la formation de phase liquide. Par exemple, un eutectique peut être atteint en incorporant une impureté ou en jouant sur la stœchiométrie d'un des précurseurs. Le diagramme pseudo-ternaire du BAS en Figure I.4, illustre d'ailleurs ce phénomène dans le cas où la silice est mise en excès par rapport aux autres précurseurs. L'eutectique va alors initier une phase liquide pouvant accélérer la cinétique de frittage.

En outre, l'ajout d'un agent fondant à bas point de fusion [85,87,88] pour former une phase liquide peut également améliorer la cinétique de frittage (Figure I.24). En fonction de la solubilité des constituants du liquide dans le solide, deux mécanismes sont envisagés :

- Le liquide formé entre la phase majoritaire et l'additif persiste tout au long de l'étape de densification et se solidifie lors du refroidissement pour devenir une phase intergranulaire (souvent amorphe), dont la présence peut influencer les propriétés du matériau final.
- Le liquide formé va atteindre une limite de solubilité à une certaine température avant de se consumer totalement si la durée du frittage est suffisante.

Avoir recours à des additifs de frittage, en particulier les fondants, demande cependant une certaine maîtrise, notamment par rapport à leur proportion. En effet, la mauvaise gestion de la proportion d'aide au frittage peut impliquer l'apparition d'espèces intermédiaires, une déstabilisation de phase

par substitution ou encore une dédensification. Ces phénomènes peuvent entraîner une microstructure hétérogène avec une variation non maîtrisée des propriétés finales du matériau.

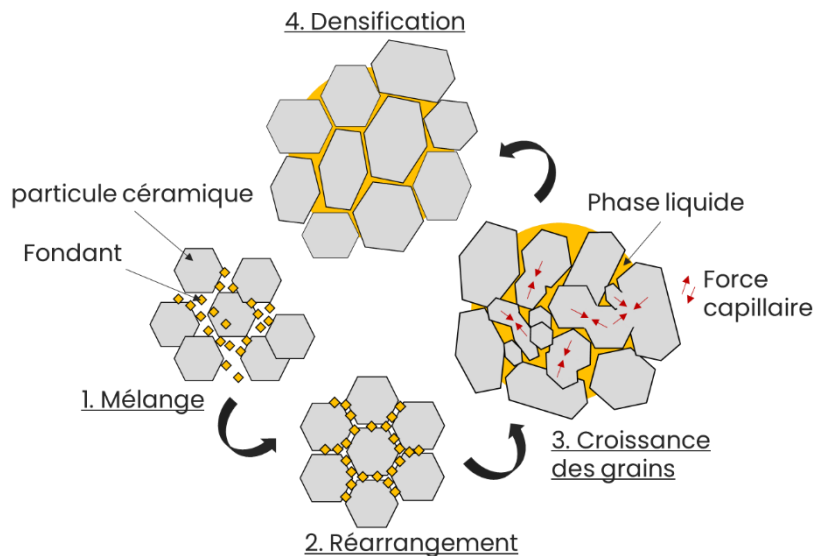


Figure I.24. Influence d'un agent fondant durant le frittage d'une céramique, inspiré des travaux de D. Bernache et al. [85].

Après avoir examiné l'influence des paramètres de frittage avec notamment l'utilisation d'additifs, un outil de visualisation de trajectoire de frittage a été appréhendé pour ces travaux avec la possibilité de comparer les différentes compositions de BAS-H dopé étudiées ultérieurement.

### II.3. Les trajectoires de frittage

Les cartes de frittage, qui représentent généralement la taille de grain en fonction de la densité relative, sont des outils précieux pour visualiser les trajectoires de frittage et comprendre comment les différents paramètres de traitement affectent la microstructure et la densification des matériaux. En effet, les trajectoires sur une carte de frittage montrent comment la densité et la taille de grain évoluent au cours du processus de frittage. Par exemple, pour des matériaux monolithiques, la trajectoire frittage peut avoir une hausse progressive avec une augmentation rapide de la densité et une croissance modérée des grains. Ce type de trajectoire est souhaitable pour obtenir un matériau dense avec une microstructure homogène et isotrope, maintenant des propriétés uniformes. En revanche, une trajectoire de frittage lente accompagnée d'une croissance significative des grains, peut induire une microstructure hétérogène avec des propriétés non uniformes. Ainsi, ces cartes peuvent être utilisées pour optimiser le processus de frittage, en identifiant les conditions qui permettent d'atteindre une densification rapide tout en minimisant la croissance des grains, afin d'obtenir un matériau dense, homogène ayant des propriétés optimales.

Par ailleurs, il est intéressant de comparer des trajectoires de frittage selon l'effet du dopage par certains ajouts. Par exemple des travaux ont été réalisés avec de l'alumine dopé MgO [92] ou encore du YAG dopé CaO [93] permettant de repousser la zone de séparation pore/joint de grain pour des céramiques transparentes (Figure I.25). Au sujet des dopants utilisés pour le BAS-H, l'idée sera

plutôt de vérifier si l'amélioration de la cinétique de frittage n'implique pas de variation significative de la taille de grain qui pourrait conduire à une variation des propriétés du matériau.

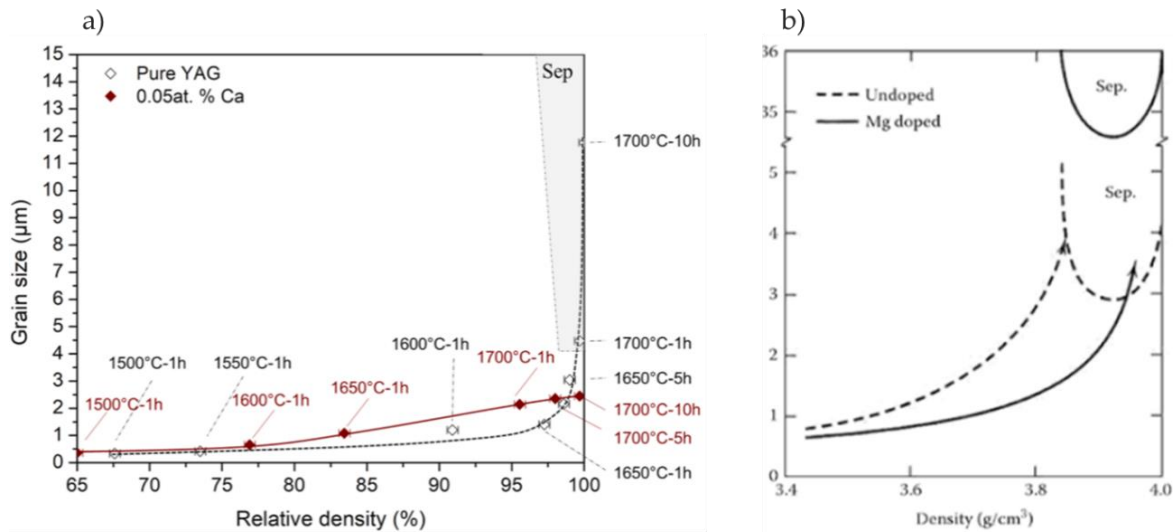


Figure I.25 a) Carte de frittage du YAG avec et sans dopage par Ca [93] et b) Carte de frittage d'une alumine avec et sans dopage par MgO [92].

Concernant les matériaux composites, les trajectoires de frittage peuvent également mettre en évidence la température de frittage adaptée afin d'avoir la densité minimale requise ( $\geq 70\%$ ) pour des matrices faibles. En ce sens, l'étude de frittage sous air et sans pression du BAS-H monolithique permettra de mettre en évidence les conditions de frittage optimales pour des matériaux monolithiques à haute température et composites à plus basse température.

## II.4. Le frittage du matériau composite

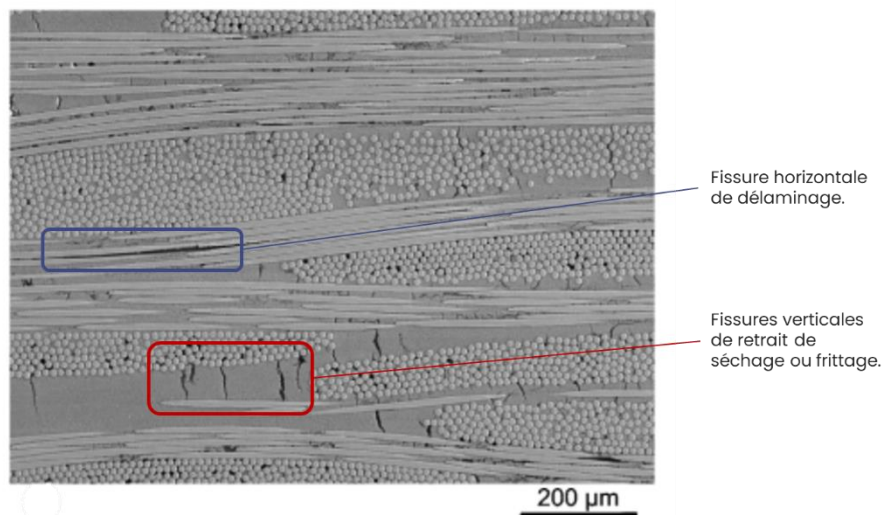
Le frittage est l'étape finale cruciale dans la fabrication d'OCMC permettant de transformer une pièce compacte constituée de particules liées par un liant polymère en un matériau homogène. Ce processus thermique initie la coalescence des grains par diffusion atomique, entraînant la dégradation et la volatilisation du liant polymère, ainsi que des modifications de phases dans certains cas. Le frittage du matériau composite a donc pour objectif de densifier la pièce afin d'améliorer ses propriétés, bien qu'il puisse aussi provoquer un retrait et des déformations dues aux contraintes résiduelles (Figure I.26) [94].

Par ailleurs, la dégradation des additifs organiques utilisés auparavant pour consolider le composite lors du séchage est un paramètre important à prendre en compte. En effet, la pyrolyse d'un liant polymère, tel que l'alcool polyvinylique (PVA), est une étape critique du frittage. Diverses études [95–97] montrent que la vitesse de décomposition du PVA influence les mécanismes de dégradation, pouvant affecter la qualité finale du composite. Une montée rapide en température au-dessus du point de décomposition du PVA favorise l'élimination rapide de ses chaînes latérales, dégageant de l'eau et provoquant une formation de pores indésirables. Par conséquent, une montée assez lente



incluant un palier à la température de décomposition totale des additifs organiques est alors nécessaire avant le frittage.

La température de frittage est également limitée par la stabilité thermique des renforts utilisés. Par exemple, les renforts Nextel™ 610 peuvent résister jusqu'à 1200 – 1300°C sous air [98]. Leur fragilité mécanique est directement corrélée à la croissance granulaire des fibres quand la température de frittage est trop haute [99]. Pour éviter d'endommager les renforts, le frittage est souvent effectué sans pression et à basse température. De plus, Schmücker *et al.* [100], ont mis en évidence qu'il était possible d'utiliser des additifs comme la silice pour limiter la croissance granulaire des fibres Nextel™ 610. Ainsi, un aluminosilicate tel que le BAS, pourrait limiter ce phénomène et maintenir l'intégrité mécanique des fibres. Par ailleurs, l'utilisation d'additif en tant qu'aide de frittage peut aussi permettre d'initier le frittage à plus basse température tout en améliorant les propriétés mécaniques finales du matériau composite [101–103].



Pour les OCMC, le besoin d'une matrice faible et poreuse limite la température de frittage. En effet, à plus haute température, la densification complète de la matrice réduit sa capacité à dévier les fissures autour des fibres. En ce sens, des matrices à base d'aluminosilicate ont été développées afin de limiter le retrait de la matrice et ainsi maintenir une structure microporeuse. Cette limite de retrait peut varier selon la composition de l'aluminosilicate et les propriétés souhaitées en fonction de l'application. Par exemple, le BAS ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), avec un taux de silice de 16 %, permet d'obtenir une constante diélectrique assez faible pour des applications EM [79,104].

En résumé, le frittage des OCMC est un processus complexe nécessitant un contrôle précis des paramètres thermiques et une compréhension approfondie des interactions entre les composants pour obtenir des matériaux aux propriétés optimales. Ayant les informations requises concernant la partie frittage du composite, une étape préliminaire demeure importante. L'infiltration de renfort fibreux et la consolidation du cru avant frittage. Pour ce faire, une étude rhéologique est nécessaire pour l'élaboration de matériaux composite.

### III. Etude rhéologique pré-imprégnation

La fabrication des OCMC implique l'utilisation de suspensions, dans lesquelles les particules céramiques sont dispersées dans une phase liquide. Il est crucial que les caractéristiques de la suspension favorisent une imprégnation efficace de la préforme fibreuse. Cependant, le comportement des poudres céramiques dans un solvant est largement influencé par divers facteurs tels que : la chimie de surface des particules, l'interaction des particules entre elles et avec le solvant, leur morphologie et leur concentration. Les phénomènes d'interactions peuvent être améliorés en utilisant des additifs organiques. Toutefois, il est essentiel de comprendre les phénomènes physico-chimiques impliqués dans la formulation des suspensions afin de garantir leur adéquation à l'imprégnation du renfort fibreux.

Par ailleurs, l'imprégnation des fibres par une suspension céramique est influencée par la capacité d'écoulement de la suspension au sein d'un réseau fibreux. Il est donc crucial de comprendre le comportement rhéologique de la suspension sous l'effet d'une contrainte, notamment dans les conditions d'infiltration des renforts fibreux. À cet effet, l'analyse en écoulement à différents taux de charge de la suspension permet de déterminer une concentration optimale pour l'élaboration d'OCMC. En parallèle, la résistance de la suspension durant l'écoulement peut être corrélée à différents comportements et modèles qui sont décrits ci-dessous.

#### III.1. Les différents types de comportement rhéologiques

La viscosité d'un fluide est une propriété physique qui mesure sa résistance au mouvement lorsqu'il est soumis à un écoulement. En régime laminaire, la viscosité dynamique, notée  $\eta$  et exprimée en Pa.s, établit une relation entre la contrainte de cisaillement  $\tau$  appliquée au fluide et le gradient de vitesse perpendiculaire au plan de cisaillement, défini par la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , selon la relation suivante (Équation I.1) :

$$\tau = \eta \times \dot{\gamma}$$

*Équation I.1.*

Les fluides qui obéissent à cette équation sont appelés newtoniens, leur comportement se définit par une relation linéaire entre la contrainte et la vitesse de cisaillement (Équation I.2). Cependant, tous les fluides ne suivent pas cette règle et sont qualifiés de non newtoniens. L'équation ci-dessus définit une viscosité apparente. En ce sens, l'étude du comportement rhéologique des fluides ne peut pas se limiter à une seule mesure de la viscosité. Il est nécessaire d'étudier comment elle varie en fonction d'une contrainte de cisaillement afin d'évaluer son comportement au travers de rhéogrammes.

À température et pression constantes, plusieurs comportements rhéologiques peuvent être observés et sont illustrés sur la Figure I.27. Des modèles empiriques, qui ne tiennent pas compte de la structure interne du matériau, peuvent être utilisés pour modéliser ces comportements d'un point de vue macroscopique.

Pour les fluides non newtoniens, d'autres évolutions sont possibles. Une baisse de la viscosité en fonction de l'augmentation de la vitesse de cisaillement caractérise un fluide rhéofluidifiant ou pseudo plastique. A l'inverse, si la viscosité augmente avec une vitesse de cisaillement croissante, le fluide est dit rhéoépaississant ou dilatant.

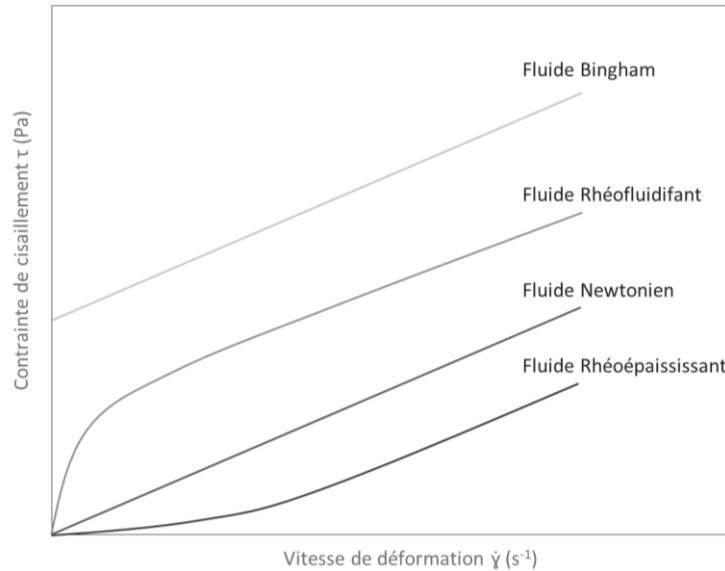


Figure I.27. Les différents comportements rhéologiques des fluides classiques.

Ces comportements sont décrits par la loi d'Ostwald-de Waele [105], avec  $K$  une constante d'indice de consistance et  $n$  un nombre adimensionnel d'indice d'écoulement :

$$\tau = K \times \dot{\gamma}^n \quad \text{Équation I.2.}$$

Divers modèles sont utilisés dans la littérature pour représenter les différentes évolutions de viscosité des fluides non-newtoniens. Parmi eux, le modèle de Cross [106] (Équation I.3) et le modèle de Carreau-Yasuda [107] (Équation I.4), une généralisation du modèle de Carreau, sont fréquemment mentionnés.

Le modèle de Cross décrit des fluides pseudoplastiques dont la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement. En revanche, le modèle de Carreau-Yasuda offre une plus grande flexibilité en ajustant la forme de la transition entre les plateaux de viscosité à faible et à fort taux de cisaillement. Ces modèles prennent en compte que les fluides non-newtoniens ne possèdent ces caractéristiques que dans une certaine plage de vitesse de cisaillement, en dehors de laquelle la viscosité peut rester constante.

Modèle de Cross :

$$\frac{\eta - \eta^\infty}{\eta^0 - \eta^\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda\dot{\gamma})^n} \quad \text{Équation I.3.}$$

Modèle de Carreau-Yasuda :

$$\frac{\eta - \eta^\infty}{\eta^0 - \eta^\infty} = (1 + (\lambda\dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}} \quad \text{Équation I.4}$$

Où  $\eta^\infty$  est la viscosité à cisaillement infini,  $\eta^0$  est la viscosité à cisaillement nul,  $\lambda$  est le temps de relaxation et  $a$  est un nombre adimensionnel qui constitue la transition entre les domaines newtoniens et puissance.

En outre, le modèle de Bingham [108] est utilisé pour décrire le comportement des fluides viscoplastiques qui ne se comportent pas comme des fluides newtoniens. Ces fluides se comportent comme des solides rigides jusqu'à ce qu'une contrainte seuil soit dépassée, après quoi ils s'écoulent comme des fluides newtoniens avec une viscosité apparente. Le modèle de Herschel-Bulkley [109], une extension du modèle de Bingham, est couramment utilisé pour décrire les fluides non-newtoniens présentant à la fois des caractéristiques de fluides plastiquement déformables et pseudoplastiques.

Certains fluides montrent un comportement rhéologique dépendant du temps, avec des changements de viscosité en réponse à des variations de vitesse de cisaillement. Un fluide est qualifié de thixotrope si sa viscosité diminue avec le temps à cisaillement constant, et rhéoépaississant si sa viscosité augmente avec la vitesse de cisaillement. Dans l'étude rhéologique des suspensions de BAS, il est crucial de comprendre ces comportements pour l'infiltration de renforts fibreux. L'écoulement de la suspension doit atteindre rapidement un comportement newtonien avec de faibles viscosités, ce qui dépend du mouvement des particules d'oxydes dans la suspension et peut être décrit par divers régimes d'écoulement.

## III.2. Les divers régimes d'écoulement

Coussot et Ancey [110] ont élaboré un diagramme conceptuel qui résume les différents comportements rhéologiques d'une suspension en fonction de la concentration volumique en particules  $\phi$  et de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , en supposant les autres paramètres constants (Figure I.28). Plusieurs régimes d'écoulement sont identifiés, chacun étant associé au phénomène physique prédominant.

Pour de faibles vitesses de cisaillement (domaine A), les mouvements des particules sont principalement influencés par les effets browniens et non par l'écoulement. Avec une augmentation de la concentration en particules, les interactions colloïdales deviennent plus importantes (domaine C), formant une structure où chaque particule occupe une position d'équilibre. Lorsque l'énergie apportée par l'écoulement est suffisante, les effets hydrodynamiques prédominent (domaine B), avec un comportement rhéofluidifiant associé. Ce type de comportement induisant une viscosité décroissante est d'ailleurs préféré pour le développement d'une suspension oxyde destinée à l'infiltration d'un réseau fibreux

À des vitesses de cisaillement plus élevées, les effets inertiels deviennent significatifs, entraînant un régime de turbulence (domaine D). Si la concentration en particules dépasse une certaine limite  $\phi_c$ ,

les contacts dans le réseau de particules influencent le comportement rhéologique, caractérisant les suspensions granulaires. À de faibles vitesses de cisaillement, les mouvements des particules n'impliquent que des contacts de type frictionnel (domaine E), tandis qu'à des vitesses plus élevées, des phénomènes de dilatance et de lubrification peuvent survenir (domaines F et G).

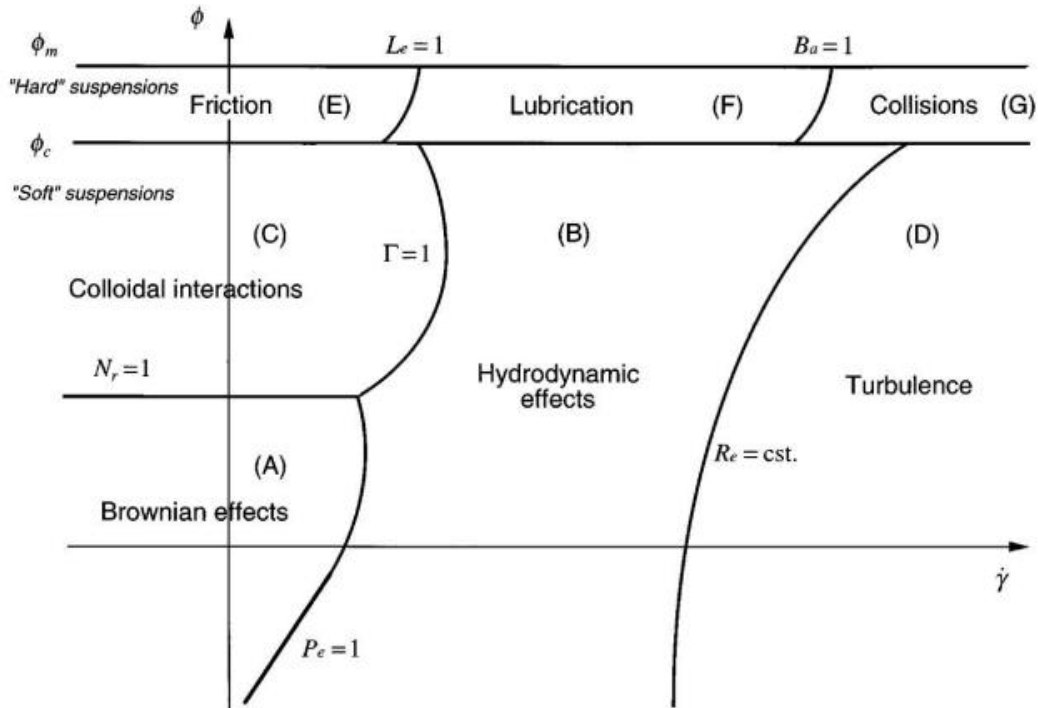


Figure I.28. Diagramme illustrant les différents régimes d'écoulement d'une suspension en fonction de deux paramètres : la concentration volumique et la vitesse de cisaillement [110].

### III.3. Interaction entre particules et stabilité de la suspension

Le comportement rhéologique d'une suspension céramique est tributaire de la stabilité des particules (Figure I.29). La compréhension des interactions entre particules est donc un paramètre important pour avoir le contrôle sur la stabilité d'une suspension.

Travailler avec des particules submicroniques est un défi majeur, surtout quand la suspension est très concentrée. Lorsque ces particules sont proches les unes des autres, elles se déposent lentement sous l'influence de la gravité car le mouvement aléatoire des particules, appelé mouvement brownien, les maintient en suspension [111]. Cependant, malgré le mouvement brownien, elles ont tendance à s'agréger ensemble en raison des forces attractives de Van der Waals. Pour contrer cette tendance, il est nécessaire de mettre en œuvre une méthode pour obtenir une répulsion entre les particules et ainsi parvenir à une stabilisation stérique.

Ce phénomène consiste à utiliser des molécules avec un agencement « en brosse » à la surface des particules. Les polyélectrolytes et les polymères sont couramment utilisés comme stabilisateurs stériques pour éviter l'agrégation [112–115]. En effet, un additif organique avec un effet dispersant

peut permettre de modifier la charge des particules et ainsi induire un phénomène de répulsion entre celles-ci.

Ce comportement illustré en Figure I.29, montre qu'il est possible de corrélérer la mesure du potentiel zêta à la charge surfacique des particules. Les particules à potentiel zêta élevé (supérieur à  $|20|$  mV) ont tendance à se repousser et à rester bien dispersées dans le liquide, conduisant à une suspension stable [113,116–118]. A l'inverse, si le potentiel zêta est faible, des comportements de floculation ou de coagulation des particules peuvent avoir lieu.

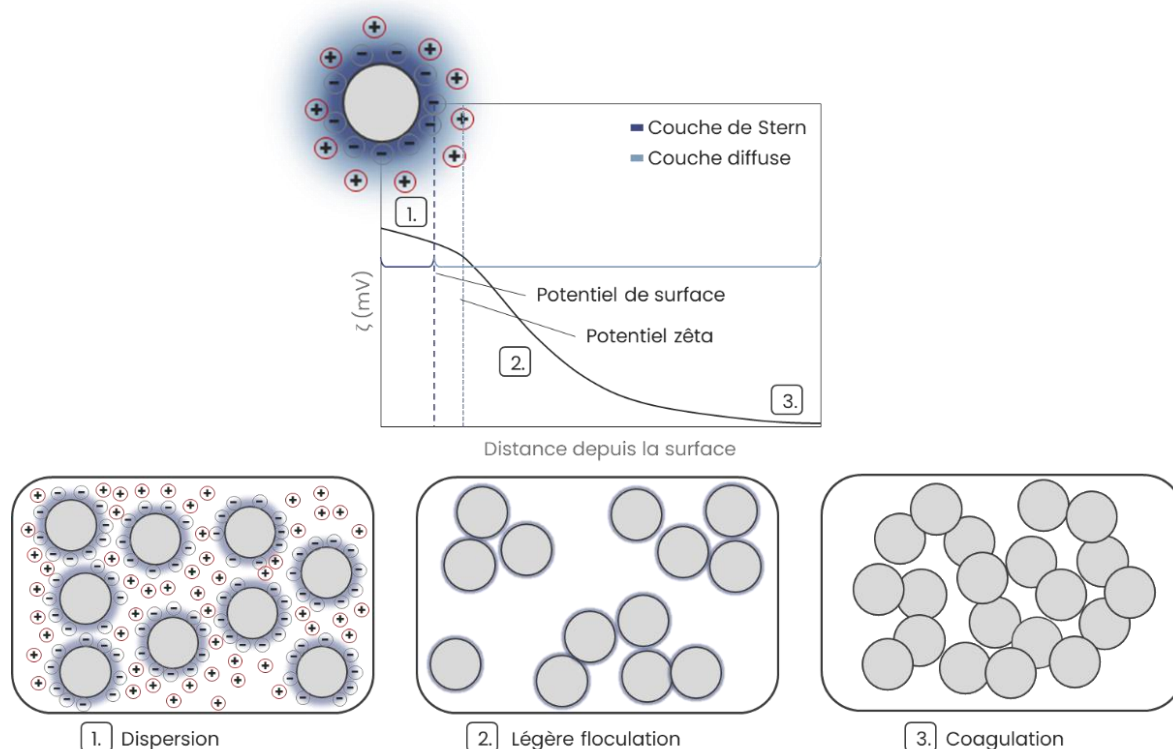


Figure I.29. Illustration de particules céramiques dans un système (1.) dispersé, et (2.) (3.) non dispersé en fonction du potentiel zêta ( $\zeta$ ).

Cependant, il y a un compromis à considérer lors de l'utilisation de polymères à chaîne longue comme stabilisateurs. Bien qu'ils maintiennent efficacement la séparation des particules, ils peuvent également entraîner un phénomène de « pontage ». Le pontage se produit lorsque les longues chaînes polymères relient plusieurs particules, ce qui peut entraîner une augmentation de la viscosité de la suspension. L'effet de pontage tend à devenir plus prononcé à mesure que la taille des particules diminue [119,120]. Dans ce cas, il est alors important de bien sélectionner des additifs adaptés à la composition et notamment pour des céramiques diélectriques tel que le BAS.

### III.4. Les additifs organiques

Une variété d'additifs, comprenant des polymères et des agents de surface organiques, sont largement utilisés dans le traitement colloïdal des suspensions céramiques. Leur utilisation vise à réguler plusieurs aspects clés du processus, notamment la stabilité colloïdale, la mouillabilité des

particules de poudre, ainsi que les propriétés rhéologiques et de mise en forme. Les dispersants jouent un rôle essentiel en assurant la stabilité de la suspension, tandis que les liants sont nécessaires pour fournir la cohésion requise permettant le démoulage du cru sans risque de déformation ou de rupture. La chimie de ces additifs, en particulier des polyélectrolytes, influe sur leur efficacité et leur comportement dans les suspensions céramiques. Comprendre ces interactions est crucial pour optimiser l'utilisation des additifs et garantir la qualité des produits finaux. De plus, certains de ces additifs peuvent également être utilisés comme flocculants pour le revêtement nanométrique de matériaux céramiques, offrant ainsi des perspectives intéressantes pour le développement de nouvelles applications dans le domaine des matériaux avancés [117,121–123].

Il existe de nombreuses classes différentes d'additifs polymères et organiques utilisées commercialement pour le traitement céramique. La classification peut être basée sur la nature des groupes polaires, comme il est visible dans le Tableau I.5 [117,121–123].

Dans le processus de préparation des suspensions céramiques, les additifs organiques sont essentiels pour contrôler la stabilité colloïdale et les propriétés rhéologiques. Ces additifs, souvent des polymères, interagissent entre eux et avec les particules céramiques, modifiant ainsi le comportement de la suspension. Voici quelques points clés à considérer :

- Nature des additifs : Les additifs organiques peuvent être classés en différentes catégories en fonction de la nature de leurs groupes fonctionnels polaires et de leurs interactions avec les particules céramiques. Cela inclut les polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères.
- Interaction particule-particule : Les particules céramiques ont tendance à former des agrégats en raison des forces attractives de Van der Waals. Les additifs peuvent interférer avec ces interactions en créant une barrière électrique ou stérique entre les particules, les empêchant ainsi de s'agréger.
- Interaction polymère-particule : Les polymères dispersants adsorbent à leur surface des particules céramiques, formant une couche protectrice qui empêche leur agglomération. Cette adsorption peut être due à des interactions telles que les liaisons de type hydrogène ou les interactions électrostatiques.
- Interaction entre les additifs : Les interactions entre différents additifs peuvent également jouer un rôle dans la stabilité de la suspension et la qualité du produit final. Ces interactions peuvent être complexes et dépendent des propriétés chimiques et physiques de chaque additif.

En prenant en compte ces interactions et en choisissant judicieusement les additifs, il est possible de formuler des suspensions céramiques avec des propriétés spécifiques, telles que la viscosité, la stabilité colloïdale, la mouillabilité et la facilité de mise en forme. Concernant les céramiques diélectriques, les dispersants commerciaux cités dans le Tableau I.5 peuvent avoir un impact significatif.

Certains travaux ont par exemple démontré l'influence positive du Darvan 821-A™ sur des particules de silice [113,121] ou d'alumine [113,124] et peut donc être également une piste sérieuse pour

l'aluminosilicate de baryum. En résumé, une connaissance approfondie de ces paramètres est donc nécessaire pour faciliter l'infiltration des particules céramiques au sein du réseau fibreux.

Tableau I.5. Exemple des additifs organiques utilisés dans l'élaboration de suspensions céramiques [117,121-123].

Groupe		Type de polymère organique	Groupe polaire
Anionique	Dispersant	Poly (acide acrylique)	-COOH
		Méthyle (acide méthacrylique)	-COOH
		Lignosulfonate	-SO <sub>3</sub> H
		Solution aqueuse de polymère acrylique (Dispex N-40)	-COOH
		Sel d'ammonium poly (acide méthacrylique) (Darvan)	-COOH
		Acide carboxylique (Dolapix)	-COOH
Cationique	Dispersant	Poly (éthylène imine)	=NH
		Poly (vinyl amine)	-NH <sub>2</sub>
		Poly (vinyl pyrrolidone)	=NH
Non ionique	Dispersant	Oxydes de polyéthylène	Oxyde d'éthylène
	Liant	Poly (alcool vinylique)	-OH
		Poly (éthylène glycol)	-OH, -O-
		Poly (vinyle pyrrolidone)	=NH
		Hydroxy éthyle cellulose	-
		Hydroxy propyl methyl cellulose	-
		Amidon	-OH, -COOH
Amphotère	Liant Dispersant	Albumine	-NH <sub>2</sub> , -COOH

## IV. Les composites oxyde/oxyde

Les composites oxyde/oxyde se composent d'une matrice et d'un renfort fibreux en oxyde. Ces matériaux sont plus stables en atmosphère oxydante et plus économiques que les CMC non-oxydes [1,75,125,126]. Ils combinent une faible densité et une stabilité thermique à l'air jusqu'aux alentours de 1200°C [76,98,99]. Au-delà de cette température, les propriétés mécaniques des renforts fibreux commencent à se dégrader. Cependant, les composites oxyde/oxyde présentent des performances mécaniques moins élevées que les CMC non-oxydes, en particulier en termes de résistance à la contrainte et au fluage [75,125]. Ainsi, ils sont principalement adaptés pour des applications structurales où les sollicitations mécaniques sont modérées [104].



## IV.1. Composants usuels des composites oxyde/oxyde

### IV.1.1. Les renforts fibreux

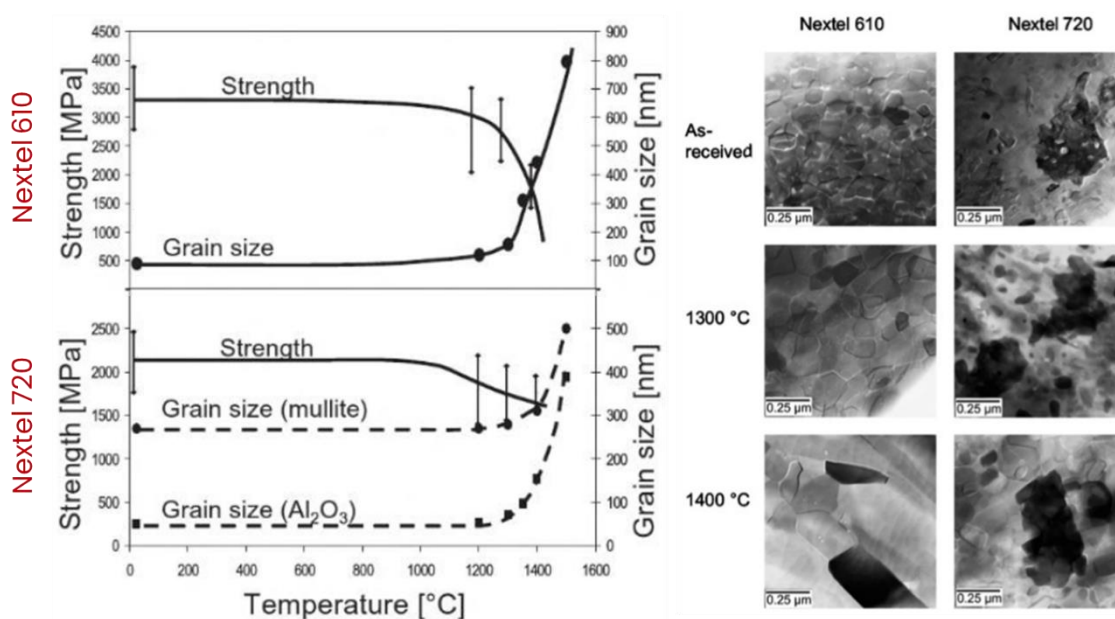
Les renforts fibreux oxydes existent sous deux formes : fibres courtes ou fibres longues tissées. Les compositions les plus courantes de ces renforts incluent généralement une combinaison d'alumine et de silice. Dans les composites oxyde/oxyde, les fibres Nextel™, commercialisées par la société 3M, sont les plus utilisées [47,127,128]. Leur composition chimique varie en fonction des références et sont, avec leurs principales propriétés, illustrées dans le Tableau I.6. Leur fabrication se fait généralement par la méthode sol-gel suivie d'une pyrolyse [25,129,130]. Enfin ces fibres démontrent une certaine limite en température. Schmücker *et al.* [98,100] ont mis en évidence le lien entre croissance granulaire, température d'utilisation et résistance de ces fibres de la gamme Nextel™ (Figure I.30).

Tableau I.6. Propriétés des fibres oxydes Nextel™ [47].

	Nextel™ 312	Nextel™ 440	Nextel™ 610	Nextel™ 720
<b>Composition chimique (%massique)</b>	62,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 24,5 SiO <sub>2</sub> 13 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 28 SiO <sub>2</sub> 2 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,7 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,3 SiO <sub>2</sub>	85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15 SiO <sub>2</sub>
<b>Microstructure</b>	$\gamma$ -alumine + silice amorphe	$\gamma$ -alumine + mullite + silice amorphe	$\alpha$ -alumine	$\alpha$ -alumine + mullite
<b>Diamètre fil (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	8–12	10–12	10–12	10–12
<b>Densité</b>	2,7	3,05	3,9	3,4
<b>Température de fusion (°C)</b>	1800	1800	2000	1800
<b>CDT (ppm/°C)</b>	3	5,3	8	6
<b>Résistance à la rupture (GPa)</b>	1,7	2,1	3,3	2,1
<b>Module d'Young (GPa)</b>	150	186	373	260
<b>Constante diélectrique @ 9,5 GHz (après désensimage)</b>	2,7	2,8	4,7	3,8

Les fibres Nextel™ 312 et 440, apparues dans les années 70, sont composées d'alumino-boro-silicates avec des proportions variables de bore, qui agit comme inhibiteur de croissance granulaire [127,131]. Le principal inconvénient des fibres à base d'alumine est la croissance granulaire à haute température, ce qui dégrade leurs propriétés mécaniques [98,99]. Ces fibres présentent une microstructure comprenant une phase cristalline et amorphe, cette dernière étant due à la présence

d'oxyde de bore, qui fond dès 450°C. La phase amorphe confère aux fibres un comportement visqueux à haute température, réduisant ainsi leur résistance au fluage [75,127,131]. Par conséquent, ces fibres sont utilisables à des températures inférieures à 1000 °C [75]. Introduites dans les années 90 par 3M, les fibres Nextel™ 720 sont composées d'alumine et de mullite et offrent un bon compromis avec une bonne résistance à la rupture (inférieure à celle des Nextel™ 610), une bonne résistance au fluage et une température d'utilisation allant jusqu'à 1200-1250 °C [100,127]. Elles présentent également une très bonne résistance mécanique à haute température. Or, la mullite qui compose ces fibres présente un eutectique avec le BAS à 1554°C qui pourrait prématurément engendrer la ruine de l'OCMC [30].



Les fibres Nextel™ 610, développées dans les années 90, contiennent environ 99 %m d'alumine, 0,7 %m de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> servant d'agent nucléant et 0,3 %m de SiO<sub>2</sub> agissant comme inhibiteur de croissance des grains [132–134]. Elles présentent la plus haute résistance à la rupture et le module d'Young le plus élevé parmi les fibres Nextel™, comme l'indique le Tableau I.6. Leur microstructure se compose de grains très fins (environ 100 nm), rendant les fibres particulièrement sensibles au fluage et à la croissance granulaire.

Cette croissance granulaire devient significative à partir de 1300 °C, entraînant une dégradation de la résistance mécanique mais une amélioration de la résistance au fluage [99,135–137], limitant ainsi leur température d'utilisation. De plus, les travaux de Schmücker *et al.* [98,100] ont mis évidence des analyses complémentaires en EBSD qui démontrent une orientation préférentielle des grains de fibres Nextel™ 610 qui devient de plus en plus marquée en fonction de leur croissance et de la température du traitement thermique (Figure I.31). En effet, la Figure I.31 illustre une différence notable d'orientation des grains au sein des fibres avec une différence de 100 °C sur le traitement thermique. Les grains issus d'un traitement à 1300 °C montrent une orientation aléatoire, tandis que les grains issus d'un traitement à 1400 °C sont orientés dans les plans radiaux de la fibre [98,100].

Une telle anisotropie peut entraîner une variation des propriétés mécaniques selon la direction, avec des comportements potentiellement différents en termes de résistance dans les directions parallèles et perpendiculaires à l'orientation préférentielle des grains. Il est donc important de prendre en compte cette anisotropie lors de l'utilisation de ces fibres. Par exemple, les directions de charge pourraient être alignées de manière optimale par rapport à l'orientation préférentielle des grains pour maximiser les performances mécaniques et inversement.

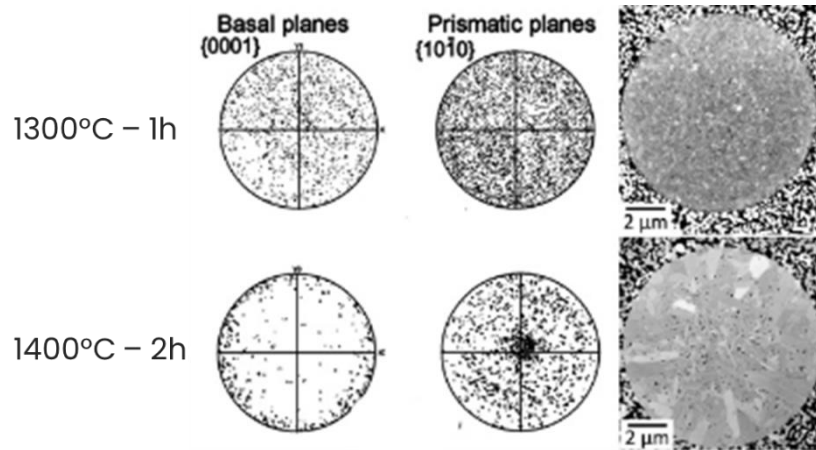


Figure I.31. Orientation des grains de fibres Nextel™ 610 au sein d'une matrice alumine après frittage [98,100].

Par ailleurs, Schmücker *et al.* [100] font part d'un autre paramètre pouvant influencer sur cette croissance granulaire. En effet, il a été mis en évidence à partir d'une fibre Nextel™ 610 issue d'un OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  fritté à  $1400^\circ\text{C}$ , que la croissance prononcée des grains se produit principalement dans la zone périphérique de la fibre (Figure I.32). De plus, une zone de matrice entourant la fibre, présente une densité significativement plus faible et des grains d'alumine beaucoup plus petits. Cette observation peut s'expliquer par la diffusion de Si stabilisant la taille des grains de la fibre vers la matrice dont il a justifié avec une analyse de distribution du Si par microsonde.

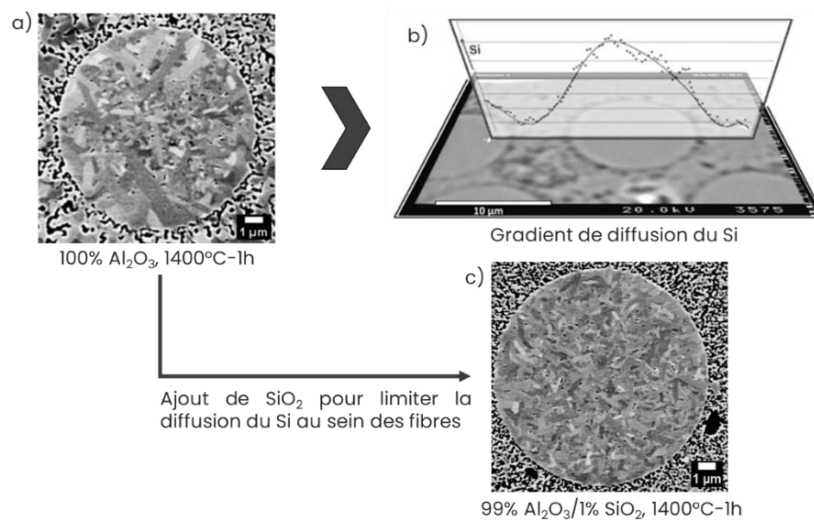


Figure I.32. Analyses EBSD de taille de grain de fibre Nextel™ 610 dans une matrice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a) non dopé et c) dopé 1 %m de  $\text{SiO}_2$ . b) Ligne de profil du Si par Microsonde au sein d'une fibre Nextel™ 610 dans une matrice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [98,100].

Dans la continuité de cette observation, une analyse EBSD sur un OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  fritté à  $1400^\circ\text{C}$  dont la matrice a été dopée avec 1 %m de  $\text{SiO}_2$  (proportion similaire à celle retrouvée dans les fibres) a été réalisée [100]. Le résultat de ce dopage a certes induit une légère hausse de la porosité de la matrice mais a également permis de limiter la croissance granulaire des fibres. Par conséquent, une matrice en aluminosilicate telle que le BAS, riche en Si, pourrait limiter la déplétion de Si des fibres Nextel™ 610, préservant ainsi son effet inhibiteur sur la croissance des grains. En outre, la composition majorée en alumine des Nextel™ 610 n'a pas d'influence thermodynamique avec le BAS (jusqu'à  $1720^\circ\text{C}$ ) [30]. Pour toutes ces raisons, les fibres de la gamme Nextel™ 610 ont démontré leur convenance en tant que renfort adéquat pour la fabrication d'un OCMC à matrice BAS. Par ailleurs, connaissant les conditions sévères de l'application, un intérêt a été porté sur les renforts multidirectionnels.

#### IV.1.2. L'intérêt des renforts 2.5D – 3D

Bien que les renforts multidirectionnels existent depuis plusieurs années, leur utilisation industrielle est limitée du fait de leur tissage complexe et de leur faible perméabilité à l'imprégnation. Cependant, les tissus 3D présentent plusieurs avantages par rapport aux empilements de tissus 2D. Le principal avantage est la facilité de fabrication des préformes, simplifiant ainsi le drapage. Cette étape est coûteuse en termes de main-d'œuvre, quel que soit le procédé utilisé. De plus, les empilements de tissus 2D sont limités par leurs propriétés à travers l'épaisseur et entre les couches, notamment la délamination et la résistance à l'impact. À l'inverse, les tissus 3D sont moins sensibles à la délamination, offrent une meilleure résistance à l'impact et peuvent être fabriqués aux dimensions du moule [138–142].

La préforme illustrée en Figure I.33 (a) démontre un multicouche 2D relié par des coutures orthogonales sous forme de chaînes sinusoïdales dans la direction Z. Par ailleurs, comme illustrée en Figure I.33 (b) et (c), une autre configuration connue sous le nom d'interlock se compose de plusieurs couches de tissus 2D connectées entre elles par un ou plusieurs fils de liage disposés dans la direction chaîne, traversant ainsi l'épaisseur du tissu. Dès qu'il y a plus de trois fils dans l'épaisseur, que ce soit dans le sens de la trame ou de la chaîne, le tissu est qualifié de « 3D interlock ». Enfin une dernière configuration montrée en Figure I.33 (d) illustre un tissage des fils complètement entrelacés dans les trois directions de l'espace [139–141,143,144].

Concernant les renforts 3D oxydes, peu de travaux existent dans la bibliographie du fait de la difficulté de développer des renforts avec le même taux de fibres dans les 3 directions. Toutefois, des efforts récents ont été mis en œuvre pour répondre à des besoins d'applications critiques, notamment en termes de résistance à l'ablation, avec des renforts 2.5D en alumine ou en silice [145,146]. Bien que ces travaux montrent des avancées prometteuses, le type de tissage utilisé pour ces renforts n'est souvent pas spécifié dans la littérature. Cependant, contrairement aux renforts fibreux 2D, les préforme de renforts fibreux 3D peuvent offrir une meilleure résistance au délaminage, particulièrement dans un environnement sévère où le radôme est soumis à un flux d'air à grande vitesse susceptible de cisailier le matériau composite. Une architecture fibreuse 3D peut alors améliorer la résistance thermostructurale du matériau durant l'ablation, répondant aux exigences critiques de l'application [78,145–147].

En outre, les travaux de A. Scola [148] ont montré la faisabilité d'élaboration d'OCCM à renfort 3D pourvu d'un tissage interlock (Figure I.33 (b)). Plus récemment encore, les travaux de Liu [149] avec des OCCM à renfort 3D en Nextel™ 610, dans une configuration proche de la Figure I.33 (a), montrent de bonnes propriétés en traction et en cisaillement avec une résistance accrue à la délamination. Cette amélioration est due à une modification des mécanismes de rupture, où la déviation des fissures est provoquée par les fibres dans la direction de l'épaisseur, réduisant significativement la délamination. Ainsi, de premiers travaux d'élaboration d'OCCM à renfort 3D commencent à émerger pour des applications proches de ces travaux de thèse, justifiant alors l'intérêt de s'orienter vers ces solutions.

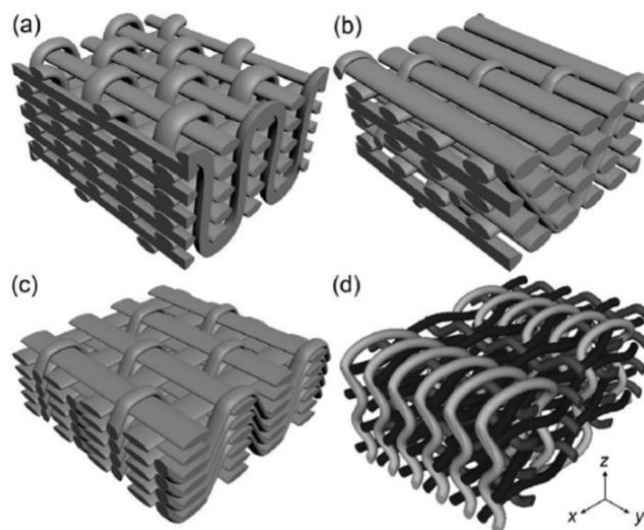


Figure I.33. Structures tissées 3D : (a) couture orthogonale, (b) interlock à travers l'épaisseur, (c) interlock couche à couche, et (d) entièrement entrelacée [140].

#### IV.1.3. Les matrices de référence

Les matrices des composites oxyde/oxyde sont souvent composées d'alumine, de silice, ou d'une combinaison des deux tels que les aluminosilicates, ou encore l'aluminosilicate de baryum [1,2,75,125]. Ces matériaux sont prisés pour leur stabilité chimique à haute température dans des environnements oxydants, leur faible densité et leur inertie chimique vis-à-vis des renforts fibreux oxydes mentionnés précédemment. Les matrices d'alumine ont été largement étudiées, notamment dans le cadre du programme NOXICC (Novel OXIde Ceramic Composites) des années 90 [125]. L'alumine est également utilisée comme matrice dans les composites WHIPOX™ développés en Allemagne, qui sont des composites alumine/alumine [75]. La silice est également une matrice étudiée qui est appréciée pour sa faible conductivité thermique, son faible CDT, sa grande résistance aux chocs thermiques et son aptitude à résister à l'ablation. Ces propriétés ont suscité un grand intérêt pour son utilisation dans des applications thermostructurales avec notamment la fabrication de CMC  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$  [150–152].

D'autres matrices en aluminosilicates sont principalement utilisées pour des composites oxyde/oxyde à matrice poreuse. Dans ces matrices, l'alumine constitue le principal composant,

tandis que la silice relie les particules d'alumine entre elles, soit sous forme de couche mince sur les particules, soit comme enduit poreux [75]. La mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3,2\text{SiO}_2$ ) possède un coefficient de dilatation thermique inférieur et une meilleure résistance au fluage par rapport à l'alumine [153]. Elle présente une faible cinétique de frittage jusqu'à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , assurant une stabilité microstructurale et mécanique pour des applications à très haute température ( $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ) [154,155]. L'ajout d'alumine dans la matrice de mullite réduit le temps de frittage en servant de ponts entre les particules de mullite [75,155], visant à améliorer la stabilité thermique à long terme des composites à matrice poreuse.

Enfin, les matrices basées sur un système ternaire comme l'aluminosilicate de baryum (BAS) avec des propriétés intéressantes peuvent tout aussi bien faire concurrence aux composites oxyde/oxyde bien connus. En effet, ce matériau, avec une température de fusion élevée ( $1760\text{ }^\circ\text{C}$ ) et des propriétés diélectriques remarquables, est adapté pour des applications à très haute température, comme détaillé en partie I.5. de ce chapitre [2,3,78,79].

#### IV.1.4. Les interphases

Les interphases jouent un rôle crucial dans les composites, notamment pour améliorer les propriétés mécaniques et la durabilité des matériaux. En effet, elles protègent les fibres contre les environnements agressifs, qu'ils soient chimiques, thermiques ou mécaniques. Cette protection prolonge la durée de vie des fibres et, par conséquent, celle du composite. De plus, elles modulent l'adhésion entre la fibre et la matrice, ce qui est essentiel pour éviter la rupture prématurée du composite. Une interphase bien conçue permet une dissipation efficace des contraintes tout en prévenant les délaminations et les fissurations. D'autre part, l'interphase améliore la compatibilité entre la fibre et la matrice, réduisant les contraintes résiduelles et les risques de fissuration. Elle agit comme un fusible mécanique qui peut accommoder les différences de coefficients de dilatation thermique entre la fibre et la matrice. Enfin, une interphase bien conçue permet de dévier les fissures de la matrice et facilite le déchaussement des fibres, augmentant ainsi la résistance à la propagation des fissures et améliorant la ténacité globale du composite [75,125].

Plusieurs types d'interphases sont référencés dans la littérature pour les composites oxyde/oxyde :

- Monazite ( $\text{LaPO}_4$ ) : Largement étudiée pour sa haute température de fusion ( $>2000\text{ }^\circ\text{C}$ ) et sa stabilité chimique avec l'alumine et d'autres oxydes à haute température. La monazite permet d'augmenter la durée de vie des composites en réduisant la croissance des fissures et en améliorant la résistance à la rupture [75,125,156,157].
- Scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ) : Utilisée pour ses propriétés favorables de déviation des fissures et son comportement à haute température [75].
- Hibonite ( $\text{CaAl}_2\text{O}_9$ ) : Appréciée pour sa stabilité chimique et sa compatibilité avec les fibres d'alumine, contribuant à améliorer la résistance mécanique et thermique des composites [125,156].
- Interphases poreuses : A partir de carbone et de zircone [75,125], ces interphases créent une zone poreuse qui aide à absorber les contraintes mécaniques et thermiques, améliorant la durabilité et la résistance aux chocs thermiques des composites.

Concernant les OCMC fabriqués dans ces travaux, l'application est de courte durée et implique un choc thermique important durant un phénomène ablatif. Une interphase adaptée permettant de prévenir ce genre de contrainte peut donc être envisagée en perspective. Cependant, la dissipation des contraintes peut également être réalisée par le biais d'une matrice faible, généralement une condition intrinsèque aux OCMC.

## IV.2. Tenue à l'endommagement des CMC oxyde/oxyde

Pour améliorer la résistance à l'endommagement des composites oxyde/oxyde, deux configurations microstructurales sont couramment réalisées : la configuration « Weak Interphase Composite » (WIC) et la configuration « Weak Matrix Composite » (WMC), également connue sous le nom de « Porous Matrix Composite ». Ces configurations, illustrées en Figure I.34, visent à dissiper l'énergie de fissuration pour protéger les fibres en déviant les fissures matricielles [75–77].

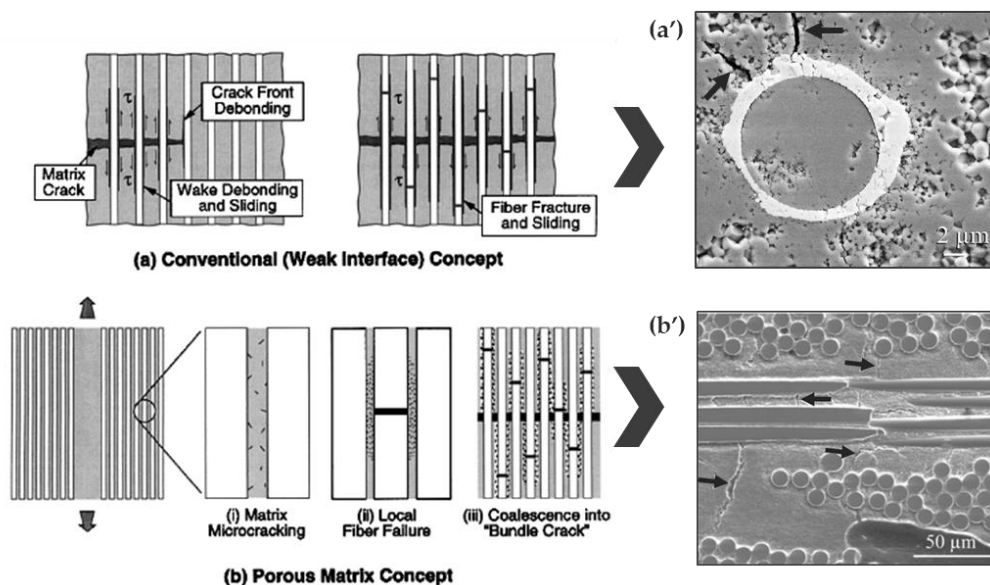


Figure I.34. Représentation schématique du procédé d'endommagement d'un composite oxyde/oxyde ayant pour configuration structurale (a) d'une interphase faible WIC [77] avec l'exemple (a') d'un OCMC  $Al_2O_3/Al_2O_3$  et d'une interphase  $ZrO_2$  protégeant la fibre des fissures [273]. Et (b) d'une matrice poreuse WMC [77] avec l'exemple (b') d'un OCMC  $Al_2O_3/Al_2O_3$  pourvu d'une matrice poreuse qui absorbe l'énergie des fissures [261].

Dans la configuration WIC, une interphase « faible » subsiste entre les fibres et la matrice. Cette interphase permet la déviation des fissures matricielles et le déchaussement des fibres, absorbant ainsi l'énergie de fracture. Le dépôt de ces interphases peut se faire par trempage des fibres dans un précurseur suivi d'un traitement thermique ou par réaction chimique *in situ*. Cependant, cette méthode est plus coûteuse en raison de l'étape supplémentaire d'élaboration et de la nécessité d'une interphase homogène et stable thermo-chimiquement.

Concernant la configuration WMC, celle-ci n'exige pas d'interphase. La dissipation de l'énergie de fissuration se fait dans la matrice poreuse, essentiellement au sein du réseau poral. Cette configuration est moins complexe mais nécessite un contrôle précis de la microporosité pour

atteindre un compromis entre la capacité de déviation des fissures matricielles et la conservation des propriétés mécaniques de la matrice. Un taux de porosité matriciel optimal est généralement compris entre 30 et 40 % en volume, avec une porosité fine et homogène. Cependant, la perméabilité du matériau à l'environnement extérieur constitue un inconvénient majeur de cette configuration [75–77].

En outre, il est possible de combiner ces deux configurations pour obtenir un matériau composite plus résistant à l'endommagement. Cette approche permet de tirer parti des avantages de chaque configuration tout en atténuant leurs inconvénients respectifs. Concernant les composites à matrice BAS, un historique a été réalisé à travers la bibliographie afin de mettre en évidence les possibilités de renforts associés à une matrice BAS et plus particulièrement à la phase hexagonale.

### IV.3. Les composites à matrice BAS

Dans la bibliographie, l'aluminosilicate de baryum est étudié comme matrice pour la fabrication de composites à matrice céramique (CMC). La forme monoclinique est souvent privilégiée pour des applications à basse température (<1590 °C) en raison de sa stabilité, évitant ainsi les transformations de la phase hexagonale en phase orthorhombique ou monoclinique qui pourraient causer des variations volumiques indésirables et des risques de fissuration. Des renforts non oxydes ont d'abord été utilisés dans ces composites, comprenant généralement du SiC sous forme de particules [2,81,158], du C en fibres courtes [80,159], du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en particules [82,160], du BN en dopage [161,162] ou de l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en fibres longues [4,6] (Figure I.35).

Pour augmenter la ténacité du BAS, des renforts en carbure de silicium (SiC) sont envisagés en raison de leur CDT qui est assez proche ( $\alpha_{SiC} : 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  ;  $\alpha_{Celsian} : 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Des études telles que celles menées par Ye *et al.* [158], et Ma *et al.* [81] ont montré que des composites à base de BAS monoclinique renforcés respectivement par des particules de SiC, améliorent significativement les propriétés mécaniques en flexion du matériau ( $\sigma > 180 \text{ MPa}$  avec 30 %m de SiC [81]).

Un autre composite étudié est le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BAS, visant à améliorer les propriétés mécaniques et à stabiliser la phase hexagonale du BAS. Des études telles que celles de Chen *et al.* [82], Ma *et al.* [159], et Ye *et al.* [10] ont démontré la faisabilité de ces composites avec des taux variés de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, offrant une ténacité et une résistance à la flexion accrues ( $\sigma \approx 600 - 900 \text{ MPa}$  avec 30 %m de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [10]).

Il y a également eu des travaux sur du composite BN/BAS avec Li. Q [161] et Wang. H [162], dans le but d'obtenir de bonnes performances mécaniques ( $\sigma > 190 \text{ MPa}$  avec 30 %m de BN [161]). En effet les fibres BN ont été combinées avec du BAS monoclinique du fait de leur bonne compatibilité physico-chimique et notamment avec leur CDT similaire ( $\alpha_{Celsian} : 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_{BN} : 2 - 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [163]).

D'autres compositions de CMC, telles que le composite C/BAS, sont moins explorées. Par exemple, Ye *et al.* [80] ainsi que Ma *et al.* [159] ont étudié un composite à base de BAS monoclinique renforcé par des fibres courtes de carbone, présentant des améliorations significatives des propriétés



mécaniques ( $\sigma = 200$  MPa avec 30 %vol de C [161]). Cependant, la présence le carbone des renforts peut affecter les propriétés diélectriques du matériau.

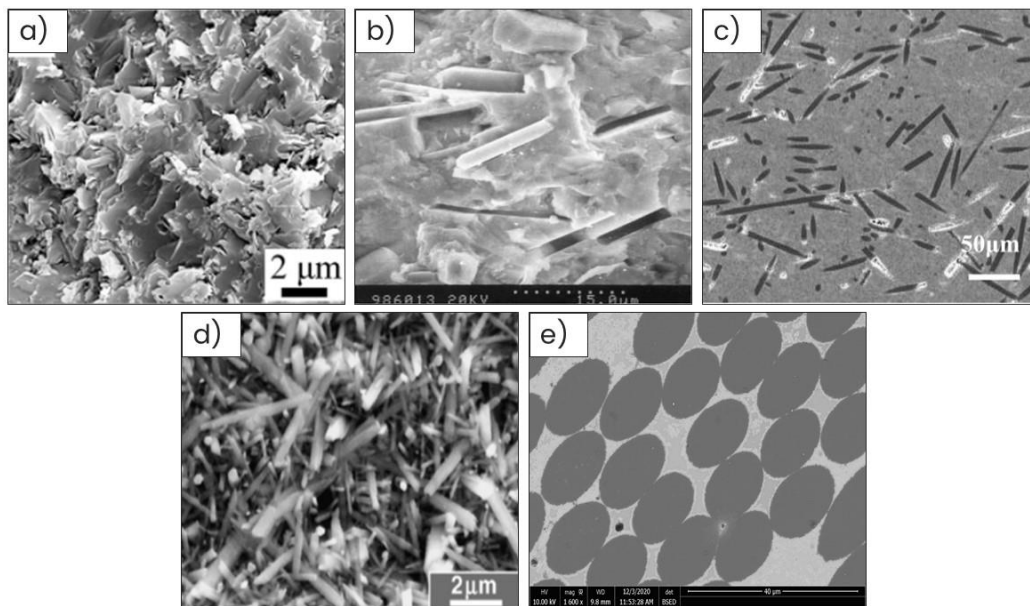


Figure I.35. Micrographies de composites à matrice BAS avec différents renforts : a) dopage de BN [161], b) cristaux de SiC [274], c) fibres courtes de C [159], d) fibres courtes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [10], e) fibres longues d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [4].

Ainsi, la fabrication de composites pourvus d'une matrice BAS monoclinique avec des renforts non-oxydes a bien été investiguée. Cependant, ce type de composite n'est pas adapté pour des applications à haute température sous atmosphère oxydante, pouvant conduire à une dégradation drastique des renforts non-oxydes. En ce sens, pour des applications thermostructurales avec des conditions sévères sous atmosphère oxydante, il est pertinent d'envisager de renforcer le BAS avec des fibres oxydes. C'est dans cet intérêt, que des recherches ont été orientées sur la fabrication d'OCMC à matrice BAS-H, visant des applications à environ 1700 °C [4,6]. Des travaux antérieurs ont exploré des renforts compatibles avec le coefficient de dilatation thermique du BAS-H, telle que la Nextel™ 610 (alumine- $\alpha$ ), pour obtenir des matériaux résistants à l'oxydation sous haute température.

Ces diverses études démontrent l'intérêt du BAS-H comme matrice dans la fabrication d'OCMC, offrant des perspectives prometteuses pour des applications thermostructurales sous atmosphère oxydante. Concernant la fabrication des CMC, une synthèse exhaustive a été réalisée sur les diverses familles de procédés existantes. Par le biais de ces méthodes, un procédé d'élaboration adapté sera mis en place pour fabriquer des OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /BAS dans le cadre de cette thèse.

#### IV.4. Les procédés d'élaboration des CMC

Lorsque l'on cherche à fritter des composants céramiques pour obtenir une densité volumique élevée, les CMC présentent des défis uniques en raison de la présence de fibres. Les fibres peuvent

inhiber la densification de la matrice lors du processus de frittage, et les conditions de température et de pression sont souvent limitées pour éviter d'endommager l'architecture fibreuse.

La difficulté à obtenir une matrice dense est amplifiée lors de l'utilisation de renforts tridimensionnels. Lors du frittage, un retrait volumique important se produit dans la matrice à mesure que les porosités se ferment, tandis que le renfort fibreux est rigide et ne se déforme pas. Les assemblages de tissus 2D fixent les dimensions de la pièce dans le plan. Dans la direction orthogonale, le retrait peut s'effectuer sans générer de contraintes internes, favorisant ainsi une meilleure densification de la matrice et du composite.

Les renforts d'orientation tridimensionnelle ont une géométrie finale dictée par la préforme utilisée. Obtenir un composite avec une matrice dense nécessite de combler complètement le vide à l'intérieur de la préforme, ce qui est souvent difficile à réaliser avec la plupart des procédés courants de la fabrication des CMC. La plupart des méthodes de fabrication des CMC sont dérivées de celles utilisées pour les composites à matrice organique (CMO) [164]. Bien que ces procédés puissent remplir la préforme avec la matrice, le remplissage homogène reste un défi pour la recherche. Une revue exhaustive des méthodes de fabrication des CMC a été réalisée, mettant en lumière les approches clés et leurs caractéristiques. Or, toutes présentent des difficultés liées au remplissage homogène de la préforme et d'autant plus pour des renforts 3D complexes.

#### IV.4.1. Assemblage de pré-imprégnés

Les premières infiltrations de structures tissées ont été réalisées avec des procédés assez triviaux. En effet, il y a la méthode manuelle par trempage sous vide des fibres dans une résine ou une suspension céramique pour former des pré-imprégnés (ou « prepreg ») [165,166]. Ces pré-imprégnés peuvent être pressés à travers des rouleaux pour assurer un remplissage complet. Les pré-imprégnés sont assez souples, ce qui leur permet d'être façonnés pour s'adapter à un moule complexe. De plus, les pré-imprégnés ont des surfaces collantes en raison de la résine partiellement polymérisée, ou d'une suspension assez visqueuse ce qui facilite l'empilement des couches de pré-imprégnés et empêche tout déplacement possible. Une fois les couches pré-imprégnées, un assemblage manuel du stratifié permet de réaliser un composite 2D.

#### IV.4.2. L'infiltration en phase vapeur

Le procédé CVI dont un exemple est illustré en Figure I.36, est largement utilisé pour la fabrication de composites SiC/SiC ou C/C, offrant des composites avec un faible taux de porosité, souvent inférieur à 15% [167,168]. Cependant, son utilisation pour les composites Oxyde/Oxyde est moins courante du fait de la disponibilité limitée des précurseurs et le coût élevé des équipements. Néanmoins, quelques travaux existent avec notamment le précurseur gazeux  $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{-CO}_2$  pour infiltrer de l'alumine dans une préforme [169,170].

Malgré ces défis, la CVI présente des avantages significatifs, notamment la capacité à déposer des couches minces d'interphases et à produire des composants de grandes dimensions avec une

résistance mécanique élevée. Par ailleurs, des améliorations sont nécessaires pour garantir une densification homogène de la matrice, une imprégnation uniforme de la préforme et notamment avec des architectures fibreuses 3D, afin d'optimiser le processus et réduire les coûts de fabrication.

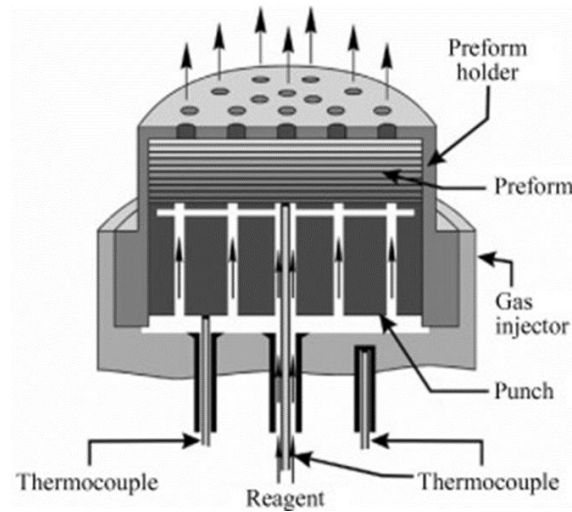


Figure I.36. Procédé CVI en coupe durant l'infiltration d'une préforme carbone [275].

#### IV.4.3. Procédés avec une membrane sous-vide

Dans la continuité d'assemblage de couches pré-imprégnées, d'autres procédés, inspirés de la fabrication des CMO, ont vu le jour pour améliorer la cohésion fibre/matrice et ainsi réduire la porosité finale du matériau composite. En effet, l'utilisation de membranes sous vide (« Single or Double Vacuum Bag » SVB, DVB [171–174], « Resin Film Infusion » RFI/RIDFT [175,176]) est une méthode efficace pour améliorer la consolidation des matériaux composites (Figure I.37).

Par le biais d'une ou plusieurs membranes sous vide, il est possible de comprimer les stratifiés pré-imprégnés en évacuant l'excès de matrice. Une étape de séchage peut être réalisée durant l'opération afin d'éliminer plus facilement le solvant et ainsi avoir une bonne tenue du cru. Il est également possible de cycler l'infusion sous-vide afin de maximiser le comblement de la porosité du stratifié par la matrice. Ce type de procédé permet d'optimiser la fabrication de matériaux composites 2D avec une faible porosité résultante.

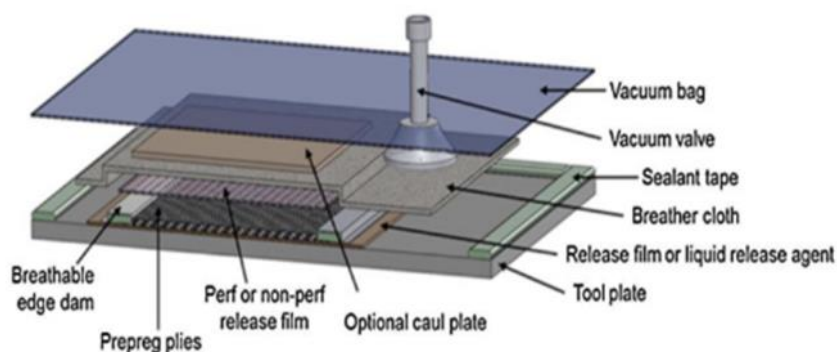


Figure I.37. Procédé d'assemblage sous vide en température [174].

#### IV.4.4. Systèmes par injection sous-vide

Un autre type de procédé a été développé dans le but d'avoir une infiltration contrôlée de la suspension céramique au sein d'un renfort fibreux. En effet, il y a par exemple la méthode par APS (Aspiration de Poudre Submicronique) avec l'utilisation d'un moule et l'insertion de couches tissées, combinées à une membrane filtrante pour retenir les particules d'une suspension céramique aspirée sous vide par effet Venturi [177]. Le procédé de moulage par transfert de résine (RTM) [178,179] qui utilise un moule fermé pour fabriquer des pièces composites en injectant une résine thermodurcissable à faible viscosité à travers une nappe tissée. Ce procédé permet la fabrication de pièces avec des tolérances dimensionnelles étroites, un état de surface amélioré et une reproductibilité constante des pièces. Cependant, il présente des inconvénients tels que des limitations de taille de pièce, des risques de foisonnement des fibres et la formation de macroporosités (Figure I.38). Afin de s'affranchir de ces inconvénients, un procédé amélioré nommé VARTM (« Vacuum Assistance Resin Transfer Moulding ») [180,181] a vu le jour avec une assistance sous vide. Ce procédé nécessite tout de même l'utilisation de consommables non réutilisables et la nécessité de compétences opérationnelles pour éviter les fuites d'air.

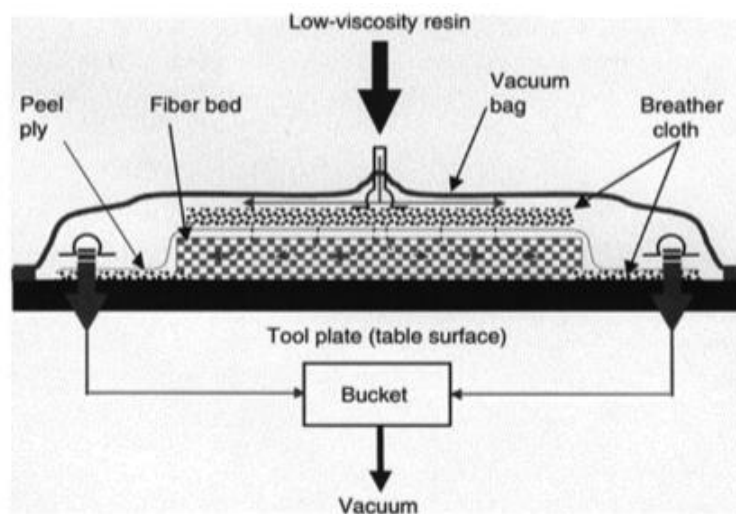


Figure I.38. Procédé VARTM de moulage par injection sous vide [181].

Par ailleurs, le processus SCRIMP (« Seemann Composites Resin Infusion Molding Process ») [182,183] est une amélioration du VARTM qui utilise un média de distribution pour répartir efficacement la résine ou la suspension lors de l'imprégnation. D'autres procédés issus de brevets sur des principes similaires ont également été mis au point avec l'utilisation d'un moule contenant un multicouche avec l'injection orientée d'une suspension et assistée par un système de drainage [184,185]. Par empilement de couches 2D, ce type de procédé permet de produire des pièces en volume de qualité et de manière reproductible.

#### IV.4.5. Procédés d'injection flexible à température contrôlée

Plus récemment, un nouveau procédé (« quickstep ») [148,186] a été mis en place à partir du savoir-faire des systèmes cités précédemment. Ce processus implique l'assemblage de couches pré-imprégnées dans une membrane flexible sous vide qui est placée dans une chambre sous pression

(Figure I.39). Un système de transfert de chaleur par fluide (HTF) contrôle la température des stratifiés et régule la viscosité de la suspension en faisant circuler un flux thermique à travers la chambre de pression.

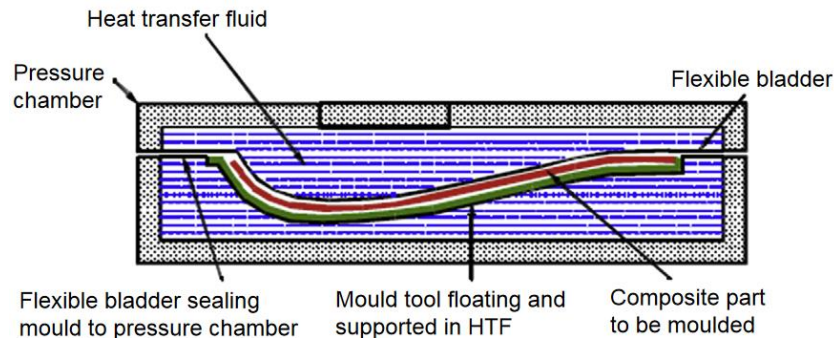


Figure I.39. Procédé d'injection flexible [186].

Ce procédé réduit le cycle de durcissement, le coût de matière première, les outillages et les coûts opérationnels. Cependant, ce procédé peut être limité aux pièces de complexité moyenne en raison de la basse pression appliquée. De plus, la membrane flexible a une durée de vie limitée. Cette technique est une approche prometteuse pour l'imprégnation de renfort multidirectionnel mais peut être limitée pour infiltrer des préformes plus épaisses et plus denses avec des architectures de tissage complexes.

#### IV.4.6. Procédés d'injection ciblée avec une seringue

D'autres méthodes utilisant une seringue avec des injections ciblées pour infiltrer des préformes de renforts fibreux ont été abordées plus récemment [187–189]. En effet, les travaux de Cheng [188] font part de l'utilisation d'une seringue assistée par ultrasons pour infiltrer une préforme de renforts fibreux en carbone de manière uniforme. Or ce sont les vibrations mises en œuvre durant l'infiltration qui permettent une distribution uniforme de particules de taille nanométrique de SiC. En s'inspirant des travaux précédents, Baker [187] a mis au point une méthode similaire d'injection avec l'utilisation d'une seringue (Figure I.40).

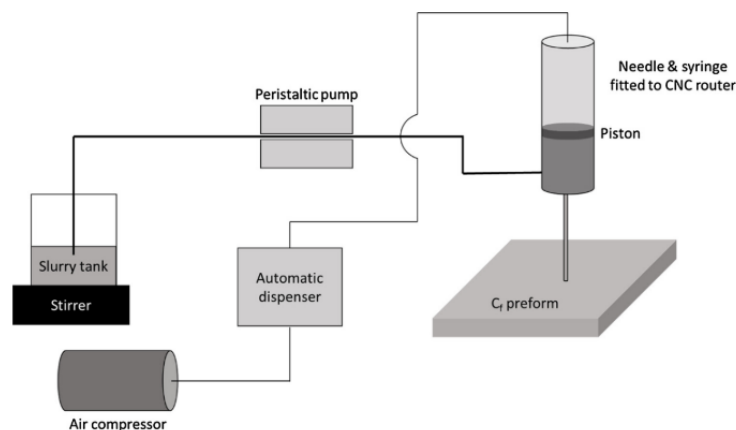


Figure I.40. Système automatisé d'injection ciblée [187].

Il a réalisé des injections ciblées, point par point, de particules céramiques ( $\text{HfB}_2$  et  $\text{ZrB}_2$ ) dans un renfort fibreux carbone 2.5D, avec une pression d'injection contrôlée. Or, il a été observé que ces injections par seringue ne permettaient pas d'avoir une infiltration uniforme jusqu'aux bords de la préforme. Ainsi, il a dû rajouter une étape supplémentaire d'imprégnation sous vide pour compléter l'infiltration. Dans la continuité de ces travaux, Zhang [189] a également élaboré un CMC à renfort carbone 3D avec l'utilisation d'une seringue. Cependant, il est aussi indiqué qu'une étape finale d'immersion de la préforme dans la suspension sous-vide et sous vibration permet d'uniformiser l'infiltration.

#### IV.4.7. Bilan et perspectives des procédés utilisés

En résumé, les différents procédés exposés précédemment sont pour la plupart dérivés de la fabrication de CMO. Cependant, ces procédés sont principalement adaptés pour fabriquer des composites pourvus d'une architecture fibreuse 2D mais pas en 3D. En effet, la faible perméabilité d'un renfort 3D va induire des difficultés d'infiltration à cœur avec les procédés classiques en impliquant des hétérogénéités microstructurales et une porosité assez élevée. Le Tableau I.7 illustre un comparatif de ces procédés en fonction du coût de production, de la cadence, de leur adaptation à des architecture fibreuses 3D et à des pièces complexes.

La méthode « quickstep » avec l'utilisation d'une membrane flexible a été appréhendée dans les travaux de Scola [148,190] et a démontré des résultats prometteurs avec l'utilisation de renforts interlock 3D oxyde. Cependant, il est à noter que l'architecture de ces renforts est assez aérée, facilitant l'infiltration de la suspension céramique. Par ailleurs, il y a une limite sur la concentration de la suspension à 25 %vol impliquant une accumulation de particules en surface et la difficulté d'infiltration à cœur du renfort. Des problématiques peuvent donc se poser sur l'infiltration de préformes avec des architectures de tissage plus denses et plus complexes (Figure I.33 (a) et (d)).

Les travaux faisant référence à l'utilisation d'une seringue [187–189] sont également prometteurs pour infiltrer des renforts 3D. Or il apparaît que l'utilisation d'une seringue ne semble pas suffisante pour infiltrer de manière uniforme des renforts 3D. En effet, une étape supplémentaire d'immersion sous-vide avec vibration est nécessaire pour homogénéiser l'infiltration. De plus, ces travaux ont été réalisés sur des compositions non-oxyde avec des renforts de carbone 2.5D et 3D à architecture plus ou moins complexe. Appréhender l'infiltration de renfort tridimensionnel semble assez délicat et nécessitera ainsi le développement d'un procédé adapté et inspiré des travaux antérieurs.

Après avoir examiné les différentes familles d'élaboration de CMC et dressé un bilan sur leur utilisation avec des renforts à tissage 3D complexe, les applications des matériaux CMC tout oxyde (OCMC) sont présentées ci-dessous.

Tableau I.7. Comparaison des principales familles de procédés de fabrication des CMC.

Famille de procédés	Principe	Coût de production	Cadence de production	Adapté au renfort 3D	Géométrie complexe
<b>Assemblage de pré-imprégnés</b>	Mise en suspension de tissus fibreux et assemblage par empilement des pré-imprégnés.	Faible	Elevée	--	Limité
<b>Procédés avec une membrane sous-vide :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• "Vacuum bagging" (SVB, DVB, VBO)</li> <li>• "Resin infusion" (RFI, RIDFT)</li> </ul>	Infusion de tissus fibreux et consolidation par membrane sous-vide	Moyen	Moyenne	-	Limité
<b>Infiltration par vapeur chimique :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• "Chemical vapeur intrusion" (CVI)</li> </ul>	Infiltration d'un renfort fibreux par un précurseur gazeux à température contrôlé	Elevée	Faible	+	Non limité
<b>Systèmes par injection sous-vide :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• "Resin transfer molding" (RTM, VARTM SCRIMP)</li> <li>• "Aspiration of submicronic powder" (APS)</li> </ul>	Injection d'une barbotine sous pression et infiltration d'un renfort fibreux sous vide assisté avec l'utilisation de tissus drainants/membrane microporeuse pour une répartition plus homogène	Moyen	Moyenne	+	Non limité
<b>Imprégnation avec membrane flexible sous-vide et température contrôlée :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• "Quickstep process"</li> <li>• "Flexible injection" (FIP)</li> </ul>	Renfort pré imprégné dans une membrane flexible sous vide mis dans une chambre avec un transfert de chaleur par fluide (HTF) pour réguler la viscosité de la barbotine.	Moyen	Moyenne	++	Non limité
<b>Injection par seringue avec assistance vibratoire et/ou infusion sous vide.</b>	Injection d'une suspension sous pression +/- contrôlée au sein d'un renfort et finition par assistance vibratoire et/ou infusion sous vide.	Faible	Moyenne	++	Non limité

## IV.5. Les applications des composites oxyde/oxyde

Les composites oxyde/oxyde (OCMC) sont largement utilisés dans diverses applications industrielles en raison de leurs excellentes propriétés thermiques, mécaniques et chimiques. Dans le secteur aéronautique, les composites oxyde/oxyde ont initialement été développés pour remplacer les superalliages du fait de leur faible densité tout en répondant à un large éventail d'applications critiques (Figure I.41) [104,126,191].

