



HAL
open science

Développement et caractérisation de CMC oxyde/oxyde élaborés par imprégnation de mèches en continu

Zoé Borius

► **To cite this version:**

Zoé Borius. Développement et caractérisation de CMC oxyde/oxyde élaborés par imprégnation de mèches en continu. Matériaux. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2024. Français. NNT : 2024EMAC0010 . tel-04886081

HAL Id: tel-04886081

<https://theses.hal.science/tel-04886081v1>

Submitted on 14 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.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE



En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

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

présentée et soutenue par

Zoé BORIOUS

le 18 décembre 2024

Titre :

**Développement et caractérisation de CMC oxyde/oxyde
élaborés par imprégnation de mèches en continu**

École doctorale et discipline ou spécialité :

MEGEP : Génie Mécanique, Mécanique des Matériaux

Unité de recherche :

Institut Clément Ader, UMR CNRS 5312, IMT Mines Albi

Directeur de thèse :

Thierry CUTARD, Professeur, IMT Mines Albi

Autres membres du jury :

Yann LE PETITCORPS, Professeur, Université de Bordeaux, Rapporteur

Fabrice ROSSIGNOL, Directeur de recherche, CNRS, IRCER, Rapporteur

Florence ANSART, Professeure, Université Toulouse III, Présidente

Pascal REYNAUD, Chargé de recherche, CNRS, MATEIS, Examineur

Marc SINGLARD, Ingénieur de recherche, IRT Saint-Exupéry, Examineur

Aurélie JULIAN-JANKOWIAK, Ingénieure de recherche, ONERA, Co-encadrante

Antoine DEBARRE, Ingénieur de recherche, ONERA, Examineur

Eric BOUILLON, Directeur Scientifique, SAFRAN Ceramics, Invité

Remerciements

De nombreuses personnes ont participé, de près ou de loin, au bon déroulement de cette thèse. Les lignes suivantes se veulent exhaustives et légèrement émouvantes, et sont pour les remercier.

Je souhaite d'abord remercier les membres de mon jury de thèse. Merci à Yann Le Petitcorps et Fabrice Rossignol d'avoir pris le temps de rapporter mon manuscrit, à Florence Ansart d'avoir présidé le jury, à Pascal Reynaud d'avoir examiné mes travaux et à Éric Bouillon d'avoir accepté l'invitation. Merci à tous pour la longue et très intéressante discussion lors de ma soutenance.

Je remercie mes encadrants de thèse pour la confiance qu'ils m'ont accordée et pour leur suivi. Thierry pour avoir dirigé ces travaux et pour avoir été aussi présent dans mon encadrement malgré notre éloignement géographique. Merci pour ton recul sur le sujet, tes pistes de réflexion, tes idées et tes remarques toujours bienveillantes. J'ai apprécié ta façon de me pousser à aller plus loin dans l'interprétation de résultats, tout en reconnaissant le travail déjà accompli.

Marc, merci pour ton implication dans ce sujet, tes réponses à toutes mes questions, ton accueil à Bordeaux et tes relectures attentives. Je n'oublierai pas les longues journées qu'on a passées ensemble sur la ligne d'imprégnation, avec des sessions bien compliquées en début de thèse et de mieux en mieux par la suite !

Aurélie, d'abord merci pour m'avoir accueillie à l'ONERA lors de mon stage de fin d'études, et pour toutes les connaissances que tu as pu me transmettre sur les céramiques depuis. Je te remercie pour m'avoir poussée à prendre du recul, ainsi que pour la justesse et la rapidité de tes corrections, notamment en fin de rédaction, qui ont nettement amélioré la qualité de mon travail. Merci également pour ton soutien et ton rire communicatif.

Antoine, un immense merci pour ton soutien sans faille du premier jour de mon stage (alors que tu étais déjà bien occupé à finir ta thèse) jusqu'aux dernières heures avant ma soutenance. Merci pour le temps que tu m'as accordé sans compter, ton aide dans à peu près tous les domaines auxquels j'ai touché, et tes réponses pertinentes à mes questionnements, aussi bien sur les CMC que sur des sujets existentiels.

Cette thèse a été fortement expérimentale et j'ai été bien aidée par toutes les personnes que j'ai pu croiser dans les différents labos. Aussi, elle a été pour moi une belle expérience professionnelle, tant scientifiquement qu'humainement. Merci à Marie-Hélène qui m'a accueillie et appris à faire mes premières plaques d'oxyde/oxyde. Un grand merci à la team des essais mécaniques : Anne, Sarah, Céline et Jules. Merci de m'avoir formée sur vos machines et pour le soin avec lequel vous avez réalisé mes essais, ainsi que votre bonne humeur. Une pensée spéciale à Anne pour ta gentillesse et ton aide n'importe quand (parfois tard le soir pour nettoyer l'autoclave).

Merci à la team MEB et micro-méca : Nicolas, Quentin et Yves, pour votre disponibilité et le temps passé sur mes échantillons quand j'avais parfois des requêtes impossibles. J'ai bien apprécié votre humour, bien qu'il ne soit pas toujours évident à saisir, ainsi que nos discussions dans l'ambiance

tamisée du E3. Nicolas je te suis éternellement reconnaissante pour les desserts de la cantine en fin de thèse.

Merci à Françoise, Georges puis Hugo pour votre aide sur les essais de thermographie infra-rouge, qui ont coûté la vie de quelques générateurs...

Je tiens à remercier Frédéric pour son aide sur le traitement des tomographies X et le prêt de son super pc perso. Ta motivation m'a bien aidée sur la fin de ma thèse !

Mes remerciements vont également aux personnes de l'IRT Saint-Exupéry qui m'ont aidée sur certaines caractérisations des suspensions, ainsi que celles de l'ICA qui ont participé aux essais de pégosité ou de traction.

Plus largement, je remercie l'ONERA qui m'a permis de côtoyer des personnes âgées de 20 à 64 ans (et bientôt plus grâce à la réforme des retraites !) qui ont largement contribué à rendre ces 3 années agréables, où moins désagréables dans les périodes de doutes. Pour cela, je remercie chaleureusement l'ensemble des personnes que j'ai croisées, et particulièrement les membres de l'unité EPIC pour l'accueil et l'ambiance bienveillante dans laquelle j'ai évolué. Merci Katia, de loin ma collègue préférée, pour ton aide sur beaucoup de manips et sur l'autoclave, ton caractère, ta ténacité au Dobble et pour certains de mes plus beaux fous rires. Jean-François pour ta bonne humeur quotidienne, ainsi que pour avoir tenté de me pousser dans mes retranchements à chaque débat. Bruno pour toutes tes anecdotes et tes définitions inventées aux mots-fléchés. Jean-Michel pour l'attention que tu portes aux doctorants. Pierre pour ta sagesse et ton livre des Glénans. Louise pour ton énergie et tes tentatives de garder les labos du 6^{ème} rangés. Alverède pour tes rappels sur le code de la route et ton fair-play aux jeux de société... Sans citer chaque personne individuellement, merci à tous pour les discussions intergénérationnelles intéressantes ou drôles, à ceux qui m'ont donné le goût de la course à pied, à ceux qui m'ont bien soutenue sur la fin. Je n'oublie pas les autres unités du DMAS que j'ai pris plaisir à côtoyer, dans les labos ou en conf, ni Laurence et Isabelle pour votre aide administrative.

Bien évidemment un merci spécial à Nathan et Lisa pour votre accueil au 6^{ème} et pour avoir écouté mes plaintes pendant 2 ans avant de m'abandonner. Lisa merci pour ta douceur, ton écoute et tes conseils. Nathan merci pour les rires, les jeux, les réflexions philosophiques et les cours de salsa.

Je remercie aussi à tous les doctorants, alternants et stagiaires que j'ai croisés, avec une pensée particulière pour les plus jeunes membres de EPIC qui ont fortement égayé ma dernière année. Guigui pour ton soutien et les nocturnes au 6^{ème}, Fabibou pour ton optimisme et tes talents de pongiste et Lina pour ton rire discret et les repas le midi. William, muchas gracias por la bolsa de bicicleta y por todo lo demás.

Enfin, merci à mes proches, amis et famille, pour le soutien et pour avoir fait semblant de comprendre ce que je faisais pendant 3 ans. À Yann et Timothée pour m'avoir accompagnée de l'ONERA à l'Océan Atlantique. À mes ami.e.s, sur Paris ou ailleurs, pour les moments de décompression. À ceux qui sont venus me voir soutenir. À ma sœur.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : État de l'art	5
1.1 Les composites à matrices céramiques (CMC)	6
1.1.1 Généralités.....	6
1.1.2 L'introduction d'une tolérance à l'endommagement	6
1.2 Les procédés d'élaboration des CMC oxyde/oxyde	8
1.2.1 Description des principaux constituants.....	8
1.2.2 Les procédés d'élaboration classiques pour les CMC oxyde/oxyde	10
1.2.3 L'imprégnation de mèches en continu.....	14
1.2.4 La pégosité des matériaux pré-imprégnés	16
1.3 Les suspensions d'oxydes.....	16
1.3.1 Généralités.....	16
1.3.2 Dispersion et stabilité	17
1.3.3 Rhéologie des suspensions	19
1.3.4 Les additifs autres que dispersants	21
1.3.5 La mise en suspension de l'alumine	22
1.4 Les comportements et propriétés mécaniques des CMC oxyde/oxyde	30
1.4.1 Comportement à température ambiante.....	30
1.4.2 Influence du titre des mèches	38
1.4.3 Influence de la température	40
1.4.4 Influence d'une matrice bimodale	44
1.5 Résumé	46
Chapitre 2 : Matériels, matières premières et méthodes.....	47
2.1 Introduction	48
2.2 Procédé d'élaboration des CMC.....	48
2.2.1 Description du procédé.....	48
2.2.2 Les matières premières	52

2.2.3	Caractérisations des matières premières	53
2.3	Préparation et caractérisations des suspensions.....	53
2.3.1	Formulation des suspensions	53
2.3.2	Rhéologie.....	54
2.3.3	Stabilité.....	54
2.3.4	Granulométrie.....	55
2.4	Caractérisations des mèches imprégnées.....	56
2.4.1	Mesures d’emport.....	56
2.4.2	Flexibilité.....	56
2.5	Caractérisations morphologiques des composites	57
2.5.1	Etude de la porosité	57
2.5.2	Caractérisations microstructurales.....	58
2.5.3	Étude du frittage : mesures dilatométriques	60
2.5.4	Contrôle non destructif par thermographie infrarouge	60
2.6	Caractérisations mécaniques des composites	62
2.7	Conclusions	64
Chapitre 3 : Formulation de suspensions aqueuses d’alumine compatibles avec le procédé d’élaboration de CMC oxyde/oxyde		65
3.1	Objectifs du chapitre.....	66
3.2	Étude de la compatibilité avec la ligne d’imprégnation	66
3.2.1	Étude préliminaire	66
3.2.2	Choix des additifs organiques.....	68
3.3	Influence de la composition des suspensions sur leurs propriétés.....	68
3.3.1	Formulations retenues des suspensions	68
3.3.2	Optimisation rhéologique	70
3.3.3	Étude de stabilité	75
3.4	Production de mèches imprégnées et caractérisations.....	78
3.4.1	Procédé d’imprégnation.....	78
3.4.2	Hygroscopie et flexibilité	80
3.4.3	Aspect des mèches imprégnées	83
3.4.4	Etude de reproductibilité sur la composition B5G20	86

3.5	Conclusions	88
Chapitre 4 : Élaboration de composites alumine/alumine à partir des mèches imprégnées		89
4.1	Objectifs du chapitre.....	90
4.2	Étude de la dégradation thermique des organiques pendant le cycle en autoclave	90
4.2.1	Analyses thermiques.....	90
4.2.2	Modélisation du taux de dégradation thermique	92
4.2.3	Définition des cycles thermiques en autoclave pour chaque plastifiant	94
4.3	Étude du frittage	97
4.3.1	La transformation de la boehmite à haute température	97
4.3.2	Densification de la matrice	99
4.4	Caractérisation des composites après élaboration par pressage en autoclave et frittage	102
4.4.1	Influence du taux de sorbitol	102
4.4.2	Influence de la nature du plastifiant	104
4.4.3	Influence de la boehmite dans une suspension contenant du glycérol	107
4.4.4	Etude de la répartition de la porosité dans les composites	111
4.4.5	Conclusions partielles.....	116
4.5	Ouverture : élaboration par dépose automatisée de fibres (AFP).....	117
4.5.1	Procédé de fabrication d'une plaque par AFP	118
4.5.2	Caractérisation de la plaque élaborée	120
4.6	Conclusions	122
Chapitre 5 : Comportement mécanique des CMC alumine/alumine		125
5.1	Objectifs du chapitre.....	126
5.2	Comportement mécanique des CMC à très forte porosité (> 30 % vol)	126
5.3	Comportement mécanique des CMC à partir de mélanges glycérol-boehmite	128
5.3.1	Comportement en flexion 4 points	129
5.3.2	Comportement en traction	135
5.3.3	Conclusions partielles.....	147
5.3.4	Comportement mécanique en traction de la plaque réalisée par AFP	148
5.4	Élaboration de CMC à matrice à répartition bimodale de la granulométrie	150

Sommaire

5.4.1	Influence sur les suspensions.....	150
5.4.2	Influence sur la microstructure des composites.....	153
5.4.3	Influence sur le comportement mécanique en traction	157
5.5	Conclusions	161
	Conclusion générale	163
	Références	169

Introduction générale

L'industrie aéronautique doit répondre à des normes environnementales plus strictes tout en assurant sa rentabilité économique. Puisque la tendance n'est pas à la diminution du trafic aérien, l'une des réponses à ces défis est d'améliorer le rendement des systèmes de propulsion. Cela peut être réalisé en allégeant les structures des avions, grâce à l'utilisation de matériaux de faible densité comme les composites. Dans ce cadre-là, de plus en plus de structures métalliques ont été remplacées par des pièces en Composites à Matrice Organique (CMO) depuis les années 1970. Le récent A350 d'Airbus a atteint une composition à 50 % en masse de composites, ce qui permet une réduction de 20 % de la masse à vide. Les CMO remplacent notamment les alliages d'aluminium dans le fuselage des appareils ou les ailes, c'est-à-dire dans les pièces dont les températures de fonctionnement sont suffisamment faibles, en raison de la nature de la matrice.

Un deuxième levier est l'augmentation des températures de fonctionnement des moteurs, qui sont aujourd'hui restreintes par les températures limites des superalliages métalliques. Pour cela, les motoristes considèrent depuis quelques années les Composites à Matrice Céramique (CMC), constitués d'une matrice céramique renforcée par des fibres longues, qui offrent à la fois une faible densité et une résistance à des températures élevées. Comparés à des céramiques monolithiques, les CMC possèdent une certaine tolérance à l'endommagement lorsque la propagation des fissures à travers les fibres est évitée [1].

Aujourd'hui, les CMC les plus avancés sont à base de fibres et de matrice en carbone (C/C), excellents en matière de résistance à très haute température, mais sensibles à l'oxydation. Ceux-ci sont déjà employés de manière industrielle dans les freins des avions. Les composites à base de carbure de silicium (SiC/SiC) sont également bien étudiés et déjà intégrés dans des parties chaudes des avions, notamment comme anneaux de turbine (moteur LEAP de CFM International). Ils offrent d'excellentes propriétés mécaniques à très haute température (~1600 °C) mais leurs coûts de production sont très élevés et ils sont peu résistants à l'oxydation pour des températures intermédiaires (600-800 °C) [2]. Ainsi, pour des applications jusqu'à des températures de l'ordre de 800 à 1000 °C, les CMC oxyde/oxyde sont considérés pour leur résistance intrinsèque à l'oxydation et leurs coûts de production réduits comparés aux SiC/SiC. Ils possèdent néanmoins des performances mécaniques plus modérées [3].

Les CMC oxyde/oxyde sont moins industrialisés que les autres natures de CMC, étant plus récents. Les fibres d'oxyde notamment sont commercialisées depuis moins longtemps que les fibres C ou SiC. Au début des années 1990, la société américaine 3M a introduit les fibres Nextel™610 et 720, composées d'alumine et de silice et possédant des résistances à la traction et au fluage remarquablement élevées [4]. Depuis, ces fibres sont couramment utilisées pour développer des CMC oxyde/oxyde, et les récentes améliorations de leurs performances favorisent l'émergence de ces matériaux. Ainsi, les oxyde/oxyde commencent à émerger dans des applications thermomécaniques à des températures intermédiaires et des chargements mécaniques modérés, comme dans les arrière-corps des moteurs.

L'année 2016 a marqué le début de l'utilisation de ces CMC dans des moteurs commerciaux, avec la certification par la FAA (*Federal Aviation Administration*) du plug et du mélangeur en CMC oxyde/oxyde du moteur Passport 20 de General Electric [5].



Figure 0-1 : Mélangeur en CMC oxyde/oxyde sur le moteur de General Electric Passport 20 [5].

Plusieurs freins à une industrialisation plus poussée de ces matériaux subsistent, notamment la diversité des procédés d'élaboration, l'hétérogénéité des microstructures et des propriétés mécaniques. Les CMC oxyde/oxyde sont dits à matrice « faible ». Leur matrice possède une porosité élevée à petite échelle, ce qui permet la déviation de fissure à l'interface fibre-matrice et autorise un endommagement diffus permettant la tolérance à l'endommagement. Ainsi, le contrôle de cette porosité nanométrique dans le procédé d'élaboration est un point clé du développement de ces matériaux. Les propriétés mécaniques des CMC oxyde/oxyde dépendent de leurs microstructures, qui diffèrent fortement en matière de nature de matrice (alumine, silice, mullite), taux de fibres et porosité. La plupart des études se concentrent sur les caractérisations microstructurales et mécaniques ou thermomécaniques de CMC oxyde/oxyde à base de tissés 2D de fibres d'alumine Nextel™. Le DLR a par exemple développé un CMC alumine/alumine nommé WHIPOX™ par une technique d'enroulement filamenteuse en continu [6]. Les CMC alumine/alumine et alumine/aluminosilicate sont les nuances les plus étudiées. Toutefois, le développement lui-même des matériaux reste très peu documenté.

Cette thèse s'appuie sur des travaux antérieurs menés à l'ONERA [7,8], qui ont étudié un CMC tissé 2D alumine/alumine développé à l'ONERA par un procédé d'imprégnation au pinceau, de tissus de fibres Nextel™ 610, par une suspension aqueuse d'alumine. La microstructure et le comportement mécanique de ce matériau ont d'abord été étudiés à température ambiante [9], puis des travaux sur la caractérisation et la modélisation du comportement mécanique en température ont été menés [10,11]. Bien que ces matériaux modèles présentent des propriétés mécaniques intéressantes, la microstructure reste à améliorer. En effet, des macropores, dus à des manques de matière, sont présents et localisés entre les plis. Ces défauts pourraient être partiellement éliminés en automatisant le procédé, ce qui permettrait de déposer la matrice de façon plus homogène et éviter les zones sèches observées.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. La présente étude, en collaboration avec l'IRT Saint Exupéry et l'ICA, s'intéresse à une nouvelle voie d'élaboration de CMC alumine/alumine, par imprégnation de mèche en continu. L'intérêt de cette méthode d'imprégnation est de réduire les coûts en fibres, d'améliorer la qualité de l'imprégnation et d'automatiser le procédé de fabrication des composites, en étant notamment compatible avec une mise en forme de composites par dépose automatisée de fibres.

Ainsi, différentes compositions de suspensions seront mises au point pour élaborer des composites alumine/alumine par un procédé d'imprégnation de mèche en continu, suivi d'un drapage manuel, d'un passage en autoclave, puis d'un frittage final. Après frittage des composites, les relations composition-procédé-microstructure-propriétés mécaniques seront étudiées.

Ce mémoire s'articule en 5 chapitres. Le premier propose un état de l'art bibliographique sur les composites à matrice céramique oxyde/oxyde. Après un rappel général sur les CMC et la notion de matrice faible, les principaux procédés d'élaboration en voie liquide des CMC oxyde/oxyde sont décrits. Un paragraphe se concentre sur les suspensions d'oxydes et plus particulièrement sur la mise en suspension de l'alumine. Une synthèse des comportements et des propriétés mécaniques des CMC oxyde/oxyde est faite, d'abord à température ambiante, puis à haute température. Les influences du titre des mèches et d'une matrice de granulométrie bimodale sont également traitées.

Le second chapitre présente l'ensemble des matériels, matières premières et méthodes utilisés dans le cadre de cette thèse. Chaque étape du procédé d'élaboration défini est illustrée ainsi que les matières premières choisies. Les techniques de caractérisation des suspensions, comme la rhéologie ou la sédimentation, sont spécifiées. Enfin, les méthodes et les moyens de caractérisation de la microstructure et du comportement mécanique des matériaux finaux sont également décrits.

Le troisième chapitre décrit l'étude de la formulation de suspensions aqueuses d'alumine compatibles avec le procédé d'élaboration de CMC alumine/alumine défini dans cette thèse. La suspension utilisée dans les travaux cités précédemment est utilisée comme point de départ pour la formulation d'une suspension compatible avec le procédé d'imprégnation de mèches en continu. Par la suite, des optimisations de composition, notamment des ajouts d'agents plastifiants ou gélifiants, puis du comportement rhéologique sont menées, pour que les suspensions formulées puissent être testées sur la ligne d'imprégnation en continu. L'influence de la composition de la suspension sur l'hygroscopie, la flexibilité et les microstructures des mèches imprégnées est en particulier traitée. A la fin de ce chapitre, trois suspensions prometteuses sont considérées.

Le quatrième chapitre traite de la réalisation de CMC alumine/alumine à partir des mèches imprégnées. Premièrement, une modélisation de la dégradation thermique des additifs organiques contenus dans les suspensions est mise en œuvre, afin de définir des cycles thermiques en autoclave. Ces cycles sont utilisés pour élaborer des CMC, dont les microstructures sont caractérisées après frittage. Une attention particulière est portée à la répartition de la porosité dans les microstructures, avec une étude par porosimétrie à intrusion mercure et tomographie aux rayons X. L'évolution et la densification de la matrice au cours du frittage sont étudiées. Un paragraphe d'ouverture étudie l'élaboration d'un

CMC alumine/alumine par dépose automatisée de fibre de mèches imprégnées par une des suspensions retenues.

Enfin, le cinquième chapitre investigate le comportement mécanique à température ambiante des différentes nuances de CMC élaborées, par essais de flexion 4 points et de traction. Un scénario d'endommagement est proposé pour chaque nuance. Parallèlement, l'influence d'une double répartition granulométrique de poudre d'alumine dans la suspension est étudiée, à la fois sur les suspensions elles-mêmes et sur les CMC résultants.

Finalement, une conclusion générale récapitule la démarche suivie et les principaux résultats obtenus. Des perspectives de poursuite d'étude sont également proposées.

Chapitre 1 :

État de l'art

1.1	Les composites à matrices céramiques (CMC)	6
1.1.1	Généralités	6
1.1.2	L'introduction d'une tolérance à l'endommagement	6
1.2	Les procédés d'élaboration des CMC oxyde/oxyde	8
1.2.1	Description des principaux constituants	8
1.2.2	Les procédés d'élaboration classiques pour les CMC oxyde/oxyde	10
1.2.3	L'imprégnation de mèches en continu.....	14
1.2.4	La pégiosité des matériaux pré-imprégnés	16
1.3	Les suspensions d'oxydes.....	16
1.3.1	Généralités	16
1.3.2	Dispersion et stabilité	17
1.3.3	Rhéologie des suspensions	19
1.3.4	Les additifs autres que dispersants	21
1.3.5	La mise en suspension de l'alumine	22
1.4	Les comportements et propriétés mécaniques des CMC oxyde/oxyde	30
1.4.1	Comportement à température ambiante.....	30
1.4.2	Influence du titre des mèches	38
1.4.3	Influence de la température	40
1.4.4	Influence d'une matrice bimodale	44
1.5	Résumé	46

1.1 Les composites à matrices céramiques (CMC)

1.1.1 Généralités

Les normes environnementales du domaine aéronautique demandent une réduction de l'émission de gaz à effet de serre, ce qui passe notamment par une diminution de la masse des avions ainsi qu'une augmentation des températures de fonctionnement des moteurs. Dans ce contexte, les composites à matrices céramiques (CMC) sont considérés pour leur faible densité et leurs propriétés thermomécaniques intéressantes : résistance et rigidité élevées. Comparés à des céramiques monolithiques, ils possèdent une certaine tolérance à l'endommagement lorsque la propagation des fissures à travers les fibres est évitée [1]. Le renfort fibreux de ces matériaux peut être à base de fibres courtes, fibres longues, ou whiskers. Les fibres longues tissées sont couramment utilisées, notamment en aéronautique et aérospatial. Aujourd'hui, les CMC les plus avancés sont les composites C/C, excellents en matière de résistance à haute température mais sensibles à l'oxydation. Une autre nature de CMC bien étudiée sont les composites à fibres et matrice en carbure de silicium (SiC/SiC), qui offrent d'excellentes propriétés mécaniques à très haute température. Cependant, leurs coûts de production sont élevés et ils sont peu résistants à l'oxydation pour des températures modérées (600 – 1000 °C), ce qui accélère leur dégradation dans les environnements de combustion [2,12] et nécessite leur protection par des barrières environnementales. Plus récemment, des composites à base oxyde ont été développés. Ils sont naturellement plus stables en atmosphère oxydante et offrent une réduction significative des coûts de production face au SiC/SiC, notamment car le revêtement des fibres n'est pas nécessaire. Cependant, ils sont moins stables à haute température et possèdent des performances mécaniques plus modérées [3]. Ils font alors d'excellents candidats pour des applications à des températures de l'ordre de 800 – 1000 °C, sous des chargements mécaniques modérés, comme par exemple des arrière-corps.

1.1.2 L'introduction d'une tolérance à l'endommagement

Les céramiques monolithiques possèdent de bonnes propriétés en environnements sévères et notamment à haute température. Cependant, elles présentent une faible ténacité et un mode de rupture fragile, lié à la propagation brutale et catastrophique de fissures. Pour contrer cela, les CMC ont été développés, notamment en utilisant des renforts de fibres longues. Le rôle de la matrice est de maintenir le renfort fibreux pour former un composite. Elle supporte la majeure partie de la charge hors axes des fibres, et transmet la charge entre les fibres [13]. La déformation à rupture de la matrice étant généralement inférieure à celle des fibres, la matrice va subir une microfissuration pour des valeurs basses de déformation. Des mécanismes pour contrer la propagation des fissures matricielles à travers les fibres permettent alors d'induire une certaine tolérance à l'endommagement. Pour cela, la liaison fibre/matrice doit être suffisamment faible pour favoriser la déviation des fissures matricielles. Cela peut être réalisé à travers trois méthodes décrites par la Figure 1-1, qui découlent de l'interprétation des travaux de He et Hutchinson sur le comportement en propagation d'une fissure lorsqu'elle rencontre une interface [14,15].

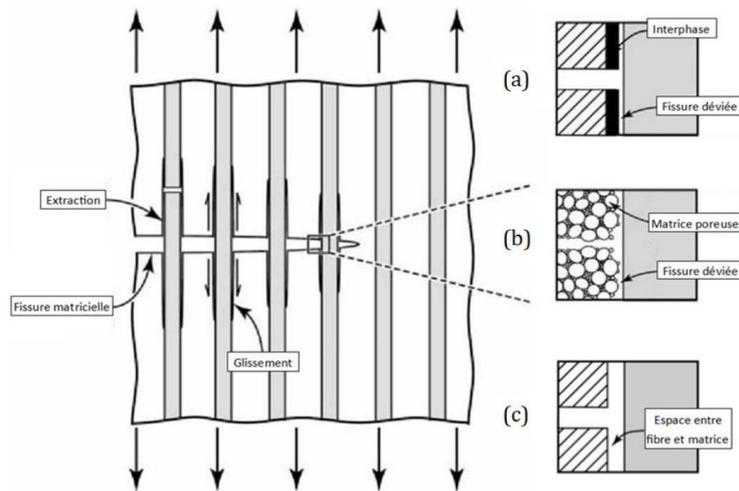


Figure 1-1 : Concepts microstructuraux permettant la déviation des fissures dans les CMC : (a) Interphase faible, (b) Matrice faible et (c) Interphase fugitive [16].

La première approche consiste à introduire une « interphase faible » entre les fibres et la matrice. Un revêtement mécaniquement faible et possédant des plans de clivage est déposé sur les fibres afin de dévier les fissures matricielles (Figure 1-1 (a)). Cette méthode est la plus courante, elle est classiquement utilisée pour des systèmes à matrice dense, avec des interphases à base de carbone et/ou de nitrure de bore (BN). L'interphase faible va jouer le rôle de « fusible mécanique », en permettant la déviation des fissures et le glissement à l'interface fibre/matrice [17]. Ces mécanismes permettent le développement de multiples fissures dans la matrice, qui produisent une déformation non élastique, et permettent aux fibres de rompre de manière décorrélée. C'est l'approche utilisée pour les composites à base de carbone ou de carbure de silicium pour des applications à très haute température.

La seconde méthode est l'utilisation d'une « matrice faible », c'est-à-dire une matrice possédant une porosité élevée à petite échelle. Evans *et al.* [18] ont mis en évidence la création d'une interface faible grâce à l'utilisation d'un revêtement des fibres très poreux. Par extension, l'élaboration d'un composite avec une matrice elle-même poreuse entraîne une déviation efficace des fissures. Ce concept, décrit par F. W. Zok et C. G. Levi [19], a été développé pour des composites à base d'oxydes pour plusieurs raisons :

- La possibilité de produire une structure de pores contrôlée dans la matrice à des températures inférieures aux températures de dégradation des propriétés des fibres plus facilement qu'avec des carbures ou nitrures ;
- L'absence de revêtements pour les fibres oxyde, notamment à cause de problèmes de compatibilité thermochimique, résistance à l'oxydation à température élevée et température de traitement modérée ;
- La résistance intrinsèque à l'oxydation des fibres et de la matrice oxyde.

Le principe réside dans la différence entre le module d'élasticité des fibres et celui, très inférieur, de la matrice poreuse. La Figure 1-2 illustre les conditions pour lesquelles les fibres sont déviées à l'interface fibre/matrice, en fonction de deux rapports : celui des ténacités de l'interface et de la fibre, et celui des modules d'Young de la matrice et de la fibre. Lorsqu'une fissure arrive à la surface d'une fibre,

elle requiert une concentration de contraintes élevée afin de passer à travers la fibre (Figure 1-1 (b)). Mattoni *et al.* [20] ont évalué la tolérance à l'endommagement d'un CMC en fonction des gammes de porosité de la matrice. Pour une porosité matricielle de l'ordre de 30-40 % vol, les faciès de rupture présentent un déchaussement étendu des fibres. Pour une densité matricielle plus élevée, les ruptures de fibres sont plus corrélées, et la ténacité diminue. La matrice doit donc être suffisamment faible pour permettre la tolérance à l'endommagement recherchée, tout en gardant une certaine résistance pour garantir des propriétés hors axe et inter-laminaires acceptables.

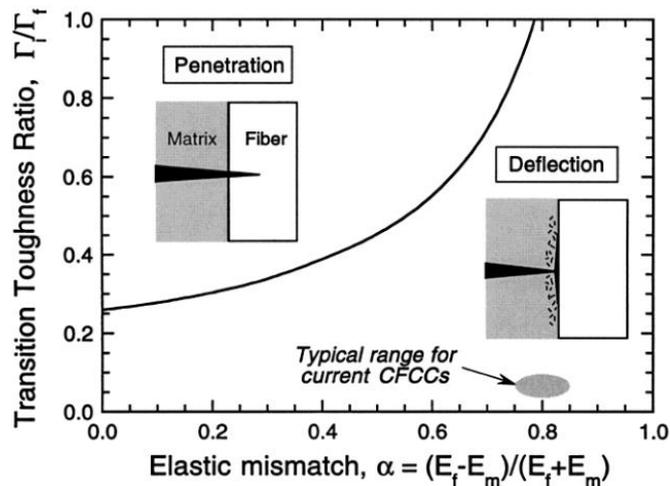


Figure 1-2 : Interactions des fissures avec les interfaces fibre/matrice dans les CMC à matrice poreuse [19].

La dernière technique, plus rare, est « l'interphase fugitive ». Elle consiste à déposer une interphase sur les fibres, puis à l'éliminer par un traitement thermique (Figure 1-1 (c)).

Ce manuscrit s'intéressera aux CMC oxyde/oxyde, qui sont basés sur le principe de matrice faible. Ils possèdent donc à la fois un coût d'élaboration et un coût en fibres inférieurs à celui des CMC classiques SiC/SiC [21].

1.2 Les procédés d'élaboration des CMC oxyde/oxyde

1.2.1 Description des principaux constituants

La société 3M commercialise depuis les années 90 des fibres longues d'oxydes Nextel™, qui sont les fibres les plus matures en matière de production industrielle et les plus utilisées dans la fabrication de CMC oxyde/oxyde. Les fibres Nextel™ sont produites via un procédé de filage sol-gel. Leur microstructure est fine, ce qui leur confère de bonnes propriétés mécaniques [4]. Les fibres les plus couramment utilisées sont les références Nextel™610 et les Nextel™720 [21].

La première est composée d'alumine alpha pure et offre une meilleure résistance en traction et globalement de meilleures propriétés mécaniques jusqu'à 1000 °C grâce à sa microstructure composée de grains de petites tailles (diamètre < 500 nm). La microstructure de la fibre N610 observée au Microscope Électronique en Transmission (MET) est présentée sur la Figure 1-3. Les grains d'alumine ont une orientation préférentielle dans l'axe de la fibre.

La deuxième est composée en masse de 85% d'alumine alpha et de 15% de silice, sous forme d'agrégats de mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) d'environ 500 nm qui renferment des plus petits grains d'alumine alpha [22]. Sa microstructure est illustrée à la Figure 1-4 : la même orientation des grains dans l'axe de la fibre est visible. La fibre N720 possède un diamètre légèrement supérieur à celui de la N610, ainsi qu'une contrainte à rupture et un module d'Young à température ambiante plus faibles à cause de la présence de silice. Cependant, elle offre une meilleure résistance au fluage jusqu'à des températures plus élevées, de l'ordre de 1200 °C. Ces fibres sont tissables et 3M, propose également des tissus 2D (satin de 8 ou de 4) de N610 et N720. La suite de cet état de l'art se concentrera donc sur des composites élaborés à partir de ces deux natures de fibres.

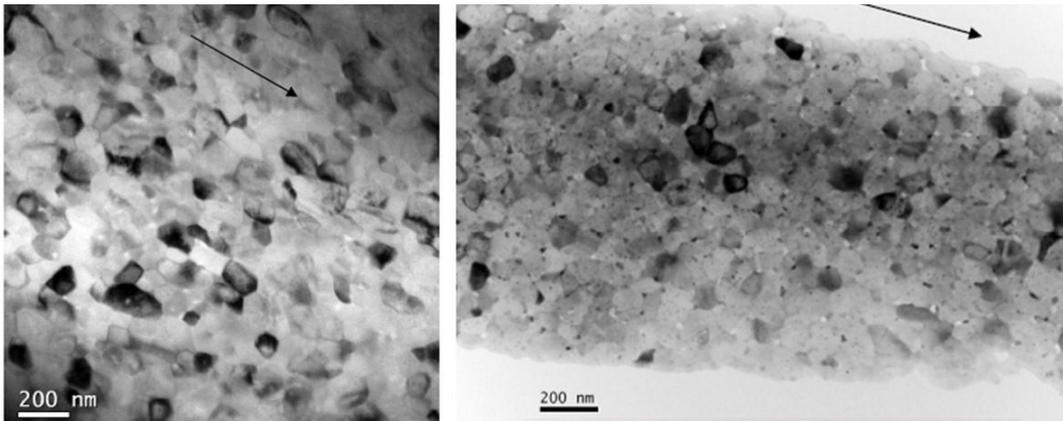


Figure 1-3 : Microstructure d'une fibre Nextel™610 présentant une légère texturation morphologique dans l'axe de la fibre représenté par les flèches [23].

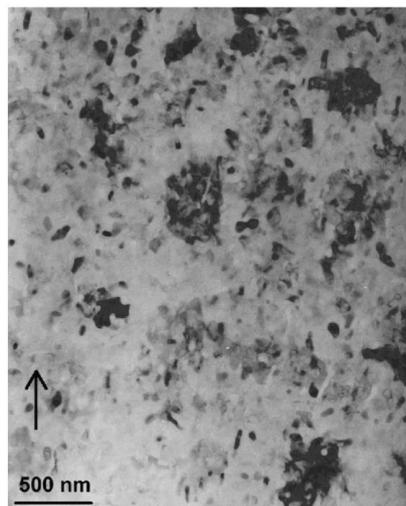


Figure 1-4 : Microstructure d'une fibre Nextel™720 composée de grains de mullite aux contours irréguliers contenant des particules sphériques et allongées d'alumine alpha (préférentiellement alignées dans l'axe de la fibre, représenté par la flèche) [22].

En ce qui concerne la matrice, les principales natures étudiées sont à base d'alumine-silice, alumine-mullite, alumine-zircone, alumine ou mullite. Généralement, la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) est introduite afin d'améliorer la stabilité thermique de la matrice poreuse. La zircone combinée à de la mullite permet également une stabilisation de la matrice [24]. Pour des applications à haute température, la silice est évitée, même sous forme de mullite, en raison de sa dégradation en environnements riches

en eau et en carburant [25]. C'est dans ces environnements que des systèmes alumine-YAG sont étudiés [26].

1.2.2 Les procédés d'élaboration classiques pour les CMC oxyde/oxyde

Les procédés d'élaboration des CMC oxyde/oxyde comportent trois principales étapes : l'imprégnation du renfort fibreux, la mise en forme, puis le frittage. L'imprégnation par voie liquide avec une suspension aqueuse est un procédé relativement facile à mettre en œuvre et qui limite les coûts de production par rapport à d'autres procédés par voie gazeuse par exemple. Une des méthodes bien décrite dans la littérature est la méthode « pre-preg », qui utilise des tissés 2D de fibres. Plusieurs sortes de tissage sont disponibles, le plus courant étant un tissage en satin de 8 de mèches à 1500 deniers (références : DF-11 pour Nextel™610 et EF-11 pour Nextel™720). Des tissés 2D sont imprégnés par une suspension aqueuse, les plis pré-imprégnés résultants sont appelés pre-preg. Ils sont ensuite mis en forme par un empilement suivi d'une consolidation (Figure 1-5).

L'ONERA a développé un CMC Nextel™610/alumine par imprégnation manuelle au pinceau, empilement dans un moule et pressage sous bâche à vide [7,8]. Guglielmi *et al.* [27] ont également développé un CMC Nextel™610/alumine par infiltration des tissus de fibres par plongée dans une suspension aqueuse, empilement et pressage à froid. Puchas *et al.* [28] ont mis en œuvre un CMC Nextel™610/alumine-zircone par laminage au rouleau de pre-preg.

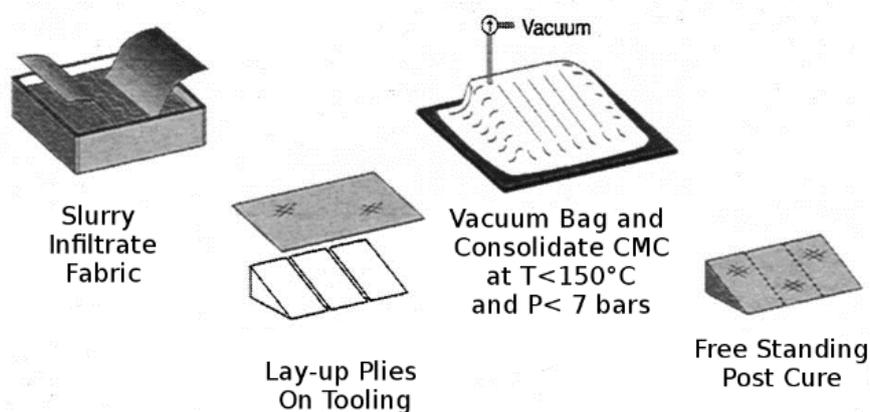


Figure 1-5 : Etapes d'imprégnation et mise en forme d'un CMC oxyde/oxyde via le procédé pre-preg [29].

Une autre voie de mise en forme est l'enroulement filamentaire de mèches imprégnées, qui est une technique de mise en forme conventionnelle pour des pièces de révolution. Le DLR a développé un CMC poreux appelé WHIPOX™ [6,30] par une technique d'enroulement filamentaire en continu, décrite par la Figure 1-6. Des fibres d'alumine sont imprégnées d'une suspension aqueuse d'alumine ou de mullite. L'utilisation de mèches de fibres plutôt que des tissés 2D permet une importante réduction des coûts. En effet, les fibres d'oxydes constituent jusqu'à 70% du coût total d'un oxyde/oxyde [31]. Utiliser des mèches comme renfort fibreux plutôt que des tissés permet de s'affranchir du coût du tissage, et il existe des mèches à nombre de filaments (deniers) plus élevés qui permettent une seconde

réduction des coûts de production. 3M a estimé une réduction des coûts de 60 % par kilo entre des mèches à 1500 denier et les mêmes mèches à 10 000 denier [31].

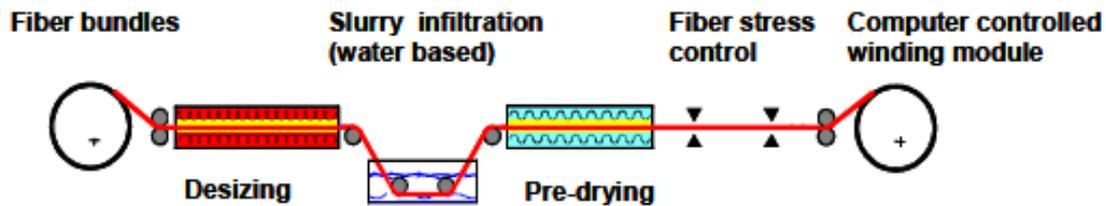


Figure 1-6 : Procédé de mise en forme du CMC oxyde/oxyde Whipox™ [6].

La dernière étape pour obtenir le composite final consiste en un frittage, c'est-à-dire un traitement de densification, partielle ou totale, à haute température mais inférieure à la température de fusion de la poudre céramique. Différentes techniques de frittage existent : en phase solide ou en phase liquide, sous air ou sous atmosphère contrôlée, sans contrainte mécanique ou bien sous charge. Le frittage permet d'établir des liaisons entre les grains de la matrice ainsi que des liaisons fibres/matrice. Un compromis entre une tenue mécanique suffisante et le niveau de porosité est nécessaire. Si la température de frittage est trop élevée ou sa durée trop longue, la densification de la matrice est trop importante pour obtenir le concept de CMC à matrice faible recherché. Cela peut également produire une dégradation prématurée des fibres oxydes [32].

Lors du frittage de CMC oxyde/oxyde, les comportements dilatométriques des fibres et de la matrice sont très différents. Les fibres subissent peu d'évolutions microstructurales et ont un comportement dilatométrique classique et réversible de dilatation/contraction lors des étapes de chauffe/refroidissement du cycle thermique. La matrice va quant à elle subir des transformations physico-chimiques et microstructurales importantes lors de ce premier cycle thermique auquel elle est exposée : séchage, déliantage, prise de retrait liée à la densification. Un fort différentiel de comportement dilatométrique caractérise donc les fibres et la matrice d'un CMC oxyde/oxyde lors de son premier cycle thermique. Le retrait de frittage de la matrice peut notamment entraîner la formation de microfissures dans les zones riches en matrice, principalement dans la direction normale à celle des fibres. Simon *et al.* [33] se sont intéressés à la présence de microfissures matricielles dans un CMC Nextel™610/mullite. Elles sont décrites comme liées au retrait de frittage, qui est un phénomène volumique, qui se trouve limité par la présence des fibres en contact avec la matrice. Ainsi, le frittage provoque une fissuration matricielle dans les directions perpendiculaires à celles des fibres du composite.

La Figure 1-7 présente une microstructure typique d'un CMC à matrice faible Nextel™720/mullite-alumine. Des microfissures de retraits perpendiculaires aux fibres sont visibles dans les zones riches en matrice.

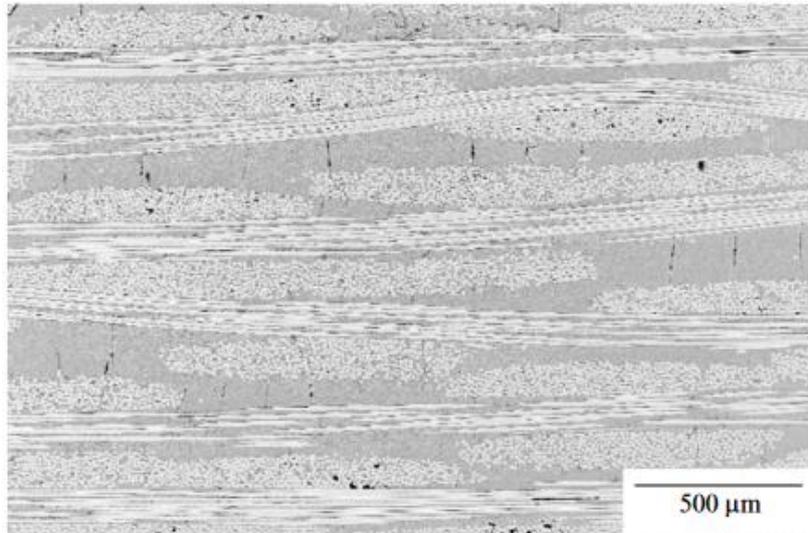


Figure 1-7 : Microstructure d'un composite Nextel™720/mullite-alumine [3].

La Figure 1-8 présente la microstructure d'un CMC alumine/alumine développé à l'ONERA par empilement de plis 2D pré-imprégnés manuellement [7]. Des pores de plusieurs centaines de micromètres sont visibles dans les zones riches en matrice (Figure 1-8 (a)). Ces derniers risquent à la fois de favoriser un délaminage et d'amorcer des microfissures (Figure 1-8 (b)).

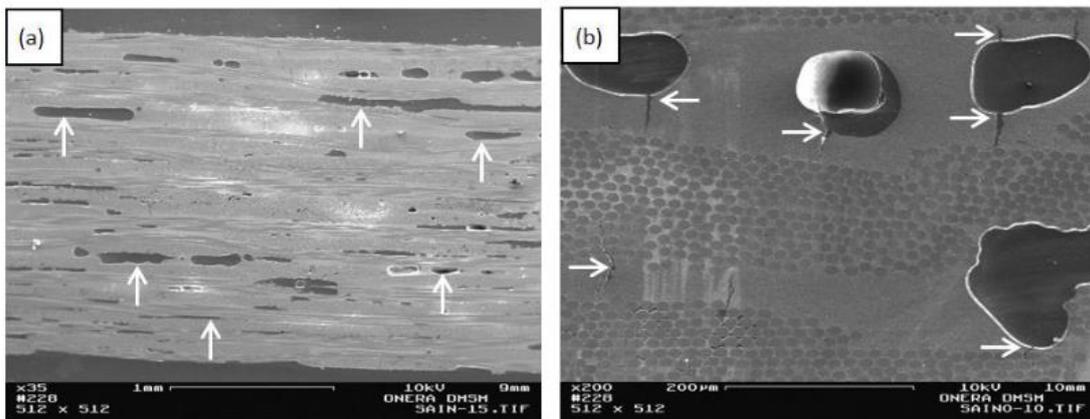


Figure 1-8 : Microstructures d'un Nextel™610/alumine par voie pre-preg [7].

C. Ben Ramdane *et al.* [7] ont défini trois types de porosité :

- La macroporosité, qui correspond à de zones non imprégnées inter ou intra-toron, *i.e.* des pores de diamètres supérieurs à 10 μm ;
- La microporosité, constituée de pores plus petits (diamètres compris entre 0,1 et 10 μm) et de microfissures ;
- La nanoporosité localisée au sein de la matrice, constituée d'un réseau de pores interconnectés de petites tailles (diamètres < 0,1 μm) répartis de manière homogène au sein de la matrice et qui confère son caractère mécaniquement faible.

Des observations MEB après polissage ionique du même CMC (Figure 1-9) permettent de visualiser ces différents types de porosité à l'échelle de la matrice. La porosité matricielle, aux échelles

nanométrique et micrométrique, est présentée par la Figure 1-9 (a) et (b). Des microfissures matricielles, intra et inter-toron, correspondant aux fissures de retrait de la matrice, sont perpendiculaires aux directions longitudinales des fibres (Figure 1-9 (c)). Enfin, des macropores intra-toron dus à une mauvaise imprégnation locale sont illustrés par la Figure 1-9 (d).

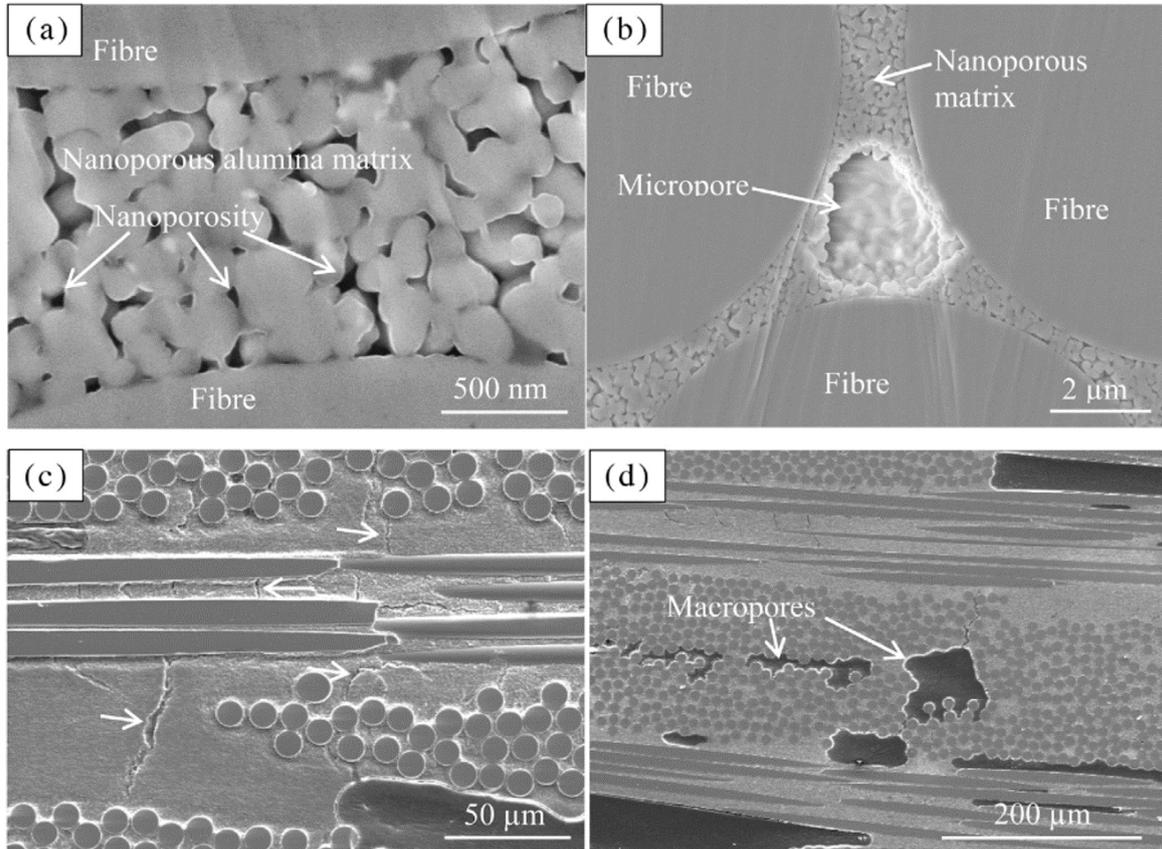


Figure 1-9 : Microstructure du CMC N610/alumine à renfort tissé 2D ONERA [9] : (a) Nanoporosité de la matrice, (b) Micropore entre trois fibres, (c) Fissures de retrait de frittage de la matrice perpendiculaires aux plis et (d) Macropores intra-pli.

La Figure 1-10 compare les surfaces et les microstructures obtenues pour différents CMC oxyde/oxyde à base de fibres Nextel™610. Le premier, UMOX™, est un CMC oxyde à interphase fugitive développé par le groupe Airbus depuis les années 1995. Sa matrice est constituée de mullite et de SiOC, elle est densifiée par infiltration, réticulation et pyrolyse de polymères (PIP pour Polymer Infiltration and Pyrolysis). Il présente entre 48 et 50 %vol de fibres et entre 10 et 12 %vol de porosité [6]. Le second, WHIPOX™, est le composite développé par le DLR par enroulement filamentaire comme décrit précédemment (Figure 1-6). Sa matrice est en alumine et il s'agit d'un composite à matrice faible. Les taux de fibres obtenus varient entre 34 et 43 %vol et la porosité entre 18 et 32 %vol, notamment en fonction de l'orientation des fibres choisie pour l'enroulement. Le dernier, OXIPOL™, est élaboré par PIP et possède une interphase fugitive. Il possède une matrice en SiOC, une porosité de l'ordre de 10 %vol et un taux de fibres de l'ordre de 42 %vol.

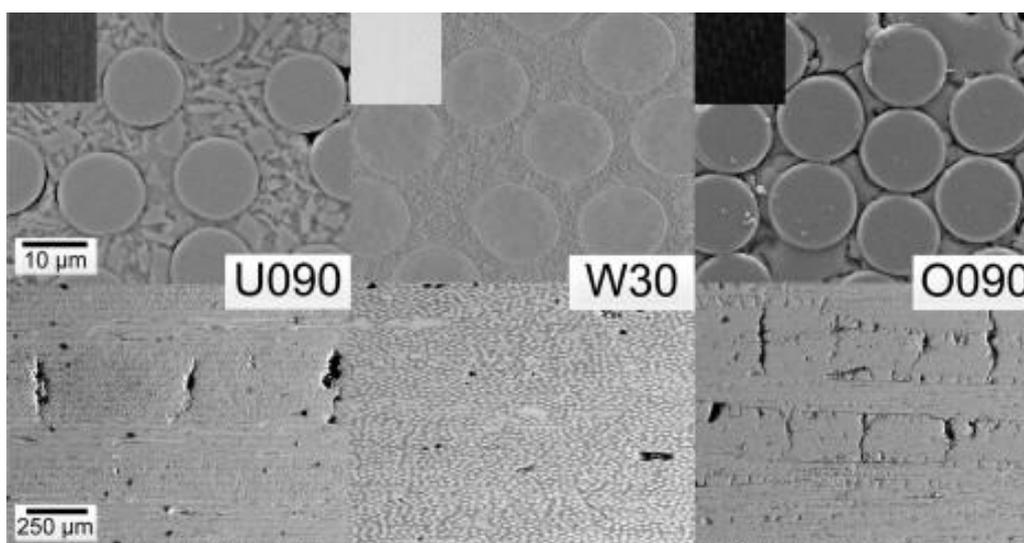


Figure 1-10 : Surface et différents grossissements des microstructures des CMC UMOX™ (U090), WHIPOX™ (W30) et OXIPOL (O090) [30].

Bien qu'étant l'un des plus poreux parmi les 4 matériaux présentés, le WHIPOX démontre une haute qualité d'imprégnation intra-toron, ainsi que peu de pores de grande dimension. Ainsi, la qualité de l'imprégnation et le procédé mis en œuvre influencent la microstructure finale et la présence ou non de macropores.

1.2.3 L'imprégnation de mèches en continu

Dans le domaine des composites à matrices organiques (CMO), une des méthodes d'imprégnation conventionnelles est l'imprégnation en continu de mèches de fibres par une résine polymère. Cela permet d'obtenir des mèches pré-imprégnées, appelées « tow-preg ». Ces dernières sont compatibles avec un procédé de dépose automatisée de fibres (AFP pour Automated Fibre Placement) afin de mettre en forme un composite qui est ensuite consolidé. L'automatisation du drapage permet d'augmenter la cadence et la reproductibilité de la dépose par rapport à un procédé manuel, ainsi que de réduire les coûts de cette étape de la fabrication d'un composite. Comparée à l'utilisation de tissés pré-imprégnés (pre-preg), l'imprégnation de mèches plutôt que de tissés 2D offre une réduction des coûts en fibres et facilite la fabrication des pièces de formes complexes [34]. Des mèches de fibres, classiquement de carbone, sont imprégnées par une résine polymère thermodurcissable ou thermoplastique.

Ce procédé d'imprégnation de mèches en continu est peu étudié pour les CMC. Il offrirait une réduction des coûts similaire, bien que les CMC et les CMO ne présentent pas exactement les mêmes contraintes d'élaboration. Il faut également préciser que l'enroulement filamentaire précédemment présenté ne permet pas d'obtenir des tow-preg stockables. En effet, les mèches produites sont utilisées directement pour la fabrication et le cahier des charges les concernant (pégosité, flexibilité, ...) est moins contraignant que pour des tow-pregs.

Seule l'entreprise 3M a récemment (en 2020) commercialisé un tow-preg expérimental : des mèches de fibres Nextel™610 imprégnées par une suspension aqueuse d'alumine compatible avec de l'AFP [35]. Ce tow-preg est réalisé à partir d'un « spread tow », *i.e.* avec un toron volontairement élargi

avant l'imprégnation, qui ne correspond pas exactement aux mèches disponibles commercialement (Figure 1-11). Ce tow-preg permet de fabriquer des pièces en CMC oxyde/oxyde à moindre coût, en alliant fibres économiques à haut denier et méthode de fabrication à fort rendement telle que l'AFP. Ce tow-preg possède un denier de 10000, une largeur moyenne de 6,35 mm, une épaisseur moyenne de 200 μm et une teneur en suspension de 51 %m. Néanmoins, aucune information n'est disponible quant à la composition spécifique de la suspension, notamment les organiques introduits, et son procédé d'imprégnation en lui-même.



Figure 1-11 : Tow-preg Nextel™ sur un film de polyéthylène (en rouge) [35].

Des composites 20 plis 0/90° ont été réalisés par dépose automatisée du tow-preg 3M et présentent une fraction volumique de fibres de l'ordre de 41 %vol. La microstructure d'un tel composite est illustrée par la Figure 1-12. Comparée aux microstructures classiques de CMC oxyde/oxyde fabriqués par imprégnation de tissés 2D (cf Figure 1-8), la microstructure d'un composite par tow-preg présente moins de zones matricielles entre les plis. La répartition de la matrice au sein du matériau est donc plus homogène.

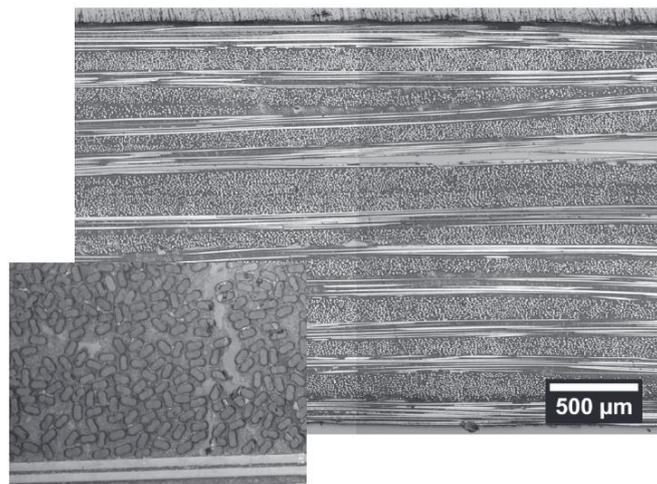


Figure 1-12 : Coupe MEB d'un CMC oxyde/oxyde 20 plis réalisé à partir du tow-preg Nextel™ [35].

Des ajouts organiques assurent une certaine pégosité du tow-preg, qui peut s'activer thermiquement selon 3M, et sont éliminés aux étapes de consolidation et frittage. En effet, la pégosité est nécessaire pour permettre la fabrication d'un composite par drapage, manuel ou automatisé, afin d'assurer une cohésion entre les plis.

La société Axiom (USA) développe également depuis 2021 des towpreg à partir de leurs matrices propriétaires et de fibres Nextel™ 610 et 720. Contrairement au procédé utilisé par 3M, Axiom assemble plusieurs mèches Nextel™ pour former une bande afin de l'imprégner. La bande est par la suite refendue (*slit tape*) pour retrouver une largeur de mèche imprégnée compatible d'une dépose par AFP.

1.2.4 La pégosité des matériaux pré-imprégnés

L'une des principales caractéristiques d'un matériau pré-imprégné, qu'il s'agisse de mèches ou de tissés, est sa pégosité. Cette dernière est essentielle pour permettre une certaine adhésion des différents plis lors de la mise en œuvre d'un composite, par placement de fibres ou bien empilement des plis. Cette problématique est commune aux domaines des CMO et des CMC. Généralement, la pégosité peut être activée grâce notamment à l'utilisation de composés réactifs à la chaleur ou à l'humidité. Cependant, si elle est trop élevée, elle rend la fabrication de composites difficile. Un excès de pégosité peut en effet interférer avec un processus de dépose automatisée de fibres par exemple. Bien que la pégosité soit considérée comme une des propriétés déterminantes des matériaux pré-imprégnés sur la faisabilité et la qualité finale d'un composite [36,37], rares sont les études qui s'y intéressent afin de la quantifier. Premièrement, car il n'existe pas de définition stricte de la pégosité. Elle peut être définie comme « le ressenti en retirant son doigt d'un matériau adhésif ou collant », ou bien comme la capacité d'un matériau pré-imprégné à adhérer à d'autres matériaux ou à lui-même après traitement [38]. Ensuite, sa quantification est délicate. Certains tests ont été développés pour caractériser la pégosité de matériaux pré-imprégnés : « probe tack test testing » ou « peel testing » [36–42]. Il s'agit de tests d'adhésion, entre le matériau et un substrat, réalisés par traction, pelage ou bien cisaillement par chevauchement. À ce jour, aucune publication sur la pégosité de pré-imprégnés pour l'élaboration de CMC n'a été répertoriée.

1.3 Les suspensions d'oxydes

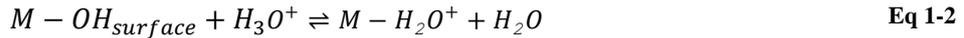
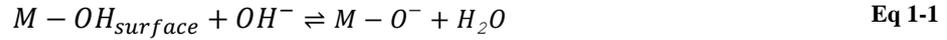
L'élaboration de composites oxyde/oxyde par imprégnation en voie liquide requiert l'utilisation d'une suspension, qui correspond, dans cette étude, à la dispersion de particules d'oxyde dans un milieu aqueux. Après séchage puis frittage, la partie inorganique de la suspension forme la matrice du composite. Son comportement rhéologique ainsi que sa stabilité doivent être adaptés au procédé d'imprégnation des fibres, afin de garantir une infiltration la plus complète et homogène possible des particules dans le renfort fibreux. Une distribution stable et uniforme des particules dans la matrice est en effet essentielle pour obtenir une microstructure satisfaisante avec une répartition homogène des pores, ainsi que pour minimiser le retrait lors du frittage [43]. Dans le cas de matériaux pré-imprégnés, les constituants de la suspension doivent également apporter une flexibilité et une pégosité suffisantes pour la mise en forme du composite.

Ce paragraphe abordera différents aspects de la formulation de suspensions (dispersion, stabilité, rhéologie) en se concentrant sur les suspensions de particules d'oxydes, et plus particulièrement sur la mise en suspension de l'alumine.

1.3.1 Généralités

Le comportement des poudres d'oxydes dispersées dans l'eau, qui est un solvant polaire, est principalement régi par la chimie de surface des particules. En effet, les groupements de surface réagissent avec la phase liquide afin de compléter leur coordinence. Ce phénomène d'hydratation

structure la répartition des charges au voisinage des particules. La distribution des charges peut être représentée par le modèle de la double couche (Figure 1-13). La surface des particules oxydes est constituée de groupements hydroxyles ($M - OH_{surface}$) amphotères, c'est-à-dire qu'ils peuvent, en fonction du pH de la solution, libérer (Eq 1-1, en milieu basique) ou capter (Eq 1-2, en milieu acide) des protons :



Les groupements de surface polarisés vont fortement interagir avec les ions présents dans la solution. Certains sont adsorbés à la surface des particules, et forment une couche compacte dite couche de Stern, délimitée par le plan externe de Helmholtz (OHP). À cause des interactions électrostatiques, la distribution des ions de la solution continue d'être perturbée dans une couche diffuse dite couche de Gouy et Chapman. Enfin, le potentiel électrique Ψ_d du plan externe de Helmholtz est assimilé au potentiel électrocinétique zêta ζ , qui est le seul potentiel mesurable expérimentalement. Il traduit la répulsion mutuelle des particules et est une des caractéristiques essentielles pour évaluer la dispersion d'une suspension. Le point isoélectrique (IEP) est défini comme la valeur de pH pour lequel le potentiel zêta s'annule.

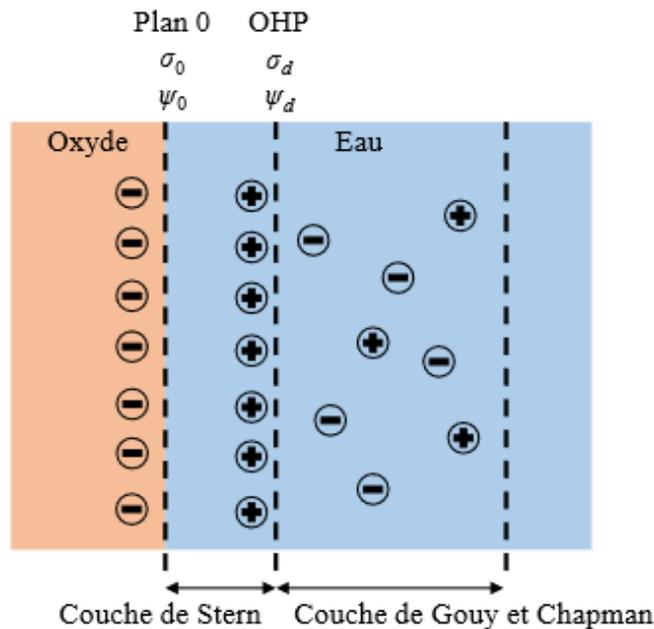


Figure 1-13 : Modélisation de la double couche électrique selon Stern [44].

1.3.2 Dispersion et stabilité

La stabilité d'une suspension repose sur la qualité de la dispersion des particules dans la solution. Si elles sont mal dispersées, une instabilité du système se produit et entraîne l'agglomération, la coagulation, la sédimentation ou la floculation des particules. La théorie D.L.V.O [45,46] établit le bilan des forces attractives et répulsives agissant entre les particules. Elle décrit le potentiel d'interaction entre

deux entités dans une suspension. Cette théorie permet de déterminer la hauteur de la barrière énergétique permettant d'éviter le contact permanent entre les particules, en considérant différentes forces [47] :

- Les forces de Van des Waals qui caractérisent l'attraction entre les particules résultant des interactions dipolaires entre les molécules (V_A) ;
- Les forces électrostatiques qui caractérisent la répulsion lorsque deux particules chargées se rapprochent (V_R).

Le potentiel total (V_T) correspond à la somme des forces d'attraction et de répulsion. Il dépend de la distance entre particules comme décrit sur la Figure 1-14. Le maximum de la courbe est appelé barrière de potentiel. Si sa valeur est suffisamment élevée, les mouvements des particules (agitation ou mouvement brownien dans le cas des suspensions au repos) ne peuvent fournir l'énergie nécessaire à un franchissement : la suspension reste stable. Sinon, la distance devient assez faible pour que les particules puissent s'agglomérer : la suspension est dite instable. Un potentiel zêta de 40mV (en valeur absolu) est généralement admis comme correspondant à une stabilisation électrostatique satisfaisante. Ce dernier varie en fonction du pH de la suspension. Dans le cas d'une suspension bi-composants, les potentiels zêta des deux espèces doivent être de même signe afin d'éviter l'hétéro-coagulation.

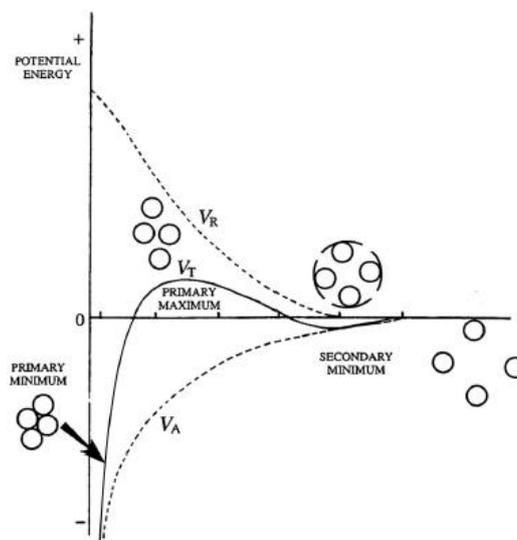


Figure 1-14 : Potentiel total de la théorie D.L.V.O en fonction de la distance entre particules [47].

La dispersion des particules peut être améliorée en modifiant la force ionique, le pH, ou en ayant recours à des molécules organiques (dispersants). Un dispersant est une molécule qui s'adsorbe à la surface des particules afin de leur conférer un caractère répulsif. Cette adsorption à la surface des particules permet de modifier la chimie de l'interface solide/liquide. Suivant l'affinité de la molécule avec la surface, plusieurs conformations sont possibles [48]. Deux mécanismes peuvent améliorer la dispersion. D'un côté, l'effet stérique (cas des dispersants polymériques) où le réseau de macromolécules joue un rôle d'écran et permet d'éviter le contact entre les particules. D'un autre côté, l'additif, s'il est ionique, peut permettre d'augmenter les charges de surface et donc l'intensité des forces répulsives. La hauteur de la barrière de potentiel est alors suffisamment élevée pour assurer la stabilité

de la suspension. On parle, dans ce cas, d'effet électrostatique. En pratique, cela revient à déplacer le point isoélectrique, c'est-à-dire modifier l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH afin que celui-ci présente, au pH de la suspension, une valeur appropriée pour favoriser la dispersion. Lorsque les deux effets sont simultanés, on parle de mécanisme électro stérique. À ce titre, des molécules de type poly-électrolyte, comme le polyacrylate d'ammonium, sont généralement considérées dans des environnements aqueux [49].

Pour une suspension d'alumine pure, le point isoélectrique (IEP) est évalué à pH=9,5. La valeur du potentiel zêta au pH de la suspension (8,3) est de 21,7 mV, soit inférieure à la valeur admise comme correspondant à une stabilisation électrostatique satisfaisante (40 mV) [50]. Il est donc nécessaire d'ajuster le pH, ou bien d'ajouter un dispersant pour améliorer la dispersion d'une suspension d'alumine. L'IEP peut légèrement varier d'une poudre à l'autre en fonction de la granulométrie et des impuretés contenues dans la poudre considérée et de la chimie de surface. Les dispersants classiques pour l'alumine sont :

- Le citrate d'ammonium (CA), qui stabilise la suspension par un mécanisme de répulsion électrostatique ;
- Le polyacrylate ou poly méthacrylate d'ammonium (PAA/PMAA), qui stabilisent la suspension par un mécanisme électro stérique.

La Figure 1-15 [49] illustre l'influence de l'ajout de dispersant sur le potentiel zêta d'une suspension de poudre d'alumine, et donc sur sa stabilité.

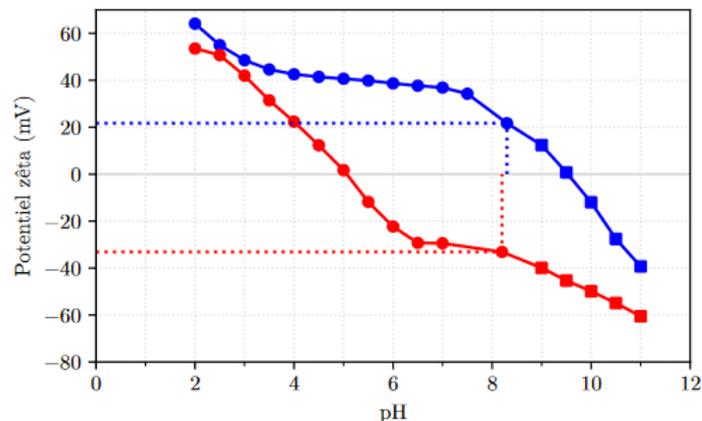


Figure 1-15 : Potentiel zêta d'une suspension d'alumine avec (en rouge) ou sans PMAA (en bleu) [49].

1.3.3 Rhéologie des suspensions

La rhéologie consiste en l'étude des déformations et des écoulements de la matière sous l'effet des contraintes qui lui sont appliquées. La viscosité d'un fluide est une grandeur physique qui représente la résistance au mouvement de la matière face à un écoulement. La rhéologie d'un composé (fluide ou solide) est généralement régie par une équation qui relie la contrainte de cisaillement imposée, au taux de déformation résultant par les propriétés physiques du matériau. Pour un fluide newtonien, $\tau = \mu \dot{\gamma}$, avec μ la viscosité dynamique (Pa.s), τ la contrainte (Pa) et $\dot{\gamma}$ le gradient de cisaillement (s^{-1}). Ainsi, la

viscosité d'un fluide newtonien ne dépend pas de la vitesse de cisaillement ni du temps. Il s'agit du comportement le plus simple.

Dans le cas des fluides non-newtoniens, plusieurs évolutions sont observées. Si la viscosité décroît lorsque la vitesse de cisaillement augmente, alors le fluide est dit rhéofluidifiant ou pseudo-plastique. Si au contraire la viscosité augmente avec la vitesse, alors il est dit rhéoépaississant ou dilatant. Les fluides pour lesquels l'écoulement est impossible en dessous d'une contrainte de cisaillement seuil τ_s sont dit plastiques. Les rhéogrammes $\tau = f(\dot{\gamma})$ de la Figure 1-16 décrivent les différents comportements rhéologiques. Enfin, certains fluides présentent un comportement rhéologique dépendant du temps. Un fluide est dit thixotrope si, à vitesse de cisaillement constante, sa viscosité apparente diminue au cours du temps. Dans le cas contraire, il est dit anti-thixotrope [51]. L'ajout d'une phase dispersée à un liquide newtonien peut induire des phénomènes non newtoniens en fonction du taux de charge. Un rhéogramme décrit la rhéologie en termes de viscosité apparente $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ mesurée à une contrainte ou taux de cisaillement spécifique. Pour un fluide newtonien, la viscosité apparente ne dépend pas de la contrainte de cisaillement. Pour un fluide non-newtonien, la viscosité apparente dépend de la contrainte de cisaillement, et il faut plusieurs mesures pour caractériser la rhéologie.

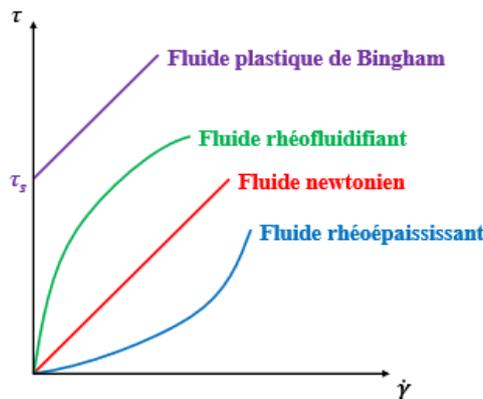


Figure 1-16 : Exemples de rhéogrammes représentant les comportements classiques de fluides newtonien et non-newtoniens [49].

La rhéologie d'une suspension de particules est une fonction complexe de ses propriétés physiques et des phénomènes physico-chimiques à l'échelle des particules en suspension. Les facteurs les plus importants sont le taux de charge volumique ϕ , la forme des particules, les interactions entre particules, l'arrangement spatial des particules et la nature du champ d'écoulement. D'autres facteurs tels que la distribution de taille et de forme des particules, et les effets viscoélastiques sont importants [52].

F. Boutenel *et al.* [53] ont étudié la rhéologie de suspensions d'alumine à différents taux de charge. Quel que soit le taux de charge en alumine, le comportement rhéologique des suspensions comporte 2 domaines (Figure 1-17). À faibles taux de cisaillement, la viscosité diminue, ce qui est caractéristique d'un comportement rhéofluidifiant. Pour des taux de cisaillement élevés, la viscosité atteint un plateau. Ce comportement est dicté par trois types d'interactions principales : les mouvements browniens, les interactions colloïdales et les interactions hydrodynamiques. Elles ont toutes lieu au sein de la suspension, mais l'une d'elle peut prédominer en fonction du taux de cisaillement et du taux de

charge solide. À faible taux de cisaillement, les mouvements browniens régissent le comportement des suspensions à faibles taux de charge. L'augmentation du taux de charge accroît l'influence des interactions colloïdales. Dans tous les cas, lors que le taux de cisaillement est suffisamment élevé, les interactions hydrodynamiques sont prédominantes.

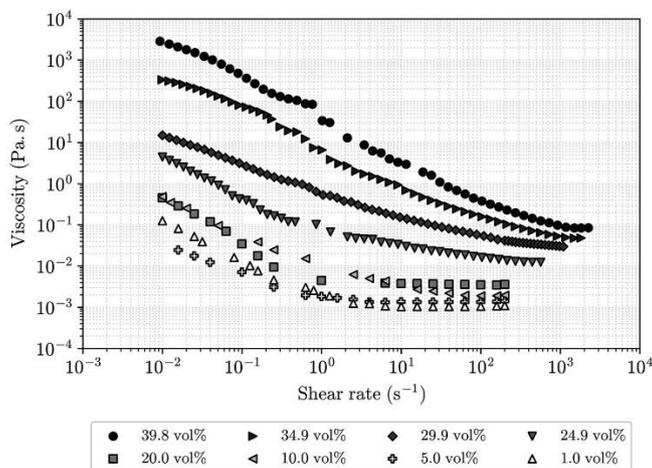


Figure 1-17 : Courbes de viscosité en fonction du taux de cisaillement de suspensions d'alumine à différents taux de charge [53].

1.3.4 Les additifs autres que dispersants

Des composés organiques peuvent être incorporés dans une suspension afin de modifier différentes propriétés, notamment la dispersion comme cela a précédemment été décrit, ou encore l'aspect après séchage en matière de souplesse ou pégosité. Les effets des différents additifs peuvent s'additionner, et la compatibilité avec le pH de la suspension doit être vérifiée.

Un liant est une longue chaîne polymère qui va créer des liaisons entre les particules, et qui permet ainsi une meilleure tenue mécanique en cru. Un liant classique pour les suspensions d'alumine est l'alcool polyvinylique (PVA).