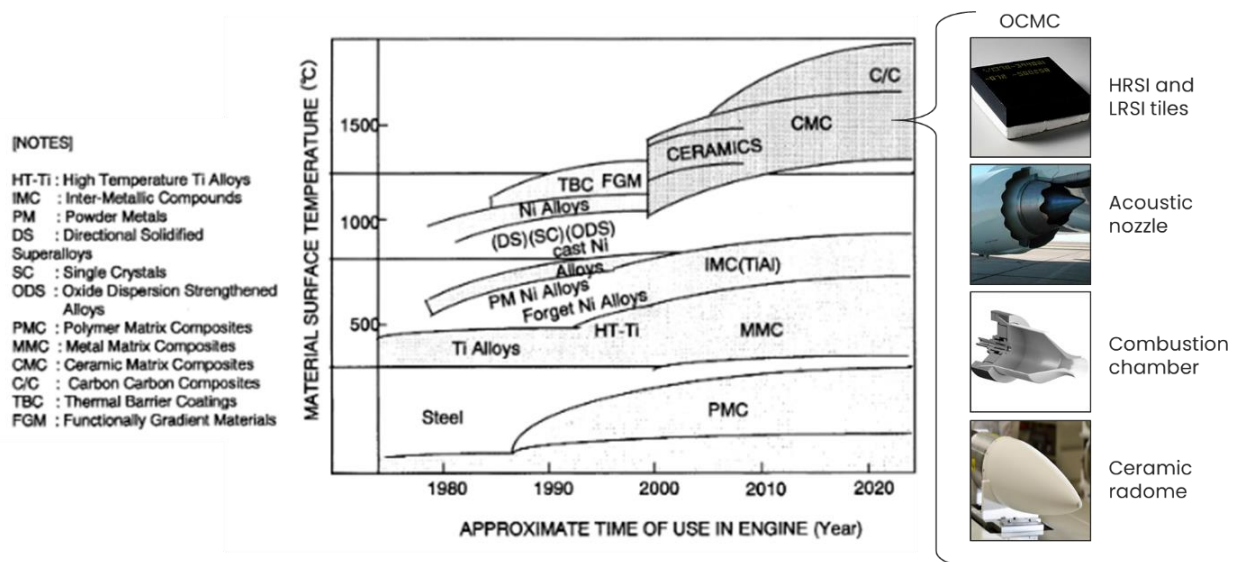


Figure I.41. Evolution du développement de matériaux dans l'industrie aéronautique et spatiale comprenant les composites à matrice céramique tout oxyde (OCMC) [126,191,276].

Par exemple, ils sont utilisés dans la fabrication de chambres de combustion pour les turbines à gaz, où leur résistance élevée aux hautes températures et leur capacité à maintenir leur intégrité structurelle sous des conditions extrêmes sont cruciales pour assurer un fonctionnement fiable des moteurs [125,126]. De même, ces matériaux sont employés dans la fabrication de tuyères pour les propulseurs [126,192], offrant une combinaison unique de légèreté et de résistance à la chaleur pour supporter les conditions extrêmes rencontrées lors du vol spatial.

En outre, les CMC oxyde/oxyde sont utilisés dans des applications de protection thermique pour les véhicules spatiaux réentrants (HRSI et LRSI), où leur capacité à résister aux températures élevées et à réduire la chaleur transmise garantit une protection efficace des structures sous-jacentes [126,191]. De plus, ces matériaux sont utilisés dans la fabrication de radômes et d'antennes, où leurs propriétés diélectriques permettent une transmission efficace des signaux tout en offrant une protection contre les interférences électromagnétiques [3,78,79].

En résumé, les CMC oxyde/oxyde jouent un rôle essentiel dans de nombreuses applications en lien avec l'industrie aéronautique et spatiale, offrant des solutions technologiques avancées pour répondre aux exigences en matière de performances thermostructurales.



## V. Positionnement du sujet

Le but de ces travaux de thèse est d'élaborer un matériau présentant des propriétés physico-chimiques adaptées pour des applications thermostructurales en tant que barrière protectrice de radôme. L'aluminosilicate de baryum  $BaAl_2Si_2O_8$  semble correspondre aux spécificités requises listées dans le Tableau I.8 qui illustre des matrices de références pour les radômes.

Tableau I.8. Matrices de référence et propriétés requises pour des applications radôme [2,3,78,79].

Propriétés sensibles à l'application	Silice amorphe	Pyroceram 9606 (aluminosilicate dopé)	Nitride de silicium	Cerablak HTP (phosphate d'aluminium dopé)	BAS
T (°C) fusion / *décomposition	1650	1400 – 1450	*1900	1600	1760
Température max (°C)	1000	1100	1200	1100	> 1590
Conductivité (W/m °K)	0.8	3.3	9-30	1-1.5	3
Dureté (GPa)	5	7	15	7	5
Module de Young (GPa)	35-55	110	305	--	100
Permittivité relative $\epsilon$	3.3	5.5	8-9	3.3-5	6-7
Tangente de perte $\delta$	$2 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-3}$	--	$3 \times 10^{-4}$

L'étude bibliographique menée sur le BAS en partie I montre que celui-ci ne possède pas de forme stable de la température ambiante à sa température de fusion de 1760 °C. Seul le BAS-H est stable à haute température (de 1590 °C à sa température de fusion). Ainsi, pour des applications à plus haute température (proche de 1700 °C), il est donc préférable de travailler avec du BAS sous sa forme hexagonale. Cependant, il faudra veiller à maintenir la phase hexagonale du BAS stable, notamment durant le frittage à plus basse température.

Par ailleurs, pour des conditions thermostructurales sévères, il est possible de combiner le BAS avec un renfort fibreux. Le concept de matrice faible pour le BAS prend alors son sens avec l'intérêt d'élaborer un matériau à porosité contrôlée. En effet, la matrice faible aura pour rôle de protéger les fibres en absorbant l'énergie des contraintes thermomécaniques pour éviter la rupture du matériau. De plus, un certain taux de porosité permet d'ajuster la permittivité [6,193]. Dans ce but, un renfort adapté au BAS-H doit être sélectionné. Ce renfort doit avoir un CDT proche de celui du BAS-H, un point de fusion élevé, une résistance à l'oxydation mais également une compatibilité thermodynamique avec le BAS. Parmi les matériaux de renforts, un seul candidat possède ces spécificités : la fibre Nextel™ 610. En effet, bien que les autres fibres Nextel™ aient des CDT différents du BAS hexagonal, elles comprennent surtout des proportions non négligeables en mullite et en silice qui pourraient conduire à des compositions eutectiques avec le BAS (Mullite – BAS : E à 1554°C [30], Silice – BAS : E à 1311°C [194]).

Dans la continuité des travaux réalisés précédemment par R. Billard [6], C. Guérin [4] a su optimiser une voie de synthèse afin d'obtenir du BAS-H pur à 98 %m avec de l'alumine résiduelle. Après avoir sélectionné un renfort adapté au BAS, la fabrication d'OCMC à matrice BAS et fibres alumine

courtes / longues (2D) a été appréhendée. Des premiers résultats prometteurs ont démontré l'inertie chimique du BAS avec les fibres Nextel™ 610. Afin de répondre aux nécessités du cahier des charges de l'application, ces travaux de thèse se sont orientés vers l'utilisation d'une préforme tridimensionnelle. En effet, les matériaux utilisés pour les radômes et les fenêtres d'antenne des véhicules hypersoniques (Mach 5-20) doivent être capables de résister à des températures extrêmement élevées, à une ablation sévère et à des chocs thermiques importants rencontrés pendant le processus de rentrée atmosphérique, tout en étant capables de transmettre des signaux électromagnétiques en même temps. En ce sens, les matériaux OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /BAS à renforts 2.5D-3D ont donc été considérés [2,3,78,79].

Dans un premier temps, l'étude du frittage du BAS-H sous forme monolithique à basse température sera réalisée afin d'anticiper son comportement en tant que matrice de l'OCMC. L'idée est de trouver un cycle de frittage adapté sous air et sans pression pour limiter la dégradation des fibres alumine. L'utilisation d'additif de frittage et de stabilisant de phase sera considérée et les mécanismes de frittage seront étudiés.

Dans un second temps, le comportement rhéologique du BAS doit être appréhendé et optimisé afin de favoriser l'infiltration des fibres. En effet, le choix d'infiltrer des renforts 2.5-3D peu perméables implique de bien connaître le comportement rhéologique du BAS en suspension. La caractérisation de propriétés (viscosité, potentiel zêta, sédimentation et mouillabilité) sensibles à l'infiltration des fibres doivent permettre de définir une composition du BAS en suspension avec l'utilisation d'additifs organiques en quantité contrôlée.

Enfin, l'environnement sévère de l'application nécessitera le développement d'architectures fibreuses 3D pour renforcer le BAS, et de mettre en place un système d'infiltration adapté à ces préformes fibreuses. L'évaluation de la santé matière de l'OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /BAS fabriqué sera effectuée pour statuer sur les performances du matériau selon le cahier des charges de l'application.



# Chapitre II.

## Matériaux, matériels & démarches expérimentales

### Sommaire – Chapitre II

<b>Chapitre II. Matériaux, matériels &amp; démarches expérimentales.....</b>	<b>83</b>
Introduction.....	85
I. Élaboration de la matière première .....	85
I.1. Les précurseurs initiaux .....	85
I.2. La synthèse du BAS .....	86
I.3. Dopage du BAS hexagonal .....	87
I.3.1. Les additifs de frittage .....	87
I.3.2. Le stabilisant de phase.....	88
I.4. Granulométrie contrôlée des poudres.....	89
I.5. Caractérisations du BAS monolithique .....	90
I.5.1. Caractéristiques de la poudre.....	90
I.5.2. Densité relative pré/post frittage du BAS .....	91
I.5.3. Diffraction RX et affinement Rietveld .....	92
I.5.4. Microscope Electronique à Transmission (MET).....	93
I.5.5. Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	94
I.5.6. Spectroscopie RX à dispersion de longueur d'onde (WDS).....	97
I.5.7. Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD).....	98
I.6. Etude des mécanismes de frittage.....	101
I.6.1. Dilatométrie & traitement isotherme.....	101
I.6.2. Tracé de cartes de frittage .....	102
I.6.3. Méthode d'identification des mécanismes de frittage .....	103
I.7. Mesures radioélectriques en hyperfréquence .....	104
II. Développement d'une suspension hexacelsian.....	105
II.1. La distance inter fibre (DIF).....	105

II.2. La mise en suspension du BAS .....	106
II.3. Caractérisation de la suspension .....	107
II.3.1. La viscosité.....	107
II.3.2. Le potentiel zêta .....	108
II.3.3. La sédimentation.....	108
II.3.4. La mouillabilité .....	108
II.3.5. La décomposition des additifs organiques.....	109
III. Approvisionnement et mise en forme des fibres .....	109
III.1. Découpe et désensimage des fibres.....	109
III.2. Du renfort 2D au 3D .....	110
III.3. Caractérisation du réseau poral.....	112
III.3.1. Pycnométrie hélium .....	112
III.3.2. Porosimétrie par intrusion mercure.....	112
III.3.3. Microtomographie RX.....	113
IV. La fabrication des OCMC.....	114
IV.1. Procédé par infusion .....	114
IV.2. Le frittage de l'OCMC.....	115
IV.3. Méthodes de caractérisations de l'OCMC .....	116
IV.3.1. Analyse microstructurale .....	116
IV.3.2. Evaluation préliminaire des propriétés mécaniques.....	118
V. Bilan du chapitre.....	120

---

## Introduction

Le second chapitre de ce manuscrit détaille les démarches expérimentales mises en œuvre, les méthodes de caractérisations et les points clefs jugés utiles au développement d'un OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$ . Dans un premier temps, la synthèse du BAS-H est présentée avec un protocole issu des travaux de C. Guérin [4] et l'évaluation de sa pureté. Par ailleurs, les fibres limitent la température de frittage de l'OCMC à  $1300^\circ\text{C}$ . Ainsi, dans le but d'améliorer le frittage de la matrice BAS-H tout en maintenant la phase hexagonale stable à plus basse température, des additifs de frittage ainsi qu'un agent stabilisant ont été sélectionnés. Différentes méthodes de caractérisations, décrites dans ce chapitre, ont permis de mettre en évidence l'influence des ajouts.

Dans un second temps, après avoir défini un taux de dopage utile au frittage et à la stabilité de la phase hexagonale du BAS, son comportement rhéologique en suspension est étudié pour favoriser l'infiltration des fibres. Pour répondre à ce besoin, différentes caractérisations rhéologiques utilisées dans ces travaux sont décrites.

En parallèle de ces travaux, des collaborations avec des entreprises ont été effectuées pour développer des préformes de renforts fibreux 3D, dont les caractéristiques vont être présentées. Une fois les paramètres précédents maîtrisés et les renforts approvisionnés, la fabrication des OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  a pu être appréhendée avec la mise en place d'un procédé qui sera présenté. Enfin, un protocole de caractérisations visant à évaluer la santé matière de l'OCMC sera défini.

## I. Élaboration de la matière première

Bien que l'aluminosilicate de baryum existe naturellement dans la couche terrestre [14–17], aucune poudre de ce composé n'est actuellement commercialisée. Il est donc nécessaire de définir une voie de synthèse efficace pour assurer la production du BAS avec un taux de pureté élevé, afin d'obtenir une quantité de matière suffisante pour la fabrication d'OCMC.

### I.1. Les précurseurs initiaux

La synthèse du BAS par voie solide a été choisie et nécessite l'utilisation de certains précurseurs initiaux définis dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Précurseurs céramiques utilisés pour l'élaboration du BAS Hexagonal.

#	Formule chimique	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Pureté (% <sub>om</sub> )	Référence fournisseur
Carbonate de baryum	$\text{BaCO}_3$	3,42	99	Alfa Aesar A13195
Silice quartz	$\text{SiO}_2$	2,19	99,5	Alfa Aesar 13024.A3
Alumine alpha	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,25	99,95	Alfa Aesar 42573.A3

Ces précurseurs seront dans un premier temps mélangés dans les proportions stœchiométriques suivantes : 1 :2 :1 avec  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respectivement.

## I.2. La synthèse du BAS

La synthèse du BAS-H est issue d'un traitement thermique réactif en voie solide à partir d'un mélange homogène des poudres précurseurs. Afin de garantir la réussite de la synthèse avec un taux de pureté en BAS-H élevé, un protocole rigoureux d'homogénéisation des précurseurs fondé sur les travaux de C. Guérin [4] a été repris. Le protocole de synthèse du BAS est illustré en Figure II.1.

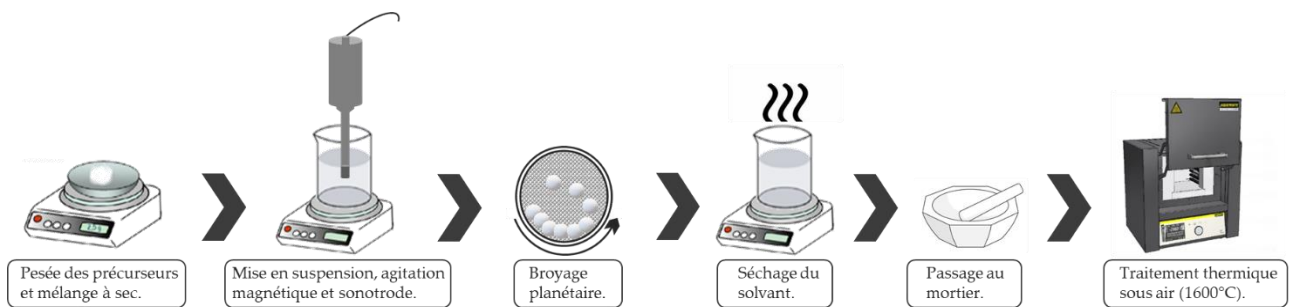


Figure II.1. Protocole de synthèse du BAS Hexagonal.

Tout d'abord, les différentes poudres sont pesées et mélangées à sec dans un bécher. Les précurseurs sont pesés afin d'obtenir la composition stœchiométrique du BAS. Ce mélange est ensuite associé à un solvant aqueux (eau distillée) et mis sous agitation pendant 10 min. Une étape de désagglomération par sonotrode (vibra-Cell™ 75401) est ensuite réalisée pendant 30 s (pulse 3 s ultrasons / 2 s de pause / amplitude de 30 à 40%) pour veiller à bien disperser les particules en cassant les potentiels agrégats.

Enfin, un passage au broyeur planétaire pendant 5 cycles de 2 min de rotation pour 1 min de pause à 300 rotations par min (RPM) va permettre d'uniformiser la granulométrie aux alentours de 1  $\mu\text{m}$ . Il est recommandé, lors du broyage, de remplir le volume du bol de broyage avec 1/3 d'échantillon (solvant et poudre), 1/3 de billes de broyage, et 1/3 de vide, afin d'optimiser l'efficacité du processus. Cette étape est importante pour augmenter la surface spécifique des particules et ainsi améliorer l'aptitude au frittage réactif du BAS.

La suspension obtenue est alors récupérée et séchée sous étuve ou plaque chauffante à 150°C. Après séchage, une dernière étape de mélange de poudres au mortier est réalisée avant frittage. Cette préparation peut être mise sous forme de pastille ou directement dans un creuset en alumine sous forme pulvérulente. Pour le pastillage, des moules de diamètre 10-13 mm permettent de fabriquer des pastilles post pressage à 100 bar. Concernant ces travaux, la voie de frittage sous air et sans pression a été choisie et a permis d'obtenir du BAS-H pur ( $\geq 98\%$ ) avec un traitement thermique à 1600°C.

## I.3. Dopage du BAS hexagonal

### I.3.1. Les additifs de frittage

La fabrication d'un OCMC à matrice BAS pourvu d'un renfort alumine limite la température de frittage de ce dernier. En effet, les travaux de Schmücker *et al.* [98–100] exposés dans l'état de l'art (IV) indiquent une baisse drastique des propriétés mécaniques des fibres à partir de 1300°C. Malheureusement, des premiers essais de frittage du BAS-H à cette température ont montré des densités assez faibles. Par conséquent, l'ajout d'additif de frittage a été considéré afin d'initier le frittage du BAS à plus basse température (Tableau II.2). Certaines références montrent que l'utilisation d'aides au frittage peut être efficace sur les aluminosilicates : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été utilisé pour promouvoir le frittage en phase liquide [195–197], MgO et TiO<sub>2</sub> ont été sélectionnés pour favoriser des mécanismes de frittage en phase solide, en particulier par les voies de substitution pour les éléments composant le BAS [89,90,198].

Tableau II.2. Dopants utilisés pour le frittage du BAS.

#	Formule chimique	d <sub>50</sub> (µm)	Pureté (% <sub>massique</sub> )	Référence fournisseur
<b>Trioxyde de bore</b>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,76	99,98	Alfa Aesar 11403880
<b>Oxyde de magnésium</b>	MgO	3,03	99,99	Acros Organics 193430100
<b>Dioxyde de titane</b>	TiO <sub>2</sub>	9,59	99,99	ChemPur 007543
<b>Carbonate de rubidium</b>	Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6,27	99,975	Alfa Aesar 011105.14

L'ajout de ces additifs a été réalisé par voie liquide directement dans la poudre de BAS-H synthétisé précédemment. Plusieurs proportions d'ajouts ont été considérées, soit : 0,5 ; 1 ; 2 %m par rapport à la poudre de BAS-H. Le protocole de mélange / broyage en Figure II.1 a été réitéré avec des conditions plus poussées (hausse de la RPM à 600) afin d'homogénéiser la répartition des additifs de frittage dans le BAS-H, mais également de diminuer la granulométrie à un d<sub>50</sub> proche de 1 µm. Travailler avec une granulométrie fine est un paramètre important pour à la fois assurer un frittage homogène du cru et une bonne réactivité entre les additifs et les éléments du BAS-H.

Ainsi, l'introduction d'un cation issu des additifs de frittage ayant une valence différente de l'élément potentiellement substitué du BAS va créer un déficit en charge positive. Afin de compenser ce déficit, il y aura une formation de lacunes d'oxygène ou cationique. L'objectif de cette substitution est de favoriser le frittage de l'espèce limitante en diffusion. Cependant, les dopants doivent être choisis avec soin, c'est-à-dire que l'élément de substitution, doit répondre aux règles de Goldschmidt [50] en ayant une certaine proximité avec l'élément substitué.



A priori, suivant les éléments dopants choisis, il est possible d'envisager des substitutions de chaque élément hôte de la matrice BAS (Figure II.2). Le Tableau II.3 indique les additifs de frittage choisis en illustrant les équations de Kröger et Vink afin de mettre en évidence les potentiels défauts lacunaires créés.

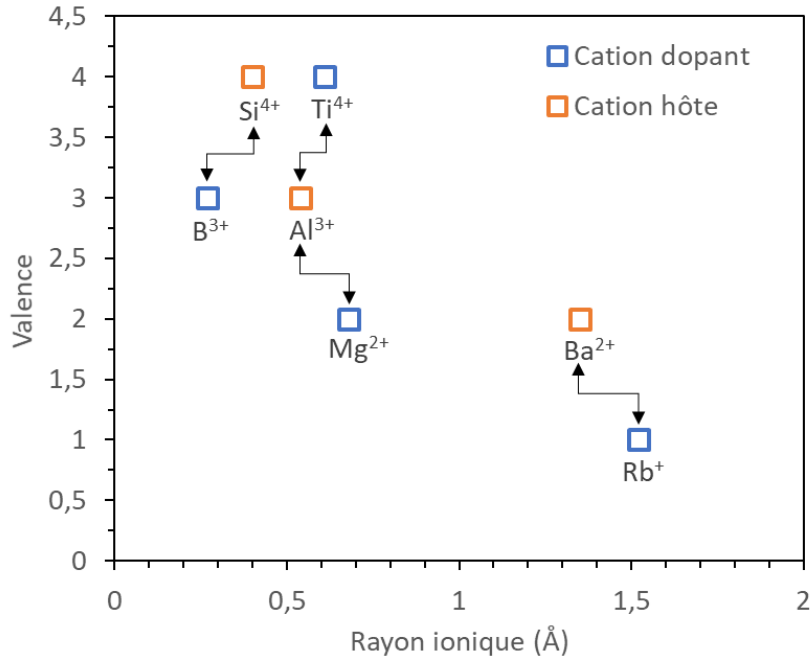


Figure II.2. Rayon ionique en fonction de la valence des cations dopants et des cations hôtes du BAS.

Cependant, la réalisation d'un frittage du BAS-H avec des ajouts de frittage, notamment à basse température, peut induire une déstabilisation plus ou moins importante de la phase hexagonale vers la phase monoclinique [36].

Tableau II.3. Substitution et équation de Kröger-Vink des éléments de dopage par rapport au BAS.

Agents dopant	Rayon du cation (Å)	Valence	Substitution partielle		Kröger Vink	Lacunes
			Element	≠ Rayon (%)		
MgO	0.68	2	Mg → Al	25	$2\text{MgO} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Mg}'_{\text{Al}} + \text{O}_\text{O}^\times + \text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$	Ox
TiO <sub>2</sub>	0.61	4	Ti → Al	13	$3\text{TiO}_2 \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 3\text{Ti}^\circ_{\text{Al}} + 6\text{O}_\text{O}^\times + \text{V}_{\text{Al}}^{\text{'''}}$	Cat
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	3	B → Si	32	$\text{B}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{SiO}_2} 2\text{B}'_{\text{Si}} + 3\text{O}_\text{O}^\times + \text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$	Ox
Rb <sub>2</sub> O	1.52	1	Rb → Ba	12	$\text{Rb}_2\text{O} \xrightarrow{\text{BaO}} 2\text{Rb}'_{\text{Ba}} + \text{O}_\text{O}^\times + \text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$	Ox

### I.3.2. Le stabilisant de phase

Les mécanismes de substitution ne se font pas toujours dans les conditions souhaitées. En effet, les travaux de Lee [36] font référence à la transition de phase hexagonale – monoclinique, favorisée par l'ajout d'éléments dopants cationiques, d'autant plus si le cation dopant est petit. Cela

implique que les agents de frittage choisis auparavant peuvent dans le même temps déstabiliser la phase hexagonale du BAS, ce qui n'est pas souhaitable. À l'inverse, le dopage avec un cation plus large que Ba, comme Rb, est considéré comme une solution pour stabiliser la phase hexagonale [6,33,54–57] (Tableau II.3). Dans cette situation, il est donc envisageable d'avoir recours à un co-dopage.

Les travaux R. Billard [6] font référence à l'ajout de rubidium (Rb) avec du carbonate de rubidium ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ). Cet ajout à faible %m peut conduire à une substitution partielle de l'ion  $\text{Ba}^{2+}$  par l'ion  $\text{Rb}^+$ . Du fait que l'ion  $\text{Rb}^+$  possède un rayon ionique plus important que l'ion  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r(\text{Rb}^+) = 1,61 \text{ \AA} > r(\text{Ba}^{2+}) = 1,35 \text{ \AA}$ ), cela engendre une gêne stérique plus importante au sein de la structure cristalline de la phase hexagonale. Au niveau de la structure, il faudra alors une énergie bien plus importante pour déstabiliser la phase hexagonale. Par conséquent, le carbonate de rubidium a été sélectionné pour assurer la stabilisation totale ou partielle de la phase hexagonale du BAS.

## I.4. Granulométrie contrôlée des poudres

Le frittage sous air et sans pression nécessite d'avoir des prérequis essentiels pour assurer une cohésion efficace entre les particules céramiques et ainsi assurer un frittage homogène. L'un de ces prérequis est la taille de particules pré-frittage qui doit être la plus fine possible pour faciliter la densification. En effet, la surface réactive des particules est d'autant plus élevée que la granulométrie des particules est fine, développant ainsi des forces motrices de frittage plus importantes. Par conséquent, un cycle de broyage a été défini afin d'atteindre une granulométrie submicronique et une distribution monomodale pour les poudres utilisées dans ces travaux de thèse.

Durant la préparation du BAS-H et des ajouts, l'étape de diminution de la taille de particules est réalisée au broyeur planétaire. Le dispositif comprend un plateau qui tourne dans une direction, sur lequel sont fixées deux jarres de broyage. L'une des jarres contient le BAS-H dopé en suspension et les billes de broyage, tandis que l'autre sert de contrepoids. Les jarres tournent sur elles-mêmes dans la direction opposée à celle du plateau. La poudre est alors broyée par la friction entre les billes et la paroi interne de la jarre, la force centrifuge engendre le décrochage des particules céramiques et des billes de la paroi. Les billes traversent alors la jarre à vitesse élevée, broyant le BAS-H dopé contre la paroi opposée.

Pour l'élaboration de mélanges, différents broyeurs planétaires de la marque Fritsch<sup>TM</sup> sont utilisés en fonction des quantités nécessaires. Pour de petites quantités, le broyeur planétaire Pulverisette 7, est employé (Figure II.3 a)). Ce broyeur utilise un bol de 80 mL et des billes en corindon de 5 mm de diamètre. Un rapport de rotation de 1/2 entre la vitesse de rotation du plateau et celle des jarres est choisi (respectivement 300 et 600 RPM pour le plateau et les bols). Pour les mélanges en grandes quantités, le broyeur Pulverisette 5 (CEA Ripault), est utilisé. Ce dispositif permet de réaliser des broyages avec des bols de 250 mL en corindon et des billes de 10 mm de diamètre (Figure II.3 b)). Concernant les cycles utilisés, 600 RPM durant 2h (2 min de rotation, 1 min de pause) avec le Pulverisette 7 permet d'atteindre une taille de 1  $\mu\text{m}$ . Le Pulverisette 5 est limité à 400 RPM, mais



La morphologie de la poudre, observée au MEB (Microscope Electronique à Balayage) sur scotch carbone, est de forme irrégulière et assez cohésive avec une tendance à s'agglomérer facilement (Figure II.4 a). La granulométrie montre une poudre monomodale de taille submicrométrique ( $d_{50} = 0,92 \mu\text{m}$ ) (Figure II.4 b)), adaptée à l'infiltration de renfort fibreux avec une bonne aptitude au frittage. Par ailleurs, cette mesure de taille de particule sera prise en compte lors du traitement de données en EBSD sur la taille de grain des échantillons de BAS monolithique. La valeur de surface spécifique du BAS-H à  $13,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , suggère une capacité d'adsorption et de réactivité modérée mais est cohérente par rapport à des poudres oxydes commerciales [201]. Enfin, la densité tassée ( $0,94 \text{ g.cm}^{-3}$ ), indiquant qu'il y a peu d'espace vide entre les particules, ce qui va faciliter la cohésion et le frittage des particules de BAS-H.

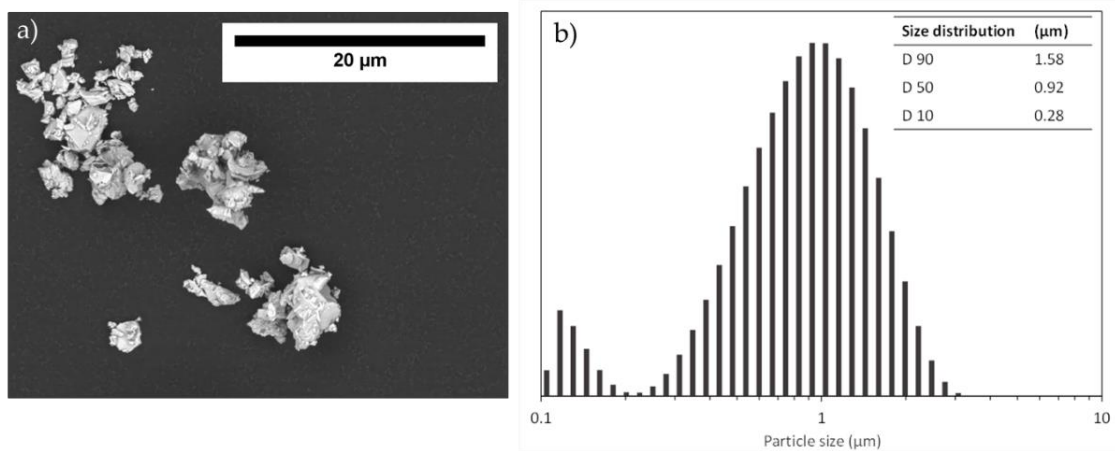


Figure II.4. a) Observation MEB de particules de BAS-H, et b) mesure de taille de particules du BAS par granulométrie laser post broyage (5h).

### I.5.2. Densité relative pré/post frittage du BAS

Une fois les poudres broyées, un pastillage est réalisé pour l'étude de frittage du BAS-H monolithique. En effet, une compacité du cru est attendue à hauteur d'au moins 50%. Un calcul pour des échantillons de BAS ( $\rho = 3,26 \text{ g.cm}^{-3}$ ) peut être effectué pour la mise en forme de pastille de diamètre 13 mm. Une pression de 100 bar appliquée pendant quelques secondes permet d'obtenir des pastilles avec une compacité moyenne du cru de 55%, suffisante pour conduire un traitement thermique sous air pour l'étude de frittage du BAS-H monolithique.

Concernant le frittage, le four utilisé est un Nabertherm™ de modèle LHT 08/17. Les frittages sont réalisés dans des creusets en alumine. Les rampes en température sont de  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$  que ce soit pour le frittage réactif des précurseurs pour obtenir le BAS-H et l'étude du frittage du BAS-H monolithique. Les cycles thermiques utilisés sont illustrés en Figure II.5 pour 1h de palier de frittage et seront équivalents pour 10h de palier de frittage.

Enfin, le taux de porosité ouverte des échantillons monolithiques est mesuré par pesée hydrostatique. Cette méthode, aussi appelée mesure de porosité ouverte à l'eau se base sur le

principe de la poussée d'Archimède. Cette mesure permet de remonter jusqu'aux valeurs de densité apparente ( $d_{app}$ ), densité vraie ( $d_v$ ), porosités ouverte ( $P_o$ ) et fermée ( $P_f$ ) par les équations données en Figure II.6.

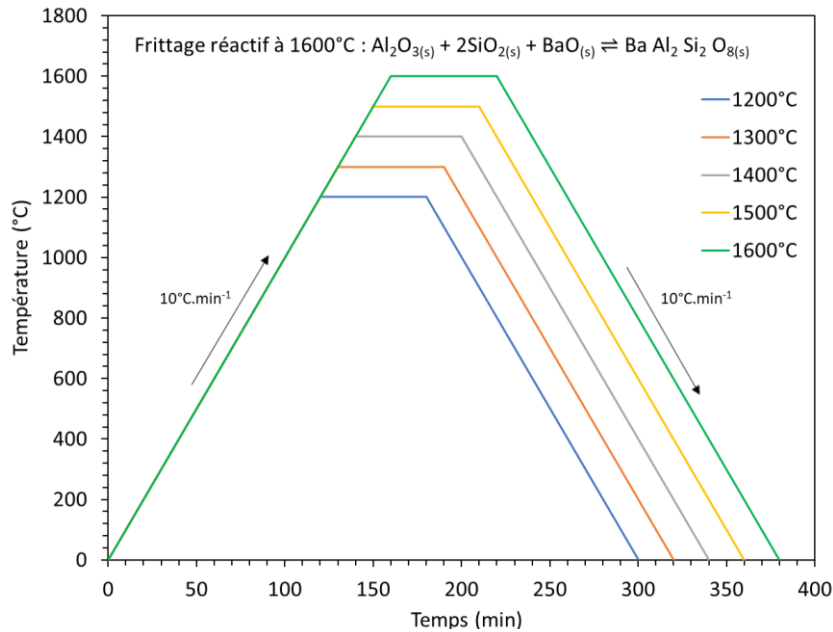


Figure II.5. Cycles thermiques utilisés pour le frittage du BAS-H sous air.

A la suite de cette première mesure non destructive, les pastilles sont analysées par DRX en ayant recours à un affinement Rietveld afin de quantifier les phases cristallines présentes. Cette méthode sera employée pour toute l'étude du BAS-H monolithique.

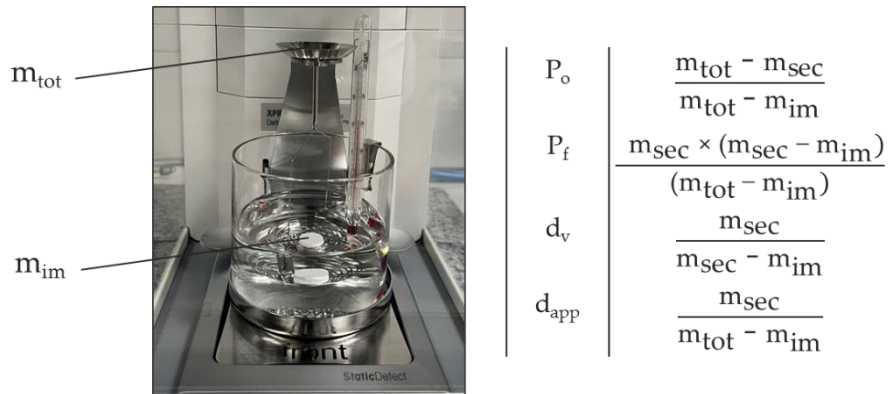


Figure II.6. Montage de la pesée hydrostatique pour mesurer la porosité des échantillons de BAS monolithique

### I.5.3. Diffraction RX et affinement Rietveld

Les phases cristallines sont déterminées à l'aide de l'analyse par diffraction des rayons X avec un système D8 Bruker Advance™ (Figure II.7). Un rayonnement Cu  $K\alpha$  est utilisé avec une tension de fonctionnement de 40 kV et un courant de 10 mA. La plage de mesure s'étend de 10 à 90° (angle  $2\theta$ ), avec un pas de 0,01° et un temps de pas de 4s. Les données brutes sont indexées à l'aide du

logiciel DIFFRAC EVA™ et de la base de données PDFmain™. Un affinement de Rietveld est réalisé avec le logiciel Profex™, dont un exemple est illustré en Figure II.7 avec un échantillon de BAS-H.

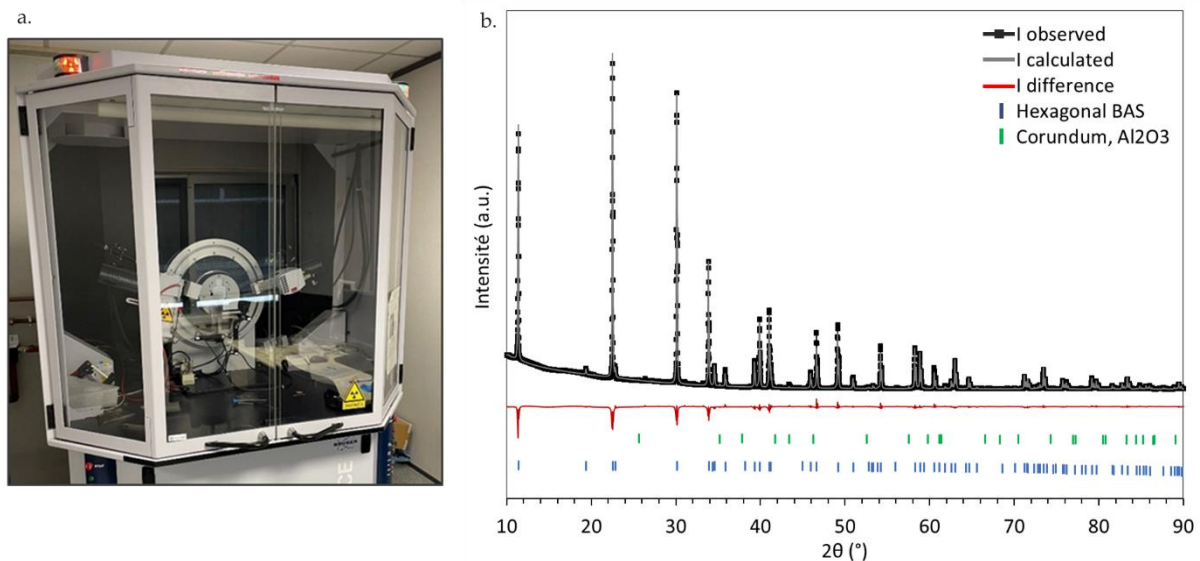


Figure II.7. a. Diffractomètre D8 Advance et b. Analyse DRX par affinement Rietveld d'une pastille ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$ ) post frittage sous air à  $1600^\circ\text{C} - 1\text{h}$ .

La phase hexagonale affiche une pureté élevée ( $\geq 98\%$ ) et de l'alumine résiduelle. La taille des cristallites du BAS-H a été mesurée entre 300 et 400 nm dans les trois directions. Durant ces travaux de recherche, et notamment avec l'utilisation des agents dopants, d'autres phases cristallines ont régulièrement été indexées dans les diffractogrammes. Ces phases potentiellement présentes sont référencées dans le Tableau II.4 avec les groupes d'espace associés.

Tableau II.4. Références des phases cristallines étudiées.

Phase	Groupe d'espace	N° PDF
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Corindon)	R3c	00-042-1468
Hexacelsian (Hexagonal)	P6 <sub>3</sub> /mcm	01-072-7502
Celsian (Monoclinique)	I2/c	01-074-1677

Pour compléter cette analyse, une lamelle de BAS-H post traitement thermique a été préparée pour une observation au Microscope Electronique à Transmission (MET). La combinaison des analyses Rietveld et MET va permettre de corroborer les caractéristiques structurales du BAS-H.

#### I.5.4. Microscope Electronique à Transmission (MET)

La Microscopie Électronique à Transmission (MET) est une technique d'imagerie à haute résolution utilisée pour observer la structure des matériaux à l'échelle nanométrique. Le principe de base du MET repose sur l'interaction des électrons avec les atomes d'un échantillon préparé en lame mince. En outre, le MET permet d'avoir accès à des clichés de diffraction dont l'alignement de

l'échantillon sur un axe de zone permet d'obtenir des motifs de diffraction pouvant identifier une structure cristalline précise. L'appareil utilisé est un Jeol JEM-2100™ (PLACAMAT à Bordeaux).

De ce fait, il est alors possible de vérifier que la structure cristalline du BAS-H correspond bien à celle issue de l'analyse Rietveld dont le groupe d'espace est  $P6_3/mcm$ . En effet, les travaux de Zhengkui *et al.* [34] ont montré que la phase hexagonale pouvait exister sous différents polytypes. La Figure II.8 montre la microstructure du BAS-H avec la présence de cristallites de taille submicronique, ce qui est cohérent avec l'analyse Rietveld. De plus, un cliché de diffraction selon l'axe de zone  $[3 \ -4 \ 1]$  a été indexé avec le logiciel JEMS™ en prenant comme structure de référence le BAS-H de groupe d'espace  $P6_3/mcm$ , à savoir celle utilisée pour l'analyse Rietveld précédente. D'autres indexations ont été réalisées selon les axes de zone  $[2 \ 4 \ 1]$  et  $[0 \ 1 \ 0]$ , confirmant la présence de la même structure du BAS-H. Suite à cette caractérisation, la structure du BAS-H a bien été identifiée en confirmant son groupe d'espace. En ce sens, le fichier CIF (Crystallographic Information File) du BAS-H correspondant à cette structure [202] sera utilisé pour toutes les analyses Rietveld et EBSD (Diffraction d'électrons rétrodiffusés) réalisées.

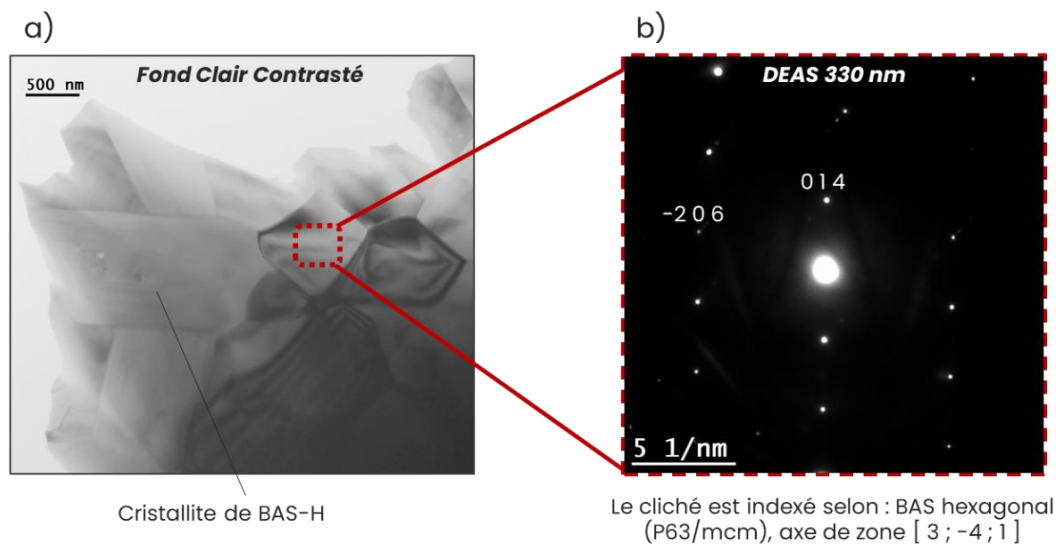


Figure II.8. Analyse MET d'une lame mince de BAS-H fritté à 1600°C – 1h avec a) la microstructure en fond clair contrasté et b) le cliché de diffraction selon l'axe de zone  $[3 \ -4 \ 1]$ .

### I.5.5. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Les matériaux élaborés ont principalement été observés au Microscope Electronique à Balayage (MEB). L'appareil utilisé est un MEB Quanta 400 FEG™. Il est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires (Secondary Electrons – SE) permettant d'analyser la topologie de l'échantillon et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (Backscattered Electrons – BSE) pour observer les différentes phases présentes dans le matériau. Il possède également un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) qui permet d'identifier les compositions élémentaires des phases observées. Etant donné le caractère isolant des matériaux, le dépôt d'une fine couche d'or-palladium en surface de l'échantillon poli avec du scotch aluminium est nécessaire avant l'observation.

Concernant la préparation, les échantillons sous forme de pastille sont dans un premier temps pré-imbriqués dans une résine non conductrice de type époxy au sein d'un plot. Ce pré-enrobage permet de réaliser une découpe propre de l'échantillon tout en maintenant l'intégrité de la demi-pastille obtenue. Dans un second temps, le pré-enrobage avec l'échantillon est disposé dans un second plot de résine pour effectuer le polissage de la section. L'étape de polissage automatique (Polisseuse LaboPol-30™) a été réalisée avec des feuilles de SiC de granulométrie décroissante et un lubrifiant aqueux, puis avec des draps de 9, 3 et 1  $\mu\text{m}$  chargés de pâte diamantée. La Figure II.9 illustre le processus de préparation avec deux possibilités pour révéler les joints de grain (JDG) du BAS, à savoir : une attaque thermique à 200°C en dessous de la température de frittage durant 10 min, ou une finition de polissage avec une suspension de silice colloïdale (OPS ½, à 0,3  $\mu\text{m}$ ) durant 2 min.

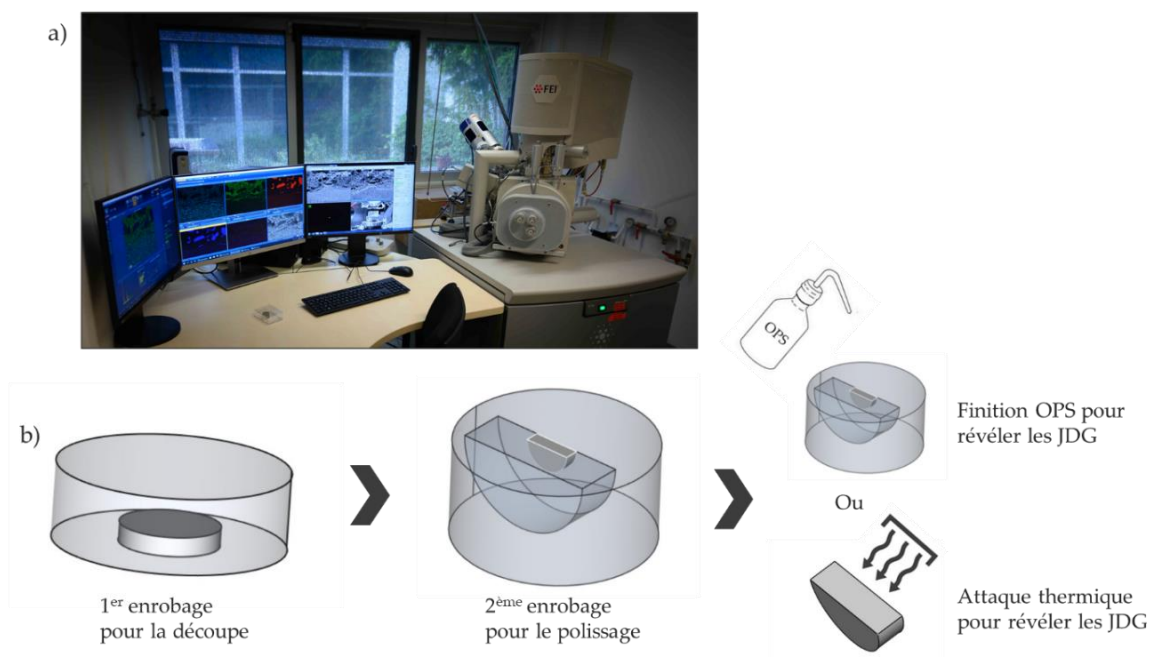


Figure II.9. a) MEB Quanta 400 FEG™ et b) Méthode de préparation des échantillons de BAS.

Le choix concernant la finition est adapté en fonction de l'analyse dont la surface de l'échantillon nécessitera une révélation moins agressive des JDG. En effet, l'attaque thermique peut induire des variations topographiques importantes avec de l'encaissement grain – joint de grain qui n'est par exemple pas adapté pour une analyse EBSD. Par ailleurs, l'attaque thermique nécessite de sortir l'échantillon de son plot d'enrobage par le biais d'un décapeur thermique ce qui peut parfois dégrader la demi-pastille. Un exemple de microstructure du BAS-H observée au MEB après une attaque thermique pour révéler les joints de grain est illustré en Figure II.10. La microstructure montre des grains de BAS-H avec un contraste clair du fait de la présence de l'élément lourd Ba, tandis que les petits grains plus sombres, par la présence d'un élément léger tel qu'Al, correspondent à de l'alumine.

Lors des observations, la tension est généralement fixée à 5 ou 10 kV. Pour l'analyse EDS, il est en effet nécessaire de choisir une tension d'accélération adaptée en fonction des éléments de la



composition de l'échantillon. Parfois, les raies spectrales de certains éléments peuvent se chevaucher entre elles, il est donc intéressant de détecter d'autres raies à des énergies plus élevées en faisant varier la tension d'accélération. Les principales raies recherchées en fonction du BAS-H et des éléments dopants sont présentées dans le Tableau II.5.

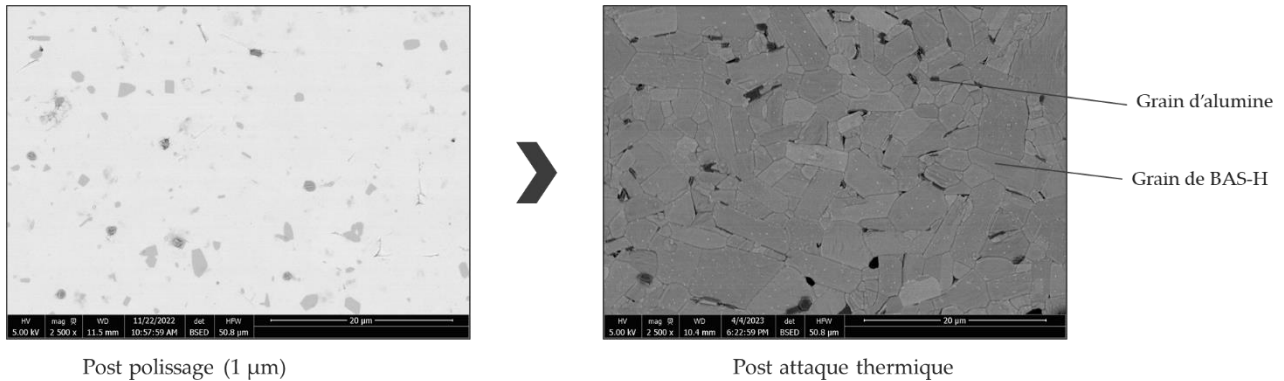


Figure II.10. Observations MEB en BSE pré et post attaque thermique des joints de grain issus d'un échantillon de BAS-H fritté à 1600°C – 10h.

Ainsi, plusieurs types d'analyses semi-quantitatives peuvent être effectuées : des pointés, des cartographies ou encore des lignes de profil. La Figure II.11 illustre un exemple de cartographies EDS réalisées sur une fibre Nextel™ 610 issue d'un composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS-H post frittage. Cette analyse va se montrer intéressante d'un point de vue mécanisme de frittage. Elle permettra également de vérifier la distribution des éléments dopants sélectionnés de manière plus ou moins limitée du fait de la faible proportion des ajouts (1 %m) qui est proche de la limite de détection du détecteur EDS.

Tableau II.5. Lignes spectrales utilisées pour l'analyse semi-quantitative des différents éléments du BAS-H et des dopants par MEB-EDS. La tension d'accélération est le plus souvent fixée à 10 keV.

Eléments BAS	Raies spectrales	Energies (KeV)	Eléments dopants	Raies spectrales	Energies (KeV)	
Al	Kα <sub>1</sub>	1.487	B	Kα <sub>1,2</sub>	0.183	
	LI	3.954		Rb	Lα <sub>1</sub>	1.694
	Lα <sub>1</sub>	4.466			Kα <sub>2</sub>	13.336
Ba	Lβ <sub>1</sub>	4.828	Kα <sub>1</sub>		13.396	
	Lβ <sub>2,15</sub>	5.157		Mg	Kα <sub>1,2</sub>	1.253
	LY <sub>1</sub>	5.531	Kβ <sub>1</sub>		1.254	
	LY <sub>2</sub>	5.797	Ti	LI	0.395	
O	Kα <sub>1</sub>	0.526		Kα <sub>1</sub>	4.508	
Si	Kα <sub>1</sub>	1.740				

En raison de la limite de détection de la sonde EDS (0,1 – 1 %at), notamment par rapport à la présence et à la répartition des éléments dopants, ces travaux ont nécessité l'utilisation d'une autre technique d'analyse chimique en complément.

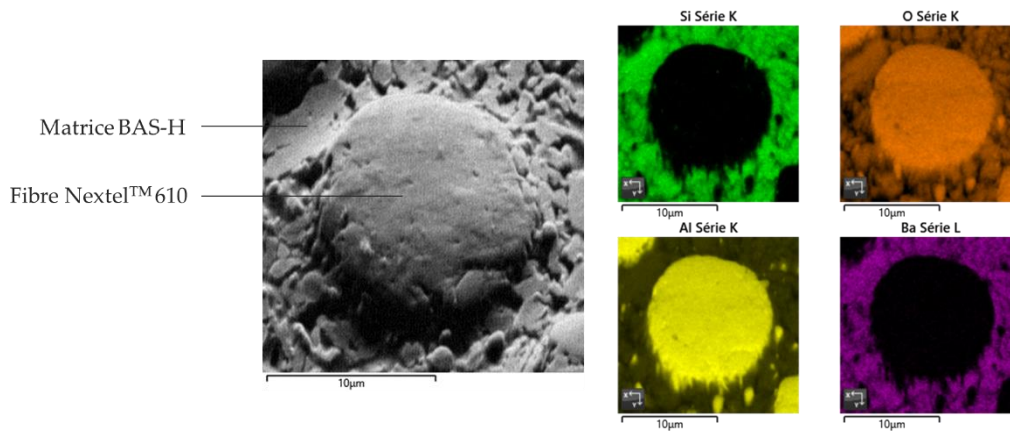


Figure II.11. Cartographie EDS d'une fibre Nextel™ 610 au sein d'une matrice BAS-H post frittage à 1300°C avec les différents éléments présents.

### I.5.6. Spectroscopie RX à dispersion de longueur d'onde (WDS)

La spectroscopie dispersive en longueur d'onde (WDS) a été réalisée pour cartographier de manière plus sensible les éléments d'ajouts (Mg, Rb, Ti et B) dans les grains de BAS-H et, si tel est le cas, identifier toute ségrégation. Pour ces analyses, une microsonde de Castaing (CAMECA SXFive FE™, CEA Ripault) a été utilisée. Concernant la préparation, la surface frittée d'une demi-pastille est polie avec une finition par une suspension de silice colloïdale (OPS ½) afin de révéler les joints de grain.

La technique d'analyse par WDS possède une limite de détection à environ 100 ppm, soit 0,01 %m, ce qui est plus faible que l'EDS ( $\approx 1000$  ppm). Par ailleurs, le choix d'utiliser cette méthode en complément de l'EDS a également été motivé par l'élément dopant B qui possède une raie d'énergie assez faible (0,183 keV) et difficilement détectable, d'autant plus quand il est présent en faible quantité. La Figure II.12 illustre un exemple de microstructure issue d'un échantillon de BAS-H dopé avec du  $B_2O_3$  à 1 %m avec l'apparition d'une phase à contraste sombre aux joints triples des grains de BAS. Cette microstructure hétérogène a suscité de nombreuses interrogations, notamment sur la présence de ces phases sombres. En effet, l'analyse EDS ne permettait pas de statuer précisément sur la composition exacte de cette phase localisée aux joints triples, justifiant l'intérêt d'utiliser la WDS.

Par ailleurs, l'apport de la technologie WDS a également été mis en évidence afin de dissocier des éléments possédant des raies d'énergies proches comme c'est le cas avec Si et Rb (Tableau II.5). Spécifiquement dans cette situation, il y a une différence de 0,045 keV entre les raies d'énergies Si et Rb, non dissociable en EDS du fait que la largeur à mi-hauteur de ce type de raie est généralement de l'ordre de 0,080 keV. Ainsi, cette technique d'analyse a permis d'apporter les informations chimiques nécessaires pour comprendre la répartition des éléments dopants du BAS-H et ce malgré leur faible présence (1 %m) avec des raies d'énergie parfois très proches.

Dans la continuité des caractérisations microstructurales, une campagne d'analyses EBSD a été réalisée sur des échantillons frittés de BAS-H avec et sans dopage. Ces analyses ont notamment permis de quantifier les phases cristallines présentes, mais aussi de mesurer la taille de grain pour les trajectoires de frittage.

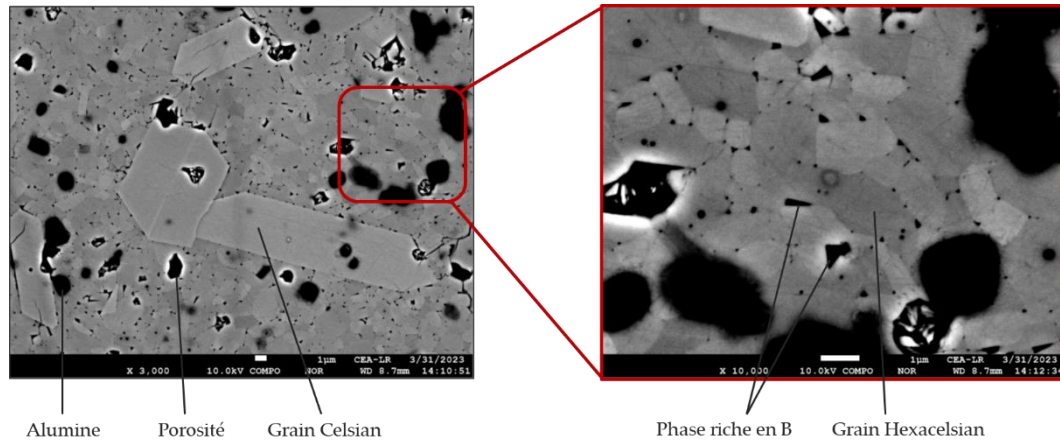


Figure II.12. Micrographies MEB en BSE permettant de déceler une phase riche en B localisée aux joints triples des grains de BAS.

### I.5.7. Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)

L'EBSD (Electron Backscatter Diffraction) est une technique d'analyse couplée au MEB pour examiner la structure cristalline des matériaux. Cette méthode repose sur la diffraction des électrons rétrodiffusés par la surface d'un échantillon, qui interagissent avec les plans cristallins et produisent un motif de diffraction spécifique à la structure cristalline. Le principe illustré en Figure II.13, s'apparente à la diffraction des rayons X, où l'angle du faisceau d'électron est incliné de  $20^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon (incliné de  $70^\circ$ ). Lorsqu'un faisceau d'électrons est dirigé vers l'échantillon, les électrons rétrodiffusés sont collectés par un détecteur EBSD placé à proximité. Ces électrons forment un motif de diffraction composé de bandes de Kikuchi, dont l'analyse permet de déterminer l'orientation cristallographique, les phases présentes et les contraintes internes du matériau. L'EBSD est particulièrement utile pour caractériser les microstructures des matériaux polycristallins, tels que les métaux, les céramiques, et les semi-conducteurs, offrant des informations précieuses sur la texture, la taille des grains, et les défauts cristallins.

L'étude a été réalisée sur un microscope électronique à balayage JEOL JSM 7100F TTLS LV<sup>TM</sup> de la plateforme Castaing (Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing, à Toulouse) à une tension de 10kV. Cette technique permet d'atteindre une résolution d'image de 100 nm tout en révélant les orientations cristallines du matériau avec des grains de taille submicrométrique. Le traitement de données de cette analyse a été réalisé avec Aztec Crystal<sup>TM</sup> (Oxford Instruments) et Atex<sup>TM</sup> (J-J. Funderberger et B. Beausir, Université de Lorraine) [203]. Par rapport à la préparation, elle est similaire à celle d'une observation à la microsonde de Castaing. A savoir, l'ajout d'une étape de finition sur le drap 1  $\mu\text{m}$  avec une suspension  $\frac{1}{2}$  OPS (silice colloïdale) durant 2 min pour révéler les joints de grains.

Les cartographies obtenues permettent d'observer différentes caractéristiques microstructurales telles que la morphologie et la taille de grain, l'orientation ou la texturation selon un plan de projection, la répartition et la proportion de phase cristalline sur une surface définie, etc. Elles ont été effectuées avec un pas d'échantillonnage aux alentours de 200 nm avec un grandissement adapté pour avoir plusieurs centaines de grains par image. Les joints de grains sont mis en évidence automatiquement quand deux pixels consécutifs ont une désorientation supérieure à 10°. Un exemple de cartographie est illustré en Figure II.14, avec un échantillon de BAS-H fritté à 1600°C durant 10h.

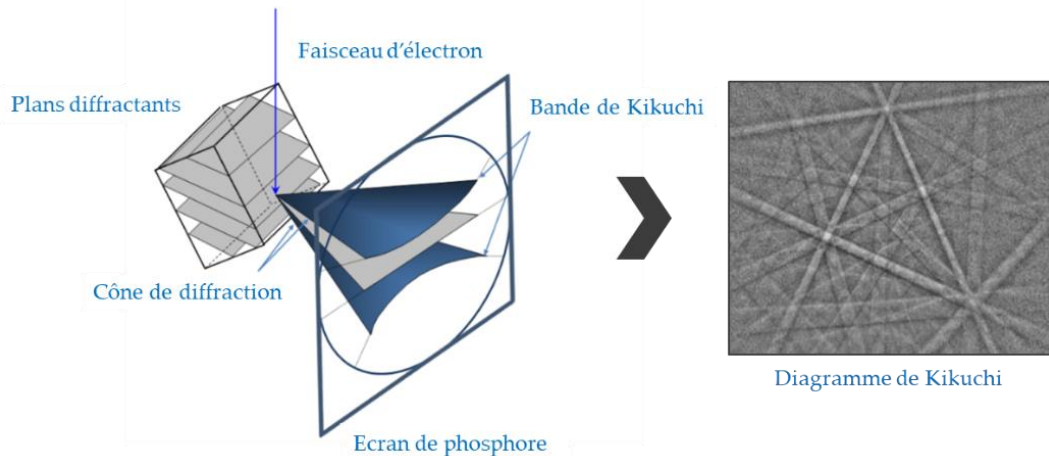


Figure II.13. Principe de formation des bandes de Kikuchi avec la diffraction du faisceau selon les plans atomiques de l'échantillon qui apparaissent sous forme de cône de diffraction. L'intersection de ces cônes avec l'écran de phosphore induit à des paires de lignes de Kikuchi représentant la trace des plans cristallins diffractants [277].

Un diamètre équivalent pour chaque grain peut alors être calculé à partir de l'aire (S) via l'équation II.1 :

$$d_{\text{eq}} = 2 \times \sqrt{\frac{S}{\pi}} \times F_c \quad \text{Équation II.1}$$

Le diamètre équivalent et un facteur correctif  $F_c$  de 1,56 sont utilisés pour obtenir le diamètre moyen équivalent des grains  $G$  [204] pouvant être tracé sous forme d'histogramme. Par ailleurs, l'orientation cristalline des grains peut être analysée pour mettre en évidence une texture qui se développerait, par exemple, suite à un frittage sous contrainte. La Figure II.15 illustre la cartographie d'orientation du BAS-H fritté à 1600°C durant 10h selon l'axe de projection Z et des plans {hkl}. Les figures de pôle inverse (I.P.F) qui sont représentées en Figure II.15 définissent la distribution pixel/grain en fonction de leur orientation par rapport aux différents axes de projection [X, Y, Z]. Une orientation préférentielle illustrera un regroupement de pixel selon une direction définie de l'échantillon.

Concernant le BAS-H fritté à 1600°C, la distribution est isotrope, ce qui est cohérent avec la méthode de frittage appliquée, sous air et sans contrainte. L'indice de texturation (TI) est également mesuré. Il correspond à l'intégrale d'une fonction de distribution d'orientation décrivant la probabilité de

trouver une certaine orientation cristallographique dans l'échantillon. En d'autres termes, si ce TI est proche de 1, l'orientation est complètement aléatoire, ce qui est le cas avec le BAS-H fritté à 1600°C où TI est à 1,229.

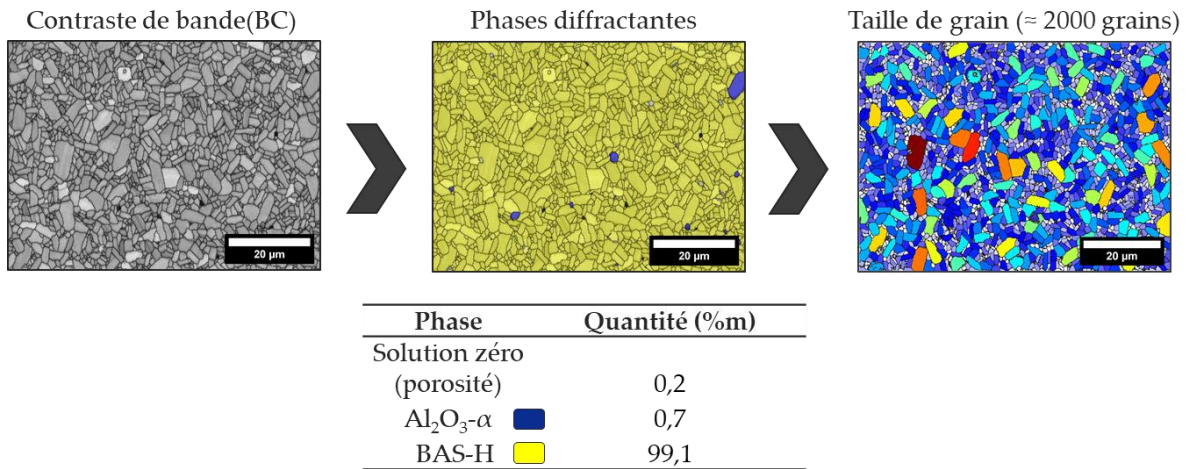


Figure II.14. Cartographies EBSD post traitement d'un échantillon de BAS-H après frittage à 1600°C – 10h.

Enfin, l'utilisation de certains dopants, notamment des fondants, peuvent entrainer des variations drastiques de la morphologie granulaire durant le frittage avec la formation de macles (Figure II.12). Ce phénomène de maillage est assez fréquent dans les composés à base d'aluminosilicate et de feldspaths [17,18,33] et pourra être également investigué en EBSD. Ainsi, ces éléments d'information pourront être vérifiés sur les différentes compositions du BAS-H avec et sans dopage afin de mettre en évidence les conditions de frittage optimales pour des matériaux monolithiques à haute température et composites à plus basse température. En complément à cette étude, l'impact des additifs sur le BAS-H a d'abord été mis en évidence par des mesures dilatométriques, notamment avec une variation de l'énergie d'activation du frittage.

I.P.F. Map [Z], Indice de texturation = 1.229

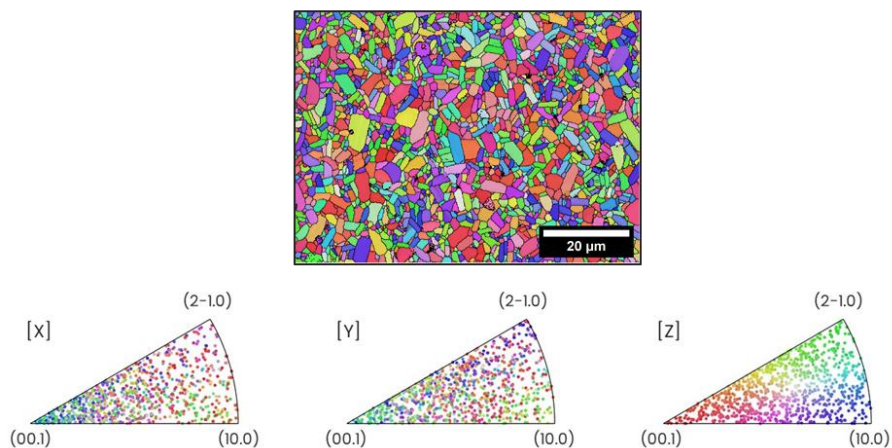


Figure II.15. Cartographie EBSD d'orientation selon l'axe de projection Z avec les figures de pôles inverses (I.P.F. MAP) en [X, Y, Z] représentant une orientation aléatoire de pixel/grain.

## I.6. Etude des mécanismes de frittage

### I.6.1. Dilatométrie & traitement isotherme

Tout d'abord, le rôle des additifs de frittage sur la densification des céramiques BAS a été étudié dans des conditions anisothermes jusqu'à 1500°C (Figure II.16) avec un dilatomètre L75VS de Linseis™. Cette analyse préliminaire indique que les dopants ont bien une influence sur l'initiation du retrait de frittage pour un taux de dopage de 1 %m. Le Tableau II.6 définit les abréviations utilisées pour les échantillons de BAS-H dopés à 1 %m. Les échantillons BH\_1RT et BH\_1RM ont des températures d'initiation de frittage proches, alors que cette température est beaucoup plus basse pour BH\_1RB. Cela indique tout d'abord que les additifs de frittage remplissent efficacement leur rôle en initiant la cinétique de frittage à plus basse température. La différence dans le début du retrait entre les échantillons dopés indique potentiellement des mécanismes de frittage différents.

Tableau II.6. Abréviations des compositions étudiées par analyse dilatométrique.

#	Composition (%m)
BH_un	BAS-Hexagonal non dopé
BH_1RT	BAS-Hexagonal + 1.0 (TiO <sub>2</sub> + Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
BH_1RM	BAS-Hexagonal + 1.0 (MgO + Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
BH_1RB	BAS-Hexagonal + 1.0 (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )

Des mesures isothermes sont ensuite effectuées pour suivre l'évolution de la densité relative au cours du frittage. Les cycles de température sont sélectionnés sur la base de l'étude EBSD afin d'établir des corrélations avec les résultats. Les expériences isothermes sont réalisées à des températures de 1300, 1400, 1500 et 1600 °C avec un temps de palier de 10 h, où le retrait est mesuré en fonction du temps. Le retrait est considéré comme isotrope, donc la densité relative est calculée à partir de l'Équation II.2 suivante :

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad \text{Équation II.2}$$

Où  $\rho$  désigne la densité relative à l'instant  $t$ ,  $\rho_0$  la masse volumique relative initiale,  $\frac{\Delta L}{L_0}$  la variation dimensionnelle de l'échantillon. À basse température, le rôle des additifs de frittage est mis en évidence, car la densité relative augmente beaucoup plus rapidement que celle du BAS-H non dopé.

Les énergies d'activation sont déterminées à partir des données isothermes et de la loi de Herring qui a été dérivée selon des céramiques oxydes (Équation II.3) [93,205–208] :

$$\left(\frac{1}{\rho}\right) \times \left(\frac{d\rho}{dt}\right) = \left(\frac{f(\rho)}{kTG^m}\right) \times D_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation II.3}$$

Où  $T$  est la température,  $f(\rho)$  est la fonction de densité relative,  $G$  est la taille moyenne des grains,  $D_0$  est un facteur pré-exponentiel,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $E_a$  est l'énergie d'activation apparente liée au mécanisme de frittage et  $m$  dépend du chemin de diffusion.

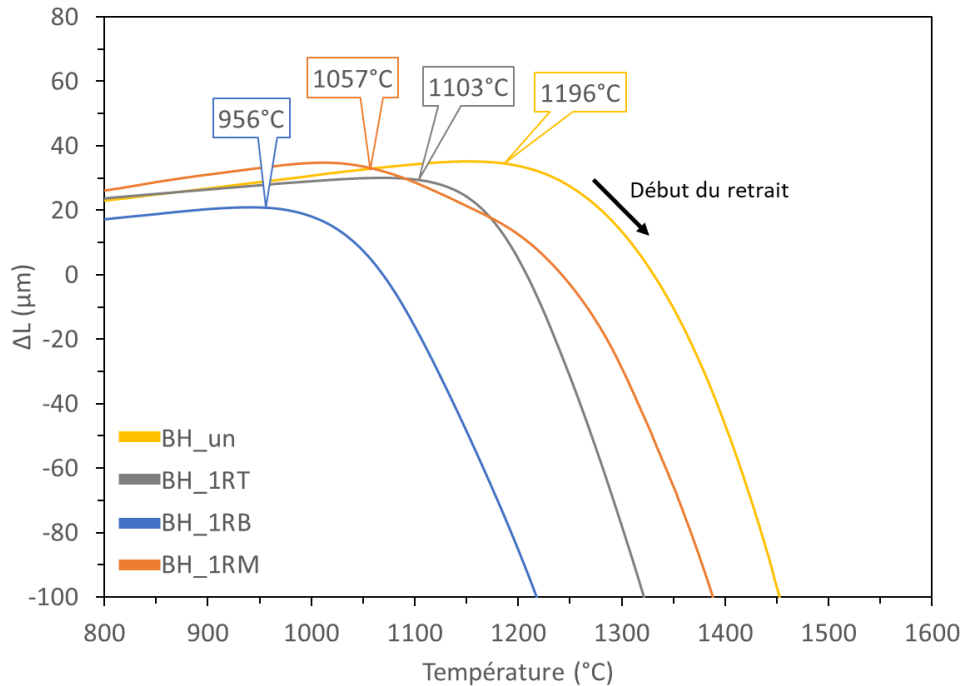


Figure II.16. Courbes de densification avec début de retrait pour chaque composition avec BAS dopé par rapport au BAS non dopé (vitesse de chauffe de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

En ce qui concerne les isothermes tracées entre  $1300$  et  $1600^{\circ}\text{C}$ , l'étude EBSD n'a pas révélé d'évolution significative de la taille des grains de BAS-H. Par conséquent, le terme  $G^m$  est considéré comme constant pour se concentrer uniquement sur l'évolution de l'énergie d'activation par rapport aux éléments dopants. Ainsi, les courbes de densification permettent d'obtenir la variation du taux de densification  $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}$  selon le temps de frittage  $t$ .

Une fois la dérivée obtenue, le logarithme de la fonction permet de déterminer l'énergie d'activation et de tracer un diagramme d'Arrhenius. Le taux de densification  $\ln\left(\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}\right)$  est représenté en fonction de la température de frittage pour chaque composition. Une régression linéaire est ensuite tracée en fonction des densités relatives ciblées allant de  $70\%$  à  $95\%$ , où la pente correspond à l'énergie d'activation. Dans la continuité de cette étude, les trajectoires de frittage du BAS-H avec et sans dopage ont été étudiées et mises en évidence par le biais de tracés de cartes de frittage. L'objectif est de confronter la taille de grain en fonction de la densité relative pour visualiser le comportement des trajectoires en fonction des additifs de frittage.

### I.6.2. Tracé de cartes de frittage

La trajectoire de frittage d'un matériau est un outil permettant de visualiser l'évolution de la taille de grain/pore en fonction de la densité relative durant le processus de frittage [93,209]. Cette

représentation graphique met en lumière la relation entre la température de frittage et les variations microstructurales du matériau. Cet outil permet de mieux comprendre et maîtriser les paramètres du frittage pour concevoir des matériaux avec des propriétés mécaniques et physiques adaptées à certaines applications et notamment aux OCMC.

Les cartes de frittage ont donc été tracées en s'appuyant sur la densité relative obtenue par poussée d'Archimède et sur la taille de grain extraite par analyse EBSD. Une trajectoire de frittage spécifique à chaque composition étudiée a été tracée, illustrant l'évolution de la taille des grains en fonction de la densité relative à différentes températures de frittage. Cette approche permet d'identifier les conditions optimales de frittage du BAS-H monolithique à haute température mais aussi de l'OCMC à plus basse température. Elle permettra également de mettre en évidence si les additifs de frittage impliquent des variations granulaires significatives, induisant dans ce cas un choix ultérieur adapté pour la composition de la matrice de l'OCMC. En outre, étant donné que les additifs ont un impact sur la cinétique de frittage du BAS-H, il est nécessaire d'étudier les mécanismes de frittage prépondérants en comparaison du BAS-H avec et sans dopage en choisissant une méthode adaptée [210].

### I.6.3. Méthode d'identification des mécanismes de frittage

Les mécanismes régissant les processus de densification et de croissance des grains, peuvent être déterminés en analysant directement les données obtenues à partir des cartes de frittage. En effet, inspiré de plusieurs travaux [211–213], B. Granger a développé diverses équations spécifiques aux mécanismes de frittage en phase solide, reliant la taille de grain ( $G$ ) à la densité relative ( $D$ ) [214] (Tableau II.7). À travers des régressions linéaires des comportements selon les équations de Bernard-Granger basées sur la densité relative, l'équation avec une valeur de  $R^2$  la plus proche de 1 identifie le mécanisme de frittage prédominant.

Tableau II.7. Equations modèles développées par B. Granger selon les mécanismes de frittage [214].

Croissance des grains contrôlée par	Densification par la diffusion des joints de grains	Densification par la diffusion en volume
Les joints de grain	$\frac{1}{G^2} = -K_1 D + K_2$	$\frac{1}{G} = -K_3 (1-D)^{2-3} + K_4$
Les pores – Diffusion en surface	$G^2 = K_5 (1-D)^{-1-3} + K_6$	$G^3 = K_7 (1-D)^{2-3} + K_8$
Les pores – Diffusion volumique	$G = -K_9 \ln (1-D) + K_{10}$	$G^2 = K_{11} (1-D)^{-1-3} + K_{12}$
Les pores – Diffusion en phase gazeuse (évaporation/condensation, étape limitante)	$\ln G = -K_{13} (1-D)^{1-3} + K_{14}$	$G = -K_{15} \ln (1-D) + K_{16}$
Les pores – diffusion en phase gazeuse (diffusion, étape limitante)	$G = -K_{17} (1-D) + K_{18}$	$G^2 = K_{19} (1-D)^{-1-3} + K_{20}$

Ainsi, cette méthode de traitement est appliquée à chaque composition, en comparant les temps de palier de frittage courts et longs. Afin de finaliser les caractérisations du BAS-H monolithique, des mesures radioélectriques en hyperfréquence ont été réalisées pour différents taux de porosité.



## I.7. Mesures radioélectriques en hyperfréquence

Une des propriétés sensibles du BAS par rapport à l'application est définie par sa permittivité  $\epsilon$ , c'est-à-dire sa réponse à un champ électrique. Elle est un paramètre clé dans les matériaux diélectriques utilisés pour des applications dans les condensateurs, les isolants et d'autres composants électroniques mais aussi en tant qu'interface transparente aux ondes électromagnétiques pour assurer une communication sans interférence. Pour mesurer la permittivité  $\epsilon$ , il convient de réaliser des mesures radioélectriques en hyperfréquence, dont le principe se base sur la méthode de réflexion / transmission. Ces mesures sont effectuées par le biais d'un analyseur de réseaux vectoriels (Keysight™ PNA, CEA Ripault) sur une bande de fréquences de 10 MHz à 26,5 GHz (Figure II.17 a)). Les échantillons mesurés sont usinés sous forme de tore APC7 (Amphenol Precision Connector 7 mm) (Figure II.17 b)). Cette forme torique permet de limiter les effets de bords tout en ayant un chemin fermé pour les lignes de champ magnétique, évitant ainsi les fuites.

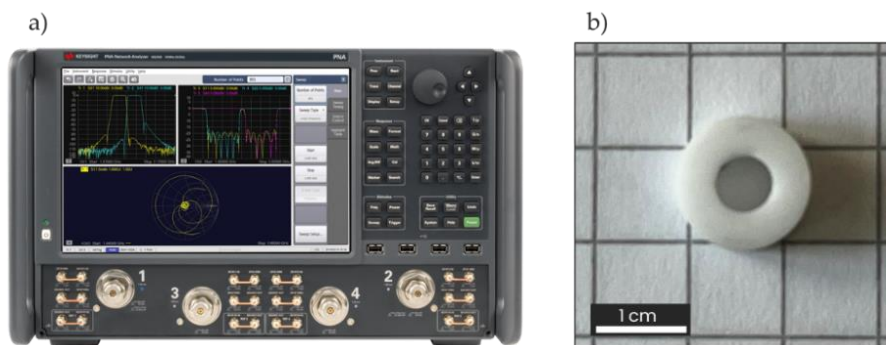


Figure II.17. a) Analyseur radioélectrique Keysight™ PNA et b) Tore APC7 usiné pour réaliser la mesure.

Les mesures permettent de remonter à différentes propriétés telles que : la permittivité  $\epsilon$ , traduisant la réaction d'un milieu face à une excitation électrique ; la perméabilité  $\mu$ , décrivant le comportement du matériau lors d'une excitation magnétique ; ou encore la tangente de perte  $\delta$  qui définit les pertes diélectriques. En outre, ces propriétés sont intrinsèquement liées à la polarisation électrique des atomes constituant le matériau. L'orientation cristalline des grains peut également influencer [215], raison pour laquelle les conditions d'application nécessitent des matériaux isotropes avec des éléments faiblement polarisés. La synthèse du BAS par frittage sous air est cohérente avec ces prérequis. Il est intéressant de mesurer la permittivité du BAS en fonction de la température de frittage de l'OCMC, qui induira une porosité matricielle entre 20 et 30%. Comme évoqué dans l'état de l'art (V.) [6,193], cette porosité devrait impliquer une baisse notable de la permittivité, conduisant à une meilleure transparence aux ondes électromagnétiques.

Par ailleurs, des modèles semi-prédictifs ont été utilisés et confrontés aux valeurs expérimentales. Afin de statuer plus précisément sur le modèle le plus proche, les coefficients  $R^2$  d'ajustement des modèles en fonction des données expérimentales sont comparés par le biais de l'Équation II.4 :

$$R^2 = \frac{SS_{\text{res}}}{SS_{\text{tot}}} = 1 - \frac{\sum (V_{\text{exp}} - V_{\text{mod}})^2}{\sum (V_{\text{exp}} - \bar{V}_{\text{exp}})^2} \quad \text{Équation II.4.}$$

Où  $SS_{res}$  représente la somme des carrés résiduels, à savoir la différence entre la valeur expérimentale  $V_{exp}$  et la valeur prédite par le modèle  $V_{mod}$ .  $SS_{tot}$  est la somme totale des carrés avec  $\overline{V_{exp}}$  la moyenne de toutes les valeurs expérimentales. Le but de cette démarche est de pouvoir estimer la permittivité et la tangente de perte des OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS fabriqués et de pouvoir les confronter à des matériaux références en lien avec l'application [78,79,216].

## II. Développement d'une suspension hexacelsian

### II.1. La distance inter fibre (DIF)

Avant de se lancer dans la préparation d'une suspension de BAS-H, la distance moyenne inter-fibre dans les torons a été mesurée afin de vérifier si la granulométrie de la poudre est adaptée à l'infiltration des espaces intra et inter-torons. Pour assurer une bonne infiltration des torons, la distance fibre à fibre doit être plus importante que la taille des particules utilisées pour la préparation de la suspension. Afin de le vérifier, un traitement d'image est effectué à partir de micrographies MEB de torons de fibre Nextel™ 610 à un grossissement  $\times 500$ , impliquant plusieurs centaines de fibres. Le logiciel ImageJ est utilisé pour le traitement d'image, comprenant des étapes de nettoyage pour améliorer le contraste et appliquer un seuillage. La fonction « watershed » sépare les fibres qui se chevauchent en régions distinctes (Figure II.18 a)). Par la suite, un plugin nommé HCT (Hough Circle Transform) détecte les fibres et corrige leur forme, affinant l'analyse et permettant une caractérisation plus précise des structures circulaires identifiées. La transformée de Hough est une technique de traitement d'image pour l'extraction d'objets circulaires, même partiellement visibles, comme des fibres partiellement recouvertes de résine d'enrobage. Enfin, la transformée de Hough utilise la symétrie radiale pour identifier le centre et le rayon de chaque objet circulaire présent dans l'image (Figure II.18 b), c)).

Les fibres sont ensuite considérées comme des sections circulaires avec une surface minimale de 100  $\mu\text{m}^2$  qui est prise en compte (Figure II.18 d)). Les coordonnées centroïdes des particules sont déterminées, et les distances des trois voisins les plus proches ainsi que la surface de chaque fibre concernée sont calculées. Ce calcul a été réalisé à partir d'un code développé depuis l'IDE (environnement de développement intégré) Eclipse afin d'avoir un fichier en .class pour directement l'intégrer sur ImageJ en tant que plugin. Le code est basé sur la fonction « computeNNDists () » qui implémente un calcul des distances euclidiennes aux plus proches voisins (Nearest Neighbor Distances, NND) pour chaque fibre dans une image analysée.

Pour déterminer les fibres les plus proches, la distance inter-fibre (DIF) est calculée avec l'Équation II.5, définie comme la distance la plus courte entre les centroïdes de deux fibres considérées :

$$\text{DIF} = \text{NND} - (R + R_i) \quad \text{Équation II.5}$$

Cette distance est basée sur la méthode illustrée dans la Figure II.18 e). R représente le rayon de la fibre actuelle, x et y représentent les coordonnées du centre de la fibre, R<sub>i</sub> est le rayon de la i<sup>ème</sup>

fibre, puis la DIF pour une fibre donnée par rapport aux autres fibres. La distance au plus proche voisin (NND) est la distance la plus courte entre une paire de fibres. Les micrographies MEB sont utilisées et traitées pour analyser plusieurs torons de fibres afin de raffiner la mesure de la DIF.