Un plastifiant augmente la flexibilité d'un matériau pré-imprégné cru et facilite sa manipulation. Il s'agit de molécules organiques polymériques de masse molaire plus faible que celle du liant, qui tendent à abaisser la température de transition vitreuse du liant. L'usage de plastifiants permet de réduire la tendance des céramiques crues contenant un ou plusieurs liants à se fissurer au cours du séchage ou du déliantage, et de diminuer les frottements internes entre les particules. Il peut s'agir de différentes molécules. Les polyéthylènes glycols (PEG) sont des polyéthers de masses molaires inférieures à 20 000 g/mol. Le PEG a une bonne solubilité dans l'eau et est chimiquement stable. Le PEG agit comme un plastifiant pour les alcools polyvinyliques (PVA) en pénétrant la molécule PVA et en rompant la liaison secondaire hydrogène entre les chaînes. Cela augmente la liberté de mouvement des chaînes individuelles de PVA, et diminue la température de transition vitreuse du polymère [54].

1.3.5 La mise en suspension de l'alumine

Les matrices des composites oxydes reposent principalement sur des systèmes composés d'alumine, de silice ou de mullite. Ces composés ont été choisis pour leur faible densité, leur stabilité chimique à haute température sous environnement oxydant, et leur compatibilité avec les fibres oxydes. De manière générale, les matrices entièrement constituées de silice offrent une excellente résistance à l'oxydation et sont faciles à mettre en œuvre. Toutefois, leurs propriétés se dégradent de manière significative pour des températures supérieures à 950°C. L'alumine possède intrinsèquement de bonnes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques, ainsi qu'une cinétique de frittage rapide pour des températures inférieures à celles de dégradation des fibres d'alumine classiques (Nextel). La mullite offre une excellente résistance au fluage, ainsi qu'une microstructure stable. Cependant, sa cinétique de frittage est lente, et la mullite requiert des températures de frittage qui entraînent une dégradation des fibres oxydes [49]. Par conséquent, l'alumine est régulièrement retenue pour élaborer la matrice de composites oxyde/oxyde, comme il sera le cas dans ces travaux.

1.3.5.1 Les systèmes classiques

Le liant le plus classique pour l'alumine est l'alcool polyvinylique (PVA) [49,55]. En faible concentration, ce dernier n'a pas d'influence significative sur la rhéologie d'une suspension d'alumine. Cependant, lorsque la suspension contient un dispersant, la viscosité augmente avec l'ajout de PVA [56]. La présence de liant polymère affaiblit l'effet électro stérique d'un dispersant polymérique sur la stabilité d'une suspension d'alumine. Par exemple, augmenter la concentration en dispersant augmente le volume de liant libre dans la suspension, ce qui la déstabilise via un mécanisme de déplétion [57].

Le couple liant-plastifiant le plus utilisé pour l'alumine est le PVA-PEG [57]. Au-delà d'une certaine teneur en PEG [58], l'ajout de plastifiant a cependant tendance à augmenter la porosité et ainsi diminuer la résistance mécanique des matériaux à la fois crus et après frittage.

Enfin, l'humidité ou l'eau a un effet plastifiant pour la plupart des liants solubles dans l'eau. Le PVA adsorbe des quantités d'eau croissantes avec l'augmentation de l'humidité relative. Les plastifiants couramment utilisés pour le PVA améliorent également l'adsorption de l'eau. L'eau est un plastifiant aussi efficace que le PEG ou d'autres plastifiants. En effet, l'eau diminue la température de transition vitreuse du PVA, et joue le rôle de lubrifiant qui favorise la mobilité des chaînes du polymère en perturbant les liaisons hydrogènes [59]. Il est donc primordial de maintenir le contrôle de l'humidité relative de la poudre, sinon la température de transition vitreuse peut varier avec des faibles changements d'humidité relative. Dans des conditions de mise en forme à température ambiante, l'utilisation de matières hygroscopiques est une autre façon de plastifier une suspension.

1.3.5.2 Sorbitol et glycérol comme plastifiants hygroscopiques

D'autres plastifiants de type polyols, comme le D-sorbitol ou le glycérol, sont couramment retenus pour plastifier des films organiques grâce à leurs propriétés hygroscopiques [60–66]. Ce sont des molécules de petite taille qui sont supposées s'insérer dans la matrice et faciliter le mouvement

relatif des chaînes polymériques. Leur inconvénient est leur tension de vapeur relativement élevée au-dessus de 100°C, qui leur confère une tendance à l'évaporation.

Le sorbitol comme plastifiant de films PVA a notamment été étudié. Tian *et al.* [64] ont démontré que l'introduction de sorbitol diminue les températures de transition vitreuse, de fusion et de cristallisation du film PVA. Le sorbitol agit comme un plastifiant efficace, en augmentant remarquablement l'allongement à ruptures des films, tout en diminuant leur module d'Young (Figure 1-18). Mohsin *et al.* [63] ont également observé une diminution des températures de transition vitreuse et de fusion d'un film PVA/sorbitol lorsque la teneur en sorbitol augmente. Aussi, ils ont mis en évidence par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) les interactions entre le PVA et le sorbitol, probablement via des liaisons hydrogènes.

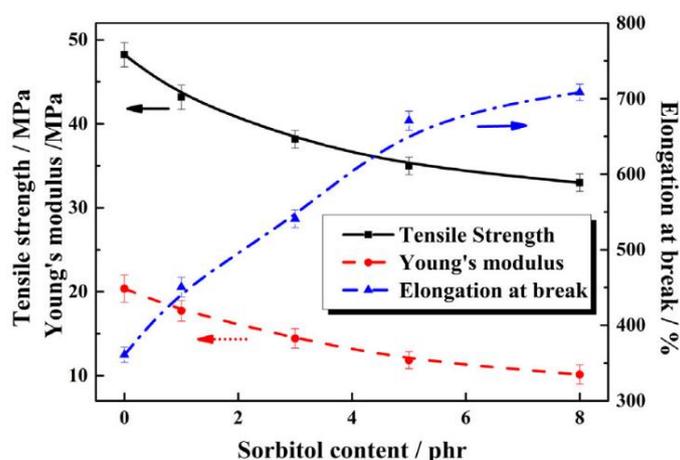


Figure 1-18 : Propriétés en traction des films PVA plastifiés avec différentes teneurs en sorbitol (phr = parties pour cent de PVA) [64].

Mohsin *et al.* [67] ont réalisé la même étude pour des films PVA plastifiés cette fois-ci à l'aide de glycérol. La spectroscopie FTIR a confirmé la formation de liaisons hydrogènes entre le glycérol et le PVA. La température de fusion des films plastifiés est réduite de façon proportionnelle à la teneur en glycérol. Enfin, la dureté et le module d'élasticité diminuent aussi avec l'augmentation de la teneur en glycérol.

Kowalczyk *et al.* [61] ont mesuré l'absorption d'humidité de films biodégradables d'isolat de protéines de pois (PPI) plastifiés avec du sorbitol ou du glycérol (Figure 1-19). Pour tous les niveaux d'humidité relative étudiés, ils ont montré que les films plastifiés avec du glycérol ont une capacité de fixation de l'humidité supérieure à celle des films plastifiés avec du sorbitol. Cette différence est d'autant plus marquée en augmentant l'humidité relative. Elle est due à la différence d'hygroscopicité entre les deux plastifiants.

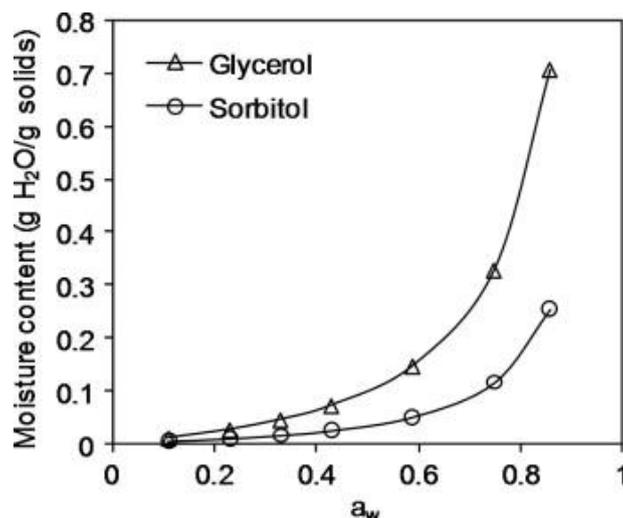


Figure 1-19 : Absorption d'humidité des films d'isolat de protéines de pois (PPI) contenant 5 %m de plastifiant (glycérol ou sorbitol) en fonction de a_w l'humidité relative [61].

Dans le domaine des céramiques, quelques études ont été menées sur l'introduction de glycérol dans des suspensions d'alumine. C'est le cas par exemple pour les procédés d'élaboration de céramiques par freeze-casting. Cette technique permet de fabriquer des céramiques poreuses avec une porosité architecturée, à partir d'un procédé de congélation, sublimation puis frittage d'une suspension. Le glycérol peut être utilisé pour contrôler le comportement de congélation de la suspension, puisqu'il forme des liaisons hydrogènes et aide ainsi à réduire la taille des cristaux de glace lors de la solidification de l'eau de la suspension. Zhang *et al.* [68] ont étudié l'influence du glycérol sur le procédé de freeze casting et sur les microstructures et les propriétés mécaniques des céramiques poreuses obtenues. Pour cela, ils ont réalisé des suspensions chargées à 20 et 30 %vol d'alumine, avec et sans glycérol à hauteur de 10 %m du solvant. L'ajout de glycérol a tendance à augmenter la viscosité des suspensions d'alumine, comme illustré par la Figure 1-20. Les interactions entre le glycérol et les autres composants des suspensions favorisent une bonne connexion entre les lamelles de la céramique poreuse, ce qui entraîne une légère augmentation de la densité des matériaux et améliore ainsi leurs propriétés mécaniques.

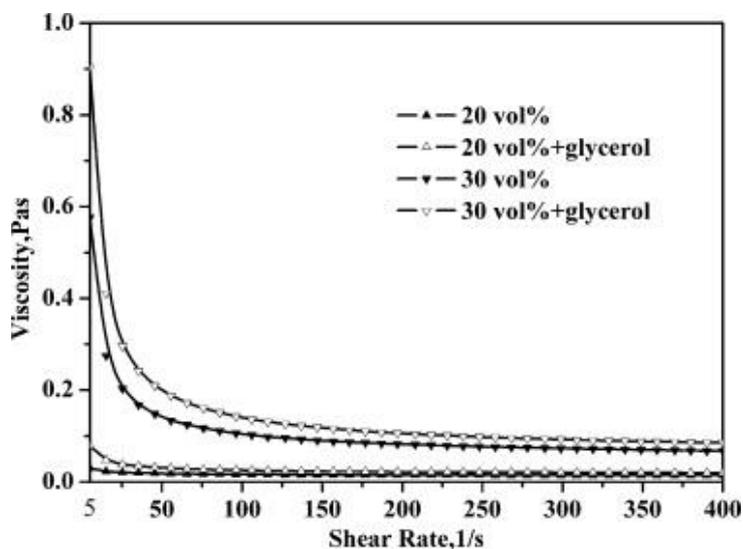


Figure 1-20 : Comportements rhéologiques de suspensions à 20 et 30 %vol d'alumine avec et sans glycérol [68].

Sofie *et al.* [69] ainsi que Lu *et al.* [70] ont également mis en évidence l'intérêt du glycérol comme additif cryoprotecteur dans des suspensions aqueuses à fort taux de charge en alumine pour du freeze-casting. Tous deux ont observé une réduction des défauts de microstructure des échantillons grâce à l'introduction de glycérol, fortement soluble dans l'eau, dans les suspensions. De plus, ils ont mis en évidence que le glycérol permettait au contraire de diminuer la viscosité de suspensions hautement chargées en alumine ($> 57,5$ %vol), comme l'illustre la Figure 1-21. Sofie *et al.* ont attribué cela à un renforcement de la stabilisation stérique liée à l'interaction possible entre le glycérol et le dispersant, accentué à fort taux de charge céramique. Aussi, le potentiel zêta augmente avec la présence de glycérol, ce qui traduit une amélioration de la stabilité de la suspension.

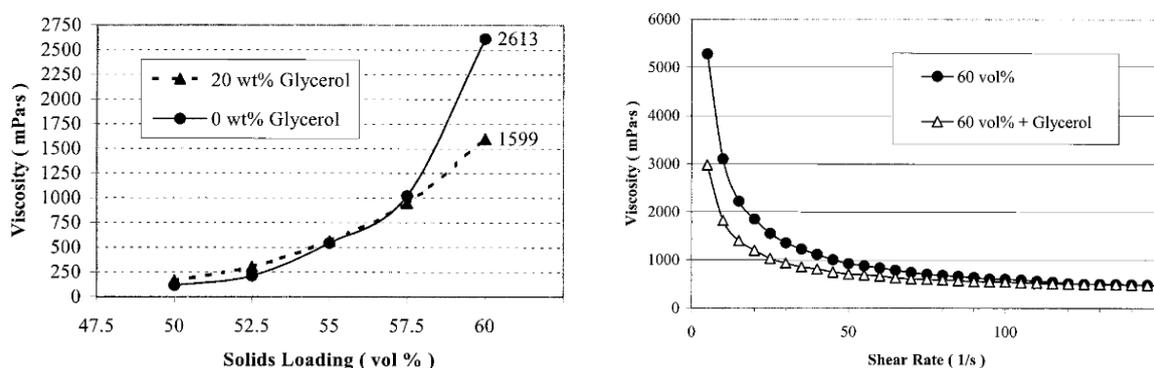


Figure 1-21 : (a) Viscosités des suspensions d'alumine au taux de cisaillement de 12 s^{-1} avec et sans glycérol et (b) Viscosités en fonction du taux de cisaillement d'une suspension d'alumine chargée à 60 %vol, avec et sans glycérol [69].

L'effet du glycérol dans des suspensions aqueuses concentrées en alumine a également été étudié pour du gel-casting. Lee *et al.* [71] ont formulé des suspensions à 50 %vol d'alumine. Ils ont eux aussi mesuré une réduction de la viscosité lors de l'introduction de glycérol (à 10 % vol) et ont utilisé la théorie D.L.V.O pour expliquer l'amélioration de la dispersion de la suspension. Le glycérol augmente l'épaisseur de la double couche électrique, ce qui augmente le potentiel zêta de la suspension avec la poudre d'alumine. Ceci a pour conséquence d'améliorer la dispersion, ce qui se caractérise par une diminution de la viscosité, comme il avait été décrit dans les travaux pour du freeze casting.

Le glycérol a été évalué dans une méthode pour fabriquer des céramiques par séchage de suspensions d'alumine hautement chargées [72]. Dans ce procédé, les suspensions sont simplement séchées dans un moule ouvert à température ambiante. La formation de céramique de cette manière est facilitée par une forte stabilité des suspensions pendant le séchage. Ainsi, Jiang *et al.* ont introduit du glycérol dans des suspensions chargées à 58,5 % vol, à la fois pour pouvoir maximiser le taux de charge comme il a été précédemment décrit [69], et pour contrôler le séchage des suspensions. Ils ont démontré que le glycérol diminue la vitesse de séchage, en réduisant efficacement l'évaporation d'eau grâce à sa forte affinité avec elle et sa faible volatilité. De ce fait, les échantillons crus présentent une composition homogène et aucune fissure de retrait de séchage. Cette étude a aussi montré que l'ajout de glycérol dans des suspensions hautement chargées en alumine réduit la viscosité et permet d'augmenter le taux de charge solide critique, à partir duquel la mise en suspension n'est plus possible. Les comportements rhéologiques des suspensions avec différents teneurs en glycérol sont présentés sur la Figure 1-22.

Quelle que soit la teneur en glycérol ajoutée (2,5 – 20 % m), les suspensions présentent un comportement pseudo-plastique, *i.e.* une rhéofluidification lorsque le taux de cisaillement augmente. L'influence du glycérol sur la viscosité est d'autant plus marquée aux faibles taux de cisaillement ($1 - 50 \text{ s}^{-1}$).

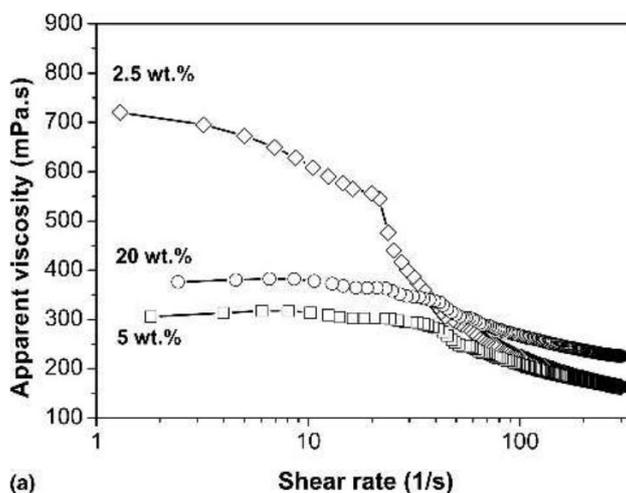


Figure 1-22 : Viscosité apparente de suspensions d'alumine chargées à 60 % vol, avec différentes teneurs en glycérol [72].

Dans un procédé pour fabriquer des substrats fins d'alumine par coulage en bande, Albano *et al.* [73] ont étudié la composition d'un système aqueux à base de PVA comme liant et de glycérol comme plastifiant. Le coulage en bande consiste à préparer une suspension de poudre céramique dispersée dans un solvant avec des additifs, puis à couler cette suspension sur une surface à l'aide d'une lame « doctor blade method ». Les solvants sont ensuite évaporés, les organiques éliminés et la bande céramique résultante est frittée. Un comportement rhéofluidifiant est préférable pour ce procédé. D'après les auteurs, ni le PVA ni le glycérol n'affectent la dispersion de la poudre d'alumine dans la suspension, qui est contrôlée par un dispersant (PAA) via une stabilisation électro stérique. L'augmentation de la teneur en PVA provoque une augmentation de la viscosité de la suspension tandis que celle de la teneur en glycérol induit au contraire une légère baisse de la viscosité. Pour une concentration fixée en PVA, l'ajout de glycérol améliore la flexibilité des bandes crues et réduit le retrait de séchage. La Figure 1-23 illustre la relation linéaire entre la quantité d'eau absorbée par la bande séchée et la quantité de glycérol dans la suspension utilisée. Ces travaux ont mis en évidence la compatibilité d'un système PVA/glycérol comme couple liant/plastifiant pour une suspension aqueuse d'alumine, ainsi que la ré humidification possible d'un matériau séché lorsque ce dernier contient un plastifiant hygroscopique.

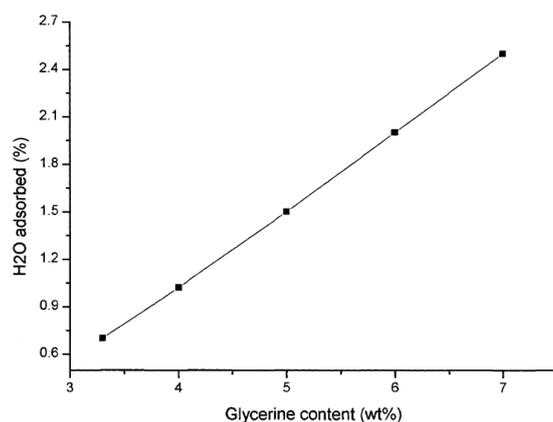


Figure 1-23 : Quantité d'eau adsorbée (correspondant à la perte de masse entre 20 et 120 °C) par les bandes de tape casting séchées, en fonction de la teneur en glycérol [73].

Quelques exemples de l'utilisation de glycérol dans des suspensions d'alumine existent dans le domaine plus particulier des CMC. Wamser *et al.* [74] ont développé un procédé d'élaboration de composite Nextel™610/YAG-ZrO₂ par infiltration de plis 2D par une suspension d'alumine contenant du glycérol, laminage et pressage, lyophilisation puis frittage. Des cycles d'infiltration sous vide par des précurseurs sont finalement effectués pour densifier le composite. Après 3 cycles d'infiltration, le composite présente 37 % vol de fibres et 31 % vol de porosité. La microstructure est illustrée par la Figure 1-24. Le glycérol a été ajouté dans la suspension en tant que cryoprotecteur, afin de limiter l'expansion de l'eau au cours de la lyophilisation. Conformément aux résultats obtenus par Sofie *et al.* [69], la microstructure est homogène, avec des pores sphériques et uniformément répartis dans une matrice microporeuse.

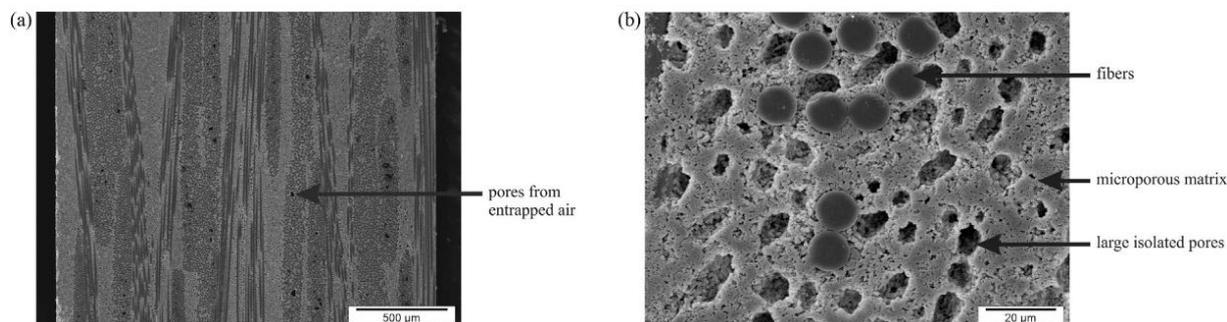


Figure 1-24 : Microstructure à différents grossissements MEB d'un composite Nextel™610/YAG-ZrO₂ élaboré par freeze casting à partir d'une suspension contenant du glycérol. (a) Coupe transversale et (b) Partie d'une mèche avec la matrice environnante [74].

Le glycérol étant hygroscopique, il absorbe ou désorbe l'humidité de l'atmosphère environnante. Ainsi, si l'humidité relative reste constante, un état d'équilibre est atteint, indépendamment de la température (sur une plage de 20 à 100 °C). L'idée de l'introduction d'un composé organique hygroscopique pour permettre la fabrication de pré-imprégnés facilement conservables et pouvant être ré humidifiés a été décrite dans la littérature. Wamser *et al.* [75] ont notamment déposé des brevets concernant un procédé de pré-pregs avec un contrôle de la teneur en eau, en utilisant du glycérol.

Puchas *et al.* [28] ont mis en œuvre un nouveau procédé d'élaboration d'un composite Nextel™610/Al₂O₃-ZrO₂ par voie pre-preg, à base d'une suspension contenant du glycérol également.

Ils ont imprégné des plis 2D puis les ont conditionnés à 25 °C en humidité contrôlée, à des valeurs d'humidité relative comprises entre 40 et 80 %. Ensuite, les plis ont été empilés, laminés à froid, puis séchés et frittés. Le glycérol contenu dans la suspension (entre 16 et 30 %m par rapport à la masse d'alumine) permet un contrôle de la quantité d'eau dans les pré-pregs, ce qui améliore leur reproductibilité et leur conservation. La Figure 1-25 montre la perte de masse de la suspension en fonction du temps pour deux échantillons de pré-imprégnés avec deux taux de glycérol (16 %m et 26 %m) conditionnés à deux niveaux d'humidité relative (80 % et 60 % HR respectivement). Augmenter la teneur en glycérol permet d'augmenter la rétention d'eau, même lorsque l'humidité relative diminue. La suspension contenant le plus de glycérol atteint son état d'équilibre plus rapidement, ainsi, augmenter la teneur en glycérol permet de réduire le temps de conditionnement des pré-imprégnés. Cette étude démontre l'intérêt d'introduire une substance hygroscopique dans des pré-imprégnés afin d'améliorer la faisabilité de composites, d'une part, grâce à l'accélération du conditionnement qu'elle induit, et d'autre part, grâce à sa capacité à ralentir le séchage des plis pendant l'empilement. En effet, le séchage des pré-imprégnés a tendance à réduire l'adhérence et augmenter la probabilité de délaminage entre les plis. Un compromis entre quantité de glycérol et quantité d'eau peut être trouvé en jouant notamment sur le niveau d'humidité relative.

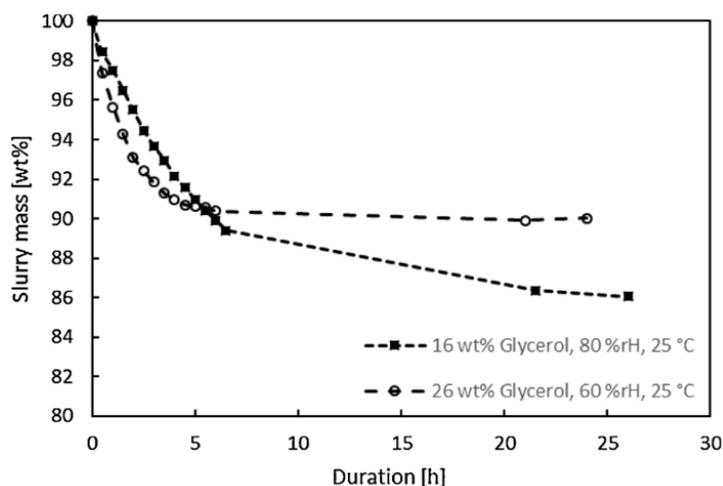


Figure 1-25 : Conditionnement de pré-imprégnés élaborés avec des suspensions contenant 16 %m et 26 %m de glycérol [28].

1.3.5.3 La boehmite comme additif non organique

L'utilisation d'un liant non organique, l'oxyde d'aluminium monohydroxylé ou boehmite (AlO(OH)), dans la fabrication de céramiques alumine a été reporté dans la littérature. Le principal avantage réside dans le fait que la boehmite subit différentes transformations de phase quand elle est traitée à haute température, jusqu'à sa transformation finale en la phase stable α -alumine. Zargar *et al.* [76] ont réalisé des analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) sur une poudre de boehmite commerciale. Les courbes sont présentées sur la Figure 1-26. Le premier pic endothermique (110 °C) correspond à la libération de l'eau liée, le second (428 °C) à la transformation en γ -alumine. Ensuite, une série de transformations de phases allotropiques se déroule, jusqu'à la transformation totale en α -alumine, caractérisée par un pic exothermique à 1205 °C.

Boumaza *et al.* [77] ont étudié plus précisément les transitions de phases d'alumine induites par le traitement thermique de la boehmite, à l'aide de diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge. Au cours de la montée en température, des alumines de transition se forment : boehmite → γ -alumine → δ -alumine → θ -alumine → α -alumine. En fonction des températures de traitement étudiées (600 °C – 1300 °C), certaines phases de transition coexistent, ce qui suggère que la cinétique de transformation est relativement lente.

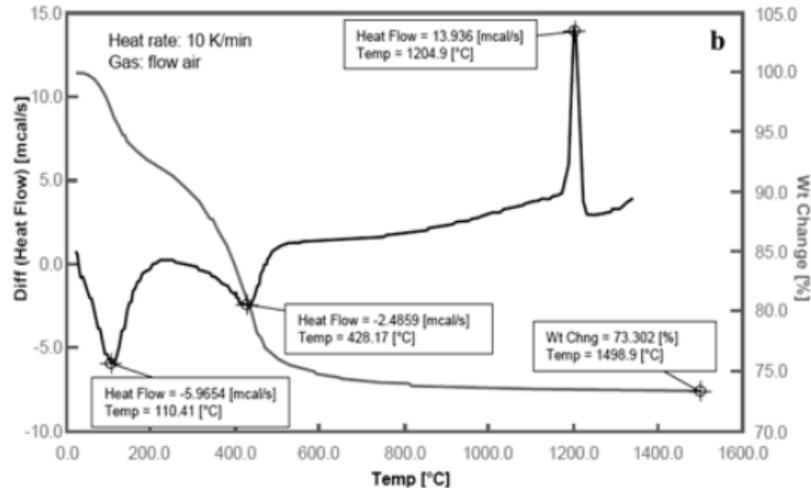


Figure 1-26 : Courbes ATG/ATD d'une poudre nano de boehmite [76].

Du gel de boehmite est notamment utilisé comme liant dans des pâtes d'alumine pour l'extrusion [78–81], grâce à sa compatibilité avec la matrice en alumine et ses propriétés de frittage. Comme vu précédemment, la boehmite se transforme en α -alumine, ce qui réduit les problèmes de déliantage comparée à un liant organique. D'après Ananthakumar *et al.* [79,80], jusqu'à une certaine teneur en boehmite, les pâtes d'alumine présentent une viscosité faible, ainsi que des propriétés d'écoulement adéquates pour le procédé d'extrusion. Le gel de boehmite assure non seulement une très bonne résistance du matériau cru, mais facilite également le frittage. Dans toutes ces études, la boehmite se révèle être un liant efficace, qui permet d'obtenir une microstructure frittée dense, faite de grains fins et uniformément répartis. Chen *et al.* [78] ont observé des résistances en flexion comparables avec celles des matériaux obtenus en utilisant des liants organiques.

La boehmite a été utilisée comme liant inorganique par Prabhakaran *et al.* [82] pour fabriquer des céramiques d'alumine hautement denses par gel-casting. Ils ont notamment mis en évidence l'influence de la boehmite sur des suspensions alumine-boehmite chargées entre 50 et 57 % vol en alumine. La boehmite a tendance à augmenter la viscosité et amplifier le comportement rhéofluidifiant.

Ananthakumar *et al.* [83] ont rapporté l'effet dispersant d'une solution de nanoparticules de boehmite dans des suspensions d'alumine chargées à 40 % vol pour un procédé de compaction. De plus, la gélification partielle de la boehmite dans des pH entre 5,5 et 6,5 favorise la cohésion poudre-sol, ce qui augmente la compaction de la poudre et donc la densification.

Après les descriptions de différents procédés d'élaboration et compositions de CMC oxyde/oxyde, il convient maintenant de s'intéresser au comportement mécanique de ces matériaux ainsi qu'à la relation procédé-microstructure-propriétés mécaniques.

1.4 Les comportements et propriétés mécaniques des CMC oxyde/oxyde

Tout l'intérêt des CMC à matrice faible réside dans l'introduction d'une certaine tolérance à l'endommagement dans le matériau. Les paragraphes suivants décrivent les comportements mécaniques de composites oxyde/oxyde à matrice faible présents dans la littérature, et plus particulièrement ceux des matériaux à base de renforts Nextel™610 ou 720. Étant donné les différences de propriétés entre les fibres et la matrice poreuse, il est bon de rappeler que les propriétés mécaniques dans le plan des fibres dépendent fortement du type de fibres choisi et de leur fraction volumique dans le composite [19]. Les essais effectués dans les directions 0° et 90° permettent d'étudier le comportement mécanique d'un composite lorsqu'il est dominé par celui des fibres. Les essais dans la direction $\pm 45^\circ$ permettent eux d'étudier le comportement du composite lorsqu'il est dominé par celui de la matrice. Les propriétés inter laminaires peuvent être déterminées à l'aide d'essais de cisaillement.

1.4.1 Comportement à température ambiante

La Figure 1-27 (a) illustre une courbe contrainte-déformation en traction typique pour un essai sur un empilement $0^\circ/90^\circ$. Le comportement est initialement linéaire jusqu'à une perte de linéarité se traduisant par une baisse de la rigidité qui se produit à une déformation relativement faible. Ce comportement est cohérent avec le fait que la contribution de la matrice au module d'élasticité diminue avec l'augmentation de la contrainte, à cause de sa microfissuration [3]. La contribution de la matrice au transfert de la charge est trop faible pour pouvoir clairement identifier un seuil. Néanmoins, ce comportement inélastique traduit la capacité d'un CMC à matrice faible à permettre le développement d'un endommagement progressif. Lorsque l'endommagement de la matrice atteint une certaine saturation, le module d'élasticité diminue jusqu'à une valeur proche de celle obtenue en ne considérant que la contribution des fibres [84].

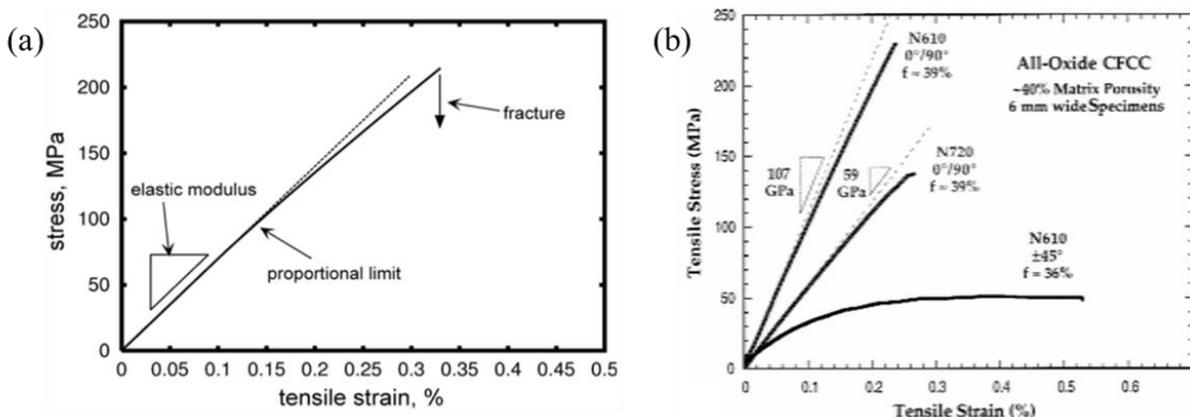


Figure 1-27 : (a) Courbe contrainte-déformation typique d'un oxyde/oxyde sollicité en traction dans la direction des fibres [3] et (b) Comportements en traction dans l'axe des fibres et $\pm 45^\circ$ [85].

Des essais cycliques ont révélé l'apparition d'une déformation résiduelle [8]. Un exemple est représenté sur la Figure 1-28 : de faibles boucles d'hystérésis sont présentes et traduisent le frottement

entre les fibres et la matrice après décohésion interfaciale. La faible énergie dissipée par ce mécanisme résulte en une courbe contrainte-déformation quasi-linéaire à la décharge. Ainsi, l'évolution du module d'élasticité peut être suivi lors du déchargement au cours de l'essai incrémental. Ce dernier décroît de manière continue, plus rapidement en début d'essai. Cela indique l'endommagement continu que subit la matrice au cours de l'essai, par la propagation de fissures matricielles, qui conduit à des décohésions intra et inter-torons.

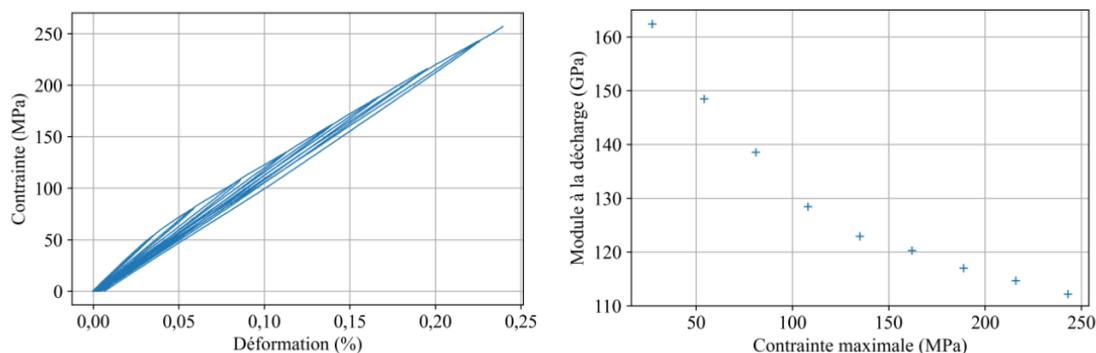


Figure 1-28 : Essai incrémental en traction sur un CMC oxyde/oxyde ONERA Nextel™610/alumine (a) Courbe contrainte-déformation et (c) module à la décharge après des contraintes imposées croissantes [8].

Levi *et al.* [85] ont décrit le comportement en traction dans la direction des fibres et $\pm 45^\circ$ de la direction des fibres de composites à renforts 2D Nextel™610 et Nextel™720 avec une matrice alumine-mullite poreuse à 36-39 % vol. Des courbes contrainte-déformation sont présentées sur la Figure 1-27 (b). Dans la direction des fibres ($0^\circ/90^\circ$), le comportement est essentiellement linéaire, avec une faible déformation inélastique. La différence de module d'élasticité entre les composites à renforts N610 et N720 s'explique par la différence entre les modules d'élasticité des fibres elles-mêmes, qui sont respectivement de 380 GPa et 260 GPa. Les modules d'élasticité des composites mesurés (107 GPa et 59 GPa) sont supérieurs à ceux attendus en ne considérant que les fibres travaillant dans la direction de chargement, soit la moitié du taux de fibre du composite (~ 75 GPa et ~ 50 GPa). Cela prouve les contributions de la matrice et des fibres transversales. À $\pm 45^\circ$ de la direction des fibres, le module d'élasticité est fortement réduit ($E_{45} \approx 35$ GPa), et la déformation non élastique débute à des contraintes encore plus faibles, inférieures à 25 MPa. Les auteurs ont réalisé des cycles périodiques de déchargement-rechargement. Ils ont mis en évidence une hystérésis prononcée du matériau avec des déformations permanentes, soit un comportement assez similaire à celui observé dans les composites carbone/carbone [84,86].

Des faciès de rupture sont présentés sur la Figure 1-29 après essais de traction dans la direction $0/90^\circ$: ils sont caractérisés par une forte extraction des torons de fibres et par une surface de rupture très étendue sur laquelle un fort foisonnement des torons est observé. La longueur d'extraction est d'environ 1 cm. À l'intérieur même d'un toron, les points de rupture des fibres sont répartis sur une longueur relativement importante, de l'ordre de 1 mm. Ces observations valident l'efficacité de la matrice poreuse comme support de déviation des fissures, à la fois inter et intra-torons. L'arrachement (« pull-out ») apparent des fibres au sein d'un toron évolue selon un mécanisme différent de celui typique des CMC à interphase plus classiques. La matrice se fragmente dans la région de localisation de la déformation. Des

particules de matrice restent attachées à la surface des fibres (Figure 1-29 (c)), indiquant ainsi des zones de liaison fibres/matrice.

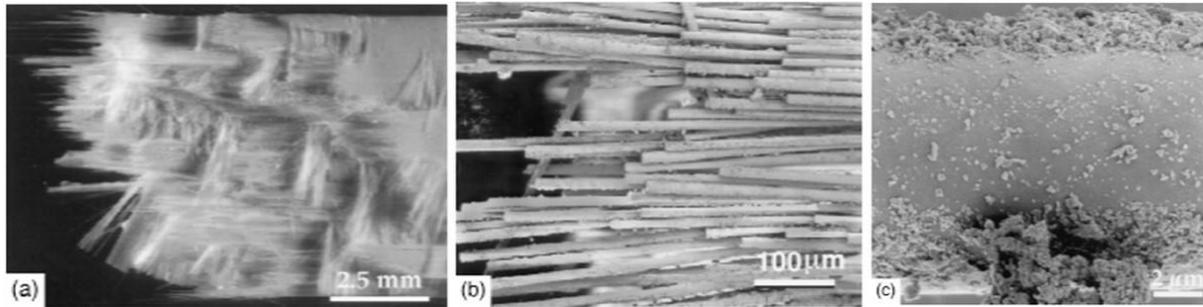


Figure 1-29 : Faciès de rupture de composites Nextel™610/alumine-mullite sollicités en traction dans la direction $0^\circ/90^\circ$, (a) Extraction de fibres, (b) et (c) Résidus de matrice attachés à la surface des fibres [85].