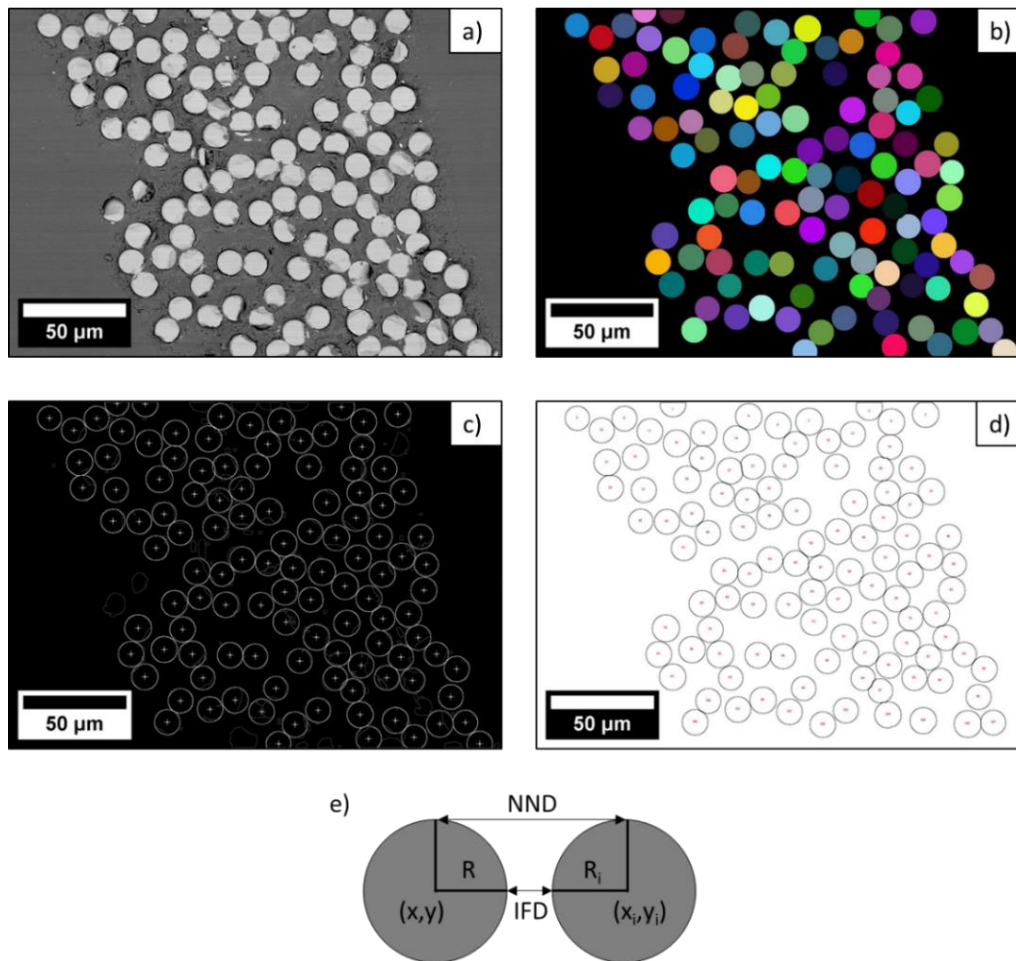


Figure II.18. Étapes pour le traitement de l'image : a) Image brute, b) Image binaire et étapes de nettoyage et segmentation pour supprimer l'interconnectivité de la fibre, c) et d) Analyse des particules avec centroïde et plugin Nnd, e) Procédure pour calculer la distance inter-fibre (DIF) entre deux fibres.

Ce travail sera effectué sur chaque type de préforme utilisée pour la fabrication de matériaux OCMC afin de mettre en évidence la perméabilité à l'infiltration plus ou moins élevée dans les torons. En effet, des deniers différents (1500D et 4500D) ont été utilisés dans le développement des préformes, induisant des torons de fibres plus ou moins denses, pouvant influencer sur leur infiltration par une suspension oxyde et ce, malgré une granulométrie submicronique. Le denier est une unité de mesure utilisée pour exprimer la masse linéique des fibres. Il correspond au poids en grammes pour 9 000 mètres de fil.

## II.2. La mise en suspension du BAS

Dans l'objectif d'une imprégnation homogène du renfort fibreux, une suspension de BAS-H a été développée avec l'utilisation d'additifs organiques. En effet, le comportement et la répartition

des particules ont été étudiés afin de trouver un état stable et adapté à une infiltration efficace des fibres. Par conséquent, à la suite de caractérisations de propriétés sensibles à l'infiltration des fibres, un protocole de formulation de la suspension, illustré en Figure II.19 a été mis en œuvre afin d'assurer une répétabilité aux étapes requises.

En résumé, la dispersion des particules de BAS-H en suspension a été obtenue en ajoutant un agent dispersant (Darvan 821-A™, Vanderbilt Minerals LLC, États-Unis), un polyméthacrylate d'ammonium. L'alcool polyvinylique (PVA), également ajouté dans la suspension de BAS-H, a été utilisé comme liant. Par ailleurs, cet additif est utilisé en dernière étape d'infiltration avant le séchage. En effet, étant donné que les renforts 3D nécessitent plusieurs infiltrations, l'utilisation du PVA au premier cycle pourrait considérablement restreindre l'imprégnation en profondeur des renforts. Par ailleurs, l'étape finale de désagglomération à la sonotrode est essentielle pour assurer la bonne dispersion des particules et d'autant plus avec la poudre de BAS-H qui est relativement cohésive. La propagation d'ondes va permettre de casser les agrégats en libérant les particules agglomérées qui pourront ensuite bénéficier de l'adsorption du dispersant en surface. En outre, cette étape va également s'avérer très importante lors de l'infiltration des renforts fibreux en assurant une répartition homogène des particules.

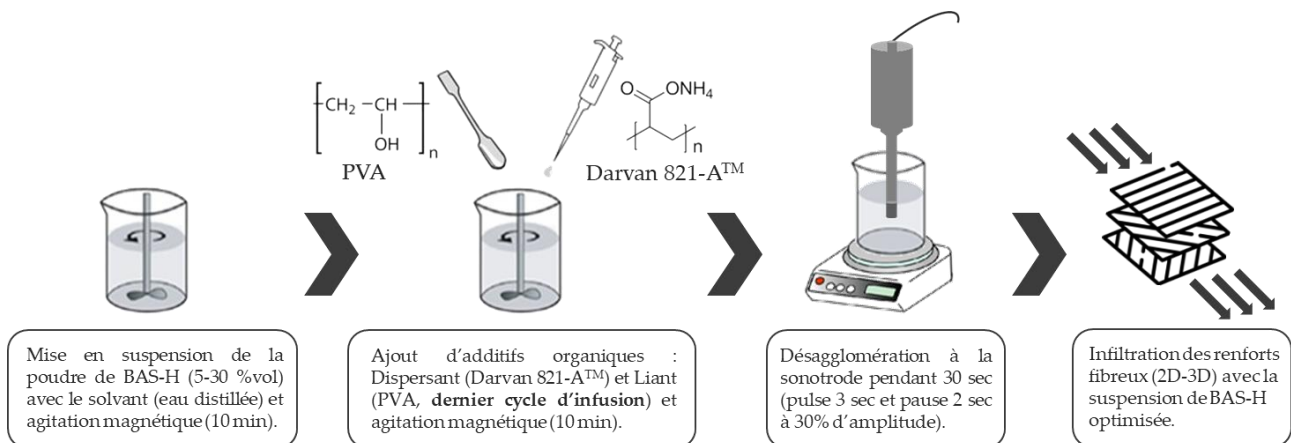


Figure II.19. Protocole des étapes requises au développement d'une suspension de BAS-H optimisée à l'infiltration de renforts fibreux.

## II.3. Caractérisation de la suspension

### II.3.1. La viscosité

Les mesures de viscosité sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre (Haake™, Viscotester™, iQ Air) et d'un cylindre coaxial en titane (CC25 DIN/Ti). La suspension a nécessité une procédure de conditionnement spécifique pour obtenir des résultats fiables. Ce conditionnement implique l'application d'un taux de pré-cisaillement de  $50 \text{ s}^{-1}$  pendant 3 min, suivi d'une période de repos de 3 min. Il est important de noter que ces cycles de pré-cisaillement et de repos ont été appliqués avant et entre chaque essai ultérieur. L'étude a également examiné les problèmes potentiels tels que le glissement de paroi et la sédimentation, confirmant que la suspension est restée stable pendant les tests. Certaines conditions durant les essais peuvent altérer la suspension et sont principalement

dues à l'évaporation du solvant ou à la sédimentation des particules. Or, ces phénomènes n'ont pas été visibles durant les essais, même après une restructuration de la suspension, celle-ci est rapidement revenue à ses propriétés d'origine et aucune thixotropie n'a été observée. Ces conditions s'appliquent lors de l'infiltration, où la suspension est cisailée à travers les fibres et reste donc déstructurée, favorisant la dispersion des particules. Toutes les mesures ont été effectuées à une température de 23 °C.

### II.3.2. Le potentiel zêta

Les mesures du potentiel zêta sont réalisées avec le Zetaprobe Analyzer™ par le biais d'un acoustophoromètre. Les particules à potentiel zêta élevé (supérieur à |20| mV) ont tendance à se repousser et à rester bien dispersées dans le liquide, générant une suspension stable [113,116–118]. Les conditions de mesure consistent à préparer une solution de 250 mL de 1 %m de BAS-H avec et sans dispersant, qui est ensuite agitée à 300 tr/mn, à différentes valeurs de pH. Le titrage acide est effectué à l'aide d'une solution de HNO<sub>3</sub> à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, tandis que le titrage basique est effectué avec une solution de NH<sub>4</sub>OH à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Le potentiel zêta correspond à la différence de potentiel électrique entre la surface de la particule (ou la couche de Stern) et le fluide environnant au niveau du plan de cisaillement (la limite de la double couche diffuse). Grâce au principe de l'électrophorèse, il est possible de déterminer la vitesse de déplacement des particules dans un champ électrique. Cette vitesse est directement fonction du potentiel zêta, car elle dépend de la charge de surface des particules et de leur interaction avec le champ électrique. Cette mobilité est ensuite convertie en potentiel zêta à partir de l'effet ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude) [217].

### II.3.3. La sédimentation

La stabilité du BAS-H en suspension avec et sans dispersant est mesurée avec une concentration de 25 %m dans des tubes à essai hermétiquement fermés de 10 ml. Le temps de mesure est initié à partir d'une dernière étape d'agitation. Au fur et à mesure, deux phases peuvent être identifiées. La première est la phase translucide en haut du tube, contenant principalement le solvant aqueux, et la seconde est la phase en bas du tube, contenant principalement les particules. Un enregistrement de la hauteur de sédimentation est effectué en fonction du temps. Une suspension stable est définie lorsque la hauteur relative des sédiments, indiquant une distribution homogène des particules, reste élevée et constante. Il est donc important de vérifier que la sédimentation des particules ne devienne pas trop rapidement significative en fonction du temps nécessaire à la fabrication des OCMC.

### II.3.4. La mouillabilité

La mouillabilité, c'est-à-dire l'angle de contact (°), est mesurée à l'aide d'un analyseur de forme de goutte DS25™ (Krüss, IUT SGM à Bordeaux) pour évaluer le potentiel de mouillabilité d'une suspension de BAS-H avec et sans dispersant en fonction de la concentration en BAS-H. La mouillabilité de la suspension est portée sur deux substrats différents : une plaque d'alumine frittée

dense et un tissu Nextel™ 610 2D, afin d'avoir des conditions proches des étapes d'infiltration ultérieures. L'influence du revêtement organique des fibres, i.e. l'ensimage, a également été étudié.

### II.3.5. La décomposition des additifs organiques

La décomposition thermique du liant et du dispersant est étudiée par des analyses DSC-TG (Labsys Evo™). Pour observer distinctement leur comportement au sein du BAS-H, des compositions de poudre de BAS-H dopées avec 30 %m de ces additifs ont été réalisées sous balayage d'oxygène. Pour mettre en évidence les différentes réactions de décomposition des additifs, la courbe DTG est analysée pour définir les températures auxquelles la vitesse de perte de masse est maximale. Ces éléments d'informations vont se révéler importants pour la mise en place d'un cycle de frittage adapté avec des paliers de déliantage aux matériaux OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS fabriqués.

## III. Approvisionnement et mise en forme des fibres

La fabrication de matériaux OCMC a nécessité l'utilisation de renforts fibreux de type Nextel™ 610 dont l'approvisionnement a été réalisé auprès de la société ELIT qui est un intermédiaire local au fabricant américain 3M. Ainsi, pour les besoins de cette thèse, des rouleaux de tissus 2D (DF-11) et des bobineaux (1500D et 4500D) ont été approvisionnés. Le tissu DF-11 est un satin de 8 à base de fibres 1500 deniers de 370 g/m<sup>2</sup>. A partir de cette matière première, des préformes 2D et 3D ont été développées dont les détails et les caractéristiques sont donnés par la suite.

### III.1. Découpe et désensimage des fibres

A la réception du rouleau 2D (DF-11, 1,52 ml), plusieurs séries de découpe laser ont été effectuées selon différentes dimensions (40x60, 50x50, 70x70 mm<sup>2</sup>) adaptées aux systèmes d'infiltration. La découpe laser a été réalisée à l'aide d'une machine laser de la série YueMing CMA de Han (CMA 1309-T-A, IUT GMP à Bordeaux) visible en Figure II.20 a).

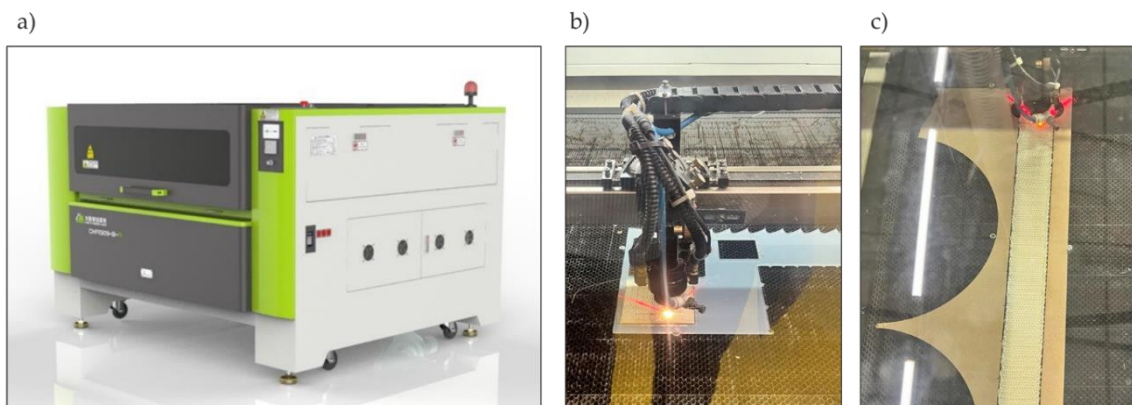


Figure II.20. a) Machine laser CMA 1309-T-A, b) découpe de renfort 3D orthogonal et c) découpe de renfort 3D interlock.

Les paramètres de la découpe laser sont les suivants : 100 % de la puissance de la machine (90W), 5 % de vitesse ( $5 \text{ mm.s}^{-1}$ ) et une longueur d'onde de  $10,6 \mu\text{m}$  dans les dimensions requises pour les procédés d'imprégnation (Figure II.20 b) et c)). Par la suite, les tissus sont désensimés sous air à  $700^\circ\text{C}$  pendant 1 heure (préconisation du fabricant 3M [47]).

### III.2. Du renfort 2D au 3D

L'élaboration des OCMC a dans un premier temps été réalisée avec des tissus 2D de fibre Nextel™ 610 pourvus d'une armure en 8-1 satin (Figure II.21). Un empilement de strates 2D (5 – 6) permet d'avoir l'approche d'une préforme fibreuse en épaisseur.

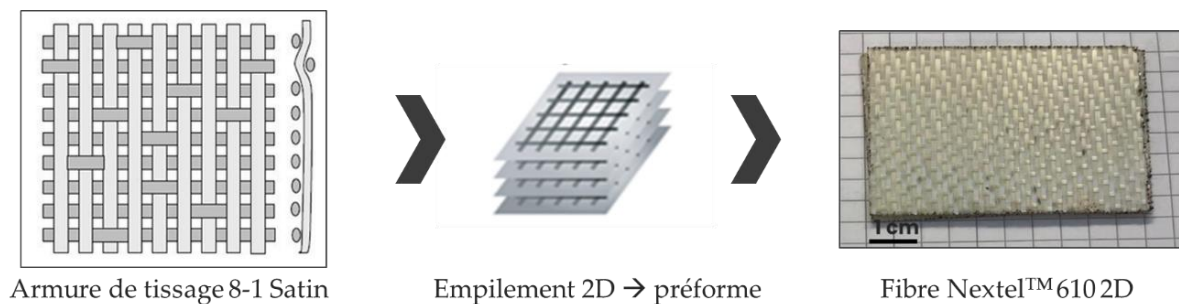


Figure II.21. Configuration des Nextel™ 610 2D utilisées dans l'élaboration des OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / BAS.

Les OCMC à renfort 2D possèdent d'excellentes propriétés mécaniques dans la direction des fibres. Cependant, dans la direction de l'épaisseur traversante, les composites sont sujets au délaminage en raison de l'absence de renforts [76,218]. Il a déjà été démontré que le délaminage peut être réduit en ayant recourt à des préformes avec des renforts dans la direction de l'épaisseur (3D). Ainsi, des démarches ont été entreprises afin de se fournir en préforme fibreuse Nextel™ 610 tridimensionnelle avec un taux de fibres proche de 50 %vol. La collaboration avec Engineering Composite 3D et ATG-Composite a permis de réaliser des préformes avec deux modes de mise en forme différents. Les caractéristiques des préformes développées sont détaillées dans le Tableau II.8 et sont visibles Figure II.22.

Tableau II.8. Caractéristiques des renforts 3D développés par ATG-Composite et Engineering Composite 3D.

Origine	Type de renfort	
	ATG Composite (42)	3D Engineering Composite (14)
<b>Taille</b>	50 x 50 x 2,5 mm <sup>3</sup>	50 x 50 x 4 mm <sup>3</sup>
<b>Taux de fibre</b>	41 ± 2 %vol	48 ± 2 %vol
<b>Densité apparente</b>	1,23 g.cm <sup>-3</sup>	1,02 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Type de fil et denier</b>	4500D (DF-13)	1500D (DF-11)
<b>Type de tissage</b>	Interlock, armure : taffetas tubulaire lié	Orthogonal, armure : satin 8-1 lié par chaîne sinusoïdale

Concernant le développement du renfort 3D orthogonal (Figure II.22 b)), l'entreprise de 3D Engineering Composite 3D a indiqué que la Nextel™ 610 (1500D) détient un rayon de courbure limite estimé à 1.25 mm. Si le fil est travaillé au-delà de ce rayon de courbure limite, il y a un déchirement significativement visible avec des fibres qui sortent du fil. La couture orthogonale pour lier les tissus 2D a donc été réalisée avec des chaînes sinusoïdales respectant un pas limite de 3 mm sur chaque sinusoïde. Par ailleurs, il a été remarqué que la fibre utilisée pour la couture orthogonale avait tendance à s'abîmer au fur et à mesure des sinusoïdes.

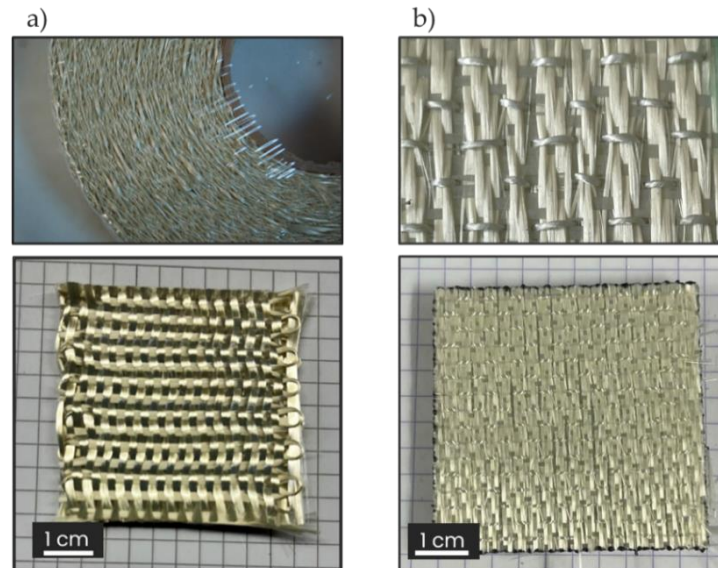


Figure II.22. a) Renfort 3D interlock et b) Renfort 3D orthogonal.

Afin de pallier ce phénomène, un guipage a été réalisé en collaboration avec la société Filix SAS sur un bobineau de fibre Nextel™ 610 (1500D). Un acide polyactique type PLA-17 a été défini comme composition de la fibre de guipage pour limiter la contamination du BAS lors de la fabrication d'OCCM. Par conséquent au sein de la fibre guipée, la fibre Nextel™ 610 constitue l'âme tandis que le PLA-17 fait office de peau dans une configuration hélicoïdale (Figure II.23). La faible température de décomposition du PLA-17 (60°C) et la densité de 17 Tex ne devrait pas impliquer une quelconque dégradation de la fibre durant le désensimage (600°C).

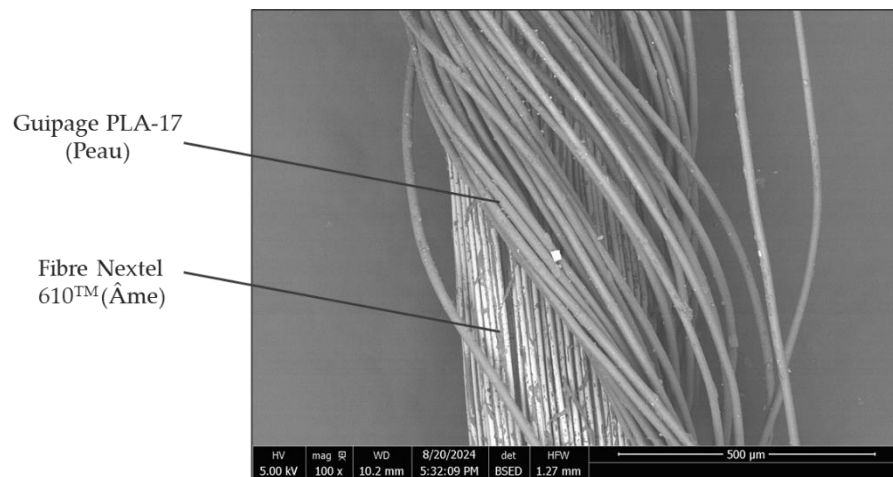


Figure II.23. Observation MEB en BSE d'une fibre Nextel™ 610 guipée avec du PLA-17.



Avant de se lancer dans l'élaboration de matériaux composites avec ces préformes, l'architecture et la porosité ont été caractérisées de différentes façons afin de vérifier les caractéristiques indiquées par les fabricants. En outre, ces analyses permettront de mettre en évidence le réseau poral et donc la perméabilité des préformes afin de mettre en place une stratégie adaptée d'infiltration.

### III.3. Caractérisation du réseau poral

#### III.3.1. Pycnométrie hélium

Le pycnomètre à hélium est un instrument de précision utilisé pour déterminer la densité et la porosité des matériaux solides sous forme de poudre, de monolithe ou de composite. Cette méthode volumétrique est particulièrement efficace grâce à l'utilisation de l'hélium, un gaz inerte caractérisé par son faible rayon atomique, permettant une pénétration complète des pores du matériau de manière non destructive. L'appareil utilisé est un AccuPyc 1310 de Micrometrics™ pourvue d'une cuve de 1 cm<sup>3</sup> et les dimensions des échantillons analysés sont d'environ 8 x 8 x 4 mm<sup>3</sup>.

L'échantillon est disposé dans une chambre d'échantillonnage de volume  $V_1$  où le gaz He est introduit puis détendu dans une seconde chambre vide de volume connu  $V_2$ . La pression observée  $P_1$  après le remplissage de la cellule d'échantillonnage et la pression évacuée  $P_2$  dans la chambre d'échantillonnage sont mesurées, puis le volume de l'échantillon  $V_{ech}$  est calculé selon la loi de Boyle-Mariotte (Équation II.6) :

$$V_{ech} = V_1 - \frac{V_2}{\left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)} \quad \text{Équation II.6}$$

Le volume de pore peut alors être déterminé à partir du volume mesuré par pycnométrie et du volume géométrique de l'échantillon  $V_{ech}$  (Équation II.7). La pycnométrie, notamment lorsqu'elle utilise des gaz comme l'hélium, est une méthode précise pour déterminer le volume squelettique et la densité des matériaux, surtout lorsque ces derniers sont exempts d'humidité. Cependant, cette méthode peut avoir des limitations lorsqu'il s'agit de matériaux poreux ou lorsqu'une pénétration complète dans des pores très fins est nécessaire tels que dans les OCMC. Dans ce contexte, la méthode d'intrusion de mercure devient particulièrement utile.

$$\%_{porosité} = V_1 \frac{(V_{géo} - V_{ech})}{V_{géo}} \times 100 \quad \text{Équation II.7}$$

#### III.3.2. Porosimétrie par intrusion mercure

La méthode par porosimétrie au mercure est une technique analytique utilisée pour mesurer la porosité et la distribution de la taille des pores dans les matériaux solides. En raison de sa nature destructive, l'intrusion de mercure est souvent utilisée en complément d'autres techniques de mesure de porosité qui sont non destructives. En effet, cette méthode repose sur l'application de

pressions croissantes pour forcer le mercure, un liquide non-mouillant, à pénétrer dans des pores plus petits que ceux accessibles aux liquides mouillants ou aux gaz.

Cette capacité à infiltrer des pores minuscules permet de mesurer non seulement le volume total des pores, mais aussi d'obtenir des informations détaillées sur la distribution des tailles de pores. Ainsi, bien que la pycnométrie soit efficace pour une large gamme d'échantillons, l'intrusion de mercure offre une complémentarité précieuse en fournissant des données sur la porosité fine et la structure interne des matériaux. La loi de Washburn décrit cette pénétration sous pression, reliant la pression appliquée au rayon des pores selon la formule (Équation II.8) :

$$D = \frac{-4\gamma \cos(\theta)}{P} \quad \text{Équation II.8}$$

Avec  $D$  le diamètre des pores,  $P$  la pression,  $\gamma$  la tension superficielle du mercure, et  $\theta$  l'angle de contact. Plus la pression est élevée, plus le mercure pénètre dans les pores de petite taille. La mesure avec l'appareil Autopore IV 9500 de Micrometrics™ permet de couvrir une large gamme de taille de pores sur une plage de 450  $\mu\text{m}$  à 6 nm.

### III.3.3. Microtomographie RX

Cette méthode repose sur l'acquisition de multiples images en coupe à partir de rayons X, qui sont ensuite reconstruites pour fournir une image volumétrique complète. En offrant une résolution élevée et la capacité de différencier les structures internes sans altérer l'échantillon, la microtomographie RX permet d'analyser les caractéristiques de porosité avec une grande précision tout en conservant l'intégrité du matériau pour des études ultérieures. Le microtomographe GE phoenix v|tome|x<sup>s</sup>™ (PLACAMAT, à Bordeaux) est doté de deux sources de rayons X : une source directionnelle fonctionnant à 240 kV avec une puissance de 320 W et une taille de foyer minimale de 6 mm, ainsi qu'une source en transmission de 15 W avec une taille de foyer minimale de 1 mm. La reconstruction en 3D des projections est effectuée à l'aide du logiciel GE, datas-reconstruction™.

Concernant le traitement des données, le logiciel Avizo™ est utilisé pour analyser les données issues de la microtomographie dont un exemple est visible en Figure II.24. Il offre des outils avancés pour la segmentation des images, permettant de distinguer les différentes phases ou structures au sein de l'échantillon. Grâce à la segmentation, il est possible d'isoler et de quantifier les différents éléments du matériau et notamment la porosité. La porosité déterminée par microtomographie à l'aide d'Avizo™ décrit généralement la macroporosité du fait que la résolution ne soit pas assez fine (5  $\mu\text{m}$ ) pour atteindre la microporosité de la matrice ou celle dans les espaces intra torons. Par ailleurs, la macroporosité mesurée par segmentation peut être comparée à celle obtenue par intrusion de mercure. En effet, la microtomographie permet de visualiser les pores dans une gamme de taille macro, avec une résolution suffisante pour capturer des détails significatifs. Cette méthode non destructive permet donc d'examiner le réseau poral en 3D pour ainsi déceler les types de pores avec la possibilité de comprendre leur origine.

Par ailleurs, le degré de sinuosité du réseau poral peut être estimé à l'aide d'un coefficient appelé tortuosité, qui est le rapport entre la longueur géodésique (LG) et la longueur euclidienne (LE) entre deux points le long d'un chemin poreux connecté [219,220]. Dans cette étude, un plugin développé par Waldir L. Roque *et al* [219,220] est utilisé avec ImageJ pour mettre en évidence la tortuosité du réseau poral dans les trois directions d'un matériau. Ce plugin fonctionne à partir d'une valeur seuil pour définir les pixels/voxels en niveaux de gris à 0 s'ils sont inférieurs à cette valeur, et à 255 s'ils sont au-dessus. Dans ces travaux, un seuil d'environ 90 est appliqué pour le calcul de la tortuosité du réseau de poral. Il peut être intéressant de regarder la tortuosité du réseau poral des renforts fibreux 3D pour mettre en évidence une certaine perméabilité à l'infiltration et en conséquence une stratégie de procédé d'imprégnation adaptée.

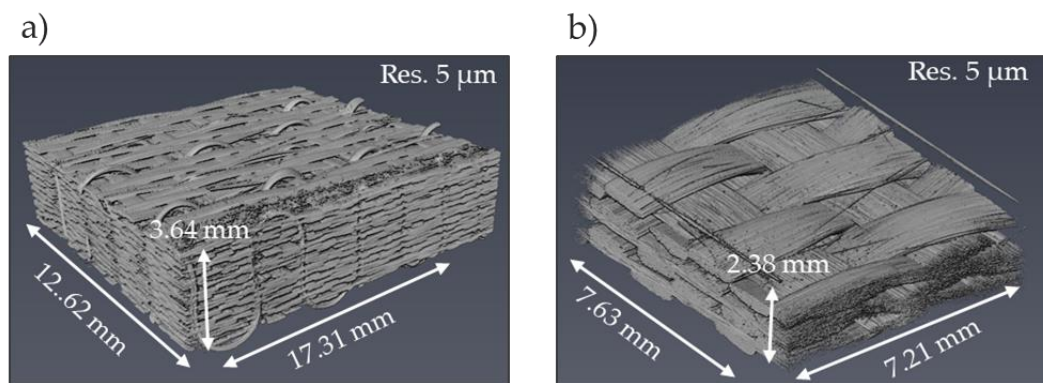


Figure II.24. Reconstruction 3D par CT-Scan des renforts 3D a) Orthogonal et b) Interlock.

## IV. La fabrication des OCMC

L'imprégnation homogène des renforts fibreux est cruciale pour garantir la qualité et la performance des composites oxyde/oxyde (OCMC). Dans le cadre de ces travaux de thèse, plusieurs méthodes d'imprégnation ont été explorées, ce qui permet d'ajuster le processus en fonction des différentes géométries des renforts fibreux. Cela offre une certaine flexibilité pour optimiser l'infiltration de la suspension céramique, étape essentielle pour obtenir une distribution uniforme des particules céramiques au sein du renfort.

### IV.1. Procédé par infusion

Après avoir mené toutes ces études sur la suspension BAS-H avec l'influence d'additifs organiques, une composition appropriée peut être définie avec les quantités optimales d'additifs organiques et la fraction volumique solide. Cette suspension optimisée est testée pour fabriquer un OCMC en infiltrant un empilement de couches 2D de Nextel™ 610. Pour aborder l'élaboration des matériaux composites, les premières étapes de l'infiltration des fibres ont été appréhendées par SFI (Slurry Film Infusion) sous vide [164,173,221]. La Figure II.25 montre les trois étapes de fabrication. Dans un premier temps, les couches 2D sont placées dans une suspension de BAS pour être imprégnées sous vide (- 0,9 bar).

Ensuite, le matériau pré-imprégné est posé sur une plaque de téflon avec un système à double membrane. La première membrane en contact avec le matériau pré-imprégné est à la fois drainante et microporeuse, ce qui permet l'évaporation du solvant. La deuxième membrane maintient le système sous vide, pour assurer l'imprégnation des fibres par compactage. Cette étape nécessite également un chauffage (110°C) pour favoriser l'évaporation du solvant et assurer la résistance du cru. Enfin, une étape de frittage à 1300°C dans un four sous air est réalisée sur le matériau composite. Les étapes d'imprégnation et de compactage peuvent être effectuées (2 à 3 fois) pour assurer une densité adéquate du cru avant le frittage.

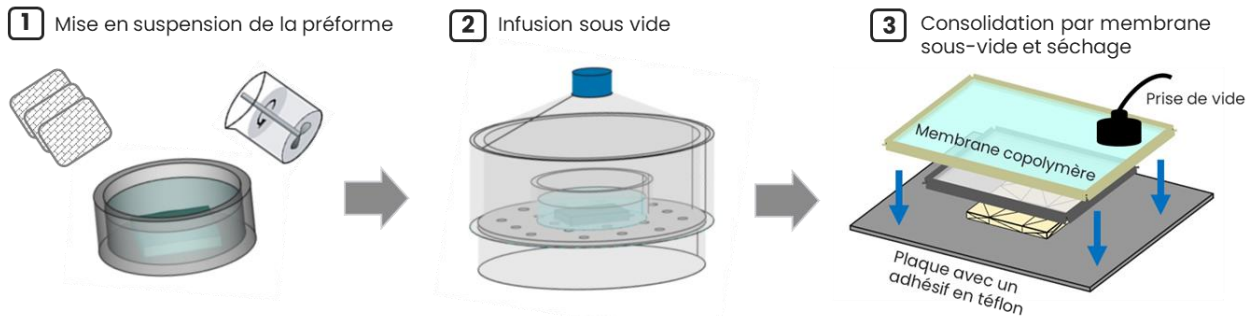


Figure II.25. Schéma du procédé d'élaboration d'OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  à renfort 2D par infusion sous-vide.

Ce procédé a démontré des résultats prometteurs, en permettant d'appréhender la fabrication des OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  à renforts 2D. Or, les essais d'imprégnation avec ce procédé sur les préformes de renforts fibreux 3D n'ont pas été concluants. Certains procédés décrits dans le chapitre I (IV.4.) ont montré des pistes prometteuses à la mise en œuvre d'un procédé adapté à l'infiltration de préformes fibreuses peu perméables. Ainsi, à la suite de l'étude du réseau poral des préformes de renforts fibreux 3D, une stratégie d'infiltration a été définie avec le développement d'un procédé adapté, qui sera décrit dans le chapitre V.

## IV.2. Le frittage de l'OCMC

Le frittage est la dernière étape dans la fabrication d'OCMC et demeure assez délicate pour garantir une bonne intégrité du matériau. Les traitements thermiques ont été réalisés à 1300°C pour des OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  avec un four tubulaire Carbolite™ Eurotherm muni d'un tube en alumine. Cette gamme de température de frittage permet de former les premiers ponts de matières entre les particules céramiques en garantissant une densité convenable de l'OCMC. La densité modérée des OCMC est justifiée par l'intérêt d'avoir une matrice poreuse capable de dévier les fissures autour des fibres (chapitre I, IV.2.). Les aluminosilicates tels que le BAS possèdent justement la capacité d'avoir différents éléments capables d'assurer à la fois une bonne diffusion au cours du frittage tout en limitant le retrait pour favoriser un certain seuil de porosité matricielle capable d'absorber l'énergie des fissures.

Cependant, la température de 1300°C se situe dans la plage de stabilité de la phase monoclinique du BAS. Malgré l'utilisation de Rb pour stabiliser la phase hexagonale, des zones résiduelles peuvent subsister où la distribution de Rb n'est pas uniforme, ce qui peut entraîner une déstabilisation

partielle de la phase hexagonale en monoclinique. Etant donnée la variation volumique provoquée par cette transition de phase, cela peut également induire des contraintes durant le frittage pouvant fragiliser le matériau. Afin de minimiser l'apparition résiduelle de la phase monoclinique, un cycle de frittage à palier court a été favorisé et est présenté en Figure II.26.

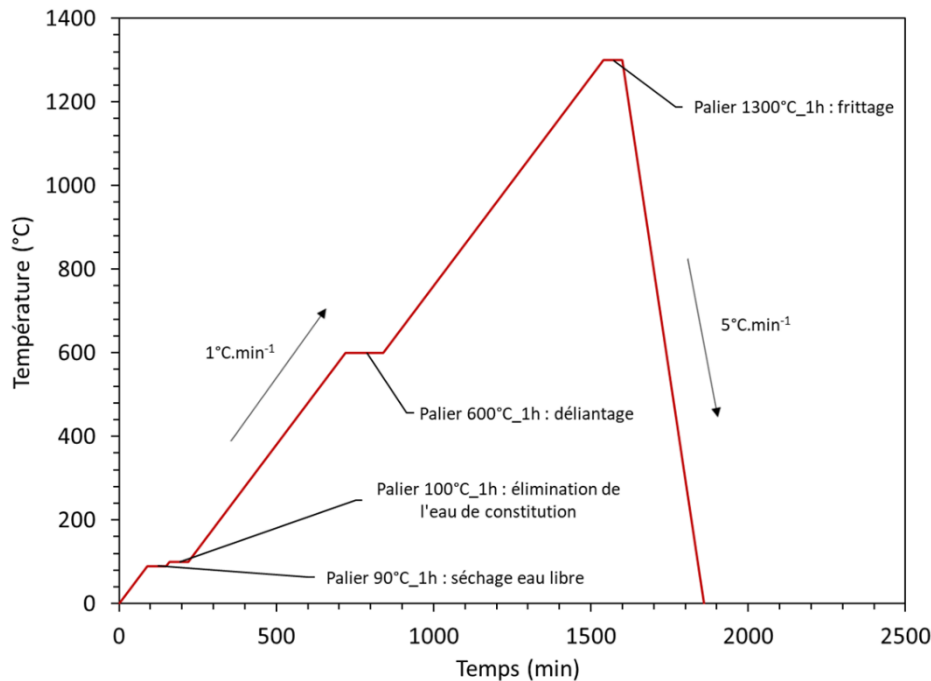


Figure II.26. Cycle de frittage de référence pour un OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS.

Par ailleurs, d'autres paliers intermédiaires ont été ajoutés : à 90°C pour évaporer l'eau libre résiduelle présente en surface ou dans les pores du matériau, à 100°C pour éliminer l'eau de constitution, notamment les groupes hydroxyles des additifs organiques, et à 600°C pour le déliantage total des additifs organiques. Ces paliers sont importants pour minimiser les défauts structurels et assurer un frittage homogène de l'OCMC.

### IV.3. Méthodes de caractérisations de l'OCMC

Les premières caractérisations des OCMC vont concerner la microstructure et le réseau poral. En ce sens, les caractérisations appréhendées pour le BAS-H monolithique et les préformes de renforts 3D seront reprises avec notamment des analyses MEB, EBSD, CT-Scan, pycnométrie, ou encore, porosimétrie par intrusion mercure.

#### IV.3.1. Analyse microstructurale

Dans un premier temps, des analyses microstructurales au MEB vont permettre de vérifier à la fois si la microstructure, notamment la cohésion fibre/matrice, est globalement saine ainsi que la mise en évidence des défauts de fabrication évoqués précédemment tels que : les fissures de retrait, le délaminage et les défauts d'infiltration.

Dans un second temps, l'intégrité des fibres sera contrôlée selon différents points par analyse EBSD. En effet, les travaux de Schmücker *et al.* [98–100] ont mis en évidence que la croissance granulaire des fibres alumine était fonction de la température de frittage avec une conséquence directe sur leurs propriétés mécaniques (Chapitre I, IV.1.). En théorie, la croissance granulaire des fibres peut devenir significative aux alentours de 1300°C, justifiant ainsi l'intérêt de le vérifier sur les OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS frittés à cette température. Par ailleurs cette croissance granulaire peut potentiellement être influencée par une diffusion des éléments dopants au sein de celles-ci. De plus, d'après les travaux de Schmücker [98,99], le frittage de CMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induit une croissance granulaire des fibres de manière orientée qui est davantage marquée quand la température de frittage augmente. Cet aspect peut être vérifié par le biais d'une observation de la texturation des grains au sein des fibres, notamment avec les figures de pôles.

Les figures de pôles représentent des projections stéréographiques des axes cristallographiques au sein du repère de l'échantillon. Les travaux de Schmücker [98,99] décrivent une texturation existante dans le plan basal {0001} et prismatique {10-10}. Les données montrent que, pour les cristaux d'alumine à croissance discontinue, les plans prismatiques sont alignés avec la section transversale de la fibre, tandis que les axes c sont orientés radialement, c'est-à-dire qu'ils pointent vers l'extérieur depuis le centre de la fibre. Par conséquent, les figures de pôles peuvent donc être développées sur le logiciel Atex™ dans ces mêmes plans avec les OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS dont un exemple est visible en Figure II.27. Le pas d'échantillonnage peut être modulé pour être supérieur à la taille de grain maximale afin que les pixels représentant les gros grains ne perturbent pas l'analyse. Enfin, l'indice de texturation peut être relevé pour quantifier le degré d'orientation préférentielle des grains. L'indice J a été défini par Bunge (1982) selon l'Équation II.9 suivante :

$$J = \int [f(g)]^2 dg \quad \text{Équation II.9}$$

Avec l'intégrale de f qui est la fonction de distribution de l'orientation (ODF) selon un élément de volume g. La texturation des grains est considérée comme isotrope lorsque l'indice J est proche de 1, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle. À l'inverse, un indice J élevé indique une anisotropie, où les grains ont une orientation préférentielle significative pouvant influencer les propriétés du matériau.

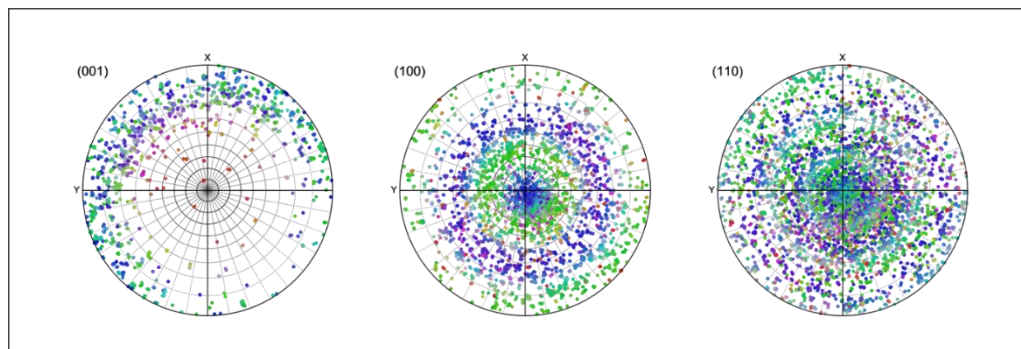


Figure II.27. Figures de pôles des grains d'une fibre alumine issue d'un OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS fritté à 1300°C selon trois axes cristallographiques (001), (100) et (110) ou chaque pixel représente un grain. Les axes X et Y correspondent au sens transverse de la fibre. L'analyse a été réalisée sur environ un millier de grains.

Concernant le réseau poral des OCMC, les mêmes caractérisations pour les renforts 3D seront utilisées avec une comparaison des résultats pour mettre en évidence le comblement post infiltration. En outre, la microtomographie va jouer un rôle important dans la mise en évidence des défauts de fabrication des OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  avec l'utilisation de plusieurs outils qui sont illustrés en Figure II.28. En effet, par exemple, la segmentation sur Avizo™ va permettre de quantifier chaque élément de l'OCMC (matrice, fibre, porosité).

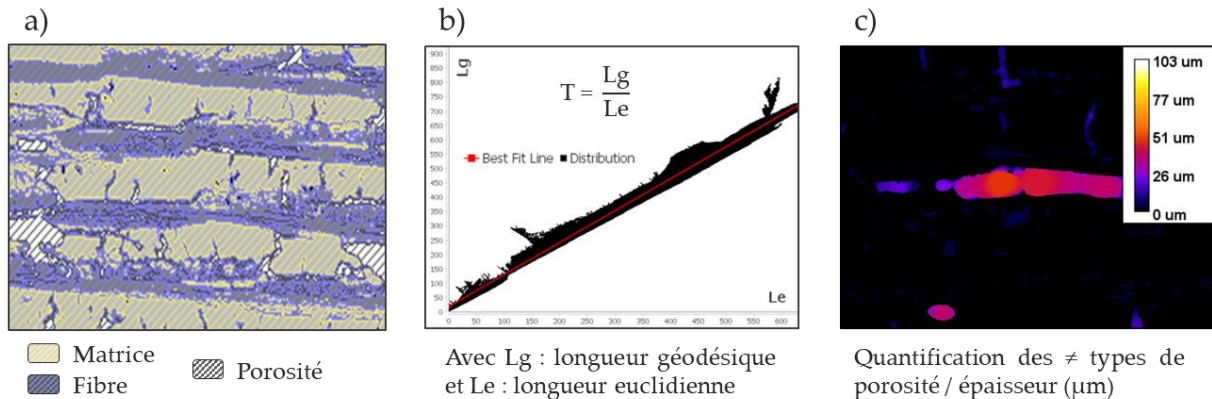


Figure II.28. Différentes méthodes de traitement de données Ct-Scan : a) Segmentation sur Avizo™, b) Tortuosité sur ImageJ et c) LocalThickness sur ImageJ.

Au sujet des différents types de pores retrouvés, l'outil LocalThickness sur ImageJ a été employé pour analyser les structures poreuses en détails. Cet outil évalue combien de pixels ou voxels sont nécessaires pour couvrir un point spécifique en tenant compte de la connectivité locale. Il calcule l'épaisseur locale de chaque point de l'image ou du volume en se basant sur la structure connectée des pixels ou voxels voisins. Ainsi, par dissociation de chaque famille de pore qu'on peut retrouver dans un OCMC post frittage (délamination, défauts d'infiltration, fissure de séchage/retrait...), il est possible de les quantifier en fonction de leur épaisseur en utilisant des seuils définis pour les différencier. Des cartographies d'épaisseur peuvent ainsi être réalisées sur ImageJ pour visualiser la distribution des pores et produire des histogrammes avec une analyse quantitative détaillée.

Enfin, la tortuosité du réseau poral va être analysée dans les trois directions de l'espace du matériau. Selon un coefficient T plus ou moins proche de 1, elle peut mettre en évidence dans quel plan se situe majoritairement la porosité. Ainsi, en corrélant les différents outils d'analyse par microtomographie, il est possible d'avoir une meilleure compréhension sur l'origine de formation des différents types de porosité. En ce sens, cette compréhension sur la formation des porosités peut conduire à des perspectives d'amélioration pour optimiser les étapes de fabrication de l'OCMC.

### IV.3.2. Evaluation préliminaire des propriétés mécaniques

Du fait de la mise en œuvre chronophage de procédés d'imprégnation adaptés à la fabrication d'OCMC, du développement des renforts 3D ou encore de la production de poudre de BAS-H, le nombre d'OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  fabriqués a donc été limité. Pour ces raisons, l'évaluation des propriétés mécaniques des OCMC a été réalisée avec une mesure non destructive par résonance acoustique à température ambiante. La résonance acoustique est une méthode qui permet

d'évaluer différentes propriétés élastiques d'un matériau, notamment le module de Young ou le module de cisaillement. L'appareil utilisé pour ces mesures est un Grindosonic® MK7 (IUT SGM, à Bordeaux). Les échantillons testés sont des éprouvettes d'OCMC de dimensions  $40(\pm 2) \times 13(\pm 1) \times 5(\pm 1)$  mm (incertitudes dues aux différents types de renfort 2D ou 3D) et des pastilles de BAS-H monolithique de dimension  $17(\pm 1) \times 3,5(\pm 0,2)$  mm (incertitudes dues au retrait de frittage à différentes températures). La technique est basée sur le principe de propagation d'une onde élastique à partir d'une impulsion donnée par un marteau sur l'échantillon (Figure II.29).

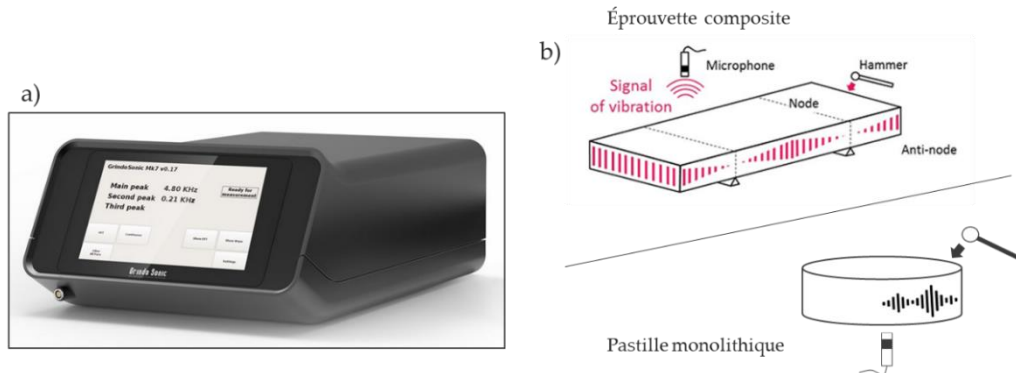


Figure II.29. a) Grindosonic® MK7 et b) Configuration de mesure par résonance acoustique sur une éprouvette en composite [278] et une pastille monolithique.

L'impulsion forme une onde vibratoire qui se diffuse au sein du matériau. La disposition de l'échantillon par rapport à l'angle d'impulsion donné permet de cibler un mode de mesure spécifique. Une fois que le microphone a capté la réponse sonore, celle-ci est analysée par transformée de Fourier en fonction d'une fréquence, permettant notamment de remonter au module de Young  $E$  en flexion avec l'Équation II.10 :

$$E = 0,9465 \times \left( \frac{m_e f_r^2}{l_e} \right) \times \left( \frac{L_e}{e_e} \right)^3 \times T_1 \quad \text{Équation II.10}$$

Où  $f_r$  est la fréquence fondamentale,  $m_e$  la masse de l'échantillon,  $L_e$  sa longueur,  $l_e$  sa largeur et  $e_e$  son épaisseur et  $T_1$  est une constante faisant intervenir le coefficient de Poisson. En outre, la configuration en flexion nécessite de réaliser une impulsion à  $90^\circ$  du microphone. Etant donné que les échantillons sont isotropes (équivalence du %vol de fibre en X/Y pour les OCMC), le point d'impact de l'impulsion est réalisable n'importe où du moment que l'angle avec le microphone est respecté pour avoir une mesure en flexion.

Par ailleurs, après avoir réalisé ces mesures, des modèles semi-prédictifs issus des travaux de K.K. Phani *et al.* [222] seront utilisés et confrontés aux valeurs expérimentales du BAS-H monolithique. Ces modèles permettent de calculer le module d'élasticité en fonction de la porosité du matériau. Le modèle présentant le coefficient d'ajustement  $R^2$  (Équation II.4) le plus élevé par rapport au BAS-H monolithique sera ensuite utilisé pour estimer le comportement du module, cette fois sur l'OCMC  $Al_2O_3/BAS$ , en intégrant une loi des mélanges fibre/matrice (50/50) dans le calcul. Le but étant de pouvoir estimer le module d'élasticité de l'OCMC en fonction de la porosité afin de mettre en évidence une marge de progression potentiellement accessible ou non. Enfin, ces valeurs seront également comparées à des matériaux références dans la littérature [78,216,223,224].



## V. Bilan du chapitre

Cette thèse s'inscrit dans la continuité des travaux réalisés par R. Billard (2015) [6] et C. Guérin (2022) [4] avec une méthode de synthèse accomplie du BAS-H. Dans le cadre de ces travaux, l'objectif est d'aboutir à l'élaboration d'un OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  à renfort 3D. Afin d'atteindre cet objectif, la stratégie d'étude mise en place s'est découpée en trois parties principales. Dans un premier temps, le BAS-H synthétisé a été dopé dans l'objectif de réduire sa température de frittage pour la fabrication d'OCMC. Des moyens de caractérisations ont été employés afin de mettre en évidence l'efficacité et la répartition des éléments dopants dont les résultats sont exposés dans le chapitre III.

Dans un second temps, après avoir sélectionné une composition adéquate à la fabrication d'OCMC, le développement d'une suspension de BAS-H a été effectué. Des caractérisations de la suspension ont ensuite été réalisées selon certaines propriétés sensibles à l'infiltration des renforts fibreux et s'inscrivent dans le chapitre IV.

Enfin, une fois les renforts 3D approvisionnés, des méthodes de caractérisations ont été employées pour comprendre leur réseau poral et ainsi mettre en place une stratégie d'infiltration adaptée. Le procédé d'infiltration mis en place pour la fabrication d'OCMC à renforts 2D a servi de base pour le développement d'un moyen d'infiltration aux préformes de renforts fibreux 3D. Les caractérisations mises en œuvre pour les préformes ont été transposées aux OCMC fabriqués avec l'évaluation des propriétés mécaniques, ces travaux seront décrits au chapitre V.

# Chapitre III.

## Etude des mécanismes de frittage du BAS-H et de ses propriétés diélectriques

---

### Sommaire – Chapitre III

<b>Chapitre III. Etude des mécanismes de frittage du BAS-H et de ses propriétés diélectriques.....</b>	<b>121</b>
I. Le frittage du BAS-H .....	122
II. L'influence des additifs sur le BAS-H.....	123
II.1. Le choix du taux de dopage.....	123
II.2. Evolution microstructurale du BAS-H avec et sans dopage.....	125
II.3. Caractérisation du mécanisme lié à l'additif B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	130
II.4. Répartition des éléments dopants .....	132
II.5. Bilan de l'influence des additifs sur la microstructure .....	136
III. Energie d'activation au frittage .....	138
IV. Trajectoires et mécanismes de frittage.....	142
V. Caractéristiques diélectriques du BAS-H.....	142
V.1. Evaluation de la permittivité relative .....	146
V.2. Evaluation de la tangente de perte.....	149
VI. Bilan du chapitre .....	151

---

## I. Le frittage du BAS-H

L'objectif de ce chapitre de thèse est de mettre en évidence un traitement thermique qui servira de base au frittage de l'OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$ . En effet, la bibliographie indique une limite de traitement thermique des fibres alumine à  $1300^\circ\text{C}$  par un grossissement granulaire qui induit une baisse des propriétés mécaniques [98,99]. D'autre part, étant donné que le matériau composite sera pourvu d'un renfort multidirectionnel, le frittage conventionnel sous air et sans pression est donc priorisé pour ne pas dégrader les fibres. L'étude BAS-H monolithique a donc été initiée par l'analyse de son comportement au frittage sous air.

Après avoir synthétisé le BAS-H avec une pureté à 98 %m et de l'alumine résiduelle, son comportement au frittage est étudié dans une plage de température allant de  $1200$  à  $1600^\circ\text{C}$  sous air, en utilisant des temps de palier courts (1h) et longs (10h). L'évolution de la densité en fonction de la température de frittage a donc été réalisée et est illustrée en Figure III.1. Le frittage du BAS-H devient significatif entre  $1300$  et  $1400^\circ\text{C}$ . Après 1h à  $1400^\circ\text{C}$ , une densité relative de 75% est obtenue, ce qui pourrait être suffisant pour l'OCMC.

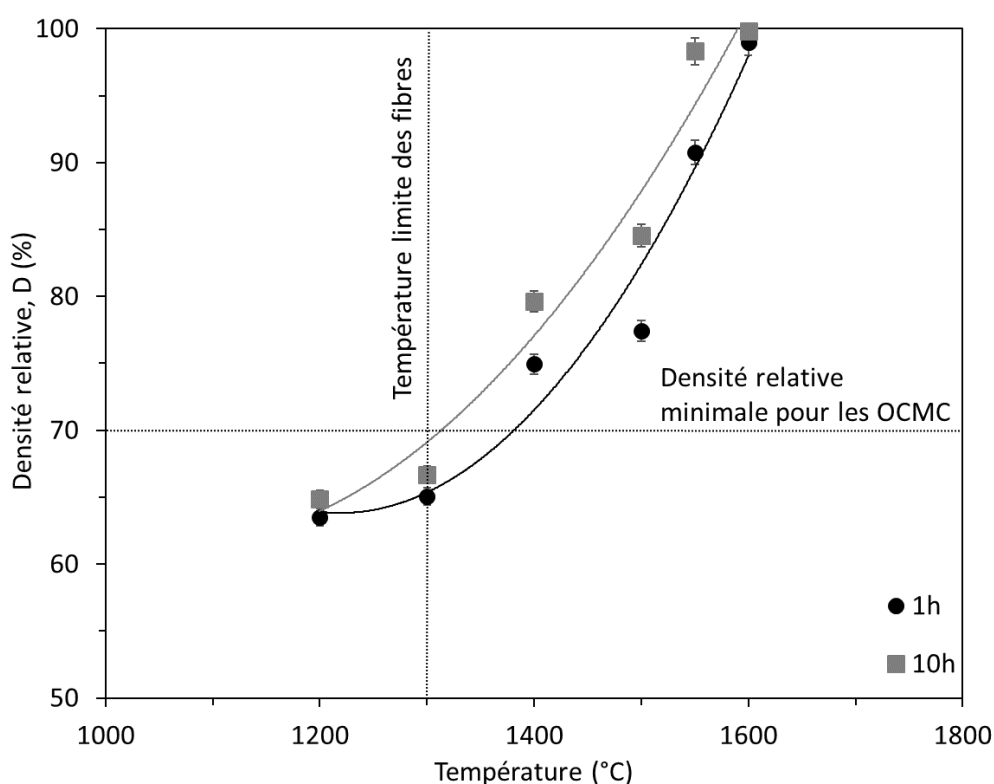


Figure III.1 Densité relative du BAS-H en fonction de la température et de la durée de palier obtenue par frittage naturel.

Néanmoins, cette température est déjà trop élevée pour les fibres. Par conséquent, ces travaux de recherche sont orientés vers l'ajouts d'éléments dopants pouvant accélérer la cinétique de frittage du BAS-H à plus basse température. Le BAS contient différents cations : Al, Si et Ba, avec des potentiels de diffusion variés. Ba pourrait être l'élément limitant à diffuser en raison de son rayon ionique plus grand et de son environnement encombré dans la structure, comparativement à Al et Si (Chapitre II, I.3.). Les travaux de D. Bernache *et al.* [84] démontrent qu'il est possible de jouer sur

l'élément limitant de diffusion au frittage par substitution avec un élément pourvu d'un écart stœchiométrique. Cet écart stœchiométrique va ainsi permettre de générer des défauts électroniques permettant de favoriser la diffusion de l'espèce limitante et donc d'accélérer sa cinétique de frittage. Par précaution, les ajouts de frittage sélectionnés ont des valences différentes et sont capables de générer des défauts avec chacun des cations du BAS.

## II. L'influence des additifs sur le BAS-H

### II.1. Le choix du taux de dopage

Pour étudier le rôle des agents dopants sur la densité pendant le frittage, la microstructure du BAS-H dopé et fritté à différentes températures sous air est observée et comparée à celle du BAS-H pur. Initialement, les additifs sont incorporés individuellement dans le BAS-H à 0,5 %m pour évaluer leur effet sur le frittage et la stabilisation de la phase hexagonale. Le Tableau III.1 présente la densité et les fractions de phase obtenues après un frittage à 1300°C sous air.

Tableau III.1. Densité relative et fraction de phase des échantillons de BAS-H dopés en fonction du taux de dopage et de la nature des additifs après frittage libre (1h à 1300°C) sous air.

Composition des échantillons (%m)	Densité relative $\pm 0,5$ (%)	Analyse quantitative de phase DRX (%m) par Rietveld ( $\approx 1,5$ %m d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ résiduel)	
		BAS-H	BAS-M
BAS-H non dopé	64	98,5	-
BAS-H dopé 0,5 ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ )	64	98,5	-
BAS-H dopé 0,5 ( $\text{TiO}_2$ )	69	94	4,5
BAS-H dopé 0,5 ( $\text{MgO}$ )	70	82,5	16
BAS-H dopé 0,5 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )	73	11	87,5
BAS-H dopé 0,5 ( $\text{TiO}_2$ ) + 0,5 ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ )	69	98,5	-
BAS-H dopé 0,5 ( $\text{MgO}$ ) + 0,5 ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ )	70	98,5	-
BAS-H dopé 0,5 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) + 0,5 ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ )	73	61,5	37
BAS-H dopé 1,0 ( $\text{TiO}_2$ ) + 1,0 ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ )	71	98,5	-
BAS-H dopé 1,0 ( $\text{MgO}$ ) + 1,0 ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ )	72	98,5	-
BAS-H dopé 1,0 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) + 1,0 ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ )	75	39	59,5
BAS-H dopé 2,0 ( $\text{TiO}_2$ ) + 2,0 ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ )	73	93,5	5
BAS-H dopé 2,0 ( $\text{MgO}$ ) + 2,0 ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ )	73	91,5	7
BAS-H dopé 2,0 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) + 2,0 ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ )	79	6	92,5

Les taux de densité montrent que les additifs  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{MgO}$  ont un effet sur la cinétique de frittage, contrairement au dopant  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ . Les analyses DRX par Rietveld indiquent une

déstabilisation partielle de la phase hexagonale en phase monoclinique (BAS-M) avec les additifs  $B_2O_3$ ,  $TiO_2$  et  $MgO$ , mais pas avec le dopant  $Rb_2CO_3$ .

Par la suite, des expériences de frittage supplémentaires sont menées en combinant les additifs  $B_2O_3$ ,  $TiO_2$  et  $MgO$  avec le dopant  $Rb_2CO_3$  à des concentrations variant de 0,5 à 2 %m pour chaque additif respectivement. La densité relative et la composition des phases, obtenues par analyse DRX avec la méthode Rietveld, après un frittage à 1300 °C pendant 1h, sont données dans le Tableau III.1. Les résultats associés à un taux de dopage de 1 %m paraissent les plus pertinents pour l'objectif visé. En effet, ils offrent une densité relative suffisante (> 70%). De plus, le co-dopage avec l'additif  $Rb_2CO_3$  permet une meilleure stabilisation de la phase hexagonale du BAS. Cependant, il subsiste une déstabilisation partielle de la phase hexagonale vers la phase monoclinique causée par le dopant  $B_2O_3$ . Les travaux suivants sont donc réalisés en utilisant un niveau de dopage de 1 %m. Le Tableau III.2 définit les abréviations utilisées dans ces travaux pour les échantillons dopés à 1 %m.

Tableau III.2. Abréviations des compositions étudiées par analyse dilatométrique.

#	Composition (%m)
BH_un	BAS-Hexagonal non dopé
BH_1RT	BAS-Hexagonal + 1,0 ( $TiO_2$ ) +1,0 ( $Rb_2CO_3$ )
BH_1RM	BAS-Hexagonal + 1,0 ( $MgO$ ) + 1,0 ( $Rb_2CO_3$ )
BH_1RB	BAS-Hexagonal + 1,0 ( $B_2O_3$ ) + 1,0 ( $Rb_2CO_3$ )

Les analyses DRX et Rietveld réalisées sur le BAS-H après un frittage à 1300°C sont illustrées en Figure III.2. L'affinement Rietveld met en évidence une haute pureté du BAS-H à 98 %m avec, comme précédemment, de l'alumine résiduelle. Le frittage, ainsi que les étapes de broyage, n'ont donc pas eu de répercussion sur la pureté et la stabilité du BAS-H.

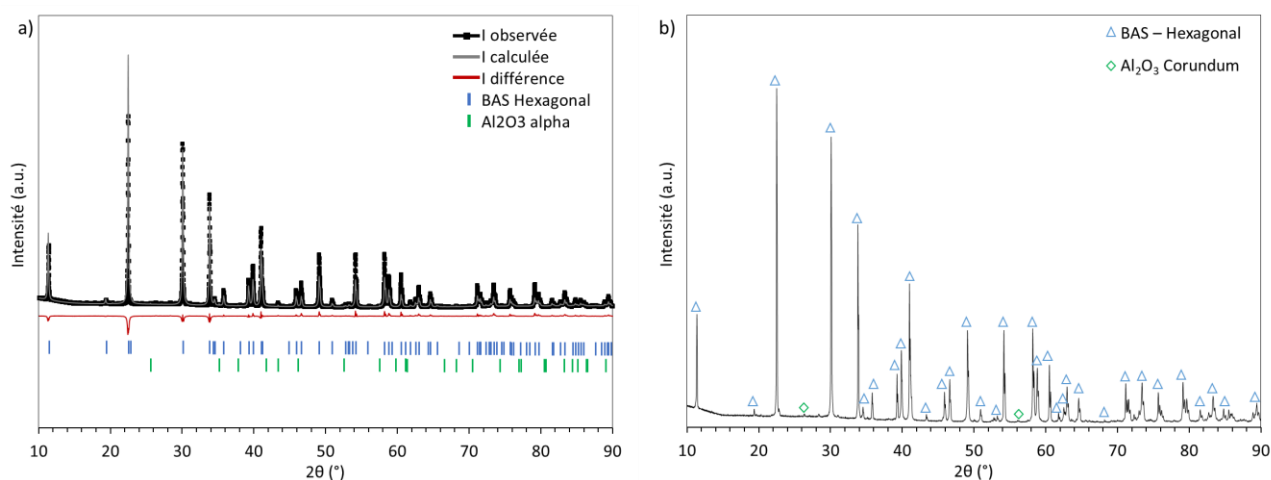


Figure III.2. a) Analyse Rietveld du BAS-H post frittage à 1300°C\_1h et b) Indexation des pics en fonction des indices hkl.

La présence d'alumine résiduelle peut provenir de diverses sources. Elle pourrait être due à une contamination lors des étapes d'élaboration (broyage avec des billes d'alumine) et/ou parce qu'elle est le précurseur ayant la température de fusion la plus élevée, induisant une cinétique réactive plus lente durant la synthèse.

Concernant les échantillons de BAS-H dopés à 1300°C, les diffractogrammes DRX et Rietveld en Figure III.3 montrent les phases présentes dans chaque composition. Pour BH\_1RM ou BH\_1RT, la phase hexagonale est principalement présente avec de l'alumine résiduelle. Le diffractogramme de l'échantillon BH\_1RB présente ces mêmes phases, avec l'apparition de la phase monoclinique du BAS.

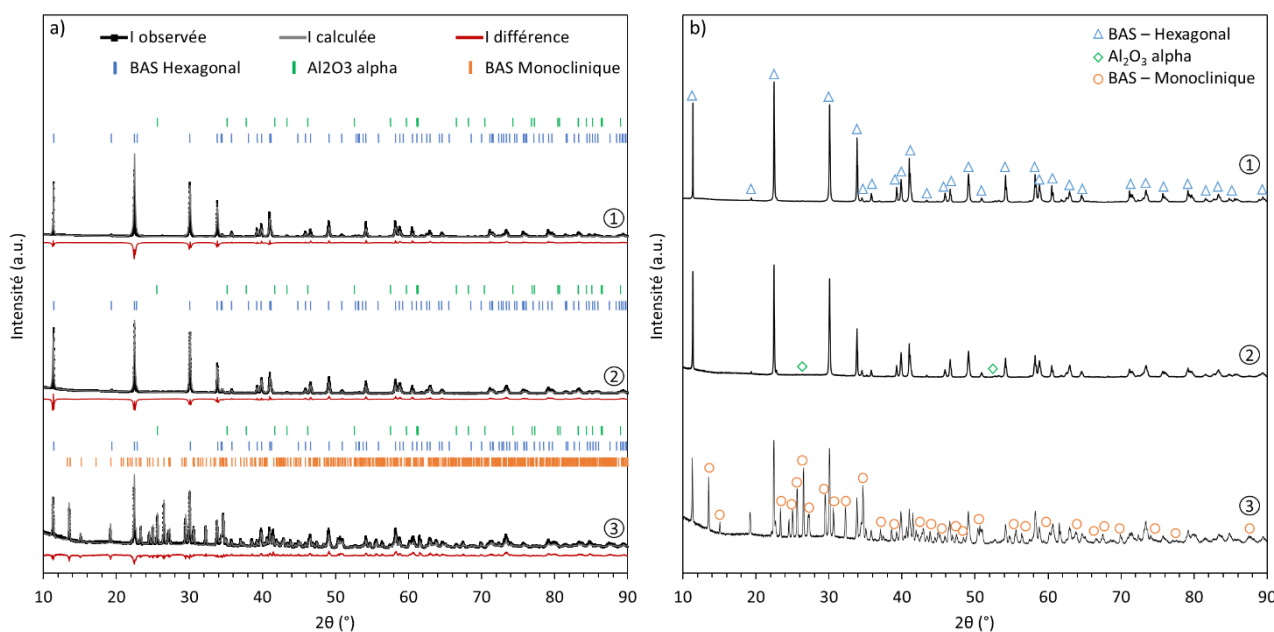
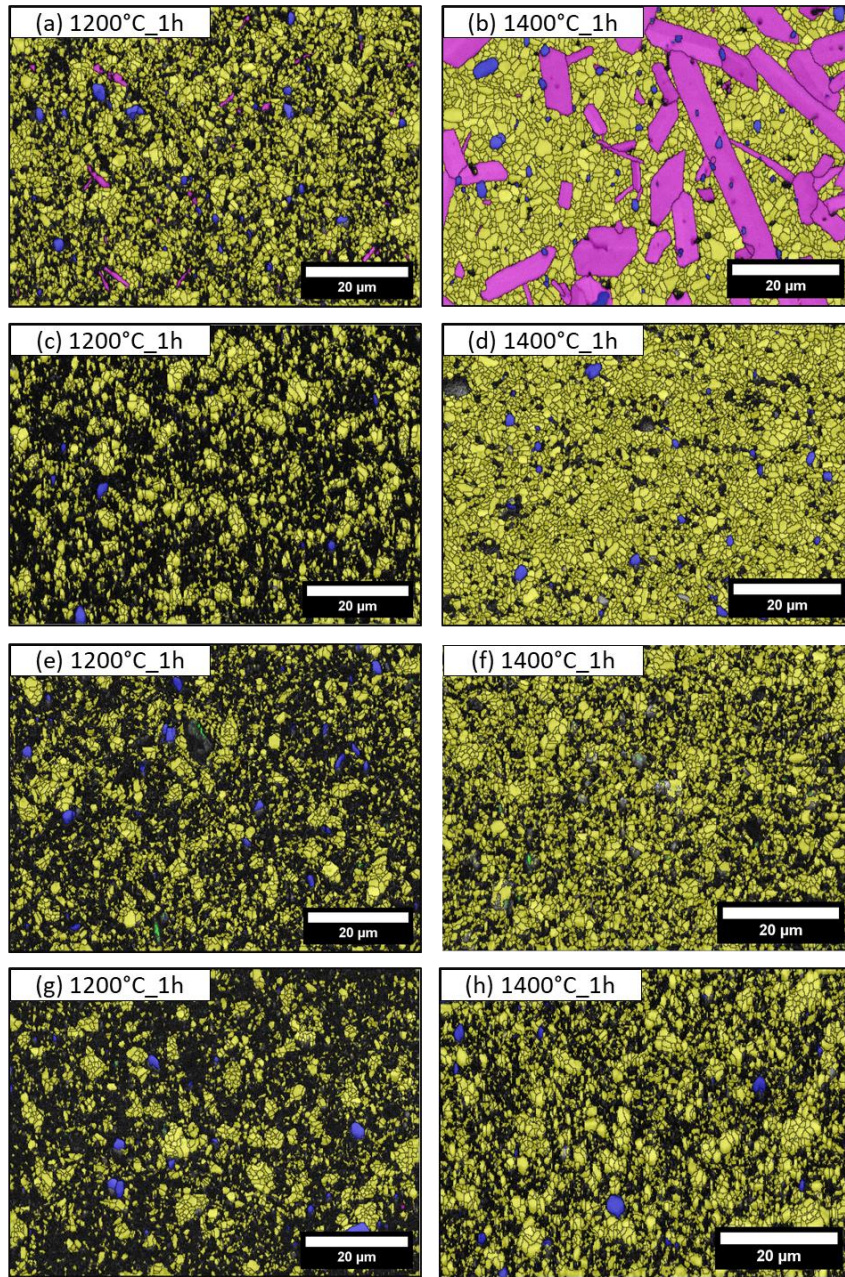


Figure III.3. a) Analyse Rietveld du BAS-H dopé post frittage à 1300°C\_1h et b) Indexation des pics en fonction des indices hkl. Avec les compositions suivantes : (1) BH\_1RT, (2) BH\_1RM, (3) BH\_1RB.

## II.2. Evolution microstructurale du BAS-H avec et sans dopage

Par la suite, des analyses microstructurales sont réalisées par EBSD sur du BAS-H pur et dopé à 1%<sub>m</sub>, frittés à des températures comprises entre 1200°C et 1600°C pendant 1 ou 10 heures sous air. La Figure III.4 illustre des micrographies sélectionnées d'échantillons frittés à 1200 et 1400°C pendant 1h. L'ajout d'additifs de frittage a un effet significatif sur la microstructure. Ce phénomène est plus prononcé pour les échantillons frittés à 1400°C, où le BAS-H non dopé présente une porosité apparente plus élevée comparativement aux autres échantillons de BAS-H dopés. Dans chaque composition, le BAS-H et de l'alumine résiduelle sont détectés. La phase monoclinique est présente lorsque le BAS-H est dopé avec du B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais s'avère transitoire du fait qu'elle disparaît à plus haute température (1600°C) (Tableau III.3). En outre, la phase hexagonale du BAS est stable à partir de 1590°C (Chapitre I, I.). Concernant l'échantillon de BAS-H dopé avec du MgO, l'analyse EBSD permet également de détecter la présence d'une phase spinelle (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) résiduelle.

Le Tableau III.3 présente les données EBSD traitées, incluant la taille des grains, les proportions de phase et la densité relative pour chaque composition. Les résultats indiquent que les additifs de frittage ont efficacement joué leur rôle, conduisant à une densification plus rapide du BAS-H. Ces résultats confirment que le dopage avec 1 %m d'additifs a amélioré le frittage du BAS-H, même à basse température, par rapport aux échantillons non dopés frittés dans les mêmes conditions.



(i)






Phase	BAS Hexagonal	BAS Monoclinique	Alumine- $\alpha$	Spinnelle $MgAl_2O_4$	Porosité
Laue	P6-mcm	I2-c	-3m	Fd-3m	-
Couleur					

Figure III.4. Etude de croissance des grains par EBSD pour chaque composition : (a & b) BH\_1RB, (c & d) BH\_1RT, (e & f) BH\_1RM, (g & h) BAS non dopé et (i) analyse de phase / couleur.

Tableau III.3. Taille de grain moyenne et composition de phase extraite de l'analyse EBSD et densité relative mesurée par méthode d'Archimède des échantillons frittés pendant 1h et 10h en fonction de la température.

#	Température de frittage (°C)	Densité relative $\pm 0,5$ (%)		Taille de grain $\pm 0,05$ ( $\mu\text{m}$ )		Analyse quantitative de phase EBSD (%m) ( $\approx 1,5$ %m d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ résiduel)			
		1 h	10 h	1 h	10 h	1 h		10 h	
						BAS-H	BAS-M	BAS-H	BAS-M
BH_un	1200	63	65	2,79	2,77	98,5	-	98,5	-
BH_1RT		64	65	2,70	2,75	98,5	-	98,5	-
BH_1RM		64	65	2,70	2,74	98,5	-	98,5	-
BH_1RB		68	70	2,77(BAS-H) – 3,42(BAS-M)	4,01(BAS-H) – 9,60(BAS-M)	93,5	5	1,5	97
BH_un	1300	65	67	2,83	2,80	98,5	-	98,5	-
BH_1RT		71	72	2,73	2,79	98,5	-	98,5	-
BH_1RM		72	73	2,75	2,78	98,5	-	98,5	-
BH_1RB		75	77	3,31(BAS-H) – 6,69(BAS-M)	4,23(BAS-H) – 12,26(BAS-M)	57,5	41	0,5	98
BH_un	1400	74	79	2,85	2,82	98,5	-	98,5	-
BH_1RT		85	94	2,83	3,27	98,5	-	98,5	-
BH_1RM		78	82	2,79	2,93	98,5	-	98,5	-
BH_1RB		88	88	3,66(BAS-H) – 9,98(BAS-M)	4,91(BAS-H) – 15,53(BAS-M)	64,5	33	11,5	87
BH_un	1500	84	86	2,89	2,94	98,5	-	98,5	-
BH_1RT		94	97	2,95	3,67	98,5	-	98,5	-
BH_1RM		82	89	2,83	3,06	98,5	-	98,5	-
BH_1RB		95	98	4,70(BAS-H) – 7,77(BAS-M)	5,57(BAS-H) – 9,02(BAS-M)	88,5	10	90	8,5
BH_un	1600	99	99	3,15	3,87	98,5	-	98,5	-
BH_1RT		99	99	3,14	4,22	98,5	-	98,5	-
BH_1RM		99	99	3,16	3,42	98,5	-	98,5	-
BH_1RB		99	99	5,52(BAS-H) – 7,20(BAS-M)	5,84(BAS-H) – none (BAS-M)	96,5	2	98,5	-



Les dopants MgO et TiO<sub>2</sub> n'ont pas entraîné une croissance excessive et hétérogène des grains, avec une augmentation de la taille des grains allant de 2,7 à 4,2 µm. Ces additifs ont facilité la cinétique de frittage du BAS-H avec une évolution homogène des grains tout en préservant la stabilité de la phase hexagonale grâce au Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. En outre, aucune texturation des grains n'a été relevée, confirmant l'isotropie des échantillons post frittage (Annexe A).

Dans le cas du BAS-H dopé avec B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le temps de palier durant le frittage a eu un effet significatif sur la croissance des grains, résultant en une microstructure hétérogène. La Figure III.5 illustre ce cas avec une population de grains bimodale entre les phases BAS-H et BAS-M. Les grains de phase monoclinique ont grossi de 3,4 à 15,5 µm, tandis que les grains de phase hexagonale ont évolué de 2,7 à 5,8 µm. Au sein des grains allongés de BAS-M, il existe une frontière séparant deux grains (joint de macle), qui définit un plan de symétrie miroir, où les plans cristallins des deux grains sont orientés de manière symétrique par rapport à cette frontière.

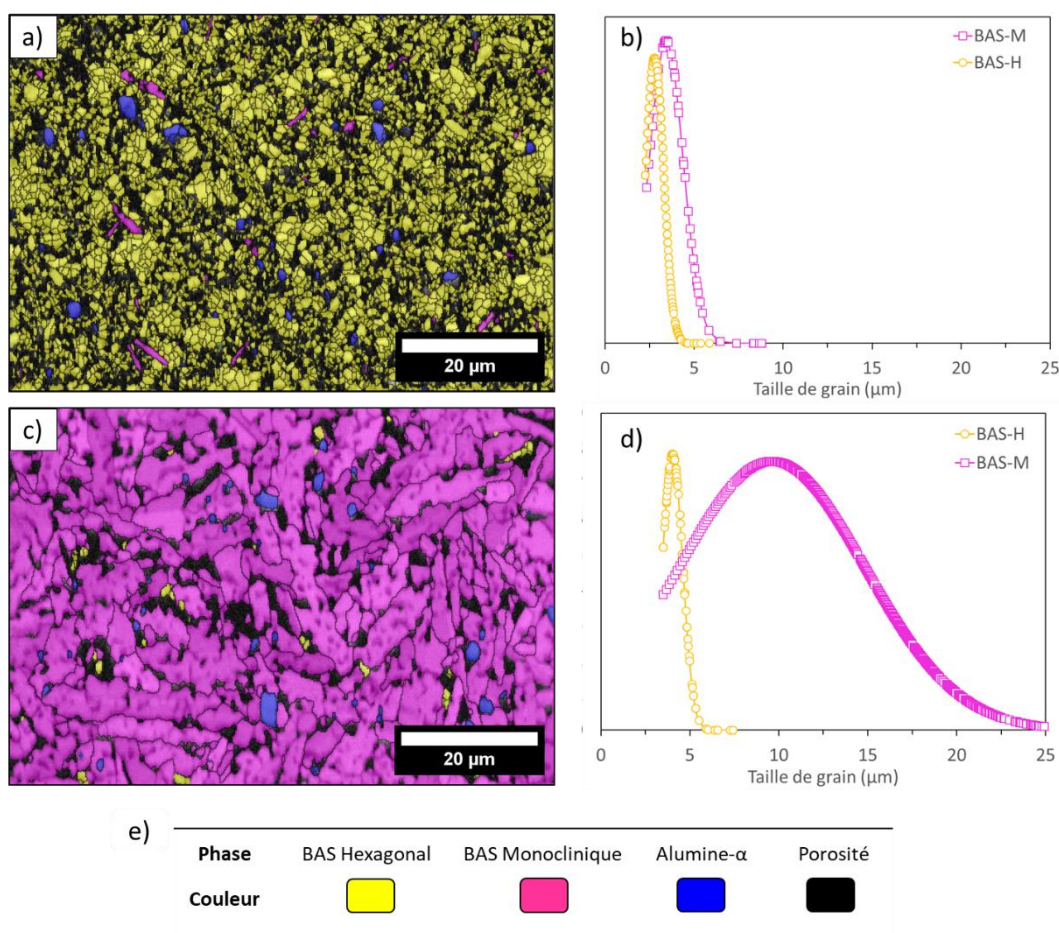


Figure III.5. Microstructure et taille de grain extraits de l'EBSD de BH\_1RB fritté à 1200°C pendant : a) + b) 1h et c) + d) 10h, avec e) analyse de phase.

Le logiciel Atex™ est utilisé pour mettre en évidence ces macles avec une désorientation similaire d'environ 180° dans la direction <001> (Figure III.6). Cela signifie que les plans cristallins de ces grains maclés sont parallèles mais orientés dans des directions opposées. Par ailleurs, aucune texturation préférentielle n'est observée dans ces microstructures avec la phase monoclinique du

BAS. La texturation de ces microstructures hétérogènes a également été inspectée mais n'a pas montré d'orientation préférentielle (Annexe A).

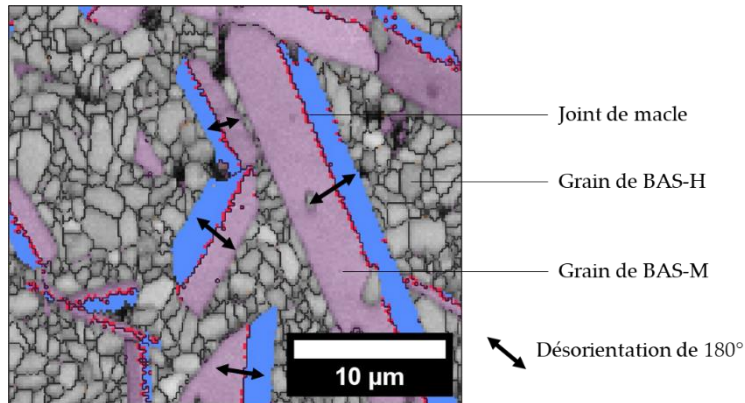


Figure III.6. Analyse des macles par ATEX<sup>TM</sup> issue de l'EBSA sur l'échantillon BH\_1RB fritté à 1400°C\_1h.

En complément de l'étude EBSD, des observations MEB ont également été réalisées sur des échantillons de chaque composition. Cette analyse microstructurale a été effectuée sur des échantillons frittés à 1650°C (110°C en dessous du point de fusion du BAS) avec des durées de palier de 1 et 10h. L'objectif de cette étude est d'obtenir des données supplémentaires sur la taille moyenne des grains pour compléter les données nécessaires aux tracés des cartes de frittage. Plusieurs microstructures sont illustrées dans la Figure III.7, représentant le temps de frittage le plus long (1650 °C pendant 10 heures).

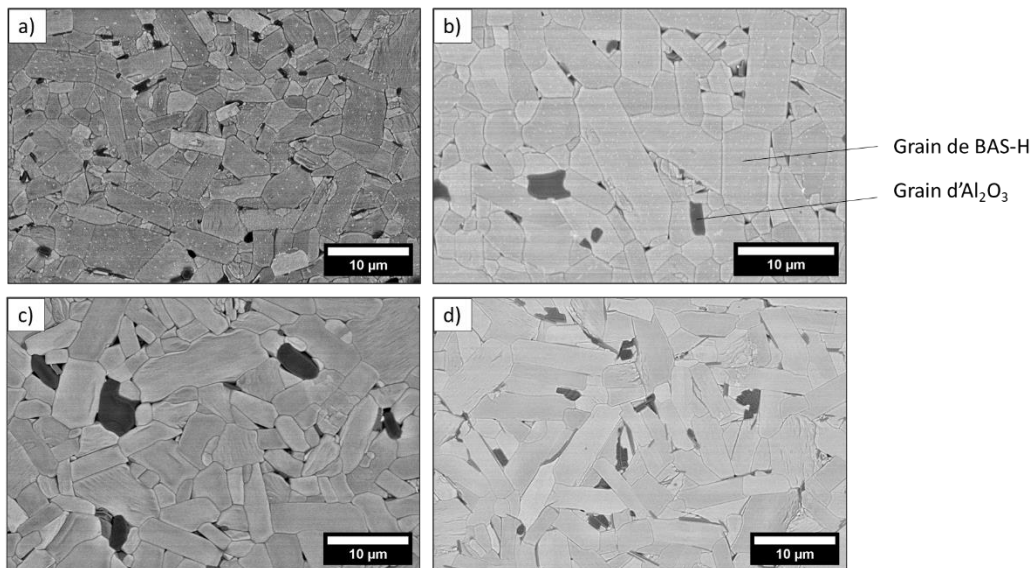


Figure III.7. Microstructures MEB après attaque thermique à 200 °C en dessous de la température de frittage (1650 °C\_10 h) pour chaque composition : a) BH\_un, b) BH\_1RB, c) BH\_1RT, d) BH\_1RM.

Les observations montrent une croissance de grains homogène et régulière avec une porosité intragranulaire qui commence à se former. Cette porosité intragranulaire difficile à résorber indique le début de la séparation entre la porosité et les joints de grains. Par conséquent, la zone de séparation sera indiquée sur les trajectoires de frittage. Le Tableau III.4 présente les résultats de la taille des

grains après frittage (1650°C). Pour chaque composition, la densité relative mesurée est supérieure à 99%, et les analyses par Rietveld indiquent uniquement la présence de la phase hexagonale ( $\geq 98$  %m), ainsi que de l'alumine résiduelle.

Tableau III.4. Taille de grain résultante de l'observation MEB post attaque thermique des échantillons frittés pendant 1h et 10h.

#	Taille de grain $\pm 0,05$ ( $\mu\text{m}$ )	
	1 h	10 h
BH_un	4.27	5.50
BH_1RT	4.61	7.06
BH_1RM	4.54	6.68
BH_1RB	5.69	6.97

Ainsi, la taille des grains pour chaque composition va permettre la construction des trajectoires de frittage en fonction de la température de frittage. Ces trajectoires de frittage aideront à identifier le cycle thermique optimal pour le frittage de la matrice dans le matériau composite, ainsi que pour le BAS-H non renforcé, et fourniront également des informations sur les mécanismes de frittage en phase solide. Après avoir examiné l'évolution des grains au sein de la microstructure pour diverses compositions, des analyses supplémentaires ont été apportées concernant le BAS-H dopé avec l'additif  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

### II.3. Caractérisation du mécanisme lié à l'additif $\text{B}_2\text{O}_3$

L'additif  $\text{B}_2\text{O}_3$  est un agent fondant avec une température de fusion basse (450°C). Cependant, les microstructures obtenues n'ont pas montré la présence d'une phase amorphe. Pour tenter de l'identifier, un frittage à 1000°C suivi d'une trempe à l'air sont effectués sur un échantillon de BAS dopé à 2 %m de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , sans co-dopage au  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ . Cette température a été choisie pour obtenir un état avancé de l'influence de la phase liquide sur la microstructure. Pour mettre en évidence la croissance granulaire du BAS-M, une analyse MEB/EDS est menée sur une zone contenant deux phases distinctes (Figure III.8). Tout d'abord, une cartographie chimique quantitative est réalisée, illustrant une zone comprenant des grains de BAS dans une phase riche en bore. Ensuite, pour soutenir les résultats précédents, une ligne de profil est tracée à travers le grain et la phase riche en bore et pauvre en silicium.

Le bore est présent dans la phase plus sombre entourant le grain, mais pas à l'intérieur du grain lui-même. Les proportions des autres éléments dans le BAS varient également le long de la ligne de profil. Selon les cartographies, cette variation est plus significative avec l'élément Si, dont la concentration est plus faible dans la phase riche en bore. Pour approfondir ce phénomène, cet échantillon est également étudié par EBSD (Figure III.9). L'analyse de phase dans une zone similaire illustre des grains de BAS-H en présence de la phase riche en bore, entourés de grains de BAS-M. Des clichés de diffraction sont effectués pour chacune de ces phases. La phase riche en bore n'a montré aucun signe de diffraction, justifiant sa nature amorphe. L'arrangement des grains de BAS-

H au sein de la phase amorphe suggère l'implication d'un pont liquide transitoire entre ces grains pendant le frittage. Ce pont liquide peut induire des transferts chimiques, conduisant probablement à un mécanisme de frittage en phase liquide.

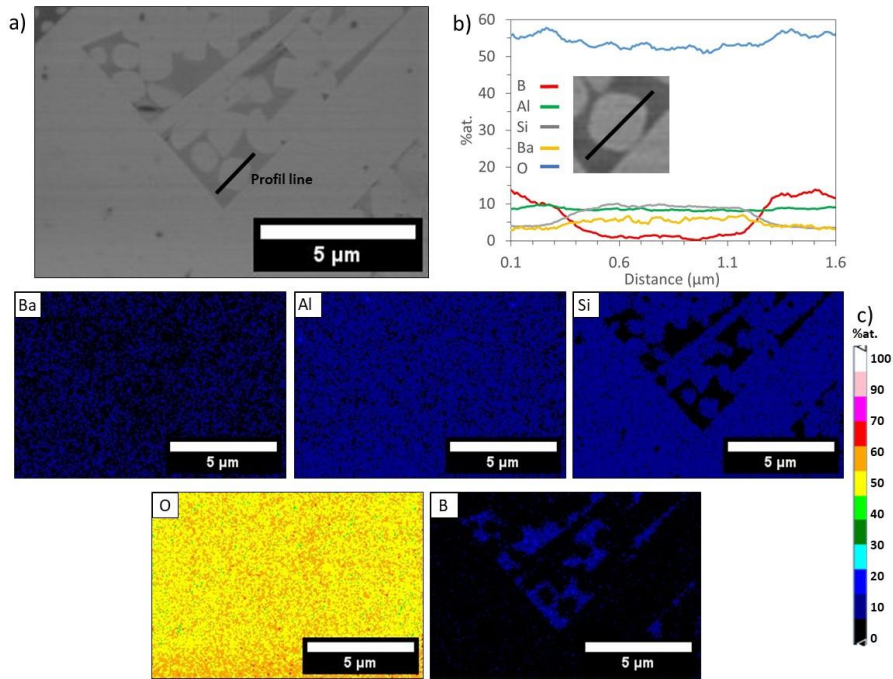


Figure III.8. BAS-H dopé à 2 %m ( $B_2O_3$ ) : a) image en BSED et analyse EDS : b) Ligne de profil d'un grain de BAS et c) Cartographie chimique des éléments en présence.

Après avoir montré l'impact microstructural des additifs, il est maintenant nécessaire d'examiner leur distribution. La partie suivante présente les résultats des analyses WDS visant à confirmer la présence des additifs dans le BAS, malgré leur faible teneur à 1 %m.

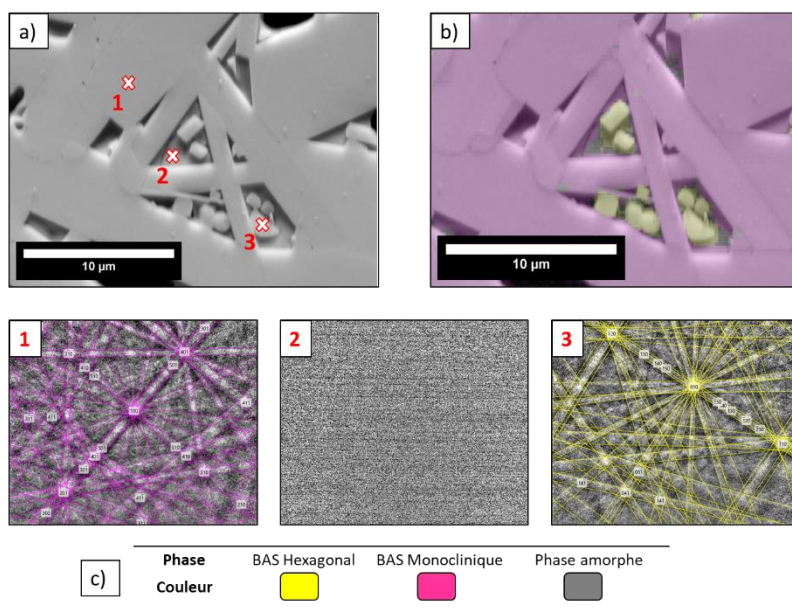


Figure III.9. BAS dopé à 2 %m ( $B_2O_3$ ) avec a) image électronique à diffusion frontale (FSD), b) analyse de phase EBSD, Cliché de diffraction aux points 1 : BAS hexagonal, 2 : phase amorphe, 3 : BAS Monoclinique et c) couleur de phase correspondante.

## II.4. Répartition des éléments dopants

Les résultats précédents ont démontré l'effet positif des additifs de frittage MgO, TiO<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, leur incorporation peut entraîner la déstabilisation de la phase hexagonale du BAS. C'est pourquoi le Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est choisi comme co-dopant pour remédier à ce phénomène. A l'échelle de structure cristalline, en corrélation avec les règles de Goldschmidt [50], les cations dopants sont représentés en Figure III.10 pour visualiser le type de site qu'ils occuperont. Les petits cations B, Mg, Ti préfèrent les sites tétraédriques, tandis que le plus grand cation Rb tend à préférer les sites octaédriques dans la structure hexagonale du BAS.

L'élément Rb est donc essentiel pour minimiser les distorsions dans le réseau cristallin du BAS hexagonal. La substitution de Ba par Rb renforce la liaison cation-oxygène en raison de la taille ionique plus grande de l'ion Rb [6,33,54–57]. En effet, sans co-dopage avec l'élément Rb, l'insertion de petits cations dans la structure hexagonale du BAS entraînera un réarrangement des couches tétraédriques. Ces distorsions se produisent particulièrement aux sites octaédriques, ce qui peut conduire à la déstabilisation de la phase hexagonale vers la phase monoclinique [35,36,44,52]. La Figure III.10 montre la structure des phases hexagonale et monoclinique du BAS, en utilisant le logiciel Vesta™ basé sur les fichiers CIF (Crystallographic Information File) de la base de données « American Mineralogist Crystal Structure » [202].

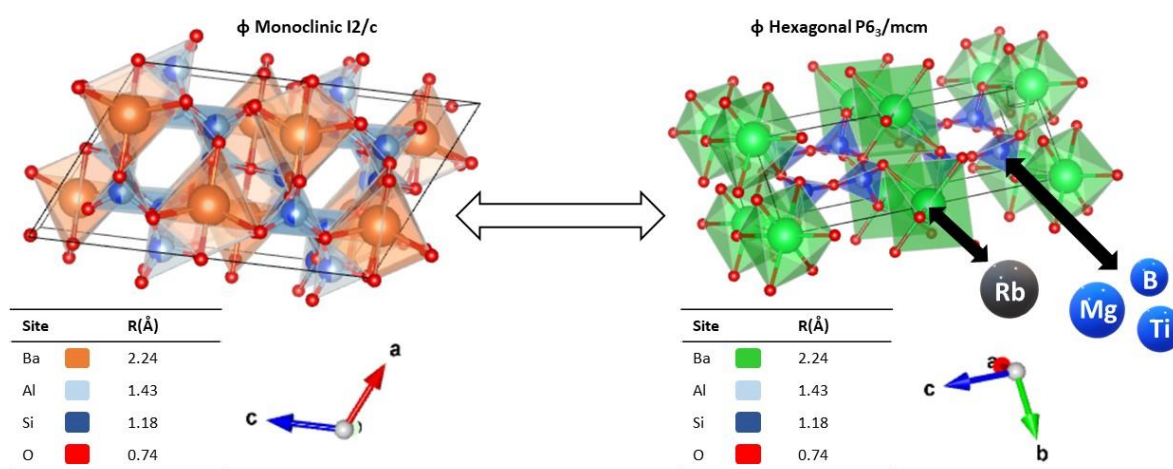


Figure III.10. Représentation des structures hexagonale et monoclinique du BAS avec l'insertion d'éléments dopants.

A l'échelle microstructurale, du fait de la faible proportion des additifs utilisés qui est dans la limite de l'incertitude de l'EDS (1 %m), l'analyse WDS a été choisie et réalisée sur des échantillons de BAS dopés, frittés à 1400 °C. Premièrement, il est notable que dans chaque composition, il existe une distribution localisée des éléments Al et O. Cette observation confirme la présence d'alumine résiduelle et soutient les résultats obtenus par DRX.

Pour l'échantillon BH\_1RT (Figure III.11), le Rb et le Ti présentent une distribution relativement hétérogène au sein de la matrice BAS. En outre, la cartographie de l'élément Rb montre quelques zones localisées. Ainsi, des analyses qualitatives ponctuelles sont effectuées sur une zone où Rb est

localisé et une autre où Rb et Ti sont présents de manière plus homogène. Les spectres mettent en évidence la présence des éléments dopants Rb et Ti (points 1, 2) sur chacune des zones. A noter que les cartographies montrent également des zones communes entre les éléments Rb et Al (point 2). Or, ces zones présentent une concentration plus faible en Al par rapport à d'autres régions contenant des grains d'alumine, où il est plus concentré. Il existe donc potentiellement une affinité spécifique entre ces deux éléments, conduisant à l'apparition d'une phase intermédiaire qui pourrait être du mono-aluminate de rubidium ( $\text{RbAlO}_2$ ) [225].

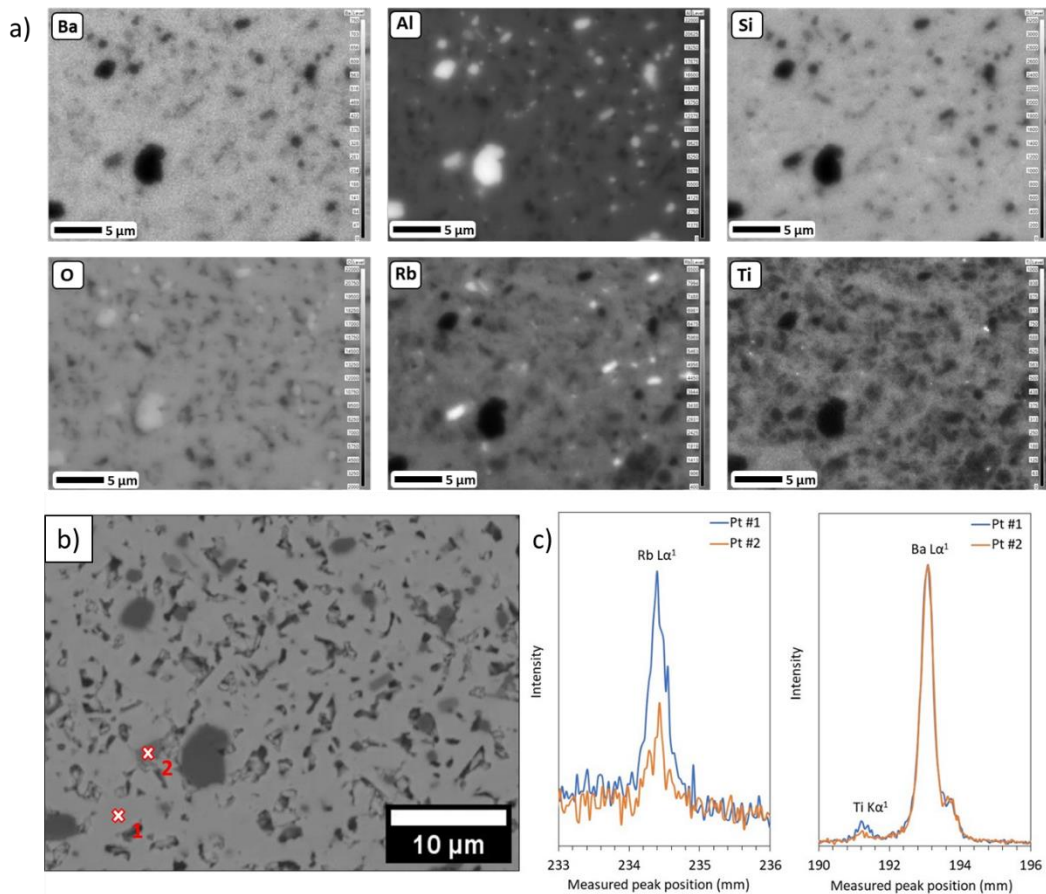


Figure III.11. Analyse WDS sur BH\_1RT fritté à 1400°C\_1h : a) cartographies, b) pointés et c) spectres correspondants.

Concernant l'échantillon BH\_1RM (Figure III.12), la distribution de l'élément Mg est très hétérogène. Les cartographies montrent une localisation de Mg qui est associée aux éléments Al et O, confirmant la formation du spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , comme cela est indiqué par les analyses EBSD. En outre, il a été observé en EBSD que les microstructures de BH\_1RM frittées à des températures plus élevées ( $>1400^\circ\text{C}$ ) montrent une présence de plus en plus réduite d'alumine résiduelle, remplacée par la formation du spinelle (Figure III.13). La distribution hétérogène du Mg et sa réactivité indiquent que son influence en tant qu'additif de frittage du BAS est remis en cause. Certains travaux ont mis en évidence l'utilisation de MgO comme dopant pour déstabiliser la phase hexagonale [36,226]. Cet effet a également été observé dans ces travaux (Tableau III.3). De plus, les mesures de densité justifient que MgO joue bien un rôle en tant qu'additif de frittage pour le BAS. Ces résultats indiquent que malgré la distribution hétérogène du Mg, une petite quantité semble encore réagir avec le BAS. Des analyses ponctuelles qualitatives sont effectuées sur des régions avec différents

contrastes pour déterminer la présence des éléments dopants. L'élément Mg est très faiblement présent dans la matrice BAS (points 1, 2) mais fortement abondant dans les régions contenant de l'alumine résiduelle (points 3, 4).

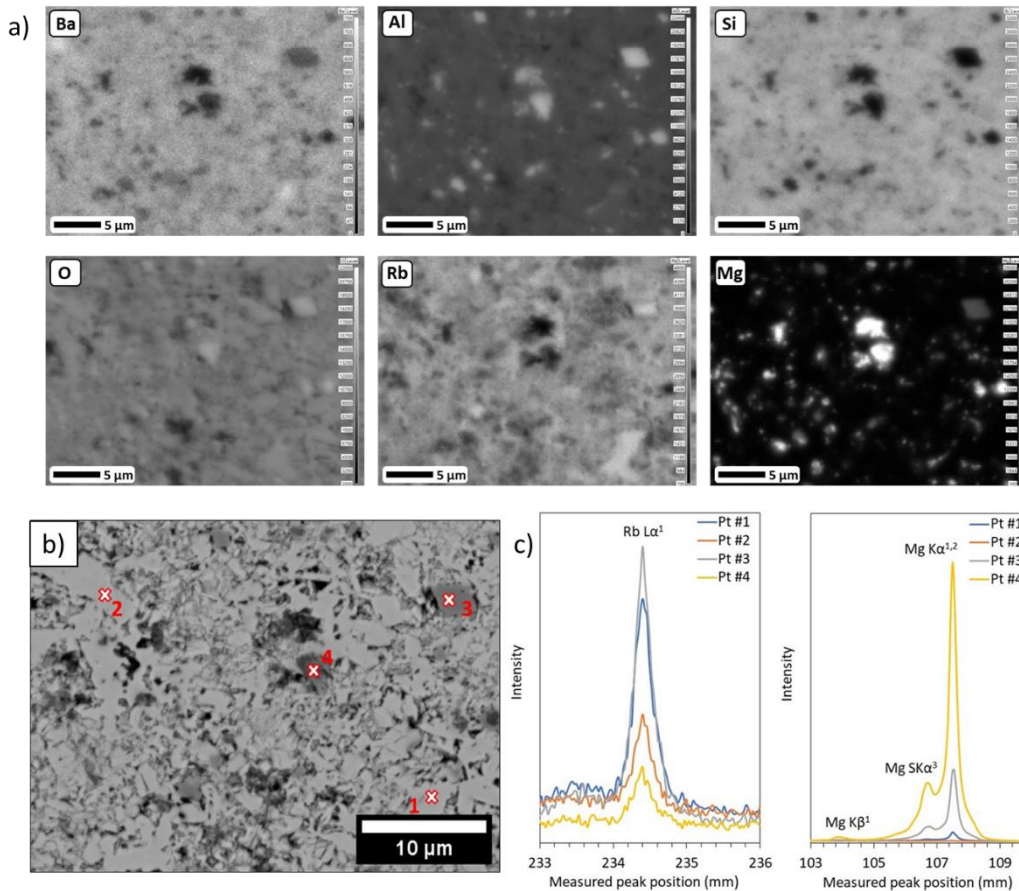


Figure III.12. Analyse WDS sur BH\_1RM fritté à 1400°C\_1h : a) cartographies, b) pointés et c) spectres correspondants.

Cela justifie que le Mg a une forte affinité avec l'Al provenant de l'alumine résiduelle, conduisant à la formation du spinelle  $MgAl_2O_4$ . Concernant l'élément Rb, il semble être présent de manière constante à la fois dans la matrice BAS et dans les régions où l'Al est concentré (point 3).

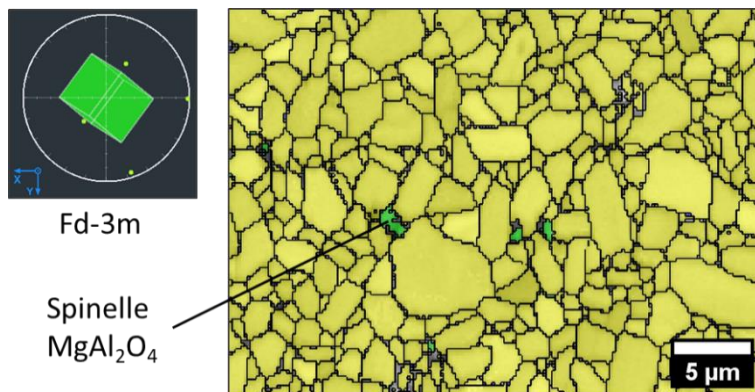


Figure III.13. Analyse de phase EBSD sur Atex™ de BH\_1RM post frittage à 1600°C avec la présence de spinelle résiduelle  $MgAl_2O_4$  à la place d'alumine.

Dans le cas de l'échantillon BH\_1RB (Figure III.14), les micrographies MEB et les cartes WDS ont révélé la présence de grains de taille importante dans la microstructure. Les éléments B et Rb sont répartis de manière hétérogène, leur concentration étant plus faible dans ce type de grain. L'analyse EBSD réalisée avant cette caractérisation a identifié ce grain comme étant associé au BAS-M. L'absence ou la faible concentration de B dans les grains associés à la phase monoclinique peut sembler contre-intuitive au départ. Cependant, il semble être localisé aux joints de grains. En augmentant le grossissement pour étudier les joints de grains, des zones contrastées apparaissent aux jonctions triples des joints de grains (Figure III.14 c)).

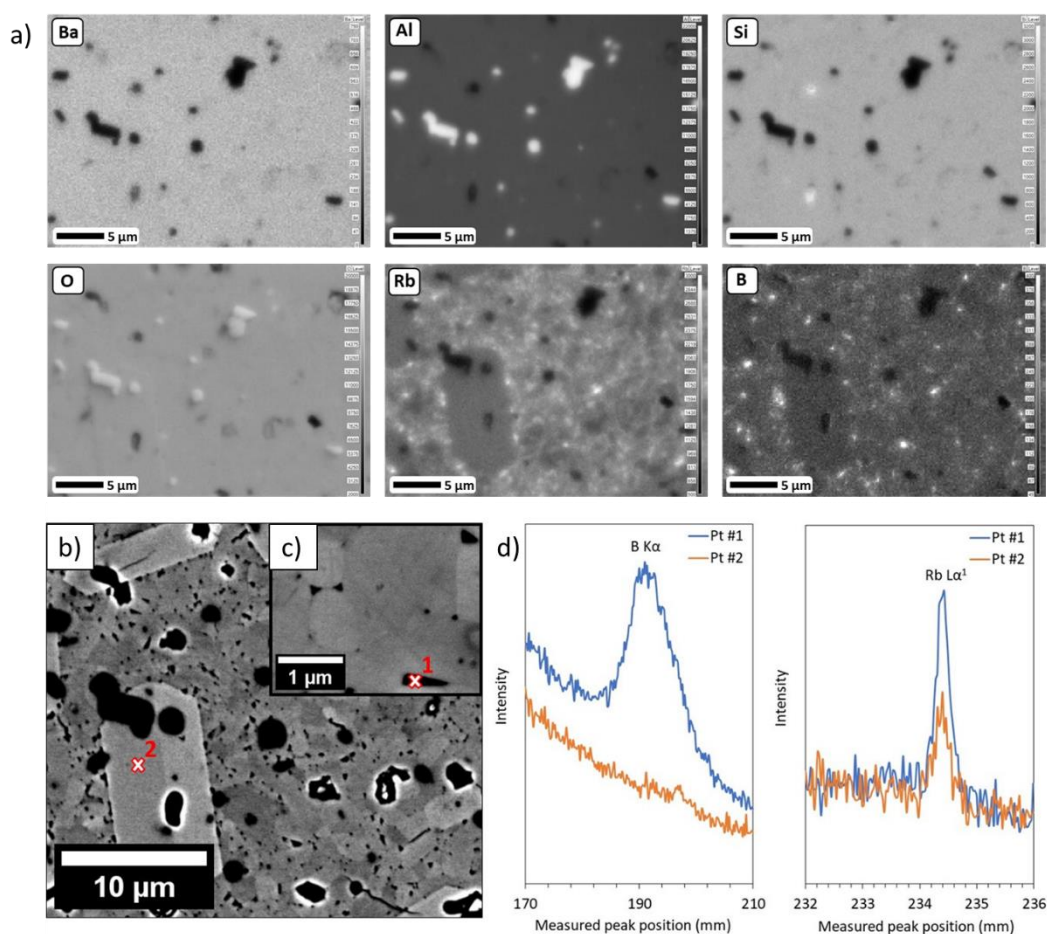


Figure III.14. Analyse WDS sur BH\_1RB fritté à 1400°C\_1h : a) cartographies, b) pointés et c) spectres correspondants.

Pour vérifier cette hypothèse, des analyses qualitatives ponctuelles sont effectuées au niveau d'une jonction triple et dans un grain de taille conséquente associé au BAS-M (points 1, 2). Les spectres montrent que l'élément B est présent dans la jonction triple mais pas dans le grain de BAS-M. L'élément Rb est présent à la fois dans le grain et la jonction triple, bien que sa concentration soit plus faible dans le BAS-M. Ainsi, il apparaît que les éléments Rb et B ont une affinité spécifique, formant une phase intermédiaire aux joints de grains. Le fait que B se trouve dans cette zone est cohérent puisqu'il agit comme agent fondant, ce qui n'est pas le cas pour Rb. Cependant, de précédents travaux ont montré qu'il est possible de former des espèces intermédiaires entre les composants  $B_2O_3$  et  $Rb_2O$  [227], ce qui peut justifier leur présence commune dans ces régions. Par la suite, l'influence des dopants est également étudiée par dilatométrie pour déterminer l'énergie



d'activation du frittage pour chaque composition. Ces données viendront compléter l'étude de l'influence des additifs sur les microstructures étudiées précédemment, notamment en ce qui concerne l'évolution de la densité relative avec la température.

## II.5. Bilan de l'influence des additifs sur la microstructure

L'étude menée sur le monolithe BAS-H non dopé a confirmé la nécessité d'explorer des alternatives pour initier le frittage à des températures plus basses. Afin de protéger les propriétés mécaniques des fibres, des additifs de frittage ( $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) sont introduits. En effet, en tenant compte des règles de Goldschmidt [50], il est possible d'établir des équations de Kroger-Vink pour mettre en évidence les substitutions potentielles entre les éléments des additifs et les constituants du BAS (Chapitre II, I.3). Les éléments Mg et B peuvent se substituer préférentiellement aux éléments Al et Si, respectivement. Ces substitutions peuvent conduire à des défauts de type lacune d'oxygène. Dans le cas du frittage de céramiques oxydes, la diffusion de l'oxygène se produit principalement à travers les lacunes, expliquant l'importance de ces additifs pour promouvoir une augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène. Quant à l'élément Ti, il tend également à se substituer préférentiellement à l'élément Al, générant dans ce cas des défauts de type lacune cationique. De même, si le processus de frittage du matériau est limité par la diffusion d'une espèce cationique, l'additif  $\text{TiO}_2$  augmentera la concentration en lacunes cationiques pour faciliter la diffusion de cet élément pendant le frittage.

Les essais initiaux avec du BAS dopé à 0,5 %m d'additifs de frittage ont montré leur influence en termes de densité relative ( $\approx 70\%$ ) par rapport au BAS non dopé (64%). Cependant, les analyses DRX post-frittage de ces échantillons de BAS-H dopé ont indiqué une déstabilisation partielle de la phase hexagonale en monoclinique. Dans ce contexte, un autre additif est employé pour empêcher la déstabilisation du BAS hexagonal. Pour résoudre ce problème, le dopant  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  est envisagé. Le dopage du BAS-H avec cet additif est initialement testé seul pour déterminer son effet sur le frittage. En raison de la similarité des éléments Rb et Ba dans le BAS, une substitution partielle est possible, conduisant potentiellement à la formation de défauts de type lacunes d'oxygène. Cependant, cette possibilité n'est pas confirmée, car la densité relative est restée similaire à celle du BAS-H non dopé. Il semble donc que le Ba ne soit pas un élément limitant dans le frittage du BAS. Néanmoins, le  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  est introduit en co-dopage avec d'autres additifs pour évaluer son influence sur la stabilisation de la phase hexagonale. Les analyses DRX ont effectivement démontré que la présence en co-dopage de  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  joue un rôle crucial dans la stabilisation de la phase hexagonale. Étant donné que  $\text{Rb}^+$  a un rayon ionique plus grand que  $\text{Ba}^{2+}$  (1,52 Å et 1,35 Å, respectivement [228]), il provoque une plus grande gêne stérique au sein de la structure cristalline de la phase hexagonale. Par conséquent, une énergie significativement plus élevée est requise pour déstabiliser la phase hexagonale au niveau de la structure.

Cependant, bien que la présence de  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  ait limité la déstabilisation de la phase hexagonale en phase monoclinique lors du co-dopage avec  $\text{B}_2\text{O}_3$ , elle n'a pas réussi à l'empêcher complètement, contrairement aux autres additifs de frittage. Cette déstabilisation peut être contrôlée par divers paramètres, tels que la proportion d'additif de frittage  $\text{B}_2\text{O}_3$  et de stabilisant  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ , qui peuvent

être ajustés, ainsi que la température ou le temps de palier de frittage. Cette transformation de la phase hexagonale vers la phase monoclinique est probablement due à l'incorporation de l'élément B au sein de la structure. Plusieurs références suggèrent que la transformation de phase a tendance à être facilitée lorsque le cation est petit [6,36,44,229,230]. Cela est corroboré par les résultats obtenus avec les autres additifs utilisés seuls, où le dopant  $B_2O_3$  entraîne une déstabilisation significative de la phase hexagonale par rapport aux autres. L'insertion d'un élément aussi petit que le bore au sein de la structure peut facilement induire une déformation du réseau cristallin, favorisant un réagencement des tétraèdres et, par conséquent, facilitant la transition de la phase hexagonale vers la phase monoclinique du BAS [4,6,36].

D'après les résultats de frittage, la présence des éléments Mg et Ti ont activé un mécanisme de frittage en phase solide par substitution de l'Al. Les microstructures observées par EBSD (Figure III.4) ont révélé un frittage plus avancé pour une même température. Il est donc possible de considérer que le frittage du BAS est potentiellement limité par la diffusion lente de l'Al. Concernant l'additif de frittage  $B_2O_3$ , le rayon ionique de  $B^{3+}$  dans ce composé est proche de celui de  $Si^{4+}$  (0,27 Å et 0,40 Å, respectivement [228]) et pourrait potentiellement conduire à une substitution partielle avec des défauts électroniques qui pourraient améliorer la diffusion du Si pendant le frittage. Cependant, le  $B_2O_3$  est un agent fondant avec un point de fusion relativement bas (450°C). D'après les différentes microstructures observées en EBSD avec une croissance excessive des grains, il est probable que ce composé conduit plutôt à un frittage en phase liquide. En effet, la densification de cette composition pendant le frittage est très rapide. Toutefois, il n'a pas été démontré que le frittage est initié au point de fusion du  $B_2O_3$ . Cela pourrait être attribué à une variation de la solubilité du  $B_2O_3$  dans le BAS [85]. Par ailleurs, l'analyse EDS et EBSD du BAS dopé avec 2 %m de  $B_2O_3$  indique une phase amorphe riche en bore autour des grains de BAS (Figure III.8 et Figure III.9). L'ensemble de ces caractérisations qui illustrent ce phénomène définissent un mécanisme de dissolution-précipitation. En effet, pendant le frittage, le  $B_2O_3$  devient liquide et peut dissoudre le BAS hexagonal avant de le reprécipiter en BAS monoclinique [195]. La phase liquide formée implique un état désordonné, entraînant une grande mobilité ionique. Cette grande mobilité atomique peut faciliter l'insertion du B dans la structure du BAS afin de former la phase monoclinique. L'analyse EDS a également montré différentes concentrations des éléments et spécifiquement une présence plus faible de silicium dans la phase amorphe. Ce résultat souligne que les éléments dissous par la phase liquide n'ont pas la même solubilité. En outre, ce phénomène est davantage exacerbé à 1400°C où les grains de BAS-M sont les plus conséquents. En effet, lorsque le BAS reprécipite dans la phase liquide à des températures de frittage inférieures à 1600°C, la phase thermodynamiquement stable, c'est-à-dire le BAS-M, se forme, expliquant une telle fraction de phase élevée dans les échantillons dopés avec du  $B_2O_3$ , malgré la présence du  $Rb_2CO_3$ .

Ces grains présentent des macles avec une désorientation constante de 180° dans les directions <001> ou <00-1>, avec une variation d'environ 5°. Ce phénomène de maclage est assez courant dans les aluminosilicates, notamment les feldspaths [17,18,33,231,232]. L'apparition de cette phase monoclinique associée au maclage devient plus prononcée lorsque le temps de palier est plus long. Ainsi, établir un mécanisme de frittage cohérent avec une population de grains bimodale aussi

variable n'est pas simple. En ce qui concerne cette microstructure hétérogène, il serait nécessaire d'étudier en profondeur l'influence que ces macles peuvent avoir sur les propriétés du matériau.

L'analyse microstructurale effectuée sur des échantillons frittés à 1650 °C (100 °C en dessous du point de fusion du BAS) avec des temps de maintien de 1 et 10h a permis d'établir les cartes de frittage. Une croissance homogène et régulière des grains avec une légère porosité intragranulaire a été observée. Cette porosité intragranulaire, difficile à résorber, indique le début de la séparation entre la porosité et les joints de grains. Pour optimiser des céramiques monolithiques de composition BAS-H, une étape de finition par frittage HIP peut être envisagée pour réduire cette porosité intragranulaire et ainsi d'atteindre une densité maximale.

Les éléments Rb, Ti, Mg et B provenant des additifs présentent une distribution inégale plus ou moins significative et localisée. Concernant le BH\_1RB, les analyses WDS ont révélé la présence de B au sein d'une phase présente aux points triples des joints de grains du BAS. Cette observation soutient la présence de la phase liquide résultante de  $B_2O_3$ . De plus, les analyses WDS ont également indiqué la présence de l'élément Rb avec l'élément B dans ces zones. L'affinité de l'élément Rb avec l'élément B pourrait également potentiellement inhiber le rôle de Rb dans la stabilisation de la phase hexagonale. En ce qui concerne BH\_1RM, une forte affinité du Mg avec les éléments Al et O a été mise en évidence, induisant la formation de spinelle  $MgAl_2O_4$ . En raison de la disponibilité limitée de Mg, cela a probablement entravé l'influence du MgO sur le frittage du BAS, justifiant ainsi les performances relativement moindres de cet additif de frittage par rapport aux autres. Cette affinité peut potentiellement poser problème avec les fibres d'alumine lors de la fabrication des OCMC. Enfin, concernant le BAS dopé avec BH\_1RT, l'élément Ti n'est pas distribué de manière homogène, mais il n'est pas localisé comme le Mg. En outre, aucune affinité spécifique n'est observée entre le Ti et d'autres éléments. C'est pourquoi il reste entièrement disponible pour activer un mécanisme de frittage en phase solide, montrant une influence significative, particulièrement à partir de 1400 °C.

### III. Energie d'activation au frittage

L'étude initiale de dilatométrie a mis en évidence l'influence des additifs de frittage en démontrant l'initiation du retrait à plus basse température par rapport au BAS non dopé (Chapitre II, I.6). En s'appuyant sur cette première étude, la vitesse de densification a été tracée en fonction de la température selon chaque composition afin de voir l'effet des additifs de frittage (Figure III.15). L'ensemble des échantillons de BAS-H dopé montre des vitesses de densification plus rapides que le BAS-H non dopé. Différents types de comportement au frittage peuvent être mis en évidence à partir de ces vitesses de densification. La vitesse du BH\_un augmente significativement à partir de 1300°C. La vitesse de densification de BH\_1RT augmente linéairement à partir de 1050°C, comparativement aux BH\_1RB et BH\_1RM qui présentent un plateau comme BH\_un. BH\_1RM présente une vitesse de densification plus élevée que le BAS-H non dopé jusqu'à 1200°C où elle se stabilise avant de croître de nouveau à partir de 1350°C. Il en va de même pour BH\_1RB avec une vitesse de densification quasi constante entre 1250 et 1350°C.

Ces variations peuvent être liées à des mécanismes de frittage qui diffèrent selon les additifs et la température de frittage, influant ainsi sur la vitesse de densification. Par ailleurs, en corrélant ces observations avec les analyses microstructurales, il faut également prendre en compte la disponibilité des additifs dans l'influence de la cinétique de frittage. En effet, l'affinité entre Mg et Al a été mise en évidence par la formation de spinelle  $MgAl_2O_4$ , induisant une influence limitée de l'additif de frittage MgO sur le BAS-H. D'après le système binaire  $MgO - Al_2O_3$  [233], la phase spinelle peut déjà se former à  $1200^\circ C$ , pouvant ainsi justifier que la vitesse de densification de BH\_1RM soit réduite à cette température-là. Concernant BH\_1RB,  $B^{3+}$  de l'additif  $B_2O_3$  peut commencer à s'évaporer aux alentours de  $1300^\circ C$  [234,235], limitant ainsi son influence dans la vitesse de densification qui est alors réduite. À noter qu'aux alentours de  $1400^\circ C$ , les vitesses de densification de BH\_1RM et BH\_1RB sont similaires à celles du BAS-H non dopé, probablement en raison des mécanismes intrinsèques de frittage du BAS qui prédominent sur l'influence des additifs.

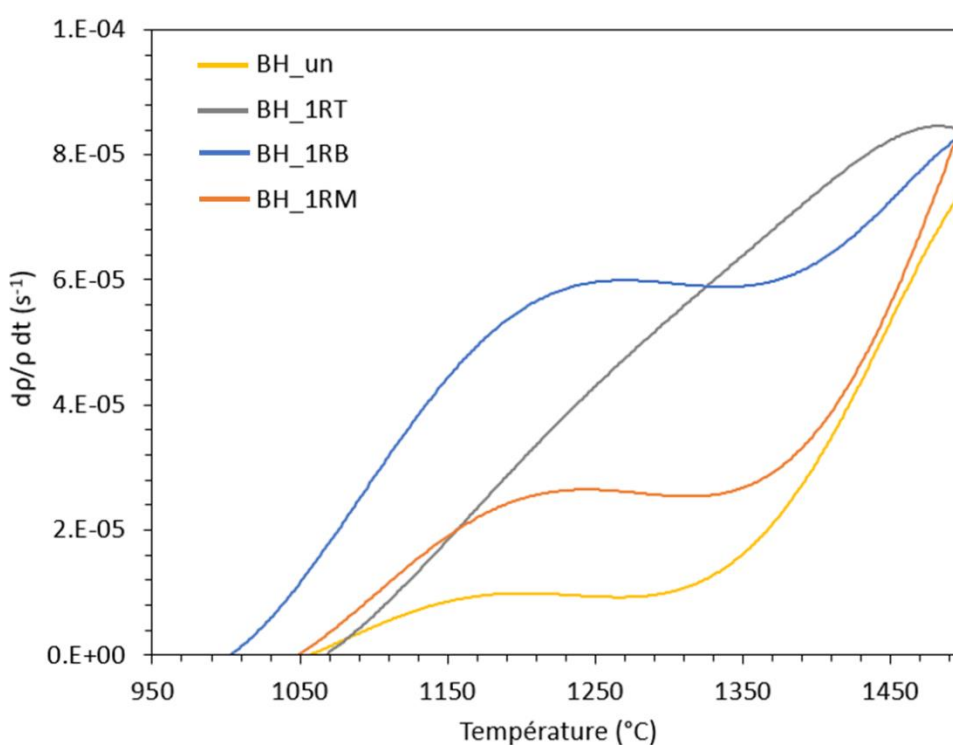


Figure III.15. Comparaison des vitesses de densification en condition anisotherme à  $1500^\circ C$  (rampe à  $5^\circ C/min$ ) en fonction de la température pour chaque composition : BAS-H non dopé et dopé.

Par la suite, des traitements isothermes ont été réalisés afin de souligner l'influence des additifs de frittage en fonction de la densité relative et de la température. Les cycles de température sont sélectionnés pour établir des corrélations avec les résultats EBSD. Les expériences isothermes sont donc effectuées à des températures de  $1300$ ,  $1400$ ,  $1500$  et  $1600^\circ C$  avec un temps de palier de  $10h$  (Figure III.16). Une nouvelle fois, l'influence des additifs est mise en évidence avec une cinétique de densification du BAS-H dopé plus rapide. Les comportements diffèrent toutefois entre les additifs de frittage utilisés. L'influence de MgO est limitée au-delà de  $1400^\circ C$ , induisant une évolution proche du BAS-H non dopé. A l'inverse,  $TiO_2$  a une influence significative dès  $1400^\circ C$ , où une densité relative supérieure à  $90\%$  est mesurée après  $10h$ . Enfin l'additif  $B_2O_3$  montre l'influence la plus significative sur le BAS-H en gagnant rapidement en densité avec une initiation au frittage toujours

en avance par rapport aux autres compositions. Ces résultats viennent confirmer les mesures de densité relative obtenues par poussée d'Archimède.

Dans la continuité de ces travaux, la loi de Herring a été appliquée à ces compositions en s'inspirant de certaines références de la littérature [93,205–208], afin de montrer l'influence des additifs de frittage sur l'énergie d'activation au frittage (Chapitre II, I.6.). La taille de grain  $G$  issue de l'équation de Herring a uniquement été considérée pour les grains de BAS-H dans chaque composition. Étant donné que la taille de grain du BAS-H évolue faiblement,  $G$  a donc été considérée comme constante. Les diagrammes d'Arrhenius sont tracés en fonction de plusieurs densités relatives (70 à 95%) (Figure III.17).

Les coefficients directeurs des régressions linéaires obtenus permettent de déterminer l'énergie d'activation (Tableau III.5), dont les valeurs sont cohérentes par rapport à celles rapportées dans la littérature [206–208]. De manière prévisible, les compositions de BAS-H dopées présentent une énergie d'activation inférieure à celle du BAS-H non dopé. Cet aspect révèle que les additifs de frittage réduisent l'énergie d'activation requise pour le frittage.

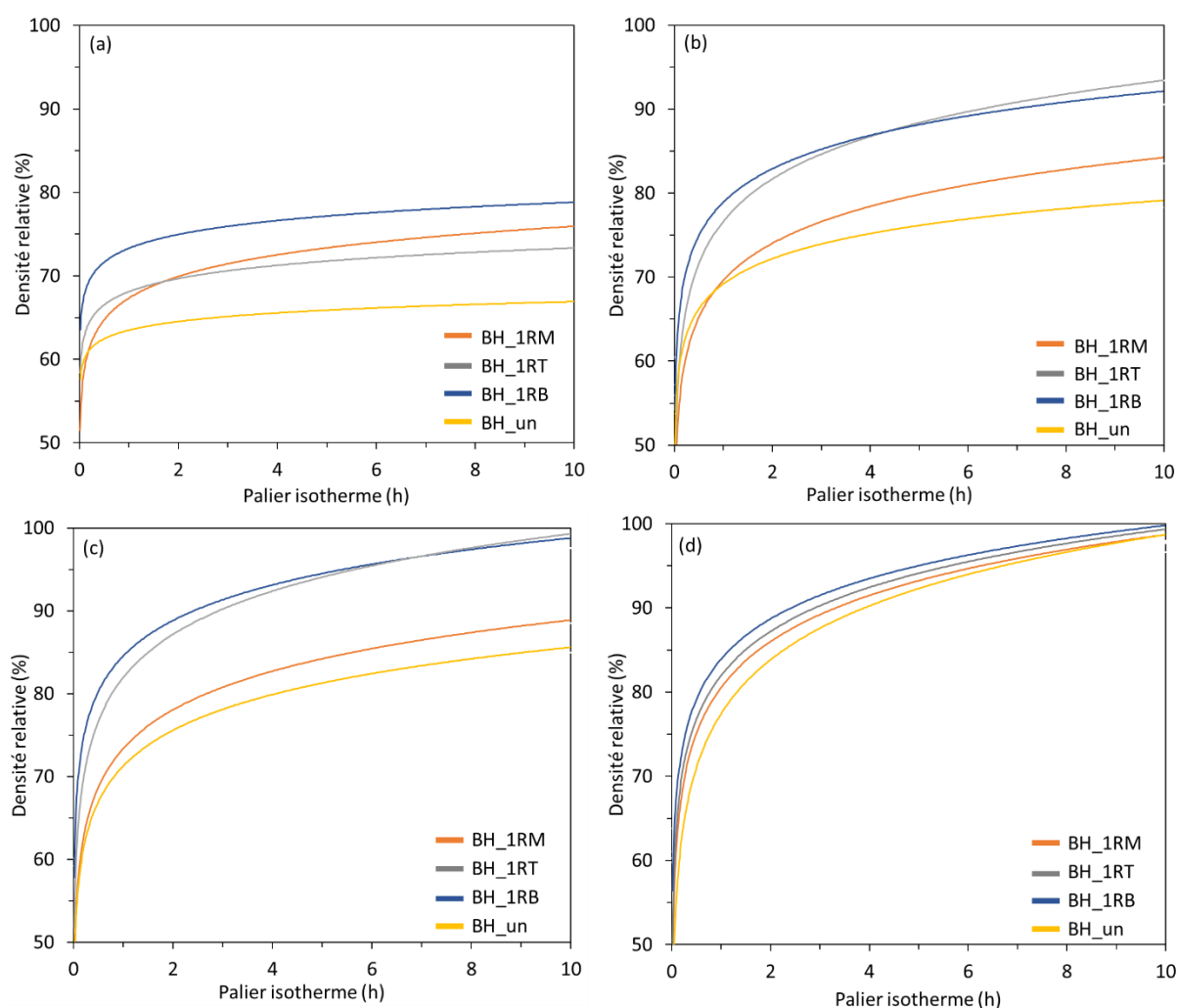


Figure III.16. Courbes de densité relative du BAS-H dopé et non dopé en fonction du temps à différentes températures de frittage : (a) 1300 C, (b) 1400°C, (c) 1500°C et (d) 1600°C, après une rampe de chauffe de 5 °C.min<sup>-1</sup>.

Néanmoins, même si les additifs de frittage impliquent une énergie d'activation plus faible, le comportement doit rester constant avec des régressions linéaires parallèles. En effet, les échantillons BH\_1RM et BH\_1RT indiquent un comportement constant avec une énergie d'activation inférieure à celle de l'échantillon BH\_un. En revanche, l'échantillon BH\_1RB présente un comportement différent, spécifiquement à des densités relatives plus faibles (70%).

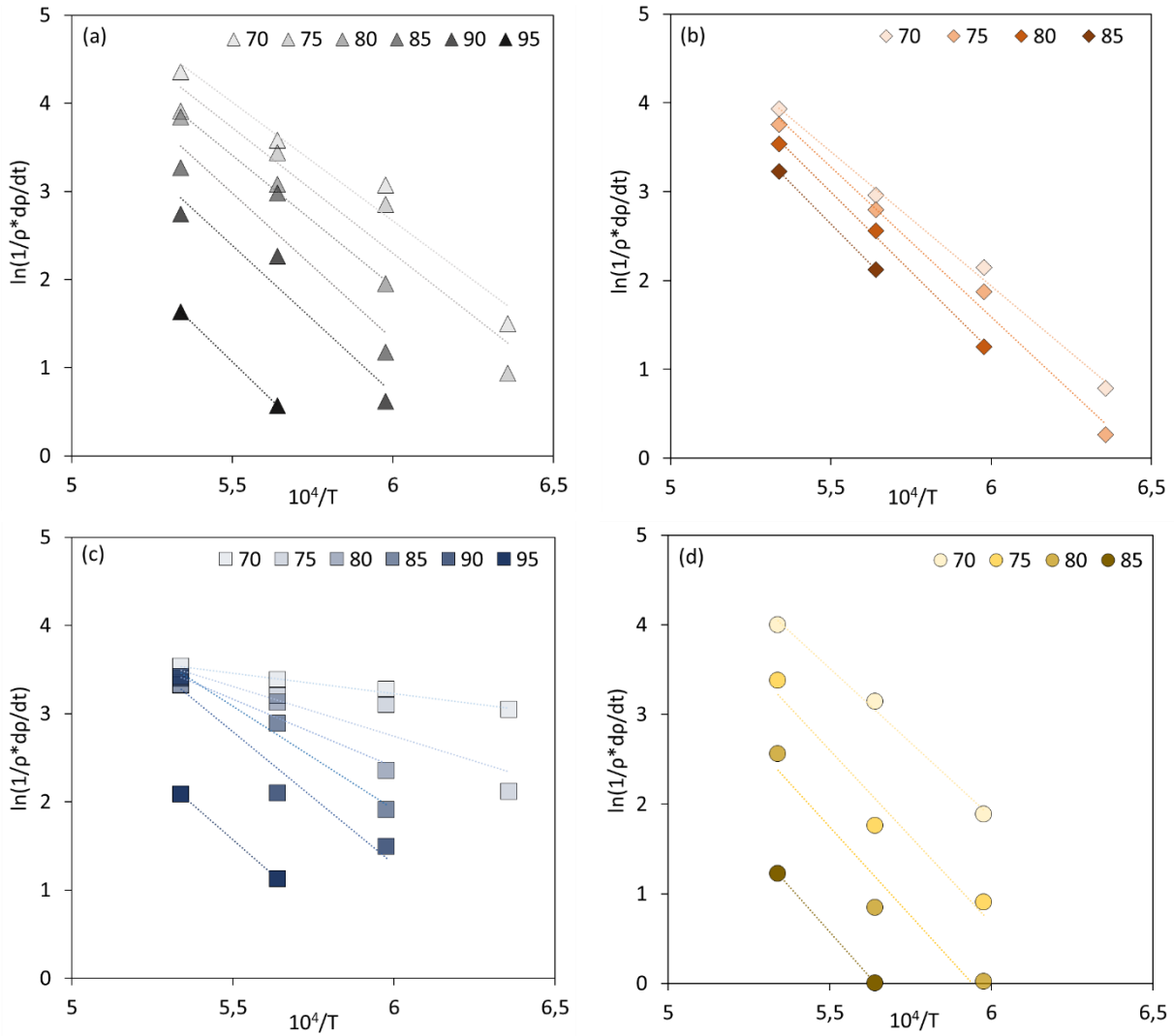


Figure III.17. Courbes de densification avec un graphique d'Arrhenius de  $\ln(\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt})$  en fonction de  $10^4/T$  pour chaque composition : BH\_1RT (a), BH\_1RM (b), BH\_1RB (c) et BH\_un (d) à différentes densités relatives (70%, 75%, 80%, 85%, 90% et 95%).

Le BAS dopé au  $B_2O_3$  présente des énergies d'activation très faibles, justifiant sa densification plus rapide par rapport aux autres compositions. Par la suite, l'énergie d'activation augmente jusqu'à une densité de 90% avant de devenir constante et relativement similaire aux autres compositions. Cette évolution nuancée en fonction de la densité pourrait suggérer qu'il existe plusieurs mécanismes de frittage impliqués pour cette composition. Or, ce résultat peut sembler anormal étant donné que l'énergie d'activation ne dépend pas de la température. En effet, l'additif  $B_2O_3$  semble avoir un effet limité à des températures supérieures à  $1400^\circ C$ . En lien avec les observations sur les vitesses de densification, des études menées par plusieurs travaux [235–237] suggèrent que la concentration de  $B^{3+}$  dérivée de l'additif  $B_2O_3$  tend à diminuer drastiquement à partir de  $1300^\circ C$ . Ainsi, si le  $B^{3+}$

s'évapore avec l'augmentation de la température, l'influence de l'additif  $B_2O_3$  sur le frittage diminuera progressivement jusqu'à sa consommation complète. Cela pourrait d'abord impliquer qu'il existe un mécanisme de frittage en phase liquide qui va prédominer avec une énergie d'activation très faible à basse température. Par la suite, au fur et à mesure que  $B_2O_3$  est consommé, l'énergie d'activation augmente jusqu'à ce que le mécanisme de frittage en phase solide prédomine, entraînant une variation de l'énergie d'activation qui devient constante à des températures plus élevées.

Tableau III.5. Les énergies d'activation en fonction de la densité relative pour chaque composition.

#	Énergie d'activation (kJ/mol)
BH_un	$600 \pm 28$
BH_1RM	$500 \pm 41$
BH_1RT	$450 \pm 46$
BH_1RB	$100 \rightarrow 400 \pm 92$
<b>Augmente à 1500°C, puis se stabilise.</b>	

En résumé, l'évolution constante de l'énergie d'activation du BAS-H dopé avec des additifs MgO et  $TiO_2$  suggère un mécanisme de frittage en phase solide. Tandis que le BAS-H dopé avec l'additif  $B_2O_3$  montre une répercussion variable selon la température, indiquant probablement un mécanisme de frittage avec une phase liquide transitoire. En ce sens, ces comportements de densification viennent corroborer les caractérisations microstructurales précédentes. Concernant les mécanismes de frittage, une méthode d'interprétation a été choisie et mise en relation avec les trajectoires de frittage de chacune des compositions.

## IV. Trajectoires et mécanismes de frittage

Les cartes de frittage, c'est-à-dire la croissance des grains en fonction de la densité relative, sont extraites des analyses EBSD (Tableau III.3) pour mettre en évidence les trajectoires de frittage pour chaque composition avec des temps de maintien de 1 et 10h. Une microstructure homogène est observée pour le BAS-H non dopé ainsi que pour le BAS-H dopé avec MgO ou  $TiO_2$  (Figure III.18). La croissance des grains n'est pas significative entre 1200 et 1600°C, avec une augmentation d'environ 2  $\mu m$ .

Cependant pour les échantillons BH\_1RB, un comportement différent est observé, montrant une croissance significative des grains, en particulier pour les temps de palier plus longs (Figure III.19). Les grains de BAS-H présentent une augmentation modérée d'environ 3 à 4  $\mu m$  jusqu'à 1600°C. Les grains de BAS-M, présentant des phénomènes de maillage, montrent une croissance significative des grains, atteignant un pic à 1400°C ( $\approx 15 \mu m$ ), avant de diminuer à des températures plus élevées. Il est à noter que les mesures de taille effectuées sur les grains de BAS-M ne sont pas réalisées dans des conditions isotropes. Les micrographies EBSD montrent que les grains monocliniques sont

significativement allongés dans une direction par rapport à d'autres qui sont beaucoup moins allongés. Cette mesure de la taille moyenne des grains est donc une approximation, considérant que l'étude repose sur un traitement d'image 2D dans un environnement anisotrope. Ainsi, la taille réelle des grains de BAS-M peut être sous-estimée.

Par la suite, les mécanismes de frittage sont déterminés en corrélant la taille moyenne des grains avec la densité relative. Des régressions linéaires basées sur la densité relative selon les équations de Bernard-Granger [214], permettent de déterminer le mécanisme de frittage en phase solide prédominant. Les résultats sont donnés dans le Tableau III.6 et un exemple de traitement de données de ces équations est présenté en Annexe B. Pour chaque composition, pendant un temps de maintien de 1h, le mécanisme de frittage prédominant des grains de BAS-H semble provenir de la diffusion aux joints de grains. Par conséquent, l'ajout de dopants semble seulement favoriser le même mécanisme prépondérant du BAS-H.

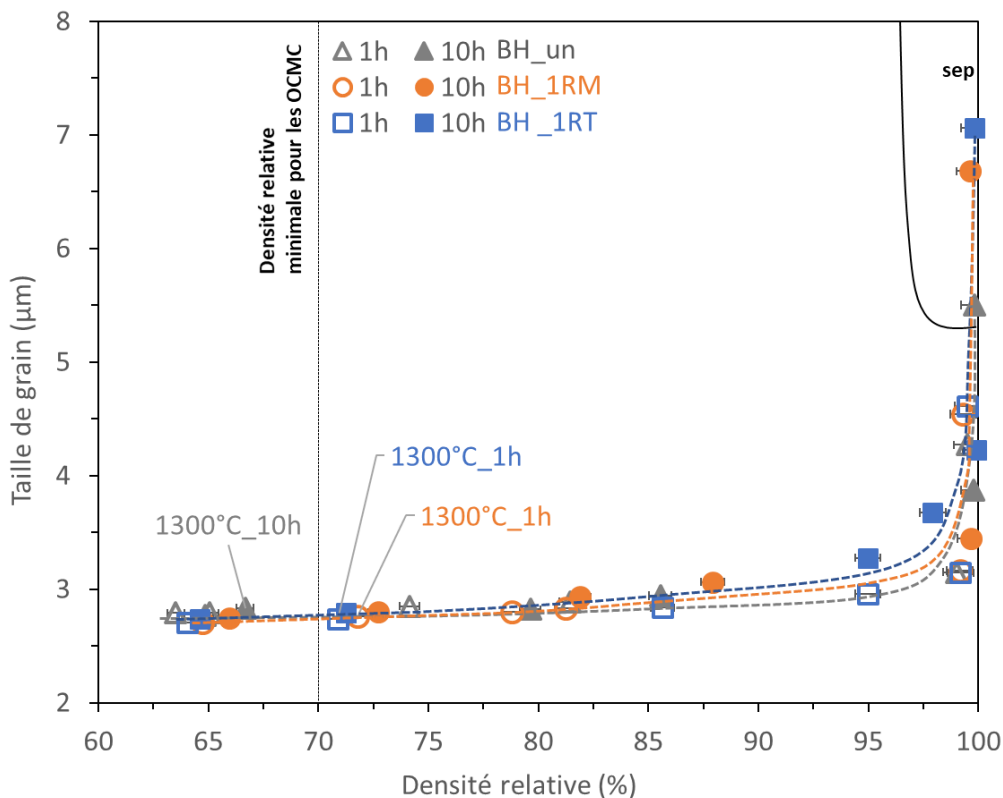


Figure III.18. Trajectoires de frittage de 1200 à 1650°C pendant 1 et 10h pour le BAS non dopé et dopé à 1 %m (MgO ou TiO<sub>2</sub> + Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Le domaine de séparation entre les pores et les joints de grains est représenté par une zone limite nommée « sep ».

Dans le cas de BH\_1RB, la croissance des grains de BAS-H a montré des taux légèrement plus élevés par rapport aux autres compositions, mais le même mécanisme de frittage prédominant est suivi. Le mécanisme de frittage des grains de BAS-M ne peut pas être évalué par la méthode de Bernard-Granger. L'évolution de la croissance des grains est trop hétérogène par rapport à la température, atteignant un pic à 1400°C et diminuant au-delà de cette température. Étant donné que la méthode repose sur des régressions linéaires, une variation aussi significative de la taille des grains conduirait à des résultats incohérents.



Les mécanismes de frittage pour un temps de palier plus long de 10h semblent présenter un comportement similaire, à l'exception de la composition dopée au MgO. En effet, le mécanisme prédominant est gouverné par la diffusion volumique. Il est important de noter que cette transition n'est pas nécessairement spécifique, car il faut comprendre que le coefficient de régression linéaire entre les mécanismes gouvernés par la diffusion volumique et par la diffusion aux joints de grains sont souvent proches pour chaque composition (par exemple :  $1/G^2 = 0.934$  et  $1/G = 0.94$  pour l'échantillon BH\_1RM fritté à 1600°C pendant 10h). Ce fait illustre qu'il existe plusieurs mécanismes de frittage en phase solide.

Finalement, quel que soit le temps de palier de frittage, le mécanisme prépondérant de frittage du BAS-H avec l'ajout de MgO et TiO<sub>2</sub> est semblable à celui du BAS-H sans ajout. Ainsi, MgO et TiO<sub>2</sub> favorisent la diffusion aux joints de grains, induisant une densification plus rapide. A noter l'exception de la composition dopée avec MgO, pour un temps de palier de 10h, où le mécanisme prédominant est régi par la diffusion volumique. Cependant, les trajectoires de frittage du BAS-H dopé avec MgO et TiO<sub>2</sub>, comparées à celles du BAS non dopé, sont similaires, ce qui indique un frittage uniforme sans variation microstructurale significative, même en présence de ces additifs (Figure III.18). Par ailleurs, ces résultats confirment l'étude microstructurale et les courbes de densification qui ont également démontré l'efficacité de ces additifs. Ce comportement est plutôt positif pour le frittage de l'OCMC qui nécessite le moins de contraintes possible pour garantir l'intégrité finale du matériau.

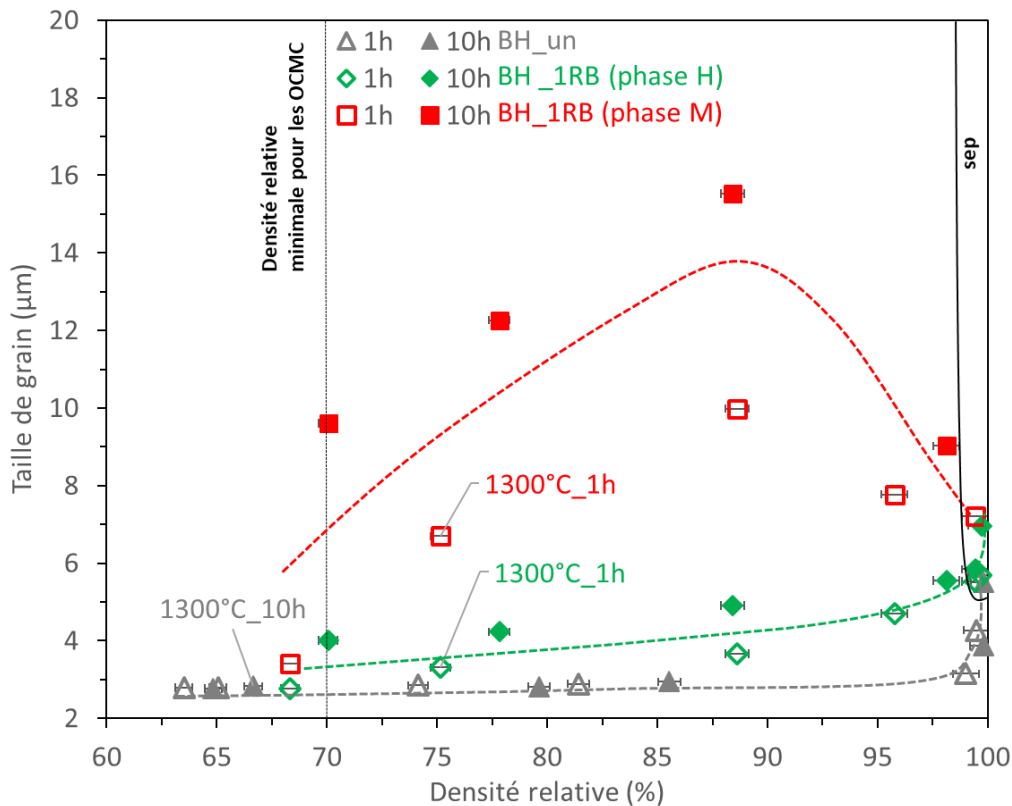


Figure III.19. Trajectoires de frittage de 1200 à 1650°C pendant 1 et 10h pour le BAS non dopé et dopé à 1 %m (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Le domaine de séparation entre les pores et les joints de grains est représenté par une zone limite nommée « sep ».

Les trajectoires de frittage du BAS dopé avec l'additif  $B_2O_3$  (Figure III.19) sont tracées en dissociant les grains de BAS hexagonal et monoclinique. Le mécanisme de frittage des grains de BAS-H a donc pu être défini et est similaire à celui des autres compositions. Cependant, le modèle de B. Granger [214] n'est pas en mesure d'identifier un mécanisme de frittage cohérent pour les grains monocliniques en raison d'une variation de taille significative croissante puis décroissante. Ce résultat renforce l'idée que le modèle de B. Granger [214] est adapté aux mécanismes de frittage en phase solide et non en phase liquide. Or, il est possible que des études complémentaires afin d'avoir plus de points sur la période de croissance des grains de BAS-M auraient pu être exploitables avec la méthode de B. Granger [214].

En outre, l'étude des trajectoires de frittage et les diverses analyses microstructurales du BAS dopé avec  $B_2O_3$  ont fourni des éclaircissements plus précis sur le mécanisme de frittage produit. En effet, le frittage en phase liquide implique que la croissance des grains est attribuée à la dissolution de grains de BAS-H et à leur précipitation en grain de BAS-M. De plus, le temps de palier semble jouer un rôle significatif dans la croissance des grains monocliniques. En effet, les trajectoires de frittage mettent en évidence qu'à des températures de frittage plus basses, les grains de BAS-M ont tendance à croître de manière significative, mais cette tendance s'inverse au-delà de  $1400^\circ\text{C}$ . Ce phénomène diminue à des températures de frittage plus élevées (proches de  $1600^\circ\text{C}$ ).

Tableau III.6. Mécanismes de frittage du BAS-H non dopé et dopé selon des frittages de 1 et 10h sous air avec la méthode de B. Granger [214].

Composition #	Equation prédominante		Coefficient $R^2$		Mécanisme de frittage prédominant		Exposant correspondant (m)	
	1h	10h	1h	10h	1h	10h	1h	10h
BH_un	$1/G^2$	$1/G^2$	0,9645	0,9355	Joint de grain (JDG)	JDG	4	4
BH_1RM	$1/G^2$	$1/G$	0,9561	0,9404	JDG	Diffusion en volume	4	3
BH_1RT	$1/G^2$	$1/G^2$	0,9089	0,9571	JDG	JDG	4	4
BH_1RB (phase H)	$1/G^2$	$1/G^2$	0,951	0,994	JDG	JDG	4	4
BH_1RB (phase M)	-	-	-	-	Dissolution Précipitation	Dissolution Précipitation	-	-

Cela peut s'expliquer par le fait que la solubilité du liquide qui précipite dans le solide est suffisamment élevée pour que la phase liquide disparaisse complètement durant le frittage. En conséquence, la croissance des grains est alors régie par le même mécanisme de frittage en phase solide du BAS-H [88,208]. Il existe également une corrélation avec la thermodynamique du BAS, qui indique l'instabilité de la phase hexagonale en dessous de  $1600^\circ\text{C}$ , favorisant ainsi la formation de la phase monoclinique (Chapitre I, I.3.). Cette conséquence soutient les interprétations précédentes impliquant un mécanisme de phase liquide transitoire en fonction de la température de frittage.

## V. Caractéristiques diélectriques du BAS-H

### V.1. Evaluation de la permittivité relative

La permittivité est une des propriétés sensibles du matériau pour l'application finale. Les standards recherchés en termes de constante diélectrique sont aux alentours de 5 [78,216]. Les travaux de R. Billard [6] ont mis en évidence une constante diélectrique du BAS proche de 7 avec une porosité de 6%, ce qui est cohérent avec les données retrouvées dans la littérature [3,70,238]. Afin d'avoir plusieurs mesures en fonction du taux de porosité et de la composition chimique, des tores de chaque composition de BAS-H dopé et non dopé ont été usinés à partir de pastilles frittées à 1300 et 1600°C (Tableau III.7), sous forme de tores APC7 (Chapitre II, I.7).

L'idée est d'observer le comportement diélectrique en fonction de la porosité pour des matériaux monolithes denses et poreux de manière similaire à la matrice d'un OCMC. Sous les conditions de frittage sous air, les échantillons étudiés sont isotropes, permettant de faciliter les mesures de permittivité et de tangente de perte sur la bande de fréquences allant de 0,05 à 18 GHz. Par ailleurs, aucun phénomène physique, tel que la polarisation des éléments dopants, n'a été observé pour provoquer une variation significative de ces propriétés. Toutefois, des artefacts de mesure dus à des défauts d'usinage sont observés sur l'échantillon BH\_RM\_13.1 (bordure endommagée) qui montre une évolution différente, contrairement aux autres échantillons (Figure III.20).

Tableau III.7. Références des échantillons utilisés pour les mesures de constante diélectrique et de tangente de perte.

#	Traitement thermique	Porosité $\pm 0,5$ (%)	$\epsilon_r$ moy $\pm 10^{-2}$	$\tan \delta$ moy $\pm 10^{-3}$
BH_un13.1		35	4,31	0,013
BH_1RT13.1		29	4,77	0,014
BH_1RM13.1	1300°C_1h	28	4,77	0,069
BH_1RB13.1		25	5,05	0,013
BH_un16.1		2	7,19	0,008
BH_1RT16.1		0,5	7,29	0,007
BH_1RM16.1	1600°C_1h	1,5	7,13	0,008
BH_1RB16.1		1	/	/

En ce qui concerne les mesures, le BAS-H dense (porosité  $< 2\%$ ), avec et sans dopage, présente une constante diélectrique allant de 7,1 à 7,3 (Figure III.20). Ce résultat est cohérent avec les valeurs mesurées par R. Billard [6] et celles de la littérature [3,70,238]. Pour ce qui est des échantillons frittés à 1300°C, la constante diélectrique diminue et varie de 4,3 à 5 (Figure III.20). La variation de la constante diélectrique des échantillons frittés à 1300°C est légèrement plus importante que celle des échantillons frittés à 1600°C, en raison d'une porosité qui varie de 35 à 25 % contre 2 à 0,1 % respectivement. Quand un matériau contient des pores remplis d'air, la constante diélectrique globale du matériau devient une moyenne pondérée de celle du matériau solide et de celle de l'air ou du vide. Comme la constante diélectrique de l'air est beaucoup plus faible que celle du matériau

solide ( $\epsilon_{\text{air}} = 1 < \epsilon_{\text{BAS}} = 7$ ), cela entraîne une réduction globale de la constante diélectrique du matériau. Etant donné que la température de frittage de l'OCMC sera de 1300°C, la constante diélectrique du BAS-H fritté à cette température peut donc être transposée à la matrice de l'OCMC. Cependant, les OCMC fabriqués contiennent une certaine proportion de fibres en alumine faisant varier cette constante diélectrique.

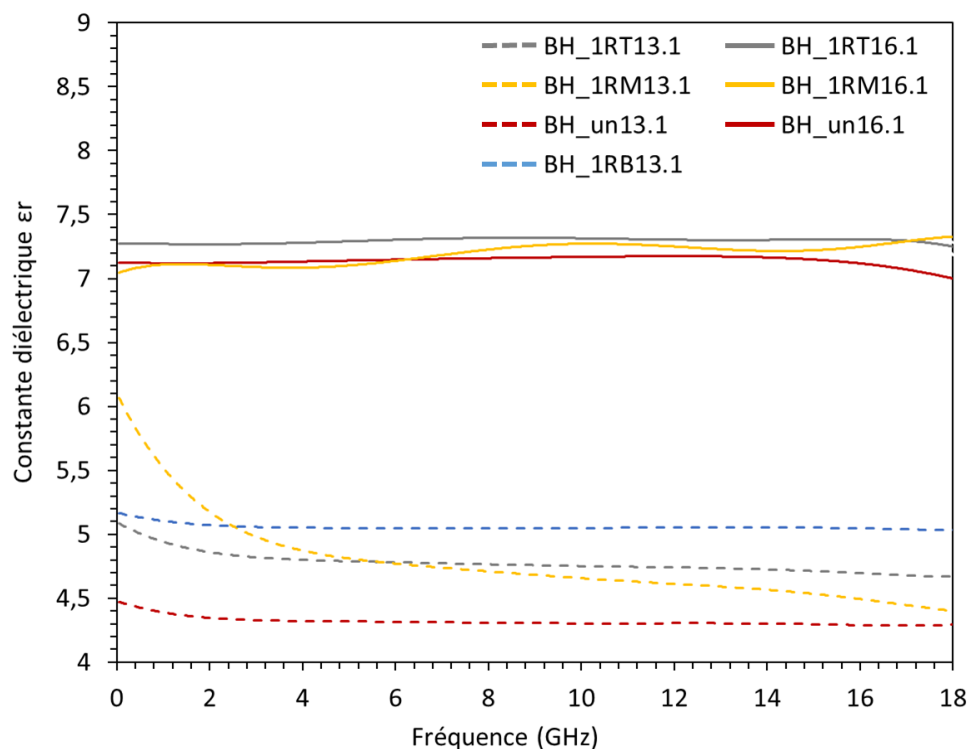


Figure III.20. Evolution de la constante diélectrique du BAS-H avec et sans dopage dans la gamme de fréquence 0,05 à 18 GHz.

Du fait de la difficulté d'envisager des usinages de tores APC7 sur des OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$ , des modèles semi-prédictifs du comportement diélectrique en fonction de la porosité, décrits dans les travaux de R.L. Sousa *et al.* [193], ont été utilisés afin de pouvoir l'estimer sur ces matériaux. Ainsi, le comportement de la constante diélectrique a été tracé en fonction de la porosité à partir des échantillons de BAS-H analysés. Par la suite, les modèles proposés par Maxwell-Garnett [193,239] et Bano *et al.* [193,240] ont été utilisés (Tableau III.8) et confrontés aux valeurs expérimentales de constante diélectrique du BAS-H (Figure III.21). Avec  $\epsilon'_{r,p}$  la constante diélectrique calculée en fonction de la porosité,  $\epsilon_{r,m}$  la constante diélectrique du matériau sans porosité et P la porosité.

Etant donné que le modèle de Maxwell-Garnett [239] considère que la porosité d'un matériau céramique classique est sphérique, Bano *et al.*[240] ont proposé deux autres modèles en intégrant des constantes de facteur de forme de la porosité  $k_s$  et de la taille de grain  $k_g$ . Le facteur de forme de la porosité a été pondéré à partir de plusieurs micrographies MEB à 0,25 avec des morphologies généralement triangulaires localisées aux joint triples des grains. La taille de grain des échantillons a pu être reprises à partir des données EBSD (Tableau III.3). Malgré l'intégration de ces constantes avec le modèle de Bano *et al.* pour une estimation plus fine du comportement diélectrique du BAS-H, le modèle de Maxwell-Garnett s'ajuste mieux à la courbe expérimentale ( $R^2 = 0,994$ ). En ce sens,

le modèle Maxwell-Garnett [239] est repris pour estimer le comportement diélectrique d'un OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  par une loi des mélanges avec différentes porosités.

Tableau III.8. Equations des modèles utilisés pour  $\epsilon_r$  et coefficient d'ajustement  $R^2$  par rapport aux données expérimentales du BAS-H monolithique.

Modèles	Equations	Constantes	Coeff. d'ajustement $R^2$
Maxwell-Garnett	$\epsilon'_{r,p} = \epsilon_{r,m} \times \left[ 1 - \frac{3P(\epsilon_{r,m} - 1)}{2\epsilon_{r,m} + 1 - P + \epsilon_{r,m}} \right]$	/	0,994
Bano (1)	$\epsilon'_{r,p} = \epsilon_{r,m} \times \left[ 1 + \frac{1}{P^{1/3}(\epsilon_{r,m} - 1)k_s^{2/3} + 1} \times \left( \frac{P}{k_s} \right) - \left( \frac{P}{k_s} \right)^{2/3} \right]$	$k_s = 0,25$	0,551
Bano (2)	$\epsilon'_{r,p} = \epsilon_{r,m} \times \left[ 1 - \left( \frac{P}{k_s k_G} \right)^{2/3} \right]$	$k_s = 0,25$ $k_G$ (Taille de grain)	0,797

La constante diélectrique des fibres Nextel™ 610 est mesurée à 4,8 à 9,5 GHz, après un traitement thermique à 700°C pour éliminer l'ensimage, en tenant compte de l'effet de l'air qui a été retiré pour avoir une mesure plus précise [47]. Cette valeur est plus faible que la constante diélectrique de l'alumine dense qui est aux alentours de 10. Etant donné que les OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  fabriqués induisent en moyenne une fraction équivalente en fibre/matrice (50/50 %vol), la constante diélectrique initiale  $\epsilon_{r,m}$  du modèle a été estimée par une loi des mélanges. La constante diélectrique de la matrice retenue est celle de l'échantillon BH\_1RT13.1 à 4,77 du fait que cette composition sera privilégiée pour la fabrication des OCMC, impliquant  $\epsilon_{r,m} \approx 4,8$ . Le comportement diélectrique  $\epsilon'_{r,p}$  simulé de l'OCMC a été évalué avec une variation de la permittivité allant de 4,6 à 3,8, atteignant cette dernière valeur lorsque la porosité est de 20% (en plus de la porosité matricielle) (Figure III.21).

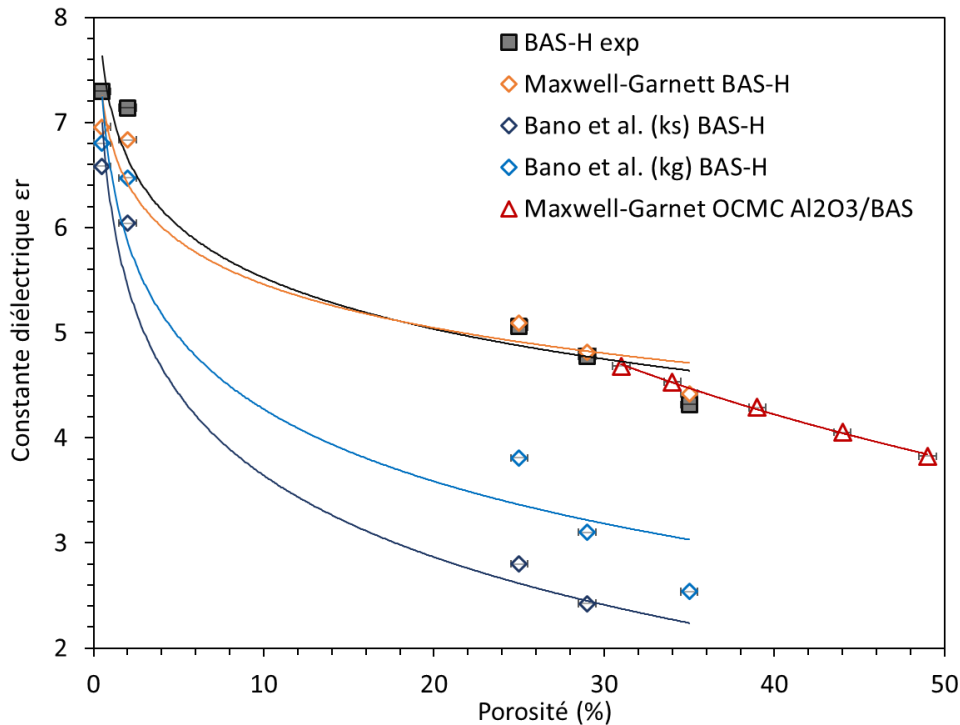


Figure III.21. Modélisations du comportement diélectrique du BAS-H et de l'OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  confrontées aux données expérimentales.

Cette porosité est tributaire des défauts microstructuraux post infiltration/frittage de l'OCMC. Les valeurs de constante diélectrique estimées de l'OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  sont proches des nécessités requises pour l'application ( $\epsilon_r = 5$ ) [78,216]. A noter qu'il est également possible de faire varier ce comportement en fonction de la porosité matricielle selon la température de frittage et du taux de fibres selon le type renforts utilisé (courtes, 2D et 3D).

## V.2. Evaluation de la tangente de perte

La tangente de l'angle de perte ( $\tan(\delta)$ ) est une propriété essentielle dans l'évaluation des matériaux diélectriques. Cette grandeur physique exprime le rapport entre les pertes d'énergie sous forme de chaleur dans un matériau et l'énergie stockée dans son champ électrique. Dans des domaines tels que les télécommunications, la protection électromagnétique et les systèmes de radars, il est crucial de minimiser la tangente de perte afin d'assurer une faible dissipation d'énergie et ainsi maintenir la transparence aux EM du matériau. Concernant les besoins de l'application, il est spécifié d'avoir une tangente de perte inférieure à  $10^{-1}$  pour assurer une communication efficace avec l'appareil [78,79,216].

À haute température, la stabilité de la tangente de perte devient un enjeu majeur, car de nombreuses applications, comme celles impliquant des matériaux composites pour les composants électroniques ou les structures aéronautiques, opèrent dans des environnements thermiques extrêmes. Plusieurs paramètres peuvent influencer sur la tangente de perte, tels que la porosité du matériau, la présence d'impuretés ou d'additifs, la microstructure interne, ainsi que les transitions de phase induites par des variations de température. Une porosité élevée, par exemple, tend à augmenter la tangente de perte en créant des interfaces où l'énergie peut être dissipée plus facilement [193]. De même, les impuretés et additifs peuvent modifier la structure électronique et vibratoire du matériau, influençant ainsi son comportement diélectrique. En ce sens, la tangente de perte du BAS-H a également été mesurée selon les mêmes échantillons qu'auparavant et est illustrée en Figure III.22. Le traitement de données a été restreint entre 3 et 10 GHz pour s'affranchir de certains artefacts de mesures qui ont créés des valeurs aberrantes pour les mêmes raisons que précédemment.

Les résultats montrent une tangente de perte décroissante de  $2 \cdot 10^{-2}$  jusqu'à  $6 \cdot 10^{-3}$  pour les échantillons frittés à  $1300^\circ\text{C}$ . Pour les échantillons frittés à  $1600^\circ\text{C}$ , il y a également une décroissance de  $8 \cdot 10^{-3}$  à  $2 \cdot 10^{-3}$  jusqu'à 7 GHz environ, suivie d'une augmentation allant jusqu'à  $5\text{-}6 \cdot 10^{-3}$  à 10 GHz. Une exception est illustrée avec l'échantillon BRM\_13.1, qui présente une tangente de perte plus élevée ( $1 \cdot 10^{-1}$  à  $6 \cdot 10^{-2}$ ). Ce comportement est cohérent avec les mesures de la permittivité et peut être attribué à des défauts d'usinage. Les additifs de frittage n'altèrent pas la tangente de perte contrairement à la porosité. En effet, l'angle de perte est très proche dans le cas des matériaux denses, i.e. frittés à  $1600^\circ\text{C}$ , quelle que soit la composition chimique. Les OCMC, fabriqués avec une matrice poreuse frittée à  $1300^\circ\text{C}$ , seront donc influencés par le taux de porosité. D'autre part, la fabrication d'OCMC entraîne généralement la formation de macroporosités issues de défauts microstructuraux post infiltration/frittage. Ces macroporosités peuvent alors augmenter la tangente de perte finale du matériau [193,241]. En ce sens, le modèle de Penn *et al.* [241] a été utilisé et comparé aux données expérimentales de la tangente de perte du BAS-H en fonction de la porosité (Figure III.23). Un

premier calcul basé sur le modèle a produit des valeurs de tangente de perte différentes des données expérimentales, avec une convergence opposée. Pour obtenir une meilleure convergence du modèle par rapport aux données expérimentales, le signe de l'exposant a été inversé (-2/3) et le paramètre d'ajustement A' a été adapté (Tableau III.9).

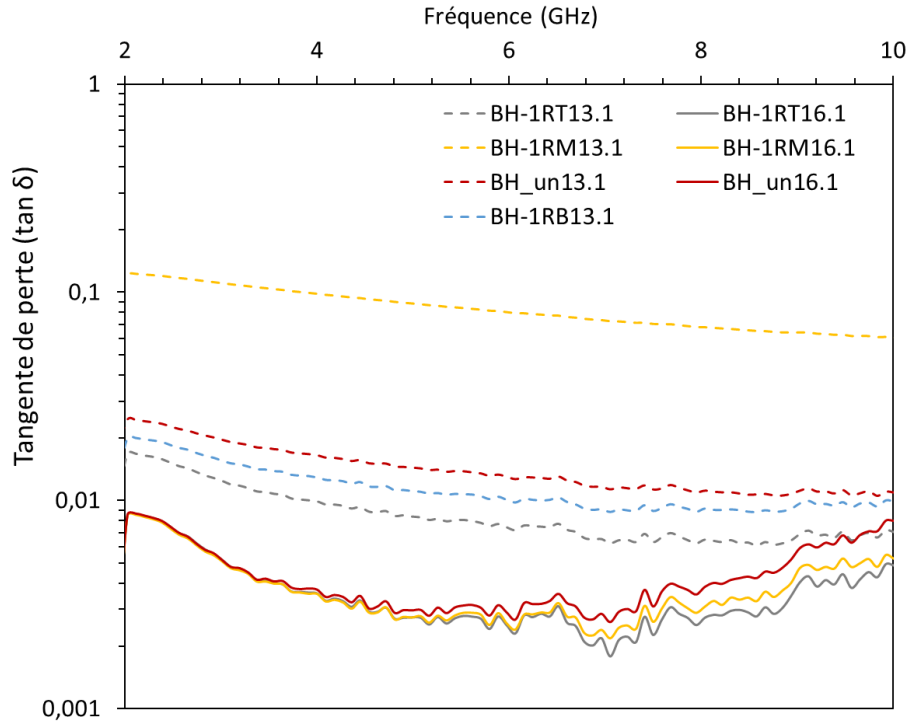


Figure III.22. Evolution de la tangente de perte du BAS-H avec et sans dopage dans la gamme de fréquence 3 à 10 GHz.

En effet, le modèle de Penn *et al.* [241] semble être influencé de manière significative lorsque la porosité augmente, affichant une évolution exponentielle. Or, la porosité est moins influente sur les données expérimentales du BAS-H, affichant une évolution logarithmique. Afin de se rapprocher de ce comportement plus modéré, le passage à un exposant négatif permet de diminuer la sensibilité du modèle à la porosité P. Cela signifie que l'évolution de  $\tan(\delta)$  en fonction de la porosité devient plus progressive, suivant une tendance logarithmique, en accord avec les données expérimentales observées sur le BAS-H.

Tableau III.9. Equations des modèles utilisés pour  $\tan(\delta)$  et coefficient d'ajustement  $R^2$  par rapport aux données expérimentales du BAS-H monolithique.

Modèles	Equations	Constante	Coeff. d'ajustement $R^2$
<b>Penn</b>	$\tan \delta = (1 - P) \times \tan \delta_0 + A' \times P \times \left(\frac{P}{1 - P}\right)^{2/3}$	A = 0,0665	0,341
<b>Penn ajusté</b>	$\tan \delta = (1 - P) \times \tan \delta_0 + A' \times P \times \left(\frac{P}{1 - P}\right)^{-2/3}$	A = 0,0198	0,937

Cet ajustement a permis au modèle de limiter la croissance de la tangente de perte en fonction de la porosité, entraînant ainsi une meilleure concordance avec les données expérimentales du BAS-H monolithique. Par le biais de ce modèle ajusté, le comportement d'un OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  a également

été estimé dans les mêmes conditions précédentes, avec un rapport fibre/matrice à 50/50. La tangente de perte des fibres Nextel™ 610 a été mesurée par 3M à 0,002 (à 9,5 GHz) après désensimage [47]. La tangente de perte de la matrice retenue est celle de l'échantillon BH\_1RT13.1 à 0,014, du fait que cette composition sera privilégiée pour la fabrication des OCMC, impliquant  $\tan(\delta)_{\text{OCMC}} \approx 0,008$ .