La Figure 1-30 présente deux vues d'un faciès de rupture d'un CMC Nextel™610/mullite-alumine après essais de traction dans la direction $\pm 45^\circ$. Le cisaillement des fibres dans le plan du tissu ainsi que le gonflement de l'éprouvette dans la direction de l'épaisseur, conséquence de la microfissuration de la matrice au cours de la déformation, sont mis en évidence.

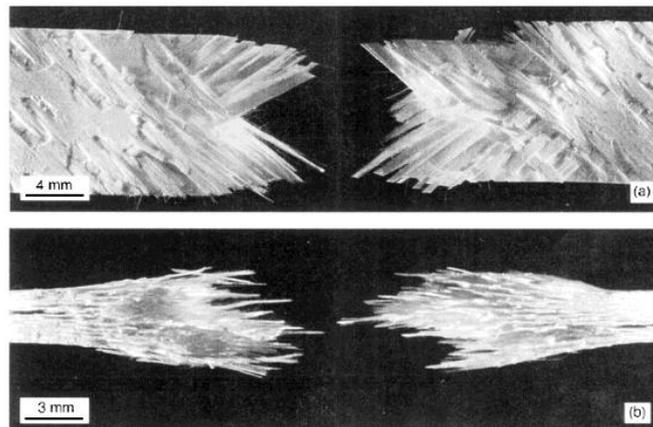


Figure 1-30 : Deux vues orthogonales d'un faciès de rupture d'un composite Nextel™610/mullite-alumine sollicité en traction à $\pm 45^\circ$ montrant (a) le cisaillement des fibres dans le plan du tissu et (b) le gonflement dans la direction de l'épaisseur [19].

Le même type de comportement a été retrouvé dans d'autres études sur des composites à renfort 2D Nextel™610 ou Nextel™720, avec différentes matrices : mullite, alumine, alumine-mullite ou aluminosilicate [19,33,87,88]. La Figure 1-31 compare le comportement mécanique en traction des matériaux développés par Simon *et al.* [33] avec ceux étudiés par Levi *et al.* [85] et Carelli *et al.* [88]. La dépendance de la rigidité à la nature et au taux de fibres est une nouvelle fois soulignée.

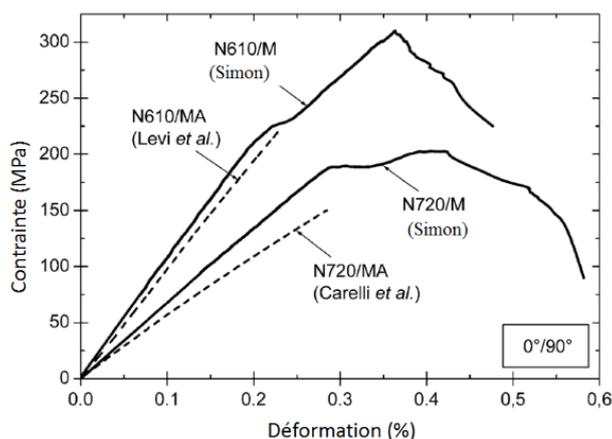


Figure 1-31 : Courbes contrainte-déformation de composites Nextel™610/mullite et Nextel™720/mullite obtenues dans différentes études [23].

Les effets de la porosité matricielle sur les propriétés mécaniques d'un CMC oxyde/oxyde ont été étudiés par Mattoni *et al.* [20], sur un composite Nextel™720/mullite-alumine. À partir d'un pré-imprégné fritté à basse température, ils ont fait varier le taux de densification de la matrice en effectuant différents nombres N de cycles d'imprégnation et pyrolyse d'une solution de précurseur d'alumine. Ils ont testé mécaniquement des composites à différents niveaux de porosité, en évaluant à la fois les propriétés lorsque le comportement du composite est dominé par celui des fibres (en flexion 3 points) et lorsqu'il est dominé par celui de la matrice (en flexion sur appuis rapprochés). Les auteurs ont démontré la sensibilité des CMC à matrice poreuse au niveau et à la répartition de la porosité matricielle. Lorsque la porosité diminue, la résistance en flexion et la tolérance à l'endommagement diminuent. Cela se caractérise par des ruptures de fibres qui apparaissent de façon plus corrélée. En effet, une réduction de la porosité de la matrice limite la décohésion fibre/matrice, ce qui crée des concentrations de contraintes plus élevées autour des fibres rompues, augmentant ainsi la probabilité de rupture des fibres adjacentes.

La résistance inter-laminaire des matériaux de l'étude de Mattoni *et al.* [20] est elle aussi influencée par la porosité matricielle. Les microstructures des éprouvettes après essai sont présentées sur la Figure 1-32. Pour les matériaux les moins densifiés ($N=2$ et $N=4$), le comportement est tolérant à l'endommagement, avec une rupture qui se produit par délaminage et rupture de la partie en traction pour $N=4$. Pour les matériaux à matrice plus dense ($N=7$ et $N=10$), cette fois le comportement est fragile, avec une rupture catastrophique qui s'amorce et se propage rapidement dans un mode de traction pure. Leur étude est une des rares à aborder la relation procédé-microstructure-propriétés mécaniques de CMC oxyde/oxyde. Une de ses limites est la répartition non uniforme du précurseur à travers le matériau, qui crée des zones de densification de la matrice plus ou moins importante.

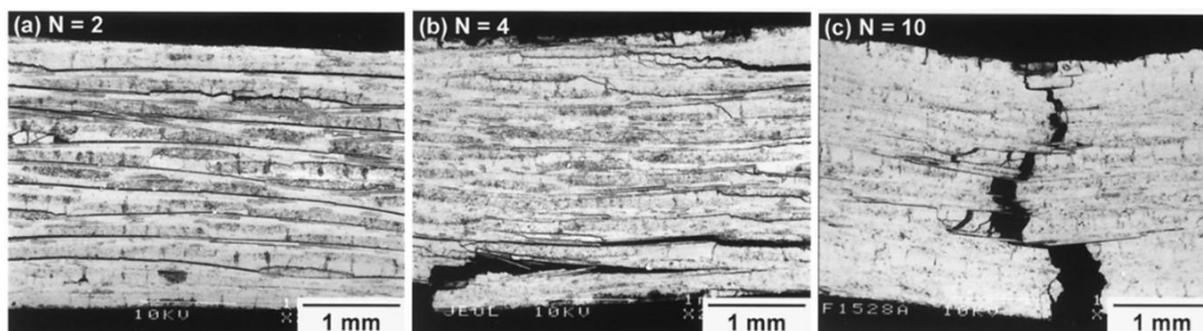


Figure 1-32 : Microstructures d'éprouvettes d'un composite Nextel™720/mullite-alumine, avec différents nombres N de cycles de densification, après essais de flexion sur appuis rapprochés [20].

C. Ben Ramdane *et al.* [7,9] ont été les premiers à identifier un seuil d'endommagement dans les composites oxyde/oxyde. Ils ont réalisé des essais en traction sur des stratifiés Nextel™610/alumine [(0/90)]₁₂ et [(+45/-45)/(-45/+45)]_{3s}, ainsi qu'en compression. En traction dans la direction des fibres (Figure 1-33 (a)), le comportement du matériau montre un premier segment linéaire, un second segment quasi-linéaire, et dans certains cas un troisième segment non linéaire. Le premier segment linéaire constitue la partie purement élastique du comportement du matériau. Dans la plupart des cas, la rupture apparaît à la fin du second segment quasi-linéaire. Un tel comportement, décrit comme quasi-linéaire jusqu'à la rupture, a été communément reporté pour les composites oxyde/oxyde [19,25,89,90]. Contrairement aux études précédentes, C. Ben Ramdane *et al.* [9] ont mis en évidence la différence de pente entre les deux premiers segments, visible aussi pour des essais en compression (Figure 1-33 (b)), qui correspond à un seuil d'endommagement de la matrice. En valeur absolue, le seuil d'endommagement qu'ils ont mesuré graphiquement est inférieur en traction (48 ± 8 MPa) qu'en compression (-123 ± 31 MPa).

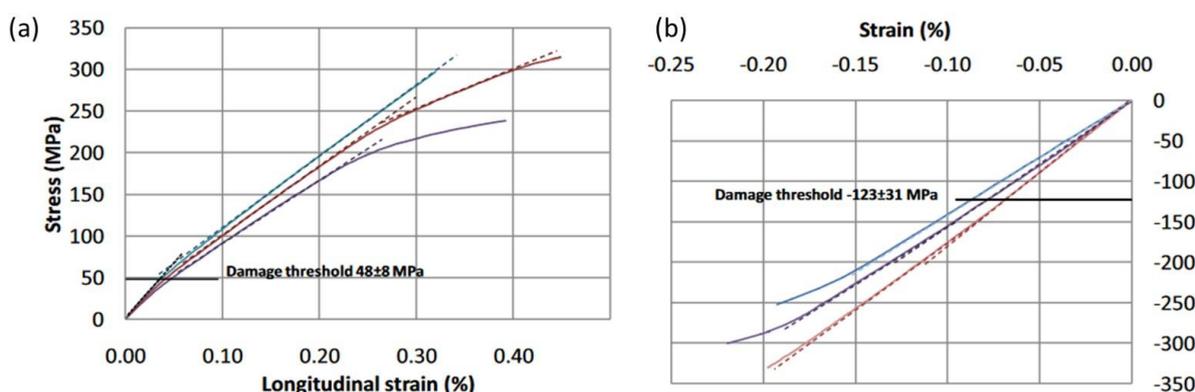


Figure 1-33 : Courbes contrainte-déformation (a) en traction et (b) en compression d'un composite Nextel™610/alumine [9].

Les signaux des événements acoustiques enregistrés pendant les essais (nombre d'événements et énergie cumulée) sont présentés sur la Figure 1-34. En traction comme en compression, lorsque la contrainte est inférieure au seuil d'endommagement, l'activité acoustique est négligeable. En traction, le segment quasi-linéaire correspond à une activité acoustique faible et régulière. À la fin de ce segment, l'activité acoustique augmente considérablement, probablement en raison de ruptures de fibres, qui

conduisent à la rupture finale du composite. En compression, une activité acoustique plus intense mais moins régulière est détectée, après le seuil d'endommagement et jusqu'à la rupture finale.

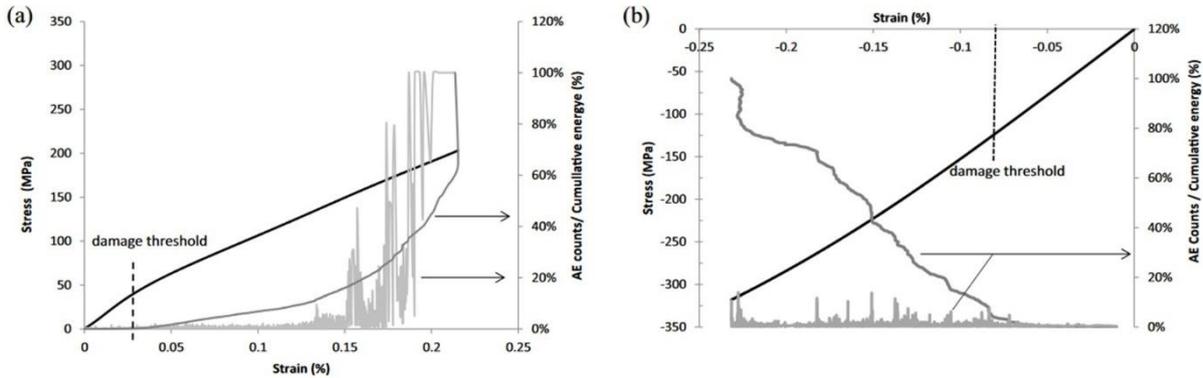


Figure 1-34 : Coups et énergie cumulée de l'activité acoustique ainsi que courbes contrainte-déformation du composite ONERA Nextel™610/alumine sous chargement en (a) traction et (b) compression dans la direction des fibres [9].

Le développement d'endommagement après le seuil d'endommagement a été confirmé par des essais micromécaniques *in situ* sous MEB. En traction, C. Ben Ramdane *et al.* [9] ont proposé le scénario d'endommagement suivant :

- (1) Création de fissures matricielles et ouverture des fissures de retrait ;
- (2) Propagation et multiplication des fissures matricielles ;
- (3) Décohésions entre torons et matrice ;
- (4) Décohésions intra-torons ;
- (5) Rupture des fibres et rupture du matériau.

D'après les auteurs de ces travaux, le rôle des macropores dans la nucléation des fissures est différent selon le type de chargement. La Figure 1-35 illustre le rôle des macropores dans l'initiation de fissures en fonction du type de chargement. En traction, la concentration de contrainte en bord de macropore conduit à la création de fissures perpendiculaires à la direction du chargement. Ces fissures sont donc parallèles aux fissures de retrait de frittage. Une multi fissuration de la matrice en résulte et les fissures sont déviées et se propagent le long des torons longitudinaux, et autour et à travers les torons transversaux. En compression, les concentrations de contraintes sont plus faibles et dans une direction parallèle à l'axe de chargement, ce qui provoque l'amorçage de fissures parallèles à la direction du chargement. Ces dernières peuvent se propager le long des torons longitudinaux et engendrer des délaminages. Les macropores sont principalement dus au procédé d'élaboration du composite étudié. Ils participent à l'amorçage de fissures et à leur propagation. Les plus néfastes sont les macropores localisés aux inter-plies, qui peuvent entraîner un délaminage.

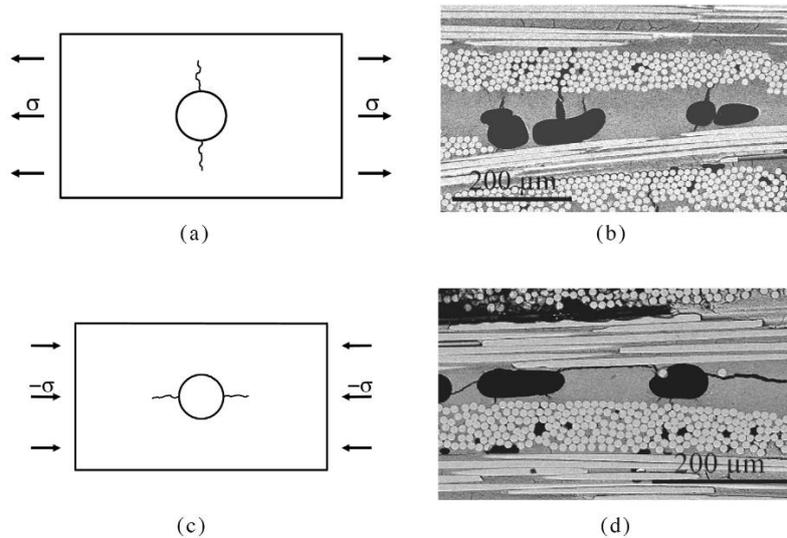


Figure 1-35 : Rôle des macropores dans l'amorçage de fissures dans la matrice dans un CMC oxyde/oxyde soumis à un chargement (a), (b) en traction et (c), (d) en compression [9].

N. Guel *et al.* [91] ont également observé sur des résultats d'essais de traction une seconde inflexion avant la rupture, qu'ils ont attribuée à l'amorçage et la propagation de délaminages. En étudiant le comportement de différentes nuances de CMC oxyde/oxyde, ils ont conclu que la propagation de ces délaminages était favorisée par la présence de macropores.

Les auteurs ont étudié les signaux des événements acoustiques se produisant tout au long d'une sollicitation en traction, et les ont catégorisés en 4 classes en fonction de l'énergie et de la fréquence du signal (Figure 1-36). Dans le premier domaine, peu d'événements acoustiques sont détectés et ils dégagent une faible énergie. Cette faible activité acoustique en énergie indique l'apparition de fissures matricielles et de décohésion intra-toron, ainsi que l'ouverture des fissures de retrait. Le deuxième domaine s'accompagne d'une très légère augmentation de l'activité acoustique, qui traduit l'apparition de décohésions inter-toron. Le troisième domaine est caractérisé par une nette augmentation du nombre d'événements acoustiques énergétiques (classe 3), qui débute entre 0,14 % et 0,24 % de déformation. Il s'agit des événements créés par l'apparition de délaminages. En fin d'essai, une augmentation des sources peu énergétiques (classes 1 et 2) démontre la multi fissuration du matériau et les ruptures de fibres, menant à la ruine macroscopique de l'éprouvette.

Ainsi, les auteurs ont défini le scénario d'endommagement suivant :

- Apparition de fissures matricielles et de décohésions intra-torons ;
- Apparition de décohésions inter-torons ;
- Apparition et propagation de délaminages ;
- Ruptures progressives des fibres jusqu'à la rupture du matériau.

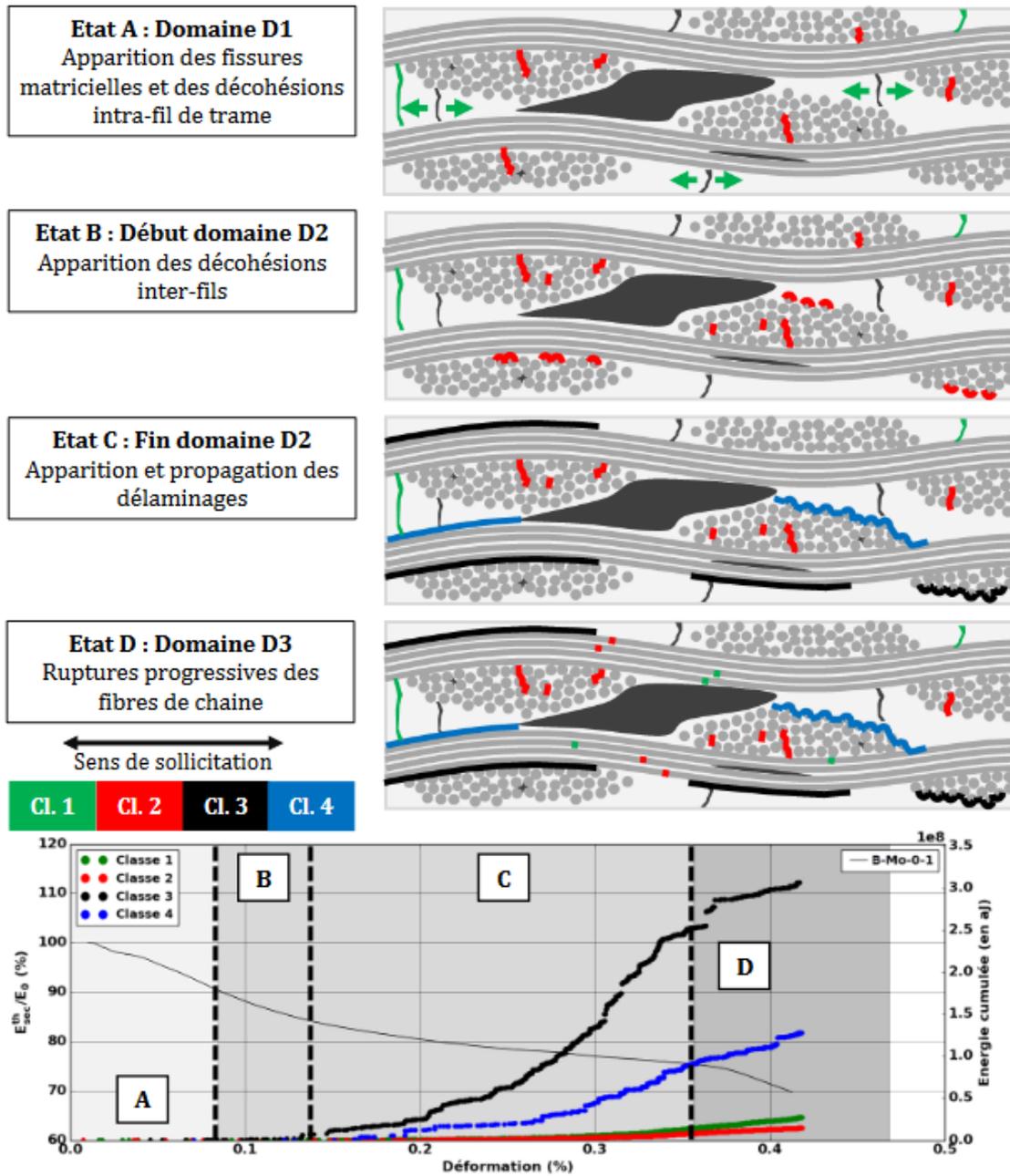


Figure 1-36 : Scénario d'endommagement d'un composite oxyde/oxyde sollicité en traction dans la direction 0° [91].

Le Tableau 1-1 synthétise les propriétés en traction à l'ambiante de composites oxyde/oxyde à base de fibres Nextel™610 identifiés dans la littérature. La comparaison entre ces résultats est délicate puisque de nombreux facteurs varient : le taux de fibres (36 à 50 % vol), la porosité, le procédé d'élaboration, la nature de l'empilement.

	Contrainte max (MPa)	Déformation à rupture (%)	Module d'Young (GPa)	Taux de fibres (%vol)	Porosité (%vol)
N610/Alumine ONERA [7]	260 ± 37	0,30 ± 0,09	134 ± 19	49 ± 2	24 ± 2
N610/Alumine-mullite [85]	225	0,27	100	36 ± 4	-
N610/Alumine [89]	117	0,09	129	51,6	-
N610/Mullite [33]	290-310	0,25-0,32	104-110	48 ± 1	23 ± 1
N610/Alumine-silice [29]	366	-	124	51	25
N610/M/A [92]	105	0,2	64	37 ± 7	32
UMOX (O/90°) [30]	181 ± 10	-	98 ± 4	50	12
WHIPOX (30°) [30]	170 ± 10	-	145 ± 15	37	28
OXIPOL (0/90°) [30]	135 ± 11	-	89 ± 1	43	15
N610/Alumino-silicate [93]	148	0,23	81	42	22
N610/Alumino-silicate (UD) [93]	156	0,27	100	45	27

Tableau 1-1 : Propriétés en traction de composites oxyde/oxyde à base de fibres Nextel™610 [8].

1.4.2 Influence du titre des mèches

Comme mentionné précédemment, la plupart des travaux sur les CMC oxyde/oxyde se concentre sur des composites réalisés à partir des tissus de fibres DF-11 et EF-11. Ces tissus contiennent des mèches à 1500 deniers de fibres Nextel™610 et Nextel™720, respectivement, dans un motif de tissage de satin de 8. Les fibres représentant jusqu'à 70% du coût total d'un composite oxyde/oxyde, la réduction du coût de ces dernières permettrait de diminuer significativement le prix global de ces matériaux, et accélérerait leur développement industriel.

Les fibres Nextel™ sont produites via un procédé de filage à partir d'un sol-gel [94]. Récemment, 3M a produit des mèches avec un nombre de filaments plus élevé et a montré que les coûts de production pouvaient être réduits de cette façon. Par exemple, des mèches Nextel™610 à 10 000 deniers sont 60 % moins chères à produire que les mèches à 1500 deniers de la même nuance de fibre [31].

Sachant cela, Pritzkow *et al.* [95] ont étudié l'influence du nombre de filaments des mèches et du motif de tissage sur le procédé d'élaboration et les propriétés de composites oxyde/oxyde. Ils ont travaillé avec des mèches à différents deniers : 1500 – 3000 – 4500 – 10 000 – 20 000, et différents motifs de tissage : des satins (HS) de 4, 5 et 8, un 2x2 sergé (TW) et un tissage semi-unidirectionnel (SU). Les mèches avec un nombre de filaments très élevé (10 000 et 20 000 deniers) ne sont pas proposées en tissage satin. Pritzkow *et al.* ont déterminé la résistance apparente en traction (contrainte maximale à laquelle un toron résiste) de chaque tissu étudié. Cette dernière diminue lorsque le nombre de filaments des torons augmente. La résistance individuelle des fibres reste similaire pour les mèches

de 1500, 3000 ou 4500 deniers, mais décroît pour les mèches à 10 000 et 20 000 deniers. Le Tableau 1-2 présente les valeurs de résistance en traction des composites, et celles calculées en tenant compte de la fraction volumique de fibres dans la direction du chargement. Les résistances des composites suivent la même tendance que les résistances des torons. Les auteurs ont conclu que les propriétés des composites élaborés à partir des nouveaux tissus 3M étaient comparables à celles des composites disponibles dans le commerce (à base de tissu DF11), et que le gain en coût de fibres était bien supérieur à la diminution des propriétés.

Fabric Type	Tensile strength (MPa)	Tensile strength / V_{FL} (MPa)
DF11-1500-8HS	257 ± 11	1287 ± 55
DF11-3000-5HS	228 ± 15	1190 ± 78
DF13-4500-TW	262 ± 10	1297 ± 49
DF13-4500-4HS	249 ± 12	1241 ± 60
DF13-4500-5HS	264 ± 2	1272 ± 10
DF19-4500-8HS	241 ± 8	1196 ± 39
DF11-10000-SU	361 ± 16	1028 ± 45
DF25-20000-SU	331 ± 2	942 ± 6

Tableau 1-2 : Résistances en traction des CMC oxyde/oxyde élaborés par Pritzkow *et al.* [95].

Toujours d'après Pritzkow *et al.*, les mèches avec un titre compris entre 1500 et 4500 deniers présentent des fibres de formes et diamètres comparables, tandis que les fibres de mèches à 10 000 et 20 000 deniers ont une forme plus ovale (Figure 1-37). Cela serait dû à l'étape de séchage du procédé d'élaboration des fibres [31]. Ainsi, la résistance inférieure des fibres à très fort denier pourrait provenir de la formation de défauts de surface au cours de la fabrication des fibres. Almeida *et al.* [96] ont élaboré des composites à partir de tissus de fibres Nextel™610 DF11-1500 et DF13-4500 et ont montré une ovalisation de certaines fibres au sein des torons dès 4500 deniers. Les torons contiennent alors des fibres de différentes formes, ce qui conduit à une distribution de probabilité de rupture des fibres plus dispersée. La capacité de redistribution de charge des torons de fibres est moins efficace lorsque le nombre de filaments augmente. Nulle autre mention de ce phénomène d'ovalisation des fibres lors de mèches à haut nombre de filaments et de son impact sur les composites résultants n'a été trouvée dans la littérature.

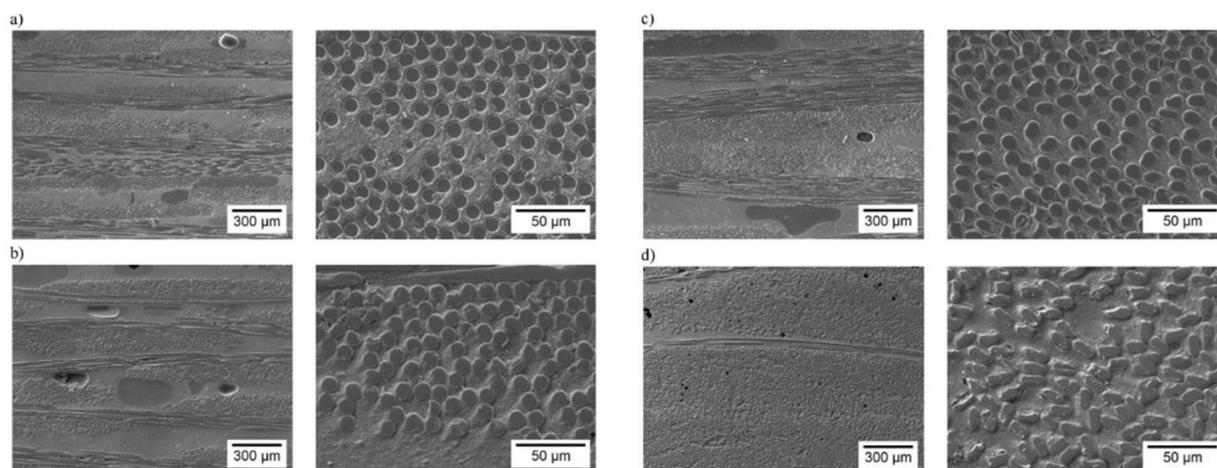


Figure 1-37 : Microstructures de composites produits à partir de tissus de fibres Netxel™610 avec différents motifs de tissage et denier, (a) DF11-1500-8HS, (b) DF11-3000-5HS, (c) DF19-4500-8HS et (d) DF25-20 000-SU [95].

1.4.3 Influence de la température

Le comportement mécanique des CMC oxyde/oxyde à haute température a principalement été étudié sur des composites à base de fibres Nextel™720, sous différentes conditions de chargement mécanique, de température et d'environnement [87,90,97–101].

Moins d'études ont été menées sur des composites à base de fibres Nextel™610 [25,89,102,103]. Néanmoins, les auteurs de ces travaux se sont concentrés sur des températures supérieures à 1000 °C, et n'ont pas considéré des températures intermédiaires qui seraient représentatives des conditions dans lesquelles ces matériaux sont censés opérer. Jiang *et al.* [104] ont récemment étudié les propriétés mécaniques à haute température d'un composite à base de fibres 2D Nextel™610/SiO₂. Ce matériau présente des propriétés mécaniques en flexion 3 points stables jusqu'à 1000 °C. Les mêmes auteurs ont étudié un composite à base de fibres 2D Nextel™610/Al₂O₃ [105]. Sa résistance en flexion 3 points est élevée et stable pour des températures comprises entre 25 et 1000 °C. À 1050 °C, le module d'élasticité diminue légèrement. À 1100 °C et 1200 °C, le composite montre une diminution drastique de sa résistance en flexion et l'apparition d'une grande déformation plastique, qui peut être attribuée à la déformation des grains et au glissement des joints de grains à des températures élevées.

Ruggles-Wrenn *et al.* [89] ont étudié le comportement en température d'un composite à matrice faible Nextel™610/alumine élaboré par enroulement filamentaire, avec et sans revêtement en monazite des fibres. En traction simple, le comportement du composite Nextel™610/A, sans monazite, est quasi-linéaire jusqu'à la rupture pour tous les essais réalisés à 23 et 1100 °C. Le composite Nextel™610/M/A, avec revêtement des fibres, présente jusqu'à 1100 °C et 0,1 % de déformation un comportement quasi-linéaire. Au-delà de ce niveau de déformation, une rupture de linéarité est observée et les faciès de rupture présentent un arrachement de fibres étendu : l'interphase en monazite permet un endommagement plus diffus au sein du composite. Pour les deux natures de composite, le module d'élasticité ainsi que la résistance maximale en traction diminuent lorsque la température d'essai augmente, tandis que la déformation à rupture semble indépendante de la température. Un changement de comportement est observé à 1200 °C, puisqu'apparaît une contribution significative du fluage dans le comportement du composite à cette température. Les courbes contrainte-déformation deviennent clairement non linéaires, la résistance en traction et le module diminuent tandis que la déformation à rupture augmente considérablement (Figure 1-38).

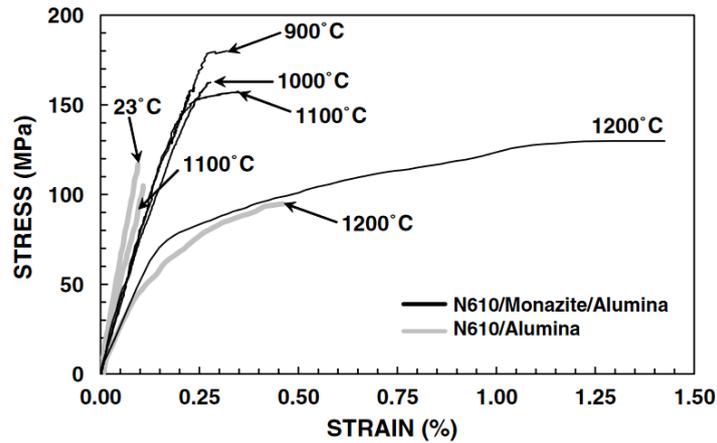


Figure 1-38 : Courbes contrainte-déformation des composites Nextel™610/alumine, avec et sans interphase de monazite en fonction de la température [89].

P. R. Jackson *et al.* [92] ont étudié le comportement de ces mêmes matériaux en compression jusqu'à 1100 °C. Pour les composites avec une interphase en monazite, pour chaque température étudiée les courbes contrainte-déformation en compression sont quasi-linéaires jusqu'à la rupture (cf. Figure 1-39). Ceci démontre que l'endommagement en compression et la rupture du matériau se produisent de manière consécutive. Les valeurs des modules et résistances en compression sont supérieures à celles obtenues en traction. Comme dans les travaux de C. Ben Ramdane, les auteurs ont ainsi mis en évidence la dissymétrie du comportement en traction et en compression, à l'ambiante comme à haute température. Ils expliquent que l'endommagement du composite en compression est dû au micro flambage des fibres suivant l'axe de sollicitation.

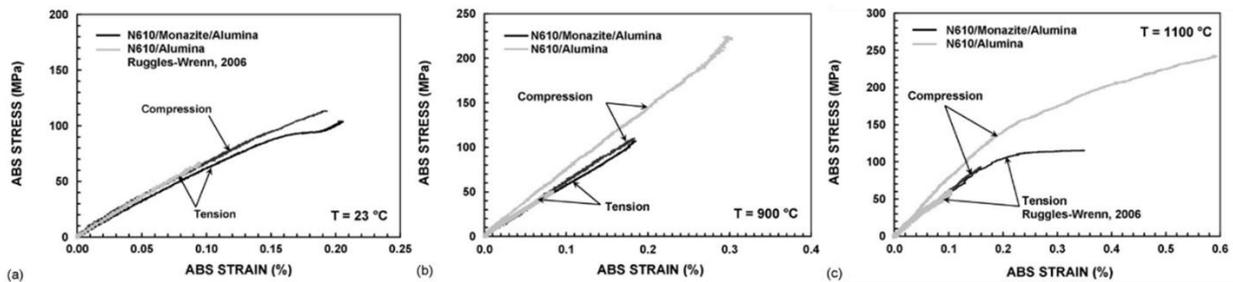


Figure 1-39 : Courbes contrainte-déformation des composites N610/Monazite/Alumine et N610/Alumine en traction et compression à différentes températures [92].

Volkman *et al.* [30] ont étudié l'effet de la température sur les propriétés mécaniques des composites UMOX, WHIPOX et OXIPOL décrits précédemment (paragraphe 1.2.2). Le Tableau 1-3 résume les principales caractéristiques de ces matériaux. Les propriétés mécaniques sont influencées par la composition de la matrice de chaque composite. Les auteurs ont effectué des tests en traction à température ambiante, puis à 1000 et 1200 °C. Le WHIPOX subit une dégradation progressive de ses propriétés avec l'augmentation de la température. En traction, son module d'élasticité chute de 30% à 1000 °C et 70% à 1200 °C. L'OXIPOL subit une dégradation en deux étapes : la première à 1000 °C qui divise par deux sa contrainte à rupture sans changer le module, la deuxième à 1200 °C qui divise par deux le module. L'UMOX montre une dégradation progressive du module d'élasticité avec la température, avec une chute de la contrainte à rupture d'environ 40% à 1000 °C, et qui reste stable

jusqu'à 1200 °C. Ces deux matériaux possèdent une porosité relativement faible pour des composites à matrices poreuses (≤ 15 % vol), comparée aux 25 % vol de porosité du composite WHIPOX.

	UMOX	WHIPOX	OXIPOL
Elaboration	PIP	Enroulement filamentaire	PIP
Empilement	0/90°	$\pm 30^\circ$	0/90° (tissé)
Matrice	Mullite/SIOC	Alumine	SiOC
Taux de fibres (%vol)	50	37	43
Porosité (%vol)	12	25	15

Tableau 1-3 : Principales caractéristiques des composites étudiés par Volkmann [30].

La Figure 1-40 compare les faciès de rupture d'éprouvettes testées à l'ambiante et à 1200 °C. La fragilisation des matériaux induite par la température est bien visible pour les matériaux WHIPOX et OXIPOL, tandis que le matériau UMOX ne révèle que peu d'extractions de fibres, même à température ambiante.

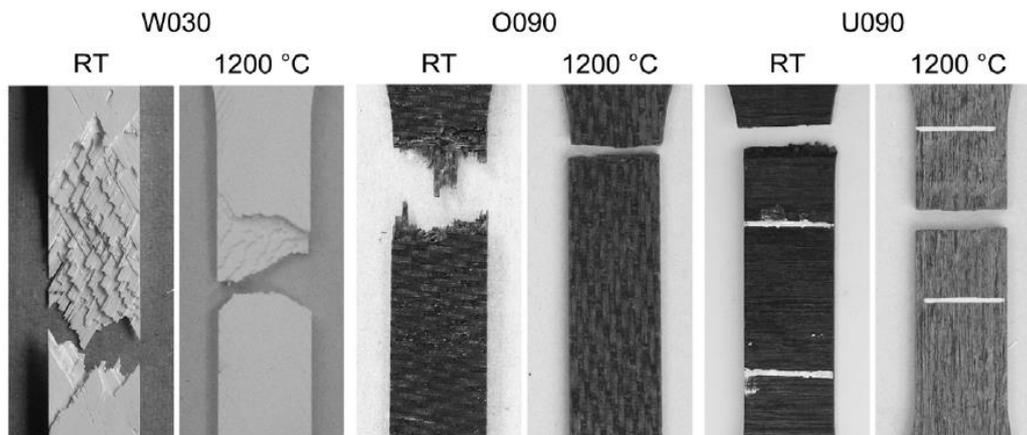


Figure 1-40 : Faciès de rupture en traction à température ambiante et à 1200 °C de composites WHIPOX (W030), OXIPOL (O090) et UMOX (U090) [30].

Le comportement en fluage des composites Nextel™610/monazite/alumine et Nextel™610/alumine a été étudié par M. B. Ruggles-Wrenn *et al.*, d'abord sous air [89] puis sous vapeur d'eau [103]. Quelle que soit la nature du composite, un fluage stationnaire est rapidement atteint, et demeure pratiquement jusqu'à la rupture. Dès 900 °C, les composites avec une interphase présentent une meilleure résistance au fluage. La durée de vie et la déformation à rupture des éprouvettes sont fortement impactées par la présence de vapeur d'eau. La Figure 1-41 compare les cinétiques de fluage stationnaire des éprouvettes testées à 1100 °C, sous air et sous vapeur d'eau, en fonction de la contrainte appliquée. Lorsque de la vapeur d'eau est présente, les cinétiques sont 10 fois plus rapides pour les composites N610/M/A et 100 fois plus rapides pour les composites N610/A.