La Figure III.23 illustre le comportement de l'OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  en fonction d'une certaine proportion de macroporosité (0,02 à 0,20) avec une tangente de perte variant de 0,013 à 0,016. Cette faible variation demeure dans une gamme de valeurs proche de  $10^{-2}$  et reste inférieure à la nécessité requise pour l'application ( $< 10^{-1}$ ). Ainsi, les modèles utilisés se sont révélés intéressants pour estimer les mesures de la constante diélectrique et de la tangente de perte, permettant ainsi d'évaluer la cohérence de ces propriétés avec les exigences du cahier des charges en fonction des besoins spécifiques de l'application. Toutefois, il est essentiel de valider expérimentalement ces modèles, car le caractère orthotrope des OCMC peut introduire des paramètres non pris en compte dans les modèles (orientation des fibres, réseau poral, interface fibre/matrice...), ce qui pourrait affecter leur précision.

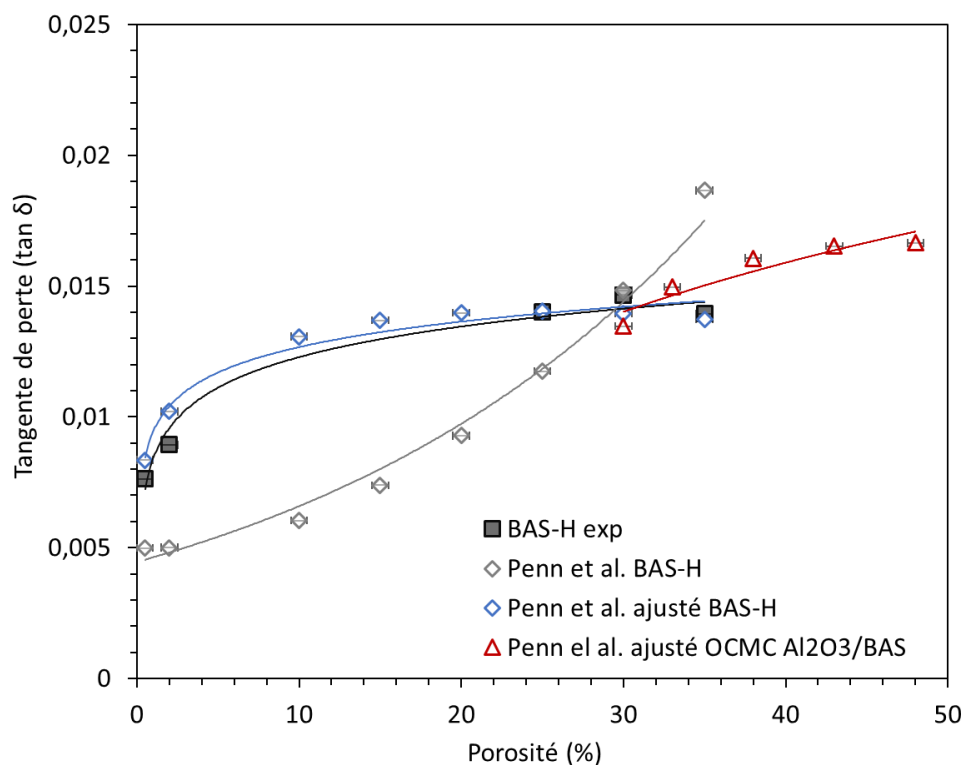


Figure III.23. Modélisation du comportement de la tangente de perte du BAS-H et de l'OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  confrontée aux données expérimentales.

## VI. Bilan du chapitre

Cette étude a permis d'atteindre l'objectif principal initial, à savoir d'améliorer la cinétique de frittage du BAS, notamment à basse température ( $T < 1400^\circ\text{C}$ ). L'utilisation d'additifs de frittage a été justifiée de plusieurs manières. L'ajout d'un additif de frittage et d'un stabilisateur en tant que co-dopant à une concentration de 1 %m a montré des résultats suffisamment intéressants pour le



frittage de l'OCMC. Cela a permis d'atteindre des densités favorables à basse température (> 70%), tout en conservant la phase hexagonale. Une déstabilisation partielle de la phase hexagonale en monoclinique avec l'additif  $B_2O_3$  malgré la présence de  $Rb_2CO_3$  a toutefois été mise en évidence. Cette déstabilisation pourrait être atténuée en ajustant les paramètres de frittage (température, temps de palier, montée en température...) ou en réduisant la quantité de  $B_2O_3$ . Par ailleurs, les pastilles BH\_1RB sont tout de même restées intègres après le frittage, et ce, même à 1400°C où la phase monoclinique est la plus développée. En outre, si cette déstabilisation reste partielle avec une présence majoritaire de la phase hexagonale, elle n'est pas nécessairement rédhibitoire. En effet, la phase monoclinique possède des propriétés similaires à la phase hexagonale, à l'exception d'un CDT inférieur à celui des fibres ( $2.10^{-6} \text{ °C}^{-1} < 8.10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ ). En ce sens, une proportion maîtrisée de la phase monoclinique pourrait potentiellement induire une légère compression de la matrice sur les fibres par la différence des CDT et ainsi gagner en densité.

À l'échelle microstructurale, la présence et la distribution des éléments dopants ont été révélées par analyses WDS, fournissant une compréhension plus approfondie de leur rôle dans les mécanismes de frittage. De plus, cette méthode a également contribué à clarifier les prémices de la compréhension du mécanisme de frittage associé à l'additif  $B_2O_3$ . Etant donné que la présence de ce dernier a été mise en évidence aux joints triples des grains, une analyse EBSD a été réalisée en complément pour statuer précisément sur le mécanisme de frittage induit par  $B_2O_3$ . Ainsi, avec une proportion plus élevée en  $B_2O_3$  et un frittage trempe, le mécanisme de dissolution-précipitation a bien été mis en évidence en sachant que ce phénomène est transitoire et est régi par la thermodynamique du BAS.

La dilatométrie a permis dans un premier temps de valider l'influence des additifs de frittage en condition anisotherme et a mis en évidence des variations. Ces dernières ont corroboré les analyses microstructurales, mettant en évidence la disponibilité temporaire de certains additifs tels que MgO, qui forme une phase spinelle avec l'alumine résiduelle, et  $B_2O_3$  avec  $B^{3+}$  qui s'évapore à mesure que la température augmente. L'étude en condition isotherme a permis de déterminer la densité relative et l'énergie d'activation pour chaque composition, en comparant le BAS-H dopé et non dopé. Les additifs de frittage ont efficacement abaissé la barrière énergétique pour l'activation du frittage, notamment à 1300°C.

Les trajectoires de frittage ont été tracées pour chacune des compositions, permettant de corréler la taille de grain à la densité relative et d'en étudier les mécanismes de frittage. Ces résultats ouvrent la voie à une exploitation élargie du comportement au frittage conventionnel du BAS et fournissent les paramètres nécessaires pour ajuster la porosité en fonction de l'application souhaitée.

Enfin, les caractéristiques diélectriques du BAS-H ont été étudiées avec des mesures en hyperfréquence de la constante diélectrique ainsi que de la tangente de l'angle de perte. Ces propriétés constituent un point important du cahier des charges par rapport à l'application pour assurer une bonne transparence aux ondes électromagnétiques. Différents échantillons avec des taux de porosités variables ont été analysés et confrontés à des modèles. Une fois qu'un modèle ayant une bonne convergence avec les données expérimentales a été ciblé, celui-ci a été utilisé pour estimer

les propriétés d'un OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$ . La configuration retenue est un OCMC à renfort 3D avec un rapport fibre/matrice à 50/50. Une loi des mélanges a donc été incrémentée aux modèles afin de vérifier si les valeurs obtenues concordent avec le cahier des charges. Avec une porosité variable de 2 à 20%, la constante diélectrique est aux alentours de 4, tandis que la tangente de l'angle de perte est restée inférieure à  $10^{-2}$ , ce qui est en accord avec les prérequis. Ces approches, bien que basées sur des modèles, offrent une estimation assez précise des propriétés sensibles d'un OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$ , en raison de la difficulté à les mesurer expérimentalement.

Au regard des additifs utilisés, le dopage à 1%*m* du BAS-H avec l'association  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  s'est avéré être le plus intéressant pour composer la matrice d'un OCMC avec un maintien de la phase hexagonale stable. De plus, à l'inverse des autres additifs de frittage ( $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{MgO}$ ),  $\text{TiO}_2$  favorise des mécanismes de frittage en phase solide à basse température sans engendrer de phase intermédiaire qui pourrait compromettre l'intégrité de l'OCMC. En conséquence, dans le cadre de ces travaux de thèse, la combinaison  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  a été choisie pour la fabrication des OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$ , en raison de ses avantages manifestes pour la stabilité et la performance du matériau.

Par ailleurs, une partie de ces travaux a fait l'objet d'une publication acceptée en 2024 dans le journal « Journal of the European Ceramic Society » sous le titre suivant : « Lowering hexacelsian sintering temperature with additives : solid or liquid phase mechanisms » [242].



# Chapitre IV.

## Développement d'une suspension de BAS-H adaptée à l'infiltration d'une préforme fibreuse

---

### Sommaire – Chapitre IV

<b>Chapitre IV. Développement d'une suspension de BAS-H adaptée à l'infiltration d'une préforme fibreuse .....</b>	<b>155</b>
Introduction.....	156
I. Distance inter-fibre.....	157
II. Viscosité.....	159
III. Potentiel zêta .....	164
IV. Sédimentation .....	166
V. Mouillabilité .....	167
VI. Décomposition des additifs organiques.....	169
VII. Bilan du chapitre .....	172

---

## Introduction

La fabrication des matériaux composites implique différentes étapes dont celle de l'infiltration de la préforme fibreuse par la matrice. En effet, cette étape requiert la mise en suspension de la poudre matricielle afin de faciliter le transport des particules dans les espaces inter et intra torons. Toutefois, l'efficacité de ce processus est tributaire du comportement rhéologique de la suspension qui doit être adapté afin d'assurer une infiltration homogène et complète de la préforme.

Par ailleurs, la suspension céramique élaborée dans le cadre de ces travaux est issue d'une céramique ternaire de type aluminosilicate, pour laquelle il existe peu de références concernant un protocole d'infiltration de renforts fibreux. Dans ce contexte, l'évaluation des propriétés rhéologiques de cette suspension peut s'avérer à la fois complexe et chronophage. En ce sens, des propriétés sensibles à l'infiltration de réseau fibreux ont été ciblées d'après certaines références [113,117,201], telles que : la viscosité, le potentiel zêta, la sédimentation ou la mouillabilité. De plus, la distribution de la taille des particules doit être cohérente avec les espaces inter fibres les plus restreints, à savoir dans les torons pour garantir une infiltration optimale.

Travailler avec des particules submicroniques représente un défi majeur, surtout lorsque la suspension est hautement concentrée. En effet, lorsque ces particules sont proches les unes des autres, elles se déposent lentement sous l'influence de la gravité, tandis que le mouvement aléatoire, connu sous le nom de mouvement brownien, les maintient en suspension [111]. Cependant, malgré ce mouvement, les particules tendent à s'agglomérer en raison des forces d'attraction de Van der Waals. Pour contrer cette tendance, une méthode efficace consiste à utiliser une stabilisation stérique, qui implique l'application de molécules disposées en « brosse » à la surface des particules. Les polyélectrolytes et les polymères sont couramment utilisés comme stabilisateurs pour éviter l'agglomération [112–115].

Pour renforcer la résistance du cru, un liant est souvent ajouté à la suspension. Ce liant, généralement un polymère à chaîne longue, adhère à la surface des particules et forme des ponts entre elles par l'intermédiaire de liaisons « hydrogène » [111–113]. Des dérivés de cellulose, comme l'hydroxyéthylcellulose et l'alcool polyvinylique, sont couramment utilisés à cet effet [112,243,244]. Lorsqu'ils sont dissous dans l'eau, ces liants forment une texture gélatineuse dont l'efficacité dépend de la concentration en particules et du niveau de dispersion. Les propriétés rhéologiques de la suspension peuvent être significativement influencées par le type de liant, son poids moléculaire et sa concentration. Ainsi, ces travaux de thèse vont s'appuyer sur plusieurs études décrivant l'utilisation d'additifs organiques efficaces pour les suspensions d'oxydes, comme le Darvan, qui agit comme dispersant [123,245,246], ou le PVA, qui garantit l'intégrité du corps vert après l'infiltration [247,248].

Par ailleurs, la taille des particules et leur concentration dans la suspension vont être examinées en fonction de la distance inter-fibre (DIF) et du processus d'imprégnation. L'influence de ces paramètres et l'utilisation d'additifs sur plusieurs propriétés clés citées précédemment sont

déterminants pour assurer une infiltration réussie. De plus, le comportement à la pyrolyse des additifs organiques doit également être étudié pour déterminer les cycles thermiques de déliantage, évitant ainsi la présence de carbone résiduel dans la matrice de l'OCCMC. Ainsi, un palier précédant l'étape de frittage de l'OCCMC sera rajouté pour assurer la décomposition totale des éléments organiques. En effet, une montée en température trop rapide sans avoir pris le temps d'éliminer les chaînes carbonées peut induire un dégagement gazeux en laissant une porosité résiduelle à la place [95–97].

## I. Distance inter-fibre

Le rayon moyen des fibres pouvant conduire à la DIF a été évalué selon les deux types de renforts fibreux utilisés avec des deniers différents (1500 et 4500D). Intuitivement, les torons des fibres à denier plus faible doivent être plus aérés, offrant une meilleure perméabilité à l'infiltration. Cette caractéristique a pu être vérifiée plus précisément par le biais de la mesure de la DIF (Figure IV.1 et Figure IV.3).

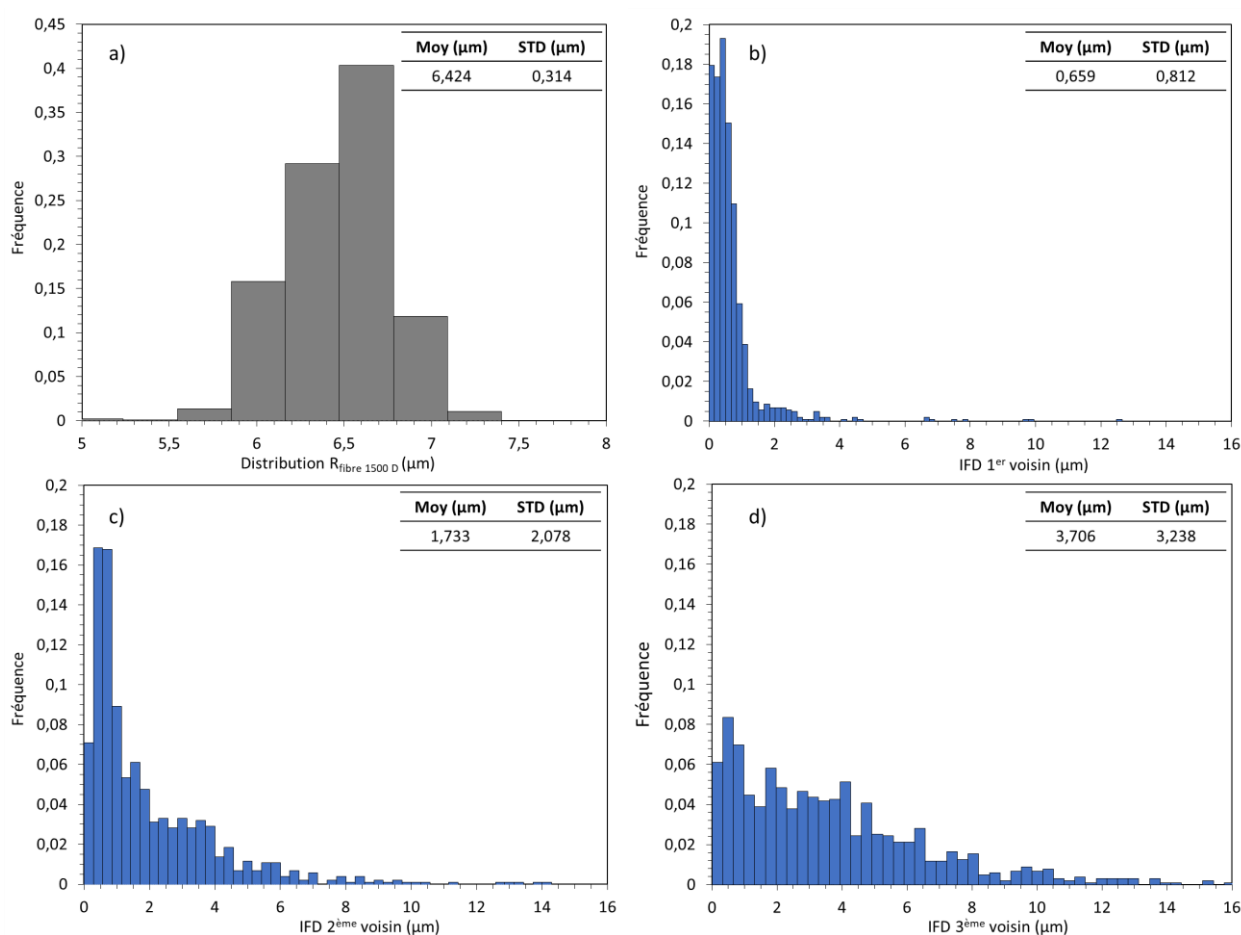


Figure IV.1. a) Distribution du rayon de la fibre N610 à 1500D, distribution du 1<sup>er</sup> b), 2<sup>ème</sup> c) et 3<sup>ème</sup> d) DIF.

Grâce aux valeurs de NND (distance entre voisins les plus proches) et au rayon des fibres impliquées, la DIF est déterminée pour les 1<sup>ers</sup>, 2<sup>èmes</sup> et 3<sup>èmes</sup> voisins les plus proches des fibres considérées. En effet, différents voisins doivent être pris en compte puisque la valeur de la DIF peut

être nulle si deux fibres sont en contact. Cependant, étant donné que les particules peuvent avoir plusieurs espaces de passage, cela justifie la prise en compte de différents voisins.

Tout d'abord, ce traitement a été réalisé sur des torons de fibres 1500D. La valeur moyenne du rayon des fibres à 1500D a été calculée à partir du diamètre de Feret et est de  $6,4 \mu\text{m}$  (Figure IV.1 a)). La morphologie circulaire des fibres à 1500D a permis d'utiliser la transformée de Hough, facilitant le traitement des données. Par la suite, le plugin NND incrémenté à ImageJ a permis de remonter aux différents DIF dont la distribution est illustrée en Figure IV.1 (b), c), d)). En résumé, ces valeurs suggèrent que les fibres tendent à être proches les unes des autres, avec une certaine variabilité et une dispersion croissante à mesure que l'on s'éloigne du premier voisin (de  $0,6$  à  $3,7 \mu\text{m}$ ).

Ce même traitement a été réalisé sur des torons de fibres à 4500D avec environ un millier de fibres considérées. Cependant, la morphologie de ces fibres diffère légèrement des précédentes. En effet, la circularité de certaines fibres a diminué avec la prise d'une forme légèrement elliptique et cela ne permet donc plus d'utiliser la transformée de Hough. En conséquence, une segmentation par morphologie adaptée a été réalisée pour prendre en considération cette variation dans la mesure (Figure IV.2). Ainsi, la valeur moyenne du rayon des fibres à 4500D est de  $7,0 \mu\text{m}$  (Figure IV.3a)), ce qui est légèrement supérieur au rayon moyen des fibres à 1500D. La distribution est également uniforme, néanmoins il y a quand même une variation  $> 2 \mu\text{m}$ , qui est justifiée par la morphologie légèrement elliptique de certaines fibres. Enfin les DIF sont également calculées dont la distribution est illustrée en Figure IV.3. Ces valeurs montrent une faible variation entre  $0,6$  et  $1,2 \mu\text{m}$ , impliquant une plus faible perméabilité à l'infiltration.

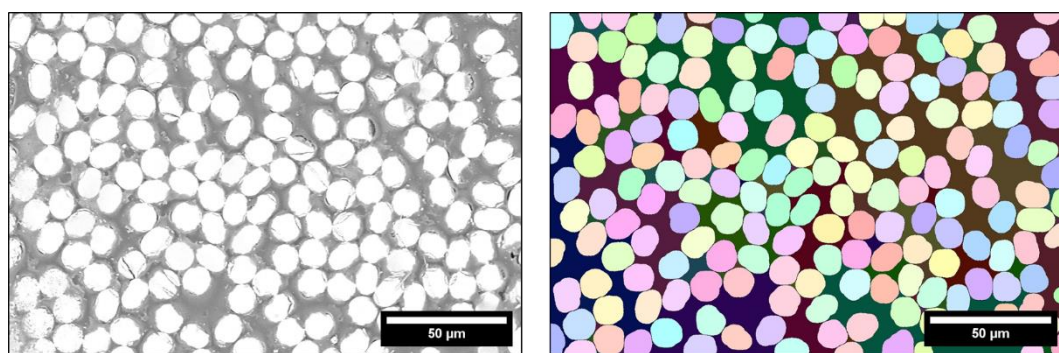


Figure IV.2. Traitement d'image sur ImageJ d'une micrographie MEB issue d'un toron de fibres à 4500D par segmentation morphologique adaptée.

Afin de garantir une infiltration efficace, la taille des particules de BAS-H doit être inférieure aux DIF calculées pour ainsi assurer leur passage. Au regard des résultats, les DIF calculées pour les fibres à 1500D ont démontré une perméabilité plus élevée que les fibres à 4500D. En effet, la taille de particule du BAS-H post broyage ( $d_{50} = 0,92 \mu\text{m}$ ) est plus adaptée à l'infiltration de renfort fibreux ayant un denier plus faible. Toutefois, il est important de noter qu'il existe encore une partie de la DIF en dessous de  $1 \mu\text{m}$ . Il est également nécessaire de prendre en compte que pendant l'étape d'infiltration de la suspension dans la préforme, les espaces entre les fibres peuvent varier. La distribution de la taille des particules de la poudre de BAS-H indique également un  $D_{10}$  à  $0,18 \mu\text{m}$ , ce qui peut être suffisant pour infiltrer les espaces les plus restreints dans les torons. Il peut

également être envisageable d'infiltrer les espaces les plus étroits avec une assistance par vibration si nécessaire [249–251]. Concernant les fibres à 4500D, seule la DIF moyenne du 3<sup>ème</sup> voisin (1,2  $\mu\text{m}$ ) semble adaptée au passage des particules de BAS-H. Même si ces espaces peuvent varier pendant les étapes de fabrication de l'OCMC, les DIF montrent une plus grande difficulté d'infiltration avec ce type de renfort fibreux. Un broyage plus fin des particules de BAS-H pourrait être la solution à cet effet. Cependant, cet effort induit une étude à part entière, pouvant être assez chronophage. D'autre part, la limite réside également dans la contamination potentielle du BAS-H avec l'alumine de l'outillage utilisé (bols et billes de broyage) sur des temps longs de broyage.

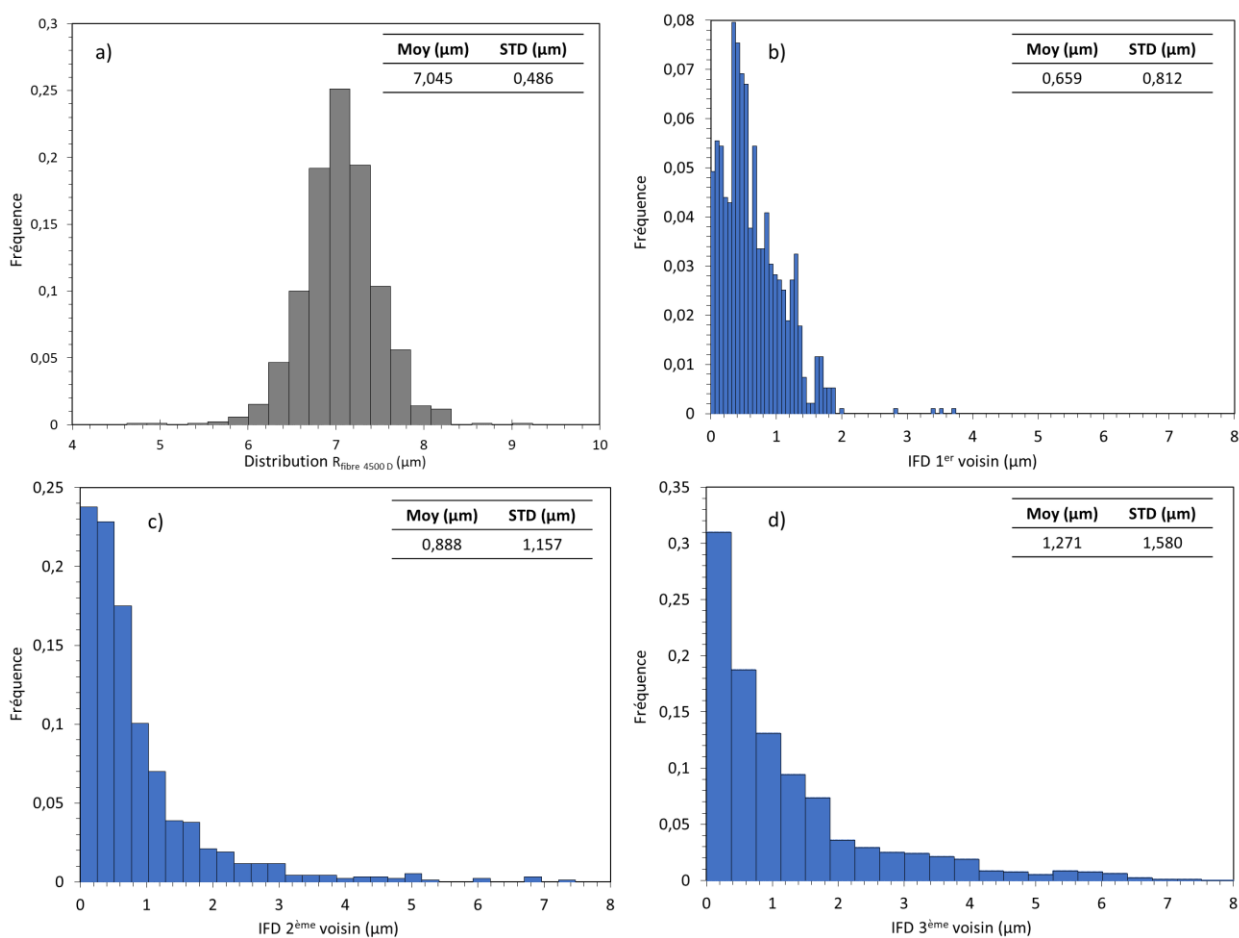


Figure IV.3. a) Distribution du rayon de la fibre N610 à 4500D, distribution du 1<sup>er</sup> b), 2<sup>ème</sup> c) et 3<sup>ème</sup> d) DIF.

## II. Viscosité

Le comportement rhéologique des suspensions BAS-H est représenté en Figure IV.4. En accord avec les régimes d'écoulement décrits par Coussot et Ancy [110], il est dominé par les interactions colloïdales et hydrodynamiques ainsi que par les mouvements brownien [113,117]. Ces interactions coexistantes au sein d'une suspension sont tributaires de la concentration en particules et du taux de cisaillement. La variation de ces paramètres entraîne ainsi une prédominance de l'une de ces interactions par rapport aux autres.



La partie rhéofluidifiante (Figure IV.4) est caractérisée par une prédominance des mouvements browniens ou des interactions colloïdales et dépendent de la fraction volumique de BAS-H. Les interactions colloïdales sont présentes à faible taux de cisaillement. Elles incluent les forces de Van der Waals, les forces électrostatiques et les forces de double couche (Chapitre I, III). A mesure que la concentration de BAS-H augmente, l'influence de ces interactions est d'autant plus élevée. Ainsi, les particules de BAS-H en suspension peuvent interagir de manière significative, entraînant une structuration du réseau ou la formation d'agglomérats qui résistent au cisaillement. Lorsqu'un cisaillement suffisamment important est appliqué, ces structures se déforment ou se cassent, entraînant une diminution de la viscosité.

En parallèle, les mouvements browniens, résultant de l'agitation thermique, provoquent des collisions entre les molécules du fluide interstitiel et les particules de la suspension, entraînant un déplacement aléatoire des particules de BAS-H. Ces interactions ont tendance à se produire aux concentrations de suspension plus faibles. Les mouvements browniens entraînent une diffusion des particules de BAS-H d'une région du fluide vers une autre, ce qui conduit à des transferts de quantité de mouvement et donc à un maintien du régime rhéofluidifiant. Ces interactions peuvent être mises en évidence lorsque la mesure de viscosité à faible taux de cisaillement montre des signes de variation assez importants. Un état désordonné est alors visible, d'autant plus aux faibles concentrations. Ce stade n'a pas été observé, relevant ainsi une prédominance plus élevée des interactions colloïdales par rapport aux mouvement browniens.

Suite à ce comportement rhéofluidifiant, la suspension atteint un comportement newtonien avec une viscosité indépendante de la vitesse de cisaillement. Quand ce comportement est atteint, la vitesse du fluide est perturbée par la présence des particules au sein de la suspension. En effet, les particules de BAS-H constituent des obstacles durant l'écoulement du fluide en réduisant l'énergie hydrodynamique avec une augmentation de la viscosité de la suspension. En outre, la résistance à l'écoulement du fluide est d'autant plus importante que la concentration en particules de BAS-H augmente, car celles-ci interagissent entre elles hydrodynamiquement. En ce sens, lorsque la suspension de BAS-H atteint un plateau de viscosité quasi constant, les interactions hydrodynamiques entre les particules prédominent. Ce stade est globalement atteint à un cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$  mais peut être plus important pour les concentrations plus élevées, notamment à 30 %vol.

Ainsi, la transition rhéologique du BAS-H en suspension d'un domaine rhéofluidifiant et à un comportement newtonien est cohérente avec les interactions discutées. Les suspensions de BAS-H à faible concentration (< 15 – 20 %vol) nécessiteront un faible cisaillement pour atteindre une prédominance des interactions hydrodynamiques. A l'inverse, des suspensions à charge plus importante (> 20 – 25 %vol) auront besoin de plus d'énergie avec un taux de cisaillement plus élevé pour rompre les interactions colloïdales et ainsi atteindre le plateau de viscosité constante. A noter que quelle que soit la charge de particules de BAS-H, une viscosité inférieure à 1 Pa.s est atteinte ce qui est un paramètre important dans la fabrication d'OCCM par voie liquide. Par ailleurs, les procédés d'infiltration des renforts fibreux utilisés dans ces travaux impliquent l'application d'une pression, d'un tirage au vide, ou des deux. Ce processus induit un cisaillement de la suspension par les fibres, ce qui peut contribuer non seulement à favoriser un comportement newtonien, mais aussi à réduire davantage la viscosité, facilitant ainsi l'infiltration.

En résumé, la viscosité de la suspension de BAS-H chute à mesure que le cisaillement augmente jusqu'aux alentours de  $100 \text{ s}^{-1}$ . Par la suite, à des taux de cisaillement plus élevés, la viscosité évolue faiblement, tendant ainsi vers un comportement newtonien. En outre, la concentration en particules de BAS-H représente un paramètre pouvant influencer sur la rhéologie de la suspension avec une viscosité plus élevée au départ. Il convient de noter qu'au-delà de 30 %vol de BAS-H, la suspension devient trop épaisse pour une mesure adéquate de la viscosité avec le cylindre coaxial utilisé. En effet, à 30 %vol, un taux de cisaillement plus élevé, d'environ  $150 \text{ s}^{-1}$ , est déjà nécessaire pour atteindre un comportement newtonien. Même si l'infiltration d'une suspension sous vide peut subir du cisaillement dans un environnement fibreuse, cela peut ne pas être suffisant pour fluidifier suffisamment la suspension à des concentrations plus élevées. En ce sens, l'infiltration de renfort fibreux par une suspension de BAS-H requiert de se limiter à une fraction de 25 %vol avant que la viscosité ne devienne trop élevée. Cette fraction volumique d'intérêt a donc fait l'objet de diverses caractérisations.

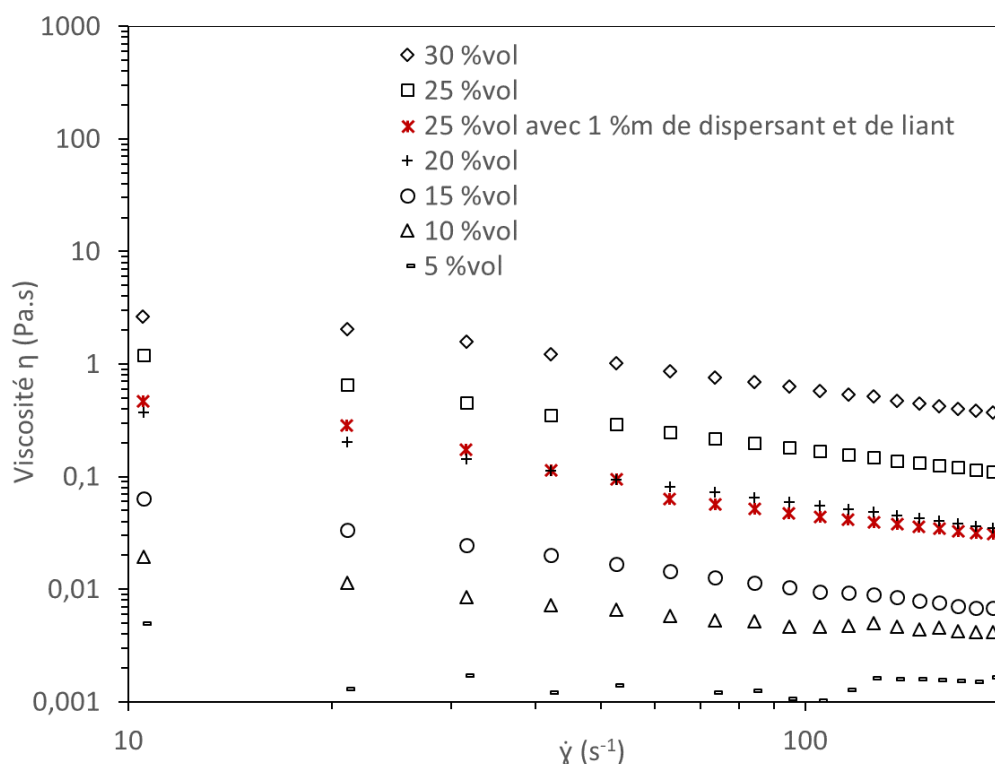


Figure IV.4. Viscosité en fonction du taux de cisaillement d'une suspension de BAS-H à différentes fractions volumiques (%vol).

L'influence des additifs sur la viscosité a été étudiée sur la suspension de BAS-H, en faisant varier leur proportion de 1 à 10 %m. La large gamme de proportions a été choisie pour accentuer tout changement dans le comportement rhéologique de la suspension. Les expériences ont été réalisées sur des suspensions de BAS-H chargées à 25 %vol (Figure IV.5), constituant une concentration cohérente dans la fabrication d'OCCMC [252–254].

L'ajout de liant (PVA) à la suspension entraîne une augmentation de la viscosité à mesure que la proportion de liant augmente, bien que cela reste limité. En revanche, l'ajout de dispersant diminue la viscosité, avec un impact plus prononcé à mesure que la proportion augmente. Étant donné que

l'ajout de dispersant à 1 %m semble suffisant pour réduire la viscosité de la suspension ( $< 1$  Pa.s), la combinaison de 1 %m de ces deux additifs organiques a ensuite été testée. Le comportement de la suspension de BAS-H avec ces additifs montre une tendance similaire à celle des suspensions dopées uniquement avec du dispersant. Cette proportion semble pertinente pour atteindre l'influence requise sur la suspension tout en limitant la pollution due aux additifs organiques et en évitant une viscosité excessive avec la formation de bulles (tensioactifs dans le PVA [245]).

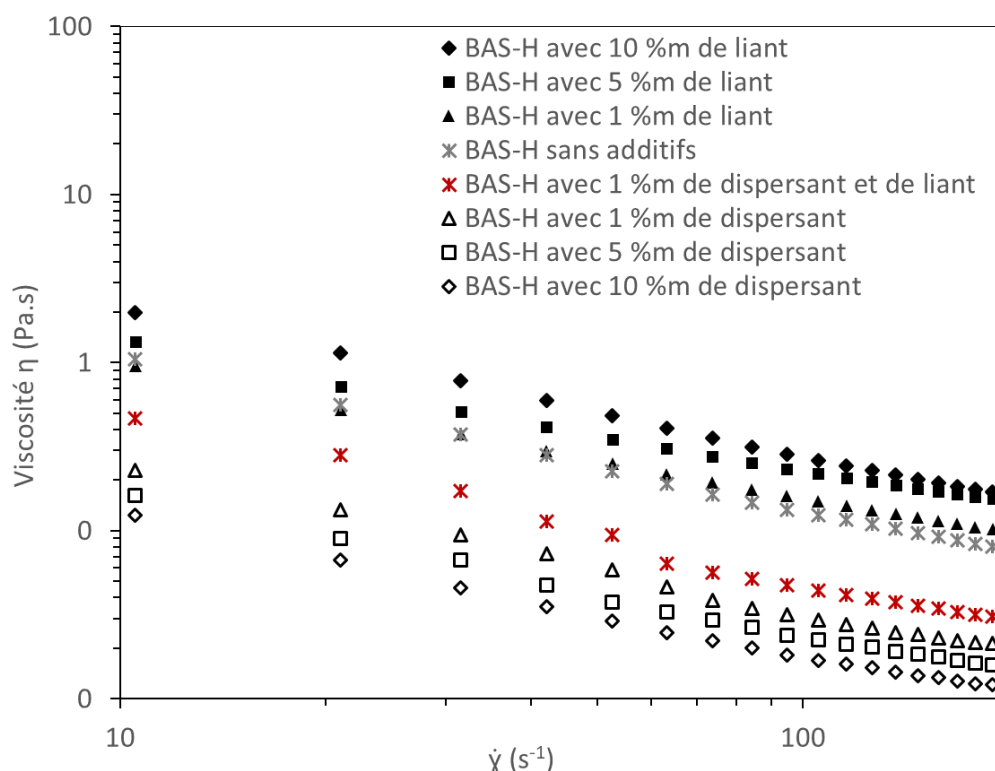


Figure IV.5. Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de BAS-H à 25 %vol avec différentes concentrations de liant et de dispersant.

De plus, la Figure IV.4 montre que la suspension à 25 %vol contenant 1 %m de Darvan 821-A™ et de PVA présente un comportement presque similaire à celui de la suspension à 20 %vol sans additifs, permettant ainsi l'utilisation de suspensions avec des fractions volumiques en particules de BAS-H plus élevées pour l'imprégnation des préformes de renforts fibreux.

Afin de d'appuyer les résultats précédents, les données de viscosité ont été confrontées au modèle d'équation de Quemada [255] (Équation IV.1) tel que :

$$\sqrt{\frac{\eta_f}{\eta}} = 1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}} \quad \text{Équation IV.1.}$$

Où  $\eta$  est la viscosité de la suspension en fonction du cisaillement induit (Pa.s),  $\eta_f$  est la viscosité du fluide interstitiel (eau distillée) (Pa.s),  $\phi$  est la concentration de BAS-H (%vol) et  $\phi_{\max}$  est la concentration maximale (%vol) induit par le modèle avant que le comportement rhéologique de la suspension change drastiquement et ne soit plus considérée comme un fluide.

Cette loi est appliquée à une suspension BAS-H sans ajout et à une suspension de BAS-H avec 1 %m d'additifs organiques (Figure IV.6). En ce qui concerne la suspension de BAS-H sans ajout, la concentration  $\phi_{\max}$  déduite est d'environ 30 %vol. Ce résultat semble cohérent avec l'apparence visuelle de la suspension, qui devient excessivement visqueuse à cette concentration, rendant les mesures de viscosité inappropriées. Concernant la tendance de la suspension de BAS-H avec 1 %m d'additifs organiques, le modèle permet de déduire une concentration  $\phi_{\max}$  légèrement plus élevée, d'environ 34 %vol. Ce résultat est conforme aux mesures précédentes et souligne l'influence du dispersant sur la viscosité.

Cela suggère également que cette valeur représente la limite supérieure précise pour l'infiltration de la suspension dans la préforme fibreuse. En outre, certains processus d'imprégnation peuvent nécessiter des concentrations encore plus faibles ( $\leq 20$  %vol), auquel cas un cycle répété d'infiltration serait nécessaire pour éviter les phénomènes d'agglomération rapides des particules [148,252–254,256].

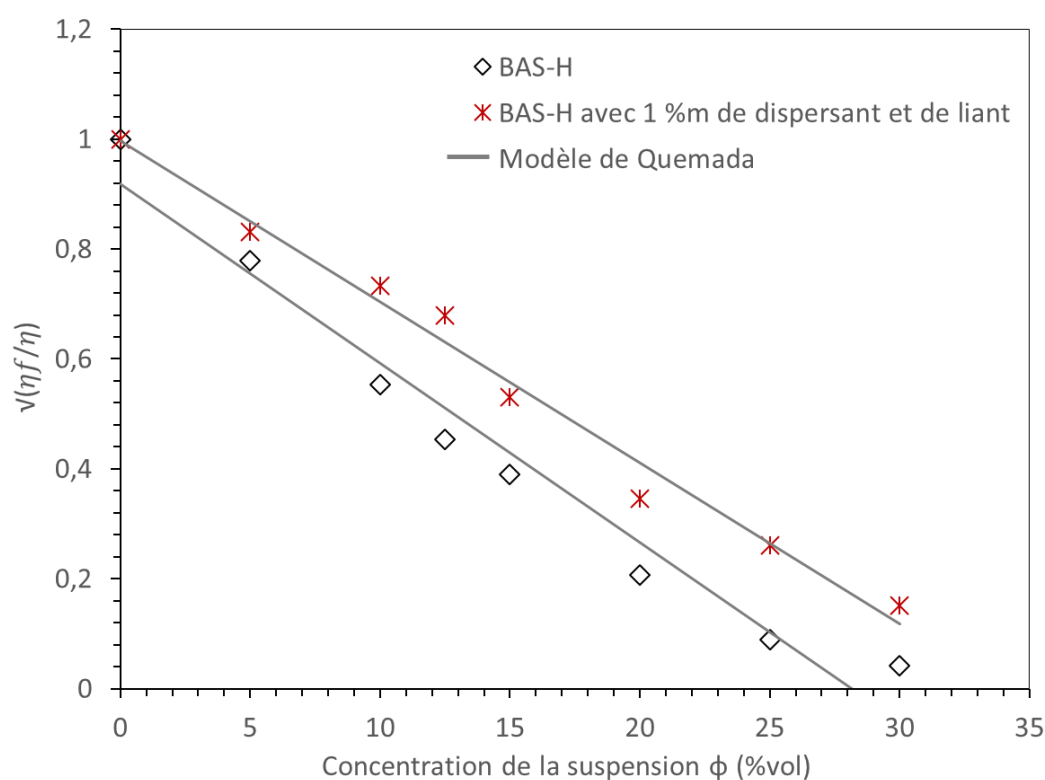


Figure IV.6. Influence de la concentration du BAS-H en suspension en fonction de la viscosité par le modèle Quemada [255].

Sur la base des mesures de viscosité, une proportion d'additifs organiques de 1 %m s'avère suffisante pour favoriser l'infiltration des préformes fibreuses avec une suspension de BAS-H. L'utilisation du liant PVA, à faible proportion, n'a pas d'impact significatif. En tenant compte de cette concentration, d'autres propriétés rhéologiques ont été étudiées uniquement avec l'ajout de dispersant dans la suspension de BAS-H. En effet, le liant PVA n'est utilisé que lors de l'étape finale d'infusion pour assurer la résistance du cru avant le frittage.

### III. Potentiel zêta

La Figure IV.7 illustre le potentiel zêta ( $\zeta$ ) mesuré lors de la titration acido-basique de suspension contenant 1 %vol de BAS-H. Tout d'abord, le potentiel zêta du BAS-H sans dispersant est mesuré et indique une variation entre 17 mV à un pH proche de 3 et -15 mV à un pH d'environ 11. Par conséquent, ce n'est pas suffisant pour atteindre la stabilité souhaitée de la suspension, qui nécessite un potentiel zêta supérieur à  $|20|$  mV.

Une autre approche consiste en l'adsorption de polymères pour induire une altération chimique de l'interface solide/liquide par des mécanismes électrostatiques [114,115,245]. L'ajout de 1 %m de dispersant Darvan 821-A™ a montré une influence significative sur la stabilité de la suspension de BAS-H, avec un potentiel zêta compris entre -25 et -30 mV en titration basique (Figure IV.7). Les groupes COO du polymère organique sont en effet adsorbés à la surface des particules, augmentant leur charge de surface négative et entraînant ainsi une répulsion plus forte. En fin de compte, ces résultats indiquent que l'utilisation d'une petite quantité (1 %m par rapport à la poudre BAS-H) de dispersant permet d'obtenir facilement une bonne dispersion des particules.

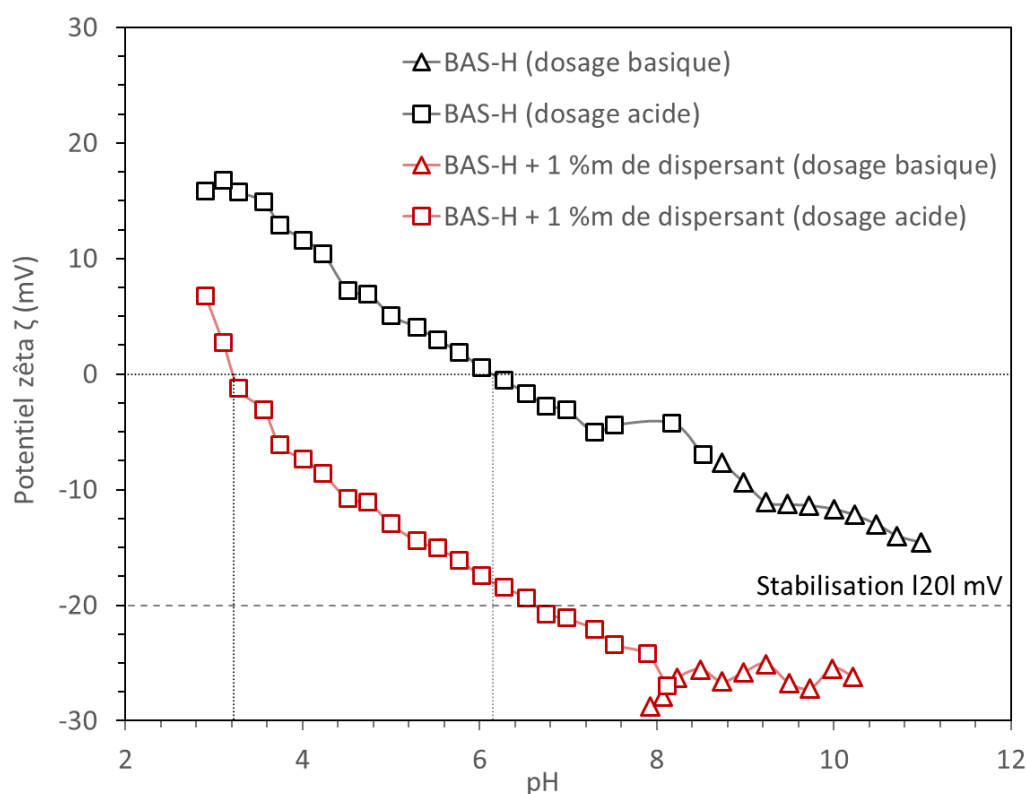


Figure IV.7. Évolution du potentiel zêta en fonction du pH mesuré sur une suspension de BAS-H (1 %vol) avec et sans dispersant.

Par ailleurs, l'ajout de cette quantité de dispersant dans la suspension de BAS-H permet d'abaisser la valeur de l'IEP (point isoélectrique) de  $\text{pH} = 6,15$  à  $\text{pH} = 3,22$ . En s'appuyant sur la différence de

ces deux valeurs d'IEP, il est possible de remonter à l'énergie libre d'adsorption spécifique qui s'exprime par la relation suivante (Équation IV.2) :

$$\Delta\text{pH}_{\text{IEP}} = 1,0396 \times C_0 \times \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{SP}}^0}{RT}\right) \quad \text{Équation IV.2.}$$

Avec  $\Delta\text{pH}_{\text{IEP}}$  l'écart de pH entre les deux PIE (point isoélectrique),  $C_0$  la concentration de dispersant utilisé impliquant cet écart,  $\Delta G_{\text{SP}}^0$  l'énergie libre d'adsorption spécifique,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température. Le logarithme de la fonction permet d'isoler  $\Delta G_{\text{SP}}^0$  qui a été calculé à  $-4,75RT$ . Cette valeur semble comparable à certaines références dans la littérature avec d'autres suspensions oxydes [113,246], indiquant que l'adsorption du Darvan 821-A™ à la surface des particules de BAS-H est assez forte. En d'autres termes, cet additif correspond bien à un dispersant adapté pour le développement d'une suspension de BAS-H.

Ce résultat a également été mis en évidence par le biais de mesure de tailles de particules sur des suspensions de BAS-H post broyage. En effet, la distribution des particules de la suspension de BAS-H sans dispersant est assez hétérogène et peut porter à confusion avec l'apparition d'un comportement bimodale. Lorsque cette même suspension est mise en présence du dispersant, la distribution devient homogène et monomodale. Cette différence de comportement justifie l'intérêt du dispersant pour modifier la charge de surface des particules de manière uniforme et ainsi empêcher la formation d'agglomérat pouvant perturber l'analyse de la granulométrie post broyage.

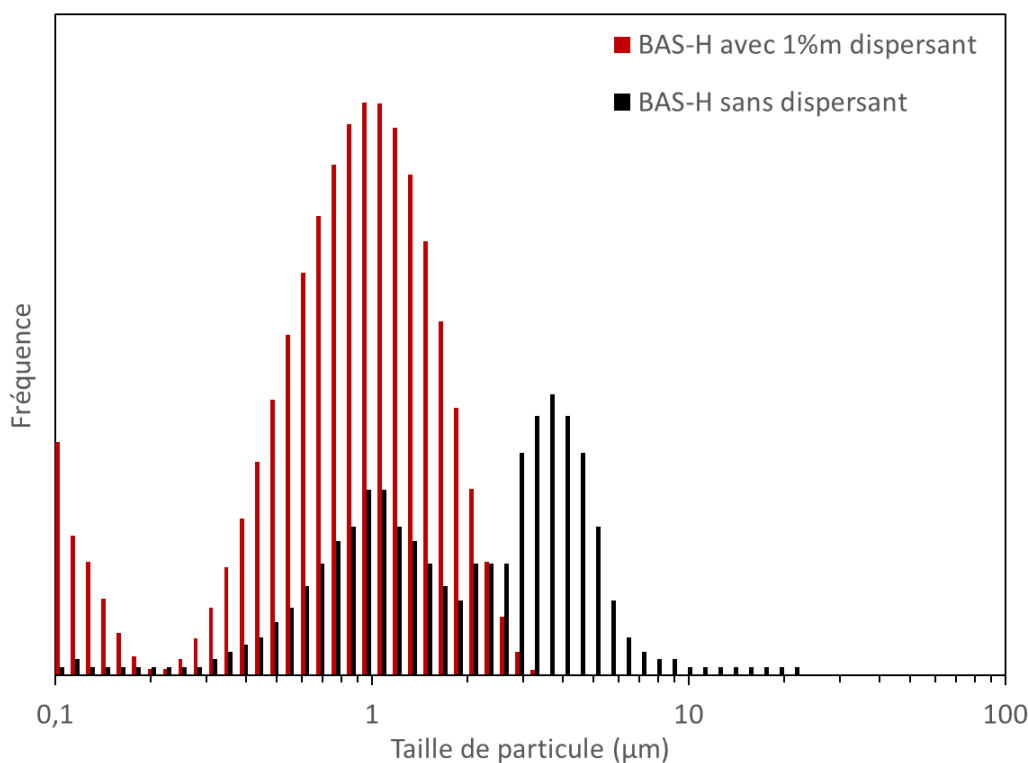


Figure IV.8. Distribution de la taille de particule mesurée sur du BAS-H post broyage avec et sans dispersant.

En outre, il est également possible d'avoir une approche de l'épaisseur de la couche de Darvan 821-A™ adsorbée en surface des particules de BAS-H. En effet, par une approche géométrique de particule sphérique en suspension, supposant que la totalité des 1 %m de dispersant soit uniformément adsorbée à la surface des particules, il est possible de remonter à l'épaisseur adsorbée par la relation suivante (Équation IV.3) :

$$\frac{m_D}{m_{BAS}} = \frac{\rho_D \times \left( \frac{4}{3}\pi(r_{BAS} + e_{d,BAS})^3 - \frac{4}{3}\pi r_{BAS}^3 \right)}{\rho_{BAS} \times \left( \frac{4}{3}\pi r_{BAS}^3 \right)} \rightarrow e_{d,BAS} = r_a \times \left( \sqrt[3]{\frac{m_D}{m_{BAS}} \frac{\rho_{BAS}}{\rho_D} + 1} - 1 \right) \quad \text{Équation IV.3.}$$

Ainsi, si une particule de BAS-H de rayon  $r_{BAS}$  ( $d_{50}/2 = 0,46 \mu\text{m}$ ) et de masse volumique  $\rho_{BAS}$  ( $3,26 \text{ g.cm}^{-3}$ ) est entourée d'une couche de Darvan 821-A™ de masse volumique  $\rho_D$  ( $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$ ), alors l'épaisseur  $e_{d,BAS}$  avec  $m_D/m_{BAS} = 10^{-2}$  correspond à  $3,96 \text{ nm}$ . Avec cette épaisseur, le dispersant forme une couche relativement fine autour de la particule par rapport à sa taille, mais qui s'avère suffisante pour que le système tende à être stable. Par ailleurs, l'épaisseur relativement faible de dispersant permet également aux molécules d'autres agents (comme des agents de liaison) de potentiellement interagir avec la surface des particules, ce qui va s'avérer être bénéfique dans la fabrication des OCMC.

## IV. Sédimentation

Ces tests ont été réalisés avec une suspension de BAS-H chargée à 25 %vol en deux étapes : sans ajout de dispersant et avec ajout de dispersant (Darvan 821-A™) à 1 %m par rapport à la masse de poudre du BAS-H (Figure IV.9). Les tests de sédimentation sur les suspensions de BAS-H, réalisés de 1 minute à 8 jours, montrent qu'en l'absence d'ajout de dispersant, la suspension de BAS-H devient instable après 2h. Les particules ont tendance à s'agglomérer rapidement en raison des interactions entre elles, telles que les forces de Van der Waals, qui sont naturellement attractives à courte distance. En conséquence, les agglomérats formés deviennent plus denses que le solvant, ce qui induit une sédimentation rapide.

En revanche, avec l'ajout de dispersant à 1 %m par rapport à la concentration de BAS-H, la stabilité est maintenue pendant près de 12 heures, ce qui est suffisant pour les étapes d'imprégnation des préformes qui suivent. Le dispersant Darvan 821-A™ agit par adsorption d'ions carboxylates ( $\text{COO}^-$ ) à la surface des particules. Ces groupes confèrent une charge négative uniforme aux particules, induisant une répulsion électrostatique entre elles. Cette répulsion électrostatique, combinée à la barrière stérique créée par le dispersant, réduit l'attraction due aux forces de Van der Waals, empêchant l'agglomération des particules et ainsi une sédimentation trop rapide.

Malgré l'ajout de dispersant qui améliore la dispersion des particules dans la suspension, la sédimentation finit par se produire. Cela est principalement dû aux forces gravitationnelles qui agissent sur les particules, les faisant lentement descendre vers le fond du récipient. D'autres facteurs contribuent également à cette sédimentation : la diffusion brownienne limitée, la possible perte d'efficacité du dispersant avec le temps, la taille et la densité des particules, ainsi que la concentration

de la suspension. Le dispersant permet de ralentir ce processus, offrant une stabilité suffisante pour les étapes de fabrication, mais il ne peut pas empêcher complètement la sédimentation sur une longue durée. Par ailleurs, une sédimentation temporaire peut s'avérer intéressante durant la fabrication des OCMC. En effet, une fois l'infiltration des particules au sein d'un renfort fibreux effectuée, une sédimentation temporaire peut limiter la fluidité prolongée de la suspension. En favorisant une agglomération contrôlée des particules, cette sédimentation réduit le risque que celles-ci ressortent du renfort, assurant ainsi une meilleure répartition au sein du matériau. Cela permet de maintenir les particules en place, ce qui contribue à la solidité et à l'homogénéité du composite final, tout en minimisant les risques de migration indésirable des particules pendant les phases ultérieures du processus de fabrication.

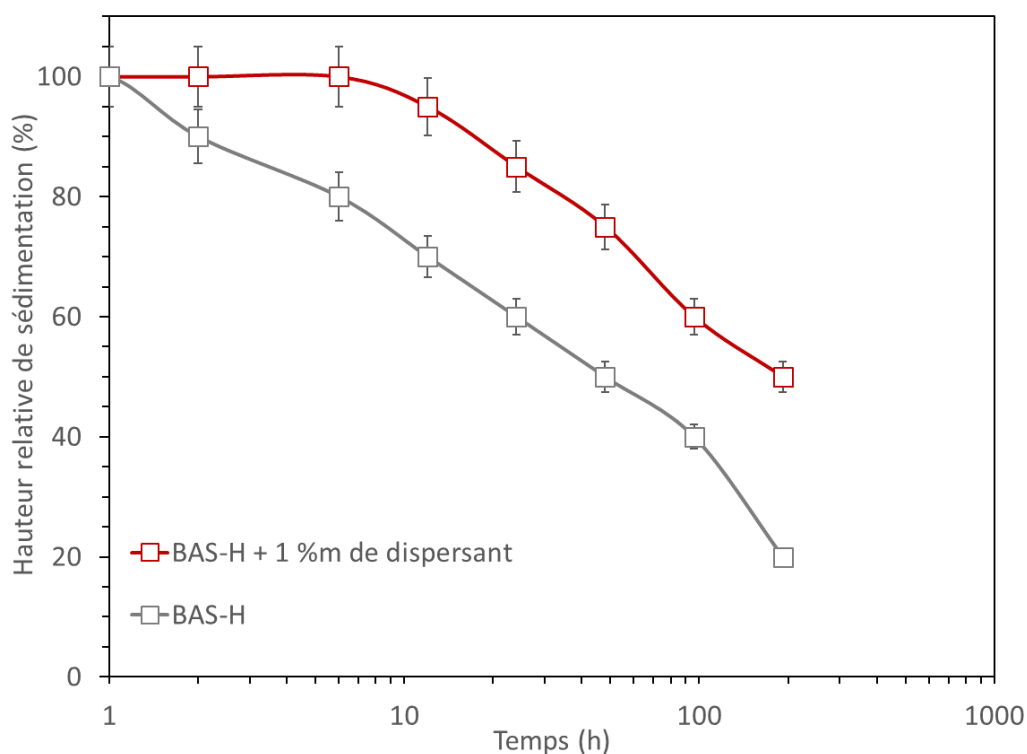


Figure IV.9. Essais de sédimentation sur une suspension de BAS-H à 25 %vol avec et sans dispersant (Darvan 821-A™).

## V. Mouillabilité

Des mesures de mouillabilité ont d'abord été réalisées sur des substrats d'alumine dense dans la plage de concentration de 5 à 20 %vol en BAS-H (Figure IV.10). Au-delà de cette concentration, la forme de la goutte devient inadaptée pour les mesures en raison de changements potentiels de la tension de surface ou de la viscosité, qui peuvent affecter l'uniformité de la forme de la goutte et entraîner des variations trop significatives dans les mesures.

Tout d'abord, lorsque la concentration %vol augmente, l'angle de contact augmente également. Cette tendance est attribuable à la viscosité plus élevée des suspensions plus concentrées. Une viscosité accrue rend la goutte moins fluide et plus difficile à répartir uniformément sur le substrat, ce qui augmente l'angle de contact. Cependant, l'angle de contact reste inférieur à 90°, indiquant que



la suspension présente encore un comportement hydrophile, c'est-à-dire qu'elle mouille relativement bien le substrat.

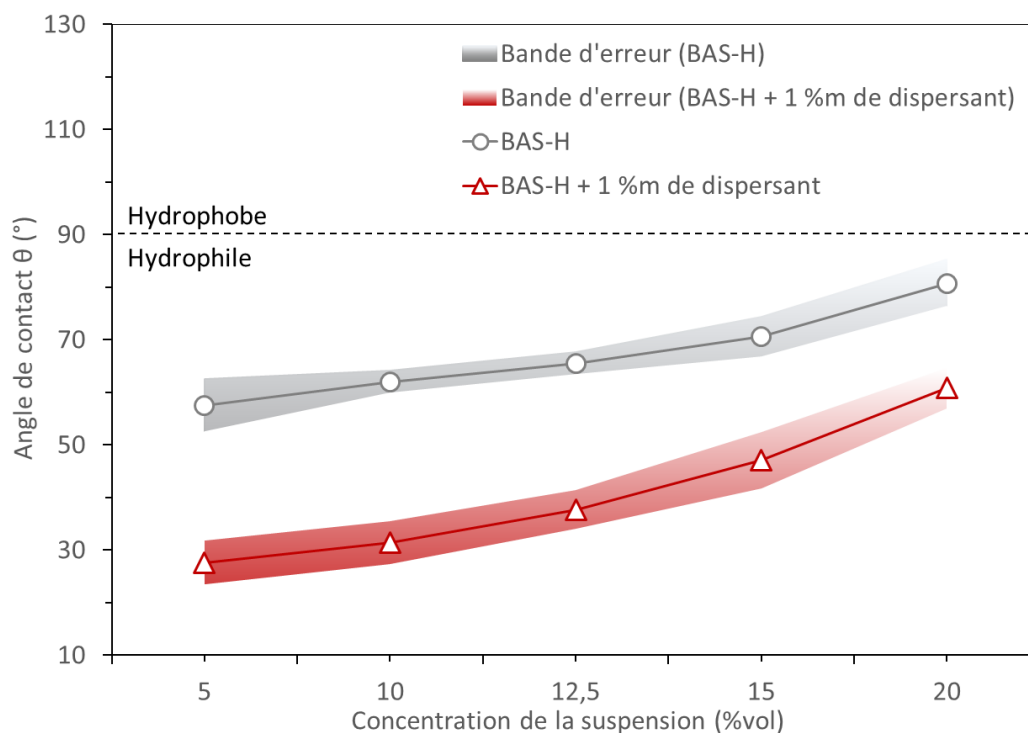


Figure IV.10. Mouillabilité de suspensions de BAS-H avec et sans dispersant sur substrat d'alumine dense à différentes concentrations.

Par la suite, l'ajout de dispersant (Darvan 821-A™) à une concentration de 1 %m par rapport à la masse de poudre du BAS-H a induit une réduction significative de l'angle de contact d'environ 50% à toutes les concentrations testées. Cela démontre que le dispersant joue également un rôle de tensioactif en réduisant la tension de surface du BAS-H en suspension. En conséquence, le dispersant améliore les propriétés de surface du BAS-H en suspension, favorisant ainsi une meilleure mouillabilité du liquide.

Enfin, des essais ont également été réalisés sur des tissus de fibres Nextel™ 610 2D ensimés et désensimés. Pour le processus de désensimage, un traitement thermique d'une heure à 700 °C sous air, recommandé par le fabricant, a été appliqué aux fibres [47]. Les mesures sur les tissus ont été effectuées uniquement avec une concentration de 20 %vol de BAS-H. L'expérience a présenté des défis en raison de la surface irrégulière du substrat tissé et des effets de capillarité des fibres.

La mouillabilité mesurée sur les fibres désensimées a donné lieu à des angles de contact très faibles, parfois difficilement mesurables (Tableau IV.1). Étant donné que le substrat fibreux est beaucoup plus poreux que l'alumine dense, ces résultats peuvent être discutables dans le sens où le solvant de la goutte peut être rapidement absorbé par le réseau fibreux par capillarité tandis que les particules restent à la surface.

Néanmoins, il y a une différence notable de la mouillabilité selon l'ensimage ou non. En effet, l'ensimage des fibres avec du PVA est une pratique courante pour protéger les fibres durant leur

stockage en évitant l'absorption d'humidité et les dommages mécaniques dues aux frottements. Ce revêtement protecteur peut altérer la mouillabilité des fibres en modifiant leur surface et en créant une barrière hydrophobe. Lors de la préparation des fibres pour des processus nécessitant une mouillabilité élevée comme la fabrication d'OCCMC, il est donc nécessaire d'éliminer ce revêtement de PVA et ainsi assurer une meilleure cohésion fibre-matrice. En outre, les travaux de Jimei Xue *et al.* [257] ont également souligné l'importance de retirer ce revêtement afin d'améliorer les propriétés de transparence aux ondes électromagnétiques, un aspect crucial pour l'application [78,79,216].

Tableau IV.1. Mesures de mouillabilité de la suspension de BAS-H (20 %vol) sur des tissus 2D de fibres ensimées et désensimées.

Substrat (Nextel™ 610)	Mouillabilité – Angle de contact $\theta$ (°)	
	Sans Darvan 821-A™	Avec Darvan 821-A™
Fibres ensimées	65,0 ± 5,0	50,0 ± 5,0
Fibres désensimées	20,0 ± 5,0	< 10,0 ± 5,0

Pour soutenir cette analyse, des observations MEB ont été réalisées sur des fibres imprégnées avec une suspension de BAS-H. L'opération a été effectuée sur des fibres ensimées et désensimées (Figure IV.11). Cette disparité dans le recouvrement des fibres est assez significative et souligne l'importance du désensimage des fibres avant les étapes d'imprégnation.

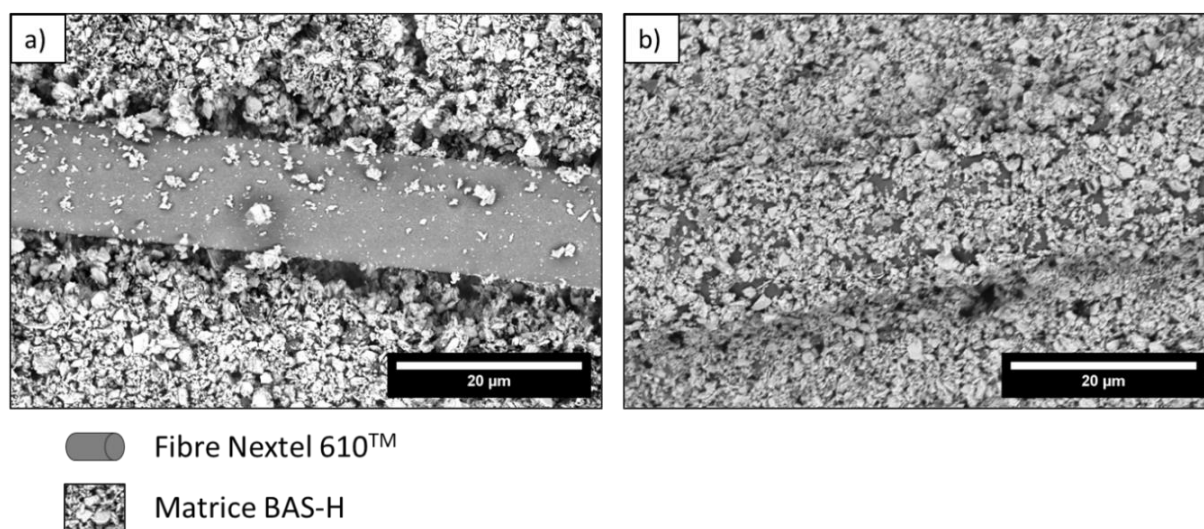


Figure IV.11. a) Fibre d'alumine sans désensimage imprégnée de BAS-H et b) Fibre d'alumine avec désensimage (700°C) imprégnée de BAS-H.

## VI. Décomposition des additifs organiques

Concernant la pyrolyse de ces additifs, des analyses par DSC-TG ont été réalisées afin de mettre en évidence les différents phénomènes de décomposition organique et la température finale de décomposition totale. Ainsi, la pyrolyse des additifs a été analysée avec des proportions en excès de Darvan 821-A™ et de PVA (30 %m) pour exacerber les phénomènes de décomposition (Figure

IV.13 et Figure IV.12). Le frittage délicat des OCMC justifie cette étude avec le besoin de mettre en place un palier de décomposition totale de la phase organique.

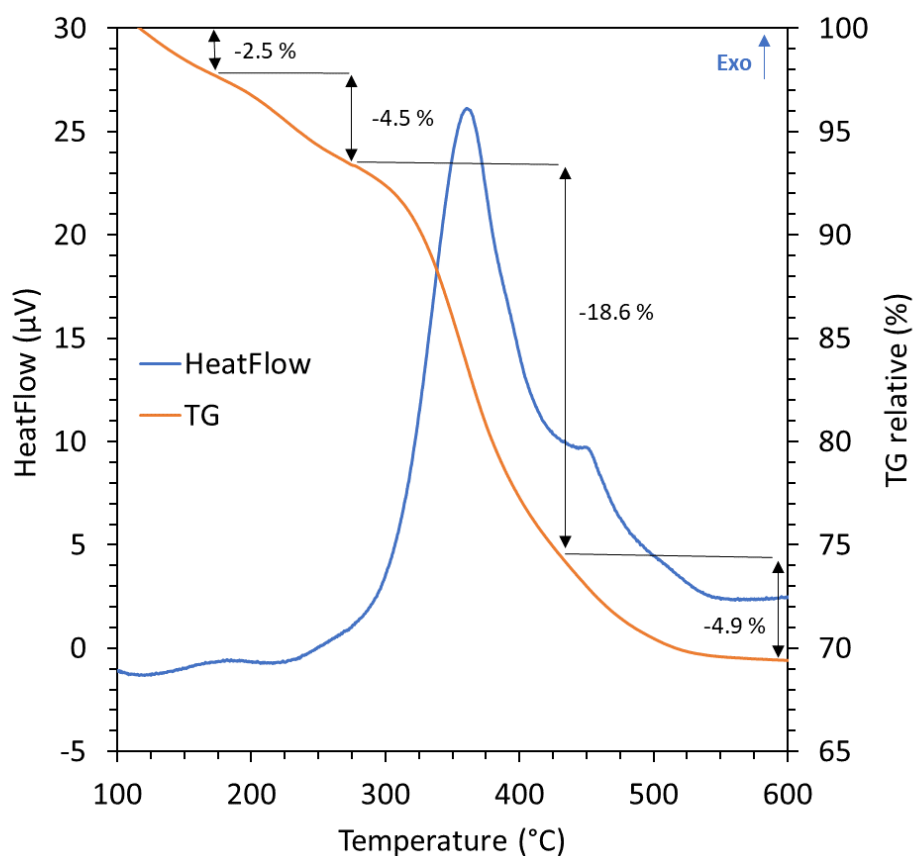


Figure IV.12. Courbes DSC-TG avec un rapport de 70 %m de BAS-H contre 30 %m de Darvan 821-A™ sous balayage O<sub>2</sub>.

Sous atmosphère d'oxygène, la décomposition du polymère PVA se produit avec trois pertes de masse significatives [96,97,258] (Figure IV.13), dont les plages de température sont définies dans le Tableau IV.2. Entre 23 et 217°C, l'élimination de l'eau se fait en deux étapes. D'abord, il y a l'évaporation de l'eau en raison du comportement hygroscopique du PVA, qui peut incorporer de l'eau dans sa structure, ce qui peut expliquer une perte de masse finale supérieure à la masse initiale de PVA. Dans la deuxième étape, qui se déroule au-dessus de 150°C, une réaction de déshydratation intermoléculaire se produit, entraînant la libération de groupes hydroxyles (-OH). Sur la base des courbes TG, le processus de dégradation thermique du PVA commence aux alentours de 220°C. Cette étape implique la rupture des liaisons chimiques dans les chaînes polymériques, entraînant la formation de fragments plus petits et la libération de divers produits de décomposition. Entre 439 et 498°C, deux phénomènes exothermiques se produisent, qui peuvent résulter de l'oxydation du polymère avec la dégradation de polyène. Ainsi, après avoir atteint une température d'environ 525°C, il n'y a plus de variation thermique, indiquant que le polymère s'est complètement décomposé.

L'interprétation de ces pertes de masse est cohérente avec la littérature et permet de justifier l'intérêt d'un palier intermédiaire à 600°C. Ce palier intermédiaire joue un rôle crucial en permettant une

évacuation progressive des gaz résiduels et en réduisant les gradients thermiques, ce qui minimise les risques de fissuration ou de distorsion du matériau.

Tableau IV.2. Analyse de courbes DSC-TG avec un rapport de 70 %m de BAS et 30 %m de PVA sous balayage d'O<sub>2</sub>

Étape	Balayage d'O <sub>2</sub>			
	Perte de masse (%)	Plage de T° (°C)	T° maximale de perte de masse (°C)	Pics thermiques en DSC (°C)
I	1,2	23 – 156	110	endo-112
II		156 - 217	189	endo-193
III	15,6	217 – 385	328	endo-331
IV	14,7	385 – 526	408 498	exo-439 exo-498

Une autre mesure dans les mêmes conditions a été réalisée avec le dispersant (Figure IV.3). Le Darvan 821-A™ (polyacrylique d'ammonium ou PAA) subit un processus de décomposition caractérisé par quatre pertes de masse distinctes (Tableau IV.3) [259,260].

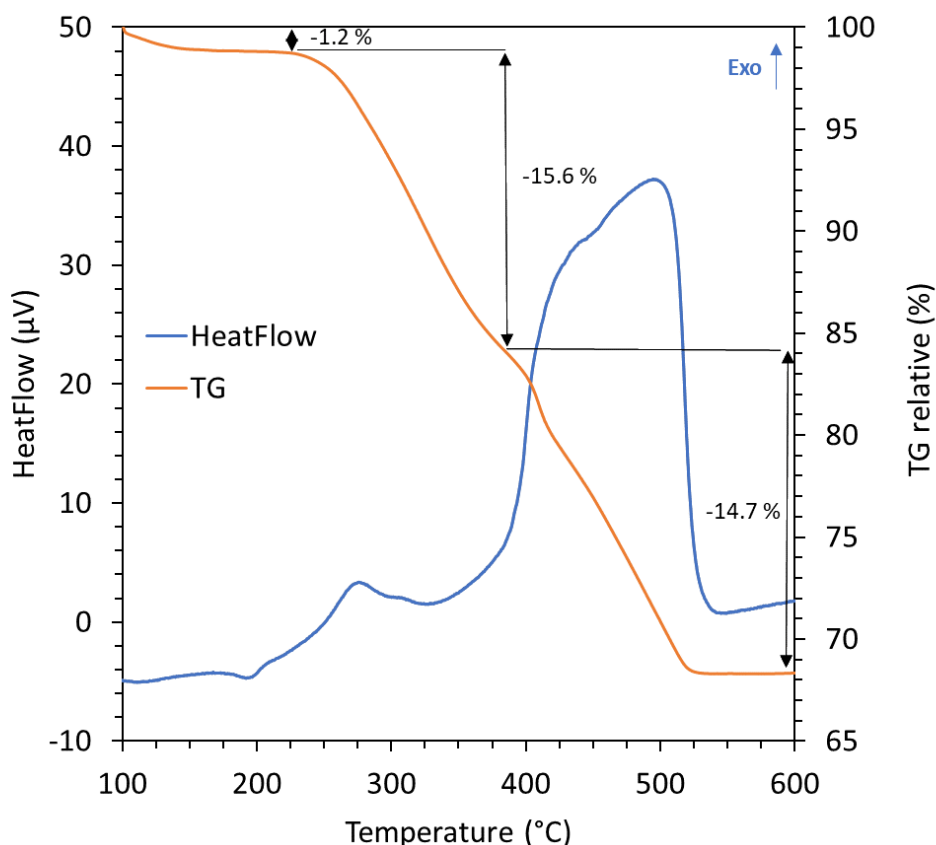


Figure IV.13. Courbes DSC-TG avec un rapport de 70 %m de BAS-H contre 30 %m de PVA sous balayage d'O<sub>2</sub>.

Dans un premier temps, entre 20 et 150°C, de l'eau s'évapore, suivie par la libération d'eau de constitution. Ensuite, dans la plage de température de 150 à 220°C, une réaction de déshydratation

intermoléculaire a également lieu. Au sein de cette plage de température, des processus essentiellement réversibles se produisent, notamment en cas de réabsorption d'eau avant frittage. Le processus de dégradation thermique débute aux alentours de 220°C, entraînant la décomposition des chaînes polymères, y compris les chaînes latérales et les liaisons acryliques (plage de température  $\approx 220 - 380^\circ\text{C}$ ).

Tableau IV.3. Analyse de courbes DSC-TG avec un rapport de 70 %m de BAS et 30 %m de Darvan 821-A<sup>TM</sup> sous balayage d'O<sub>2</sub>

Étape	Balayage d'O <sub>2</sub>			
	Perte de masse (%)	Plage de T° (°C)	T° maximale de perte de masse (°C)	Pics thermiques en DSC (°C)
I	2,5	23 – 175	112	endo-120
II	4,5	175 - 278	225	endo-217
III	18,6	278 – 432	355	exo-364
IV	4,9	432 – 557	449 503	exo-451 exo-511

À mesure que la température augmente, une décomposition continue se produit, générant des produits gazeux, y compris ceux participant à des réactions de combustion dans une atmosphère d'oxygène (plage de température  $\approx 380 - 520^\circ\text{C}$ ). La courbe DSC révèle deux pics exothermiques à des températures de 451 et 511°C, indiquant le processus de combustion de la composition (Figure IV.3). Au-dessus de 560 °C, le flux de chaleur devient stable, ce qui signifie que la dégradation du polymère est complète.

En résumé, à 600°C, le liant (PVA) et le dispersant (Darvan 821-A<sup>TM</sup>) sont complètement décomposés. Ainsi, lors du traitement thermique du matériau composite, une étape de déliantage est fixée à 600°C avant l'étape de frittage à 1300°C [99,242]. L'étape de déliantage permet d'assurer la décomposition totale des additifs organiques, favorisant une consolidation uniforme des particules céramiques pour limiter les défauts de frittage. Par conséquent, l'utilisation d'additifs organiques, en faible proportion, pour améliorer les étapes d'imprégnation, est peu susceptible d'affecter l'intégrité à la fois du BAS-H et du matériau composite.

## VII. Bilan du chapitre

Les propriétés de la suspension de BAS-H, telles que la sédimentation, le potentiel zêta, la viscosité et la mouillabilité, ont été étudiées en fonction de la concentration pour optimiser la fabrication d'OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS par infiltration d'une préforme fibreuse. La formulation développée implique l'utilisation d'un agent dispersant (Darvan 821-A<sup>TM</sup>), qui s'est révélé essentiel pour garantir une dispersion stable et homogène des particules dans la suspension. Un autre additif a été utilisé (PVA) pour lier les particules de BAS-H en dernière étape de fabrication du matériau composite.

L'analyse rhéologique a montré que l'incorporation de 1 %m de Darvan 821-A<sup>TM</sup> par rapport à la masse des particules permet d'obtenir des conditions idéales pour les étapes d'infiltration. En outre, l'ajout d'une proportion équivalente de liant PVA a permis d'avoir l'effet attendu sur la tenue du cru post infiltration sans influencer sur les propriétés rhéologiques du BAS-H. En résumé, l'utilisation de Darvan 821-A<sup>TM</sup> a permis de :

- Augmenter le temps de sédimentation des particules de BAS-H à plus de 12 heures, garantissant ainsi une stabilité de la suspension.
- Atteindre un potentiel zêta supérieur à |20| mV, indicatif d'une dispersion efficace des particules.
- Favoriser un comportement newtonien et une faible viscosité (< 1 Pa.s), conditions nécessaires pour faciliter l'infiltration dans les préformes fibreuses.
- Assurer une mouillabilité de la suspension de BAS-H, avec un angle de contact ( $\theta$ ) inférieur à 10° sur des fibres désensimées, ce qui améliore l'imprégnation des préformes fibreuses.

En résumé, l'infiltration des préformes fibreuses avec la suspension de BAS-H développée et guidée par plusieurs propriétés rhéologiques, s'est avérée efficace. L'utilisation d'additifs organiques, notamment le dispersant, s'est montrée cruciale pour améliorer les propriétés rhéologiques sensibles à l'infiltration des fibres, tandis que le liant, utilisé en faible proportion pour ne pas compromettre ces propriétés, est essentiel pour maintenir l'intégrité du cru après l'imprégnation. La décomposition des additifs organiques a été vérifiée en indiquant une température de décomposition totale commune à 600°C. Un palier intermédiaire à cette température sera donc pris en compte durant le frittage de l'OCMC pour limiter les contraintes issues de la pyrolyse des éléments organiques.

La mesure de la distance inter-fibre (DIF) et la distribution contrôlée de la taille des particules, qui doit être inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , ont également été identifiées comme des facteurs clés pour assurer une infiltration réussie. Cependant, une réserve est émise sur la perméabilité des préformes de renforts à 4500D qui détiennent une DIF plus faible que les fibres à 1500D. Malgré ces considérations, ces travaux ont toutefois permis de renforcer le potentiel d'infiltration, notamment dans les espaces fibreux les plus restreints dont quelques clichés sont illustrés en Figure IV.14.

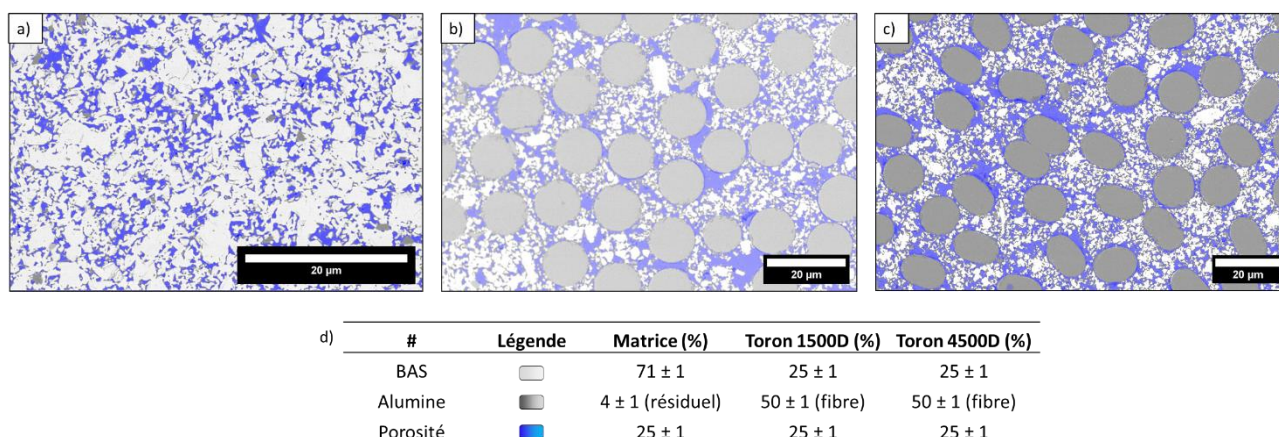


Figure IV.14. Mesure de la porosité par seuillage sur ImageJ d'OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS post frittage à 1300°C sur : a) matrice b) toron de fibres 1500D et c) toron de fibres 4500D.

La porosité matricielle inter et intra torons est mesurée par une méthode de seuillage sur ImageJ. La fraction surfacique en densité au sein de la matrice est d'environ 75% avec des résidus d'alumine ce qui est cohérent avec la densité mesurée du BAS-H monolithique au chapitre III [242]. Enfin, la porosité intra torons est également observée dans les mêmes conditions de seuillage (réalisée sur plusieurs dizaines de torons) et indique une fraction de porosité autour de 25% pour les deux types de denier. Finalement, cette étude préliminaire met en évidence que l'approche adoptée pour le développement de suspension de BAS-H s'est avérée prometteuse pour l'infiltration de renforts fibreux. Cette formulation sera donc utilisée pour la fabrication de matériaux OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /BAS avec différents types renforts fibreux 2D ou 3D et à différents deniers.

Pour terminer, ces travaux ont fait l'objet d'une publication acceptée en 2024 dans le journal « Open Ceramics » sous le titre suivant : « Hexacelsian slurry development for 2D woven alumina fiber impregnation in CMC fabrication » [5].

# Chapitre V.

## Elaboration et évaluation de la santé matière d'un OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS

### Sommaire – Chapitre V

<b>Chapitre V. Elaboration et évaluation de la santé matière d'un OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS...</b>	<b>175</b>
Introduction.....	176
I. Fabrication des OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS à renforts 2D.....	177
I.1. Caractérisation microstructurale et interface fibre/matrice.....	177
I.2. Etude du réseau poral et des défauts microstructuraux.....	181
II. Le réseau poral des renforts fibreux 3D.....	185
III. Procédé d'infiltration des renforts 3D .....	189
III.1. Protocole mis en place.....	189
III.2. Fonctionnement du système à injection .....	193
III.2.1 Description des pièces utilisées .....	193
III.2.2. Les paramètres d'injection.....	196
IV. Fabrication d'OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS à renfort 3D et évaluation de la santé matière .....	197
IV.1. Description morphologique post infiltration .....	197
IV.2. Caractérisation microstructurale et cohésion fibre/matrice .....	199
IV.3. Etude du réseau poral et compréhension de l'origine des défauts microstructuraux ....	201
IV.4. Analyse EBSD des fibres alumine .....	206
IV.4.1. Taille de grain des fibres.....	206
IV.4.2. Texture des fibres .....	208
IV.5. Comportement élastique par résonance acoustique .....	209
V. Bilan du chapitre.....	212



## Introduction

Les précédents chapitres ont permis de mettre en évidence le choix d'une matrice adaptée au frittage et le développement d'une suspension pour favoriser l'infiltration de renforts fibreux. D'un côté, le dopage du BAS-H par 1 %m avec les additifs TiO<sub>2</sub> et Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a permis de réduire la température de frittage dans le but de protéger les fibres et justifie donc le choix de cette composition. D'un autre côté, le développement d'une suspension de BAS-H avec l'utilisation d'additifs organiques à 1 %m de dispersant (Darvan 821-A<sup>TM</sup>) et de liant (PVA) a permis d'améliorer le comportement rhéologique sensible à l'infiltration des fibres et la tenue du cru post infiltration. Par le biais de ces études, la fabrication d'OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS a donc pu être abordée.

Dans un premier temps, la fabrication d'OCMC à renforts 2D a été appréhendée par SFI (« slurry film infusion ») sous vide. Cette voie a d'abord été privilégiée pour la compréhension et la mise en œuvre d'un procédé simple de fabrication. Différents paramètres ont ensuite été testés et répétés pour mettre en place un protocole fiable. L'approche d'un OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS a donc été réalisée par l'imprégnation et l'empilement de tissus fibreux 2D en Nextel<sup>TM</sup> 610. Des caractérisations ont ensuite été effectuées et confrontées à des OCMC à renforts 2D conventionnels dans la littérature [113,149,261]. En outre, certains défauts microstructuraux, tels que la délamination et les fissures de retrait, ont remis en question l'utilisation de renforts 2D, susceptibles de compromettre l'intégrité du matériau final et d'autant plus sous sollicitations mécaniques multidirectionnelles. Pour atténuer ces défauts, et dans le même temps améliorer les performances du matériau, l'utilisation de renforts 3D a été considérée.

Si la mise en œuvre de matériaux composites oxyde/oxyde est actuellement bien connue, l'état de l'art actuel ne présente quasiment que des travaux impliquant des architectures fibreuses bidirectionnelles. Durant ces travaux de thèse, la collaboration avec les entreprises ATG Composite et Engineering Composite 3D a permis de travailler avec deux types de renfort 3D. Une étude approfondie sur le réseau poral de ces préformes a été réalisée afin de mettre en place une stratégie d'infiltration adaptée. En effet, les méthodes utilisées selon l'état de l'art pour imprégner ce type de préforme ne permettent pas d'atteindre des taux d'imprégnation suffisamment importants. Afin de répondre à ce challenge, le développement d'un procédé adapté a été nécessaire et est décrit dans ce chapitre de thèse.

En ce sens, le procédé et la mise en place d'un protocole fiable ont permis d'appréhender la fabrication d'OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS à renforts 3D. La caractérisation microstructurale et l'étude du réseau poral de ces OCMC fabriqués ont conduit à des résultats prometteurs. Cependant des descripteurs topologiques ont mis en évidence certains défauts microstructuraux, a priori intrinsèques aux OCMC. Ainsi, des pistes d'amélioration ont été envisagées afin d'optimiser la performance de ces matériaux en s'ouvrant à des perspectives intéressantes selon l'application concernée.

# I. Fabrication des OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS à renforts 2D

## I.1. Caractérisation microstructurale et interface fibre/matrice

Par le biais du protocole décrit dans le chapitre II (IV.), les premiers OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS à renforts 2D ont été fabriqués puis caractérisés. La Figure V.1 illustre une micrographie MEB à l'échelle macroscopique du matériau fabriqué. À cette échelle, la microstructure montre des zones plus ou moins homogènes avec plusieurs défauts tels que des fissures de retrait dues au séchage ou au frittage, des délaminations causées par les mouvements horizontaux des fibres, et des zones de vide dues à une imprégnation partielle ou à des bulles de dégazage. D'autre part, il y a des zones où la matrice est en quantité importante, pouvant provenir d'une répartition inégale de la suspension lors de l'empilement des tissus pré-imprégnés. Ces zones inter-torons, plus riches en matrice, peuvent induire des fissures de retrait, constituant des points faibles au matériau. Malgré ces hétérogénéités, la matrice BAS parvient à pénétrer les espaces les plus restreints, tels que les torons, ce qui indique que la granulométrie de la poudre est bien adaptée aux distances inter-fibres (DIF) mesurées au chapitre IV (I.).

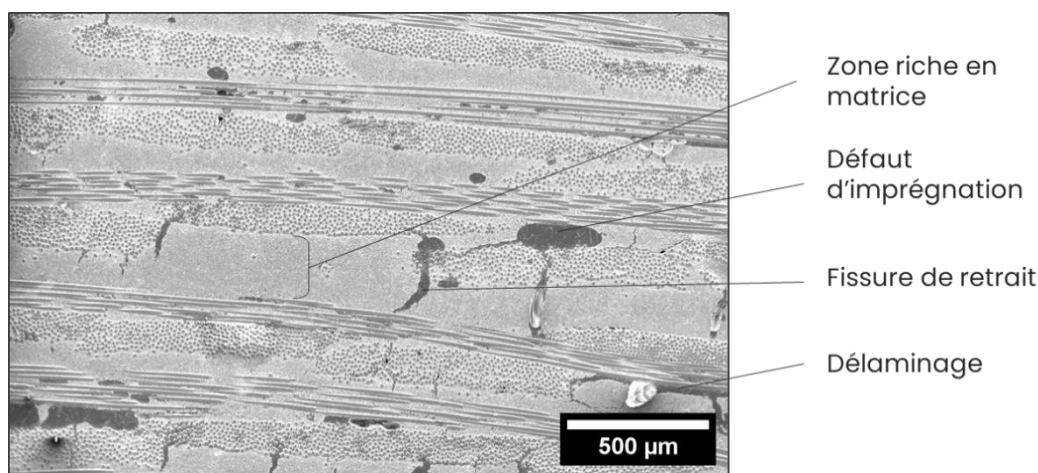


Figure V.1. Micrographie MEB d'un OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS et mise en évidence des défauts microstructuraux.

Par la suite, le frittage de la matrice (1300°C – 1h) est vérifié à l'échelle du grain après une attaque thermique à 200 °C en dessous de la température de frittage (Figure V.2). Par le biais d'ImageJ, la taille des grains de la matrice est évaluée sur différentes zones, sur la base de plusieurs centaines de grains et montre une valeur moyenne de  $2,78 \pm 0,02 \mu\text{m}$ . Cette valeur est cohérente avec l'étude du BAS-H monolithique au chapitre III (II.2.) en indiquant que le frittage de la matrice reste bien uniforme.

Enfin, une analyse chimique par EDS est réalisée pour vérifier l'intégrité des fibres alumine, i.e. observer si des réactions ou une diffusion de certains éléments avec celles-ci pouvant potentiellement induire une croissance granulaire ont eu lieu. En effet, bien que l'élément Ti de l'additif TiO<sub>2</sub> utilisé n'a pas montré de réaction avec le BAS lors des analyses WDS, il peut interagir avec l'Al de la matrice pour améliorer sa diffusion au frittage et peut donc potentiellement le faire

avec l'Al des fibres. L'analyse chimique a été effectuée à l'aide du module « TruMap » d'Aztec™ pour corriger certains artefacts. En effet, cette approche permet une meilleure distinction des pics superposés et élimine les signaux de fond pour améliorer la contribution des cartes de faible intensité. Le facteur de regroupement de pixels a été fixé à 2 afin de légèrement renforcer le signal des éléments dopants Rb et Ti qui sont difficilement détectables. Enfin, l'analyse a été effectuée sous plusieurs tensions d'accélération : 15 et 30 kV, afin d'augmenter suffisamment le signal des éléments dopants Rb et Ti. Varier la tension d'accélération permet également d'accéder à diverses raies d'énergie dans le cas où il y a pour certaines raies des recouvrements avec d'autres éléments.

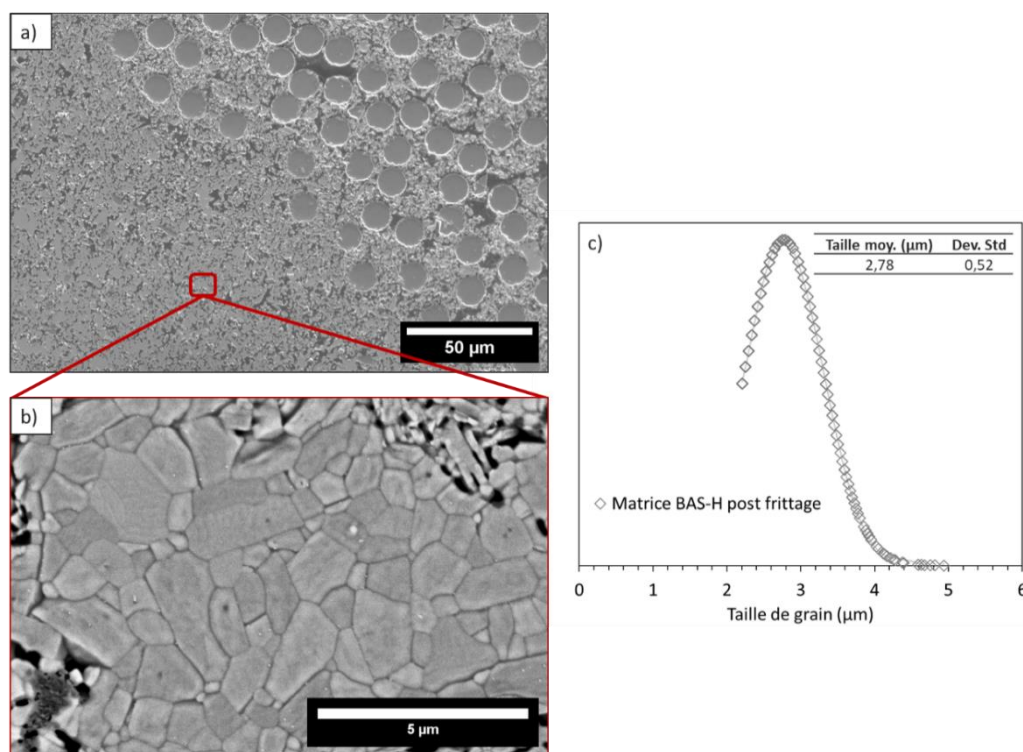


Figure V.2. Analyse d'un OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  à différentes échelles : a) macroscopique avec fibre et matrice, b) microscopique avec les grains de BAS frittés et c) distribution de la taille de grain.

Les cartographies en Figure V.3 a) ne montrent pas de contamination significative au sein des fibres avec les éléments dopants, et ce, de manière générale sur d'autres torons analysés. Toutefois, même si cette analyse chimique ne montre pas de diffusion des éléments Rb et Ti au sein des fibres, la présence de ces éléments est dans la limite de détection de la sonde EDS (0,1 – 1 %at) et induit également une faible présence au sein de la matrice (Figure V.3 a). La porosité matricielle et l'effet d'encaissement autour des fibres peuvent également perturber le signal. De plus, certaines raies d'énergies de ces éléments se chevauchent avec d'autres éléments issus du BAS qui sont majoritairement présents (Figure V.4). En effet, les raies  $\text{k}\alpha_1$  et  $\text{k}\beta_1$  de Ti sont recouvertes par le Ba, tandis que la raie  $\text{L}\alpha_1$  de Rb est recouverte par le Si. Par précaution, les cartographies en « TruMap » ont été reconstruites en spécifiant à la fois le groupe de raies d'énergie L ou K pour les éléments dopants Rb et Ti. Cette astuce a permis d'être sélectif selon l'intensité des pics associés à ces éléments tout en s'affranchissant des recouvrements par d'autres éléments du BAS.

Par ailleurs, en étudiant les autres éléments de la cartographie en Figure V.3 a), un gradient est visible à l'interface F/M (fibre/matrice) avec Si et Ba. Or, l'analyse EDS en Figure V.3 a été réalisée à 30 kV, impliquant une poire d'interaction conséquente avec le risque d'altérer l'information, notamment sur des zones adjacentes. Afin de s'affranchir de ces artefacts de mesure, une autre analyse a été réalisée à 15 kV, avec un grossissement ciblé sur une fibre et le tracé d'une ligne de profil au sein de celle-ci (Figure V.5). Les mêmes précautions qu'auparavant ont été prises avec des cartographies traitées en « TruMap », dans le but de statuer sur la diffusion potentielle d'éléments au sein des fibres.

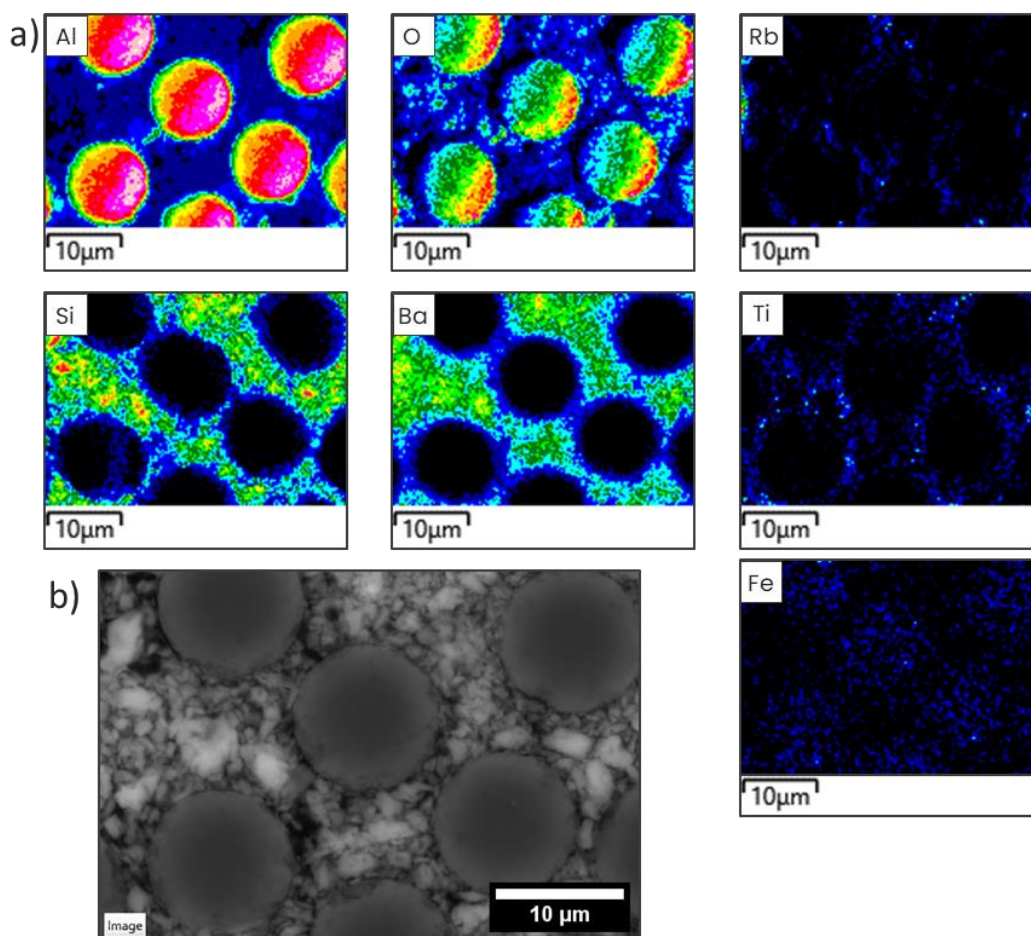


Figure V.3. Analyse EDS à 30 kV d'un toron de fibre Nextel™ 610 d'un OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS post frittage à 1300°C :  
a) Cartographie chimique et b) Micrographie BSED analysée.

La concentration des éléments détectés par la ligne de profil Figure V.5 a) montre un épaulement à l'interface F/M, du fait qu'il y ait du relief entre la fibre et la matrice. En effet, cet encaissement autour de la fibre peut perturber le signal et notamment avec une trop forte tension d'accélération. Concernant les éléments du BAS, la ligne de profil montre que la concentration en %at de Si et Ba décroît à l'interface F/M (Figure V.5 a) et c)). Au sein de la fibre, la présence des éléments Ba et Si n'est pas mise en évidence ( $\leq 0,1$  %at). L'analyse à 15 kV confirme donc l'intérêt de la réaliser en complément de celle à 30 kV, suggérant qu'il n'y a pas d'accumulation de Si et Ba à l'interface F/M. A noter que la Nextel™ 610 possède 0,1 %at de Si, or cette concentration est trop proche de la limite de détection de l'EDS (0,1 – 1 %at) pour être décelée. Par ailleurs, la Nextel™ 610 est constituée d'Al

à environ 40 %at et d'O à 60 %at [47], ce qui est en adéquation avec la ligne de profil. Fe présente une concentration  $\approx 0,2$  %at au sein de la fibre, également en phase avec la concentration d'origine dans la Nextel™ 610 [47]. Les éléments Rb et Ti présentent une faible concentration au sein de la fibre ( $\leq 0,1$  %at), inférieure à la concentration de l'élément Fe, qui lui est bien détecté au sein des fibres (Figure V.3 a) (Raies K $\alpha$ 1 à 6,4 keV). Il est donc difficile de confirmer leur présence au sein des fibres, et ce, même en ayant recours à plusieurs tensions d'accélération (15 – 30 kV). Ce résultat est en accord avec les cartographies chimiques, qui ne montrent pas de diffusion significative pouvant être détectée par l'analyse EDS.

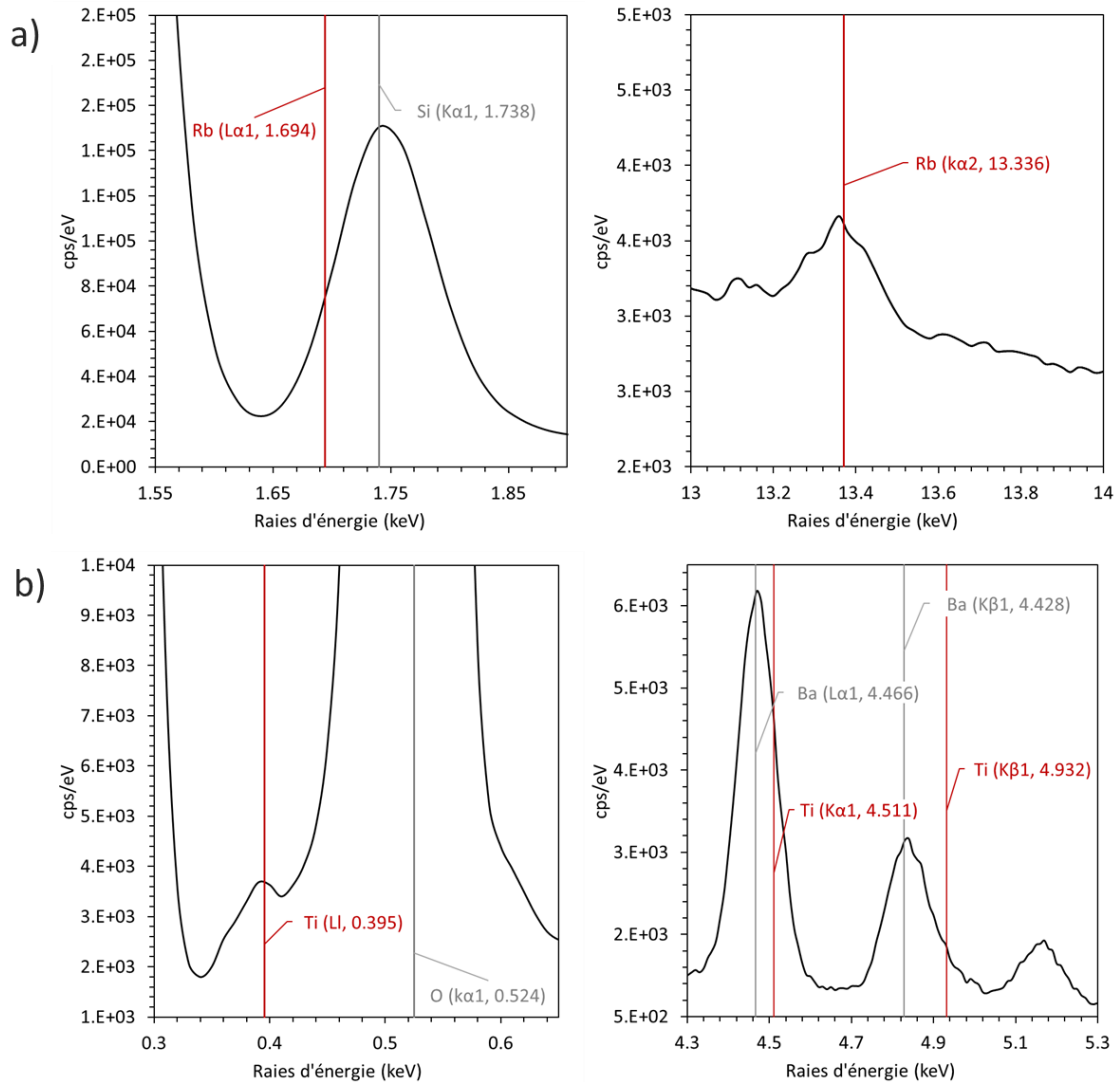
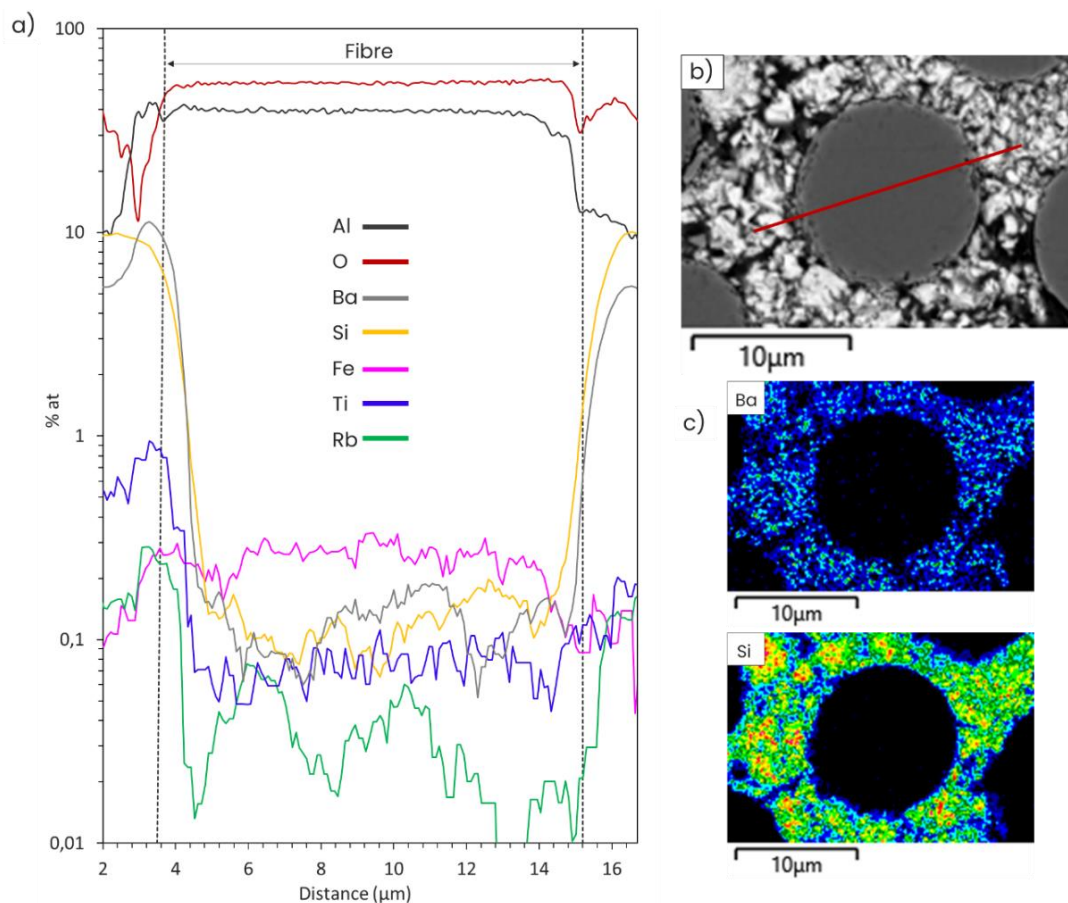


Figure V.4. Tracé des spectres issus de l'analyse EDS dans un toron d'OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS selon les pics de raies d'énergie des éléments : a) Rb et b) Ti.

Le fait que les éléments Si et Ba ne soient pas mis en évidence dans la fibre est une indication cohérente compte tenu de l'équilibre thermodynamique attendu entre fibre et matrice [30]. Toutefois, il peut être intéressant d'avoir le Si de la matrice BAS au contact de la fibre. L'incorporation de cet élément dans la Nextel™ 610 permet d'inhiber la croissance granulaire [132–134]. En outre, la matrice BAS, riche en Si, pourrait limiter la diffusion du Si présent dans la fibre,

permettant ainsi de conserver son influence et de maintenir plus longtemps l'intégrité mécanique des fibres.



Avec toutes ces précautions et l'optimisation des paramètres d'analyse EDS, des éléments de réponse ont pu être apportés concernant la présence des éléments du BAS-H dopé au sein des fibres. Certains éléments de la matrice BAS (Si et Ba) sont bien en contact avec les fibres, mais ne semblent pas diffuser à l'intérieur de celles-ci. Cela indique une cohésion saine, où les éléments restent en périphérie sans contaminer les fibres, ce qui est important dans un OCMC. Cependant, il est tout de même difficile de statuer avec précision sur la répartition des éléments dopants Rb et Ti, bien que, par rapport aux fibres, leur présence semble être inexistante. Par précaution, il serait judicieux de réaliser une analyse par microsonde, comme cela a été fait au chapitre III, afin de confirmer cette interprétation.

## I.2. Etude du réseau poral et des défauts microstructuraux

La porosité de l'OCMC avait, dans un premier temps, été appréhendée par segmentation sur ImageJ au sein de la matrice et dans les torons (chapitre IV, VII.) en montrant des valeurs cohérentes avec la densité du BAS-H post frittage à  $1300^\circ\text{C}$  durant 1h. Cependant cette approche ne tenait pas

forcément compte des défauts microstructuraux retrouvés dans l'OCMC indiquant alors une valeur de porosité globale sous-estimée. Pour mesurer avec précision la porosité totale de l'OCMC à renforts 2D, une analyse par intrusion de mercure a été réalisée, et est illustrée en Figure V.6. Cette analyse permet également de mettre en évidence la distribution de la taille de pores, indiquant une porosité totale de 37 %vol. En effet, la Figure V.6 montre qu'il est possible de différencier deux comportements incluant la porosité matricielle liée au frittage ( $< 10 \mu\text{m}$ ) et la porosité issue des défauts microstructuraux ( $> 10 \mu\text{m}$ ). La prise en compte de ces valeurs seuil de porosité, la microporosité et la macroporosité ont été quantifiées (Figure V.6 b)). La proportion de microporosité correspond à la porosité au sein de la matrice, tandis que la macroporosité peut être attribuée à des défauts d'infiltration, des fissures de retrait, ou à de la délamination à l'interface F/M comme illustrés en Figure V.2.

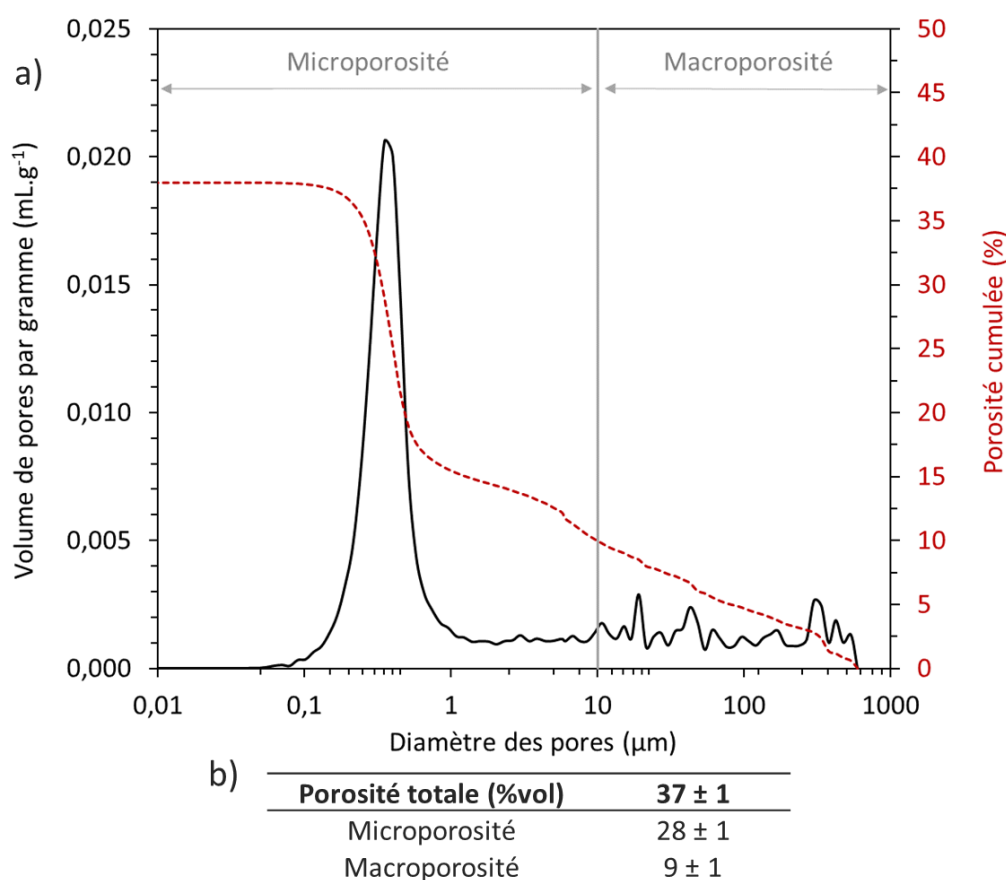
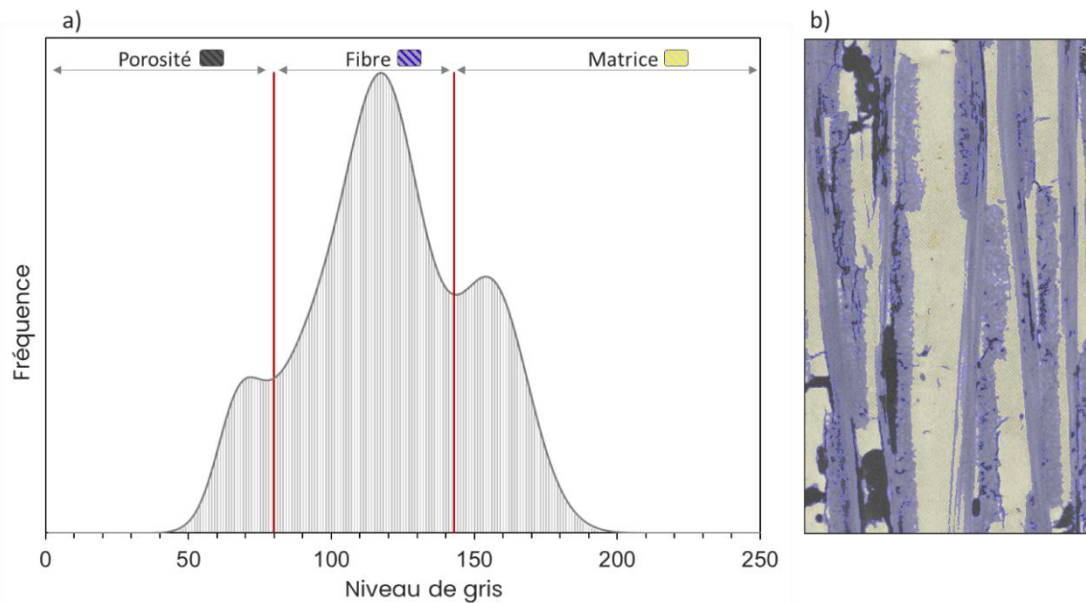


Figure V.6. Distribution de la taille des pores par intrusion de mercure avec : a) porosité cumulée en fonction du diamètre des pores et b) quantification de la micro et macroporosité.

Pour vérifier ces interprétations, une microtomographie a été réalisée afin de déterminer la porosité (en % vol.), avec un traitement d'image effectué à l'aide des logiciels Avizo™ et ImageJ™, utilisant des méthodes de segmentation et de seuillage pour observer la microstructure et les défauts microstructuraux du matériau composite dans son volume.

La méthode de segmentation sur Avizo™ permet de dissocier chaque phase du matériau reconstruit par tomographie. En effet, un regroupement de voxel peut être segmenté selon le contraste du matériau observé. Le seuillage est réalisé à partir de l'histogramme de niveau de gris de l'échantillon

reconstruit pour identifier et séparer les différentes phases. Chaque pic dans l'histogramme correspond à une phase distincte (comme la matrice ou les fibres). Le seuil est généralement fixé à l'intersection entre deux pics, ce qui permet de segmenter l'image en assignant chaque voxel à une phase spécifique en fonction de son intensité lumineuse. Dans le cas où la reconstruction du matériau par tomographie induit des intensités de contraste relativement proches, l'utilisation de l'outil « Bilateral Filter » sur ImageJ s'est révélée efficace. En effet, cet outil permet d'appliquer un lissage basé sur la distance spatiale entre les pixels tout en préservant les contours, notamment au niveau des interfaces afin d'améliorer la segmentation. En outre, le logiciel Avizo™ permet de réaliser la segmentation avec un visuel simultané des voxels concernés, ce qui permet une séparation précise des phases même lorsque leurs niveaux de gris se chevauchent (Figure V.7).



Différents labels sont définis pour les composites : matrice, fibre et porosité. Ainsi, cette méthode d'analyse a permis de mettre en évidence une macroporosité globale d'environ 10 %vol (Figure V.8 a) et c)), ce qui est cohérent avec l'analyse par intrusion de mercure. En effet, ce résultat ne met en évidence que la macroporosité, car la résolution n'est pas suffisamment fine (5  $\mu$ m) pour accéder à la microporosité matricielle. La fraction volumique de fibre est cohérente par rapport à d'autres OCMC issues de certaines références dans la littérature (40 – 50 %vol) [253,261]. Par ailleurs, les mêmes défauts microstructuraux sont retrouvés et mis en évidence en Figure V.8 b), où les voxels représentant la porosité en bleu sont en superposition sur les données d'origine. Par la suite, la tortuosité du réseau poral a été étudiée pour comprendre l'origine de la porosité préférentielle après le frittage du composite. La reconstruction du réseau poral (Figure V.8 b)) montre que celle-ci est principalement observée dans les directions x et z du matériau composite (plan horizontal de la préforme). Pour confirmer ce résultat visuel, la tortuosité a été déterminée dans les trois dimensions du matériau (Figure V.8 c)).

Les résultats indiquent une tortuosité proche de 1 dans les directions x et z du matériau, tandis qu'elle est plus élevée dans la direction y (plan vertical de la préforme). Ces valeurs indiquent que



la porosité du matériau est principalement représentée par des défauts microstructuraux horizontaux, tels que la délamination le long de la direction des fibres et les défauts d'infiltration dans les espaces inter-torons.

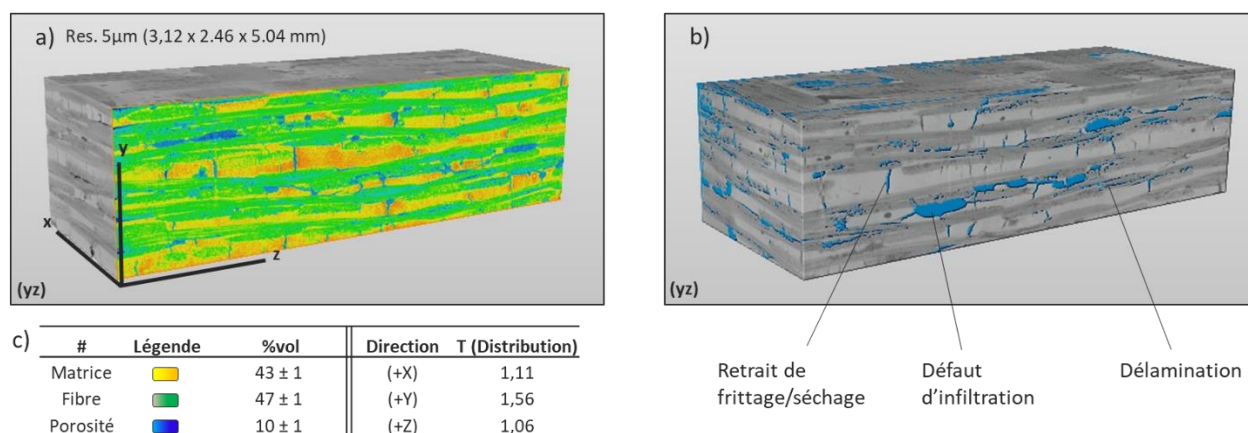


Figure V.8. Analyse par microtomographie avec : a) composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS, b) reconstruction du réseau poral, c) fraction volumique des différents composants et tortuosité T de la porosité dans les trois directions.

Suite à ces résultats, un dernier descripteur topologique a été utilisé pour dissocier les différents types de défauts microstructuraux en les quantifiant. Pour ce faire, l'outil « Local Thickness » d'ImageJ est particulièrement utile dans cette analyse afin de mettre en évidence l'épaisseur des différentes porosités présentes. En mesurant l'épaisseur locale des vides associés à chaque type de défauts microstructuraux, l'outil permet d'identifier et de caractériser les variations de porosité dans le matériau. Le résultat obtenu peut ensuite être utilisé pour quantifier les différents types de macroporosité, en essayant de comprendre leur origine et quel type de défaut est présent en majorité.

D'après la Figure V.9, un exemple de traitement par l'outil « Local Thickness » montre les différentes tailles de macroporosité rencontrées. En parcourant le volume de l'échantillon reconstruit par tomographie, les défauts microstructuraux ont été dissociés selon une gamme de taille afin de quantifier leur présence au sein du matériau. Toutefois, cette appréciation reste approximative dans certains cas où des défauts microstructuraux de différentes tailles peuvent se chevaucher. En effet, par exemple, des zones riches en matrice peuvent induire autant de fissures de retrait que de délamination avec des tailles de porosité relativement proches. Néanmoins, il a été observé que la porosité induite par le délaminage est généralement plus fine que les fissures de retrait. Le profil 3D en Figure V.9 b) met en évidence cette observation où la délamination est souvent représentée par une traînée fine comparativement aux autres défauts où les pics sont plus marqués. En outre, les défauts d'infiltration ne sont pas vraiment tributaires des zones riches en matrice et peuvent apparaître n'importe où avec des tailles plus conséquentes. En ce sens, plusieurs échantillons ont été traités de manière à avoir une quantification moyenne et objective, comme illustré en Figure V.9 c). Les résultats montrent que les fissures de retrait sont présentes en majorité par rapport aux autres défauts qui sont équivalents. Cette indication met en évidence un problème récurrent dans la fabrication des OCMC à renforts 2D. En effet, l'analyse par microtomographie a montré des zones riches en matrice entre les strates de tissus 2D pouvant favoriser le développement des fissures de

retrait post frittage. Par ailleurs, les autres défauts microstructuraux combinés (délaminage et défauts d'infiltration), présents parallèlement aux fibres, demeurent plus conséquents et corroborent l'analyse de la tortuosité.

Cette observation montre qu'il y a un potentiel d'amélioration des étapes d'imprégnation des renforts pour s'affranchir au mieux de ces macroporosités. D'autre part, réduire les zones riches en matrice permettrait également de limiter la présence de délaminage et de fissures de retrait. Cependant, ce rééquilibrage de la matrice dans les espaces inter-fibres de renfort 2D n'est pas anodin et nécessite un savoir-faire rigoureux, notamment en ayant recours à des étapes de drapage [75,164,262].

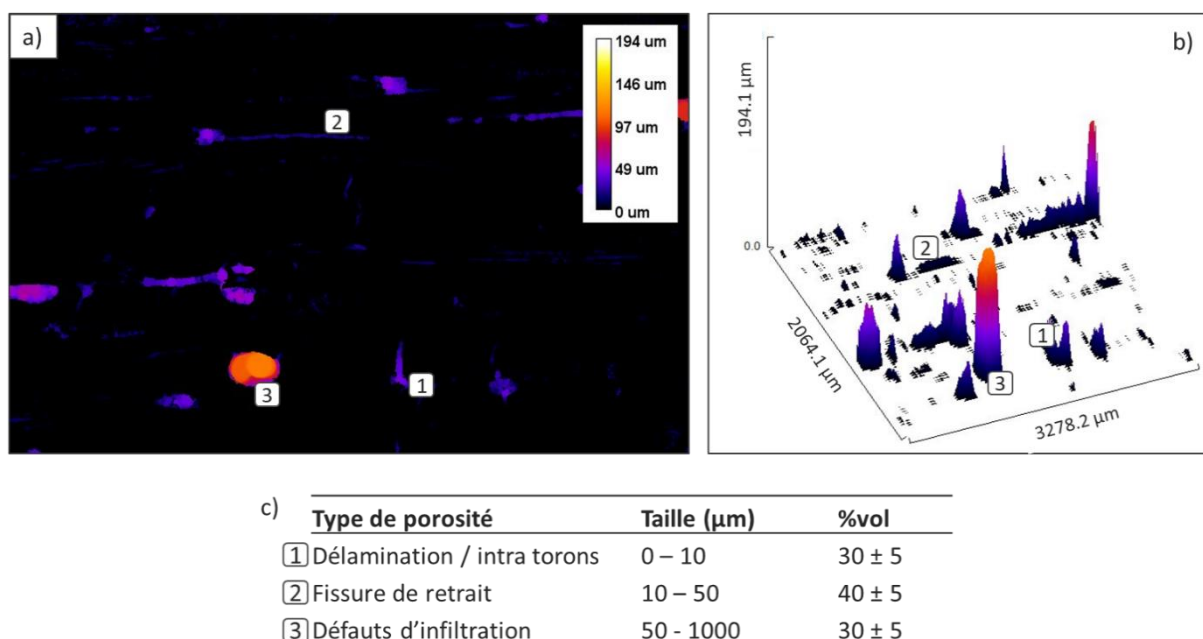


Figure V.9. Traitement de la porosité sur ImageJ avec l'outil « Local Thickness » : a) Cartographie de la porosité selon une zone homogène, b) Tracé de surface 3D selon la porosité et c) Quantification des différents types de porosité.

Dans l'optique de fabriquer un OCMC plus adapté à l'application, notamment avec une résistance accrue à l'ablation, des renforts 3D ont été envisagés. Par ailleurs, ces renforts 3D peuvent potentiellement permettre de réduire certains défauts microstructuraux décrits auparavant. En effet, du fait qu'il y ait des espaces inter-torons contraints, la formation de zones riches en matrice devrait être limitée, réduisant ainsi le délaminage et les fissures de retrait. Cependant, il n'est pas aisé de fabriquer un matériau composite à renfort 3D du fait de la faible perméabilité à l'infiltration, ce qui peut entraîner en contrepartie des défauts d'infiltration plus conséquents. Il est donc important de réaliser une étude approfondie sur les renforts 3D à disposition pour mettre en place une stratégie d'infiltration adaptée.

## II. Le réseau poral des renforts fibreux 3D

Pour cette étude, deux types de préformes 3D ont été développées avec des fibres Nextel™ 610. Dans un premier temps, un renfort pourvu d'une architecture 3D par tissage interlock réalisé par la société ATG Composite a été approvisionné. Ce renfort, a été tressé par des bobines de fibres

Nextel™ 610 (4500D) avec un entrelacement de la chaîne et de la trame en épaisseur (motif d'armure : taffetas tubulaire lié). Dans un second temps, un renfort pourvu d'une architecture 3D par tissage orthogonal réalisé par la société Engineering Composite 3D a été fourni. Ce renfort, a été tissé avec de la fibre Nextel™ 610 (1500D) par des coutures orthogonales pour lier plusieurs couches 2D (motif d'amure : couches de satin 8-1 liées avec des chaînes sinusoidales orthogonales).

Pour dissocier les deux types de renfort 3D dans la suite du rapport, ils seront référencés de la manière suivante : 3D-Int pour le renfort tressé par interlock et 3D-Ortho pour le renfort issu d'un multicouche lié par des coutures orthogonales. Les caractéristiques de ces deux types de préformes ont été présentées dans le chapitre II (III.2.).

Le réseau poral des renforts 3D-Int et 3D-Ortho a été étudié avec différentes caractérisations dont les résultats sont présentés dans le Tableau V.1. La porosité par pycnométrie induit une mesure plus élevée que les autres techniques du fait que l'hélium est censé accéder à toute la porosité ouverte incluant les espaces les plus restreints dans les torons. En complément de cette mesure, la porosité par intrusion mercure a également été évaluée pour accéder à la distribution de la taille des pores (Figure V.10). La valeur de la porosité est légèrement inférieure à celle donnée par pycnométrie hélium ( $\approx 5\%$ ) et peut s'expliquer par plusieurs raisons. La surface irrégulière des renforts peut induire une pénétration un peu plus délicate du mercure à cause de la pression de contact insuffisante, des angles de contacts élevés ou une compression du mercure sur les fibres pouvant fermer certaines porosités.

Enfin une analyse par microtomographie a été effectuée et a permis de mesurer la fraction %vol de la porosité par segmentation. En comparaison avec les autres techniques, la microtomographie permet d'accéder à la porosité fermée en s'affranchissant des irrégularités de surface. Or du fait que la résolution soit limitée ( $5\ \mu\text{m}$ ), la valeur de porosité globale mesurée est toutefois inférieure aux autres méthodes de mesure. Malgré les différences obtenues par ces diverses techniques, l'utilisation de chacune d'entre elle a permis d'extraire des données clés à la compréhension du réseau poral des renforts fibreux. En outre, ces mêmes techniques ont été utilisées pour les OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS en confrontant les résultats obtenus entre les renforts 3D pré et post infiltration.

Tableau V.1. Mesure de porosité des deux types de préformes de renforts fibreux 3D.

Mesure de porosité	Pycnométrie (He)		Infiltration Mercure (Hg)		Segmentation (CT-Scan, Avizo™)
	Densité app. (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosité (%vol)	Densité app. (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosité (%vol)	Porosité / Fibre (%vol)
<b>Type de Renfort</b>					
<b>3D-Ortho</b>	1,11 ± 0.2	71 ± 5	1,02 ± 0.2	66 ± 5 Macropore à 55 ± 5	Fibre : 48 ± 2 Porosité : 52 ± 2
<b>3D-Int</b>	1,22 ± 0.2	69 ± 5	1,23 ± 0.2	64 ± 5 Macropore à 50 ± 5	Fibre : 41 ± 2 Porosité : 59 ± 2

Concernant les mesures des renforts 3D par intrusion mercure, la Figure V.10 met en évidence la distribution de la taille des pores selon la porosité cumulée. Ainsi, la microporosité ( $0 - 10\ \mu\text{m}$ ) a été dissociée de la macroporosité ( $10 - 1000\ \mu\text{m}$ ) afin de les quantifier. Le Tableau V.1 indique que la macroporosité représente la majorité de la porosité de la préforme ( $\approx 80\%$ ) pouvant être associée aux espaces inter-torons. En ce sens, cette information permet de confirmer que, quel que soit le renfort

3D, il y a une perméabilité assez élevée, d'autant plus par des particules céramiques submicroniques issues de la poudre de BAS-H post broyage ( $d_{50} \leq 1 \mu\text{m}$ ). La microporosité restante représente quant à elle les espaces restreints intra-torons.

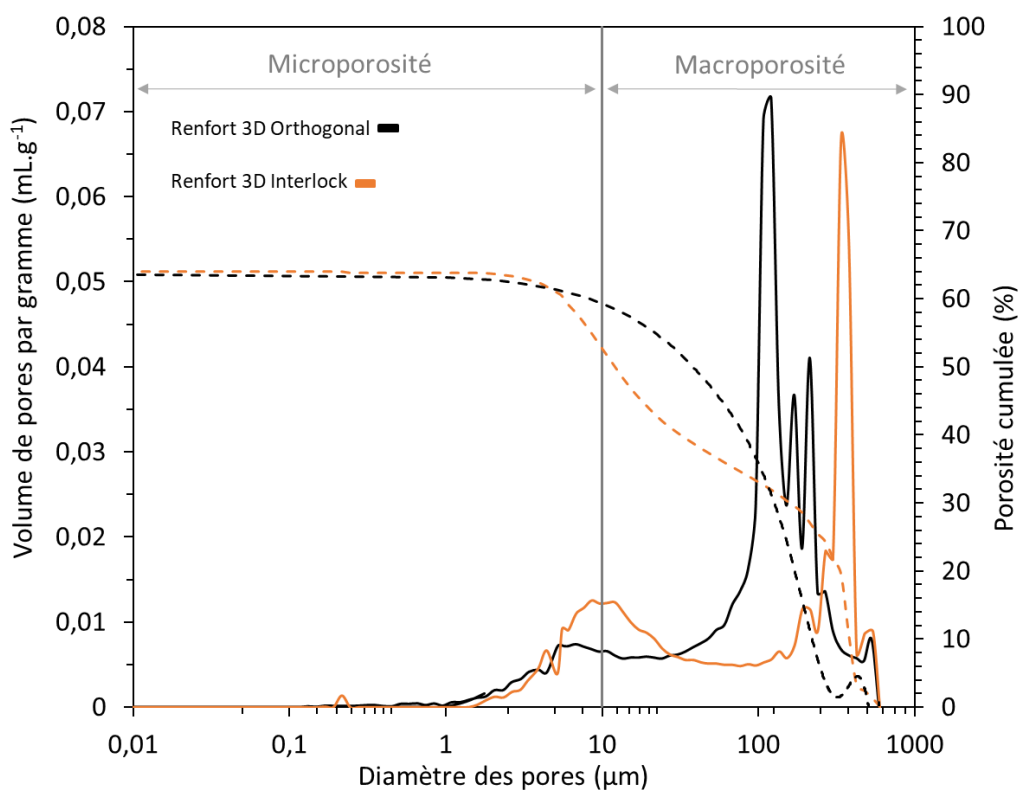


Figure V.10. Intrusion mercure / porosité des préformes de renforts 3D.

D'autre part, les analyses par microtomographie montrent une porosité proche de la macroporosité quantifiée par intrusion mercure. Cette indication est cohérente avec la limite de résolution de la microtomographie qui ne permet donc pas d'accéder aux espaces les plus restreints de la microporosité. Toutefois, cette analyse permet de visualiser en 3D la structure du renfort ainsi que son réseau poral en vérifiant notamment l'intégrité de l'armure de tissage. L'analyse du renfort 3D-Ortho montre à la fois la régularité et l'intégrité de la couture orthogonale en justifiant l'intérêt du guipage qui permet bien d'éviter l'abrasion de la fibre insérée dans l'épaisseur (Figure V.11). La segmentation a été réalisée sur un volume extrait au cœur du renfort pour s'affranchir des irrégularités de surface et ainsi affiner la fraction %vol de porosité et de fibres. L'analyse du renfort 3D-Int a été effectuée dans les mêmes conditions et montre un entrelacement régulier de la chaîne et de la trame avec des torons plus conséquents du fait que le denier des fibres utilisé pour le tressage de ce renfort soit à 4500D au lieu de 1500D pour l'autre type de renfort (Figure V.12). En outre, la segmentation illustre également que le renfort 3D-Int possède des espaces inter-torons plus conséquents (400 – 600 μm) que le renfort 3D-Ortho (100 – 300 μm) ce qui est également justifié avec la mesure par intrusion mercure (Figure V.10). Cette indication implique que la structure fibreuse du renfort 3D-Int reste plus perméable à l'infiltration que celle du renfort 3D-Ortho.

Par ailleurs, la tortuosité du réseau poral des renforts a également été évaluée dans les 3 directions de l'espace (Figure V.11 d) et Figure V.12 d)). Le renfort 3D-Int montre un coefficient proche de 1

en X et Z et tandis qu'il est de 1.47 en Y. Il en va de même pour le renfort 3D-Ortho qui montre un coefficient proche de 1 en X et Z et tandis qu'il est de 1.36 en Y. Ces résultats indiquent que les renforts sont moins perméables verticalement qu'horizontalement.

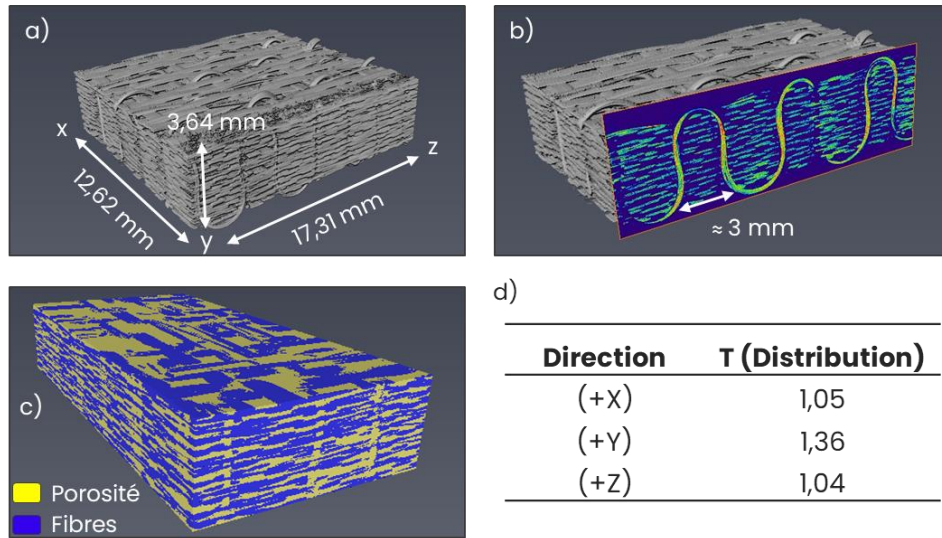


Figure V.11. Analyse CT-Scan (Res. 5  $\mu$ m) du renfort 3D-Ortho sur Avizo™ avec a) Reconstruction en 3D, b) Orthoslice (xy) au cœur du renfort, c) Segmentation par seuillage et d) Tortuosité mesurée dans les 3 directions.

Ainsi, l'étude de ces caractéristiques a permis de mettre en place une stratégie adaptée à l'infiltration de ce type de renfort 3D. En effet, les procédés classiques connus dans la bibliographie sont généralement adaptés à la fabrication de CMC à renforts 2D (Chapitre I, IV). Toutefois, ces techniques montrent des limites pour imprégner efficacement des renforts 3D en raison de leur faible perméabilité.

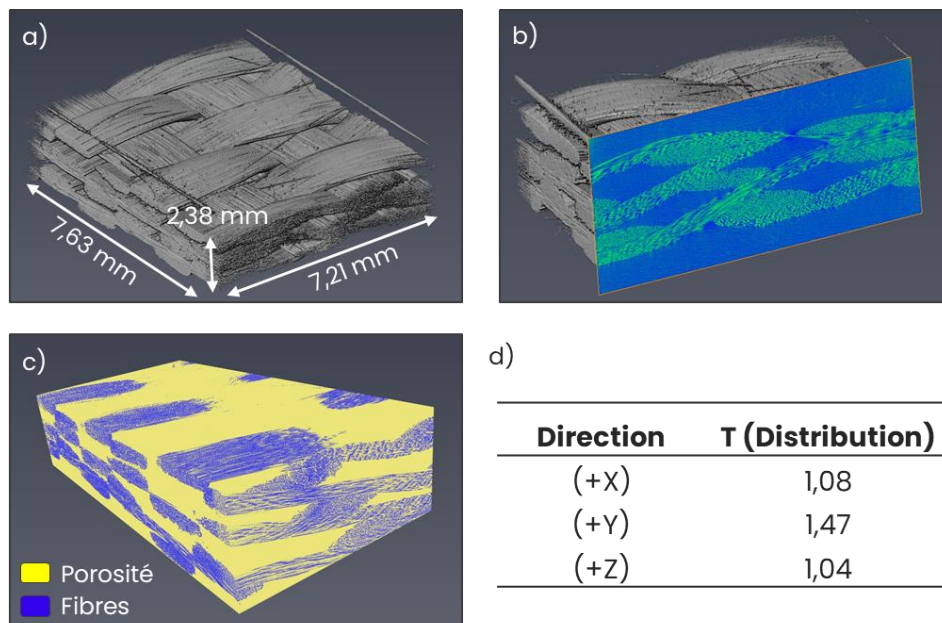


Figure V.12. Analyse CT-Scan (Res. 5  $\mu$ m) du renfort 3D-Int sur Avizo™ avec a) Reconstruction en 3D, b) Orthoslice (xy) au cœur du renfort, c) Segmentation par seuillage et d) Tortuosité mesurée dans les 3 directions.

Pour surmonter ces limitations et trouver une alternative efficace à l'infiltration de préformes de renforts 3D, un nouveau procédé d'infiltration a été développé dans le cadre de cette thèse. Cette nouvelle méthode, inspirée des travaux usant de techniques d'injection par seringue [187–189], notamment dans le domaine médical avec des systèmes à multi-aiguilles [263,264], permet d'obtenir une meilleure uniformité d'infiltration. En effet, le procédé mis en œuvre permet un comblement significatif de la porosité au sein d'architectures fibreuses complexes, sans limitation apparente sur l'épaisseur et la géométrie de la préforme.

### III. Procédé d'infiltration des renforts 3D

#### III.1. Protocole mis en place

L'élaboration d'un matériau composite pourvu d'un renfort fibreux tridimensionnel se structure autour de quatre étapes d'élaboration successives, chacune étant nécessaire.

##### 1) Etape d'injection contrôlée avec un procédé multi aiguilles

Dans ce dispositif, plusieurs aiguilles sont utilisées simultanément pour injecter la suspension directement au cœur de la préforme. La présence de multiples aiguilles permet une distribution homogène de la suspension. Il est possible en une seule et même étape, d'agir sur l'efficacité de l'infiltration au sein d'une préforme plus ou moins dense à partir de plusieurs paramètres définis dans le Tableau V.2.

Tableau V.2. Paramètre du procédé à injection de suspension céramique.

Paramètres	Valeurs
Pression d'injection	0,2 à 3 bar
Diamètre d'aiguille	0,5 – 1 mm (19 – 25) gauge)
Angle du biseau de l'aiguille	Court (17°) / Long (11°)
Taux de chargement de la suspension	15-30 %vol.
Déplacement vertical	Pas de 100 – 500 µm
Pression sous vide	-0,2 à -1 bar

Une pression d'injection plus ou moins élevée (0,2 – 3 bar) avec une mise sous vide de la préforme permet de travailler avec des suspensions concentrées jusqu'à 25-30 %vol, pour maximiser le comblement de préformes tridimensionnelles denses et de faible perméabilité. Afin d'améliorer les conditions d'infiltration, un dispersant, par exemple du polyacrylate d'ammonium (Darvan 821-A™), est ajouté à la suspension à quelques %m. Ce dispersant va améliorer les propriétés rhéologiques de la suspension en la fluidifiant et évitant ainsi l'agglomération des particules, pouvant boucher les aiguilles d'injection. Le biseau des aiguilles peut être long ou court afin de faciliter la pénétration au sein de la préforme et de diffuser la suspension sur toute l'épaisseur de la préforme. Afin d'optimiser l'infiltration, un déplacement contrôlé dans l'épaisseur est appliqué pour

optimiser l'injection avec la possibilité de travailler sur des préformes épaisses ou un lot de plusieurs préformes (fonction de la longueur des aiguilles qui peut être centimétrique).

Enfin, il est également possible d'avoir recours à des configurations géométriques d'aiguilles plus ou moins complexes (orthogonale, spirale, radiale...) pour couvrir un maximum de surface en fonction de l'architecture du tissage et en veillant à avoir un espace inter-aiguille adapté pour garantir une injection la plus homogène possible. L'injection cyclée avec ce procédé permet d'atteindre des taux de comblement maximaux par rapport à la porosité de la préforme. Par ailleurs, les aiguilles sont pourvues d'un revêtement siliconé pour améliorer le glissement des aiguilles au sein de la préforme et ainsi limiter l'endommagement du renfort fibreux. D'autre part, dans des circonstances d'utilisation de suspensions chargées ou de renforts 3D denses, un tirage au vide horizontal, i.e. perpendiculairement à la direction des renforts, peut également être effectué simultanément durant l'injection, afin d'amorcer un flux d'infiltration à la fois vertical et horizontal pour uniformiser la répartition des particules (Figure V.13).

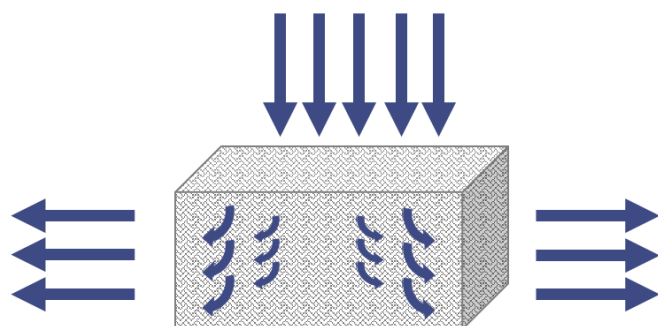


Figure V.13. Flux d'infiltration représenté par les flèches bleues dans un renfort 3D durant une injection sous-vide horizontale.

Une ébauche du procédé est illustrée en Figure V.16 et sera décrite plus en détail ultérieurement dans ces travaux. A travers ce procédé, l'objectif est de réaliser une infiltration à cœur d'une préforme 3D tout en ayant un flux d'injection et d'imprégnation des tissus dans toutes les orientations de l'espace possibles afin de maximiser et d'homogénéiser la distribution des particules céramiques.

## 2) Mise en suspension sous vide du pré-imprégné

Comme illustré Figure V.14, cette étape nécessite de mettre le pré-imprégné dans une suspension de céramique, ici de type aluminosilicate ( $d_{50} = 1 \mu\text{m}$ ), chargée à 25-30 %vol avec un liant de type alcool polyvinylique (présent à 1 %m de la poudre oxyde) sous vide durant 2 heures.

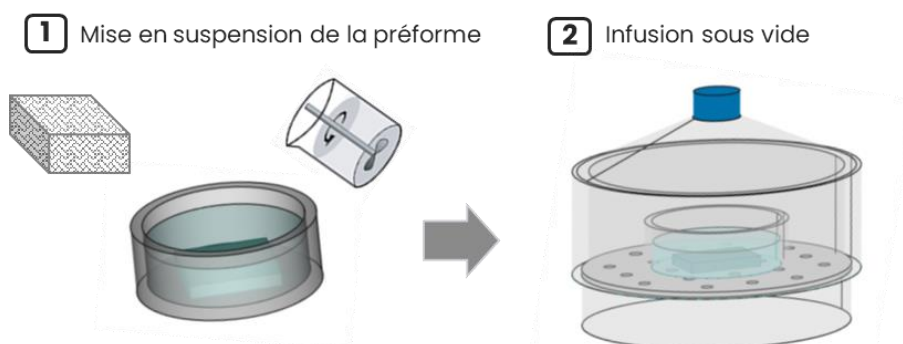


Figure V.14. Mise en suspension sous-vide du pré-imprégné.

Cette infusion va d'abord permettre de s'assurer d'une imprégnation totale de la préforme fibreuse avec un excédent de matrice en surface qui assure un revêtement complet. D'autre part, le liant contenu dans la suspension va permettre de garantir une bonne tenue du cru après séchage en figeant les particules céramiques au sein du renfort.

### 3) Consolidation du cru sous vide

La dernière étape illustrée en Figure V.15, inspirée des méthodes décrites dans la littérature [171,265–267], va permettre de finaliser la fabrication du matériau composite avant de réaliser le frittage.

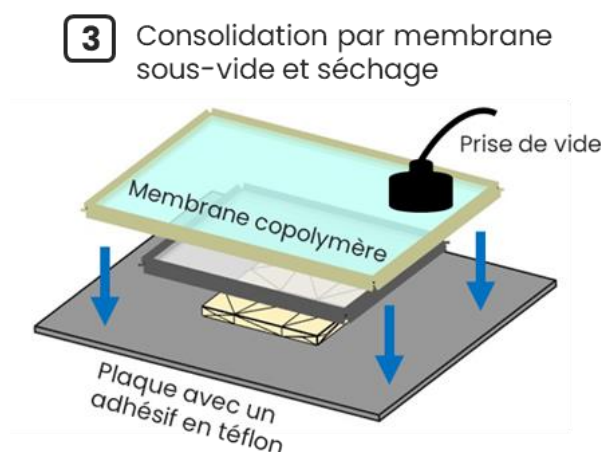


Figure V.15. Consolidation et séchage du cru sous vide avec membrane copolymère.

Le cru est disposé sous un empilement de plusieurs membranes dans la configuration suivante : une plaque avec un revêtement PTFE pour éviter l'adhésion de la suspension céramique au support, le cru, déposé entre deux tissus d'arrachage pour s'assurer d'une bonne finition au décollage et ainsi éviter la perte de matière, une membrane microporeuse pour évacuer le solvant et maintenir les particules au sein du renfort, une bande de tissu drainant apposée au-dessus et centrée sur le renfort pour comprimer le cru et éliminer les potentielles bulles formées auparavant, et enfin une membrane en copolymère non déformable en température (< 250°C) va recouvrir l'ensemble qui sera maintenu sous vide à 110°C durant 10h.

### 4) Etape de frittage

Le frittage est réalisé dans un four sous air libre et sans pression (permettant de préserver au mieux l'intégrité des fibres) à une température de 1300°C, dont le cycle a été défini dans le chapitre II (IV.2.)

Dans la partie suivante, plusieurs preuves de faisabilité sont présentées sur le procédé d'infiltration des renforts céramiques 3D. Ce procédé permet une infiltration quasi homogène des préformes 3D, même dans des zones peu perméables et offre des perspectives prometteuses à la fabrication de matériaux pourvus d'architectures fibreuses complexes. Les techniques de caractérisation utilisées, notamment par microtomographie RX, ont confirmé l'efficacité du procédé en assurant une répartition relativement homogène de la matrice à cœur du renfort. Toutefois, certaines limites résident avec la formation de défauts microstructuraux qui peuvent être fonction de l'architecture fibreuse 3D.



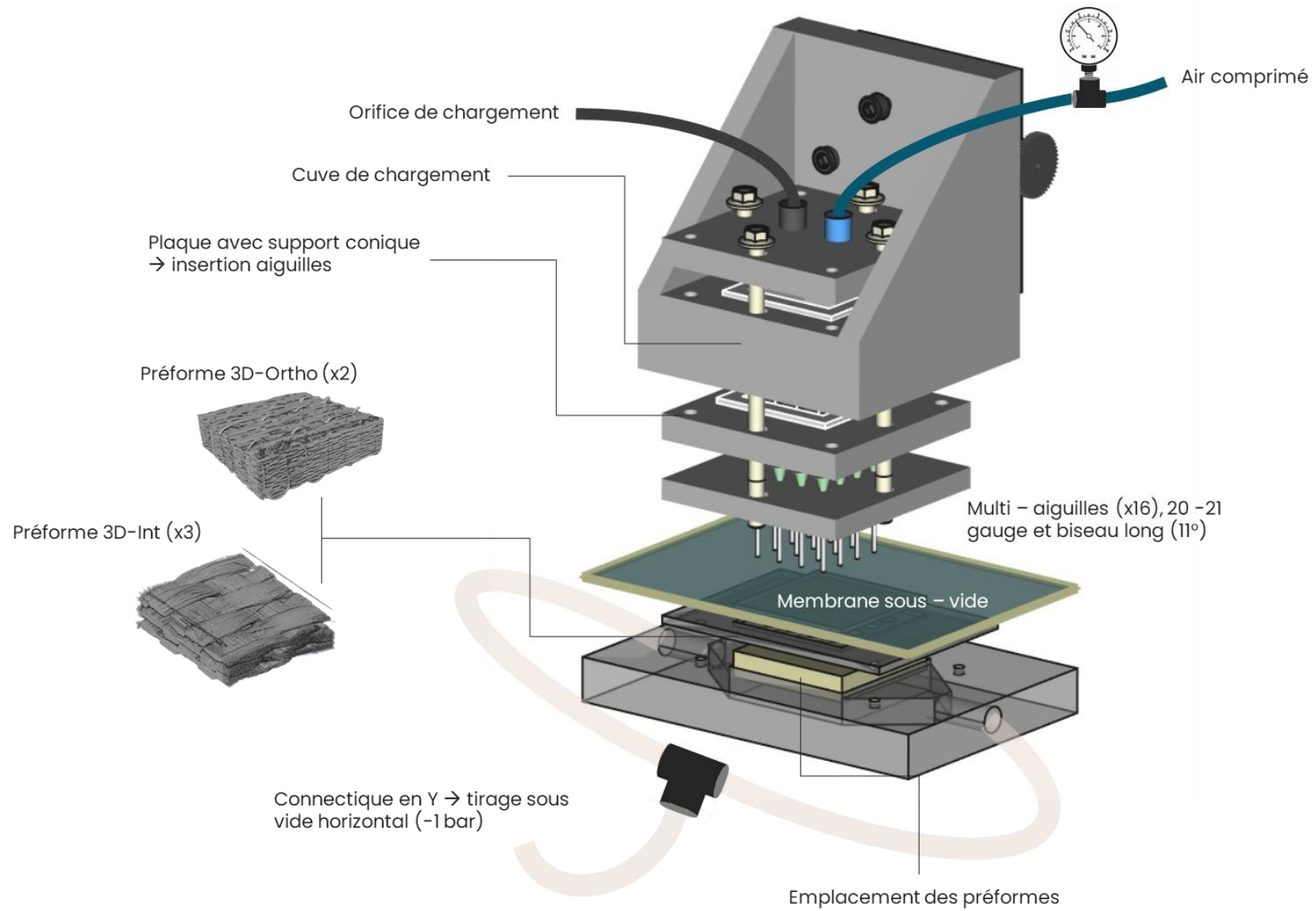


Figure V.16. Système multi-aiguilles à injection contrôlée.

## III.2. Fonctionnement du système à injection

### III.2.1 Description des pièces utilisées

L'ensemble des parties qui constituent le système en Figure V.16 (Figure V.17 et Figure V.18) a dans un premier temps été modélisé sur FreeCAD™. Certains éléments ont ensuite été imprimés en 3D avec une UltiMaker™ à partir d'ABS Black. Le procédé est constitué de deux parties désolidarisées. La partie inférieure, détaillée en Figure V.17 est constituée d'une plaque fixée sur une base. Cette plaque comprend une cavité centrale (1) légèrement plus grande que les dimensions de la préforme ou du lot de préforme (2) pour faciliter leur insertion (ici 52 x 52 x 10mm<sup>3</sup>). A l'intérieur de la plaque, deux orifices ( $\phi=10$  mm) (3) contenant chacun un drain (4) sont disposés de part et d'autres de la cavité dans le but de générer une aspiration perpendiculairement à la direction d'infiltration pour étendre la surface de diffusion de la suspension. Au-dessus de cette cavité, une plaque perforée avec des orifices de diamètre 4 mm, est fixée avec des encoches sur la plaque (5). Cette plaque perforée, centrée à l'insertion des aiguilles, va servir à la fois de maintien de la préforme ou du lot de préformes dans la cavité, mais aussi de support pour éviter l'adhésion de la membrane contre la préforme ou le lot de préformes. Une adhésion directe de la membrane contre la préforme ou le lot de préformes peut impliquer des phénomènes de percolation durant l'injection, ce qui n'est pas souhaitable. Par la suite, une membrane en septum (6) résorbable est disposée entre la plaque perforée et la membrane en copolymère. Elle permettra de maintenir l'étanchéité au vide du système après perçage de la membrane copolymère par les aiguilles. Enfin, cette membrane en copolymère (7) va recouvrir la plaque et du mastic d'étanchéité (8) est appliqué pour ainsi assurer le drainage horizontal de la suspension durant l'injection. Une mise sous vide de l'ensemble peut être appliquée entre -0,2 et -1 bar.

La partie supérieure (Figure V.18) est constituée d'un chapeau avec deux orifices d'entrée : un pour l'insertion de la suspension (1) et un autre pour l'intégration d'une ligne d'air comprimé (2) avec une pression d'injection de 0,2 à 3 bar. Une plaque munie d'une vis micrométrique (3) est fixée derrière le système afin de contrôler l'insertion verticale des aiguilles durant l'injection. Le chapeau est fixé à une cuve de chargement de la suspension de contenance 50 mL (4). Un joint d'étanchéité (5) est disposé entre le chapeau et la cuve. Cette cuve contient 16 orifices de diamètre 2 mm, de configuration carrée et espacés de 5 mm (6). En dessous de cette cuve, une plaque est fixée avec également des orifices de rayon 1 mm, centrés sur les orifices de la cuve. Un joint d'étanchéité est disposé entre la cuve et cette plaque (7). Cette plaque est constituée de supports coniques de hauteur 9 mm, centrés sur les orifices, et percés au même rayon de 1 mm (8). Sur ces supports coniques, viennent s'insérer les aiguilles en 19, 20 ou 21 gauge à biseau court (11°) ou long (17°) sur des hauteurs de 40 à 70 mm (9). Enfin, une dernière plaque comportant des orifices centrés aux aiguilles de rayon 1 mm fera office de maintien des aiguilles où elles seront insérées (10). L'ensemble est maintenu avec 4 boulons (11) afin de solidariser les différentes interfaces de la partie supérieure et de maintenir l'étanchéité du système durant l'injection.

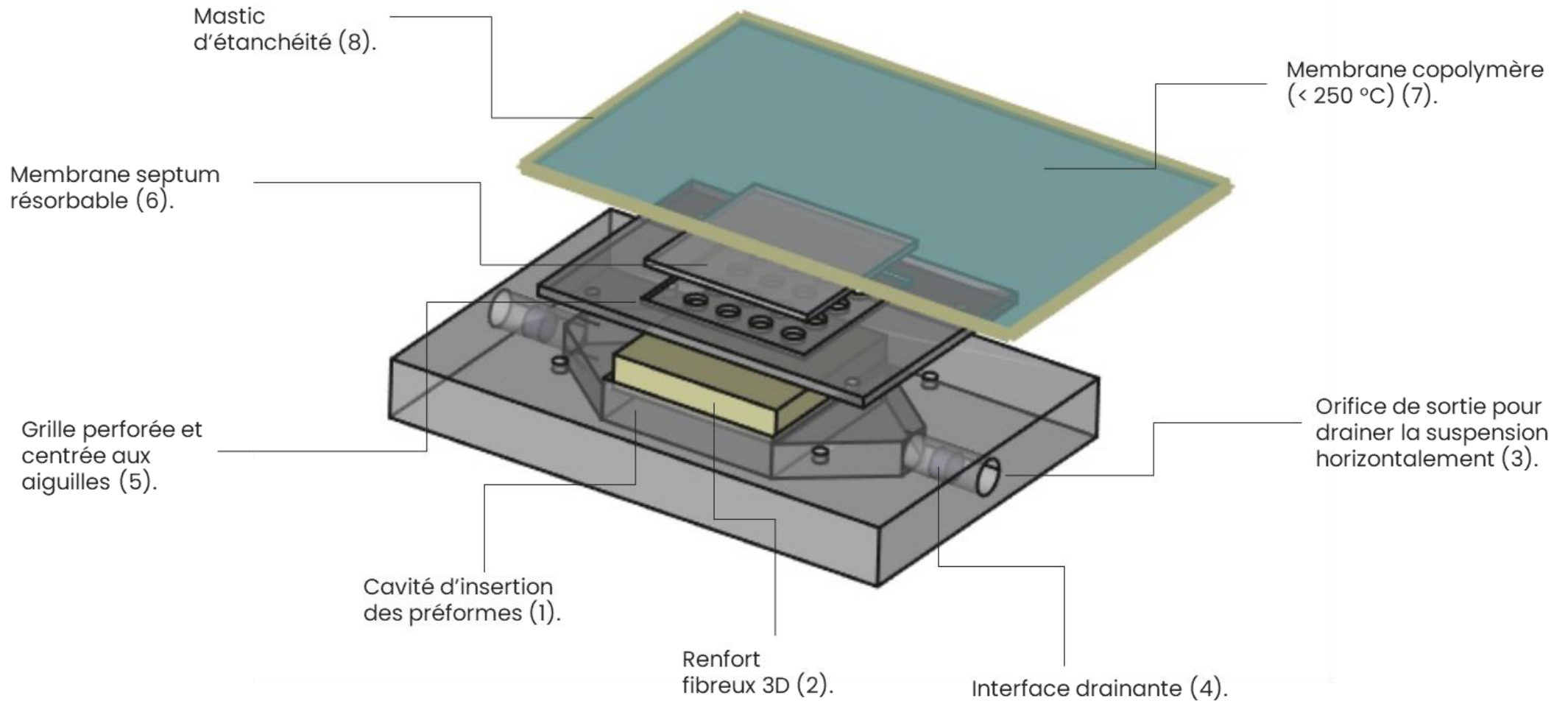


Figure V.17. Partie inférieure du système à multi-aiguilles.

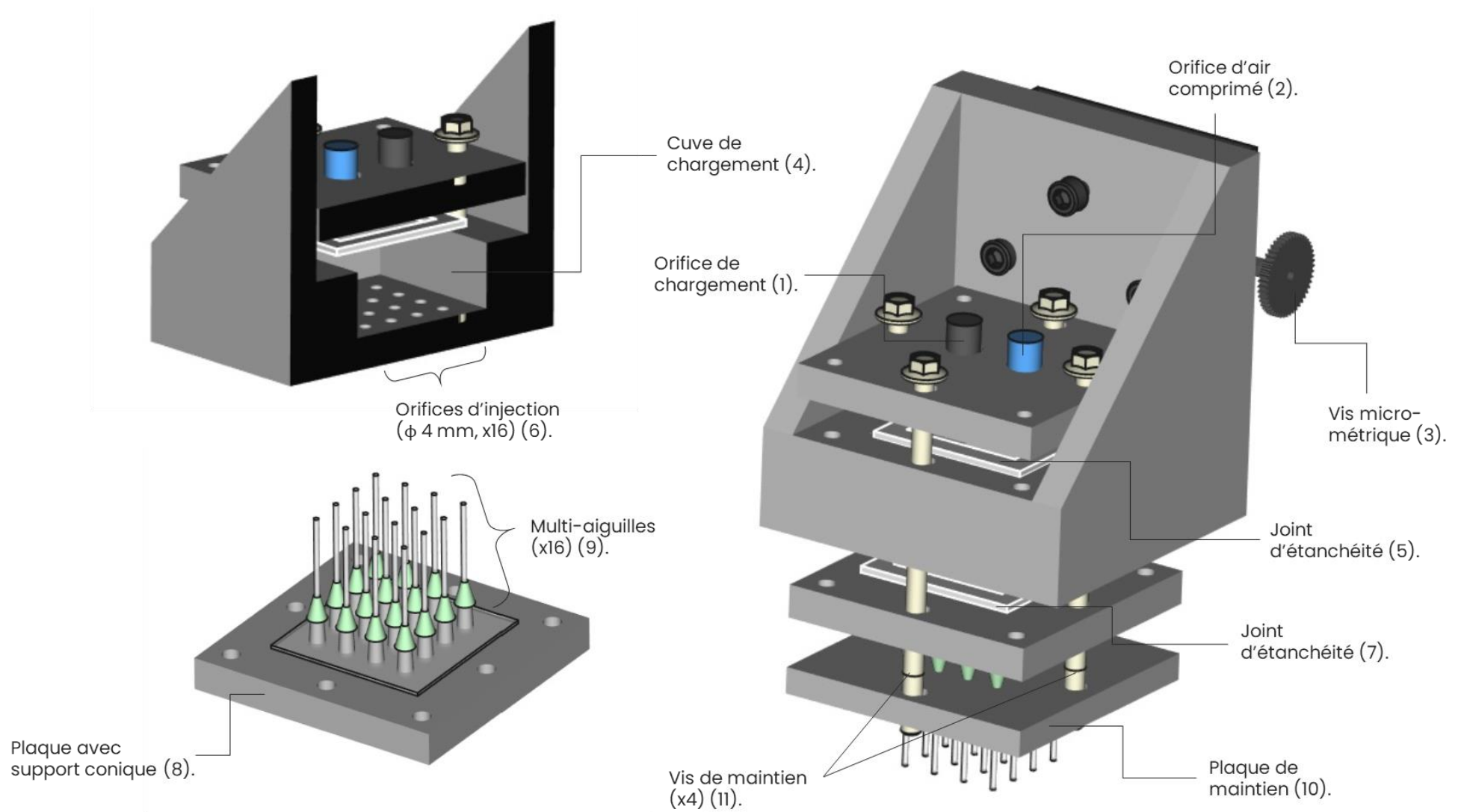


Figure V.18. Partie supérieure du système à multi-aiguilles.

### III.2.2. Les paramètres d'injection

Dans un premier temps, la préforme ou le lot de préformes est humidifié pour faciliter l'injection. La préforme ou le lot de préformes est ensuite inséré dans une cavité de la partie basse du système. L'installation finale est observable en Figure V.19 avec quelques détails en plus concernant l'équipement de contrôle sur la pression. Dans le cas où la préforme est relativement perméable, notamment au premier cycle d'injection, il n'est pas nécessaire de réaliser l'infiltration sous-vide. Lorsque le renfort a subi plusieurs cycles d'injection et est donc moins perméable, un tirage au vide peut être opéré simultanément de -0,2 à -1 bar. Dans cette objectif, la plaque perforée, le septum et la membrane sont disposés par-dessus la préforme pour maintenir le système étanche durant le tirage au vide afin de drainer la suspension dans le même temps que l'injection. Par la suite, le chargement de la cuve avec des quantités contrôlées de suspension est réalisé (5 à 10 mL par série d'injection). La partie haute du système, constituée de la tête multi-aiguilles est insérée dans la cavité contenant la préforme ou le lot de préformes. La pression d'injection est appliquée durant 5 à 10 secondes. Une vis micrométrique fixée à la partie haute du système, permet de contrôler un déplacement en Y afin d'assurer une injection homogène sur toute l'épaisseur de la préforme ou du lot de préformes. Il est possible de faire les déplacements sur l'épaisseur de manière simultanée à l'injection ou de les faire pas à pas avec des écarts de  $\pm 100 \mu\text{m}$ . Une fois ces étapes réalisées, la tête multi-aiguille peut être désinsérée, le tirage au vide stoppé, afin de retirer les préformes pré-imprégnées pour les mettre à sécher. Cette série d'étapes peut être cyclée afin de maximiser la prise de masse. Les résultats ont montré que 3 – 4 cycles d'infiltration étaient suffisants pour stabiliser la masse de la préforme post infiltration après séchage à 110°C en étuve.

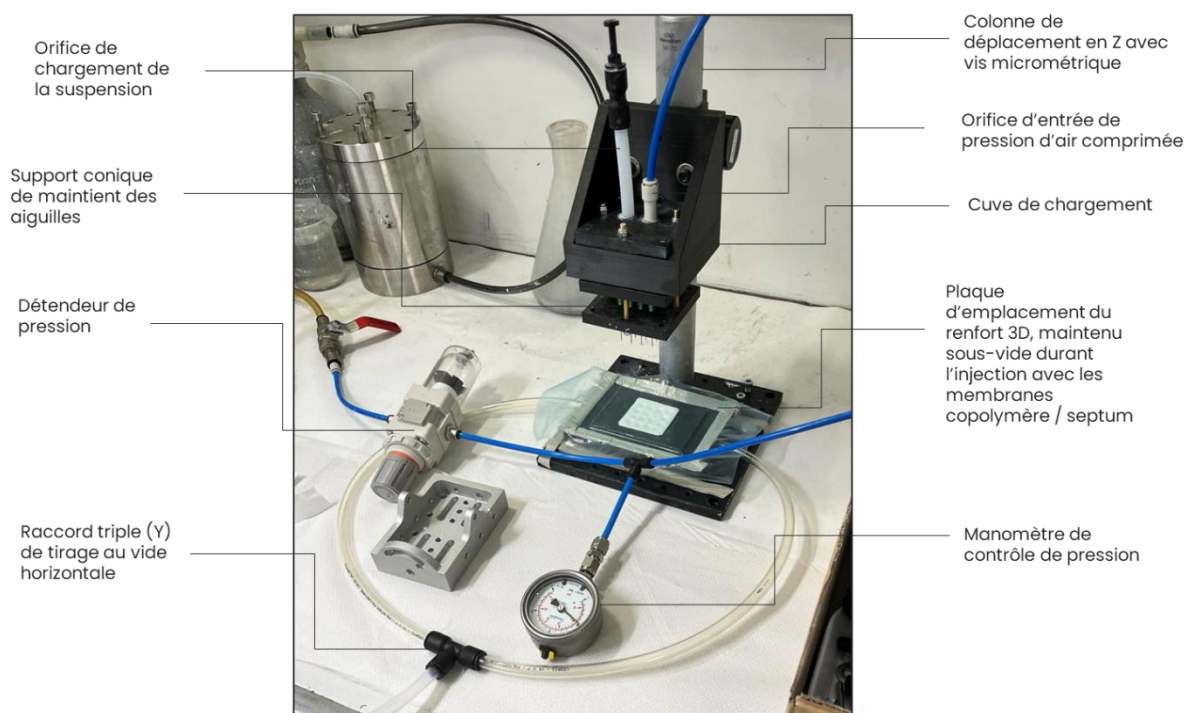


Figure V.19. Procédé mis en place pour l'injection de suspension oxyde au sein de renforts 3D.