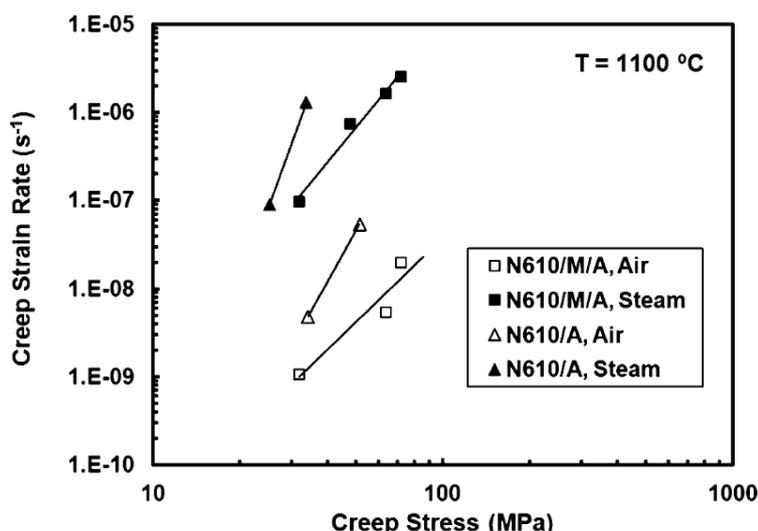


Figure 1-41 : Vitesses de fluage minimales en fonction de la contrainte appliquée et de l'atmosphère (air avec ou sans vapeur d'eau) pour les composites N610/M/A et N610/A testés à 1100 °C [103].

A. Débarre *et al.* [8,10,11] se sont intéressés à l'effet de la température sur le comportement mécanique d'un composite Nextel™610/alumine décrit dans le paragraphe 1.2.2. Les courbes de comportement en traction à différentes températures sont illustrées par la Figure 1-42. Jusqu'à 800 °C, le comportement mécanique du matériau n'est quasiment pas influencé par la température : seule une légère baisse de 10% du module d'Young et de la résistance est mesurée. Entre 800 °C et 1000 °C, un comportement visqueux apparaît, caractérisé par une dépendance à la vitesse de chargement. À partir de 900 °C, le fluage du matériau doit être pris en considération. Au-delà de 1200 °C (la température de frittage des fibres), une réduction drastique de la rigidité et de la déformation à rupture sont observées. La densification de la matrice a été observée après traitement thermique à haute température (Figure 1-43). Cela participe à l'augmentation de la cohésion matrice/fibre, qui est responsable de la perte des propriétés à partir de 1200 °C.

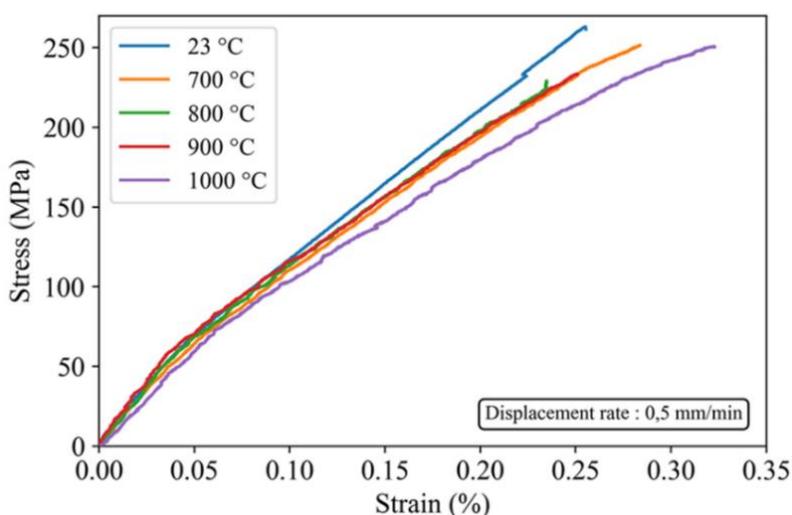


Figure 1-42 : Effet de la température sur le comportement en traction d'un composite N610/alumine [10].

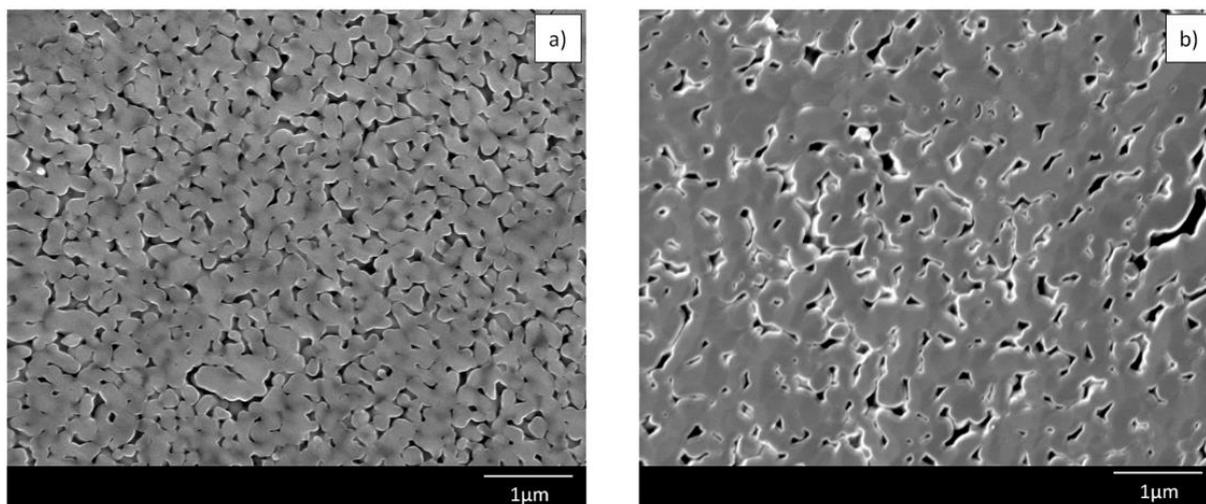


Figure 1-43 : Images MEB de la matrice (a) après élaboration et (b) après un traitement thermique de 1h15 à 1300 °C d'un composite N610/alumine [10].

1.4.4 Influence d'une matrice bimodale

La taille et la distribution des particules composant la matrice d'un composite influencent grandement ses propriétés, et notamment les propriétés mécaniques. Lange *et al.* [106] ont démontré qu'un ratio de la taille des particules sur le diamètre des fibres supérieur à 0,1 entraîne un mauvais remplissage des particules entre les fibres. Comparée à une poudre grossière ($\sim 1 \mu\text{m}$ ou plus de diamètre), une poudre de faible granulométrie permet d'infiltrer efficacement les torons de fibres et de réduire la température de frittage du matériau. Cependant, elle induira un retrait de frittage plus important ce qui créera des fissures. Il y a donc un intérêt à combiner deux granulométries de poudre avec une fine qui remplit les espaces entre les particules de poudre de grande taille, pour résoudre les problèmes de fissuration au cours du frittage ainsi que pour obtenir une meilleure imprégnation intra-torons [107].

Levi *et al.* [85] ont été les premiers à proposer un concept de matrice mullite/alumine à granulométrie bimodale. Des particules de mullite de tailles relativement élevées ($\sim 1 \mu\text{m}$) forment un réseau continu qui ne prend pas de retrait (taille des particules importante et cinétique de frittage de la mullite lente). Des particules plus fines ($\sim 200 \text{ nm}$) d'alumine sont ajoutées pour s'insérer dans les espaces vides du réseau de mullite, dans une proportion limitée par le niveau de porosité visé. L'alumine submicronique fritte dès 800 °C, ce qui permet de créer à des températures relativement basses des ponts en alumine entre les particules de mullite ainsi qu'entre la mullite et les fibres. La matrice est encore densifiée par des cycles d'imprégnation de précurseurs d'alumine et pyrolyse. Un frittage final à 1200 °C est effectué. La microstructure d'un composite à base de fibres Nextel™610 et cette matrice est présentée sur la Figure 1-44. Les grandes particules de la matrice correspondent à la mullite, les plus petites à l'alumine.

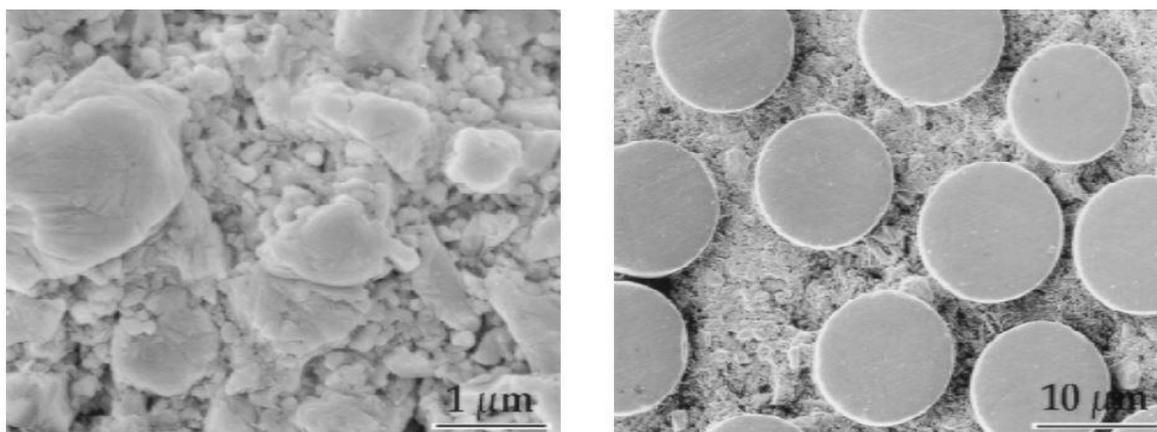


Figure 1-44 : Microstructure d'un composite N610/mullite-alumine avec un concept de matrice bimodale [85].

Xu *et al.* [108] ont développé des composites avec un tissé 2D de fibres alumine-silice (Dongcheng Colloidal Material Co., Chine) et une matrice de même nature via un procédé pre-preg et pressage en moule. Ils ont évalué une matrice avec une distribution en taille de particules d'alumine bimodale (1 μm et 200 nm). Les auteurs ont fait varier le ratio alumine micrométrique (L) sur alumine nanométrique (S) et ont testés mécaniquement les différents composites obtenus. Les composites préparés présentaient tous entre 40 et 45 % vol de porosité. Les courbes contrainte-déformation en flexion et en traction sont présentées sur la Figure 1-45. Une réduction de la taille des particules de la matrice entraîne une amélioration de la résistance en traction du composite. Cela indique que l'introduction de particules de plus grandes tailles peut affecter les propriétés en traction des fibres d'aluminosilicate. Les combinaisons L1S4 et L1S2, qui contiennent plus d'alumine nanométrique que micrométrique, démontrent une répartition plus uniforme de la matrice dans les torons, des porosités de tailles réduites, ainsi que des résistances en flexion accrues.

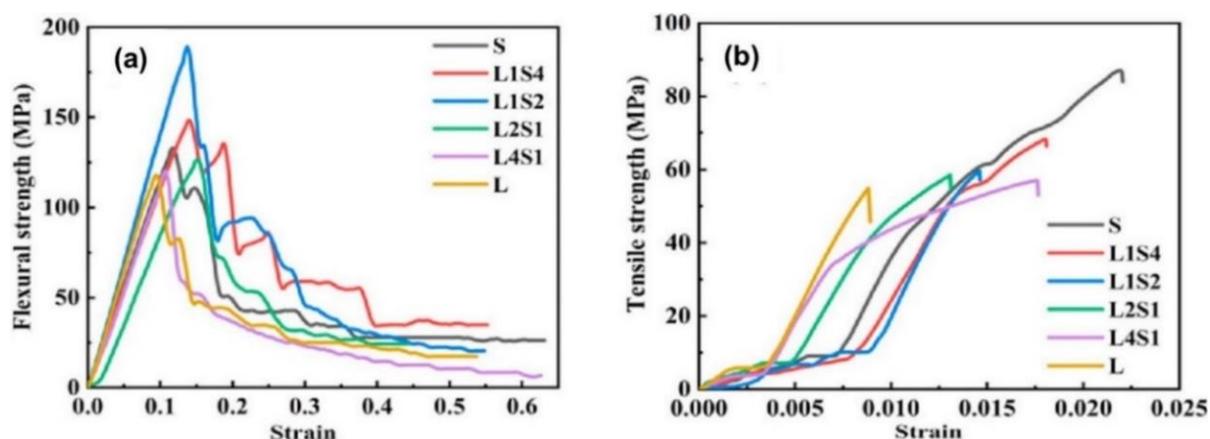


Figure 1-45 : Courbes contrainte-déformation en flexion (a) et en traction (b) des composites à différents ratios L/S [108].

1.5 Résumé

Dans cet état de l'art, nous avons présenté différents procédés d'élaboration de CMC oxyde/oxyde par imprégnation en voie liquide. Ces matériaux possèdent une matrice faible, *i.e.* une porosité à fine échelle dans la matrice qui permet la déviation des fissures amorcées en son sein, retarde la rupture des fibres et introduit ainsi une certaine tolérance à l'endommagement.

La plupart des études sur les composites oxyde/oxyde utilisent un procédé d'imprégnation de tissés 2D de fibres appelé technique « pre-preg ». Cette méthode peut engendrer des zones à l'intérieur des torons mal infiltrées par la matrice. Dans le domaine des composites plus classiques à matrices organiques, une voie d'élaboration utilisée est l'imprégnation continue de mèches de fibres suivie d'une dépose automatisée de fibres. Cela permet à la fois de diminuer les coûts en fibres, d'améliorer la qualité de l'imprégnation des torons et d'automatiser le procédé de fabrication des matériaux.

Ce chapitre bibliographique s'est concentré notamment sur les suspensions d'alumine et les additifs qui peuvent y être introduits afin de les rendre compatibles avec un procédé d'imprégnation en ligne. Le couple PVA-glycérol plastifie efficacement une suspension d'alumine et offre la possibilité de jouer sur le caractère hygroscopique du glycérol.

Les relations entre la microstructure et le comportement mécanique des oxyde/oxyde sont décrites dans la littérature. D'une façon générale, le comportement de ces matériaux en traction est régi par celui du renfort fibreux, tandis qu'il est dominé plutôt par celui de la matrice en flexion. La présence de pores de grande dimension (macropores), aux inter-plis ou dans des zones riches en matrice, favorise la propagation de délaminage lors d'une sollicitation et diminue ainsi la résistance mécanique.

L'influence du titre des mèches ainsi que celle d'une matrice bimodale sur les propriétés mécaniques d'un composite oxyde/oxyde ont été décrites. L'utilisation de mèches à fort nombre de filaments offre une réduction des coûts de production des matériaux bien supérieure à la diminution des propriétés mécaniques qu'elle engendre. De plus, la combinaison de deux poudres de granulométries différentes dans la matrice permet une infiltration optimale des torons et diminue les fissures liées au retrait de frittage, tout en améliorant la résistance mécanique des composites.

Finalement, l'originalité de ces travaux de thèse consiste à développer des composites alumine/alumine par un procédé d'imprégnation de mèche en continu, encore non investigué dans la littérature. L'amélioration du comportement mécanique de ces matériaux sera visée en modifiant la composition de la matrice.

Chapitre 2 :

Matériels, matières premières et méthodes

2.1	Introduction	48
2.2	Procédé d'élaboration des CMC.....	48
2.2.1	Description du procédé.....	48
2.2.2	Les matières premières	52
2.2.3	Caractérisations des matières premières.....	53
2.3	Préparation et caractérisations des suspensions.....	53
2.3.1	Formulation des suspensions	53
2.3.2	Rhéologie.....	54
2.3.3	Stabilité.....	54
2.3.4	Granulométrie.....	55
2.4	Caractérisations des mèches imprégnées.....	56
2.4.1	Mesures d'emport.....	56
2.4.2	Flexibilité.....	56
2.5	Caractérisations morphologiques des composites	57
2.5.1	Etude de la porosité	57
2.5.2	Caractérisations microstructurales.....	58
2.5.3	Étude du frittage : mesures dilatométriques	60
2.5.4	Contrôle non destructif par thermographie infrarouge	60
2.6	Caractérisations mécaniques des composites	62
2.7	Conclusions	64

2.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter l'ensemble des matériels et méthodes utilisés dans le cadre de cette thèse. Chaque étape du procédé d'élaboration des matériaux étudiés est illustrée, ainsi que les matières premières choisies. Les méthodes et les moyens de caractérisation des matériaux sont également décrits.

2.2 Procédé d'élaboration des CMC

2.2.1 Description du procédé

Le procédé d'élaboration de composite alumine/alumine retenu dans ces travaux comprend trois étapes : l'imprégnation du renfort fibreux, la mise en forme du composite, puis la consolidation. Une méthode d'imprégnation de mèches en continu par voie plein bain est choisie, notamment parce qu'elle améliore l'homogénéité de l'imprégnation, est compatible avec une automatisation du procédé, et permet une réduction des coûts. En effet, les fibres sont le constituant le plus coûteux du matériau, jusqu'à 70% du coût total [95]. En s'affranchissant du tissage et en augmentant le denier des mèches utilisées, les coûts sont réduits de manière significative. La ligne utilisée (Huguet Ingénierie, France) de l'IRT Saint-Exupéry est présentée Figure 2-1. Une vue d'ensemble est notamment illustrée Figure 2-1 (a).

En début de ligne (Figure 2-1 (b)), une mèche d'une bobine de fibres d'alumine est déroulée, puis passe dans un four tubulaire (Figure 2-1 (c)) à une température de 580°C pour éliminer l'ensimage à base d'alcool polyvinylique (PVA). Une fois désensimée, la mèche passe par une série de rouleaux libres qui permettent d'écartier les fibres les unes des autres (étape d'embarrage), puis plonge dans le bain d'imprégnation : un contenant métallique de 15 cm de long rempli d'une suspension aqueuse (Figure 2-1 (d)). En sortie du bain, la mèche est imprégnée de la suspension et humide. Elle est séchée dans un four à chauffage convectif avec un flux d'air forcé, pouvant atteindre une température maximale de 110°C (Figure 2-1 (e)), afin d'évaporer l'eau de la suspension. Elle passe ensuite dans une série de rouleaux, appelée tracteur (Figure 2-1 (f)), à vitesses de rotation pilotées qui contrôlent la vitesse de défilement de la mèche, puis est réenroulée autour d'un mandrin en sortie de ligne grâce à un module de trancanage (Figure 2-1 (g)). Le trancanage peut être piloté de manière automatique ou manuelle. La mèche imprégnée et sèche est appelée « tow-preg ».

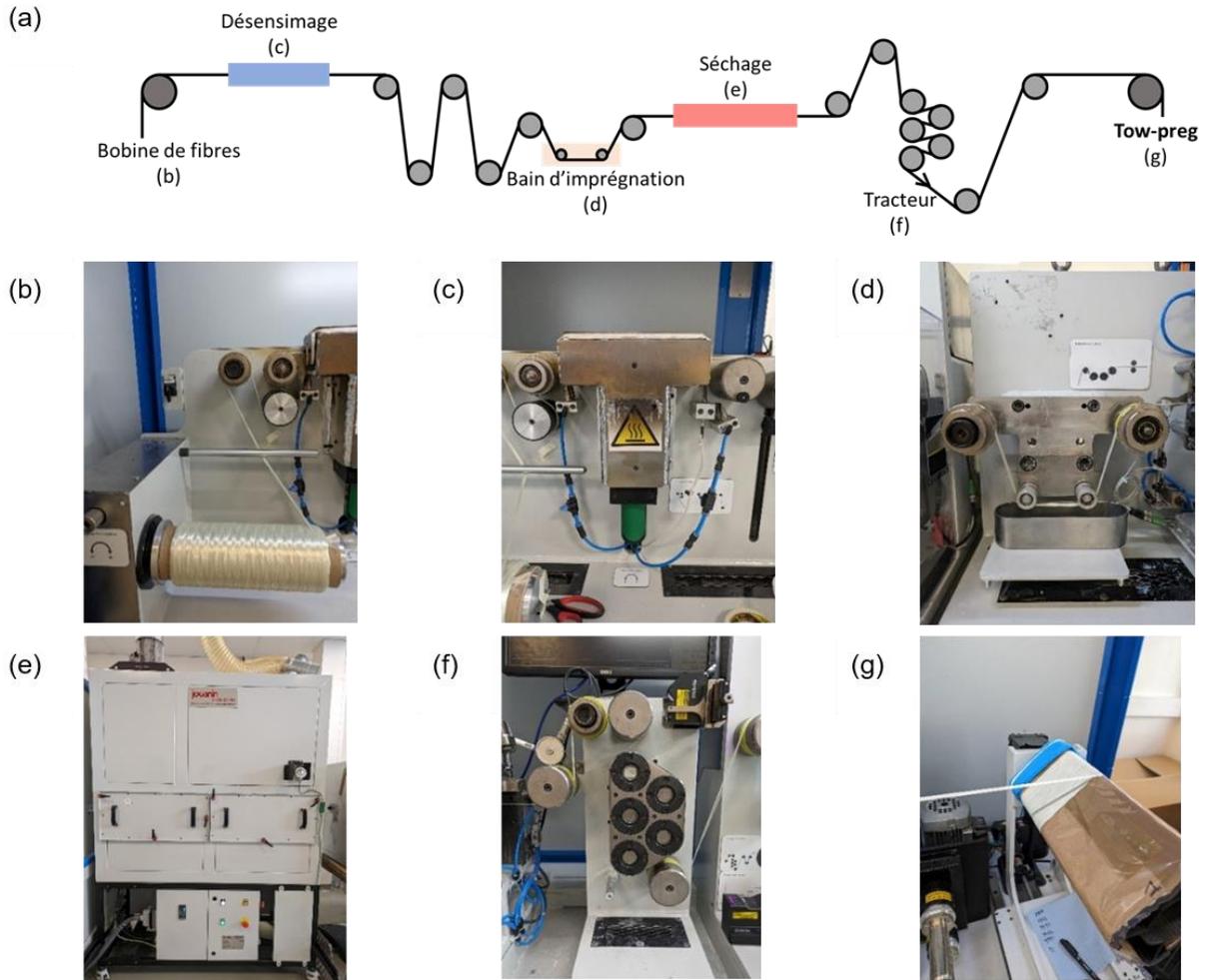


Figure 2-1 : Description de la ligne d'imprégnation en continu et photos des différents modules.

La vitesse de défilement sur la ligne est réglable entre 0,5 et 10 m.min⁻¹. La tension imposée dans la mèche est comprise entre 5 et 50 N. D'après les précédents travaux de l'IRT St Exupéry, ces paramètres ont été fixés à 0,5 m.min⁻¹ et 8 N. Des capteurs optiques permettent de mesurer la largeur et l'épaisseur de la mèche, peu avant l'enroulement final.

Plusieurs paramètres doivent être maîtrisés durant l'imprégnation en continu. Premièrement, la suspension doit rester stable sur la période d'imprégnation. Il faut compter deux heures pour imprégner assez de longueur pour former un composite 8 plis de 12 x 12 cm². Après séchage, la mèche imprégnée de suspension doit être à la fois suffisamment sèche pour ne pas coller aux rouleaux et les encrasser, rester assez souple pour ne pas rompre lors du passage dans le tracteur et ne pas être pulvérulente. Les paramètres de séchage sont optimisés en fonction de la composition et du comportement de chaque suspension. Le choix s'est finalement porté sur un mandrin carré de 12,5 cm de large, couplé à un trancanage manuel. Cela permet d'obtenir des pans unidirectionnels avec un recouvrement choisi afin de faciliter le drapage manuel de composites [0°/90°] comparé à l'utilisation d'une bobine circulaire.



Figure 2-2 : Image d'une mèche imprégnée et enroulée sur mandrin carré de 12,5 cm de côté.

Une fois les mèches imprégnées, vient l'étape de mise en forme. Les mèches sont conditionnées dans une enceinte climatique (Vötsch, Allemagne) avec une humidité relative de 85%, puis drapées manuellement afin de former des empilements $0^\circ/90^\circ$. Des empilements de 8 plis symétriques et équilibrés $[0/90/0/90]_s$ sont effectués puis placés dans un autoclave (Daxen, France). L'autoclave admet une pression isostatique de 10 bar, une température maximale de 420°C par chauffage convectif et un vide maximal de -950 mbar, dans une enceinte de 4 m^3 .

Pour des questions de compatibilité avec une éventuelle industrialisation, la pression a été fixée à 5 bar et le vide à -850 mbar. Le cycle en température comporte un premier palier isotherme à 100°C pour évacuer l'eau introduite lors du conditionnement en humidité, puis un second à plus haute température, pour éliminer les additifs organiques, déterminée en fonction de la nature des organiques introduits dans la suspension. Les caractéristiques des cycles thermiques feront l'objet d'une description détaillée dans le Chapitre 3. Afin d'éviter des phénomènes de dépassement des températures lors des changements de rampe de chauffe, la vitesse de chauffe est diminuée progressivement à l'approche des paliers isothermes. Plusieurs thermocouples peuvent être disposés à divers endroits pour réguler la température effective du matériau. Les mesures de la pression dans l'enceinte, du vide dans la bache, et des températures des thermocouples sont enregistrées au cours du cycle toutes les minutes.

Les empilements sont placés entre 2 tissus d'arrachage perforés, et un tissu drainant est disposé au-dessus, à la fois pour absorber un éventuel surplus de matière et pour répartir le vide sur la surface de la plaque Figure 2-3 (b)). Une bache collée à l'aide d'un joint recouvre le plateau et permet d'appliquer le vide. Deux thermocouples sont utilisés pour la régulation de température lors de chaque élaboration, placés en contact avec les empilements comme illustré sur la Figure 2-3 (c).

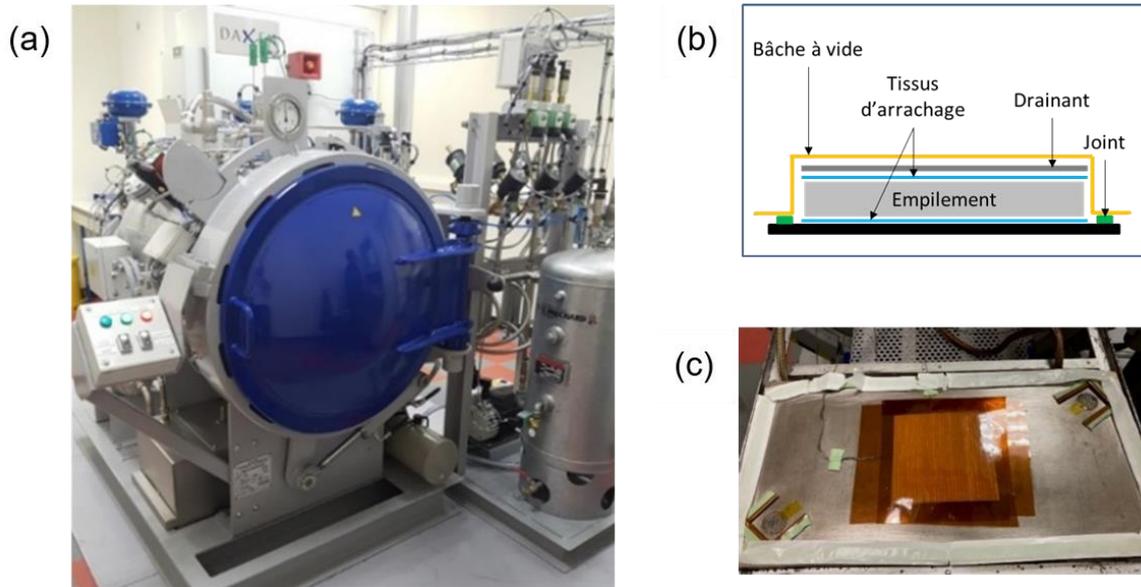


Figure 2-3 : (a) Enceinte de l'autoclave, (b) et (c) drapage dans l'autoclave.

Enfin, le matériau est consolidé par frittage partiel à haute température afin de conserver la porosité élevée souhaitée dans la matrice. En effet, une matrice hautement poreuse, de l'ordre de 30-40 % vol. de porosité, permet de favoriser la déviation de fissures dans un CMC oxyde/oxyde, créant ainsi un endommagement diffus [19,20,109]. Le cycle de frittage défini lors de précédents travaux [7,8] est repris : une montée en température rapide sous air jusqu'à un palier fixé à 1200 °C pendant quinze minutes afin de conserver un niveau faible de densification. La Figure 2-4 montre un matériau obtenu après frittage, ainsi que sa microstructure en coupe par observation au microscope à balayage électronique.

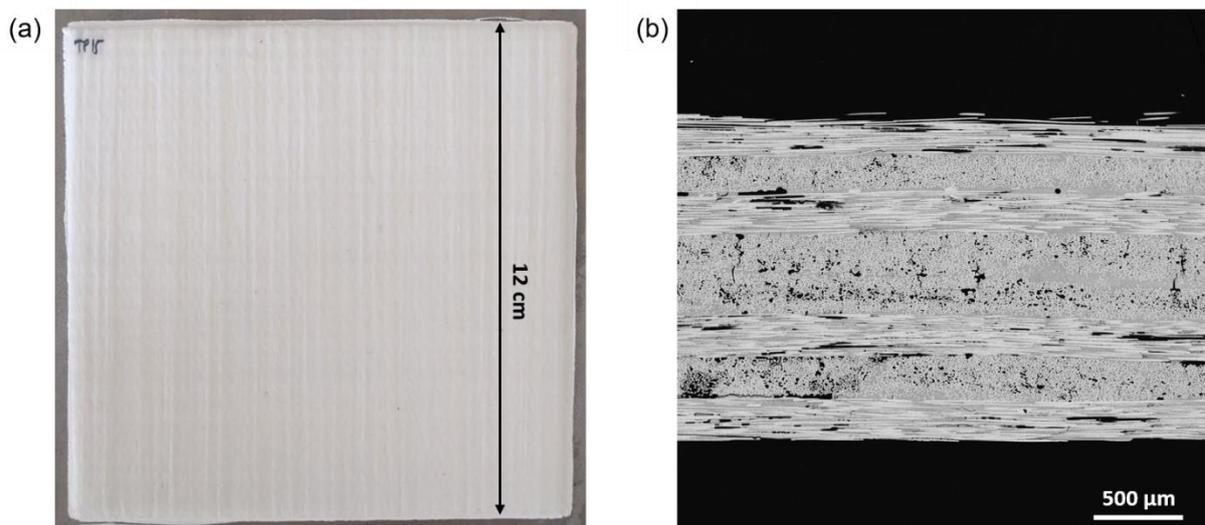


Figure 2-4 : (a) Photo d'un CMC après frittage et (b) Microstructure en coupe du matériau.

2.2.2 Les matières premières

Les mèches choisies pour cette étude sont constituées de fibres d'alumine alpha (99 %) Nextel™ 610 (3M, Etats-Unis), réunies en un toron d'un titre de 20 000 deniers. Elles sont reçues recouvertes d'un ensimage à base d'alcool polyvinylique (PVA). Un toron compte 5100 fibres de 12 μm de diamètre, et a une densité linéique de 0,0022 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}$. Selon le fournisseur, les fibres Nextel™ 610 ont une masse volumique de 3,9 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et un module d'élasticité de 370 GPa [110].

La poudre d'alumine alpha haute pureté (99,99 % massiques) SM8 (Baikowski, France) est utilisée comme charge céramique pour la suspension aqueuse. Les particules d'alumine ont un diamètre médian de 0,2 μm , une surface spécifique de 10 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ et une masse volumique de 3,9 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Par ailleurs, l'ajout d'une suspension colloïdale d'alumine alpha nanométrique fournie par Alfa Aesar (Etats-Unis) de diamètre médian 0,05 μm est évalué. Enfin, une poudre de boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$) Disperal P2 (Sasol, Allemagne) avec un diamètre moyen d'agrégat de 45 μm , une taille moyenne de cristallite de 4,5 nm et une surface spécifique de 260 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ est sélectionnée comme agent gélifiant.

Le liant commercial Optapix PAF 35 (Zschimmer & Schwarz, Allemagne) à base de PVA est utilisé, ainsi que le dispersant à base de polyméthacrylate d'ammonium Darvan C-N (Vanderbilt, Etats-Unis). De plus, deux plastifiants du PVA sont étudiés : le D-sorbitol (VWR, France), et le glycérol (Sigma-Aldrich, Etats-Unis), qui est liquide à température ambiante. Les deux sont des polyols (Figure 2-5), avec des groupements hydroxyles qui leur confèrent un caractère hygroscopique. Les propriétés des liants et plastifiants, telles que leurs températures de transition vitreuse (T_g), de fusion (T_f) ainsi que leurs masses molaires (M) sont résumées dans le Tableau 2-1.

Le pH de la suspension est ajusté à l'aide d'un acide nitrique à 69 % m. (Merck, Allemagne) ou d'ammoniaque à 32 % m. (Sigma-Aldrich, Allemagne).

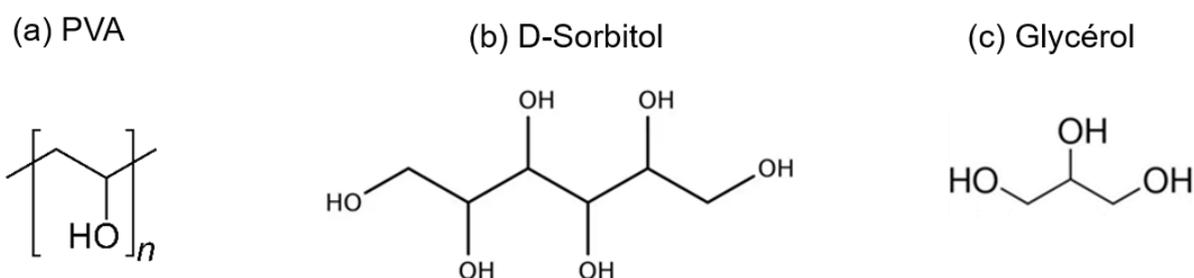


Figure 2-5 : Structures moléculaires des composés organiques utilisés dans les suspensions.

Organique	PVA	D-sorbitol	Glycérol
Rôle	Liant	Plastifiant	Plastifiant
Formule	$(\text{CH}_2\text{CHOH})_n$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	85	-1.7	-88
T_f ($^{\circ}\text{C}$)	200	95	18
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	20 000 – 50 000	182	92

Tableau 2-1 : Propriétés du liant et des plastifiants organiques.

2.2.3 Caractérisations des matières premières

La structure cristalline et la composition des phases des poudres céramiques (alumine et boehmite) ont été étudiées par diffraction des rayons X (DRX). Les diagrammes de diffraction sont collectés à l'aide d'un Empyrean (Malvern Panalytical, France) équipé d'une anode en cuivre et d'un détecteur X'Ceator linéaire, configuré selon la géométrie de Bragg-Brentano. L'appareil fonctionne à 45 kV et 40 mA avec un pas de $0,016^\circ$ et un temps de comptage de 30 secondes par pas, tandis que les diagrammes sont enregistrés de 10° à 110° . De plus, l'identification des phases et l'ajustement des profils sont effectués en utilisant la méthode de Pawley sur le diagramme complet, avec le logiciel HighScore Plus 5.1. Enfin, la taille des cristallites est déterminée par la méthode de Scherrer.

Lors du procédé d'élaboration des composites, les mèches imprégnées de suspension vont être soumises à des températures élevées. Afin de maîtriser la dégradation thermique que les additifs organiques présents dans les suspensions vont subir, leurs comportements en température sont étudiés par couplage d'une analyse thermogravimétrique (ATG) et d'une analyse thermique différentielle (ATD), à l'aide d'un SETSYS Evolution 16/18 (SETARAM, France). Les tests sont effectués soit sous flux d'argon de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, soit sous un niveau de vide représentatif de celui dans l'autoclave. Pour les essais sous vide, un pompage de l'enceinte est réalisé jusqu'à atteindre la valeur de vide souhaitée : 400 mbar. Une stabilisation de la pression se fait ensuite via l'introduction d'un faible flux d'argon alors que le niveau de pompage est contrôlé à l'aide d'une vanne micrométrique. Avant chaque test est effectuée une stabilisation d'une heure à une température de 30°C . Puis des rampes de montée en température comprises entre $1,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sont appliquées.

2.3 Préparation et caractérisations des suspensions

2.3.1 Formulation des suspensions

Pour commencer, la poudre d'alumine, seule ou avec la poudre de boehmite, est mise en suspension dans le milieu dispersif (eau déionisée au pH ajusté et éventuellement dispersant). Des billes d'alumine de 1 cm de diamètre sont ajoutées et le mélange est homogénéisé sur un mélangeur à rouleaux pendant 2 heures. Le plastifiant – sorbitol ou glycérol – est ajouté, puis le liant PVA, et la suspension est agitée encore 2 heures afin d'éviter toute agglomération de la poudre. La dispersion est réalisée soit en milieu basique à l'aide d'ammoniaque couplé au dispersant Darvan C-N, soit en milieu acide à l'aide d'acide nitrique seulement. Le taux de charge volumique en alumine (TC) est calculé ainsi (Eq 2-2) :

$$TC = \frac{V_{alumine}}{V_{alumine} + V_{eau}} = 30 \%vol \quad \text{Eq 2-1}$$

avec $V_{alumine}$ le volume d'alumine (poudre SM8 et poudre nanométrique), et V_{eau} le volume d'eau déionisée dans lequel l'alumine est dispersée. La teneur massique en plastifiant ($w_{plastifiant}$) est calculée comme un rapport à la masse d'alumine (Eq 2-2) :

$$w_{\text{plastifiant}} = \frac{m_{\text{plastifiant}}}{m_{\text{alumine}}} \quad \text{Eq 2-2}$$

Dans le cas de suspensions contenant non seulement du glycérol mais également de la boehmite, cette dernière est introduite dans la suspension à la suite de la poudre d'alumine. La teneur massique de boehmite (w_{boehmite}) est également calculée comme un rapport à la masse d'alumine (Eq 2-3) :

$$w_{\text{plastifiant}} = \frac{m_{\text{plastifiant}}}{m_{\text{alumine}}} \quad \text{Eq 2-3}$$

2.3.2 Rhéologie

Les comportements rhéologiques des suspensions sont caractérisés sur un rhéomètre Kinexus Lab+ (Netzsch, Allemagne) en configuration cylindres concentriques (de 25 mm et 27 mm de diamètre). Avant chaque mesure, un pré-cisaillement de 100 s^{-1} est maintenu pendant 2 minutes. Après 1 minute de repos, le taux de cisaillement appliqué augmente de $0,01$ à 1000 s^{-1} en 2 minutes. Une seconde rampe, de 1000 à $0,01 \text{ s}^{-1}$ est ensuite appliquée, pour évaluer la thixotropie. Tous les tests sont réalisés à $22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Après la caractérisation des suspensions concentrées, la viscosité est optimisée par dilution dans le but d'atteindre un niveau compatible avec la ligne d'imprégnation. La gamme de viscosité visée est comprise entre 20 et $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à un taux de cisaillement de $0,4 \text{ s}^{-1}$, qui est représentatif du cisaillement que subit la mèche en défilant dans la cuve du bain d'imprégnation. Le niveau de dilution massique est calculé comme le rapport de la masse d'eau ajoutée sur la masse de suspension prélevée (Eq 2-4) :

$$Dilution = \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{suspension}}} \quad \text{Eq 2-4}$$

2.3.3 Stabilité

Une quantification de la sédimentation des suspensions est réalisée par la mesure de transmittance par rayons X en fonction du temps. Pour cela, un appareil LumiReader X-ray (LUM, Allemagne) avec une longueur d'onde monochromatique de $0,071 \text{ nm}$ est utilisé. Une cuve de 5 mm de large est remplie de suspension, et placée entre un émetteur et un récepteur de rayons X, qui enregistre une valeur de transmittance pour chaque hauteur d'échantillon. Un signal est émis toutes les 2 minutes pendant la première heure, puis toutes les 5 minutes pendant une deuxième heure. La valeur de transmittance dépend du taux de charge local de la suspension, puisque l'alumine a un coefficient d'atténuation supérieur à celui de l'eau. Lorsqu'il y a sédimentation, l'échantillon de suspension se densifie localement et la valeur de transmittance baisse. De même, lorsqu'il y a clarification, l'échantillon devient moins dense localement et la transmittance augmente. Ce principe est schématisé sur la Figure 2-6. Ainsi, l'étude des valeurs de transmittance en tout point de la hauteur de l'échantillon en fonction du temps permet de calculer des vitesses de sédimentation et d'éclaircissement.