Par la suite, le pré-imprégné subit les étapes 2, 3 détaillées précédemment (partie III.1.) afin d'assurer une bonne cohésion des particules céramiques au sein du renfort avec le liant et enfin une consolidation sous vide avec séchage pour diminuer la rugosité de la pièce finale. En effet, l'étape 2

reste importante dans le processus d'élaboration de matériaux composite à renforts 3D. L'infusion d'une suspension contenant les additifs organiques cités précédemment et notamment le liant, va permettre de revêtir de manière homogène un renfort 3D pré-imprégné et ainsi assurer le maintien des particules céramiques à cœur du renfort. Enfin, le matériau composite est fritté à 1300°C avec un palier intermédiaire à 600°C pour décomposer les éléments organiques avec des rampes de montées/descentes lentes afin de garantir un frittage sans contrainte de l'OCMC (Chapitre II, III.4.).

## IV. Fabrication d'OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS à renfort 3D et évaluation de la santé matière

### IV.1. Description morphologique post infiltration

Dans cette partie, deux approches de fabrication d'OCMC sont détaillées. La première, notée composite A porte sur un OCMC élaboré selon l'état de l'art actuel, associé à l'infiltration de renforts 3D, soient les étapes 2, 3 et 4 présentées en partie précédente. La seconde, notée composite B porte sur un OCMC élaboré selon les étapes 1,2, 3 et 4 présentées en partie précédente, i.e. avec l'utilisation du système à multi-aiguilles. L'objectif est de montrer que le procédé à injection est essentiel pour infiltrer des préformes tridimensionnelles de manière homogène. La Figure V.20 montre l'évolution des renforts 3D-Int et 3D-Ortho issus des étapes 1,2,3 et 4 pour former le composite B. La qualité d'infiltration semble meilleure et plus nette au regard du composite A final (Figure V.21).

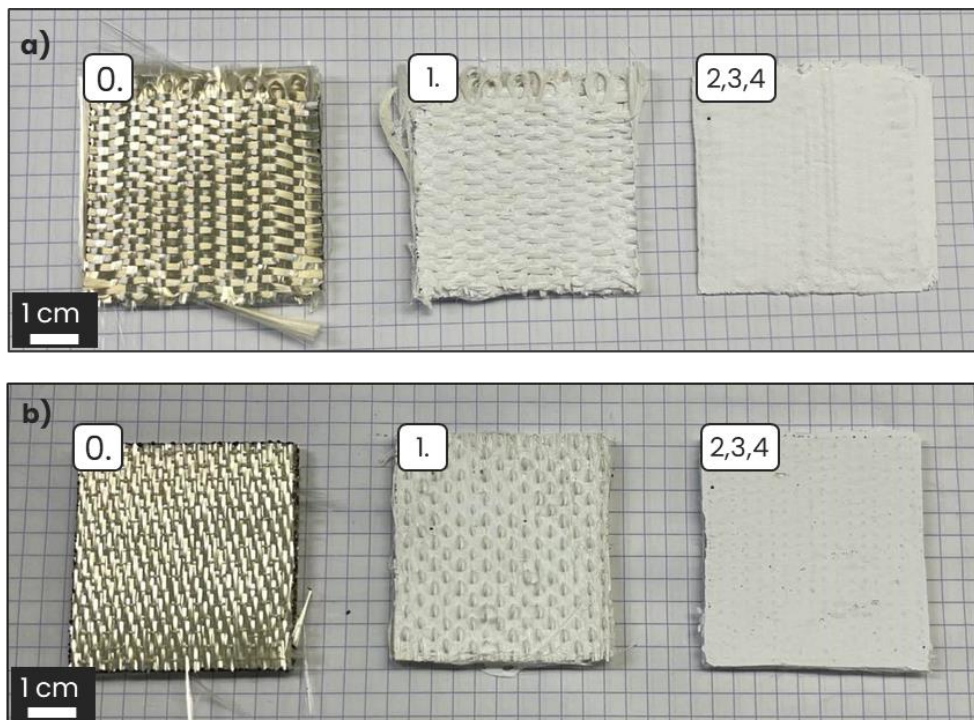


Figure V.20. Evolution du renfort 3D-int a) et 3D-Ortho durant les étapes : 0. Pré-imprégnation, 1. Injection et 2,3,4. Infusion, Consolidation et Frittage.

Le Tableau V.3 présente les caractéristiques de prise de masse moyenne et de taux de comblement des renforts 3D-Int et 3D-Otrho durant l'infiltration. A la fin des étapes d'infiltration/séchage, les renforts 3D infiltrés ont un taux de comblement  $T_C$  calculé selon l'Équation V.1 :

$$T_C = \left( \frac{\left( \frac{m_{pi} - m_0}{\rho_{BAS}} \right)}{\left( \frac{m_0}{\rho_{Al_2O_3}} \times P_0 \right)} \right) \times 100 \quad \text{Équation V.1.}$$

Avec  $m_0$  la masse initiale de la préforme,  $m_{pi}$  la masse post infiltration, et  $P_0$  la porosité initiale de la préforme. Lorsque le taux de comblement atteint 100%, comme c'est le cas pour le composite B, cela indique que la matrice est présente en excès par rapport aux fibres, suggérant ainsi un comblement efficace du renfort 3D par la matrice. Toutefois, il convient de nuancer cette interprétation du fait qu'il y ait une fine couche de matrice en surface de la préforme pouvant biaiser ce calcul, ne reflétant pas nécessairement un comblement complet. En effet, il se peut qu'il y ait des zones non imprégnées, mais il sera difficile de pouvoir les résorber étant donné l'utilisation du liant en étape finale qui induit un cru relativement imperméable à d'autres infiltrations à ce stade.

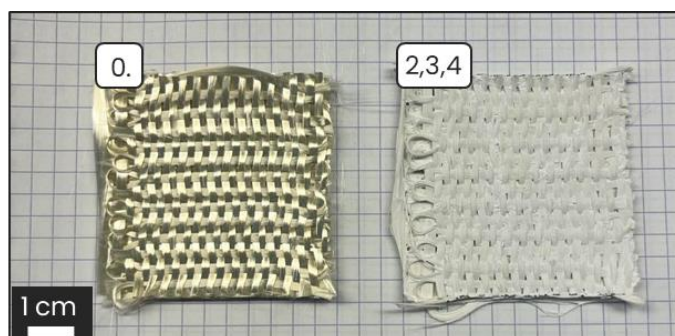


Figure V.21. Evolution du renfort 3D-int a) et 3D-Ortho durant les étapes : 0. Pré-imprégnation et 2,3,4. Infusion, Consolidation et Frittage.

Par ailleurs, le composite A présente un taux de comblement de 85%, indiquant que l'étape d'infusion ne permet pas d'imprégner totalement le renfort 3D. Il peut être envisageable de cycler cette étape, mais le risque de laisser des zones non imprégnées au cœur du renfort est plus élevé. En effet, le cyclage de cette étape d'infusion induit une infiltration superficielle des renforts 3D en laissant une porosité élevée à cœur du renfort.

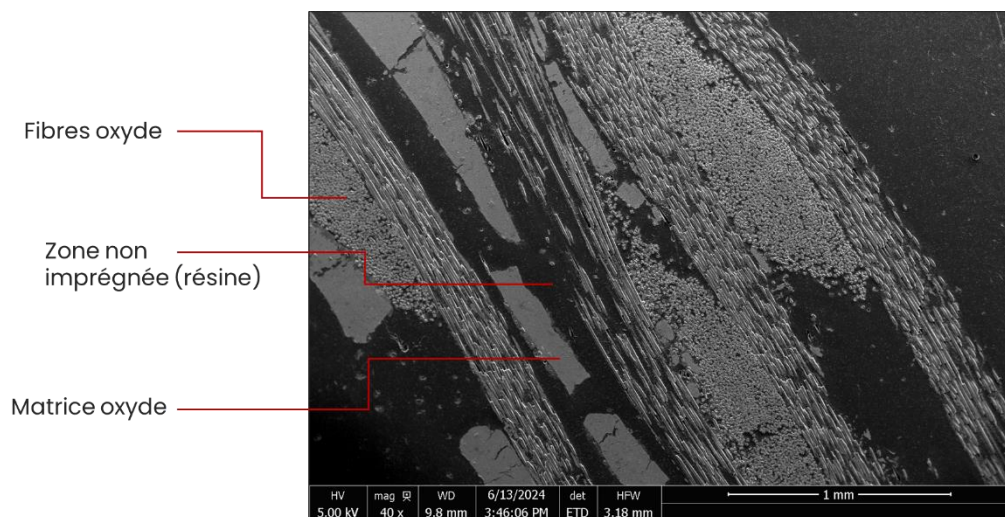
Tableau V.3. Caractéristiques du composite B avec les deux types de renfort 3D durant les étapes 1, 2, et 3.

Renfort	Masse initiale (g)	Masse post injection 1. (×3 – 4) (g)	Masse post infusion 2. et séchage 3. (g)	Gain de masse final (%)	Comblement final (%)
3D-Int (A)	6,35 ± 0.5	/	9,25 ± 1	45 ± 6	≈ 85
3D-Int (B)	6,35 ± 0.5	10,5 ± 1	12 ± 1	90 ± 10	≥ 100
3D-Ortho (B)	12,05 ± 0.5	19,5 ± 1	21 ± 1	75 ± 5	≥ 100

En outre, il a été observé que le renfort 3D-Int possède un taux de comblement plus élevé que le renfort 3D-Ortho du fait que l'architecture fibreuse est beaucoup plus aérée. Cependant cet excès de matrice au sein du renfort n'est pas forcément bénéfique avec le risque d'avoir davantage de fissures de retrait au séchage/frittage. Cet excès de matrice peut toutefois être limité avec l'étape 3 lors de la consolidation du cru.

## IV.2. Caractérisation microstructurale et cohésion fibre/matrice

Le composite A issu des étapes 2,3 et 4 présente des caractéristiques cohérentes au vu de la faible perméabilité du renfort 3D (Figure V.22). En effet, la microstructure après frittage semble hétérogène avec des macroporosités importantes (> 500 µm), induisant un délaminage et des fissures de retrait significatives. Par ailleurs, les torons au cœur de la préforme sont globalement non infiltrés, limitant d'autant plus la cohésion F/M. Ces défauts de microstructure à cœur de la préforme confirment que d'autres infusions ne permettront pas de les résorber. Ainsi, l'infiltration du composite A doté d'un renfort 3D-Int montre une microstructure hétérogène et superficielle avec une mauvaise cohésion F/M, qui sera sujette à la formation exacerbée de défauts microstructuraux. Cela signifie que les étapes 2,3 et 4 sont insuffisantes et non adaptées pour infiltrer efficacement des préformes de renforts 3D.



La Figure V.23 illustre des micrographies du composite B des deux types de renforts, issus de la combinaison des étapes 1 à 4. La matrice oxyde est répartie de manière homogène, que ce soit dans les espaces inter et intra torons. Les torons sont globalement bien infiltrés, ce qui montre que la granulométrie des particules de BAS-H est suffisamment fine. Néanmoins, concernant les OCMC pourvus de renfort 3D-Int, il a été constaté que certains torons de cœur présentent une infiltration incomplète (Figure V.24). En effet, bien que les espaces inter-fibres des renforts 3D-Int soient plus aérées, les torons sont plus compacts du fait du denier des fibres (4500D). Par ailleurs, ces espaces inter-torons riches en matrice génèrent potentiellement la formation de défauts microstructuraux. Ce constat est en adéquation avec la mesure DIF (distance inter-fibre) au chapitre IV (I.) qui a mis en évidence des espaces restreints ( $\leq 1,2 \mu\text{m}$ ). Bien que certains torons issus du renfort 3D-Int soient



relativement bien infiltrés, les torons centraux peuvent être sujets à une compression plus importante durant les étapes d'élaboration qui peut restreindre encore plus ces espaces intra-torons.

À l'inverse, le renfort 3D-Ortho présente certes des espaces inter-fibres moins aérés, mais il est constitué de torons avec une DIF moins restreinte, ce qui le rend plus perméable à l'infiltration. En ce sens, les torons centraux n'ont pas présenté d'infiltration hétérogène. Or, aux environs de certaines coutures orthogonales, des zones de macroporosités importantes ont été mises en évidence. Ce problème d'imprégnation n'est pas généralisé sur l'ensemble du renfort (Figure V.25) mais peut révéler une certaine limite de la stratégie d'infiltration mise en place. Il est possible que la couture orthogonale puisse induire un blocage dans la propagation des particules impliquant alors ces zones de macroporosités.

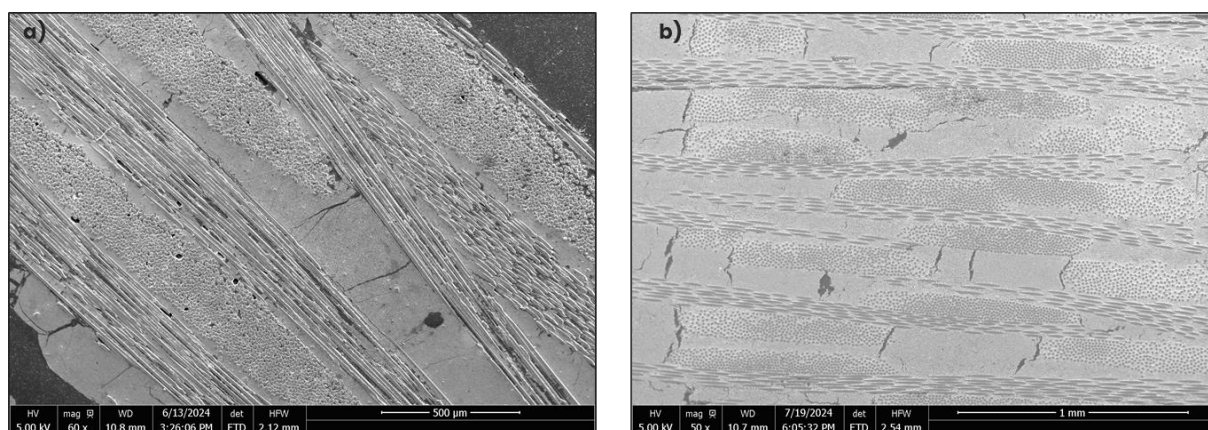


Figure V.23. Microstructure du composite B post frittage issu du renfort 3D-Int a) et 3D-Ortho b).

La stratégie d'infiltration mise en place a tout de même fonctionné pour imprégner des renforts 3D, pourtant peu perméables. Toutefois, les défauts microstructuraux rencontrés lors de l'élaboration d'OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  à renfort 2D sont également présents avec l'utilisation de renforts 3D. L'hypothèse initiale, qui consistait à utiliser des renforts 3D pour limiter ces défauts microstructuraux, notamment pendant le frittage de l'OCMC, n'a pas été confirmée de manière concluante. Les défauts microstructuraux post frittage semblent intrinsèques aux OCMC quel que soit le type de renfort utilisé.

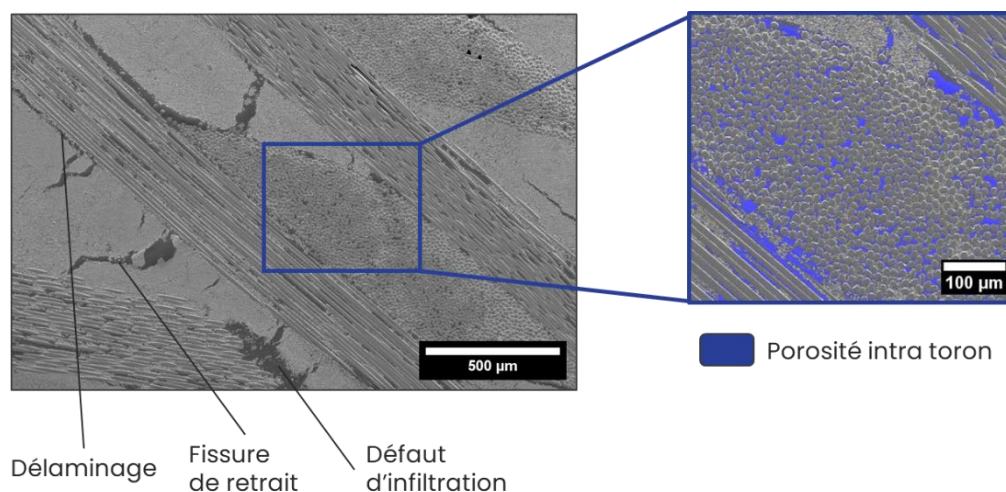


Figure V.24. Micrographie d'un OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  (Composite B) à renforts 3D-Int fritté à 1300°C et mise en évidence des défauts microstructuraux rencontrés.

Au vu de ce constat général sur les OCMC fabriqués dans ces travaux, l'imprégnation de préformes de renforts 3D est plus complexe que celle des tissus 2D. Toutefois, elle peut être considérée comme satisfaisante, du fait qu'il n'y ait pas de ségrégation significative fibre/matrice telle que dans le composite A (Figure V.22). De plus, certaines applications soumises à des sollicitations multidirectionnelles et à des conditions de température sévères nécessitent des renforts dotés d'un maintien tridimensionnel. En effet, un flux ablatif important peut entraîner des dommages bien plus importants dans des composites à renfort 2D, avec un délaminage couche par couche, justifiant ainsi l'intérêt des renforts 2.5D/3D [145,146,268].

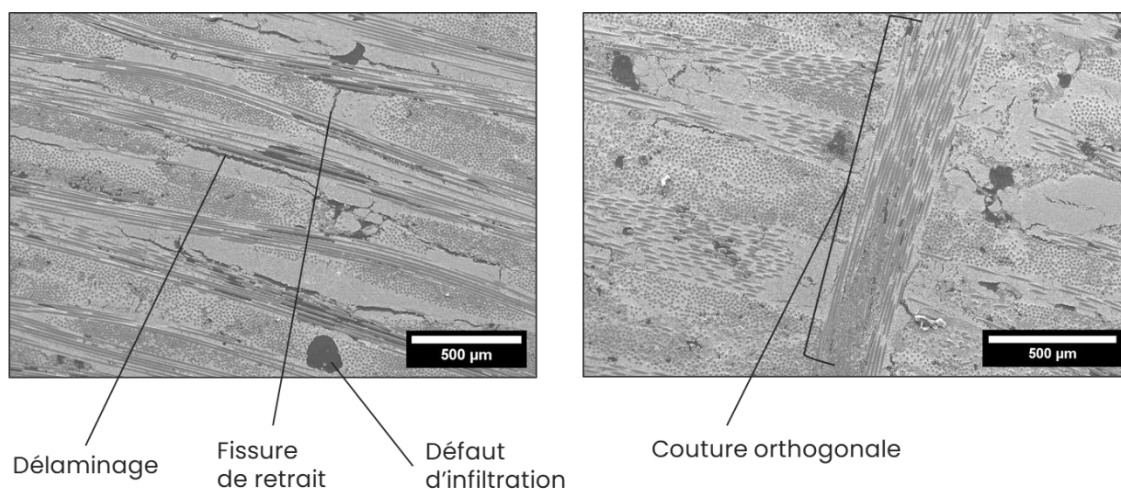


Figure V.25. Micrographie d'un OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS (Composite B) à renforts 3D-Ortho fritté à 1300°C et mise en évidence des défauts microstructuraux rencontrés.

### IV.3. Etude du réseau poral et compréhension de l'origine des défauts microstructuraux

Tout d'abord, la porosité du composite A, doté d'un renfort 3D-Int, a été évaluée par pycnométrie hélium, atteignant environ 60 %vol. Cette mesure est en adéquation avec les observations microstructurales. Les autres techniques de caractérisation, telles que la porosimétrie mercure et la microtomographie, n'ont pas été utilisées, car elles apporteraient peu d'informations supplémentaires.

Par la suite, une étude du réseau poral plus complète a été réalisée sur les composites B par pycnométrie hélium et intrusion mercure (Figure V.6). Ces mesures, présentées en Tableau V.4, montrent une porosité variante entre 35 et 40 %vol. Cette porosité comprend la microporosité de la matrice faible frittée à basse température, le reste pouvant être associé à de la macroporosité issue des défauts d'infiltration, fissures de retrait et délaminage au frittage. Sur les différents échantillons analysés, l'intrusion mercure a permis de quantifier une microporosité comprise entre 25 et 30 %vol et une macroporosité de 10 à 15 %vol. Pour identifier plus précisément cette macroporosité, une analyse par microtomographie RX a été réalisée avec différents échantillons d'OCMC pourvus des deux types de renfort 3D. La méthode par segmentation a permis de quantifier chaque élément du composite B (matrice, fibre et porosité) et notamment la macroporosité. A partir des images Figure V.27 et Figure V.28, des macroporosités de 12 %vol et 15 %vol ont respectivement été déterminées

pour les composites B-3D-Int et B-3D-Ortho, ce qui est cohérent avec les mesures par intrusion mercure. Les macropores témoignent de l'existence de défauts d'infiltration, de fissures de retrait et de délaminage post-frittage. La tortuosité du réseau poral a également été regardée sur le composite B avec les deux types de renforts.

Visuellement, la macroporosité globale du composite B semble dans le plan XZ. Pour confirmer ce résultat, la tortuosité du réseau poral est déterminée dans les trois directions du matériau (Figure V.27 c) et Figure V.28 c)). Tout d'abord, les composites B montrent des coefficients de tortuosité plus élevés que les OCMC à renforts 2D, indiquant un remplissage par la suspension dans les 3 directions du renfort. La tortuosité du composite B à renfort 3D-Int présente un coefficient T plus proche de 1 dans les directions X et Z, tout comme le composite à renforts 3D-Ortho. A l'instar de l'OCMC à renforts 2D, ces valeurs confirment que la porosité du matériau est principalement représentée par des défauts microstructuraux plans, tels que la délamination le long de la direction des fibres et les défauts d'infiltration dans les espaces inter-fibre.

Tableau V.4. Mesures de porosité du composite B avec les deux types de renforts par pycnométrie hélium et porosimétrie mercure.

Mesure de porosité	Pycnométrie (He)		Infiltration Mercure (Hg)	
	Densité apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosité (%vol)	Densité apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosité (%vol)
CMC à renfort 3D-Ortho (Composite B)	2,20 ± 0.5	35 – 40 ± 1	2,15 ± 0.5	35 – 40 ± 1
CMC à renfort 3D-Int (Composite B)	2,05 ± 0.5	35 – 40 ± 1	2,1 ± 0.5	35 – 40 ± 1

Les défauts d'infiltration sont généralement représentés par des macropores de forme ovoïde, comme des bulles piégées pouvant avoir plusieurs origines : les additifs organiques, l'air injecté durant l'étape 1, le dégazage durant l'étape 2 ou encore le mauvais séchage du solvant durant l'étape 3. Bien que ces premiers résultats semblent prometteurs, la connaissance de ces défauts peut induire des efforts d'optimisation durant les étapes d'infiltration pour limiter la porosité finale du composite et ainsi améliorer ses propriétés.

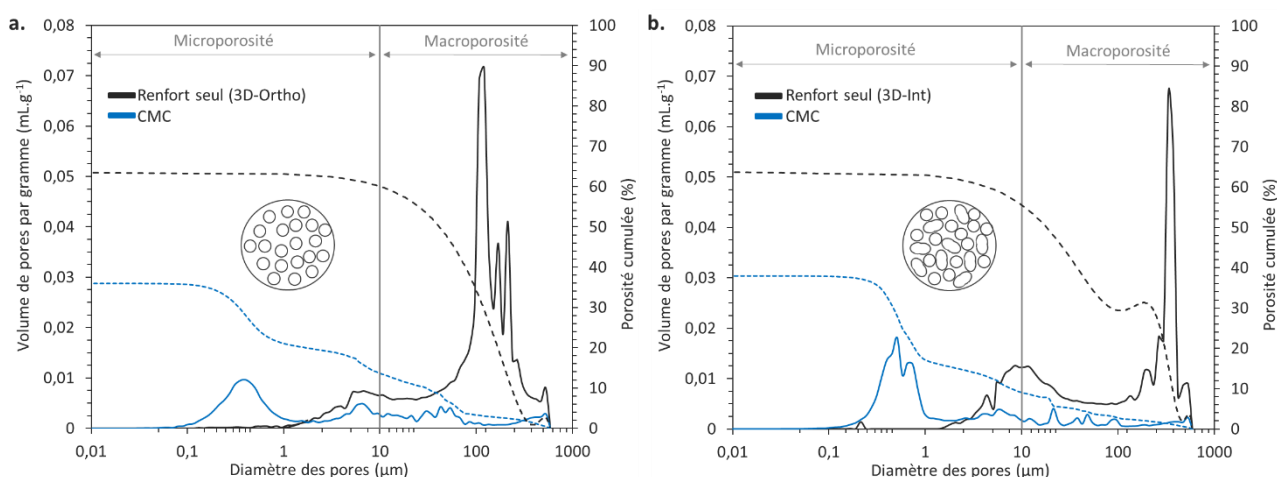


Figure V.26. Intrusion mercure/porosité des OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS à renforts 3D confrontés aux renforts 3D seuls.

L'ajout de l'étape d'injection par un système multi-aiguilles a démontré son utilité pour optimiser l'infiltration de préformes fibreuses tridimensionnelles. Les micrographies et les analyses par microtomographie illustrent des microstructures bien plus homogènes du composite B par rapport au composite A grâce à l'étape d'injection (1) de la suspension céramique à cœur de la préforme.

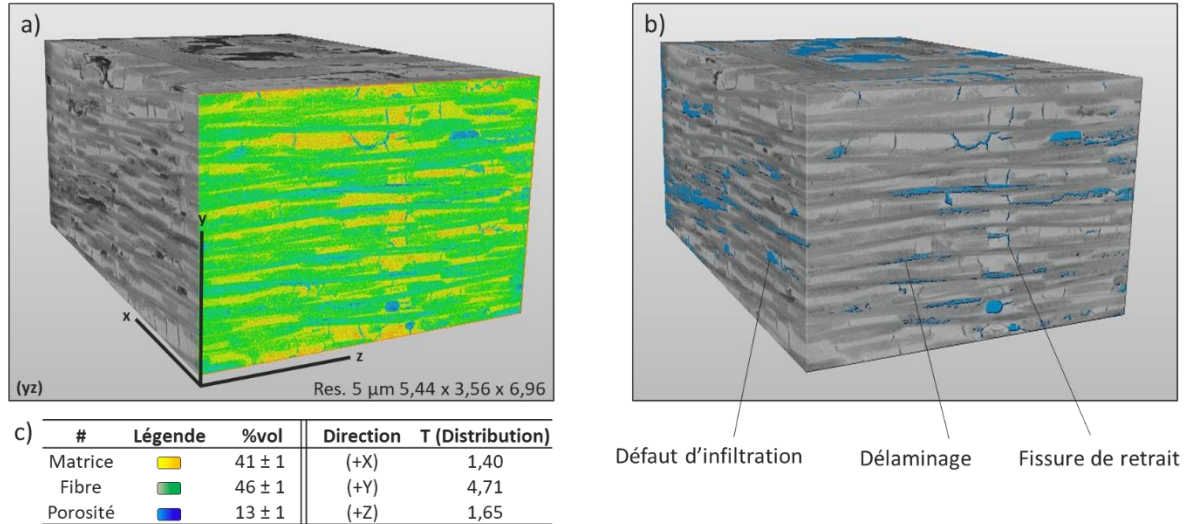


Figure V.27. Analyse CT-Scan RX du composite B à renforts 3D-Ortho avec : a) composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS, b) reconstruction du réseau poral, c) fraction volumique des différents composants et tortuosité T de la porosité dans les trois directions.

Suite à ces résultats, le même descripteur topologique (« Local Thickness »), utilisé pour dissocier et quantifier les différents types de défauts microstructuraux dans l'OCMC à renforts 2D, est à nouveau employé dans ce cas de figure. Les différents types de défauts microstructuraux évoqués précédemment sont fonction de l'épaisseur de porosité induite. Les différentes observations microstructurales laissent penser que la quantification de ces défauts peut être différente des OCMC à renforts 2D fabriqués. Cette étude en parallèle s'avère donc intéressante pour comprendre les limites induites par l'utilisation de renforts 3D concernant la formation de ces défauts microstructuraux.

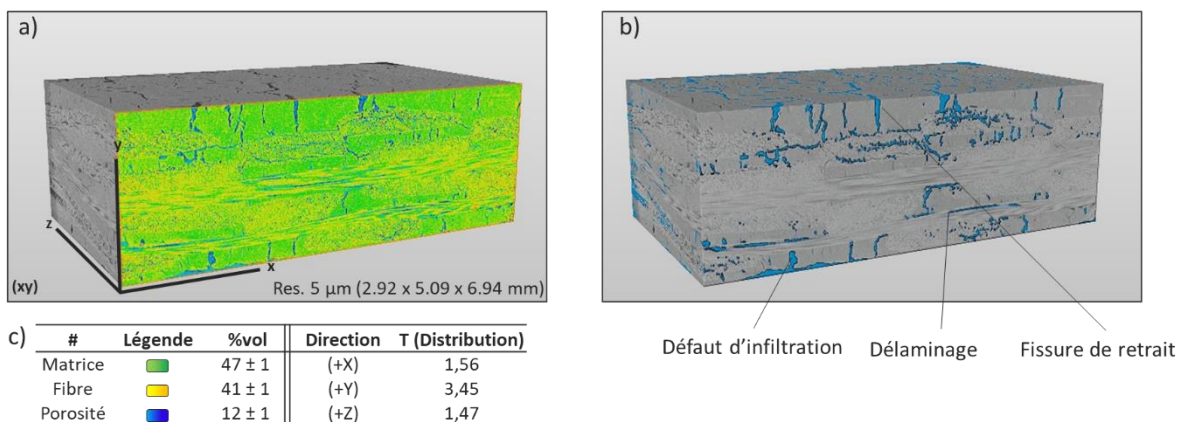
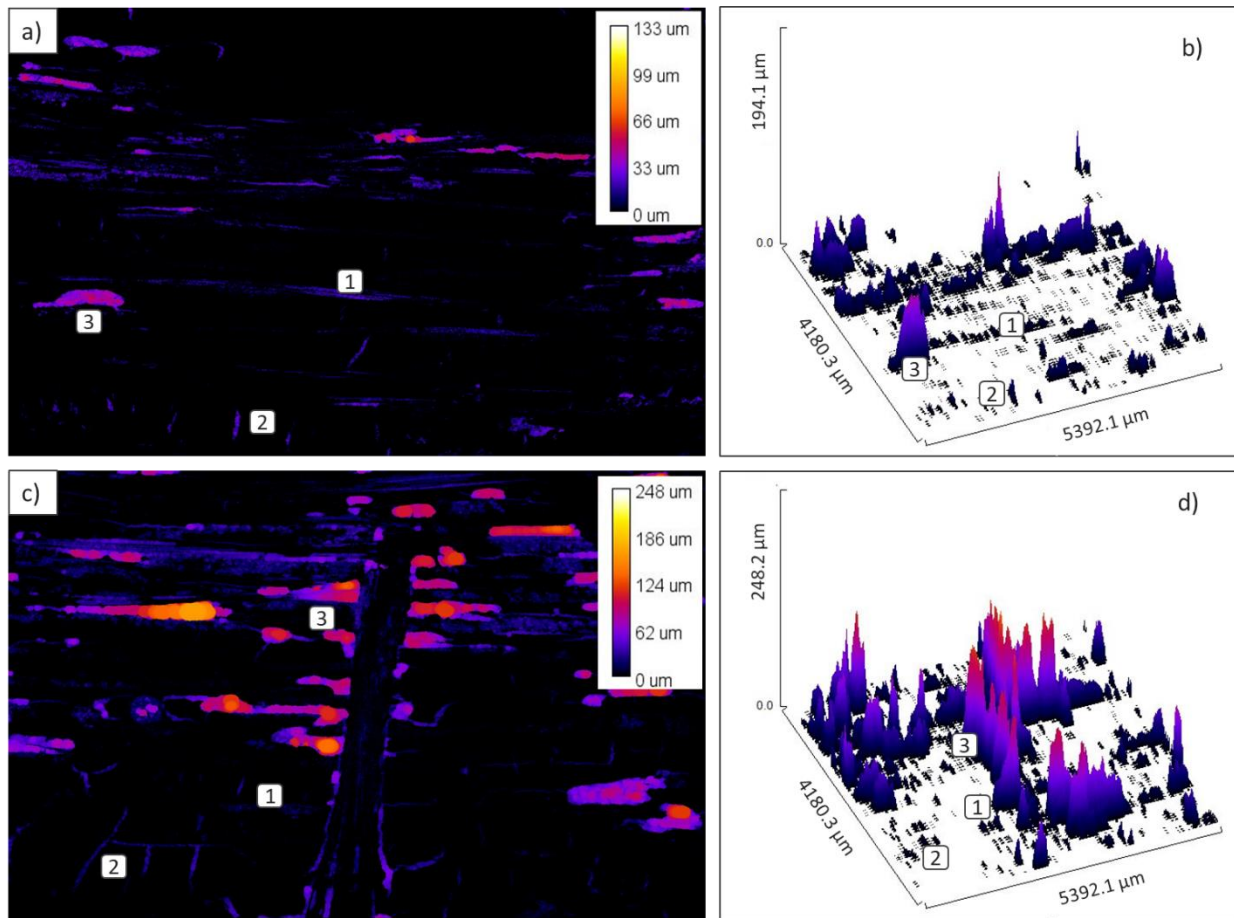


Figure V.28. Analyse CT-Scan RX du composite B à renforts 3D-Int avec : a) composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS, b) reconstruction du réseau poral, c) fraction volumique des différents composants et tortuosité T de la porosité dans les trois directions.

La première analyse avec cet outil a été réalisée sur plusieurs échantillons d'OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS à renforts 3D. Certaines zones sont illustrées en Figure V.29 et Figure V.30, montrant la distribution générale de la porosité dans ces matériaux. Concernant les OCMC à renforts 3D-Ortho (Figure V.29), la porosité est principalement représentée par le délaminage et les défauts d'infiltration. En effet, du fait qu'il y ait une douzaine de tissus 2D liés, la microstructure est par conséquent plus exposée à la formation de délaminage durant le frittage de l'OCMC. Par ailleurs, la proportion de défaut d'infiltration reste supérieure au vu des tailles de macropores impliqués (> 100 μm) et est principalement située en périphérie des coutures orthogonales. Ces analyses confirment les observations précédentes avec la formation de ces défauts qui est donc une limite récurrente à la fabrication d'OCMC avec ce type de renfort.



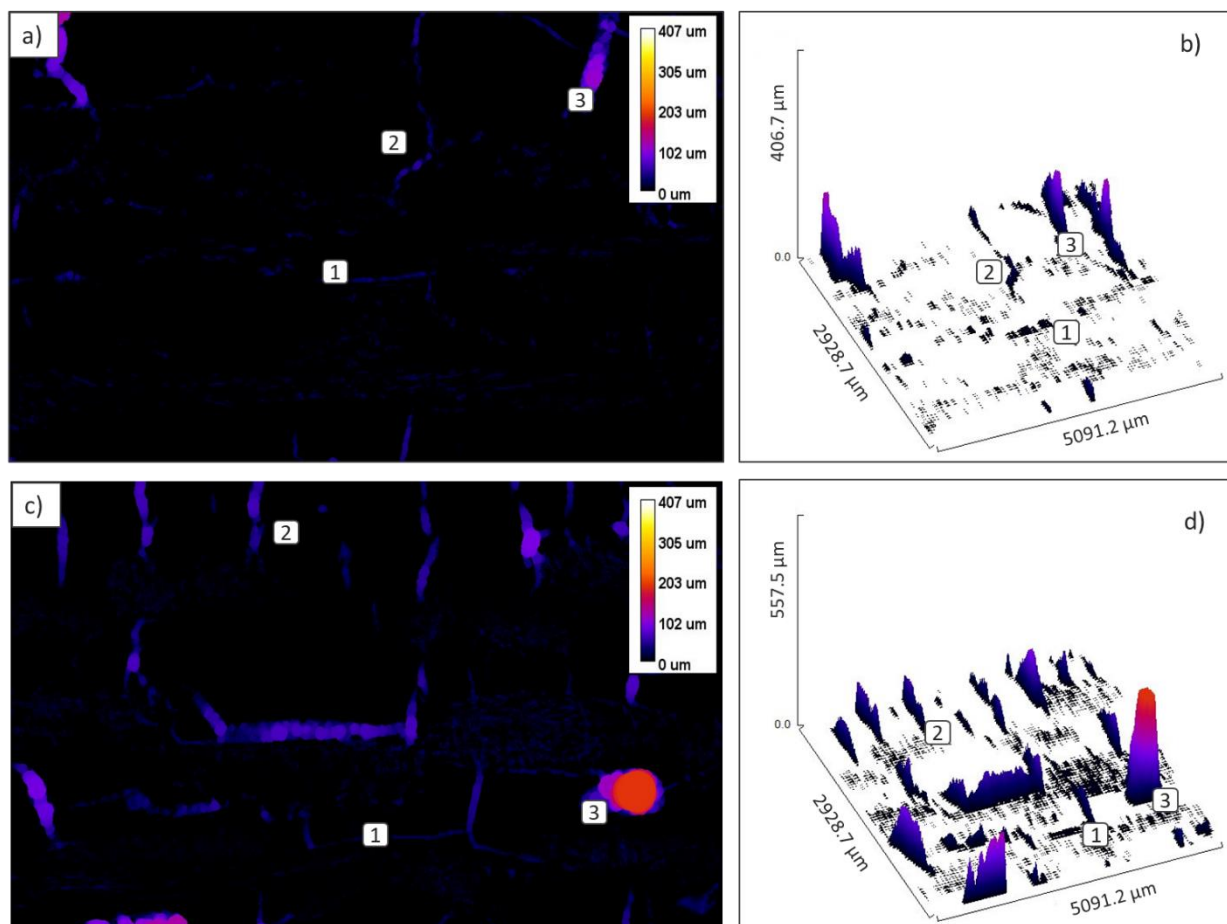
e)

Type de porosité	Taille (μm)	%vol
① Délamination / intra torons	0 – 10	35 ± 5
② Fissure de retrait	10 – 50	25 ± 5
③ Défauts d'infiltration	50 - 1000	40 ± 5

Figure V.29. Traitement de la porosité sur ImageJ avec l'outil « Local Thickness » sur un OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS à renfort 3D-Ortho post frittage à 1300°C : a) Cartographie de la porosité selon une zone homogène et b) Tracé de surface 3D selon la porosité associée à la zone homogène selon l'épaisseur (μm), c) Cartographie de la porosité d'une zone hétérogène proche d'une couture orthogonale et d) Profil 3D de la porosité associée à la zone hétérogène selon l'épaisseur, e) Quantification des différentes familles de porosité (%vol).

Par rapport aux OCMC à renforts 3D-Int (Figure V.30), la porosité est principalement représentée par les fissures de retrait. Du fait que ce type de renfort offre des espaces inter-torons plus aérés, leur

infiltration induit de nombreuses zones riches en matrice. Lors du frittage, ces zones riches en matrice génèrent alors d'importantes fissures de retrait qui prennent le pas sur les autres défauts microstructuraux. Cette analyse corrobore les observations microstructurales réalisées sur les OCMC avec ce type de renfort. Ces zones riches en matrice peuvent probablement être réduites avant l'étape de consolidation. En effet, une étape de roulage avec une viscosité contrôlée pourrait être potentiellement une piste envisageable mais requiert une étude plus poussée.



e)	Type de porosité	Taille (µm)	%vol
①	Délamination / intra torons	0 – 10	25 ± 5
②	Fissure de retrait	10 – 50	45 ± 5
③	Défauts d'infiltration	50 - 1000	30 ± 5

Figure V.30. Traitement de la porosité sur ImageJ avec l'outil « Local Thickness » sur un OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS à renfort 3D-Int post frittage à 1300°C : a) Cartographie de la porosité d'une zone homogène et b) Tracé de surface 3D selon la porosité associée à la zone homogène selon l'épaisseur (µm), c) Cartographie de la porosité d'une zone hétérogène et d) Profil 3D de la porosité associée à la zone hétérogène selon l'épaisseur, e) Quantification des différentes familles de porosité (%vol).

Les résultats obtenus mettent en lumière les différences majeures entre les deux types de renforts 3D en termes de porosité et de défauts microstructuraux. La principale limite observée avec le renfort 3D-Ortho réside dans la tendance au délaminage des fibres durant le frittage, conséquence directe de la structure multicouches des tissus 2D liés. Bien que ce type de renfort puisse offrir une bonne stabilité thermomécanique de manière tridimensionnelle, sa vulnérabilité face aux défauts d'infiltration et au délaminage pourrait compromettre les performances globales de l'OCMC,

notamment en ce qui concerne les sollicitations thermiques sévères. Finalement, ces coutures orthogonales censées induire un renfort de plus dans l'épaisseur de la préforme pourraient également s'avérer être un point faible. Cette porosité en périphérie des coutures orthogonales n'est pas généralisée, mais pourrait toutefois générer des zones de fragilité au matériau.

En revanche, le renfort 3D-Int, bien que moins sujet au délaminage, présente une autre forme de fragilité liée aux fissures de retrait générées par l'importante quantité de matrice dans les zones inter-fibres. L'analyse topologique confirme la présence majoritaire de ces fissures générées lors du frittage, pouvant affecter l'intégrité du matériau et, par conséquent, ses performances mécaniques à haute température. Par ailleurs, ces fissures de retrait majoritairement présentes, impliqueraient également des zones de fragilité au matériau.

Ces constats suggèrent qu'une optimisation des processus d'infiltration et de frittage est nécessaire pour chaque type de préforme. D'une part, la réduction des défauts d'infiltration en périphérie des coutures orthogonales dans les renforts 3D-Ortho pourrait être envisagée par une amélioration du procédé d'infiltration. D'autre part, pour le renfort 3D-Int, il serait pertinent d'explorer des solutions pour limiter la formation de ces zones inter-torons trop aérées par des étapes de compaction ou de roulage. L'objectif serait de trouver une manière d'évacuer la suspension en excès tout en maintenant une bonne cohésion fibre/matrice. Cette opération peut s'avérer délicate, toutefois un contrôle de la viscosité *in situ* peut être une piste intéressante pour effectuer l'évacuation de la suspension en excès. Il convient également de noter que cette opération pourrait améliorer, dans une certaine mesure, l'infiltration des torons centraux, qui présentent des espaces inter-fibres très restreints. En effet, les torons de fibres avec un denier de 1500D sont plus aérés que ceux avec un denier de 4500D. Ainsi, il serait également plus judicieux de privilégier l'utilisation de fibres à denier plus faible pour le développement de renforts 3D, afin de faciliter leur infiltration.

Bien que les renforts 3D peuvent apporter des avantages en termes de résistance multidirectionnelle et de stabilité mécanique, leur mise en œuvre pour les OCMC reste complexe et nécessite une maîtrise fine des paramètres de fabrication. Toutefois, les résultats positifs de cette étude ouvrent la voie à des optimisations futures qui permettront de minimiser la porosité résiduelle, de réduire les défauts microstructuraux et d'améliorer ainsi les performances globales de ces OCMC pour des applications critiques dans des environnements extrêmes.

## IV.4. Analyse EBSD des fibres alumine

### IV.4.1. Taille de grain des fibres

L'intégrité des fibres post-frittage a également été vérifiée par analyse EBSD afin de détecter une éventuelle croissance des grains. En théorie, la croissance granulaire des fibres peut devenir significative au-delà de 1300°C, justifiant ainsi l'intérêt de le vérifier sur les CMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS frittés à cette température. La technique d'analyse par EBSD permet d'analyser les microstructures des fibres avec une résolution spatiale jusqu'à 100 nm, limitant ainsi l'observation précise aux caractéristiques de cette taille ou plus grandes. Par conséquent, les grains de taille inférieure à 100

nm, équivalant à 1 pixel, sont exclus de l'analyse pour éviter les artefacts et les imprécisions de mesure. Un grain est considéré comme valide s'il possède au moins 8 pixels adjacents, garantissant que seuls les grains suffisamment grands et bien résolus sont inclus. En outre, l'analyse EBSD des fibres a montré, à des degrés divers, des zones qui n'ont pas diffracté. Ces zones représentent probablement des grains de taille inférieure à la limite de résolution. Il faut ainsi considérer que la limite de résolution du MEB et les paramètres d'analyse fixés impliquent une mesure de taille de grain moyenne pouvant être surestimée. Toutefois, plusieurs fibres avec quelques milliers de grains sont observées pour obtenir une représentativité objective de la microstructure globale des fibres de l'OCMC. Sur la base de ces conditions d'acquisition, des analyses ont été réalisées sur les fibres des OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS fritté à 1300°C durant 1h et 5h (Figure V.31), avec une comparaison à la taille de grain initiale des fibres sans traitement thermique [100].

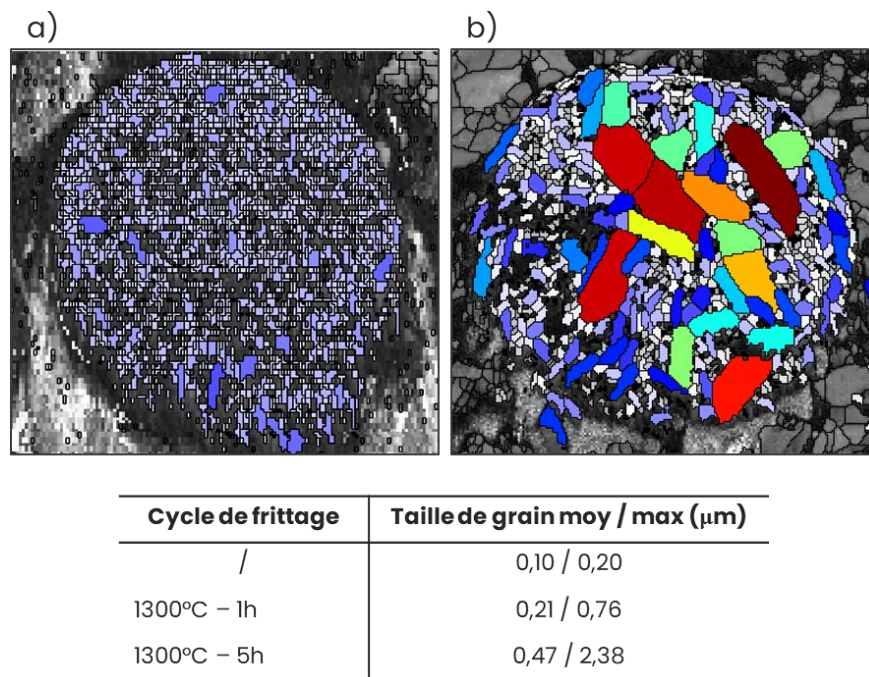


Figure V.31. Analyse EBSD et traitement de la taille de grain de fibre d'OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS fritté à 1300°C durant : a) 1h, et b) 5h comparée à une fibre d'alumine sans traitement [100].

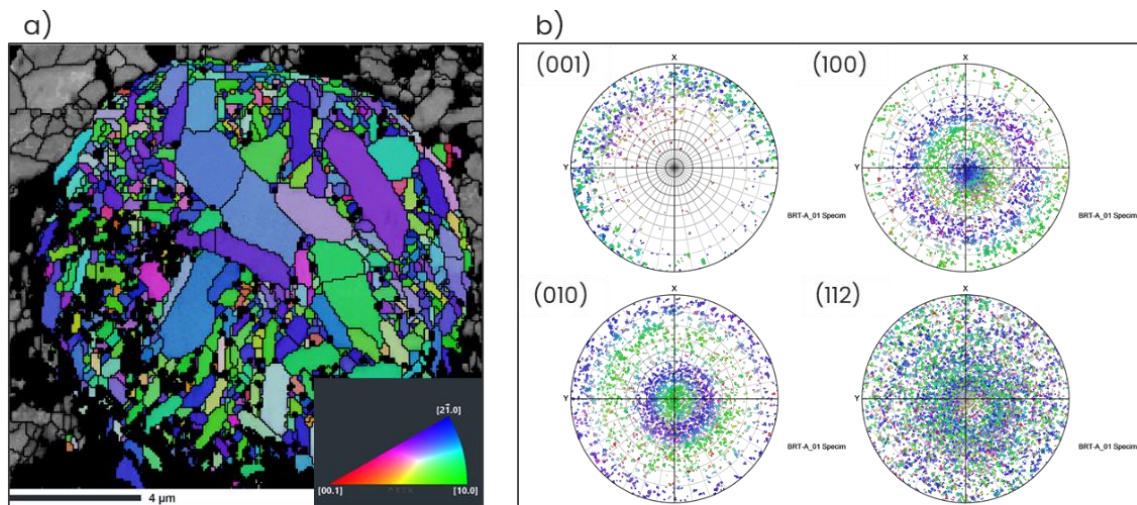
La Figure V.31 montre qu'il y a une différence de taille de grain en fonction de la durée de palier. En effet, la température de 1300°C semble être une limite avant d'avoir un grossissement granulaire des fibres [98–100]. Le choix d'allonger le temps de palier à 5h pour le frittage de l'OCMC avait pour objectif d'augmenter la densité de la matrice. Or, il s'avère qu'un temps de palier de cette durée ait une incidence sur la croissance granulaire des fibres qui deviennent hétérogènes avec une moyenne de taille de grains aux alentours de 470 nm et des grains pouvant aller jusqu'à 2-3 µm. Même si cette croissance granulaire concerne quelques dizaines de grains, les observations indiquent qu'ils peuvent rapidement s'étendre à la section entière de la fibre et donc avoir une incidence significative sur les propriétés mécaniques de celles-ci. Concernant les OCMC frittés à 1300°C durant 1h, la taille de grains des fibres est plutôt homogène avec une moyenne de 210 nm et quelques grains pouvant atteindre 700 nm. En comparaison avec les fibres non traitées [100], le frittage à 1300°C durant 1h indique la voie à suivre afin de ne pas favoriser une croissance granulaire excessive des fibres et ainsi garantir leur intégrité mécanique.



#### IV.4.2. Texture des fibres

Les données EBSD ont également permis de faire une analyse de la texture des fibres. D'après les travaux de Schmücker [98,99], le frittage d'OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induit une croissance granulaire des fibres de manière orientée. Les grains présentent une texture parallèle à la section transverse des fibres, ce qui indique une orientation préférentielle dans les plans (100) et (001) par rapport à l'axe de projection Z. Avec l'augmentation de la température de frittage, la taille des grains augmente. Cette croissance des grains est accompagnée d'une texture de plus en plus marquée, ce qui suggère qu'une orientation prédéfinie est imposée lors de la fabrication des fibres.

La Figure V.32 présente un exemple de traitement de la texture des grains des fibres avec les figures de pôles d'un OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS frittés à 1300°C durant 5 heures. D'autres analyses sont présentées en Annexe C. Une orientation préférentielle dans les plans radiaux de la fibre est également observée. Par ailleurs, étant donné que la texture est fonction de la croissance granulaire, elle sera naturellement plus marquée pour l'OCMC fritté 5h. L'indice de texture (TI) des fibres mesurées depuis Atex™ a permis de confirmer cette interprétation entre les OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS frittés à 1300°C durant 1 et 5h ( $TI_{1h} \approx 2,47 < TI_{5h} \approx 5,53$ ). Cette analyse renforce l'incidence d'allonger le palier de frittage de l'OCMC par rapport à la croissance granulaire et la texture des fibres.



Cycle de frittage	Indice de texturation
1300°C – 1h	2,47
1300°C – 5h	5,53

Figure V.32. Analyse EBSD sur la texturation d'un OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS fritté à 1300°C durant 5h avec : a) Cartographie d'orientation selon l'axe de projection Z et b) Figures de pôle associées pixel/grain.

Une telle anisotropie peut entraîner une variation des propriétés mécaniques selon la direction de sollicitation, avec des comportements potentiellement différents en termes de résistance et de ténacité dans les directions parallèles et perpendiculaires à l'orientation préférentielle des grains. En effet, il est crucial de prendre en compte cette anisotropie lors de la conception et de l'utilisation du matériau post frittage. Par exemple, les directions de charge pourraient être alignées de manière

optimale par rapport à l'orientation préférentielle des grains pour maximiser les performances mécaniques et inversement.

## IV.5. Comportement élastique par résonance acoustique

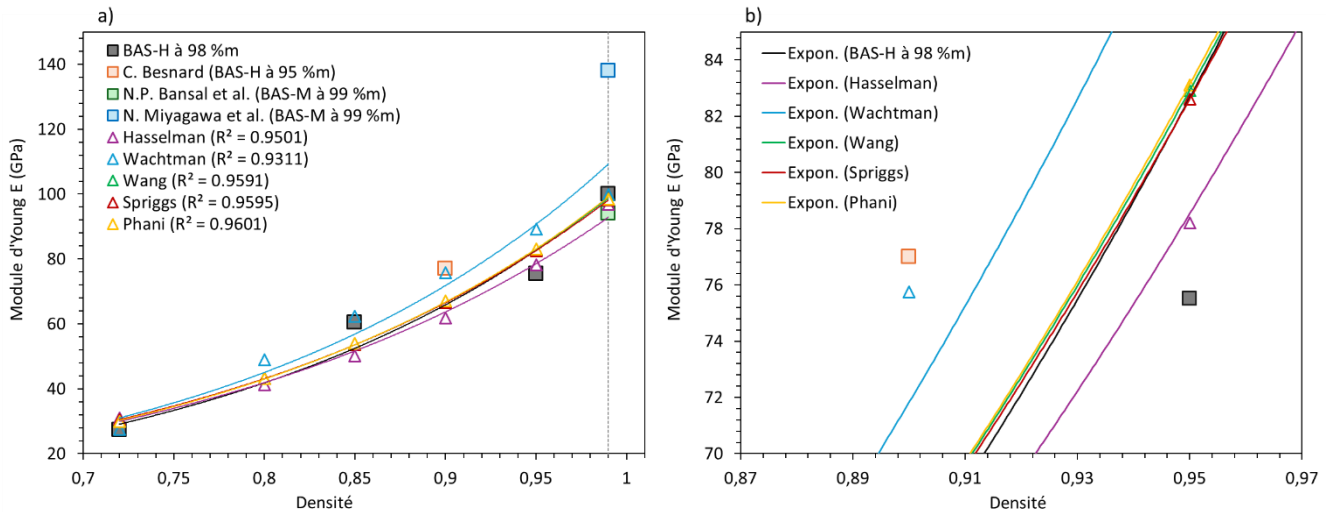
Les OCMC ont ensuite été caractérisés d'un point de vue mécanique avec une technique d'analyse non destructive. En effet, le comportement élastique des OCMC a été évalué par le biais d'essais de résonance acoustique en mode flexion. Cette propriété peut notamment être utilisée pour estimer la résistance au choc thermique [269,270], un indicateur important en lien avec l'application. Des données complémentaires à ces mesures sont présentées en Annexe D. En parallèle, des disques de BAS-H monolithique ont également été analysés en mode flexion/torsion, permettant de calculer le coefficient de Poisson  $\nu$  qui est d'environ 0,3. La stratégie d'étude mise en place, a dans un premier temps, permis d'évaluer le module d'élasticité du BAS-H (BH\_1RT) suite à différentes températures de frittage et notamment celle utilisée pour l'OCMC. Ces premiers résultats ont permis de déterminer le module d'élasticité du BAS-H monolithique avec une densité à 99%. En outre, une extrapolation exponentielle permet d'acquérir le module  $E_0$  du BAS-H dense à 100% qui est de 103 GPa. Cette valeur est cohérente avec celles de la bibliographie pour du BAS celsian [2,68,271] et sera prise en compte dans l'utilisation de modèles semi prédictifs. En effet, à partir de ce module  $E_0$  et des modèles pris en compte, il est possible d'estimer le comportement du module d'élasticité en fonction de la porosité du matériau. Pour ce faire, différents modèles issus des travaux de K.K. Phani *et al.* [222], utilisés pour des céramiques oxydes (Tableau V.5), ont été étudiés et confrontés avec les résultats expérimentaux sur le BAS-H monolithique. Par ailleurs, des valeurs références de modules mesurées sur du BAS ont également été illustrées en comparaison (Figure V.33).

Tableau V.5. Equations des modèles utilisés, valeurs des constantes définies et coefficient d'ajustement  $R^2$  par rapport aux données expérimentales du BAS-H monolithique.

Modèles	Equations	Constantes	Coefficient d'ajustement $R^2$
<b>Wachtman</b>	$E = E_0(1 - hP)$	$h = 2,615$	0,9311
<b>Hasselman</b>	$E = E_0 \left[ 1 - \frac{AP}{A+(A-1)P} \right]$	$A = 5,925$	0,9501
<b>Spriggs</b>	$E = E_0 \exp(-bP)$	$b = 4,332$	0,9595
<b>Wang</b>	$E = E_0 \exp[-(bP+cP^2)]$	$b = 4,235$ $c = 0,473$	0,9591
<b>Phani</b>	$E = E_0(1 - aP)^n$	$a = 0,347$ $n = 12,003$	0,9601

Afin de statuer plus précisément sur le modèle le plus proche, les coefficients  $R^2$  d'ajustement des modèles en fonction des données expérimentales sont comparés et illustrés dans le Tableau V.5. D'après la Figure V.33, plusieurs modèles (Phani, Spriggs et Wang) montrent un comportement

prédictif du module d'élasticité du BAS-H relativement proche des valeurs expérimentales. Cependant, le modèle de K.K. Phani *et al.* [222] affiche un coefficient d'ajustement R<sup>2</sup> plus élevé (Tableau V.5) et peut alors être utilisé pour évaluer le comportement du module d'élasticité de l'OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS en fonction de la densité.



En effet, l'utilité de ce modèle prédictif va, dans un second temps, permettre d'estimer le module d'élasticité de l'OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS et de le confronter aux valeurs expérimentales illustrées dans le Tableau V.6. Etant donné que les OCMC à renforts 3D induisent en moyenne des fractions volumiques équivalentes en fibre/matrice (50/50 %vol), le module théorique a été calculé par une loi des mélanges à 107 GPa en tenant compte du module E de la matrice BAS-H post frittage à 1300°C (Figure V.34). Par conséquent, le comportement du module simulé de l'OCMC a été évalué avec une variation de 45 à 98 GPa, atteignant cette dernière valeur lorsque l'OCMC est quasiment exempt de macroporosité. Ce comportement indique donc qu'il y a une marge de progression assez conséquente pour exploiter au mieux les performances mécaniques du matériau.

Concernant les valeurs expérimentales, le Tableau V.6 indique un module d'élasticité des OCMC fabriqués variant de 26 à 47 GPa. Les modules d'élasticité des OCMC post frittage à 1300°C sont relativement proches, indiquant que la mesure est peu influencée selon le type de renfort. Par ailleurs, ces valeurs sont comparables à des modules d'élasticité mesurés sur des OCMC SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> dans les travaux de B. Li *et al.* [224] (12 GPa) et N. Prasad *et al.* [223] (18,7 GPa). Afin d'améliorer la cohésion F/M, un pressage isostatique à froid (CIP) a été réalisé sur des OCMC à renforts 3D à 10 MPa. Par la suite, ces OCMC ont été frittés à 1300°C avant de subir un recuit à 1350°C. Les mesures de module d'élasticité sur ces composites ont montré une amélioration de 10 à 15 GPa. En revanche, un recuit à 1350°C peut induire une croissance granulaire des fibres, pouvant avoir une incidence sur leur intégrité mécanique. Dans les faits, une analyse EBSD permettrait de statuer sur les potentielles répercussions de ce recuit sur les grains. En outre, même après recuit à 1350°C, le

module d'élasticité obtenu représente un peu moins de 50% de ce que pourrait offrir l'OCMC (Tableau V.6).

Toutefois, il faut prendre en compte que certains défauts microstructuraux (délaminage et fissure de retrait) sont intrinsèques à la fabrication des OCMC. Même si des améliorations sont possibles, il sera difficile de résorber entièrement la macroporosité. D'après l'analyse du réseau poral, les défauts d'infiltration représentent en moyenne 1/3 de la macroporosité. Résorber ce type de macroporosité est plus facilement envisageable que les autres défauts microstructuraux. Par ailleurs, la porosité n'est pas forcément rédhibitoire, étant donné qu'elle permet d'abaisser le module d'élasticité, améliorant ainsi la résistance au choc thermique [269,270]. Face aux besoins de l'application, il est donc nécessaire de trouver un compromis entre porosité et résistance mécanique afin de rendre l'OCMC plus résilient aux variations rapides de température.

Tableau V.6. Mesure de module d'élasticité  $E$  par résonance acoustique du BAS-H monolithique et d'OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS (Composite B) selon différents types de renfort en fonction de la porosité.

#	Traitement thermique	Porosité $\pm 0,5$ (%)	Module $E$ mesuré en flexion $\pm 2$ (GPa)
BAS-H monolithique (BH_1RT)	1300°C – 1h	28	27
BAS-H monolithique (BH_1RT)	1400°C – 1h	15	60
BAS-H monolithique (BH_1RT)	1500°C – 1h	5	75
BAS-H monolithique (BH_1RT)	1600°C – 1h	1	100
OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS à renfort 3D-Ortho	1300°C – 1h	40 (macroporosité à 12)	31
OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS à renfort 3D-Int	1300°C – 1h	39 (macroporosité à 11)	35
OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS à renfort 2D	1300°C – 1h	38 (macroporosité à 1)	26
OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS à renfort 3D-Ortho/Int	CIP (10 MPa), 1300°C – 1h + recuit à 1350°C – 1h	40 (macroporosité à 12)	47

Un OCMC amélioré pourrait induire une macroporosité inférieure à 10% et donc atteindre un module d'élasticité de 69 GPa d'après le modèle de K.K. Phani *et al.* [222]. En ce sens, cette valeur s'avère être plus cohérente, si les différents paramètres expérimentaux pris en compte dans la fabrication de ce type d'OCMC sont optimisés. Par ailleurs, cette différence entre les valeurs expérimentales et le modèle de K.K. Phani *et al.* [222], peut résider dans la cohésion F/M qui n'est pas homogène dans le matériau au vu de la proportion de macroporosité. Ce type de paramètre indique la limite du modèle semi prédictif de K.K. Phani *et al.* [222] qui ne prend pas en compte ce

genre d'anisotropie dans le calcul pour les matériaux orthotropes tels que les OCMC. Ainsi, l'orthotropie d'un OCMC à renfort 3D, bien que bénéfique pour la résistance dans les trois dimensions, nécessite une prise en compte minutieuse des défauts générés et de leur impact sur les performances globales du matériau.

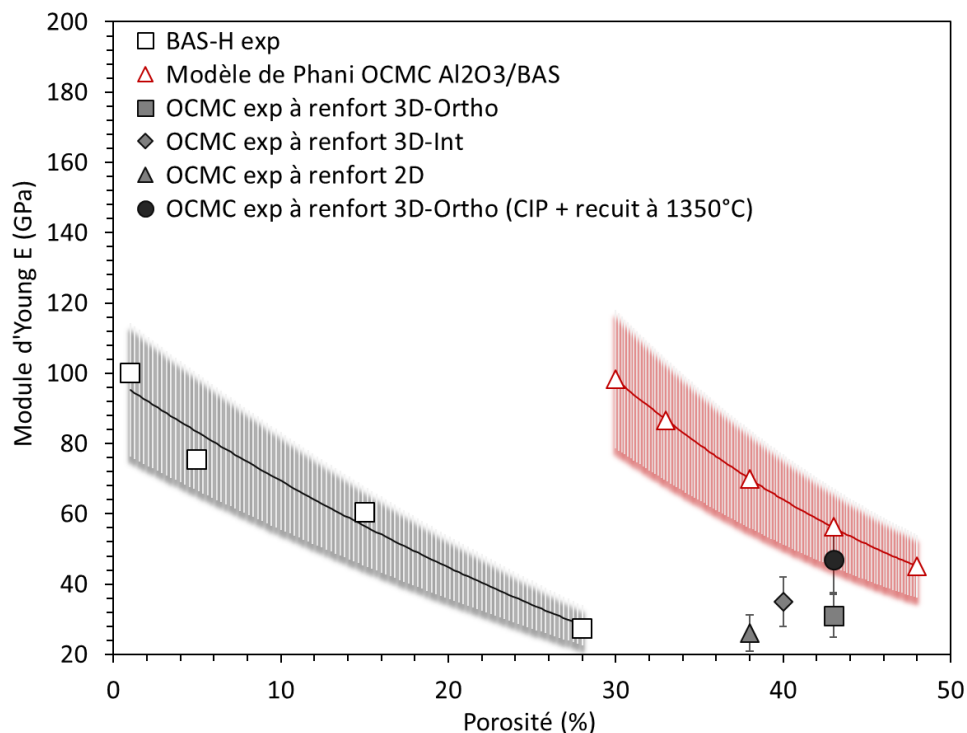


Figure V.34. Représentation du module d'élasticité  $E$  des OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  fabriqués en fonction de la porosité et confrontation au modèle prédictif du module  $E$  retenu (Phani [222]) et utilisé sur l'OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$ .

## V. Bilan du chapitre

Ce chapitre avait pour objectif de mettre en application les études précédentes pour mener à bien la fabrication d'OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$ . Tout d'abord, des OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  à renfort 2D ont été réalisés par un procédé classique d'infusion/consolidation sous vide. La caractérisation microstructurale a mis en exergue des zones homogènes avec des torons bien infiltrés et d'autres zones plus hétérogènes avec des défauts microstructuraux. Au niveau des torons, l'analyse EDS a permis de mettre en évidence que les fibres n'ont pas été contaminées par les éléments de la matrice ou les éléments dopants, induisant une cohésion saine F/M. La présence du Si de la matrice en périphérie de la fibre peut potentiellement s'avérer être bénéfique afin de maintenir son intégrité mécanique. Les éléments dopants des additifs utilisés, à savoir Rb et Ti, n'ont pas été retrouvés au sein des fibres. Même si leur faible proportion est proche de la limite de détection de la technique, la ligne de profil indique une décroissance nette de la concentration de ces éléments à l'interface F/M qui devient quasi nulle au sein de la fibre.

Concernant les défauts microstructuraux observés, certains sont intrinsèques à ce type de matériau, à savoir, le délaminage ou les fissures de retrait qui sont d'autant plus importants dans les zones

inter-fibres où la matrice est en quantité importante. Quant aux défauts d'infiltration, ils sont sensiblement tributaires des étapes d'infiltration et peuvent donc être résorbés plus facilement. En outre, des analyses par microtomographie RX ont permis d'apporter des éléments en plus dans l'interprétation et l'origine de ces défauts microstructuraux. En effet, la tortuosité du réseau poral a été évaluée et a montré un coefficient proche de 1 dans le plan horizontal de l'OCMC, ce qui vient confirmer que les défauts d'infiltration et le délaminage en sont les principaux responsables. La quantification des défauts microstructuraux a également appuyé cette analyse du fait que le délaminage associé aux défauts d'infiltration représente 2/3 de la macroporosité de l'OCMC. Enfin, dans le but de limiter la présence des défauts microstructuraux et d'améliorer les performances du matériau sous sollicitations multiaxes, l'infiltration de renforts 3D a donc été appréhendée.

Le réseau poral des renforts 3D, d'une part à tressage interlock, et d'autre part à multicouche relié par des coutures orthogonales, ont été étudiés. Afin de pallier la faible perméabilité verticale des renforts, un système multi-aiguilles à injection contrôlée a été développé et mis en œuvre afin d'amorcer un flux d'infiltration à la fois vertical et horizontal dans le renfort 3D. Dans le contexte des exigences élevées des applications aéronautiques et spatiales, notamment en termes de performances thermostructurales, cette technique offre une réponse prometteuse avec la possibilité de développer des matériaux composites à renfort 3D.

Suite à l'utilisation de ce procédé pour infiltrer les renforts 3D, les analyses post-frittage des OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS ont démontré des microstructures relativement homogènes, avec une infiltration plus ou moins uniforme dans les espaces inter/intra torons. En effet, les torons de fibres issus du renfort 3D-Int démontrent parfois plus de difficulté à l'infiltration du fait qu'ils soient beaucoup moins aérés que les torons du renfort 3D-Ortho. Cette observation s'explique par la différence de denier utilisé pour le développement de ces renforts 3D (resp. 4500D et 1500D). Un denier conséquent aura tendance à induire des torons de fibres moins aérés et inversement.

Par ailleurs, des analyses par microtomographie RX ont également été réalisées sur ces OCMC. Le même type de macroporosité mesurée par segmentation a été mis en évidence, à savoir, des défauts d'infiltration, du délaminage et des fissures de retrait. La tortuosité du réseau poral a montré que quel que soit le renfort 3D, la majorité de la porosité est due au délaminage et aux défauts d'infiltration avec des coefficients proches de 1 dans le plan horizontal du matériau. En conséquence, les renforts 3D n'échappent pas non plus aux défauts microstructuraux retrouvés auparavant avec les renforts 2D post infiltration/frittage, justifiant que ces phénomènes restent intrinsèques aux OCMC quel que soit le type de renfort.

En complément à cette étude, les différents types de macroporosités cités précédemment ont été localisés et quantifiés par l'utilisation de la fonction « Local Thickness » sur ImageJ. Une différence existe sur la proportion des défauts microstructuraux qui peuvent être plus ou moins favorisés selon le type de renfort 3D. En effet, les renforts 3D-Int ont montré une proportion majorée de fissures de retrait qui est probablement liée aux espaces inter-torons plus conséquents. D'autre part, les renforts 3D-Ortho ont quant à eux montré une proportion majorée en fissures de délaminage et en défauts d'infiltration en périphérie des coutures orthogonales. Ce constat met en lumière la complexité de

l'infiltration des renforts 3D, soulignant la nécessité de mener des études plus approfondies afin d'améliorer la performance des OCMC fabriqués.

Enfin, la santé matière de l'OCMC a été vérifiée par le biais d'analyses EBSD sur les fibres issues des OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS post frittage. La croissance granulaire des fibres a été étudiée sur des OCMC frittés à 1300°C durant 1h et 5h. Il s'avère que le temps de palier a un impact sur la croissance granulaire. Cependant, à 1h de frittage, il n'y a pas de croissance granulaire excessive des fibres, préservant ainsi leur intégrité mécanique. Ces résultats sont mis en évidence en Figure V.35 avec le graphe des travaux de Schmücker *et al.* [100] représentant la croissance granulaire des fibres en fonction de la température et de leur résistance mécanique. Ainsi, le cycle de frittage à 1300°C durant 1h sera privilégié pour garantir l'intégrité des fibres.

D'autre part, Schmücker *et al.* [98,99] font part d'un autre paramètre pouvant influencer sur cette croissance granulaire. En effet, il a mis en évidence à partir d'une fibre alumine issue d'un OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritté à 1400°C que la croissance prononcée des grains se produit principalement dans la zone périphérique de la fibre. Cette observation peut s'expliquer par la diffusion de Si stabilisant la taille des grains de la fibre vers la matrice dont il a justifié avec une analyse de distribution du Si par microsonde. Concernant les fibres des OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS, la diffusion du Si des fibres peut potentiellement être inhibée par la matrice BAS, qui en contient, induisant ainsi un potentiel chimique suffisamment élevé. Ce phénomène peut concerner l'OCMC fritté à 1h où les fibres ne montrent pas de croissance granulaire excessive.

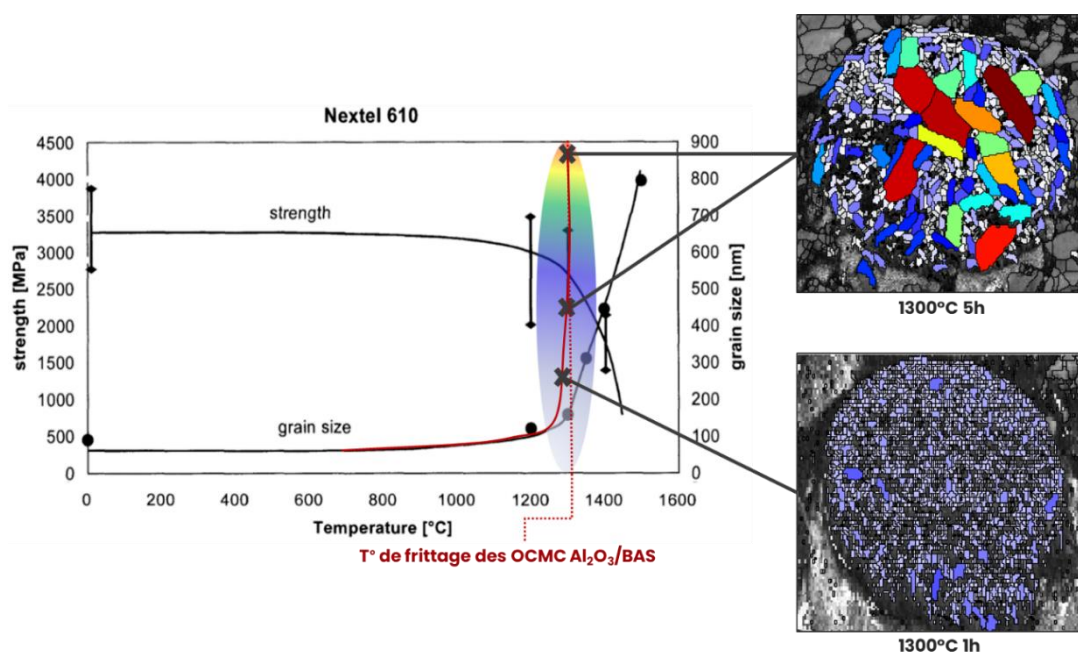


Figure V.35. Mise en corrélation des fibres d'OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS analysées par EBSD avec le graphe de la croissance granulaire des fibres selon la température et la résistance mécanique, issu des travaux de Schmücker *et al.* [100].

Pour compléter l'étude de la santé matière des OCMC, le module de Young a été mesuré sur des disques de BAS-H monolithique et des barrettes d'OCMC avec différents renforts utilisés, à savoir 2D, 3D-Int et 3D-Ortho. Les mesures expérimentales ont été confrontées à des modèles semi-prédictifs. Parmi ces modèles, celui de Phani [222] a offert un meilleur ajustement avec le BAS-H

monolithique. Par la suite, le modèle de Phani a été repris en définissant  $E_0$  de l'équation par une loi des mélanges fibre/matrice (50/50) pour estimer le module d'élasticité d'un OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS. En tenant compte de la macroporosité de l'OCMC, un module d'élasticité variant entre 45 et 98 GPa a été estimé avec le modèle, ce qui est supérieur aux valeurs expérimentales retrouvées (25 – 45 GPa) et montre ainsi une marge de progression. Cependant, le modèle utilisé est également améliorable puisqu'il ne prend pas en compte le caractère orthotrope des OCMC à renfort multidirectionnel, limitant ainsi sa précision avec probablement une légère surestimation des données calculées.





## Conclusions générales & perspectives

Ces travaux ont permis de réaliser des avancées significatives dans la fabrication et l'optimisation de matériaux composites  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  pour des applications thermostructurales, notamment en tant que matériau de radômes. Les matériaux destinés aux radômes et aux fenêtres d'antenne des véhicules hypersoniques (Mach 5-20) sont tenus de répondre à des critères exigeants. Ils doivent être capables de supporter des températures élevées, de résister à une ablation sévère et de supporter des chocs thermiques importants pendant la rentrée atmosphérique, tout en assurant une transparence aux ondes électromagnétiques. En ce sens, la combinaison d'une matrice en aluminosilicate de baryum avec une préforme de renforts fibreux 3D en alumine a été choisie pour répondre à ces exigences. Le polytype hexagonal du BAS est privilégié de par son coefficient de dilatation thermique similaire à celui des fibres Nextel™ 610. Cette combinaison a rigoureusement été justifiée dans ces travaux afin de garantir l'intégrité de l'OCMC après frittage, tout en assurant des propriétés thermomécaniques et diélectriques optimales pour l'application.

Durant la fabrication de l'OCMC, une attention particulière a été portée pour éviter la dégradation des propriétés mécaniques des fibres par rapport à la température de frittage de l'OCMC. Afin d'y parvenir, l'abaissement de la température de frittage de la phase hexagonale du BAS a constitué un paramètre crucial. L'ajout d'un additif de frittage, associé à un co-dopant pour stabiliser la phase hexagonale, a été nécessaire. L'ajout de  $\text{TiO}_2$  à 1%*m*, combiné à celui du co-dopant stabilisateur  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  à 1%*m* également, se sont révélés efficaces pour diminuer la température de frittage du BAS-H sans compromettre les propriétés finales du matériau. Cette stratégie a permis de limiter la formation de phases intermédiaires tout en évitant la déstabilisation de la phase hexagonale, phénomènes observés lors du frittage avec d'autres additifs tels que  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{MgO}$ . Par ailleurs, les propriétés diélectriques de l'OCMC ont été estimées à partir d'un modèle semi-prédictif concordant avec le BAS-H monolithique. Ainsi, une constante diélectrique aux alentours de 4 et une tangente de perte inférieure à  $10^{-2}$  ont été calculées ce qui est cohérent avec le cahier des charges de l'application.

Par la suite, le développement d'une suspension optimisée de BAS-H a également représenté une étape clef. En effet, l'infiltration de préformes de renforts fibreux est tributaire de la maîtrise de certaines propriétés rhéologiques qui ont été étudiées. L'optimisation des paramètres rhéologiques, tels que la viscosité, le potentiel zêta, la sédimentation et la mouillabilité, s'est avérée cruciale pour améliorer l'infiltration et limiter la formation de défauts dans le composite. Ainsi, l'ajout d'un agent dispersant, le Darvan 821-A™, a permis d'obtenir une dispersion homogène des particules, favorisant ainsi la stabilité de la suspension sur une période prolongée. Couplée à l'utilisation de PVA comme liant pour assurer la tenue du cru, cette formulation contenant 1 %*m* de chaque additif organique a favorisé une infiltration efficace des préformes fibreuses.

Par le biais d'une composition de BAS-H dopé avec les ajouts  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  à 1 %*m* chacun, et du développement maîtrisé d'une suspension adaptée à l'infiltration, la fabrication des OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  a été appréhendée avec des renforts fibreux 2D par un procédé d'infusion. L'analyse microstructurale post frittage des OCMC à renforts 2D a révélé des zones homogènes et bien

infiltrées, ainsi que des zones présentant des défauts principalement liés à des zones riches en matrice dans les espaces inter-torons. Par ailleurs, des analyses chimiques réalisées à l'interface F/M, ont mis en évidence une cohésion saine, sans contamination de la fibre. Sélectionné en tant qu'inhibiteur de croissance granulaire des fibres Nextel™ 610, le Si des fibres aura un potentiel de diffusion limité du fait qu'il y ait déjà du Si issu de la matrice BAS au contact des fibres. Ceci, peut s'avérer bénéfique pour prévenir la déplétion du Si des fibres, préservant ainsi l'intégrité mécanique de celles-ci à des températures plus élevées ( $\approx 1300^\circ\text{C}$ ). A la suite d'une méthode de fabrication prometteuse pour ces OCMC, des préformes de renforts fibreux 3D ont été développées afin de proposer un matériau plus performant vis-à-vis des besoins de l'application.

Les préformes de renforts 3D, bien que plus complexes à infiltrer, doivent avoir un potentiel remarquable pour améliorer les performances thermomécaniques du composite, notamment en termes de résistance à l'ablation. L'utilisation d'un système d'injection à multi-aiguilles pour l'infiltration des préformes de renforts 3D a permis d'amorcer des flux d'infiltration à la fois horizontaux et verticaux, répondant ainsi aux défis liés à la faible perméabilité des architectures tridimensionnelles. Toutefois, des défauts microstructuraux, mis en évidence sur les OCMC à renforts 2D, tels que le délaminage et les fissures de retrait, ont été identifiés et restent intrinsèques à ce type de matériau, indépendamment de la nature du renfort utilisé. Néanmoins, ces défauts, bien que présents, peuvent être atténués par une optimisation des paramètres de fabrication.

Enfin, des mesures par résonance acoustique ont été effectuées afin d'évaluer le module de Young. Ces résultats expérimentaux ont ensuite été confrontés à des modèles semi-prédictifs, permettant d'estimer le module de Young de l'OCMC. En dépit des valeurs mesurées inférieures aux prévisions théoriques, ces travaux ont ouvert la voie à une marge de progression des propriétés mécaniques des OCMC. Or, le modèle utilisé, bien qu'efficace pour les matériaux monolithiques, pourrait être ajusté pour estimer au mieux les propriétés des composites à renforts multidirectionnels, notamment par une meilleure prise en compte du réseau poral et des caractéristiques orthotropes du matériau.

En conclusion, cette thèse a permis de démontrer le potentiel des OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  2D-3D, pour des applications thermostructurales exigeantes. Les améliorations apportées, tant au niveau de la formulation des matrices que des méthodes d'infiltration, ouvrent des voies prometteuses pour la fabrication d'OCMC à renforts fibreux 3D. En revanche, des études supplémentaires seront nécessaires pour réduire davantage les défauts microstructuraux et ainsi optimiser les propriétés thermomécaniques de ces OCMC. Une fois ces améliorations réalisées, des essais d'ablation sous flux par torche plasma, induisant une approche représentative des conditions d'application, pourront être envisagés.

En perspective à ces travaux, de premiers résultats ont permis de mettre en évidence de potentiels améliorations concernant les propriétés de ces OCMC. Tout d'abord, d'un point de vue de la composition matricielle, l'étude des mécanismes de frittage a mis en évidence que l'Al du BAS est l'élément limitant au frittage. En ce sens, augmenter la proportion de l'additif  $\text{TiO}_2$  pourrait favoriser davantage la diffusion limitée de l'Al du BAS, afin d'améliorer le frittage du matériau à  $1300^\circ\text{C}$ . Toutefois, cela demande également un réajustement du co-dopant stabilisateur  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  afin de

maintenir la stabilité de la phase hexagonale et d'éviter la formation de phases intermédiaires. Par ailleurs, la composition du BAS-H dopé avec l'additif  $B_2O_3$  n'a pas été exploitée pour la fabrication de l'OCCMC car une déstabilisation partielle de la phase hexagonale vers la phase monoclinique apparaît. Cependant, du fait que la phase monoclinique possède un CDT inférieur à celui de la phase hexagonale, une proportion maîtrisée de la phase monoclinique au sein de la matrice de l'OCCMC pourrait mettre légèrement les fibres en compression et ainsi favoriser les propriétés mécaniques du matériau. La présence partielle de la phase monoclinique pourrait également diminuer le CDT global du matériau et ainsi améliorer sa résistance au choc thermique. Des simulations thermomécaniques pourraient être envisagées avant de se diriger vers une étude expérimentale sur ce type d'OCCMC.

Ensuite, d'un point de vue rhéologie et procédé de fabrication d'OCCMC, un autre additif de type anti-moussant pourrait être utilisé dans la suspension pour limiter la formation de bulles durant les étapes d'infiltration ou de dégazage. Suite à l'infiltration, l'étape de consolidation pourrait nécessiter une pression de compression plus importante, éventuellement par CIP (Cold Isostatic Pressing) ou par autoclave avec des pressions de l'ordre de quelques MPa. Cette compression permettrait de refermer davantage les macroporosités liées aux défauts d'infiltration sans compromettre l'intégrité de l'OCCMC. Concernant le procédé d'injection à multi-aiguilles, un développement à l'échelle pilote est envisageable afin de pouvoir réaliser des pièces plus conséquentes. De plus, travailler sur des épaisseurs de préformes fibreuses plus importantes ne semble pas être problématique, du fait de la longueur centimétrique des aiguilles. Enfin, la réussite d'infiltration de renforts 3D avec des poudres oxydes est également transposable sur des poudres non oxydes, d'autant plus si ces dernières sont commercialisées avec des granulométries plus fines, ce qui faciliterait encore davantage l'injection.

Pour finir, des étapes post fabrication des OCCMC ont montré des résultats prometteurs en termes de propriétés mécaniques. Un CIP post infiltration et un recuit après frittage à  $1350^\circ\text{C}$  durant 1h, a permis de légèrement densifier l'OCCMC afin de gagner 10 à 20 GPa en module d'élasticité. En outre, un traitement par HIP (CEA Saclay) à  $1350^\circ\text{C}$  durant 1h avec une pression de 50 MPa a été réalisé dans le but d'amorcer à la fois un léger frittage et un fluage de la matrice sur les fibres pour ainsi réduire la macroporosité de l'OCCMC. Ce traitement par HIP a permis d'augmenter le module d'Young de l'OCCMC d'un facteur 2 à 3. Néanmoins, bien que ces recuits à  $1350^\circ\text{C}$  aient été réalisés durant 1h seulement, cela peut être suffisant pour engendrer une croissance granulaire des fibres, entraînant par conséquent une dégradation des propriétés mécaniques de celles-ci. Finalement, face aux besoins de l'application, un paramétrage équilibré des conditions de fabrication de l'OCCMC proposé doit être affiné pour bénéficier des performances optimales de ce matériau.

Quoi qu'il en soit, l'OCCMC  $Al_2O_3$ /BAS développé dans ces travaux a atteint un degré de maturité encourageant, permettant d'envisager des tests sous torche, i.e., dans des conditions d'ablation proches de l'application. Des premiers tests d'ablation ont d'ailleurs été réalisés sous torche, avec une densité de flux de  $3\text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}$ , et les résultats se sont révélés prometteurs. Le matériau a démontré une très bonne résilience face au choc thermique. En effet, durant l'ablation, le point de fusion du BAS a été atteint, indiquant une température en face avant du matériau supérieure à  $1760^\circ\text{C}$ , tandis qu'en face arrière, la température mesurée n'a pas excédé  $400^\circ\text{C}$ . À l'issue du test d'ablation, la face

arrière du matériau est restée intacte, ce qui, associé au gradient thermique important observé, démontre une faible conductivité thermique du matériau. De plus, la préforme de renforts fibreux 3D a permis d'arrimer la phase liquide formée, mettant en évidence l'intérêt de ce type d'architecture fibreuse par rapport à l'environnement sévère de l'application. Toutefois, des études complémentaires restent nécessaires pour évaluer pleinement le potentiel de ce matériau composite  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  afin de statuer sur son utilisation en tant que matériau de radômes.

## Références

- [1] G. Karadimas, K. Salonitis, K. Georgarakis, Oxide ceramic matrix composite materials for aero-engine applications: Literature review, in: *Advances in Transdisciplinary Engineering*, IOS Press BV, 2021: pp. 153–158. <https://doi.org/10.3233/ATDE210029>.
- [2] N.P. Bansal, SiC Fiber-Reinforced Celsian Composites, in: *Handbook of Ceramic Composites*, Springer US, Boston, MA, 2005: pp. 227–249. [https://doi.org/10.1007/0-387-23986-3\\_10](https://doi.org/10.1007/0-387-23986-3_10).
- [3] R. Cass, G. Eadon, P. Wentzel, Processing and properties of fiber reinforced barium aluminosilicate composites for high temperature radomes, *Mechanical Properties and Processing of Ceramic Binary, Ternary, and Composite Systems: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Volume 29, Issue 2 (2008) 179–187.
- [4] C. Guerin, Elaboration of an oxide/oxide with a barium aluminosilicate matrix and alumina fibers [Doctoral thesis], 2022. <https://theses.hal.science/tel-03685989>.
- [5] A. Saintonge, W. Krikorian, J. Braun, A. Allemand, T. Piquero, S. Beaudet-Savignat, Y. Lepetitcorps, “Hexacelsian slurry development for 2D woven alumina fiber impregnation in CMC fabrication,” *Open Ceramics* (2024) 100633. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.oceram.2024.100633>.
- [6] R. Billard, Synthesis of a barium aluminosilicate (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) composite reinforced by oxide fibers [Doctoral thesis], 2015. <https://theses.hal.science/tel-01282717>.
- [7] N.P. Bansal, M.J. Hyatt, Crystallization kinetics of BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses, (1989). <http://journals.cambridge.org>.
- [8] N.P. Bansal, Celsian formation in fiber-reinforced barium aluminosilicate glass–ceramic matrix composites, *Materials Science and Engineering: A* 342 (2003) 23–27.
- [9] F. Ye, J.C. Gu, Y. Zhou, M. Iwasa, Synthesis of BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> glass-ceramic by a sol-gel method and the fabrication of SiCp/ BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> composites, *J Eur Ceram Soc* 23 (2003) 2203–2209. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00042-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00042-6).
- [10] F. Ye, L. Liu, J. Zhang, Q. Meng, Synthesis of 30 wt%BAS/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite by spark plasma sintering, *Compos Sci Technol* 68 (2008) 1073–1079. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.07.001>.
- [11] F. Ye, L. Liu, J. Zhang, M. Iwasa, C.L. Su, Synthesis of silicon nitride-barium aluminosilicate self-reinforced ceramic composite by a two-step pressureless sintering, *Compos Sci Technol* 65 (2005) 2233–2239. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.04.015>.
- [12] Hj. Sjögren, Celsian, en anorthiten motsvarande bariumfältspat från Jakobsberg, *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar* 17 (1895) 578–582. <https://doi.org/10.1080/11035899509453948>.

- [13] H.C. Lin, W.R. Foster, Studies in the system BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> I. The polymorphism of celsian<sup>1</sup>, *American Mineralogist* 53 (1968) 134–144.
- [14] J.D. Dana, E.S. Dana, *The system of mineralogy of James Dwight Dana, 1837-1868: descriptive mineralogy*, J. Wiley & sons, 1892.
- [15] H.L. Alling, The mineralography of the feldspars. Part II (concluded), *J Geol* 31 (1923) 353–375.
- [16] J. V Smith, Nomenclature and General Properties of Feldspars, in: J. V Smith (Ed.), *Feldspar Minerals: Crystal Structure and Physical Properties 1*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1974: pp. 415–460. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-96173-1\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-642-96173-1_10).
- [17] L.J. Spencer, Barium-feldspars (celsian and paracelsian) from Wales, *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society* 26 (1942) 231–245. <https://doi.org/DOI:10.1180/minmag.1942.026.178.01>.
- [18] W.H. Taylor, W.L. Bragg, The nature and properties of aluminosilicate framework structures, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 145 (1934) 80–103. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0083>.
- [19] N.A. Toropov, F.Ya. Galakhov, I.A. Bondar, The diagram of state of the ternary system BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science* 3 (1954) 647–655. <https://doi.org/10.1007/BF01170102>.
- [20] J.E. Planz, H. Müller-Hesse, Solid-state reactions in the system BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. II. The formation of celsian by solid-state reactions, *Ber. Dtsch. Keram. Ges* 40 (1963) 191–200.
- [21] K.T. Lee, *Studies of hexacelsian and celsian barium aluminosilicates [Doctoral thesis]*, The University of Texas at Arlington, 1998.
- [22] K.-T. Lee, P.B. Aswath, Synthesis of Hexacelsian Barium Aluminosilicate by a Solid-State Process, *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000) 2907–2912. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01659.x>.
- [23] I.G. Talmy, D.A. Haught, Celsian-based (BaO· Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· 2SiO<sub>2</sub>) ceramics as candidates for radomes, in: *Présenté à Proceedings of the 14th Conference on Metal, Carbon and Ceramic Composites*, NASA Conf. Publ, 1990: pp. 239–250.
- [24] F. Ye, S. Chen, M. Iwasa, Synthesis and properties of barium aluminosilicate glass-ceramic composites reinforced with in situ grown Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whiskers, *Scr Mater* 48 (2003) 1433–1438. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(03\)00083-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00083-6).
- [25] Narottam P. Bansal, *Handbook of Ceramic Composites*, 2005.
- [26] G.N. Shabanova, V. V Taranenkova, A.N. Korogodskaya, E. V Khristich, Structure of the BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> System (A Review), *Glass and Ceramics* 60 (2003) 43–46. <https://doi.org/10.1023/A:1023846418115>.

- [27] R. Zhang, P. Taskinen, Phase Equilibria in the BaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ternary System at 1500 °C, *Key Eng Mater* 697 (2016) 565–571. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.697.565>.
- [28] C.E. Semler, W.R. Foster, Studies in the System BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: VI, The System Celsian-Silica-Alumina, *Journal of the American Ceramic Society* 53 (1970) 595–598. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:93187583>.
- [29] H.C. Lin, W.R. Foster, Studies in the system BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> I. The polymorphism of celsian, *American Mineralogist* 53 (1968) 134–144.
- [30] C.E. Semler, W.R. Foster, Studies in the System BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: IV, The System Celsian-Alumina and the Join Celsian-Mullite, *Journal of the American Ceramic Society* 52 (1969) 679–680. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb16078.x>.
- [31] H.C. Lin, W.R. Foster, Studies in the System BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: V. The Ternary System Sanbornite-Celsian-Silica \*, *Journal of the American Ceramic Society* 53 (1970) 549–551. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb15963.x>.
- [32] W.F. Müller, On Polymorphism of BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, in: H.-R. Wenk (Ed.), *Electron Microscopy in Mineralogy*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1976: pp. 354–360. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-66196-9\\_27](https://doi.org/10.1007/978-3-642-66196-9_27).
- [33] W.F. Müller, Phase transitions and associated domains in hexacelsian (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), *Phys Chem Miner* 1 (1977) 71–82. <https://doi.org/10.1007/BF00307980>.
- [34] Z. Xu, J.L. Shull, W.M. Kriven, Hot-stage transmission electron microscopy study of phase transformations in hexacelsian (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), *J Mater Res* 17 (2002) 1287–1297. <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0193>.
- [35] D. Bahat, Kinetic Study on the Hexacelsian-Celsian Phase Transformation, *J Mater Sci* 5 (1970) 805–810.
- [36] K.T. Lee, P.B. Aswath, Role of mineralizers on the hexacelsian to celsian transformation in the barium aluminosilicate (BAS) system, *Materials Science and Engineering A* 352 (2003) 1–7. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00118-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00118-1).
- [37] A. Kremenović, P. Norby, R. Dimitrijević, V. Dondur, Phase transition in hexacelsian at about 580 K, *Phase Transitions* 77 (2004) 955–987. <https://doi.org/10.1080/01411590412331282805>.
- [38] J. V Smith, The crystal structure of paracelsian, BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, *Acta Crystallogr* 6 (1953) 613–620.
- [39] V. V Bakakin, N. V Belov, Crystal structure of paracelsian, *Kristallografiya* 5 (1960) 864–868.
- [40] G. Chiari, G. Gazzoni, J.R. Craig, G. V Gibbs, S.J. Louisnathan, Two independent refinements of the structure of paracelsian, BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, *American Mineralogist* 70 (1985) 969–974.



- [41] M.W. Phillips, H. Kroll, H. Pentinghaus, P.H. Ribbe, The structures of synthetic paracelsian analogs, SrGa<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and SrGa<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, *American Mineralogist* 60 (1975) 659–666.
- [42] L.A. Gorelova, A.S. Pakhomova, S. V. Krivovichev, L.S. Dubrovinsky, A. V. Kasatkin, High pressure phase transitions of paracelsian BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, *Sci Rep* 9 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49112-1>.
- [43] C.H. Drummond, N.P. Bansal, Crystallization Behavior and Properties of BaO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • 2SiO<sub>2</sub> Glass Matrices [NASA Contractor Report 185209], 1990. <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19900010058>.
- [44] K.T. Lee, P.B. Aswath, Kinetics of the hexacelsian to celsian transformation in barium aluminosilicates doped with CaO, *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 687–692. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00190-8](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00190-8).
- [45] S. Allameh, K. Sandhage, Synthesis of Celsian (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) from Solid Ba-Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Precursors: I, XRD and SEM/EDX Analyses of Phase Evolution, *Journal of the American Ceramic Society* 80 (2005) 3109–3126. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03239.x>.
- [46] W. Ostwald, Studies on the formation and conversion of solid cokes, *J. Phys. Chem* 22 (1897) 289–330.
- [47] 3M™ Nextel™ Ceramic Fibers and Textiles Technical Reference Guide, 2021.
- [48] Y. Takeuchi, a detailed investigation of the structure of hexagonal BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> with reference to its  $\alpha$ - $\beta$  inversion., *Mineralogical Journal* 2 (1958) 311–332.
- [49] B. YOSHIKI, K. MATSUMOTO, High-Temperature Modification of Barium Feldspar, *Journal of the American Ceramic Society* 34 (1951) 283–286. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1951.tb09131.x>.
- [50] V.M. Goldschmidt, The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks, *J Chem Soc* (1937) 655–673.
- [51] H. Mao, X. Chen, F. Wang, W. Zhang, Effects of alkaline earth oxides on the densification and microwave properties of low-temperature fired BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass–ceramic/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites, *J Mater Sci* 54 (2019) 12371–12380. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03795-z>.
- [52] P. Colomban, H. Courret, F. Romain, G. Gouadec, D. Michel, Sol-Gel-Prepared Pure and Lithium-Doped Hexacelsian Polymorphs: An Infrared, Raman, and Thermal Expansion Study of the  $\beta$ -Phase Stabilization by Frozen Short-Range Disorder, *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000) 2974–2982. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01669.x>.
- [53] B. Hoghooghi, C. Butler, Synthesis of celsian ceramics from zeolite precursors, *J Non Cryst Solids* 170 (1994) 303–307.
- [54] R.M. Barrer, N. McCallum, 821. Hydrothermal chemistry of silicates. Part IV. Rubidium and caesium aluminosilicates, *J. Chem. Soc.* (1953) 4029–4035. <https://doi.org/10.1039/JR9530004029>.

- [55] Y. Tabira, R.L. Withers, Y. Takéuchi, F. Marumo, Structured diffuse scattering, displacive flexibility and polymorphism in Ba-hexacelsian, *Phys Chem Miner* 27 (2000) 194–202. <https://doi.org/10.1007/s002690050007>.
- [56] P.F. McMillan, W.L. Brown, R.E. Openshaw, The unit-cell parameters of an ordered K-Rb alkali feldspar series, *American Mineralogist* 65 (1980) 458–464.
- [57] I. V. Pekov, N.N. Kononkova, Rubidium mineralization in rare-element granitic pegmatites of the Voron'i tundras, Kola Peninsula, Russia, *Geochemistry International* 48 (2010) 695–713. <https://doi.org/10.1134/S0016702910070062>.
- [58] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Processing, in: *Sol-Gel Science*, Academic Press, Elsevier, San Diego, 1990. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-057103-4.50006-4>.
- [59] I. Lee, J. Covino, Sol-gel synthesis of monoclinic phase of barium aluminosilicate ceramics, *Mater Res Bull* 29 (1994) 55–62.
- [60] N. Frety, A. Taylor, M.H. Lewis, Microstructure and crystallisation behaviour of sol-gel derived  $1/2\text{SrO} \cdot 1/2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  glass-ceramic, *J Non Cryst Solids* 195 (1996) 28–37.
- [61] W. Winter, J. Phalippou, Solubility of Ba-acetate in mixed alcoholic solutions and its bearing on the synthesis of multi-component gels, *J Solgel Sci Technol* 9 (1997) 265–272.
- [62] H.J. Schmutzler, K.H. Sandhage, Transformation of Ba-Al-Si Precursors to Celsian by High-Temperature Oxidation and Annealing, n.d.
- [63] X.-D. Zhang, K.H. Sandhage, H.L. Fraser, Synthesis of  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  from Solid Ba-Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  Precursors: II, TEM Analyses of Phase Evolution, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 2983–2997. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02724.x>.
- [64] V. Dondur, R. Dimitrijević, A. Kremenović, L. Damjanović, N. Romčević, S. Macura, The lithium-and sodium-enhanced transformation of Ba-exchanged zeolite LTA into celsian phase, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 2827–2832.
- [65] G. Dell'Agli, C. Ferone, M.C. Mascolo, M. Pansini, Thermal transformation of Ba-exchanged A and X zeolites into monoclinic celsian, *Solid State Ion* 127 (2000) 309–317.
- [66] C. Ferone, G. Dell'Agli, M.C. Mascolo, M. Pansini, New insight into the thermal transformation of barium-exchanged zeolite A to celsian, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 797–803.
- [67] M. Houdayer, J. Spitz, D. Tran-Van, Procédé de densification d'une structure poreuse, 1985.
- [68] C. Besnard, Synthesis of oxide/oxide ceramic composites by film boiling chemical vapor infiltration [Doctoral thesis], 2019. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02351971>.
- [69] C. Besnard, A. Allemand, P. David, L. Maillé, Synthesis of hexacelsian barium aluminosilicate by film boiling chemical vapour process, *J Eur Ceram Soc* 40 (2020) 3494–3497. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.021>.

- [70] G.K. Savchuk, T.P. Petrochenko, A.A. Klimza, Preparation and dielectric properties of celsian ceramics based on hexagonal BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, *Inorganic Materials* 49 (2013) 632–637.
- [71] Z. Tong, H. Ji, X. Li, Z. Liu, Preparation of monoclinic celsian glass-ceramic by a solid-state reaction of the BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> eutectic glass, BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Ceram Int* 45 (2019) 16698–16702. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.137>.
- [72] S. Wu, Y. Liu, Y. Guo, Y. Wang, C. Shao, L. Xia, R. Zhang, X. Geng, X. Huang, G. Wen, C. Ding, Study of the hexagonal to monoclinic celsian phase transition induced by magnetic phase nucleation in barium aluminosilicate glass-ceramics, *J Eur Ceram Soc* 42 (2022) 5762–5770. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2022.06.011>.
- [73] A. Allemand, C. Guerin, C. Besnard, R. Billard, Y. Le Petitcorps, A comparison between a new Ultra Fast Pressureless Sintering (UFPS) technology and Spark Plasma Sintering (SPS) for Barium AluminoSilicate metastable phase, *J Eur Ceram Soc* 41 (2021) 1524–1529. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.054>.
- [74] S. Meir, S. Kalabukhov, N. Froumin, M.P. Dariel, N. Frage, Synthesis and densification of transparent magnesium aluminate spinel by SPS processing, *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009) 358–364.
- [75] K.A. Keller, G. Jefferson, R.J. Kerans, Oxide–Oxide Composites, in: *Ceramic Matrix Composites*, 2014: pp. 236–272. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118832998.ch8>.
- [76] F.W. Zok, Developments in oxide fiber composites, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 3309–3324. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01342.x>.
- [77] F.W. Zok, C.G. Levi, Mechanical properties of porous-matrix ceramic composites, *Adv Eng Mater* 3 (2001) 15–23.
- [78] A. Nag, R.R. Rao, P.K. Panda, High temperature ceramic radomes (HTCR) – A review, *Ceram Int* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.203>.
- [79] T. Kenion, N. Yang, C. Xu, Dielectric and mechanical properties of hypersonic radome materials and metamaterial design: A review, *J Eur Ceram Soc* 42 (2022) 1–17.
- [80] F. Ye, L. Liu, L. Huang, Fabrication and mechanical properties of carbon short fiber reinforced barium aluminosilicate glass-ceramic matrix composites, *Compos Sci Technol* 68 (2008) 1710–1717. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.02.004>.
- [81] J. Ma, F. Ye, Z. Hua, Microstructure and mechanical properties of BAS/SiC composites sintered by spark plasma sintering, *Mater Charact* 84 (2013) 100–104.
- [82] S. Chen, F. Ye, Y. Zhou, Low temperature hot-pressed BAS matrix composites reinforced with in situ grown Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whiskers, *Ceram Int* 28 (2002) 51–58.
- [83] S.W. Quander, A. Bandyopadhyay, P.B. Aswath, Synthesis and properties of in situ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-reinforced BaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> ceramic matrix composites, *J Mater Sci* 32 (1997) 2021–2029. <https://doi.org/10.1023/A:1018554217839>.

- [84] D. Bernache-Assollant, J.P. Bonnet, *Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide*, Les Techniques de l'Ingenieur (2005).
- [85] D. Bernache-Assollant, J.P. Bonnet, *Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide*, Les Techniques de l'Ingenieur (2005).
- [86] N. Houta, *Matériaux Céramiques et Traitements de Surface Présentée et soutenue par Dispersion de phyllosilicates et processus de frittage de céramiques silicatées*, 2015.
- [87] R. de Oro Calderon, C. Gierl-Mayer, H. Danninger, *Fundamentals of sintering: liquid phase sintering*, *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys* 3 (2022) 481–492.
- [88] R.M. German, P. Suri, S.J. Park, *Review: Liquid phase sintering*, *J Mater Sci* 44 (2009) 1–39. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0>.
- [89] Y. Hu, Z. Yin, Y. Gong, Z. Yang, Z. Yang, Y. Liang, D. Dong, J. Zhao, *Enhancing microstructural properties of alumina ceramics via binary sintering aids*, *J Cent South Univ* 28 (2021) 3705–3713. <https://doi.org/10.1007/s11771-021-4889-1>.
- [90] J. Hostaša, F. Picelli, S. Hříbalová, V. Nečina, *Sintering aids, their role and behaviour in the production of transparent ceramics*, *Open Ceramics* 7 (2021) 100137. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100137>.
- [91] X. Kuang, G. Carotenuto, L. Nicolais, *A Review of Ceramic Sintering and Suggestions on Reducing Sintering Temperatures*, Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [92] M.N. Rahaman, *Grain growth and microstructure control*, *Ceramic Processing and Sintering* (2003) 541–620.
- [93] C. Perrière, R. Boulesteix, A. Maître, A. Jalocha, *Study of sintering mechanisms of Ca-doped yttrium aluminum garnet ceramics: From nanostructure to macroscopic behaviour*, *J Eur Ceram Soc* 43 (2023) 565–575. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.027>.
- [94] R.A. Simon, *Progress in processing and performance of porous-matrix oxide/oxide composites*, *Int J Appl Ceram Technol* 2 (2005) 141–149.
- [95] P. Thomas, J.-P. Guerbois, G. Russell, B. Briscoe, *FTIR study of the thermal degradation of poly (vinyl alcohol)*, *J Therm Anal Calorim* 64 (2001) 501–508.
- [96] Z. Peng, L. Kong, *A Thermal Degradation Mechanism of Polyvinyl Alcohol/Silica Nanocomposites*, *Polym Degrad Stab* 92 (2007) 1061–1071. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.012>.
- [97] H. Yang, S. Xu, L. Jiang, Y. Dan, *Thermal Decomposition Behavior of Poly (Vinyl Alcohol) with Different Hydroxyl Content*, *Journal of Macromolecular Science, Part B* 51 (2012) 464–480. <https://doi.org/10.1080/00222348.2011.597687>.
- [98] M. Schmücker, P. Mechnich, *Improving the microstructural stability of nextel™ 610 alumina fibers embedded in a porous alumina matrix*, *Journal of the American Ceramic Society* 93 (2010) 1888–1890. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03658.x>.

- [99] M. Schmücker, P. Mechnich, Microstructural coarsening of Nextel™ 610 fibers embedded in alumina-based matrices, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 1306–1308. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02236.x>.
- [100] M. Schmücker, F. Flucht, P. Mechnich, Degradation of oxide fibers by thermal overload and environmental effects, *Materials Science and Engineering: A* 557 (2012) 10–16. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.107>.
- [101] A. Madhankumar, S. Das, P. Jeyapandiarajan, J. Joel, P. Ashwath, M. Venkatraman, V.G. Parthiban, M. Anthony Xavier, Influence of oxide based reinforcements in oxide-oxide ceramic matrix composites (CMCs), *Mater Today Proc* (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.712>.
- [102] R. Mohammad-Rahimi, H.R. Rezaie, A. Nemati, Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiC composite from sol–gel method with MgO, TiO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition, *Ceram Int* 37 (2011) 1681–1688.
- [103] D.-H. Yoon, K. Raju, Effects of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintering aid for the densification and mechanical properties of SiC–ZrB<sub>2</sub> composites, *Ceram Int* 42 (2016) 7300–7308.
- [104] G. Karadimas, K. Salonitis, Ceramic matrix composites for aero engine applications—a review, *Applied Sciences* 13 (2023) 3017.
- [105] W. Ostwald, Ueber die geschwindigkeitsfunktion der viskosität disperser systeme. i, *Kolloid-Zeitschrift* 36 (1925) 99–117.
- [106] M.M. Cross, Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems, *J Colloid Sci* 20 (1965) 417–437. [www.atex-software.eu](http://www.atex-software.eu).
- [107] K.Y. Yasuda, R.C. Armstrong, R.E. Cohen, Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes, *Rheol Acta* 20 (1981) 163–178.
- [108] E.C. Bingham, *An investigation of the laws of plastic flow*, US Government Printing Office, 1917.
- [109] W.H. Herschel, R. Bulkley, Konsistenzmessungen von gummi-benzollösungen, *Kolloid-Zeitschrift* 39 (1926) 291–300.
- [110] P. Coussot, C. Ancey, Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes, *Phys Rev E* 59 (1999) 4445.
- [111] G. V Franks, Y. Gan, Charging behavior at the Alumina–Water interface and implications for ceramic processing, *Journal of the American Ceramic Society* 90 (2007) 3373–3388. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02013.x>.
- [112] N. Kiratzis, P.F. Luckham, Rheological behaviour of stabilised aqueous alumina dispersions in presence of hydroxyethyl cellulose, *J Eur Ceram Soc* 18 (1998) 783–790. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00117-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00117-9).
- [113] Boutenel F, Behavior of an alumina-silica matrix during the processing of oxide/oxide ceramic matrix composites [Doctoral thesis], 2020.

- [114] R. Suntako, P. Laoratanakul, N. Traiphol, Effects of dispersant concentration and pH on properties of lead zirconate titanate aqueous suspension, *Ceram Int* 35 (2009) 1227–1233. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.06.011>.
- [115] R. He, P. Hu, X. Zhang, W. Han, Q. Wang, Dispersion and rheology of aqueous zirconium diboride nanosuspensions, *Int J Appl Ceram Technol* 11 (2014) 706–713. <https://doi.org/10.1111/ijac.12084>.
- [116] A.P. Safronov, D. V Leiman, D.N. Blagodetelev, Yu.A. Kotov, A. V Bagazeev, A.M. Murzakaev, Aggregation of air-dry alumina powder nanoparticles redispersed in an aqueous medium, *Nanotechnol Russ* 5 (2010) 777–785. <https://doi.org/10.1134/S1995078010110054>.
- [117] Philippe. Boch, J.-Claude. Niepce, *Ceramic materials : processes, properties and applications* [Book], ISTE, 2007.
- [118] F. Hasani Bijarbooneh, Y. Zhao, J.H. Kim, Z. Sun, V. Malgras, S.H. Aboutalebi, Y.-U. Heo, M. Ikegami, S.X. Dou, Aqueous Colloidal Stability Evaluated by Zeta Potential Measurement and Resultant TiO<sub>2</sub> for Superior Photovoltaic Performance, *Journal of the American Ceramic Society* 96 (2013) 2636–2643. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.12371>.
- [119] Y. Otsubo, Relation between bridging conformation and rheology of suspensions, *Adv Colloid Interface Sci* 53 (1994) 1–32. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-8686\(94\)00206-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-8686(94)00206-1).
- [120] M. Kamibayashi, H. Ogura, Y. Otsubo, Shear-thickening flow of nanoparticle suspensions flocculated by polymer bridging, *J Colloid Interface Sci* 321 (2008) 294–301. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.02.022>.
- [121] K.K. Kandi, S.K. Pal, C.S.P. Rao, Effect of dispersant on the rheological properties of gelcast fused silica ceramics, in: *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, Institute of Physics Publishing, 2016. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/149/1/012063>.
- [122] B.P. Singh, S. Bhattacharjee, L. Besra, D.K. Sengupta, V.N. Misra, Use of Polymeric and other Organic Additives in Ceramic Slurry Processing for Casting—A Review, *Transactions of the Indian Ceramic Society* 63 (2004) 1–8. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2004.11012121>.
- [123] S. Gaydardzhiev, P. Ay, Characterisation of stability behaviour of ultra fine alumina powder in view its colloidal processing by gel-casting, in: 2006, Istanbul Technical University, n.d.
- [124] P. Gupta, R. Mundra, S.K. Jha, Stabilization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersed slurry by controlling pH, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 685 (2024) 133251.
- [125] M. Parlier, M.H. Ritti, State of the art and perspectives for oxide/oxide composites, *Aerosp Sci Technol* 7 (2003) 211–221. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1270-9638\(02\)00015-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1270-9638(02)00015-9).
- [126] C. Bach, F. Wehner, J. Sieder-Katzmann, Investigations on an All-Oxide Ceramic Composites Based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fibres and Alumina–Zirconia Matrix for Application in Liquid Rocket Engines, *Aerospace* 9 (2022). <https://doi.org/10.3390/aerospace9110684>.

- [127] M. Tariq, F. Hanif, A. Ashraf, Overview of Nextel™ based structures for Space applications, 2011. <https://www.researchgate.net/publication/265163226>.
- [128] J. Lincoln, B. Jackson, A. Barnes, A. Beaber, L. Visser, White Paper: Oxide-Oxide Ceramic Matrix Composites-Enabling Widespread Industry Adoption, Santa Ana (California - United States), 2020.
- [129] E. Yalamaç, M. Sutcu, S.B. Basturk, Ceramic fibers, in: *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites*, Elsevier, 2017: pp. 187–207.
- [130] H. Tan, Preparation of long alumina fibers by sol-gel method using tartaric acid, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 18 (2011) 691–694. <https://doi.org/10.1007/s12613-011-0498-6>.
- [131] D.M. Wilson, L.R. Visser, High performance oxide fibers for metal and ceramic composites, *Compos Part A Appl Sci Manuf* 32 (2001) 1143–1153. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00176-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00176-7).
- [132] X. Li, H. Xu, Q. Wang, S. Li, H. Xiao, L. Zhang, M. Tang, L. Chen, Control of continuous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers by self-seeding and SiO<sub>2</sub>-Sol doping, *Ceram Int* 45 (2019) 12053–12059. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.101>.
- [133] N. Louet, H. Reveron, G. Fantozzi, Sintering behaviour and microstructural evolution of ultrapure  $\alpha$ -alumina containing low amounts of SiO<sub>2</sub>, *J Eur Ceram Soc* 28 (2008) 205–215. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.04.015>.
- [134] N. Canikoğlu, N. Toplan, K. Yıldız, H.Ö. Toplan, Densification and grain growth of SiO<sub>2</sub>-doped ZnO, *Ceram Int* 32 (2006) 127–132.
- [135] C.J. Armani, M.B. Ruggles-Wrenn, G.E. Fair, R.S. Hay, Creep of Nextel™ 610 Fiber at 1100° C in Air and in Steam, *Int J Appl Ceram Technol* 10 (2013) 276–284.
- [136] P.E. Cantonwine, Strength of thermally exposed alumina fibers Part II bundle behavior, *J Mater Sci* 38 (2003) 471–480.
- [137] M. Schmücker, F. Flucht, H. Schneider, Temperature Stability of 3M Nextel™ 610, 650, and 720 Fibers-A Microstructural Study, *High Temperature Ceramic Matrix Composites* (2001) 73–78.
- [138] J.Y. Yang, J.H. Weaver, F.W. Zok, J.J. MacK, Processing of oxide composites with three-dimensional fiber architectures, *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009) 1087–1092. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03036.x>.
- [139] F.C.M.D. François BOUSSU, Tissage 3D - Procédé et produits, *Techniques de l'ingénieur* (2021).
- [140] N. Sahbaz Karaduman, Y. Karaduman, H. Özdemir, G. Ozdemir, Textile Reinforced Structural Composites for Advanced Applications, in: *Textiles for Advanced Applications*, 2017. <https://doi.org/10.5772/intechopen.68245>.

- [141] C.H. Chiu, C.C. Cheng, Weaving Method of 3D Woven Preforms for Advanced Composite Materials, *Textile Research Journal* 73 (2003) 37–41.  
<https://doi.org/10.1177/004051750307300107>.
- [142] A.P. Mouritz, M.K. Bannister, P.J. Falzon, K.H. Leong, Review of applications for advanced three-dimensional fibre textile composites, *Compos Part A Appl Sci Manuf* 30 (1999) 1445–1461.
- [143] P.G. Unal, 3D woven fabrics, in: *Woven Fabrics*, IntechOpen, 2012.
- [144] K. Bilisik, N.S. Karaduman, N.E. Bilisik, H.E. Bilisik, Three-dimensional fully interlaced woven preforms for composites, *Textile Research Journal* 83 (2013) 2060–2084.  
<https://doi.org/10.1177/0040517513487791>.
- [145] X. Yang, Z. Wen, Z. xin, W. Yi, P. hang, C. na, M. wei, C. Feng, Ablation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>f/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites Under Oxyacetylene Torch Flame, (2021). <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-376938/v1>.
- [146] C. Zou, B. Li, X. Meng, K. Liu, X. Yang, D. Li, S. Wang, Ablation behavior and mechanism of SiO<sub>2</sub>f/SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>f/BN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>f/BN radar wave transparent composites, *Corros Sci* 139 (2018) 243–254. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.006>.
- [147] Y. Dan, J. Yang, Electromagnetic Performance Analysis of Inhomogeneous Radome Walls Considering Temperature and Ablation, *Aerospace* 10 (2023).  
<https://doi.org/10.3390/aerospace10110927>.
- [148] A. Scola, N. Eberling-Fux, S. Turenne, E. Ruiz, New liquid processing of oxide/oxide 3D woven ceramic matrix composites, *Journal of the American Ceramic Society* 102 (2019) 3256–3268. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.16235>.
- [149] H. Liu, R. Jiang, X. Sun, X. Chen, G. Deng, Microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite densified through a slurry infiltration and sintering process, *Journal of Materials Research and Technology* 25 (2023) 2925–2935.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.167>.
- [150] C.M. Xu, S.W. Wang, X.X. Huang, J.K. Guo, Processing and properties of unidirectional SiO<sub>2</sub>f/SiO<sub>2</sub> composites, *Ceram Int* 33 (2007) 669–673.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.12.017>.
- [151] S.A. Han, K.H. Jiang, J.W. Tang, Studies on preparation and property of 2.5 D SiO<sub>2</sub>f/SiO<sub>2</sub> composites, *Adv Mat Res* 79 (2009) 1767–1770.
- [152] H. Chen, L.M. Zhang, G.Y. Jia, W.H. Luo, S. Yu, The preparation and characterization of 3D-silica fiber reinforced silica composites, *Key Eng Mater* 249 (2003) 159–162.
- [153] H. Rhanim, C. Olagnon, G. Fantozzi, R. Torrecillas, Experimental characterisation of high temperature creep resistance of mullite, *Ceram Int* 23 (1997) 497–507.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(96\)00061-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0272-8842(96)00061-2).



- [154] I.A. Aksay, D.M. Dabbs, M. Sarikaya, Mullite for structural, electronic, and optical applications, *Journal of the American Ceramic Society* 74 (1991) 2343–2358.
- [155] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, Structure and properties of mullite—A review, *J Eur Ceram Soc* 28 (2008) 329–344.
- [156] T.A. Parthasarathy, E. Boakye, M.K. Cinibulk, M.D. Petry, Fabrication and testing of oxide/oxide microcomposites with monazite and hibonite as interlayers, *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 3575–3583.
- [157] P.E.D. Morgan, D.B. Marshall, R.M. Housley, High-temperature stability of monazite-alumina composites, *Materials Science and Engineering: A* 195 (1995) 215–222.
- [158] F. Ye, J. Ming Yang, L. Tong Zhang, W. Cheng Zhou, Y. Zhou, T. Chuan Lei, Fracture behavior of SiC-whisker-reinforced barium aluminosilicate glass-ceramic matrix composites, *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) 881–883.
- [159] J. Ma, F. Ye, Z. Hua, Microstructure of short carbon Fiber/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-reinforced BAS glass-ceramic matrix composites, in: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications Ltd, 2013: pp. 657–662. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.745-746.657>.
- [160] F. Ye, S. Chen, M. Iwasa, Synthesis and properties of barium aluminosilicate glass-ceramic composites reinforced with in situ grown Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whiskers, *Scr Mater* 48 (2003) 1433–1438. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(03\)00083-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00083-6).
- [161] Q. Li, D. Cai, Z. Yang, X. Duan, D. Li, Y. Sun, S. Wang, D. Jia, B. Joachim, Y. Zhou, Effects of BN on the microstructural evolution and mechanical properties of BAS-BN composites, *Ceram Int* 45 (2019) 1627–1633.
- [162] H. Wang, D. Cai, Z. Yang, X. Duan, P. He, D. Li, B. Wang, D. Jia, Y. Zhou, Hot-press sintering studies of sol-gel-prepared composite powders: A novel preparation method to improve mechanical properties of BN-BAS composite ceramics, *Ceram Int* 48 (2022) 17539–17547.
- [163] K.A. Schwetz, A. Lipp, Hexagonal boron nitride. Pt. 1, *Berichte Der Deutschen Keramischen Gesellschaft EV* 56 (1979) 1–4.
- [164] O.A. Ekuase, N. Anjum, V.O. Eze, O.I. Okoli, A Review on the Out-of-Autoclave Process for Composite Manufacturing, *Journal of Composites Science* 6 (2022). <https://doi.org/10.3390/jcs6060172>.
- [165] A.B. Strong, *Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods and applications*, Society of manufacturing engineers, 2008.
- [166] D. Budelmann, C. Schmidt, D. Meiners, Prepreg tack: A review of mechanisms, measurement, and manufacturing implication, *Polym Compos* 41 (2020) 3440–3458. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pc.25642>.
- [167] Y. Katoh, K. Ozawa, C. Shih, T. Nozawa, R.J. Shinavski, A. Hasegawa, L.L. Snead, Continuous SiC fiber, CVI SiC matrix composites for nuclear applications: Properties and

- irradiation effects, *Journal of Nuclear Materials* 448 (2014) 448–476.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.06.040>.
- [168] R. Krishna, P. Wilson, M.A. Williams, P. Srirangam, A. Udayakumar, R. Mitra, Effect of CVI-induced porosity on elastic properties and mechanical behaviour of 2.5D and 3D Cf/SiC composites with multilayered interphase, *J Eur Ceram Soc* 44 (2024) 4930–4948.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.02.039>.
- [169] R. Colmet, R. NASLAIN, Alumina fiber/alumina matrix composites prepared by a chemical vapor infiltration technique, *Advanced Ceramic Materials* 1 (1986) 185–191.
- [170] T. Tago, M. Kawase, K. Morita, K. Hashimoto, Fabrication of Silicon Carbide Whisker/Alumina Composite by Thermal-Gradient Chemical Vapor Infiltration, *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 3393–3400.
- [171] B. Muralidhara, S.P.K. Babu, B. Suresha, Utilizing vacuum bagging process to prepare carbon fiber/epoxy composites with improved mechanical properties, *Mater Today Proc* 27 (2020) 2022–2028.
- [172] S.Y. Park, C.H. Choi, W.J. Choi, S.S. Hwang, A comparison of the properties of carbon fiber epoxy composites produced by non-autoclave with vacuum bag only prepreg and autoclave process, *Applied Composite Materials* 26 (2019) 187–204.
- [173] P. Diss, F. Deliane, N. Duee, Manufacturing process of a fibrous preform loaded with particles [Patent], WO2018/234714, 2018.
- [174] T. Centea, L.K. Grunenfelder, S.R. Nutt, A review of out-of-autoclave prepregs – Material properties, process phenomena, and manufacturing considerations, *Compos Part A Appl Sci Manuf* 70 (2015) 132–154.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.09.029>.
- [175] J. Ding, Z. Qin, H. Luo, W. Yang, Y. Wang, Z. Huang, Nano-silica modified phenolic resin film: manufacturing and properties, *Nanotechnol Rev* 9 (2020) 209–218.
- [176] A. Kuppusamy, Development of framework for rapid tool manufacture for RIDFT process, (2003).
- [177] B. Bernard, C. Robin-Brosse, J.-C. Cavalier, Method of densification of a porous substrate by a matrix containing carbon [Patent], 1997.
- [178] C. Meola, S. Boccardi, G.M. Carlomagno, Infrared thermography in the evaluation of aerospace composite materials: infrared thermography to composites, Woodhead Publishing, 2016.
- [179] Z.J. Liu, The Manufacturing Technology Research of Composite Resin Transfer Molding, *Adv Mat Res* 912 (2014) 419–422.
- [180] L.-M. Kong, X.-B. Wang, W. Zheng, G.-D. Wu, Y.-Y. Qi, Y.-J. Xue, B.-C. Wang, Mechanical Properties of Resin Reinforced Fiber-Ceramic-Fiber Composites Prepared by Vacuum Assisted Resin Transfer Molding, *Sci Adv Mater* 12 (2020) 383–390.

- [181] R.P. Wool, Hurricane resistant houses from soybean oil and natural fibers, n.d.
- [182] A. Pirvu, D.J. Gardner, R. Lopez-Anido, Carbon fiber-vinyl ester composite reinforcement of wood using the VARTM/SCRIMP fabrication process, *Compos Part A Appl Sci Manuf* 35 (2004) 1257–1265.
- [183] V.P. McConnell, SAMPE encompasses diversity of materials and processing innovations, *Reinforced Plastics* 49 (2005) 60–63.
- [184] C. Billotte Cabre, N. Droz, L. Liais, M. Podgorski, E. Ruiz, S. Turenne, Manufacturing process of a preform loaded with refractory ceramic particles [Patent], WO2016/102839, 2016.
- [185] N. Droz, L.P. Liais, A. Paixao, M. Podgorski, S. Haifi, Manufacturing process of a composite material piece by injecting a slurry into a porous mold [Patent], FR3041890, 2015.
- [186] L.A. Khan, A.H. Mehmood, Cost-effective composites manufacturing processes for automotive applications, in: *Lightweight Composite Structures in Transport*, Elsevier, 2016: pp. 93–119.
- [187] B. Baker, V. Rubio, P. Ramanujam, J. Binner, A. Hussain, T. Ackerman, P. Brown, I. Dautremont, Development of a slurry injection technique for continuous fibre ultra-high temperature ceramic matrix composites, *J Eur Ceram Soc* 39 (2019) 3927–3937. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.070>.
- [188] Y. Cheng, P. Hu, W. Zhang, C. Ma, J. Feng, Q. Fan, X. Zhang, S. Du, One-step introduction of ZrC-SiC inside carbon fabric to fabricate high homogeneous and damage-tolerant composite inspired by vibration, *J Eur Ceram Soc* 39 (2019) 2251–2256. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.030>.
- [189] D. Zhang, J. Feng, P. Hu, L. Xun, M. Liu, S. Dong, X. Zhang, Enhanced mechanical properties and thermal shock resistance of Cf/ZrB<sub>2</sub>-SiC composite via an efficient slurry injection combined with vibration-assisted vacuum infiltration, *J Eur Ceram Soc* 40 (2020) 5059–5066. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.003>.
- [190] Dario Scola A, Etude du procédé d'injection flexible pour le moulage par voie liquide de composite à matrice céramique, 2018.
- [191] M. Stackpoole, Thermal Protection Materials and Systems at NASA Ames Research Center, in: *2nd International Conference on Flight Vehicles, Aerothermodynamics and Re-Entry Missions & Engineering (FAR)*, 2022.
- [192] D. Vazquez Calnacasco, All-Oxide Ceramic Matrix Composites: Thermal Stability during Tribological Interactions with Superalloys, 2021.
- [193] R.L. de Sousa e Silva, A. Franco, Effect of porosity on dielectric properties of ZnO ceramics, *J Eur Ceram Soc* 40 (2020) 1307–1311. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.032>.
- [194] W.R. Foster, H.C. Lin, STUDIES IN THE SYSTEM BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> II. THE BINARY SYSTEM CELSIAN (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)-SILICA (SiO<sub>2</sub>), (1969).

- [195] M.J. Da Silva, J.F. Bartolomé, A.H. De Aza, S. Mello-Castanho, Glass ceramic sealants belonging to BAS ( $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) ternary system modified with  $\text{B}_2\text{O}_3$  addition: A different approach to access the SOFC seal issue, *J Eur Ceram Soc* 36 (2016) 631–644. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.005>.
- [196] L.C. Han, S.H. Ding, T.X. Song, L. Huang, X.Y. Zhang, Z. Xiong, ZBAS on the Structure and Dielectric Property of  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , *Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials* 33 (2018) 883–888. <https://doi.org/10.15541/jim20170509>.
- [197] L. Huang, S. Ding, X. Yan, T. Song, Y. Zhang, Structure and microwave dielectric properties of  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ceramic with  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  sintering additive, *J Alloys Compd* 820 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153100>.
- [198] N.A.A. Osman, F. Ibrahim, W.A.B.W. Abas, H.S.A. Rahman, H.N. Ting, C.H. Ting, C.Y. Tan, S. Ramesh, I. Sopyan, W.D. Teng, Sintering Behaviour of  $\text{TiO}_2$ -Doped Alumina for Biomedical Application, 2008. [www.springerlink.com](http://www.springerlink.com).
- [199] Y. Wang, E. Forsberg, Dispersants in stirred ball mill grinding, *KONA Powder and Particle Journal* 13 (1995) 67–77.
- [200] M. He, Y. Wang, E. Forsberg, Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review, *Powder Technol* 147 (2004) 94–112.
- [201] C. Billotte, E.R. Fotsing, E. Ruiz, Optimization of Alumina Slurry for Oxide-Oxide Ceramic Composites Manufactured by Injection Molding, *Advances in Materials Science and Engineering* 2017 (2017) 2748070. <https://doi.org/10.1155/2017/2748070>.
- [202] R.T. Downs, M. Hall-Wallace, The American Mineralogist crystal structure database, *American Mineralogist* 88 (2003) 247–250.
- [203] J.-J.F. B. Beusir, Outils d'analyse pour la diffraction des électrons et des rayons X, ATEX - logiciel, (2017). [www.atex-software.eu](http://www.atex-software.eu).
- [204] M.I. Mendelson, *Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics*, Palo Alto, California, 1968.
- [205] C. Herring, Effect of change of scale on sintering phenomena, *J Appl Phys* 21 (1950) 301–303. <https://doi.org/10.1063/1.1699658>.
- [206] D.A. Ray, S. Kaur, R.A. Cutler, D.K. Shetty, Effect of additives on the activation energy for sintering of silicon carbide, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 1135–1140. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02271.x>.
- [207] S. Deng, R. Li, T. Yuan, S. Xie, M. Zhang, K. Zhou, P. Cao, Direct current-enhanced densification kinetics during spark plasma sintering of tungsten powder, *Scr Mater* 143 (2018) 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.09.009>.
- [208] R. Boulesteix, A. Maître, J.F. Baumard, C. Sallé, Y. Rabinovitch, Mechanism of the liquid-phase sintering for Nd:YAG ceramics, *Opt Mater (Amst)* 31 (2009) 711–715. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.04.005>.

- [209] C. Gajdowski, *Élaboration de spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> transparent par frittage naturel et post-HIP pour des applications en protections balistiques*, 2018. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01880163>.
- [210] D. Bernache-Assolant, *Chimie-physique du frittage*, Hermes Science, Paris, 1993.
- [211] R.L. Coble, Sintering crystalline solids. i. Intermediate and final state diffusion models, *J Appl Phys* 32 (1961) 787–792. <https://doi.org/10.1063/1.1736107>.
- [212] A.M. Thompson, M.P. Harmer, Influence of Atmosphere on the Final-Stage Sintering Kinetics of Ultra-High-Purity Alumina, *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993) 2248–2256. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb07761.x>.
- [213] S. Kang, *Sintering: Densification, Grain Growth & Microstructure*, 2005.
- [214] G. Bernard-Granger, C. Guizard, New relationships between relative density and grain size during solid-state sintering of ceramic powders, *Acta Mater* 56 (2008) 6273–6282. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.08.054>.
- [215] S. Zhukov, Y.A. Genenko, J. Koruza, J. Schultheiß, H. Von Seggern, W. Sakamoto, H. Ichikawa, T. Murata, K. Hayashi, T. Yogo, Effect of texturing on polarization switching dynamics in ferroelectric ceramics, *Appl Phys Lett* 108 (2016).
- [216] M. Saeedi Heydari, J. Ghezavati, M. Abbasgholipour, B. Mohammadi Alasti, Various types of ceramics used in radome: A review, *Scientia Iranica* 24 (2017) 1136–1147.
- [217] R.W. O'Brien, A. Jones, W.N. Rowlands, A new formula for the dynamic mobility in a concentrated colloid, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 218 (2003) 89–101.
- [218] J.H. Weaver, J. Yang, A.G. Evans, F.W. Zok, A modified test for measuring the interlaminar tensile strength of fiber-reinforced ceramic composites, *Compos Sci Technol* 68 (2008) 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.06.002>.
- [219] W.L. Roque, R.R.A. Costa, A plugin for computing the pore/grain network tortuosity of a porous medium from 2D/3D MicroCT image, *Applied Computing and Geosciences* 5 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.acags.2020.100019>.
- [220] O. Darouich, *Multiscale quantification of porosity in porous silica-based materials [Doctoral thesis]*, Université de Strasbourg, 2023. <https://theses.hal.science/tel-03990978>.
- [221] K.-T. Hsiao, D. Heider, 10 - Vacuum assisted resin transfer molding (VARTM) in polymer matrix composites, in: S.G. Advani, K.-T. Hsiao (Eds.), *Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)*, Woodhead Publishing, 2012: pp. 310–347. <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9780857096258.3.310>.
- [222] K.K. Phani, S.K. Niyogi, Elastic Modulus-Porosity Relation in Polycrystalline Rare-Earth Oxides, *Journal of the American Ceramic Society* 70 (1987) C-362–C-366. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04920.x>.

- [223] N.E. Prasad, D. Loidl, M. Vijayakumar, K. Kromp, Elastic properties of silica–silica continuous fibre-reinforced, ceramic matrix composites, *Scr Mater* 50 (2004) 1121–1126.
- [224] B. Li, J. Zhu, L. Lin, Y. Liu, Z. Chen, Fracture mechanism of 3D, five-directional braided (SiO<sub>2</sub>) f/SiO<sub>2</sub> composites prepared by silicasol-infiltration-sintering method, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 28 (2013) 355–357.
- [225] G.S. Shekhtman, E.I. Volegova, V.I. Voronin, I.F. Berger, E.I. Burmakin, Crystal structure of low-temperature rubidium monoaluminate modification, *Physics of the Solid State* 55 (2013) 427–429.
- [226] M. Casas-Luna, S. Ravaszová, P. Skalka, P. Gejdoš, D. Jech, K. Slámečka, J. Kaiser, K. Dvořak, L. Čelko, Thermal cycling effect on the phase stability and fracture resistance of synthetic barium/magnesium aluminosilicate systems, *Ceram Int* 46 (2020) 24129–24136. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.192>.
- [227] J. Kocher, Rb<sub>2</sub>O\_B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Rev. Chim. Miner* (1966) 218.
- [228] S. Pereck, Les éléments chimiques - propriétés - rayon ionique, s. d., (2012). <https://www.elementschimiques.fr/?fr>.
- [229] K.-T. Lee, P.B. Aswath, Enhanced production of celsian barium aluminosilicates by a three-step firing technique, *Mater Chem Phys* 71 (2001) 47–52.
- [230] C.A. Sorrell, Solid state formation of barium, strontium and lead feldspars in clay-sulfate mixtures, *American Mineralogist* 47 (1962) 291–309.
- [231] Y.-M. Sung, S.-J. Hwang, Microstructural analysis of the calcium aluminosilicate (CAS) glass-ceramic matrix in SiC f /CAS composites deformed at a high temperature, *J Mater Sci* 33 (1998) 5255–5258.
- [232] W. -C WEI, J.W. HALLORAN, Phase Transformation of Diphasic Aluminosilicate Gels, *Journal of the American Ceramic Society* 71 (1988) 166–172. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05023.x>.
- [233] R. Sarkar, G. Banerjee, Effect of compositional variation and fineness on the densification of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compacts, *J Eur Ceram Soc* 19 (1999) 2893–2899.
- [234] A.J. Stevenson, E.R. Kupp, G.L. Messing, Low temperature, transient liquid phase sintering of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-doped Nd:YAG transparent ceramics, *J Mater Res* 26 (2011) 1151–1158. <https://doi.org/10.1557/jmr.2011.45>.
- [235] J. Shelbyy, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2005. <https://doi.org/10.1039/9781847551160-FP005>.
- [236] D.J. Taylor, D.Z. Dent, D.N. Braski, B.D. Fabes, Boron loss in furnace- and laser-fired, sol-gel derived borosilicate glass films, *J Mater Res* 11 (1996) 1870–1873. <https://doi.org/DOI:10.1557/JMR.1996.0237>.

- [237] A.J. Stevenson, E.R. Kupp, G.L. Messing, Low temperature, transient liquid phase sintering of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-doped Nd:YAG transparent ceramics, *J Mater Res* 26 (2011) 1151–1158. <https://doi.org/10.1557/jmr.2011.45>.
- [238] L. Bliznyuk, A. Klimza, T. Petrochenko, V. Fedotova, C. Karwat, Formation of Crystal Structure in Dielectric BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Based Materials Depending on Preparation Conditions, *Acta Phys Pol A* 125 (2014) 1348–1350.
- [239] J.C.M. Garnett, XII. Colours in metal glasses and in metallic films, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* 203 (1904) 385–420.
- [240] H. Banno, Effects of shape and volume fraction of closed pores on dielectric, elastic, and electromechanical properties of dielectric and piezoelectric ceramics: A theoretical approach, *American Ceramic Society Bulletin* 66 (1987) 1332–1337.
- [241] S.J. Penn, N.M. Alford, A. Templeton, X. Wang, M. Xu, M. Reece, K. Schrapel, Effect of porosity and grain size on the microwave dielectric properties of sintered alumina, *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997) 1885–1888.
- [242] A. Saintonge, J. Braun, J. Danet, A. Allemand, T. Piquero, S. Beaudet-Savignat, Y. Lepetitcorps, Lowering hexacelsian sintering temperature with additives: solid or liquid phase mechanisms, *J Eur Ceram Soc* (2024). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.03.026>.
- [243] M.A. Huha, J.A. Lewis, Polymer effects on the chemorheological and drying behavior of alumina-poly(vinyl alcohol) gelcasting suspensions, *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000) 1957–1963. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01497.x>.
- [244] S. Bhattacharjee, S.K. Swain, D.K. Sengupta, B.P. Singh, Effect of heat treatment of hydroxyapatite on its dispersibility in aqueous medium, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 277 (2006) 164–170. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.11.057>.
- [245] A. Tsetsekou, C. Agrafiotis, I. Leon, A. Miliadis, Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part II: Spray-drying, *J Eur Ceram Soc* 21 (2001) 493–506. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00232-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00232-6).
- [246] B.P. Singh, S. Bhattacharjee, L. Besra, D.K. Sengupta, Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspension in presence of Darvan C, *Ceram Int* 30 (2004) 939–946. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.11.007>.
- [247] A.L. Ahmad, M.R. Othman, N.F. Idrus, Synthesis and Characterization of Nano-Composite Alumina–Titania Ceramic Membrane for Gas Separation, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 3187–3193. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01183.x>.
- [248] F. Chabert, D.E. Dunstan, G. V Franks, Cross-linked Polyvinyl Alcohol as a Binder for Gelcasting and Green Machining, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 3138–3146. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02534.x>.

- [249] D. Zhang, J. Feng, P. Hu, L. Xun, M. Liu, S. Dong, X. Zhang, Enhanced mechanical properties and thermal shock resistance of Cf/ZrB<sub>2</sub>-SiC composite via an efficient slurry injection combined with vibration-assisted vacuum infiltration, *J Eur Ceram Soc* 40 (2020) 5059–5066. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.003>.
- [250] C.J. Leslie, E.E. Boakye, K.A. Keller, M.K. Cinibulk, Development and characterization of continuous SiC fiber-reinforced HfB<sub>2</sub>-based UHTC matrix composites using polymer impregnation and slurry infiltration techniques, *Int J Appl Ceram Technol* 12 (2015) 235–244. <https://doi.org/10.1111/ijac.12279>.
- [251] P. Hu, Y. Cheng, D. Zhang, L. Xun, M. Liu, C. Zhang, X. Zhang, S. Du, From ferroconcrete to Cf/UHTC-SiC: A totally novel densification method and mechanism at 1300 °C without pressure, *Compos B Eng* 174 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107023>.
- [252] P. Shen, J. Xi, Y. Fu, A. Shaga, C. Sun, Q. Jiang, Preparation of High-Strength Al–Mg–Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites with Lamellar Structures Using Freeze Casting and Pressureless Infiltration Techniques, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* 27 (2014) 944–950. <https://doi.org/10.1007/s40195-014-0157-9>.
- [253] R. Jiang, X. Sun, H. Liu, Y. Liu, W. Mao, Microstructure and mechanical properties improvement of the Nextel™ 610 fiber reinforced alumina composite, *J Eur Ceram Soc* 41 (2021) 5394–5399. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.031>.
- [254] Y. Zhang, X. Sun, R. Jiang, H. Liu, Y. Jiang, Microstructure and mechanical properties of an oxide/oxide ceramic matrix composite using a sol-based slurry, *Composites Communications* 42 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.coco.2023.101669>.
- [255] D. Quémada, Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle, *Rheol Acta* 16 (1977) 82–94. <https://doi.org/10.1007/bf01516932>.
- [256] H. Liu, X. Chen, R. Jiang, X. Sun, Z. Tian, Microstructure and mechanical properties of three-dimensional oxide/oxide composite fabricated by a slurry infiltration and sintering process, *J Eur Ceram Soc* 43 (2023) 493–500. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.008>.
- [257] J. Xue, X. Yin, H. Pan, L. Zhang, L. Cheng, Electromagnetic characteristics and microstructure stability of Nextel 610 fiber after heat treatment, *Ceram Int* 43 (2017) 4630–4637.
- [258] B.J. Holland, J. Hay, The thermal degradation of poly(vinyl alcohol), *Polymer (Guildf)* 42 (2001) 6775–6783. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00166-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00166-5).
- [259] B. Grabowska, S. Żymankowska-Kumon, S. Cukrowicz, K. Kaczmarek, A. Bobrowski, B. Tyliczszak, Thermoanalytical tests (TG–DTG–DSC, Py-GC/MS) of foundry binders on the example of polymer composition of poly(acrylic acid)–sodium carboxymethylcellulose, *J Therm Anal Calorim* 138 (2019) 4427–4436. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08883-5>.
- [260] I.C. McNeill, S.M.T. Sadeghi, Thermal stability and degradation mechanisms of poly(acrylic acid) and its salts: Part 1 – Poly(acrylic acid), *Polym Degrad Stab* 29 (1990) 233–246. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0141-3910\(90\)90034-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0141-3910(90)90034-5).

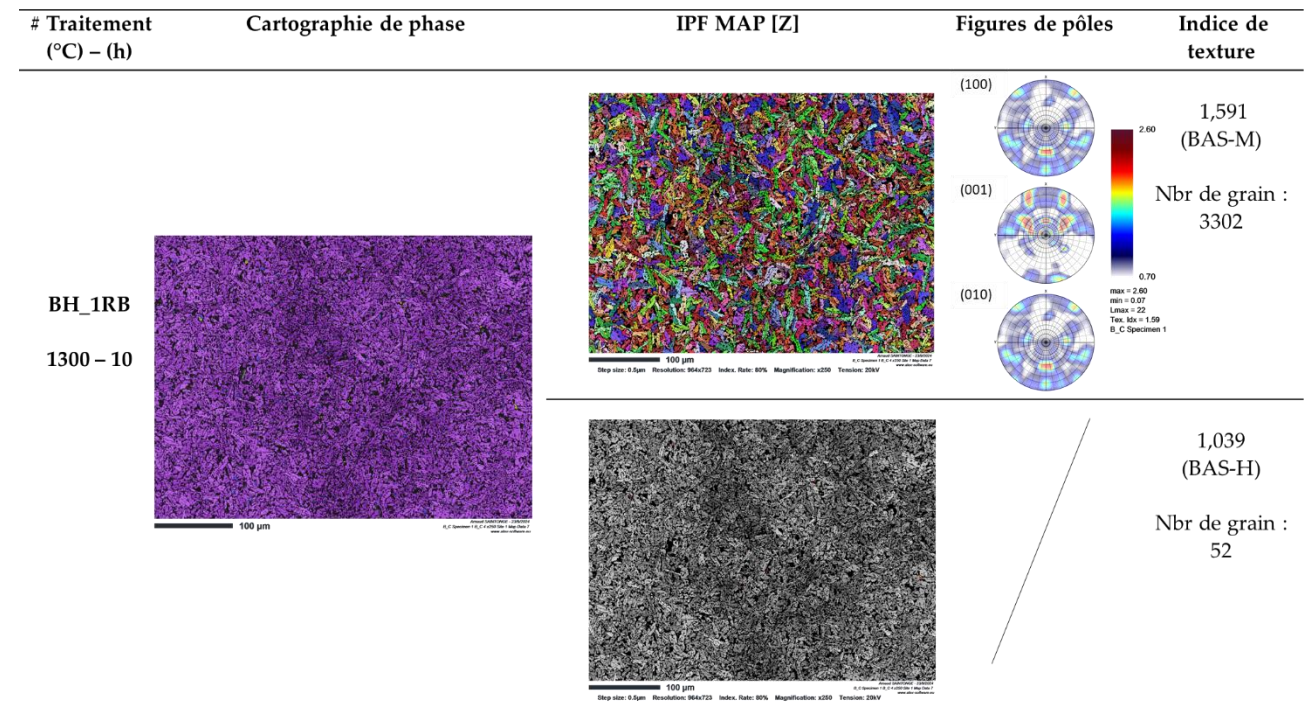


- [261] C. Ben Ramdane, A. Julian-Jankowiak, R. Valle, Y. Renollet, M. Parlier, É. Martin, P. Diss, Microstructure and mechanical behaviour of a Nextel™610/alumina weak matrix composite subjected to tensile and compressive loadings, *J Eur Ceram Soc* 37 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.042>.
- [262] T. Radsick, B. Saruhan, H. Schneider, Damage tolerant oxide/oxide fiber laminate composites, *J Eur Ceram Soc* 20 (2000) 545–550. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00252-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00252-6).
- [263] W. Xu, T.G. Frank, A. Cuschieri, Development of a shape memory alloy multiple-point injector for chemotherapy, *Proc Inst Mech Eng H* 219 (2005) 213–217. <https://doi.org/10.1243/095441105X9354>.
- [264] V. Subbotin, G. Fiksel, Modeling multi-needle injection into solid tumor, *Am J Cancer Res* 9 (2019) 2209.
- [265] T.H. Hou, B.J. Jensen, Evaluation of double-vacuum-bag process for composite fabrication, in: *SAMPE 2004 Symposium and Exhibition, 2004*.
- [266] Y. Mujahid, N. Sallih, M.Z. Abdullah, A Comparison of Single-Vacuum-Bag and Double-Vacuum-Bag Methods for Manufacturing High-Quality Laminated Composites, in: 2020. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:226712285>.
- [267] D. Zhang, D. Heider, J.W. Gillespie Jr, Void reduction of high-performance thermoplastic composites via oven vacuum bag processing, *J Compos Mater* 51 (2017) 4219–4230.
- [268] R. McDermott, Exploration of a New Affordable Thermal Protection System Utilizing Needle-Punched (2.5 D) Fabric Composites, (2018).
- [269] V. Guérineau, S. Cavadias, Mécanismes et cinétiques d'oxydation de matériaux ultraréfractaires sous conditions extrêmes [Thèse], 2017. <http://www.theses.fr/2017PA066646/document>.
- [270] M.C. Cao, X.X. Jin, L.M. Dong, X.Y. Li, X.Y. Zhang, Effect of pore composition on thermal shock resistance of porous ceramics, *Dig. J. Nanomater. Biostructures* 16 (2021) 1–9.
- [271] N. Miyagawa, N. Shinohara, M. Okumiya, Fabrication and mechanical properties of dense celsian ceramics, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 107 (1999) 555–560.
- [272] C. MOYA, The solid solution of silica in celsian, *Journal of the British Ceramic Society* 77 (1978) 40–44.
- [273] D. Blaese, D.E. Garcia, P. Guglielmi, D. Hotza, M.C. Fredel, R. Janssen, ZrO<sub>2</sub> fiber-matrix interfaces in alumina fiber-reinforced model composites, *J Eur Ceram Soc* 35 (2015) 1593–1598.
- [274] J.C. Gu, F. Ye, Y. Zhou, T.C. Lei, Microstructure and mechanical properties of SiC platelet reinforced BaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2SiO<sub>2</sub> (BAS) composites, *Ceram Int* 26 (2000) 855–863. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00028-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00028-6).

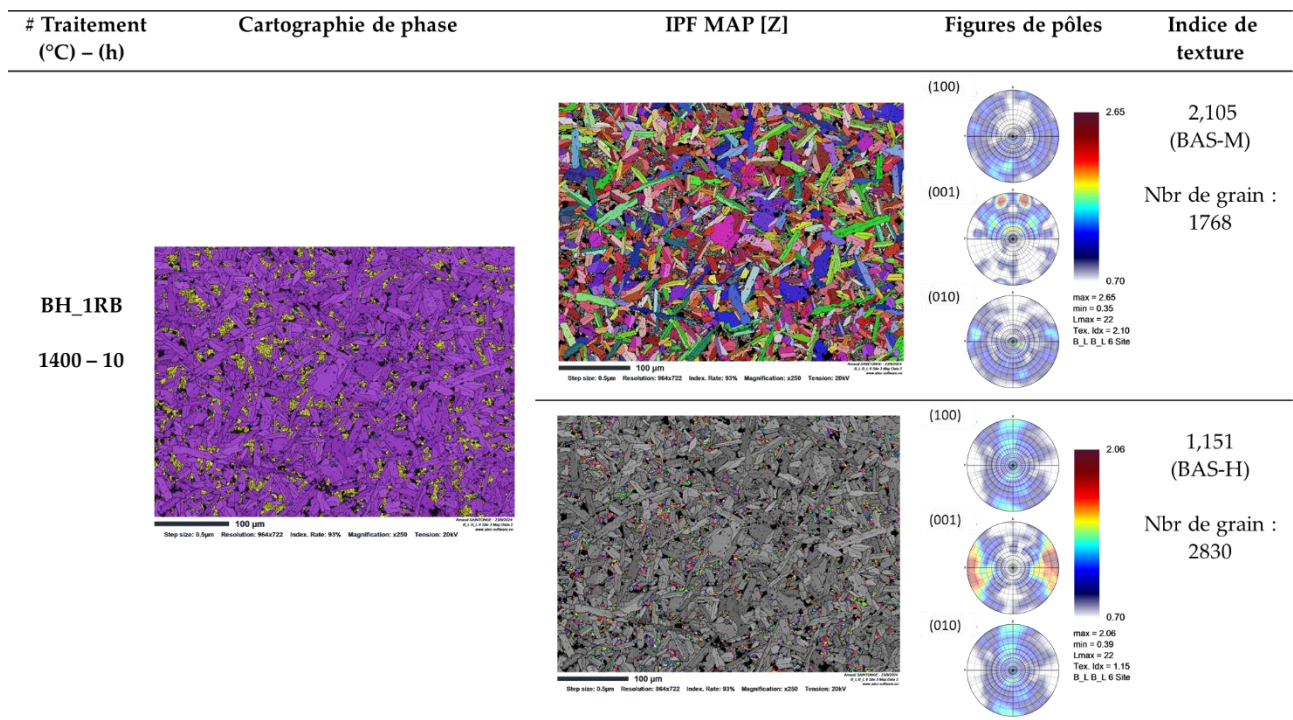
- 
- [275] D. Kopeliovich, 5 - Advances in the manufacture of ceramic matrix composites using infiltration techniques, in: I.M. Low (Ed.), *Advances in Ceramic Matrix Composites*, Woodhead Publishing, 2014: pp. 79–108.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9780857098825.1.79>.
- [276] H. Ohnabe, S. Masaki, M. Onozuka, K. Miyahara, T. Sasa, Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components, *Compos Part A Appl Sci Manuf* 30 (1999) 489–496.
- [277] T. Baudin, *Analyse EBSD - Principe et cartographies d'orientations*, Techniques de l'ingénieur (2010). <https://doi.org/10.51257/a-v1-m4138>.
- [278] Aurock, High-temperature characterization of elastic properties of materials up to 1050°C., (2017). <http://www.aurock.fr/wp-content/uploads/2017/10/FICHE-2RF.pdf> (accessed July 27, 2024).



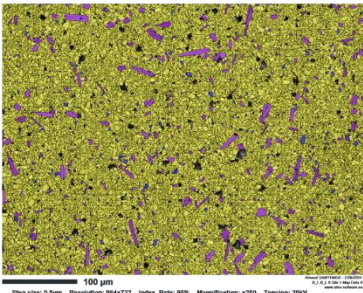
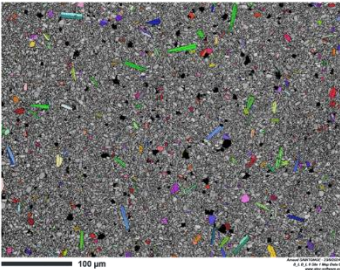
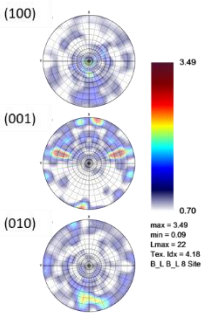
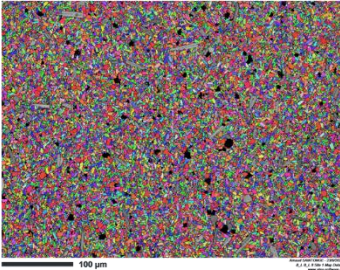
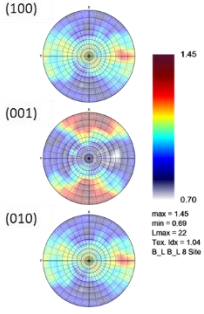
## Annexe A. Données complémentaires EBSD, BAS-H monolithique



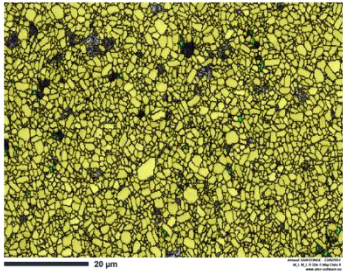
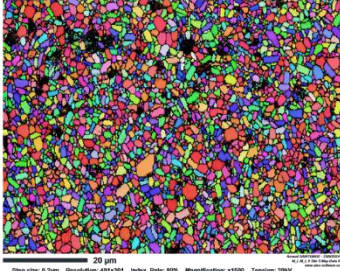
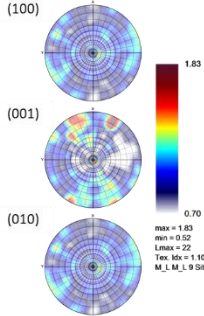
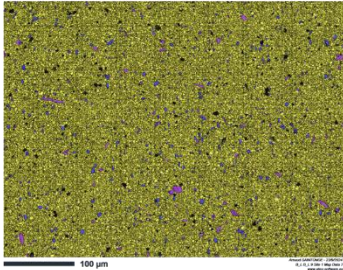
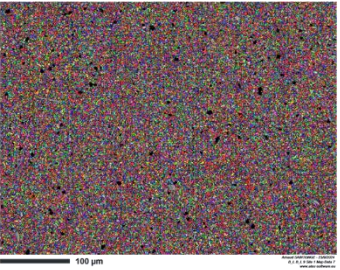
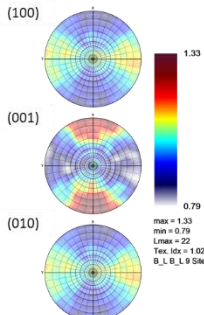
Annexe A.1. Analyse EBSD sur BH\_1RB (1300°C\_10h) post traitement.



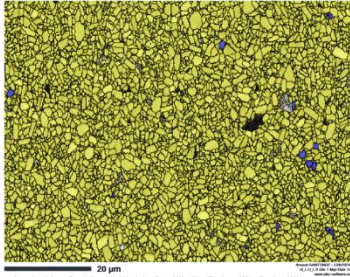
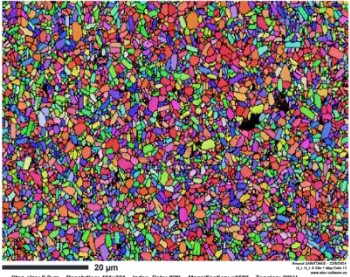
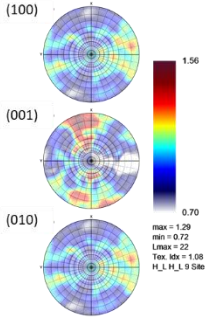
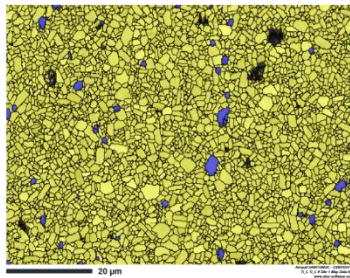
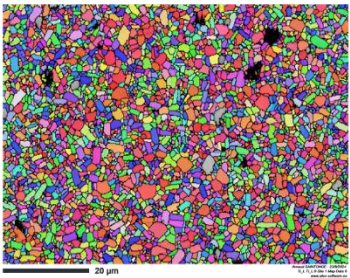
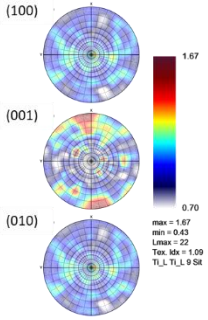
Annexe A.2. Analyse EBSD sur BH\_1RB (1400°C\_10h) post traitement.

# Traitement (°C) – (h)	Cartographie de phase	IPF MAP [Z]	Figures de pôles	Indice de texture
BH_1RB 1500 – 10				4,18 (BAS-M) Nbr de grain : 440
				1,039 (BAS-H) Nbr de grain : 18557

Annexe A.3. Analyse EBSD sur BH\_1RB (1500°C\_10h) post traitement.

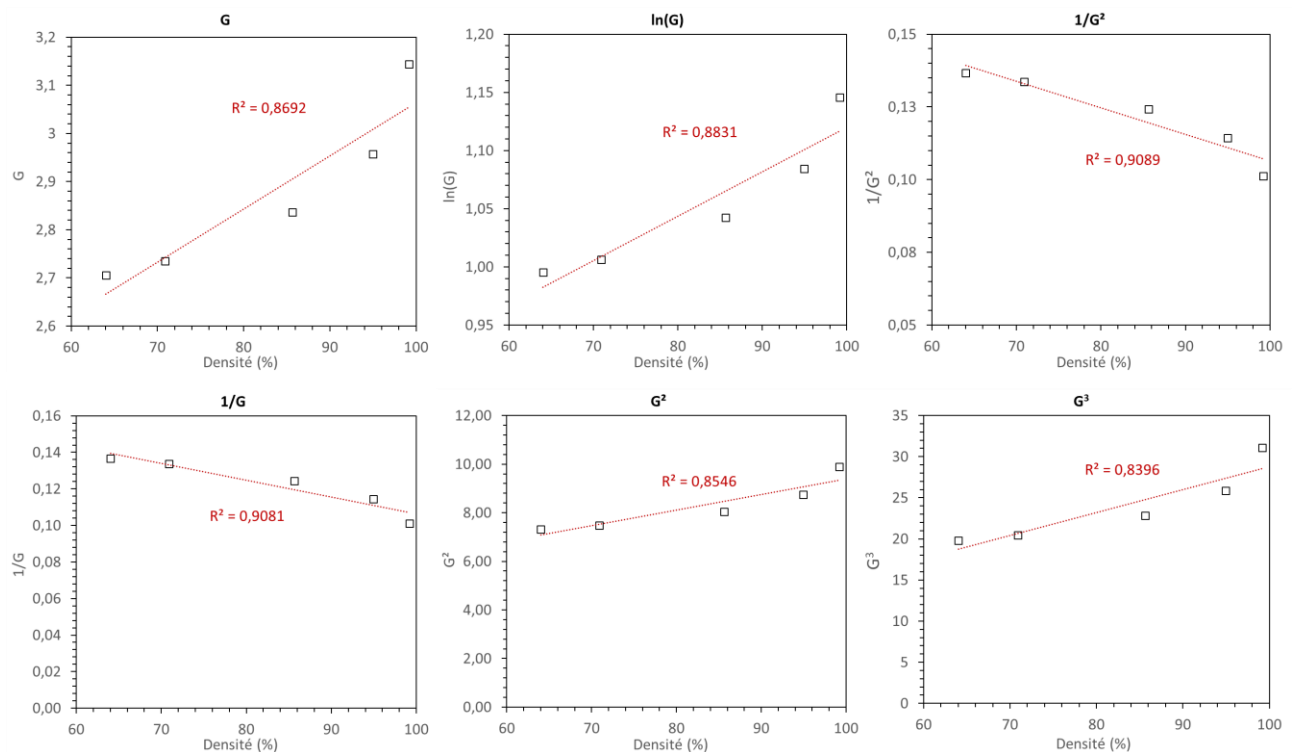
# Traitement (°C) – (h)	Cartographie de phase	IPF MAP [Z]	Figures de pôles	Indice de texture
BH_1RM 1600 – 1				1,099 (BAS-H) Nbr de grain : 2587
BH_1RB 1600 – 1				1,021 (BAS-H) Nbr de grain : 25420

Annexe A.4. Analyse EBSD sur BH\_1RM et BH\_1RB (1600°C\_1h) post traitement.

# Traitement (°C) – (h)	Cartographie de phase	IPF MAP [Z]	Figures de pôles	Indice de texture
BH_un 1600 – 1				1,078 (BAS-H)  Nbr de grain : 3263
BH_1RT 1600 – 1				1,089 (BAS-H)  Nbr de grain : 2906

Annexe A.5. Analyse EBSD sur BH\_un et BH\_1RT (1600°C\_1h) post traitement.

## Annexe B. Données complémentaires : équations de B. Granger [214] sur l'échantillon BH\_1RT



Annexe B.1. Exemple d'équations de B. Granger [214] selon la taille de grain modulée en fonction de la densité d'après les données de BH\_1RT fritté durant 1h.

Annexe C. Données complémentaires EBSD, fibres  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 





# Traitement (°C) – (h)	Cartographie taille de grain	IPF MAP [Z]	Figures de pôles	Indice de texturation
OCMC $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 1200 – 1				1,73 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ )  Nbr de grain : 723
OCMC $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$ 1300 – 1				2,55 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ )  Nbr de grain : 1006

Annexe C.1. Analyse EBSD sur des fibres d'OCMC (1200 et 1300°C\_1h) post traitement.

# Traitement (°C) – (h)	Cartographie taille de grain	IPF MAP [Z]	Figures de pôles	Indice de texturation
OCMC $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$ 1300 – 5				4,32 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ )  Nbr de grain : 902
OCMC $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$ 1300 – 5				3,391 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ )  Nbr de grain : 1366

Annexe C.2. Analyse EBSD sur des fibres d'OCMC (1300°C\_5h) post traitement.

## Annexe D. Données complémentaires Grindosonic™, BAS-H monolithique et OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS

#	Traitement (°C) sous air – (h)	Module d'élasticité E (Gpa) ± 1	Module de torsion G (Gpa) ± 1	Coefficient de poisson	Densité (%) ± 1
	BH_1RT 1300 – 1	27,4	12,5	0,09	72
	BH_1RT 1400 – 1	60,5	23,9	0,26	85
	BH_1RT 1500 – 1	75,5	29,4	0,28	95
	BH_1RT 1600 – 1	100	36,6	0,29	99

*Annexe D.1. Mesures du module d'élasticité E, du module de torsion G et calcul du coefficient de poisson réalisées sur les disques de BAS-H ( $\phi = 17 \pm 1$  mm).*

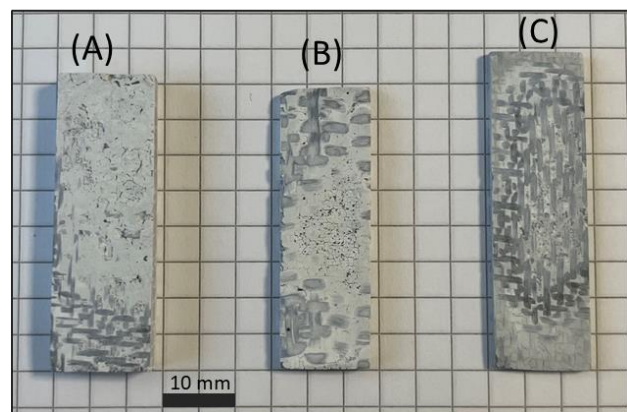
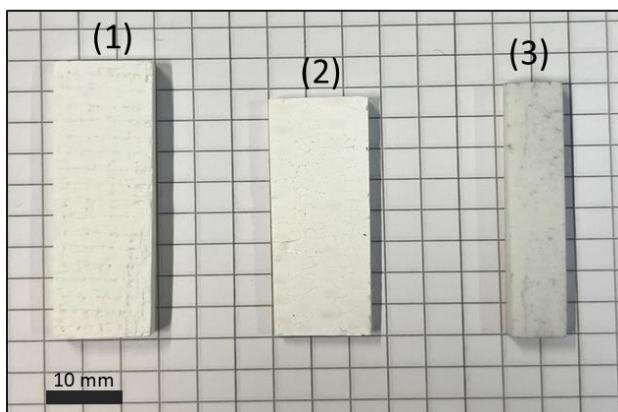
#	Traitement Sous air	Module d'élasticité E (Gpa) ± 2	Module de torsion G (Gpa) ± 1	Coefficient de poisson	Densité (%) ± 1
OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS Renfort 3D-Ortho (A)	1300°C_1h Sous air Recuit à 1350°C par HIP sous Ar à 50 Mpa	61,4	7,8	3,11	Non mesurée
OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS Renfort 3D-Int (B)	1300°C_1h Sous air Recuit à 1350°C par HIP sous Ar à 50 Mpa	65,3	8,1	3,03	Non mesurée
OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS Renfort 2D (C)	1300°C_1h Sous air Recuit à 1350°C par HIP sous Ar à 50 Mpa	193,3	21,1	3,58	Non mesurée

*Annexe D.2. Mesures du module d'élasticité E, du module de torsion G et calcul du coefficient de poisson réalisées sur des OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS.*



#	Traitement Sous air	Module d'élasticité E (Gpa) ± 2	Module de torsion G (Gpa) ± 1	Coefficient de poisson	Densité (%) ± 1
BAS-H (95 %m) C. Besnard (3)	1600°C_10 min UFPS	77,2	30,1	0,28	90
OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS Renfort 3D-Ortho (1)	1300°C_1h	31,4	4,2	2,73	60
OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS Renfort 3D-Int (2)	1300°C_1h	35,1	5,4	2,25	61
OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS Renfort 2D	1300°C_1h	25,6	3,8	2,36	62
OCMC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BAS Renfort 3D Ortho/Int	CIP (10 Mpa) 1300°C_1h Recuit à 1350°C_1h	47 - 48	6,3	2,75	60

Annexe D.3. Mesures du module d'élasticité E, du module de torsion G et calcul du coefficient de poisson réalisées sur une barrette de BAS-H et des OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS.



Annexe D.4. Barrettes de BAS-H et d'OCMC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BAS utilisées pour les mesures au Grindosonic™: (1) OCMC à renforts 3D-Ortho, (2) OCMC à renforts 3D-Int, (3) barrette de BAS-H monolithique (C. Besnard [4,73]), (A) OCMC à renforts 3D-Ortho, (B) OCMC à renforts 3D-Int et (C) OCMC à renforts 3D. Les échantillons (1), (2) et (3) ont été frittés à 1300°C\_1h sous air et les échantillons (A), (B) et (C) ont subi le même traitement avec un recuit à 1350°C\_1h à 50 MPa par HIP.



### Élaboration d'un composite oxyde/oxyde à matrice d'aluminosilicate de baryum et fibres d'alumine

Dans l'industrie de l'aéronautique et de la défense, les applications thermostructurales nécessitent des matériaux toujours plus performants, alliant résistance mécanique, réfractarité et légèreté. Pour répondre à ces exigences, les matériaux composites à matrice céramique tout oxyde (OCMC) sont prometteurs. Parmi les matrices de ces OCMC, l'aluminosilicate de baryum (BAS) se distingue par ses propriétés physiques intéressantes, notamment en tant que matériau pour radômes. Cependant, pour rendre ce matériau fonctionnel à haute température, proche de sa température de fusion (1750°C), il est essentiel de le renforcer avec un matériau thermochimiquement stable et doté d'une architecture adaptée. Plusieurs thèses antérieures ont permis de maîtriser la phase hexagonale du BAS. La nature chimique du renfort présentant la stabilité souhaitée avec le BAS a été identifiée et des OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  à renfort fibreux 1D, 2D ont commencé à être élaborés. Toutefois, pour obtenir des matériaux ayant des propriétés accrues pour des conditions thermostructurales sévères, il est nécessaire de réaliser ces OCMC avec une architecture « 3D » du renfort. Le sujet présenté porte sur la réalisation d'un tel composite avec une architecture complexe (3D) du renfort fibreux et sur l'évaluation de ses propriétés. Pour répondre à cet objectif, ces travaux de recherche incluent : l'étude du frittage du BAS-H afin d'anticiper son comportement en tant que matrice, l'amélioration de son comportement rhéologique en suspension afin de favoriser son infiltration dans une préforme de renforts fibreux, et la mise en place d'un procédé d'imprégnation adapté aux renforts 3D. À la suite de ces études, la fabrication d'OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  a été réalisée, mettant en évidence des caractéristiques prometteuses en lien avec l'application.

**Mots clés :** Aluminosilicate de baryum, Composite oxyde/oxyde, Frittage, Procédé d'infiltration

### Development of a composite oxide/oxide matrix in barium aluminosilicate and alumina fibers

In the aerospace and defense industry, thermostructural applications require increasingly high-performance materials, combining mechanical strength, refractoriness, and lightness. To meet these demands, all-oxide ceramic matrix composites (OCMC) are considered promising candidates. Among the matrices for these OCMCs, barium aluminosilicate (BAS) stands out due to its advantageous physical properties, particularly as a material for radomes. However, to make this material functional at high temperatures, close to its melting point (1750°C), it is essential to reinforce it with a thermochemically stable material that has an appropriate architecture. Previous theses have successfully mastered the hexagonal phase of BAS. The chemical nature of the reinforcement, which offers the desired stability with BAS, has been identified, and OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  composites with 1D and 2D fibrous reinforcements have been developed. However, to achieve materials with enhanced properties under severe thermostructural conditions, these OCMCs need to be produced with a "3D" reinforcement architecture. This work focuses on the development of such a composite with a complex (3D) fiber reinforcement architecture and the evaluation of its properties. To achieve this, the research involves studying the sintering of BAS-H to predict its behavior as a matrix, improving its rheological behavior in suspension to facilitate infiltration into the fibrous reinforcement preform, and implementing an impregnation process suitable for 3D reinforcements. Following these studies, the fabrication of OCMC  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BAS}$  was completed, demonstrating promising characteristics for the intended application.

**Keywords :** Barium aluminosilicate, Oxide/oxide composite, Sintering, Infiltration process

#### **Unité de recherche :**

Laboratoire des Composites Thermo Structuraux (LCTS), UMR 5801,  
3 Allée de la Boétie 33600 Pessac