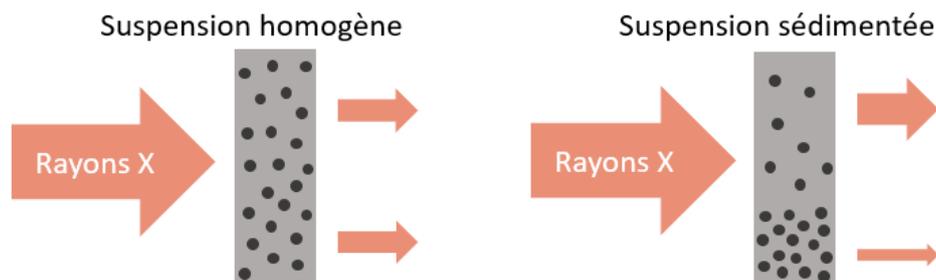


Figure 2-6 : Principe de fonctionnement de l'étude de stabilité des suspensions par transmittance aux rayons X.

La transmittance initiale dépend du taux de charge de la suspension. Des courbes de transmittance en fonction du temps pour une suspension sont tracées sur la Figure 2-7 (a) : la courbe la plus foncée correspond à la mesure initiale, jusqu'à la plus claire qui correspond à la mesure finale après 2 heures. Une baisse de 5 points de pourcentage par rapport à la valeur moyenne de l'échantillon homogène est considérée comme une valeur de transmittance correspondant à la présence d'un sédiment. S'il y a effectivement un effet de sédimentation, il est possible de suivre au cours du temps la position pour laquelle cette valeur de transmittance réduite est atteinte. La hauteur relative du sédiment (correspondant à la hauteur du sédiment sur la hauteur initiale de l'échantillon de suspension) en fonction du temps peut être tracée pour déterminer une vitesse de sédimentation (Figure 2-7 (b)).

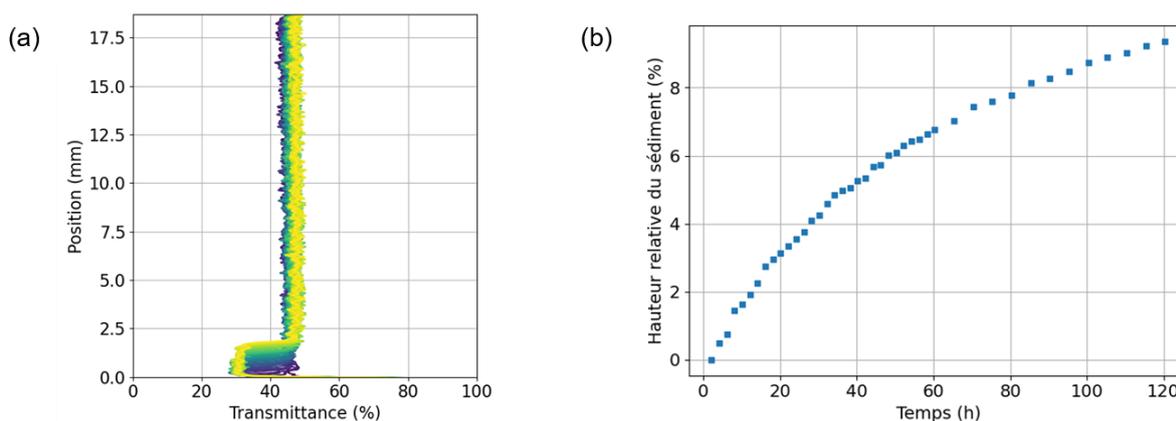


Figure 2-7 : (a) Courbes de transmittance en fonction du temps ($t=0$ pour la plus foncée, $t=2h$ pour la plus claire), (b) Hauteur relative du sédiment en fonction du temps.

2.3.4 Granulométrie

La taille et la distribution granulométrique des particules de poudre (grains ou agglomérats) dans les suspensions sont déterminées par granulométrie laser en voie liquide. Ce principe repose sur la mesure de l'angle de diffraction entre la lumière émise par un faisceau laser et une particule, qui permet de déterminer la taille de la particule. Une faible quantité de suspension à 30 % vol est diluée dans de l'eau distillée, dont le pH a été ajusté au pH de la suspension à l'aide d'acide nitrique ou d'ammoniaque, afin de réduire autant que possible la déstabilisation de la dispersion. Deux lasers sont utilisés : un rouge à 633 nm et un bleu à 470 nm. La transmission à travers le milieu aqueux lors de la mesure doit être comprise entre 80 et 90 % pour les deux sources laser. Trois mesures consécutives permettent de s'assurer de la reproductibilité de la mesure.

2.4 Caractérisations des mèches imprégnées

2.4.1 Mesures d'emport

L'emport massique de matrice, correspondant au ratio de la masse de suspension sèche déposée sur une longueur de mèche imprégnée sur la masse de la mèche seule, va influencer sur le ratio final matrice/fibres du composite. Il est donc nécessaire de maîtriser la quantité de suspension emportée par la mèche lors de son passage dans le bain. L'emport massique de matrice (e_1) peut être quantifié par des mesures de masses (Eq 2-5) :

$$e_1 = \frac{m_1 - m_f}{m_f} \quad \text{Eq 2-5}$$

avec m_1 la masse mesurée (avec une balance sensible à 1 mg) d'un échantillon de tow-preg de longueur L , et m_f la masse de fibres contenue dans cet échantillon, déterminé grâce à la masse linéique de la mèche. Cela permet alors de calculer un emport massique théorique fritté (e_2) qui correspond au ratio massique matrice sur fibres, après l'élimination des organiques contenus dans la suspension (Eq 2-6) :

$$e_2 = \frac{m_1 - m_f - m_{orga}}{m_f} = e_1 - \frac{m_{orga}}{m_f} \quad \text{Eq 2-6}$$

où m_{orga} est estimée à partir de la composition de la suspension, en considérant que la suspension déposée sur la mèche est identique à la celle du bain d'imprégnation. L'emport dépend de plusieurs facteurs comme la viscosité de la suspension, le taux de charge en matière non volatile (organiques inclus), le taux de charge en alumine, la vitesse de défilement de la mèche ou encore la tension dans la mèche. Une valeur d'emport massique fritté de l'ordre de 0,5 est visée pour obtenir 50 % vol. de fibres et 25 % vol. de matrice dans le composite après frittage. Il est alors possible de remonter à la valeur d'emport massique en connaissant la composition du bain d'imprégnation.

2.4.2 Flexibilité

L'introduction de plastifiant hygroscopique dans la suspension permet d'améliorer la flexibilité des tow-pregs une fois la suspension séchée, afin de faciliter la manipulation des tow-pregs pendant la réalisation d'un composite. Le plastifiant augmente la mobilité des chaînes de PVA, et lorsqu'il est hygroscopique, l'effet plastifiant peut être exacerbé avec la présence d'humidité. Ainsi, la flexibilité lors d'un conditionnement en humidité est étudiée grâce à des mesures de flèches de tow-pregs dans une enceinte à humidité contrôlée. Des échantillons de longueur 10 cm de tow-pregs préalablement séchés à une humidité relative de 55 % sont tenus à une extrémité et placés en humidité relative de 95 %. Des photos sont prises à intervalles de temps réguliers et permettent de mesurer des flèches de flexion, comme illustré sur la Figure 2-8.

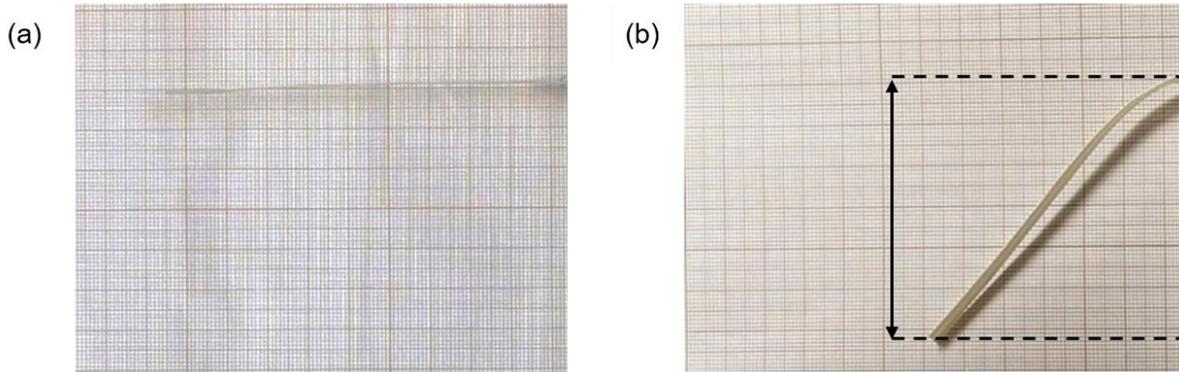


Figure 2-8 : Mesure de flèches (a) Etat initial et (b) Après conditionnement en humidité de 2 heures.

2.5 Caractérisations morphologiques des composites

2.5.1 Etude de la porosité

Après élaboration, la porosité du composite est mesurée par la méthode d'Archimède. Cette méthode repose sur la mesure de la poussée d'Archimède d'un échantillon immergé dans de l'eau. Une première pesée est réalisée sur l'échantillon sec ($m_{sèche}$). Puis, l'échantillon est mis sous vide dans un dessiccateur avant d'être immergé, de sorte à forcer l'eau à pénétrer dans la porosité. La masse de l'échantillon immergé est mesurée ($m_{immergée}$). Enfin, l'échantillon est sorti de l'eau, essuyé en surface à l'aide d'un tissu humide, et la masse de l'échantillon saturé en eau est mesurée ($m_{saturée}$). La porosité ouverte P_o est alors calculée grâce à la relation suivante (Eq 2-7) :

$$P_o = \frac{m_{saturée} - m_{sèche}}{m_{saturée} - m_{immergée}} \quad \text{Eq 2-7}$$

Compte tenu du niveau élevé de porosité au sein d'un CMC à matrice faible, les pores communiquent et il n'y a pas de porosité fermée. Dans ce cas, la méthode d'Archimède mesure la porosité totale dans le matériau.

L'analyse des tailles des pores et de leur distribution est réalisée par porosimétrie par intrusion de mercure (PIM). Contrairement à la méthode d'Archimède, il s'agit d'une méthode destructive mais qui permet d'avoir accès à la taille des pores. Le principe consiste à injecter du mercure dans un corps poreux préalablement séché et placé dans un pénétromètre sous vide, à une pression croissante. Le mercure étant un fluide non mouillant, il ne pénètre pas spontanément dans l'échantillon, ce qui permet de contrôler le volume injecté grâce à la pression exercée. Les pores sont remplis de mercure par ordre de taille décroissante, à mesure que la pression augmente. En considérant les pores cylindriques, la relation entre le rayon du pore (r_p) considéré et la pression exercée (P_{Hg}) est donnée par l'équation (Eq 2-8) de Washburn (1921) :

$$r_p = \frac{2\gamma \cos\theta}{P_{Hg}} \quad \text{Eq 2-8}$$

où γ est la tension superficielle du mercure (N.m^{-1}) et θ l'angle de mouillage entre le mercure et la surface du pore. A la pression P_{Hg} , les pores de rayon supérieur à r_p sont entièrement remplis de mercure, tandis que ceux de rayon inférieur restent vides. Connaissant le volume de mercure injecté dans l'échantillon en fonction de la pression, il devient possible de déterminer la porosité de l'échantillon ainsi que la distribution en taille des pores. Les limites de cette méthode résident dans l'hypothèse de la cylindricité des pores, la possibilité d'endommager le matériau avec la pression appliquée, et le fait que la qualité des mesures dépend de la gamme de pression admissible ainsi que du séchage des éprouvettes. Dans ces travaux, les mesures sont réalisées sur un porosimètre Autopore V 9600 (Micromeritics, Allemagne) qui considère des pores de diamètres compris entre et 3 nm et 330 μm . Des échantillons de 20 mm x 20 mm sont analysés. Les valeurs de l'angle de mouillage et de la tension superficielle du mercure sont fixées à 130° et 0,485 N.m^{-1} respectivement. Il s'agit ici des valeurs par défaut, lorsque les données sont inconnues pour un matériau donné.

2.5.2 Caractérisations microstructurales

Comme les CMC sont réalisés par dépose manuelle de mèches imprégnées de largeur environ égale à 5 mm et avec un certain taux de recouvrement, les matériaux possèdent une rugosité de surface non négligeable. La face située côté inférieur lors de l'autoclavage ressort plane, tandis que la face côté supérieur est plus texturée, avec des zones de surépaisseur. Une mesure au pied à coulisse des composites engendrerait donc une surestimation de l'épaisseur réelle. C'est pourquoi un moyen de caractérisation de l'épaisseur en tout point, à l'aide de deux profilomètres optiques placés l'un en face de l'autre est utilisé. Deux capteurs optiques polychromatiques similaires (PRECITEC), sont alignés et l'échantillon à mesurer est placé entre les deux, sur une platine motorisée en x et y. La résolution axiale est de 26 nm et la résolution latérale de 15 μm . La Figure 2-9 présente un schéma du montage ainsi qu'un exemple de cartographie d'épaisseur ainsi réalisée.

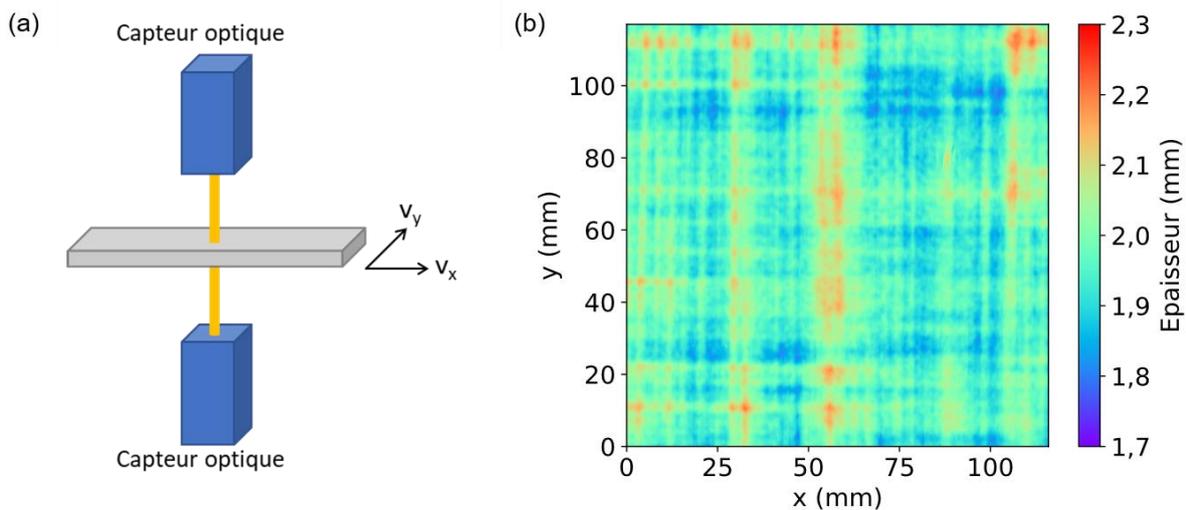


Figure 2-9 : (a) Principe de mesure de l'épaisseur par profilomètre, (b) Cartographie d'épaisseur obtenue.

Les microstructures des matériaux sont visualisées en 3D par tomographie à rayons X. Cette technique non destructive reconstruit des images en coupe d'objets tridimensionnels à partir d'une série de radiographies X [111]. Son principe repose sur l'analyse multidirectionnelle de l'atténuation d'un faisceau de rayons X à travers un objet lors de son interaction avec la matière. Des méthodes de reconstruction mathématique permettent ensuite de créer des images en niveau de gris représentant le matériau. Chaque point d'acquisition dans l'image reconstruite correspond au coefficient d'atténuation local du faisceau incident. Après étalonnage, ces coefficients d'atténuation sont traduits en échelle de densité, offrant ainsi des informations sur la distribution de densité et la microstructure du matériau analysé. Les coefficients d'atténuation dépendent du matériau traversé et de la longueur d'onde du faisceau. Chaque radiographie obtenue est une projection des informations d'atténuation le long du trajet des photons. Des radiographies sont acquises sous différents angles grâce à une rotation de l'échantillon. La superposition de ces images permet de reconstruire l'échantillon en 3D. La Figure 2-10 illustre ce principe. Les images sont acquises à l'aide d'un appareil *RX Solutions EasyTom 230*, sur un champ de 20 mm par 20 mm avec une résolution (taille de voxel) de 5 μm .

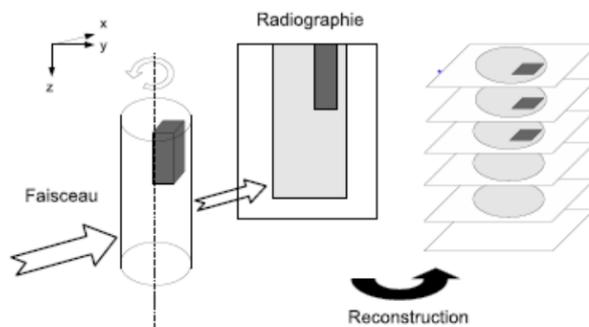


Figure 2-10 : Tomographe industriel à rayons X [112].

Une analyse de la répartition de la porosité dans les échantillons de CMC a été menée par segmentation des images tomographiques. Pour cela, chaque coupe 2D a été segmentée par un seuillage Multi-Otsu, pour différencier la porosité du matériau par différence de niveau de gris. Les objets de moins de 10 voxels³, qui sont du bruit ou des tous petits pores, sont effacés par une ouverture. Une ouverture suivie d'une fermeture d'une sphère de 2 voxels de rayon permet de séparer les pores les uns des autres. À la fin de ces opérations, les 200 plus grands pores détectés peuvent être visualisés en 3D, avec une couleur par pore identifié. Ils ont été labellisés de sorte à obtenir les informations concernant leur taille et le pourcentage de porosité qu'ils représentent.

De plus, des observations microstructurales en coupe sont réalisées par imagerie au microscope à balayage électronique (MEB), sur des appareils FEG-SEM Mira et Zeiss Merlin. Les échantillons sont d'abord imprégnés par une résine époxy afin d'éviter toute détérioration lors de la découpe ou du polissage, et obtenir une surface polie la plus plane possible. Les échantillons enrobés sont découpés et polis mécaniquement avec des disques abrasifs ou des feutres contenant des particules de diamant jusqu'au micron, puis sont revêtus d'une fine couche de carbone avant observation. Deux coupes, à 0° et 90°, sont réalisées pour chaque matériau.

2.5.3 Étude du frittage : mesures dilatométriques

Afin d'étudier le frittage de la matrice, des essais dilatométriques sont réalisés sur un appareil *TMA Setsys Evolution 18* avec une résolution de 0,01 μm . Un cycle de référence est appliqué sur un échantillon de saphir de 10 mm de hauteur, pour s'affranchir de la dilatation et du vieillissement du montage présenté sur la Figure 2-11. Les tests sont effectués sous balayage d'air (20mL/min) sur des pastilles de matrice de 8 mm de diamètre, pressées à froid à une pression de 50 MPa.

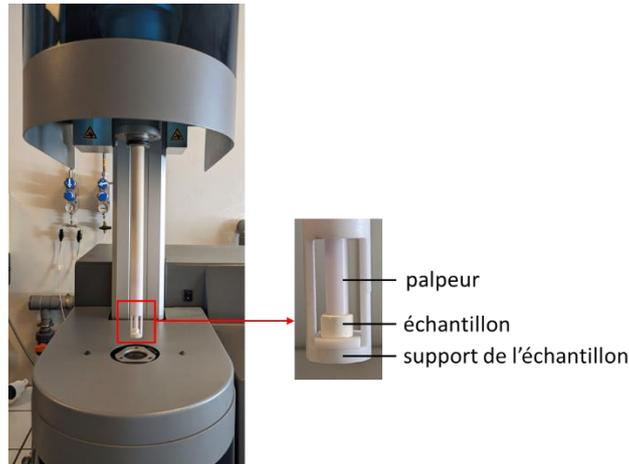


Figure 2-11 : Installation utilisée pour les mesures de dilatation thermique.

2.5.4 Contrôle non destructif par thermographie infrarouge

Un contrôle non destructif des composites est fait par thermographie infrarouge. La méthode en face arrière définie par Parker *et al.* [113] propose d'étudier l'échauffement de la face arrière d'un matériau après excitation de sa face avant par un flash thermique, comme schématisé Figure 2-12 (a). Cela induit une élévation de l'ordre de quelques dizaines de degrés de la température du matériau, suivie d'un rapide retour à température ambiante, selon les propriétés de conduction thermique du matériau considéré. La thermographie flash en face arrière enregistre les variations du flux transmis par l'échantillon. En supposant un flux de chaleur purement unidirectionnel et en négligeant les pertes par convection, l'équation de la chaleur donne (Eq 2-9) :

$$T(z, t) = \frac{Q}{\rho C_p e} \left(1 + 2 \sum_n \cos\left(\frac{n\pi}{e} z\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 a t}{e^2}\right) \right) \quad \text{Eq 2-9}$$

avec Q la densité d'énergie apportée (J.m^{-2}), ρ la masse volumique (kg.m^{-3}), C_p la capacité thermique massique ($\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$), a la diffusivité thermique du matériau ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et e l'épaisseur de l'échantillon (m). Parker a défini une relation entre la diffusivité thermique (qui dépend de la densité locale de matière), l'épaisseur, et le temps de demi-montée $t_{1/2}$ (Eq 2-10) :

$$\frac{a t_{1/2}}{e^2} = 0,139 \quad \text{Eq 2-10}$$

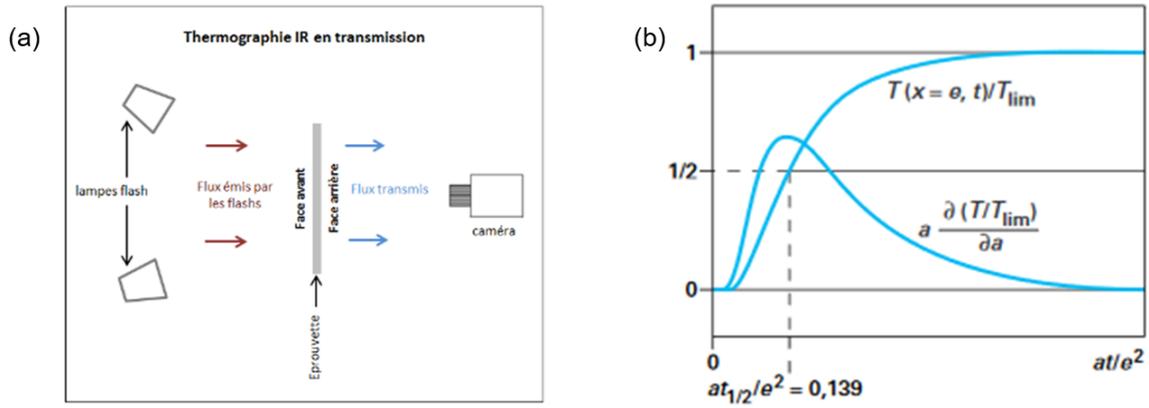


Figure 2-12 : (a) Schéma du principe de thermographie flash en face arrière et (b) exemple de thermogramme obtenu [114].

Les CMC sont recouverts d'une peinture carbone haute émissivité pour maximiser l'absorption de chaleur. Ils sont ensuite placés verticalement. Une lampe flash (Elinchrom Style RX 600) excite la surface des échantillons en face avant, avec une impulsion d'une durée de l'ordre de 4 ms. Une caméra thermique FLIR MWIR acquiert la température de la face arrière de l'échantillon. Elle fonctionne à des longueurs d'onde comprises entre 3 et 5 μm et sa sensibilité est inférieure à 20 mK. Une fréquence d'acquisition de 200 Hz est fixée.

La Figure 2-13 (a) représente une cartographie de diffusivité thermique d'une plaque de composite obtenue en prenant une épaisseur moyenne. Puisque la diffusivité dépend de l'inverse de l'épaisseur au carré (Eq 2-10), une erreur sur l'épaisseur influence fortement sa valeur. Ainsi, une cartographie corrigée par l'épaisseur mesurée en tout point par la méthode décrite précédemment permet de s'affranchir de ces erreurs. La Figure 2-13 (b) illustre cette correction : cela évite des valeurs absurdes qui correspondent en réalité à des variations d'épaisseur et non d'échauffement, et rend mieux compte de la texture du composite étudié. Cette méthode de contrôle non destructif permet de repérer rapidement des zones hétérogènes où la diffusivité thermique est plus faible au sein d'un matériau, qui indiquent des défauts tels que des délaminages.

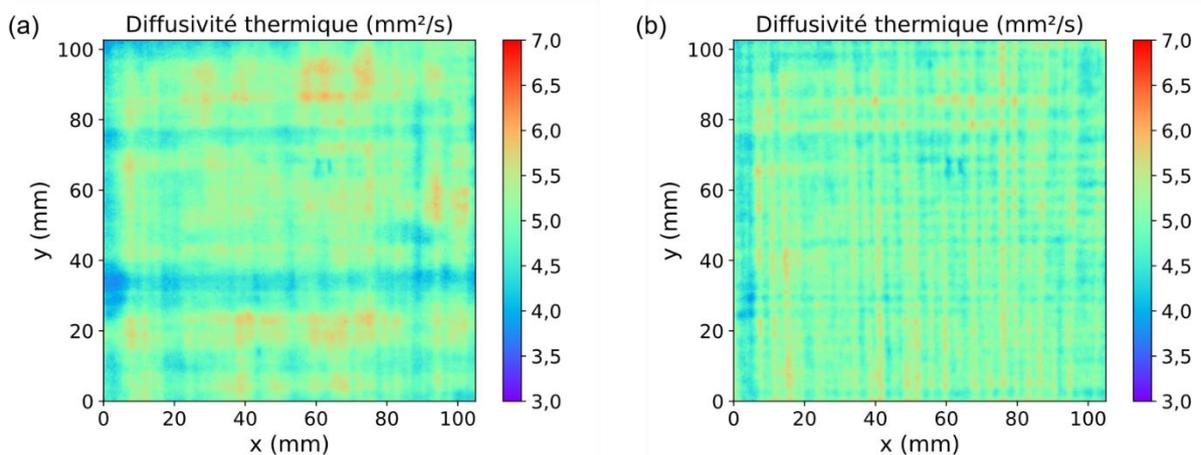


Figure 2-13 : Cartographies de diffusivité thermique en considérant (a) une épaisseur moyenne et (b) l'épaisseur en tout point.

2.6 Caractérisations mécaniques des composites

Les propriétés mécaniques dans le plan des CMC sont étudiées dans un premier temps à température ambiante. Des essais de traction uniaxiale dans la direction 0° sont réalisés sur une machine Roell Z150 (Zwick, Allemagne) avec une cellule de force de 10 kN. Le montage est décrit sur la Figure 2-14(a). La vitesse de déplacement de la traverse est imposée et constante ($0,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$). Des éprouvettes de dimensions 120 mm x 16 mm x épaisseur, avec une longueur utile de 50 mm sont utilisées. Des clinquants en aluminium recuit de 0,2 mm d'épaisseur sont employés pour assurer le transfert de charge entre les mors hydrauliques et l'éprouvette sans endommager cette dernière.

Deux caméras stéréo *FLIR* d'une résolution de 9 MPx positionnée dans le plan central de l'éprouvette enregistrent l'essai à une fréquence de 5 Hz. Une analyse du champ de déplacement par corrélation d'images numériques (CIN) est menée à l'aide du logiciel *VIC-3D™* afin d'obtenir un champ de déformation de la zone observée. Pour effectuer ce calcul, la présence de motifs reconnaissables est indispensable. C'est pourquoi un mouchetis aléatoire de peinture noire est appliqué sur la zone utile à l'aide d'un spray, comme illustré par la Figure 2-14 (b). La corrélation d'images stéréo permet également de mesurer des déplacements hors-plan. Pour certains essais, une troisième caméra a été ajoutée sur la tranche de l'éprouvette pour visualiser les endommagements macroscopiques au cours de l'essai (apparition de décohésions ou délaminages).

Une corrélation d'images par algorithme Deepflow a également été menée afin de visualiser les résidus de la corrélation d'images. Le résidu correspond à la différence entre l'image de référence et l'image déformée, après correction par le champ de déplacement mesuré. À chaque instant de l'essai, l'algorithme Deepflow permet de mesurer le champ de déformation permettant de passer de l'image de référence à l'image déformée. Le champ de déformation obtenu est ensuite soustrait à l'image déformée, de sorte à re créer l'image de référence. Le résidu correspond à l'écart entre l'image de référence « réelle », et celle calculée. Un résidu de corrélation non nul a plusieurs sources : du bruit dans les images, une perte de la texture, ou des discontinuités du champ de déplacement liés à une fissuration du matériau. Les résidus sont donc utiles pour mettre en évidence les décohésions dans l'éprouvette.

Les événements acoustiques qui traduisent l'endommagement du matériau sont enregistrés pendant l'essai à l'aide d'un capteur *Nano03* (Physical Acoustics Corporation). L'émission acoustique est définie comme un « phénomène de libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires au sein d'un matériau soumis à une sollicitation » [115]. Dans le cas des CMC, ces événements acoustiques sont induits par des phénomènes d'endommagement comme la fissuration matricielle, la rupture de fibres ou encore la décohésion entre fibres et matrice. Les signaux acoustiques sont traités par amplification et filtrage, pour ne conserver que les signaux représentatifs d'événements issus des sollicitations mécaniques subies par les éprouvettes. L'analyse de l'émission acoustique permet, entre autres, d'obtenir des informations sur le seuil d'endommagement, mais également l'apparition des premières ruptures de fibre [8].

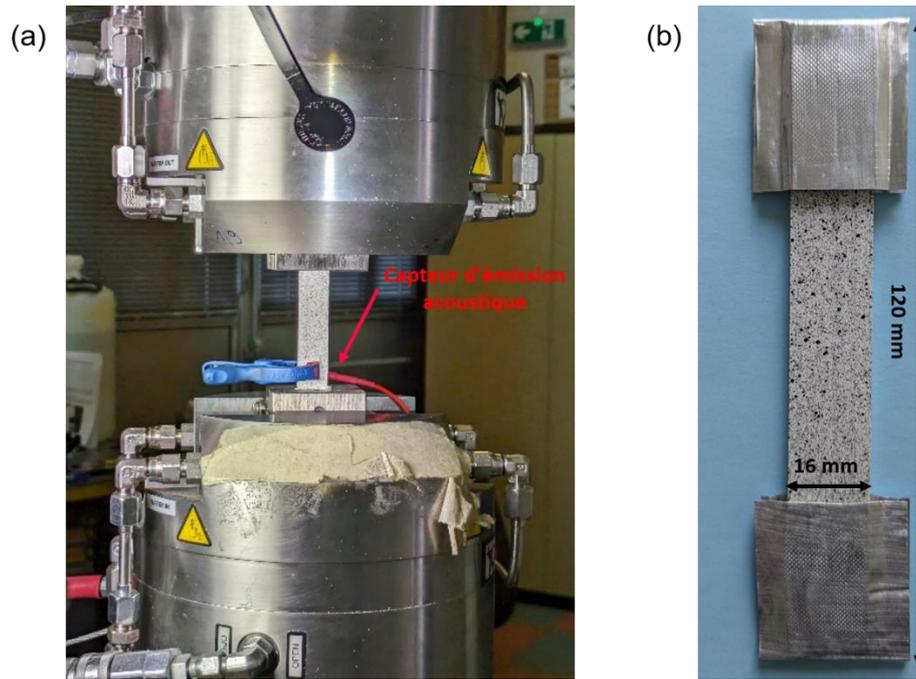


Figure 2-14 : (a) Montage de traction et (b) éprouvette avec un mouchetis.

Des essais en flexion 4 points sont menés sur une machine *Z010* (Zwick, Allemagne) équipée d'une cellule de force de 1 kN. La vitesse imposée de déplacement de la traverse est de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Des éprouvettes de dimension $75 \text{ mm} \times 13 \text{ mm} \times \text{épaisseur}$ sont testées. Le montage est représenté sur la Figure 2-15. Les rouleaux mesurent $2,5 \text{ mm}$ de diamètre, les entraxes intérieurs et extérieurs mesurent respectivement 32 et 64 mm de long. Un capteur LVDT est en contact avec le centre de la face de l'éprouvette sollicitée en traction, afin de mesurer la valeur maximale de la flèche. En supposant le milieu continu et son comportement linéaire-élastique, la contrainte maximale et la déformation maximale sont classiquement calculées ainsi [116] (Eq 2-11) :

$$\sigma = \frac{3P(L-l)}{2be^2}$$

$$\epsilon = \frac{12ef}{3L^2 - (L-l)^2}$$

Eq 2-11

avec P la force appliquée (N), f la flèche (mm), L et l les entraxes extérieur et intérieur (mm), b la largeur de l'éprouvette (mm) et e son épaisseur (mm).

L'activité acoustique est enregistrée au cours de l'essai grâce à un capteur *Nano03*, comme décrit précédemment. Une caméra FLIR de 9 MPx de résolution enregistre la zone entre les appuis extérieurs, à une fréquence de 5 Hz. La tranche des éprouvettes étant déjà bien texturée grâce aux orientations $0^\circ/90^\circ$ des plis (cf Figure 2-15), le mouchetis n'est cette fois pas nécessaire pour mener à bien la corrélation d'images et visualiser les endommagements macroscopiques au cours des essais par corrélation d'images à l'aide de l'algorithme Deepflow.

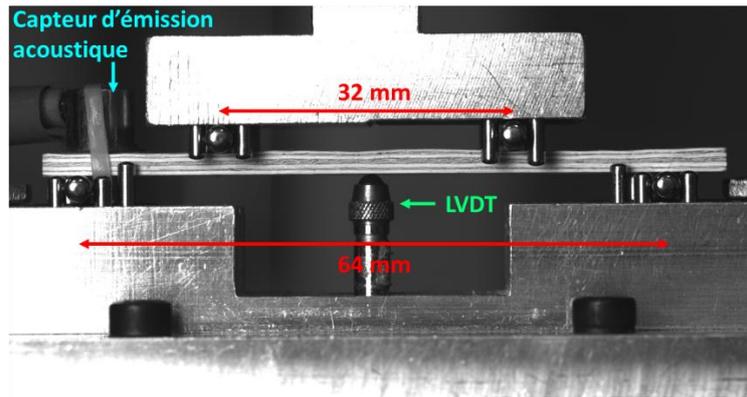


Figure 2-15 : Montage de flexion 4 points.

2.7 Conclusions

Ce chapitre rend compte de toutes les étapes du procédé d'élaboration des composites alumine/alumine par la voie tow-preg et des différents moyens de caractérisations utilisés. Premièrement, les moyens d'élaboration (ligne d'imprégnation, autoclave, frittage) sont décrits et les principales contraintes liées sont soulevées. Les techniques de caractérisations des matières premières, des suspensions et des mèches après imprégnation sont ensuite illustrées, suivies par les moyens de caractérisation morphologique des composites finaux. Enfin, la méthodologie utilisée pour réaliser les essais mécaniques est exposée. L'ensemble de ces expériences vise à établir les liens entre procédé, composition, microstructure, et propriétés mécaniques des CMC.

Chapitre 3 :

Formulation de suspensions aqueuses d'alumine compatibles avec le procédé d'élaboration de CMC oxyde/oxyde

3.1	Objectifs du chapitre.....	66
3.2	Étude de la compatibilité avec la ligne d'imprégnation	66
3.2.1	Étude préliminaire	66
3.2.2	Choix des additifs organiques.....	68
3.3	Influence de la composition des suspensions sur leurs propriétés.....	68
3.3.1	Formulations retenues des suspensions	68
3.3.2	Optimisation rhéologique	70
3.3.3	Étude de stabilité	75
3.4	Production de mèches imprégnées et caractérisations.....	78
3.4.1	Procédé d'imprégnation.....	78
3.4.2	Hygroscopie et flexibilité	80
3.4.3	Aspect des mèches imprégnées	83
3.4.4	Étude de reproductibilité sur la composition B5G20	86
3.5	Conclusions	88

3.1 Objectifs du chapitre

L'étude bibliographique menée dans le Chapitre 1 a souligné l'intérêt et l'originalité de la fabrication de composites oxyde/oxyde par un procédé d'imprégnation de mèches en continu. Comparée aux méthodes d'élaboration plus classiques, qui reposent principalement sur l'imprégnation de tissus 2D, cette voie permet une diminution des coûts en fibres, une homogénéisation de l'imprégnation et une automatisation du procédé, notamment grâce aux technologies de placement de fibres. Néanmoins, ce procédé impose des exigences supplémentaires concernant la suspension utilisée. Cette dernière doit en effet être compatible avec la ligne d'imprégnation et capable de produire des mèches imprégnées de qualité, permettant la formation ultérieure de composites, par drapage manuel, autoclavage puis frittage.

Les objectifs de ce chapitre sont donc de déterminer des formulations de suspensions aqueuses d'alumine compatibles avec le procédé d'élaboration retenu de CMC alumine/alumine par imprégnation continue de mèches. Différents additifs seront considérés afin de conférer aux mèches imprégnées la souplesse et la cohésion nécessaires. Les formulations retenues seront optimisées sur le plan rhéologique, puis leur stabilité sera étudiée. Enfin, les suspensions formulées seront testées sur la ligne d'imprégnation, et les mèches imprégnées résultantes seront caractérisées. En particulier, l'influence de la composition de la suspension sur l'hygroscopicité, la flexibilité, la pégosité, et les microstructures des mèches imprégnées sera étudiée.

3.2 Étude de la compatibilité avec la ligne d'imprégnation

3.2.1 Étude préliminaire

La formulation de suspensions pour l'imprégnation continue de mèches oxyde n'étant pas étudiée dans la littérature, le point de départ de ce chapitre a été une suspension d'alumine développée pour la fabrication de pre-preg lors de précédents travaux [7,8]. Cette dernière est relativement simple : composée à 33 % vol de poudre d'alumine α SM8 (Baikowski, France, $d_{50}=0,2 \mu\text{m}$, $S_{\text{BET}}=10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) dispersée dans un milieu acidifié avec de l'acide nitrique, et du liant PVA Optapix Paf 35 (Zschimmer & Schwarz, Allemagne) à hauteur de 2 %m de la masse d'alumine. L'optimisation des concentrations en acide nitrique et PVA de cette suspension a été étudiée précédemment [55]. D'après le potentiel zêta de la poudre d'alumine, un pH de l'ordre de 3 à 4 permet d'obtenir une bonne dispersion.

Un premier essai d'imprégnation de mèches Nextel™610 (20 000 deniers) sur la ligne d'imprégnation en continu a été mené avec cette suspension. Cependant, les tissus 2D pre-preg obtenus lors des précédentes études [7,8] après imprégnation manuelle au pinceau par cette suspension sont bien moins sollicités que le seront les mèches imprégnées sur la ligne en continu. La ligne, détaillée avec plus de précision dans le Chapitre 2, possède en effet un nombre important de rouleaux qui vont déformer la mèche. En particulier le tracteur, dans lequel la mèche passe une fois imprégnée et séchée, lui fait subir d'importantes sollicitations.

Pour ce premier essai, la vitesse de défilement de la mèche est fixée à $0,5 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ et la tension à 10 N. Après séchage, la mèche imprégnée est cassante et pulvérulente. La poudre se désolidarise de la mèche lors du passage dans les rouleaux du tracteur, ce qui crée des instabilités sur le procédé et sur l'emport de matière. La Figure 3-1 montre l'aspect d'échantillons de mèches imprégnées avec la suspension de référence. Un foisonnement de la mèche est visible, ainsi que la désolidarisation de nombreuses fibres. La quantité de poudre est très faible, et cette dernière tombe lorsque les mèches sont manipulées.

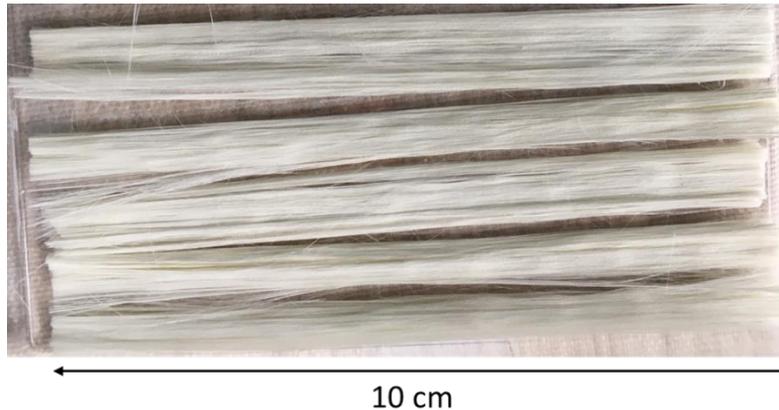


Figure 3-1 : Image optique des mèches Nextel™610 (20 000 deniers) imprégnées par la suspension de référence.

Cet essai préliminaire met en lumière différents critères auxquels la suspension doit répondre afin d'être compatible avec l'imprégnation en ligne et le fait d'élaborer des composites à partir des mèches imprégnées :

- Premièrement, la suspension doit posséder une faible valeur de viscosité ($20\text{-}80\text{mPa}\cdot\text{s}$ à un taux de cisaillement de référence de $0,4 \text{ s}^{-1}$) pour éviter que la mèche emporte une quantité de matière trop importante lors du passage dans le bain ;
- La suspension doit être stable tout au long du procédé, soit pendant environ 2 heures, afin de garantir une imprégnation homogène au cours du temps ;
- Le séchage de la suspension doit être maîtrisé, ni trop rapide pour éviter que la mèche imprégnée devienne pulvérulente et perde de la poudre sur la ligne, ni trop lent pour éviter d'encrasser les rouleaux ;
- Après imprégnation, la mèche doit être suffisamment souple et flexible pour passer dans les rouleaux sans s'abîmer ;
- Le ratio fibre/poudre ainsi que la porosité des mèches imprégnées doivent permettre d'atteindre les critères souhaités pour les composites après frittage, *i.e.* 50 % vol de fibres et 25 % vol de porosité.

Aussi, ce premier essai permet de conclure sur la nécessité d'avoir une suspension qui après séchage permet d'obtenir une mèche imprégnée ayant une certaine déformabilité, sans devenir pulvérulente. Cela peut se faire via l'introduction d'un plastifiant organique dans la suspension, afin d'augmenter la capacité d'une mèche imprégnée à se déformer.

3.2.2 Choix des additifs organiques

Le polyéthylène glycol de faible masse moléculaire (PEG 200), classiquement utilisé dans des suspensions d'alumine [57,58] est d'abord envisagé comme plastifiant du PVA. Il est introduit dans la suspension à hauteur de 2 %m par rapport à la masse d'alumine. Cependant, cela ne suffit pas à éviter la nature pulvérulente des mèches imprégnées. Finalement le choix s'est porté sur un plastifiant hygroscopique, en grande quantité, de sorte à pouvoir conserver une légère humidité dans les mèches. L'idée est de maintenir un niveau d'humidité dans les mèches, à la fois pour empêcher la suspension sèche déposée de devenir pulvérulente et aussi pour accentuer l'effet plastifiant en présence d'humidité. Deux plastifiants hygroscopiques du PVA sont retenus : le D-Sorbitol (sous forme de poudre solide) et le glycérol (liquide à température ambiante), en raison de leur compatibilité avec le liant PVA [63,64,67]. Ces composés organiques sont assez utilisés dans l'industrie agroalimentaire, en tant qu'additifs humectants.

Les deux sont des polyols, avec des groupements hydroxyles qui leur confèrent un caractère hygroscopique. Les propriétés des liants et plastifiants, telles que leurs températures de transition vitreuse (T_g), de fusion (T_f) ainsi que leurs masses molaires (M) sont résumées dans le Tableau 3-1. Le glycérol possède des températures de transition vitreuse et de fusion inférieures à celles du sorbitol et une masse moléculaire deux fois plus faible. La littérature admet un effet plastifiant plus fort pour le glycérol que pour le sorbitol [65,117].

Organique	PVA	D-Sorbitol	Glycérol
Rôle	Liant	Plastifiant	Plastifiant
Formule	$(CH_2CHOH)_n$	$C_6H_{14}O_6$	$C_3H_8O_3$
T_g (°C)	85	-1,7	-88
T_f (°C)	200	95	18
M (g.mol⁻¹)	20 000 – 50 000	182	92
ρ (g.cm⁻³)	1,2 – 1,3	1,5	1,26

Tableau 3-1 : Propriétés des liants et plastifiants organiques considérés dans l'étude [118–120].

3.3 Influence de la composition des suspensions sur leurs propriétés

3.3.1 Formulations retenues des suspensions

Différentes compositions de suspensions ont été retenues, en faisant varier à la fois la nature et la teneur en plastifiant. Ces plastifiants organiques sont introduits dans la suspension à la fois pour faciliter l'étape d'imprégnation des mèches et pour améliorer la cohésion inter-plis lors du drapage des mèches. Lors des étapes d'élaboration de composites qui se font en température (autoclavage et frittage), les organiques présents dans la suspension vont être dégradés thermiquement. Afin de limiter la création de

porosité ou de microfissures liée à la dégradation de ces organiques à ces étapes, il est préférable de limiter leur teneur dans les suspensions.

Les formulations retenues et présentées dans le Tableau 3-2 ont été déterminées en essayant de limiter la teneur en plastifiant tout en donnant des mèches imprégnées considérées comme flexibles et légèrement collantes, grâce à des tests qualitatifs. Les suspensions contiennent toutes la même teneur en liant PVA (2 %m par rapport à la masse d'alumine) et seules la nature et la teneur en plastifiant varient. Au départ, toutes les suspensions sont formulées avec un taux de charge en alumine α (poudre SM8) de 30 % vol. Elles seront appelées suspensions concentrées et seront notées « _c ». Les nomenclatures suivantes seront utilisées dans la suite du manuscrit :

-Yxx_c ou Yxx avec Y = S si la suspension contient du sorbitol ou G si c'est du glycérol et xx correspondant à la teneur massique en plastifiant ($w_{\text{plastifiant}}$),

-ByyGzz_c ou ByyGzz avec B pour la Boehmite et G pour le glycérol, yy correspond à la teneur massique en boehmite (w_{boehmite}) et zz à la teneur massique en glycérol ($w_{\text{glycérol}}$).

Premièrement, différents teneurs en sorbitol sont évaluées (S20_c, S29_c et S38_c), puisque d'après des tests préliminaires, une quantité importante de sorbitol est nécessaire pour obtenir un effet plastifiant jugé suffisant. Le glycérol étant à la fois plus hygroscopique et plus plastifiant que le sorbitol, une teneur de 20 %m est retenue (G20_c). Ces quatre premières formulations sont dispersées uniquement en milieu basique, puisque d'après notre expérience l'effet hygroscopique du sorbitol est inefficace en milieu acide.

Afin de faciliter la formation de composites à partir des mèches imprégnées, de la poudre de boehmite, de par son caractère gélifiant, est introduite pour augmenter la pégosité des mèches. La boehmite se disperse bien pour des valeurs de pH inférieures à 4. Au-delà, une transition sol-gel commence, avec un degré de gélification qui augmente avec le pH [121]. Il est donc impossible d'obtenir une suspension fluide contenant de la boehmite en milieu basique. C'est pourquoi la boehmite est associée au glycérol et non au sorbitol, et la dispersion des suspensions contenant de la boehmite est faite en milieu acide. Différents teneurs en boehmite et glycérol sont également étudiées, avec pour objectif de diminuer la teneur en glycérol si celle en boehmite augmente. En effet, la boehmite subit une transformation en alumine après traitement à haute température, accompagnée d'une perte en volume de l'ordre de 32-36 % [122], inférieure à la perte de volume pour des additifs organiques après leur décomposition thermique. Différentes combinaisons de glycérol et boehmite sont évaluées. Pour la même teneur en glycérol de 20 %m, deux teneurs en boehmite sont considérées : 5 %m et 10 %m, respectivement les suspensions B5G20_c et B10G20_c. Une deuxième suspension avec 10 %m de boehmite est testée, en réduisant la teneur en glycérol de 20 %m à 10 %m (B10G10_c).

	S20_c	S29_c	S38_c	G20_c	B5G20_c	B10G20_c	B10G10_c
TC_{alumine} (%vol)	30	30	30	30	30	30	30
TC_{alumine + boehmite} (%vol)	30	30	30	30	31	33	33
Plastifiant*	S	S	S	G	G	G	G
W_{plastifiant}	20	29	38	20	20	20	21
W_{boehmite}	0	0	0	0	5	10	10
Dispersion **	B	B	B	B	A	A	A

Tableau 3-2 : Formulations des suspensions de l'étude *S=Sorbitol, G=Glycérol **B=basique, A=acide, _c=suspensions concentrées.

Le Tableau 3-2 récapitule toutes les formulations précédemment décrites, notamment la nature et teneur du plastifiant, la teneur en boehmite et le milieu dispersif. Il précise le taux de charge (TC_{alumine}) en alumine pure, ainsi que le taux de charge en prenant en compte l'alumine et la boehmite (TC_{alumine+boehmite}). La boehmite étant introduite en relativement petite quantité, elle n'influence que de 3 points de pourcentage maximum le taux de charge. Puisqu'elle est introduite comme additif, nous avons préféré nous référer dans la suite des travaux au taux de charge en alumine pure.

3.3.2 Optimisation rhéologique

Le passage de la mèche dans le bain d'imprégnation peut être modélisé par un écoulement de Couette plan, comme illustré sur la Figure 3-2. Connaissant la vitesse de défilement de la mèche ($V = 0,5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$) ainsi que la hauteur h de la mèche dans le bain, il est possible d'estimer un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ de l'ordre de $0,4 \text{ s}^{-1}$. Pour ce taux de cisaillement utilisé comme taux de référence, la suspension doit présenter une viscosité comprise entre 20 et 80 mPa.s, d'après notre expérience. En effet, une suspension plus fluide donnerait un emport insuffisant de matière sur la mèche par rapport à la cible, tandis qu'une suspension plus visqueuse provoquerait un excès d'imprégnation. Les paramètres viscosité et taux de charge en poudre céramique sont interdépendants, et influent sur l'emport de matière.

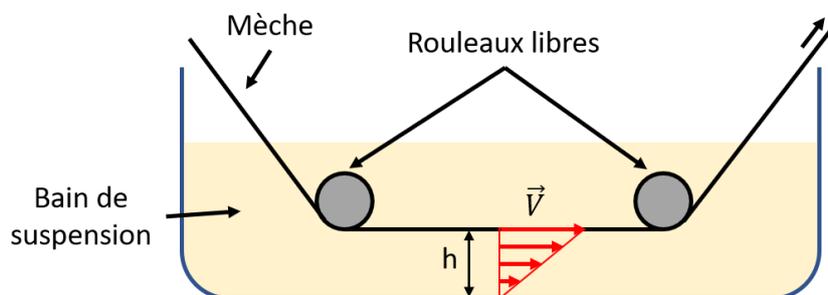


Figure 3-2 : Schématisation simplifiée du cisaillement dans le bain d'imprégnation.

Les comportements rhéologiques des suspensions présentées plus tôt sont étudiés sur une gamme de taux de cisaillement allant de $0,01$ à 100 s^{-1} . La Figure 3-3 présente les courbes de viscosité en fonction du taux de cisaillement pour trois suspensions chargées à 30 %vol d'alumine : la suspension

de référence, *i.e.* sans plastifiant, et les suspensions S20_c et G20_c, qui contiennent respectivement 20 %m de sorbitol ou de glycérol. La suspension sans plastifiant présente un comportement quasi newtonien, avec une viscosité de 30 mPa.s au taux de cisaillement 0,4 s⁻¹, et de 16 mPa.s à 100 s⁻¹. Néanmoins, cette suspension produit des mèches imprégnées trop pulvérulentes, et c'est pourquoi des plastifiants y ont été introduits. L'ajout d'un plastifiant tend à augmenter la viscosité de la suspension. Avec 20 %m de plastifiant, que ce soit du sorbitol comme du glycérol, la viscosité à 100 s⁻¹ passe de 16 mPa.s à 40 mPa.s. Mais les viscosités aux très faibles taux de cisaillement diffèrent. À 0,4 s⁻¹, la suspension avec du sorbitol présente une viscosité de 400 mPa.s, versus 180 mPa.s pour celle avec du glycérol. L'influence du glycérol sur le comportement rhéologique de la suspension est faible, un comportement quasi Newtonien est retrouvé malgré une légère augmentation des valeurs de viscosités. Le sorbitol a une influence plus marquée : en plus d'augmenter la viscosité de la suspension, il lui confère un caractère rhéofluidifiant.

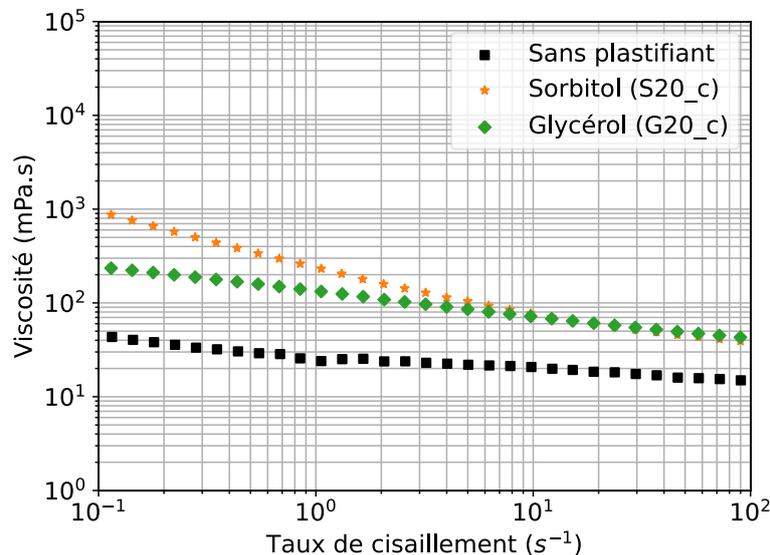


Figure 3-3 : Comportements rhéologiques de suspensions chargées à 30 %vol d'alumine, avec et sans plastifiant.

Les courbes de viscosité en fonction du taux de cisaillement pour toutes les suspensions décrites dans le Tableau 3-2 sont présentées sur la Figure 3-4 (a). Les suspensions présentent un comportement rhéofluidifiant, puisque leur viscosité décroît lorsque le taux de cisaillement augmente. Afin de quantifier cet effet rhéofluidifiant, une modélisation de type Herschel-Bulkley est effectuée (Eq 3-1) :

$$\tau = \tau_0 + K(\dot{\gamma})^n \quad \text{Eq 3-1}$$

Avec τ et τ_0 respectivement la contrainte de cisaillement et la contrainte seuil (Pa), K le coefficient de consistance, (Pa.sⁿ), $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement (s⁻¹) et n l'indice d'écoulement (sans dimension), qui définit le degré de comportement non-Newtonien de la suspension. Selon ce modèle, une suspension est dite rhéoépaississante pour des valeurs de $n > 1$ et rhéofluidifiante pour des valeurs de $n < 1$ [52]. De plus, plus la valeur de n est faible, plus le comportement rhéofluidifiant sera marqué. La comparaison entre les données expérimentales et les données modélisées à l'aide du modèle

d'Herschel-Bulkley pour les suspensions à 30 %vol d'alumine α est tracée sur la Figure 3-4 (b). La gamme de taux de cisaillement considérée pour adapter le modèle débute à $0,1 \text{ s}^{-1}$, afin de s'affranchir des instabilités de mesures à très faibles taux de cisaillements, et se termine à 40 s^{-1} pour rester dans la partie rhéofluidifiante. Le taux de cisaillement de référence ($0,4 \text{ s}^{-1}$) est inclus dans cette gamme.

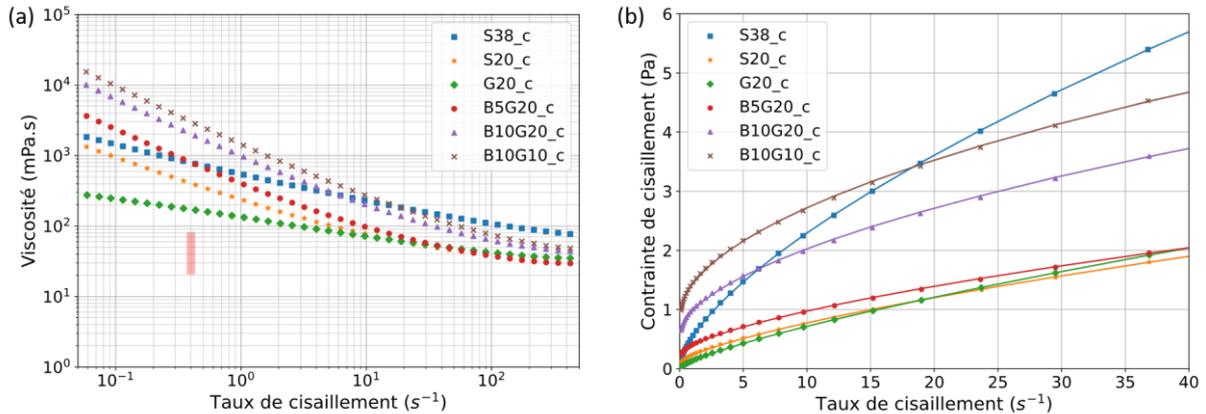


Figure 3-4 : (a) Comportements rhéologiques des suspensions à 30 %vol d'alumine avec en rose la gamme de viscosité tolérée au taux de cisaillement de référence ($0,4 \text{ s}^{-1}$) sur la ligne d'imprégnation et (b) Modélisation Herschel-Bulkley (lignes) et points expérimentaux (marqueurs).

L'influence du plastifiant sur la viscosité au taux de cisaillement de référence et sur l'effet rhéofluidifiant est étudiée, en considérant à la fois sa nature et sa teneur dans le cas du sorbitol. Le Tableau 3-3 synthétise pour les suspensions à 30 %vol d'alumine α les valeurs de viscosité mesurées au taux de cisaillement de $0,4 \text{ s}^{-1}$ et les valeurs de l'indice n obtenues par la modélisation d'Herschel-Bulkley. La suspension contenant du glycérol seulement (G20_c) présente la viscosité la plus basse parmi les suspensions considérées, de 172 mPa.s , et la valeur de n la plus élevée, de $0,76$. La suspension contenant du sorbitol à la même teneur de 20 %m (S20_c) a une viscosité deux fois plus élevée, ainsi qu'un indice n plus faible de $0,67$, qui traduit un effet rhéofluidifiant plus marqué. L'utilisation du glycérol comme plastifiant n'a que peu d'effet sur la viscosité de la suspension. En effet, une suspension sans plastifiant et une avec 20 %m de glycérol présentent des comportements rhéologiques similaires comme observé dans la littérature. En effet, Sofie *et al.* [69] ont étudié la rhéologie de suspensions d'alumine fortement concentrées (60 %vol) contenant du glycérol pour du freeze casting (coulage-congélation). Ils ont mesuré une augmentation du potentiel zêta avec l'ajout de glycérol dans une suspension d'alumine chargée à 60 %vol , qui implique une diminution significative de la viscosité. Lee *et al.* [71] ont également montré que l'ajout de 10 %m de glycérol dans une suspension chargée à 50 %m d'alumine pour du gel-casting (coulage-coagulation) provoque une réduction de la viscosité sur toute la gamme de taux de cisaillements étudiée, entre $0,1$ et 100 s^{-1} . Ils ont déduit que l'ajout de glycérol réduit la constante diélectrique, augmente le potentiel zêta et améliore ainsi la dispersion de la poudre d'alumine.

Contrairement au glycérol, le sorbitol a tendance à augmenter la viscosité des suspensions, de façon proportionnelle à sa teneur et joue également sur le comportement rhéofluidifiant des suspensions. En effet, la suspension contenant 38 %m de sorbitol (S38_c) est moins rhéofluidifiante que la suspension contenant 20 %m de sorbitol ($n=0,71$ vs $0,67$). Cela est conforté par Schilling *et al.* [123] qui ont étudié

l'effet des alcools de sucre sur les propriétés rhéologiques de suspensions de nanoparticules d'alumine. Ils ont conclu que l'ajout de 5 %m de sorbitol dans une suspension chargée à 30 %vol d'alumine nanométrique augmentait l'indice d'écoulement n (de 0,4 à 0,57), réduisait la contrainte seuil et favorisait un comportement plus fluide de la suspension. Après observation de la structure moléculaire du sorbitol, les auteurs ont attribué ces effets à la flexibilité de la molécule de sorbitol. Sa conformation peut s'adapter aux surfaces des particules, ce qui tend à augmenter la sorption des groupements hydroxyles.

	S20_c	S38_c	G20_c	B5G20_c	B10G20_c	B10G10_c
η à 0,4 s ⁻¹ (mPa.s)	406	792	172	803	2057	3043
n	0,67	0,71	0,76	0,64	0,56	0,52
pH	10,5	10,6	9,3	3,7	3,9	4,0

Tableau 3-3 : Viscosité à 0,4 s⁻¹ et indice n de la modélisation d'Herschel-Bulkley pour les suspensions à 30 %vol d'alumine α .

L'introduction de poudre de boehmite dans une suspension qui contient du glycérol augmente sa viscosité et accentue son comportement rhéofluidifiant, puisque l'indice d'écoulement n de Herschel-Bulkley diminue avec la teneur en boehmite. Par rapport à une suspension contenant seulement du glycérol à hauteur de 20 %m (G20_c), l'ajout de 5 %m de boehmite (B5G20_c) fait baisser l'indice n de 0,76 à 0,64. L'ajout de 10 %m (B10G20_c) diminue encore la valeur de n , qui atteint 0,56. De plus, le taux de boehmite a une influence plus marquée sur le comportement rhéologique des suspensions que le taux de glycérol. En effet, les différences de viscosités et indices d'écoulement entre B10G20_c et B10G10_c (avec 10 %m de glycérol au lieu des 20 %m précédents) sont moindres qu'entre B5G20_c et B10G20_c. Prabhakaran *et al.* [82] ont étudié l'ajout de différentes quantités (5, 10 et 15 %m) de boehmite dans des suspensions chargées à 54 %vol d'alumine pour du coulage-coagulation. Ils ont eux-aussi observé un comportement rhéofluidifiant, amplifié de façon proportionnelle à la teneur en boehmite. Ils ont conclu que l'incorporation de boehmite augmente la viscosité des suspensions ainsi que sa variation dans le temps. De plus, Sofie *et al.* [69] ont souligné que l'ajout de glycérol dans une suspension d'alumine chargée entraîne une forte diminution (40%) de la viscosité de la suspension. Il est fort probable qu'une suspension contenant de la boehmite seule sans glycérol aurait été excessivement visqueuse pour notre cas. Cela a pu être observé dans notre étude de façon qualitative. Des suspensions sans glycérol et avec boehmite ont été formulées, mais puisqu'elles se révélaient extrêmement visqueuses, elles ont été abandonnées et leurs comportements rhéologiques n'ont pas été caractérisés.

Sur la Figure 3-4 (a), il apparaît que toutes les suspensions étudiées présentent au taux de cisaillement de référence de 0,4 s⁻¹ une viscosité bien plus élevée que la gamme admissible par la ligne d'imprégnation (20-80 mPa.s), représentée en rose. Pour cela, les suspensions formulées à 30 %vol sont diluées en fonction de leur viscosité de départ, afin de se ramener à des valeurs de viscosité dans la gamme admissible. Les comportements rhéologiques des suspensions après les dilutions sont présentés sur la Figure 3-5 (a) et les résultats de la modélisation d'Herschel-Bulkley sur la Figure 3-5 (b)

respectivement. Le Tableau 3-4 synthétise les différents niveaux de dilution massique des suspensions ainsi que le taux de charge en alumine, la viscosité au taux de cisaillement de référence et l'indice d'écoulement des suspensions après dilution.

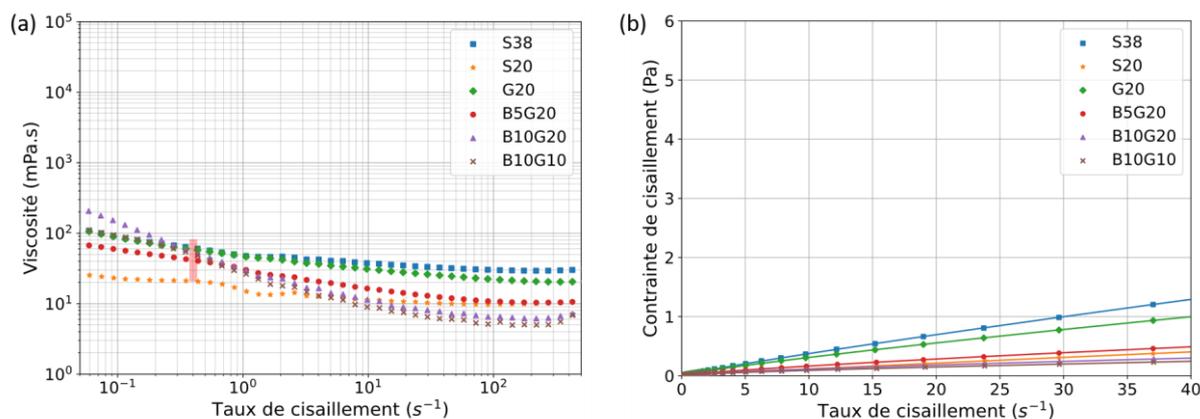


Figure 3-5 : Comportements rhéologiques des suspensions après dilution : (a) Courbes expérimentales de comportement avec en rose la gamme de viscosité tolérée au taux de cisaillement de référence (0,4 s⁻¹) (b) Modèle d'Herschel-Bulkley (lignes) et points expérimentaux (marqueurs).

	S20	S38	G20	B5G20	B10G20	B10G10
Niveau de dilution massique	20	20	9	17	40	50
Taux de charge en alumine (%vol)	21	20	25	22	16	14
η à 0.4 s⁻¹ (mPa.s)	21	62	58	42	54	51
n	0,9	0,92	0,85	0,8	0,76	0,78
pH	10,5	10,2	9,2	3,6	3,5	3,8

Tableau 3-4 : Niveau de dilution massique, taux de charge en alumine, viscosité à 0,4 s⁻¹ et indice de d'écoulement des suspensions après dilution.

La suspension G20_c étant la moins visqueuse, c'est celle qui a été le moins diluée, avec une dilution à 9 %m. Ensuite, les suspensions avec du sorbitol comme plastifiant (S20_c, S29c et S38_c) ainsi que B5G20_c ont été diluées de manière similaire (20 et 17 %m) puisque leurs viscosités étaient initialement proches. Enfin, les suspensions contenant 10 %m de boehmite (B10G10_c et B10G20_c) étant les deux plus visqueuses, elles ont été diluées plus fortement : respectivement à 40 et 50 %m. Cela a entraîné des taux de charge en alumine bien plus faibles, de l'ordre de 15 %vol, comparés à ceux des autres suspensions qui sont plutôt de l'ordre de 20 à 25 %vol. Après dilution, toutes les suspensions présentent un comportement presque newtonien, avec un indice n beaucoup plus proche de 1 (entre 0,78 et 0,92) et une contrainte d'écoulement nulle. Une fois de plus, les indices n les plus petits sont atteints pour les suspensions contenant de la boehmite, particulièrement celles à 10 %m de boehmite. Cependant, comme l'illustre la Figure 3-5 (a), toutes les suspensions diluées présentent des viscosités dans la gamme admissible et assez stables à faibles taux de cisaillement.

3.3.3 Étude de stabilité

La sédimentation des suspensions après l'optimisation rhéologique a été étudiée par mesure de transmittance aux rayons X, via la technique décrite dans le Chapitre 2. La Figure 3-6 présente les courbes de transmittance aux rayons X des suspensions diluées au cours du temps pour toute la hauteur de l'échantillon. La courbe la plus foncée correspond à la première mesure, la plus claire à la mesure finale au bout de deux heures de test. Au cours de la première heure, une mesure est réalisée toutes les 2 minutes, puis les mesures sont espacées de 5 minutes pendant la deuxième heure de l'essai. La transmittance moyenne des échantillons dépend principalement du taux de charge en alumine des suspensions, puisque le coefficient d'atténuation de l'alumine est bien supérieur à celui de l'eau ou des additifs organiques présents dans les suspensions. Ainsi, une diminution de la transmittance correspond à une augmentation locale du taux de charge en alumine dans l'échantillon.

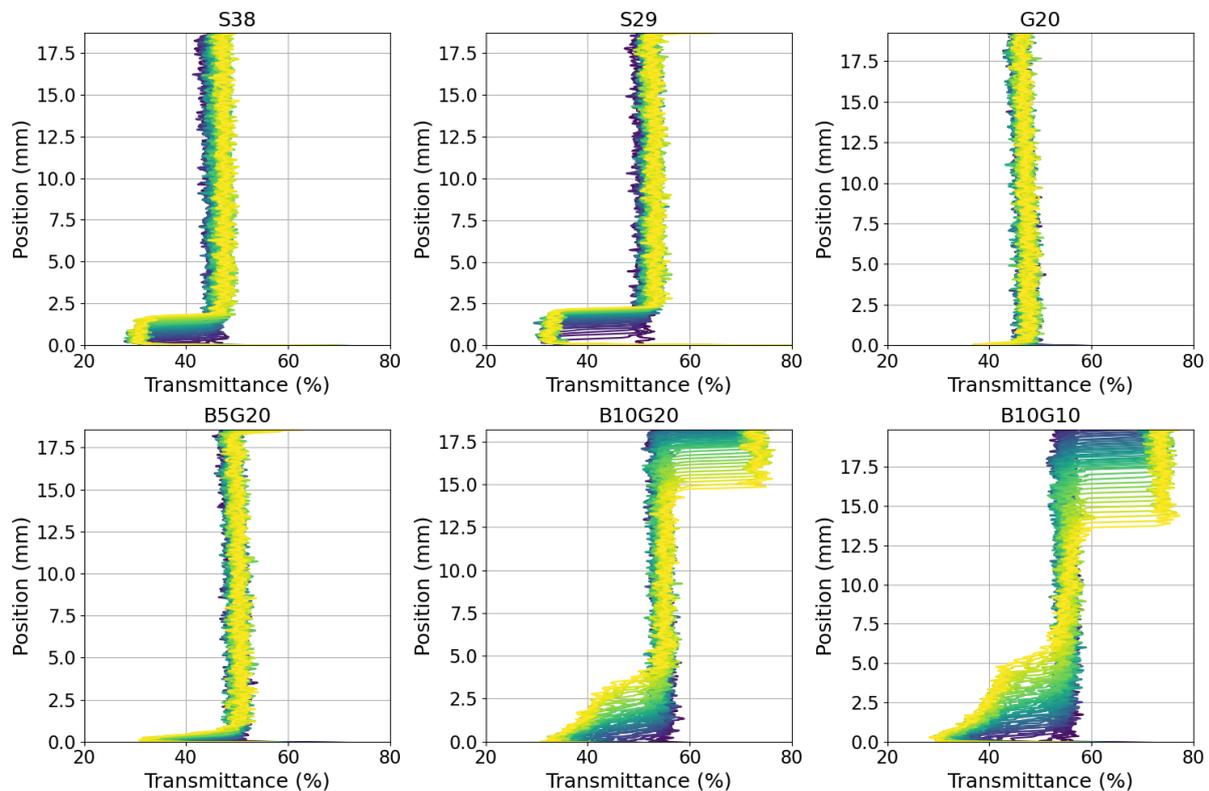


Figure 3-6 : Évolution de la transmittance aux rayons X des suspensions diluées au cours du temps (t=0 pour la courbe la plus foncée, t=2h pour la plus claire).

Les suspensions contenant du sorbitol, S29 et S38, présentent des évolutions de leur transmittance aux rayons X similaires. Une diminution de la valeur de transmittance se produit assez rapidement, puisqu'elle est observable pour des temps faibles, et sur une hauteur d'échantillon de l'ordre de 2 à 2,5 mm. Cela est représentatif d'une sédimentation qui apparaît dans l'échantillon. Le haut de l'échantillon, lui, ne présente pas de changement de transmittance et notamment, pas de clarification. Pour la suspension G20, la transmittance reste constante au cours du temps, ce qui en fait la suspension la plus stable et qui sédimente le moins vite parmi toutes celles étudiées. En rajoutant de la boehmite à 5 %m (B5G20), une légère diminution de la valeur de transmittance au cours du temps est visible en bas

de l'échantillon, sur une hauteur inférieure à 1 mm. Ainsi, une légère sédimentation apparaît, à la fois plus lente et sur une plus petite hauteur que dans le cas des suspensions contenant du sorbitol. Les suspensions contenant 10 %m de boehmite, B10G20 et B10G10 apparaissent comme étant les moins stables. En effet, elles présentent non seulement une sédimentation importante de l'échantillon, pour des hauteurs de l'ordre de 5 mm, mais également une clarification dans le haut de l'échantillon, illustrée par une augmentation de la transmittance.

Une baisse de 5 % par rapport à la transmittance initiale moyenne est fixée comme correspondant à un sédiment. Ainsi, la hauteur du sédiment en fonction du temps peut être déterminée pour chaque échantillon, en regardant à quelle position la baisse de transmittance de 5 % est atteinte. La hauteur relative du sédiment correspond au rapport de hauteur du sédiment sur la hauteur de l'échantillon de suspension. L'évolution de cette hauteur relative du sédiment en fonction du temps est tracée sur la Figure 3-7. Les vitesses de sédimentation sont ensuite calculées par régression linéaire. Elles sont récapitulées dans le Tableau 3-5.

Comme observé sur la Figure 3-7, la suspension G20 ne présente quasiment pas de sédimentation : le premier sédiment est détecté à partir d'une heure de test. La hauteur relative du sédiment reste inférieure à 1 %, et la vitesse de sédimentation calculée est inférieure à $0,01 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$. Avec l'ajout de 5 %m de boehmite (B5G20), la suspension présente toujours une sédimentation linéaire et faible, avec une vitesse de l'ordre de $0,03 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$. Les suspensions contenant 10 %m de boehmite (B10G20 et B10G10) présentent des sédimentations toujours linéaires mais presque dix fois plus élevées : avec des vitesses respectives de $0,18$ et $0,25 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$ et des hauteurs de sédiments de 22 et 30 %. De plus, ces deux suspensions sont les seules à montrer une clarification en haut des échantillons, ce qui augmente encore davantage le caractère instable de ces suspensions. Les comportements des suspensions plastifiées au sorbitol (S38, S29 et S20) étant similaires, seule l'évolution de la sédimentation de S38 est tracée sur la Figure 3-7. Contrairement aux suspensions plastifiées au glycérol, la sédimentation n'est pas linéaire, mais ralentit avec le temps jusqu'à une hauteur maximale de sédiment de l'ordre de 9 %. Trois domaines linéaires ont été déterminés : avant 30 minutes, de 30 à 60 minutes, et après 60 minutes. La sédimentation commence à une vitesse de $0,15 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$, puis ralentit à $0,08 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$, et finit à $0,04 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$.

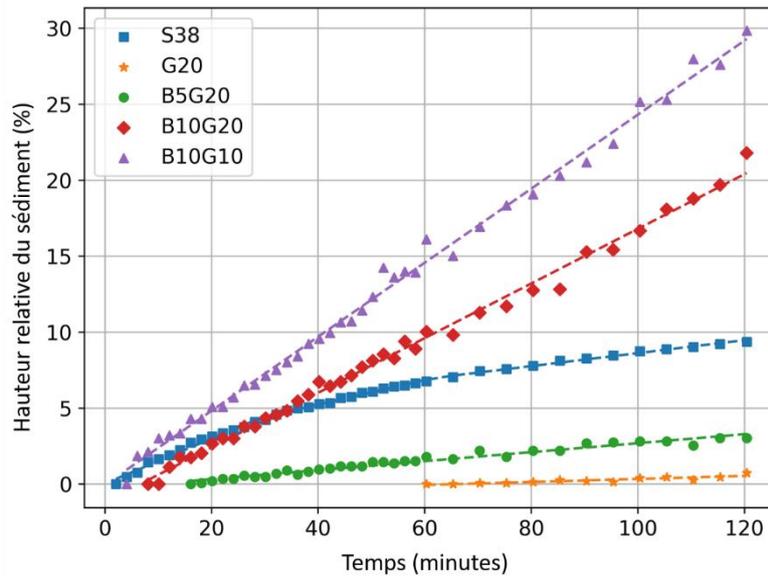


Figure 3-7 : Evolution de la hauteur relative du sédiment en fonction du temps, pour toutes les suspensions étudiées.

Comme sur la viscosité, la quantité de boehmite a une influence nettement plus marquée sur la sédimentation que la quantité de glycérol. En effet, les comportements des suspensions B10G20 et B10G10 sont plus proches que ceux des suspensions B5G20 et B10G20. L'ajout d'une petite quantité de boehmite (5 %m) dans une suspension avec 20 %m de glycérol ne la déstabilise pas. Ananthakumar *et al.* [83] se sont intéressés à l'effet dispersant d'un sol de boehmite dans une suspension d'alumine. Ils ont conclu que la boehmite agit comme un dispersant efficace pour les suspensions d'alumine, et que la gélification de la boehmite augmente la cohésion du mélange sol-poudre. Cependant, il semble que cet effet dispersif dépende de la quantité de boehmite, puisque l'ajout de 10 %m de boehmite semble au contraire déstabiliser les suspensions étudiées dans nos travaux. Les suspensions contenant 10 %m de boehmite sont celles qui présentaient, pour 30 %vol d'alumine, des viscosités bien supérieures aux autres suspensions. Elles ont donc été diluées de façon plus importante et présentent des taux de charge après dilution inférieurs aux autres suspensions étudiées (cf. Tableau 3-5). La répulsion entre particules est réduite et cela augmente la sédimentation, d'où le phénomène de clarification dans le haut de l'échantillon, et de densification dans le bas. Par ailleurs, l'ajout de glycérol semble stabiliser la suspension, puisque la suspension B10G20 présente une sédimentation inférieure à celle de la suspension B10G10. L'effet stabilisant du glycérol dans une suspension aqueuse d'alumine a été illustré par Lee *et al.* [71] comme cela a été précédemment mentionné.

	Hauteur relative maximale du sédiment (%)	Vitesse de sédimentation (%min⁻¹)	R_{corr}[*]
G20	0,73	0,01	0,894
B5G20	3,05	0,03	0,982
B10G20	21,82	0,18	0,997
B10G10	30,03	0,25	0,997
		0 à 30 min : 0,15	0,990
S38	9,42	30 à 60 min : 0,08	0,994
		Après 60 min : 0,04	0,994

Tableau 3-5 : Hauteurs relatives maximales des sédiments et vitesses de sédimentation déterminées par régression linéaire (*R_{corr} : coefficient de corrélation).

3.4 Production de mèches imprégnées et caractérisations

3.4.1 Procédé d'imprégnation

Les premiers essais d'imprégnation ont été réalisés avec une vitesse de défilement de la mèche faible : 0,5 m.min⁻¹. Cela permet d'assurer le séchage de la mèche imprégnée avant son enroulement sur mandrin en fin de ligne, ainsi que d'avoir le temps d'adapter les paramètres de la ligne en cas de problème. En effet, l'imprégnation étant un procédé continu, elle nécessite une grande stabilité pour pouvoir fonctionner sans interruption. Ceci requiert une certaine connaissance des suspensions utilisées, notamment en matière de séchage. De façon générale, si la mèche est trop humide après séchage, elle risque d'encrasser les rouleaux de la machine et de créer des instabilités d'emport, voire de créer une rupture de la mèche si celle-ci colle à un rouleau et s'enroule sur elle-même. Si elle est trop sèche, alors (i) un comportement pulvérulent peut apparaître, comme il a été vu dans les essais préliminaires à partir de la suspension sans plastifiant et (ii) la mèche peut perdre de façon excessive sa souplesse et se rompre lors du passage sur les rouleaux de la machine. La tension imposée dans la ligne est fixée à la valeur basse de 8 N, afin d'éviter une sollicitation mécanique importante de la mèche et ainsi les ruptures de fibres et ou de mèche. Le four tubulaire de désensimage (chauffé à 580 °C) et le four convectif pour évaporer l'eau de la suspension sont mis en température avant le lancement de la ligne. La cinétique de séchage des suspensions dépend de leur composition. La nature du plastifiant ainsi que la quantité d'eau (qui dépend du taux de charge) jouent grandement. Ainsi la température du four de séchage après le bain d'imprégnation est adaptée pour chaque suspension. Plus cette dernière est hygroscopique, plus la température est élevée, sachant que le four ne peut dépasser les 110 °C. La température est généralement ajustée au cours de l'imprégnation. La cuve du bain d'imprégnation est remplie de suspension, puis la ligne est démarrée. La Figure 3-8 montre l'aspect des mèches une fois imprégnées et séchées.

Les premières suspensions testées sont celles comportant du sorbitol. Pour 38 %m de sorbitol (S38), le séchage est très lent donc la température du four est fixée à 100 °C. L'imprégnation se déroule correctement, la mèche est bien imprégnée avec un surplus de matière. Cependant, elle présente un état de surface hétérogène, avec des zones qui semblent plus ou moins riches en matrice. La température du

four de séchage a dépassé la température de fusion du sorbitol, ce qui a provoqué sa fusion. Au cours du refroidissement à température ambiante, le sorbitol a ensuite re cristallisé et s'est concentré dans certaines zones, créant alors les différences de coloration observables sur la Figure 3-8 (b). Pour 29 %m de sorbitol (S29), le séchage est plus rapide et la température du four est donc réduite à 60 °C. Pour la plus faible teneur en sorbitol, 20 %m (S20), cette fois l'imprégnation est plus délicate. Le séchage est très rapide, la température du four est baissée à 40 °C. La mèche est pulvérulente, de la poudre se désolidarise de la mèche après séchage, certaines fibres ne sont pas liées aux autres, et certaines sont même nues. Le procédé est fortement instable : par endroit l'aspect de la mèche semble correct, et parfois elle semble en grand déficit de matrice.

La suspension avec du glycérol seulement à 20 %m (G20), présente globalement le même comportement au séchage et à l'imprégnation que celle avec 29 %m de sorbitol. Le four est programmé à 60 °C, et après séchage la mèche ressort très large et légèrement pulvérulente. Des instabilités sont observées pendant l'imprégnation, avec des passages où l'emport est très faible.

Les imprégnations avec les suspensions qui contiennent à la fois de la boehmite et 20 %m de glycérol (B5G20 et B10G20) sont stables, et produisent des mèches imprégnées souples et légèrement collantes. Aussi, un film brillant de matrice est visible à la surface des mèches, démontrant la qualité de l'imprégnation en surface ainsi que la bonne tenue de la poudre à la mèche. Pour B10G10, qui contient seulement 10 %m de glycérol, l'emport de matrice semble plus faible, les fibres sont moins liées et les mèches moins collantes.

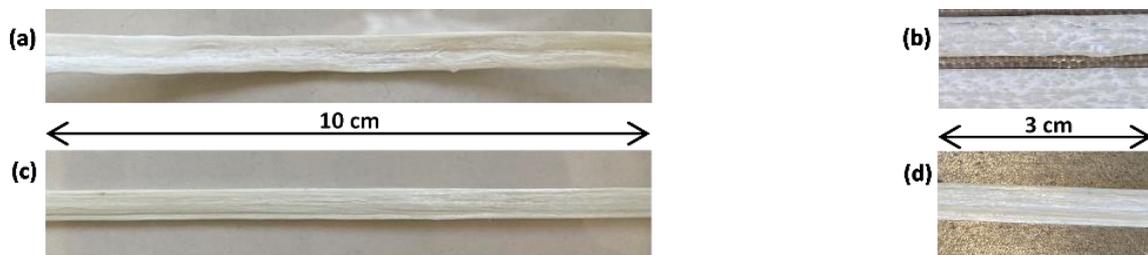


Figure 3-8 : Photographies de mèches imprégnées (a) et (b) S38, (c) et (d) B5G20.

Afin de faciliter la mise en forme d'un composite, un mandrin carré de côté de longueur 125 mm est utilisé pour enrouler les mèches imprégnées en fin de ligne. Un trancanage manuel est alors réalisé, pour réguler le taux de recouvrement des mèches les unes sur les autres. Ce système, représenté sur la Figure 3-9, permet d'obtenir des « plis unidirectionnels » de mèches, ce qui accélère la stratification : des plis UD sont empilés, au lieu des mèches placées une à une. Un trancanage automatique est possible sur la ligne d'imprégnation, et serait plus adapté à un procédé d'imprégnation en continu suivi d'une dépose automatisée de fibres. Cependant dans ces travaux de thèse, compte tenu des instabilités de largeur de mèches imprégnées et du procédé de fabrication des composites par empilement manuel, un trancanage manuel a été mis en œuvre.

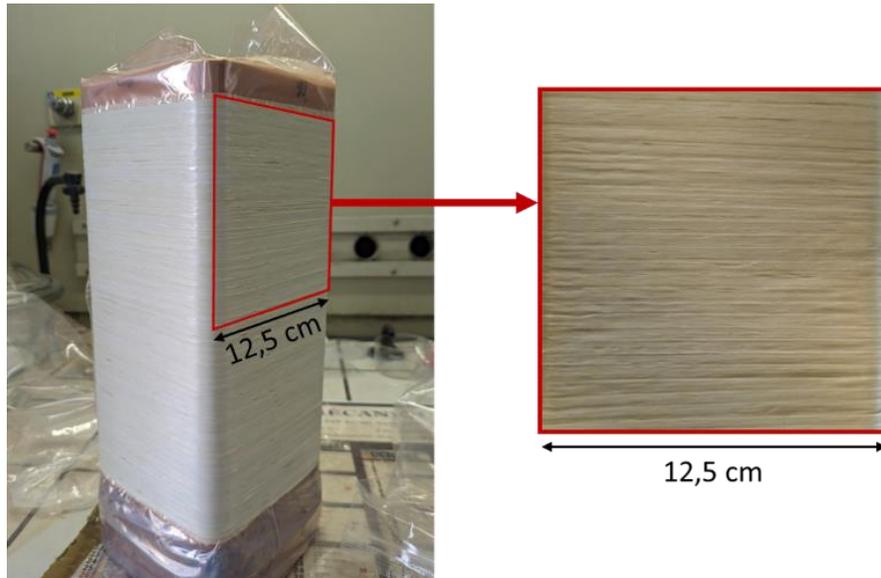


Figure 3-9 : Pli unidirectionnel de mèches imprégnées prélevé sur un mandrin carré.

3.4.2 Hygroscopie et flexibilité

L'intérêt d'utiliser des plastifiants hygroscopiques est de pouvoir réintroduire de l'eau dans les mèches imprégnées grâce à un conditionnement en humidité, afin d'augmenter leur flexibilité et leur pégosité. Afin de quantifier l'hygroscopie en fonction de la composition des suspensions, des échantillons de mèches imprégnées ont été séchés, pesés puis placés en enceinte à hygrométrie contrôlée, à humidité relative $HR = 85\%$. Une fois l'équilibre des masses atteint, les échantillons ont été de nouveau pesés afin de mesurer une masse d'eau absorbée. Le Tableau 3-6 présente le pourcentage massique d'eau absorbée w_{eau} , qui correspond à la masse d'eau absorbée sur la masse d'organique contenue dans les échantillons. La quantité d'eau a été normalisée par la quantité d'organique afin de s'affranchir des différences en termes d'emport de suspension.

Plus la teneur en sorbitol dans la suspension est élevée, plus la quantité d'eau absorbée est importante. Des résultats similaires avaient été obtenus par Tian *et al.* [64] lors de l'étude de la teneur en eau de films PVA plastifiés avec différentes quantités de sorbitol au cours du séchage.

Pour la même quantité de plastifiant (20 %m), les mèches imprégnées contenant du glycérol absorbent très légèrement plus d'eau que celles contenant du sorbitol : 40 %m contre 38 %m. Sanyang *et al.* [60] ont étudié la sorption d'humidité de films en protéines de pois (PPI) plastifiés avec différentes teneurs en sorbitol ou glycérol, pour différentes valeurs d'humidité relative. Pour la même teneur en plastifiant de 5 %m, les films plastifiés avec du glycérol ont révélé une capacité de rétention d'humidité supérieure à celle des films plastifiés avec du sorbitol, et ce pour tous les niveaux d'humidité étudiés. De plus, les écarts augmentaient avec la hausse de l'humidité relative. Faust *et al.* [65] ont également rapporté que les films PPI plastifiés au glycérol renaient mieux l'humidité que ceux plastifiés au sorbitol. La littérature admet que les groupes hydroxyles du glycérol ont une affinité très forte avec les molécules d'eau, ce qui leur permet de former des liaisons hydrogène et de retenir plus d'eau que le sorbitol [60].

L'ajout de 5 %m de boehmite dans une suspension avec 20 %m de glycérol (B5G20) augmente l'absorption d'humidité, qui passe de 40 %m à 48 %m. Cela montre que la boehmite elle aussi est hygroscopique. Wang *et al.* [124] ont étudié les isothermes de sorption eau-vapeur pour la boehmite, et ont constaté une augmentation de la teneur en eau avec l'augmentation de l'humidité. Cependant, l'ajout de 10 %m de boehmite plutôt que 5 %m ne modifie pas la reprise en humidité. Par contre, réduire la teneur en glycérol à 10 %m (B10G10) diminue grandement la quantité d'eau absorbée : 30 %m seulement. Il s'agit de la plus faible reprise en humidité pour les compositions étudiées. En conclusion, l'aspect hygroscopique de la boehmite est bien moindre comparé à celui du glycérol.

	S20	S29	S38	G20	B5G20	B10G20	B10G10
eau (%m)	38	44	49	40	48	48	30

Tableau 3-6 : Absorption d'eau des mèches imprégnées rapportée à la masse des organiques contenus, conditionnées à 85% HR.

La reprise en humidité s'accompagne, qualitativement, d'une augmentation de la souplesse et du côté collant des mèches imprégnées. Après séchage à 55 % d'humidité relative, la flexibilité des mèches imprégnées conditionnées à 95 % d'humidité relative est quantifiée par la méthode décrite dans le Chapitre 2. La Figure 3-10 trace l'évolution de la flèche de déflexion des mèches imprégnées conditionnées à 95 % d'humidité relative. L'échelle de temps s'arrête à 2 heures, puisqu'aucune évolution n'a été perçue au-delà.

Pour les compositions avec du sorbitol, aucune évolution de la flexibilité pendant le conditionnement humide n'a été observée pour les deux plus faibles teneurs : 20 et 29 %m. Pour la teneur la plus élevée (38 %m), une nette augmentation de la flexibilité est visible. En effet, la flèche de déflexion est multipliée par 8 entre l'état sec et l'état humide à l'équilibre.

Les compositions avec du glycérol ont révélé une souplesse plus grande que celles avec du sorbitol à l'état sec. Pour 20 %m de glycérol, la flèche a été multipliée par 3, ce qui confirme que l'effet plastifiant du glycérol est supérieur à celui du sorbitol. Bien que les compositions à 20 %m de sorbitol ou de glycérol présentaient des reprises massiques en humidité très proches (cf. Tableau 3-6), leurs comportements en termes de flexibilité sont nettement distincts. La composition G20 possède déjà une certaine flexibilité à l'état sec, qui s'amplifie avec l'absorption d'humidité. La composition S20 au contraire est rigide à la fois à l'état sec et après humidification. Le sorbitol est un plastifiant qui interagit directement avec le polymère PVA via la création de liaisons hydrogène, qui viennent créer de la distance entre les chaînes polymères. Le glycérol, lui, attire suffisamment d'eau pour modifier son isotherme de sorption, ce qui renforce son effet plastifiant [65]. En conclusion, il faut plus de sorbitol que de glycérol pour obtenir des flexibilités équivalentes lors du conditionnement des mèches imprégnées à 95 % d'humidité relative.

L'ajout de boehmite, que ce soit 5 ou 10 %m, n'a pas d'impact sur la flexibilité : la flèche est multipliée par environ 3 entre l'état et l'état humide pour ces deux teneurs. Cependant pour la teneur de 10 %m en boehmite, lorsque la quantité de glycérol est réduite de 20 %m à 10 %m, la flèche n'évolue

plus avec l'humidification. Un comportement similaire à celui des compositions avec les deux plus faibles teneurs en sorbitol est observé, avec néanmoins légèrement plus de souplesse au départ.

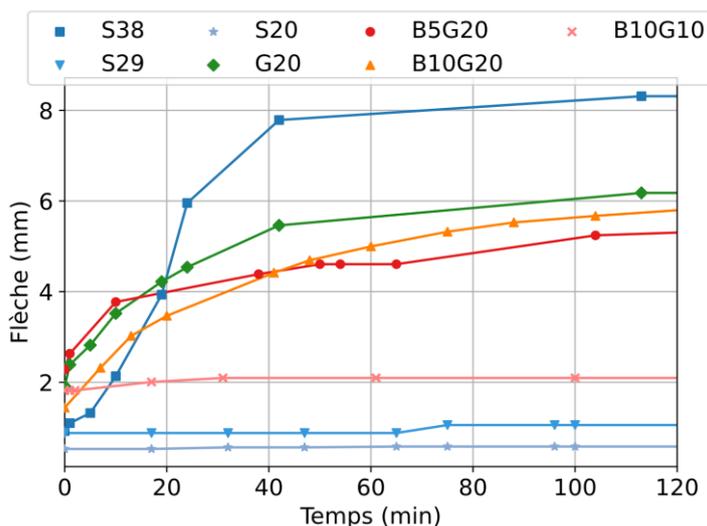


Figure 3-10 : Évolution de la flèche de mèches imprégnées conditionnées à 95 % d'humidité relative au cours du temps.

La Figure 3-11 présente la cinétique de séchage de mèches de composition S38, B5G20, B10G20 et B10G10 après conditionnement à 95 % d'humidité relative. Les mèches avec moins de 38 %m de sorbitol ne sont pas considérées, étant donné qu'elles ne gagnent pas en flexibilité après conditionnement en humidité. Sur ce graphique, les masses ne sont pas normalisées par les masses de matières organiques. Globalement, les cinétiques de séchage de toutes les compositions étudiées sont similaires, étant donné que les pentes à l'origine sont proches. B10G10 est la composition qui atteint l'état sec le plus vite (au bout de 10 minutes), puisque c'est aussi celle qui absorbe le moins d'eau. Les compositions B5G20 et B10G20 ont sensiblement la même durée de séchage, avec une stabilisation de la masse qui arrive à partir de 30-40 minutes. Enfin, la composition S38 possède un temps de séchage de l'ordre de 1 heure. La prise de masse en eau est plus élevée que les autres compositions, mais c'est aussi la composition avec la plus grande quantité d'additif hygroscopique.

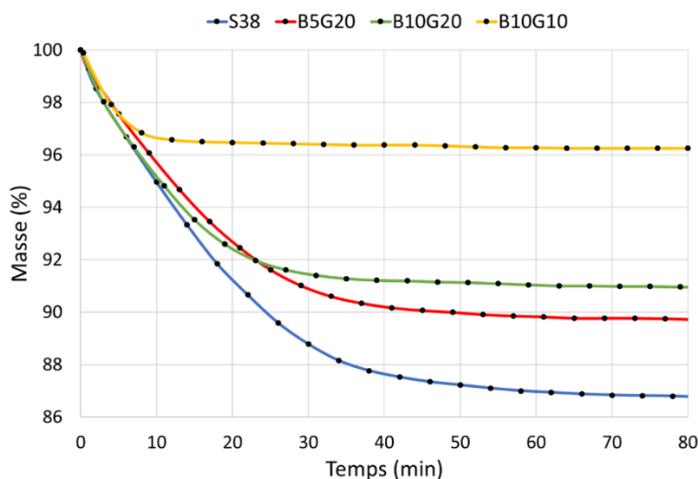


Figure 3-11 : Cinétique de séchage à température ambiante des mèches imprégnées S38, B5G20, B10G20 et B10G10 après conditionnement à 95 % d'humidité relative.

Finalement l'intérêt d'un conditionnement en humidité est de faire absorber de l'eau aux mèches imprégnées, afin d'augmenter leur flexibilité et leur pégosité. Les compositions avec du sorbitol S20 et S29 ne sont pas suffisamment hygroscopiques pour être sensibles à un conditionnement à 95 % d'humidité relative. Avec une teneur en sorbitol plus élevée (S38), la mèche imprégnée absorbe de l'eau et la retient pendant quasiment une heure, ce qui laisse un temps confortable pour réaliser le drapage d'un composite alors que la mèche est encore humidifiée. La présence de l'eau dans la mèche de composition S38 augmente considérablement sa flexibilité ainsi que sa pégosité.

Les compositions contenant 20 %m de glycérol (G20, B5G20 et B10G20) présentent des comportements similaires. Ces trois compositions offrent une reprise en humidité qui améliore la flexibilité des mèches imprégnées, qui sèchent au bout de 30 minutes en atmosphère ambiante. Quantitativement, le conditionnement humide de la composition G20 ne semble pas augmenter sa pégosité. Au contraire, lors de l'introduction de boehmite (B5G20 et B10G20), la pégosité est non seulement plus importante à l'état sec, et est exacerbée avec la présence d'humidité. La composition avec une teneur réduite en glycérol (B10G10) montre une reprise en humidité bien plus faible, et donc un effet de l'humidité sur la flexibilité et la pégosité de la mèche bien moindre.

En conclusion, les compositions S38, B5G20 et B10G20 semblent les plus prometteuses pour réaliser un drapage de qualité avec une certaine adhésion des mèches les unes aux autres grâce à un conditionnement en humidité.

3.4.3 Aspect des mèches imprégnées

Un composite final à 50 %vol de fibres avec une matrice poreuse à 50 %vol est visé, c'est-à-dire à 25 %vol de matrice dans le composite après frittage. Afin d'assurer le ratio fibre/matrice désiré, des emports (e_1 avant frittage et e_2 après frittage) ont été définis dans le Chapitre 2. Un matériau à 50 %vol de fibres, 25 %vol de matrice et 25 %vol de porosité équivaut à un emport fritté e_2 égal à 0,5. L'emport avant frittage e_1 dépend de la quantité d'organiques présents dans la suspension considérée. Expérimentalement, la valeur d'emport e_1 dépend de nombreux facteurs : la viscosité de la suspension, sa teneur en alumine, boehmite et additifs organiques, la tension dans la ligne, la vitesse de défilement de la mèche et sa largeur, c'est pourquoi elle est délicate à maîtriser. Par expérience nous savons que la gamme de viscosité considérée (20 – 80 mPa.s au taux de cisaillement de référence) ainsi que la gamme de taux de charge des suspensions permet d'obtenir une valeur e_1 proche de la cible. L'emport peut difficilement être contrôlé avant l'imprégnation, néanmoins il est quantifié sur les mèches imprégnées. Après imprégnation, l'emport massique de matrice (e_1) défini comme le ratio de la masse de suspension sèche déposée sur une longueur de mèche imprégnée sur la masse de la mèche seule, est déterminé par pesée. Lors de chaque imprégnation une cinquantaine d'échantillons de 10 cm de long de mèches imprégnées ont été prélevés et pesés, afin d'obtenir une valeur moyenne et une incertitude de mesure. L'emport théorique fritté (e_2) est calculé à partir de la valeur moyenne de e_1 et de l'estimation de la quantité d'organiques dans les échantillons. Des mesures de pertes au feu ont été réalisées : elles sont égales à la quantité estimée d'organiques dans les échantillons. Cela illustre que la suspension déposée sur les mèches est de même composition que la suspension versée dans le bain d'imprégnation.

Les valeurs de e_1 et e_2 sont reportées dans le Tableau 3-7. S38 présente l'emport fritté e_2 le plus élevé parmi les compositions étudiées, et c'est également la suspension la plus visqueuse. La composition G20 a un emport fritté bien au-dessus de la cible également, pourtant la suspension avait une faible viscosité. Les compositions S20, S29, B5G20 et B10G20 ont des emports après frittage e_2 très proches du 0,5 recherché : entre 0,44 et 0,49. Cependant les compositions à base de sorbitol présentent les plus hautes variabilités, la composition S20 particulièrement puisque la mèche obtenue était fortement pulvérulente. L'emport moyen est proche de la cible, néanmoins il est instable et il y a des zones en excès de matière et d'autres en manque. Enfin, la composition B10G10 présente un emport en-dessous de la cible, de 0,34 seulement.

	S20	S29	S38	G20	B5G20	B10G20	B10G10
e_1^*	$0,58 \pm 0,15$	$0,59 \pm 0,1$	$1,02 \pm 0,04$	$0,81 \pm 0,07$	$0,63 \pm 0,07$	$0,53 \pm 0,09$	$0,43 \pm 0,02$
e_2^{**}	0,49	0,44	0,69	0,64	0,49	0,45	0,34

Tableau 3-7 : Emports de matrice avant (e_1) et après frittage (e_2), pour les différentes compositions considérées. * e_1 est déterminé avec une incertitude et e_2 est calculé à partir de la valeur moyenne de e_1 .

L'influence de la viscosité de la suspension sur l'emport de matrice a été évaluée pour différentes suspensions contenant du sorbitol. La Figure 3-12 trace l'emport fritté e_2 de mèches imprégnées avec des suspensions contenant du sorbitol, à différentes viscosités. L'emport augmente avec la viscosité de la suspension, puisqu'une suspension plus visqueuse a tendance à moins couler de la mèche après son passage dans le bain d'imprégnation. Une évolution en loi puissance peut être observée. Dans la littérature sur les composites organiques, Cazaumayou *et al.* [125] ont étudié l'imprégnation en continu de mèches de fibres de carbone par une suspension aqueuse de polymère thermoplastique. Ils ont montré que l'emport de matière évolue en fonction de la concentration en particules du bain selon une loi puissance également.

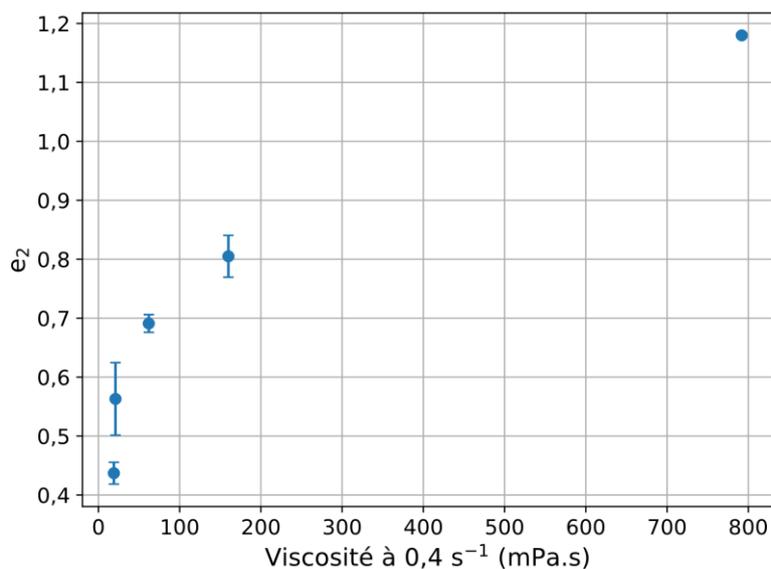


Figure 3-12 : Évolution de l'emport de matrice (après frittage) en fonction de la viscosité des suspensions contenant du sorbitol (compositions S20-S29-S38).

Des échantillons de mèches imprégnées ont été frittés à 1200 °C, et des coupes transverses ont été observées au MEB. Des microstructures de chaque composition de suspension étudiée sont présentées sur la Figure 3-13. Les mèches ainsi frittées ne sont pas exactement représentatives des mèches qui seront présentes dans un composite, puisqu'elles n'ont pas subi l'étape d'autoclavage qui vient exercer une pression, néanmoins leurs microstructures peuvent être indicatives de la répartition de la porosité à l'intérieur des mèches.

La mèche contenant la plus haute teneur en sorbitol (S38) présente les pores de plus grande dimension. Ils peuvent être attribués à la fusion, suivie de la recristallisation du sorbitol au cours de l'imprégnation. En effet, les températures de séchage utilisées sur la ligne d'imprégnation lors de l'imprégnation de mèches par la suspension S38 étaient de l'ordre de 100 °C, soit la température de fusion du sorbitol. Ce dernier a recristallisé pendant le refroidissement, créant alors des zones riches en matières organiques, ce qui pourrait expliquer les larges pores observés après la pyrolyse des organiques due au frittage. Pour la plus faible teneur en sorbitol (S20), la microstructure est différente. A la place des larges pores observés précédemment, la mèche frittée S20 montre de nombreuses microfissures réparties de façon homogène, ainsi que des paquets de fibres isolés qui ne sont plus liés les uns aux autres. Après imprégnation, déjà, les mèches S20 étaient pulvérulentes. Cela a été observé de façon qualitative, et est mis en lumière par l'importante variation sur les mesures d'emport (cf. Tableau 3-7). C'est pourquoi, après frittage, la mèche démontre un manque de liaison entre certaines fibres. Il semble délicat d'obtenir une bonne cohésion inter-ply dans un composite à partir de ces mèches.

Les mèches contenant du glycérol présentent toutes une microstructure frittée avec une meilleure cohésion que les compositions avec du sorbitol. Pour la composition avec du glycérol pur (G20), des pores sphériques de petite dimension – 20 µm de diamètre – ainsi que de fines microfissures de retrait et quelques groupes de fibres isolés sont visibles. Les compositions comportant un mélange de glycérol et boehmite ne montrent aucune microfissure de retrait. Les microstructures de B5G20 et B10G20 sont très similaires, avec des pores à l'intérieur de la mèche et une zone périphérique avec un ratio fibre/matrice plus faible qu'au cœur des mèches. Pour la composition avec moins de glycérol, B10G10, les pores semblent plus petits et une décohésion de la mèche est visible. Elle est due au manque de matière, cette composition étant celle avec le plus faible emport de matrice.

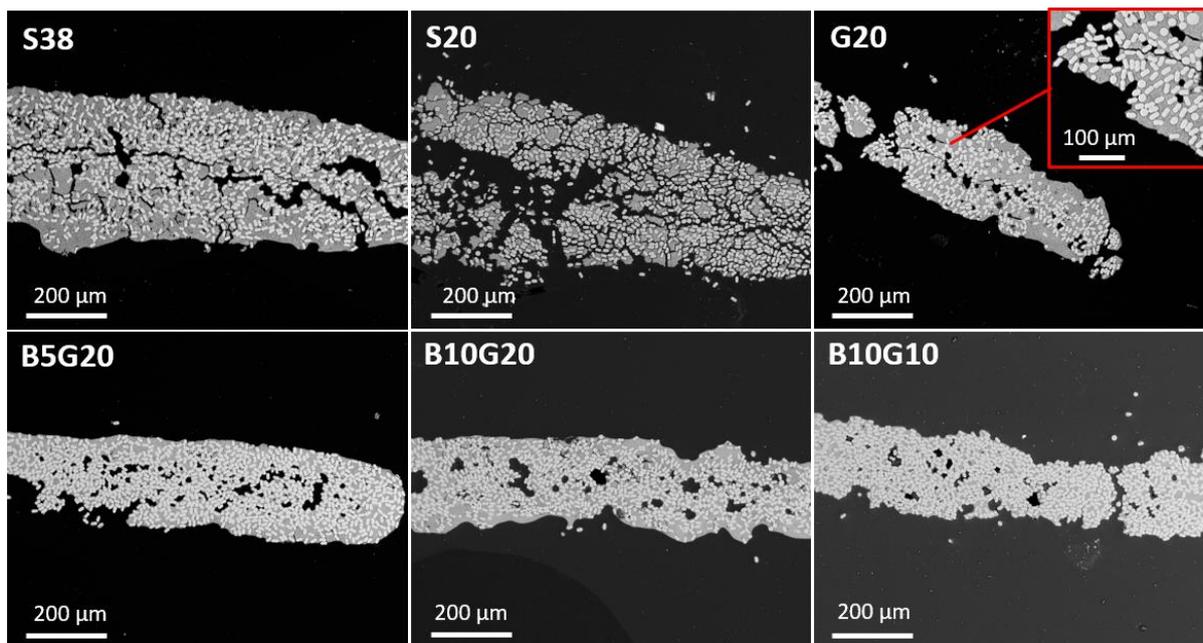


Figure 3-13 : Images MEB de coupes transverses d'échantillons de mèches imprégnées frittés à 1200°C, avec un palier isotherme de 15 minutes à 1200 °C.

3.4.4 Etude de reproductibilité sur la composition B5G20

Après les différentes études sur la formulation des suspensions et les caractéristiques des mèches imprégnées produites avec la ligne d'imprégnation, un essai de reproductibilité a été mené. La suspension B5G20 a été retenue, en raison des bons résultats en matière d'emport, de flexibilité et de microstructures des mèches imprégnées obtenues. Ainsi, une suspension de composition B5G20 a été formulée comme la première, et son comportement rhéologique a été caractérisé afin de vérifier dans un premier temps la répétabilité de la mise en suspension.

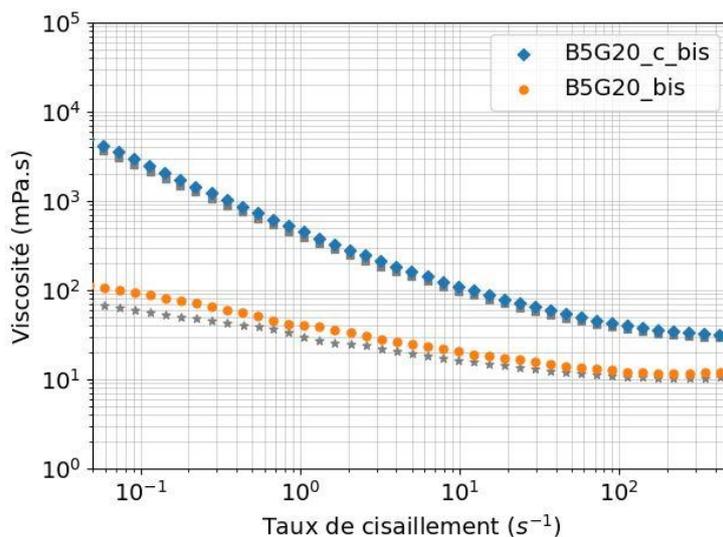


Figure 3-14 : Comportements rhéologiques des suspensions de composition B5G20 concentrées puis après dilution (en gris la première formulation, en couleur la seconde).

Lors de la première formulation de la suspension B5G20, cette dernière présentait une viscosité de départ de 803 mPa.s au taux de cisaillement de référence, et de 42 mPa.s après dilution à 17 %m.

Pour cette deuxième formulation, la suspension présente une viscosité concentrée de 927 mPa.s au taux de cisaillement de référence, légèrement supérieure à la première. Après dilution au même rapport massique, la viscosité est de 57 mPa.s, soit proche des 42 mPa.s et toujours dans la gamme visée. Cela permet de constater la reproductibilité de la mise en suspension de la composition B5G20.

Un essai d'imprégnation sur la ligne en continu a été mis en œuvre avec la deuxième formulation de la suspension B5G20. Les mêmes paramètres de la ligne ont été repris, c'est-à-dire :

- Vitesse de défilement de la mèche de $0,5 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$;
- Température de séchage de $80 \text{ }^\circ\text{C}$
- Tension de 8 N.

L'emport massique de matrice moyen e_1 a été mesuré et correspond à celui obtenu lors de la première imprégnation avec cette composition, soit précisément $0,67 \pm 0,08$. Puisque cette imprégnation se trouve donner les mêmes résultats que la première, l'essai de reproductibilité est réussi, à la fois en matière de suspension que de mèches imprégnées par la suspension. Aussi, un nouvel essai a été réalisé en augmentant la vitesse de défilement de la mèche : $0,8 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ au lieu de $0,5$, afin d'accélérer l'imprégnation (augmentation de 60 % de la vitesse). Pour une longueur de mèche de 100 m, cette augmentation de la vitesse de défilement permet de réduire la durée d'imprégnation de 3h20 à 2h05. Passer de $0,8$ à $0,5 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ réduit de 60 % le temps de passage de la mèche dans le module de séchage, et cette dernière est donc plus humide en fin de ligne lors de l'enroulement sur mandrin. Pour pallier cela, la température de séchage est augmentée à $95 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour cette imprégnation, l'emport massique moyen e_1 mesuré a augmenté, et vaut $0,78 \pm 0,06$ (+ 16 %). Ainsi, ce test à vitesse élevée montre la compatibilité de la suspension B5G20 avec une imprégnation plus rapide. Une élévation de l'emport de suspension est notée, due soit à l'augmentation de la vitesse, soit à la viscosité légèrement plus élevée de la deuxième formulation de B5G20.

Dans la littérature sur la pré-imprégnation de mèches carbone par des thermoplastiques sur une ligne d'imprégnation en continu, les auteurs s'accordent pour dire que la vitesse de défilement de la mèche est un des paramètres les plus influents [125,126], et que l'emport de matière sur la mèche diminue avec l'augmentation de la vitesse. Ainsi, bien que les mécanismes de mise en suspension de particules d'oxyde et des particules thermoplastiques soient différents, il est possible que l'augmentation de l'emport avec l'augmentation de la vitesse de défilement de la mèche observée dans les présents travaux soit causée par la petite différence de viscosité entre les deux essais et non par l'augmentation de la vitesse elle-même.

3.5 Conclusions

Ce chapitre a concerné l'étude de l'influence de la composition des suspensions aqueuses d'alumine sur les propriétés des mèches imprégnées, produites par imprégnation en continu. Des premiers essais ont mis en avant la nécessité d'introduire un plastifiant organique dans les suspensions, pour conférer aux mèches imprégnées, une fois sèches, une flexibilité ainsi qu'une tenue de la poudre suffisantes. Ensuite, l'intérêt d'un plastifiant hygroscopique a été démontré. Ce dernier permet de conserver un certain niveau d'humidité dans les mèches imprégnées, ce qui améliore leur flexibilité ainsi que leur pégosité, deux propriétés déterminantes quant à l'élaboration de composites à partir des mèches imprégnées. Deux polyols ont été considérés : le sorbitol et le glycérol. L'intérêt d'utiliser le glycérol plutôt que le sorbitol a été démontré. En effet, le sorbitol doit être introduit en grande quantité dans une suspension aqueuse d'alumine afin d'avoir un effet sur la flexibilité des mèches imprégnées. Cela induit une porosité élevée au sein des mèches après la pyrolyse des matières organiques et le frittage. Le glycérol, étant plus hygroscopique et ayant un effet plastifiant plus marqué, peut d'une part être introduit en plus petite quantité pour les mêmes propriétés de mèches imprégnées, et d'autre part une influence moindre sur la viscosité et la stabilité des suspensions.

Combiner le glycérol avec une poudre de boehmite s'est révélé bénéfique pour améliorer la qualité de l'imprégnation. Grâce à ses propriétés gélifiantes, la boehmite améliore l'imprégnation en surface des mèches et permet de les rendre non pulvérulentes. La boehmite se transforme en alumine α après traitement à haute température, ce qui fait qu'elle est compatible avec la poudre d'alumine α principalement utilisée dans la suspension. Néanmoins, la boehmite a une forte influence sur les propriétés de la suspension, puisqu'elle augmente à la fois la viscosité et l'effet rhéofluidifiant, de façon croissante avec sa concentration. Ainsi, les suspensions formulées avec de la boehmite sont plus diluées pour être compatibles avec la ligne d'imprégnation. Cela induit une diminution significative de la charge en alumine dans la suspension utilisée pour l'imprégnation, créant un phénomène de sédimentation, qui peut causer des variations d'emport de matrice au cours de l'imprégnation.

L'étude des suspensions présentée permet de réaliser une première sélection entre les formulations de suspensions, afin de définir des compositions qui soient compatibles avec le procédé d'imprégnation de mèches en continu. Néanmoins, la fabrication de composites à partir des mèches imprégnées avec les suspensions est nécessaire afin de juger la pertinence des suspensions retenues. Le chapitre suivant va donc être consacré à l'étude de l'élaboration de composites à partir de mèches imprégnées obtenues, et à l'étude de l'influence de la composition des suspensions sur les microstructures des matériaux.

Chapitre 4 :

Élaboration de composites alumine/alumine à partir des mèches imprégnées

4.1	Objectifs du chapitre.....	90
4.2	Étude de la dégradation thermique des organiques pendant le cycle en autoclave	90
4.2.1	Analyses thermiques.....	90
4.2.2	Modélisation du taux de dégradation thermique	92
4.2.3	Définition des cycles thermiques en autoclave pour chaque plastifiant	94
4.3	Étude du frittage	97
4.3.1	La transformation de la boehmite à haute température	97
4.3.2	Densification de la matrice	99
4.4	Caractérisation des composites après élaboration par pressage en autoclave et frittage	102
4.4.1	Influence du taux de sorbitol	102
4.4.2	Influence de la nature du plastifiant	104
4.4.3	Influence de la boehmite dans une suspension contenant du glycérol	107
4.4.4	Etude de la répartition de la porosité dans les composites	111
4.4.5	Conclusions partielles.....	116
4.5	Ouverture : élaboration par dépose automatisée de fibres (AFP).....	117
4.5.1	Procédé de fabrication d'une plaque par AFP	118
4.5.2	Caractérisation de la plaque élaborée	120
4.6	Conclusions	122

4.1 Objectifs du chapitre

Les mèches imprégnées en continu étudiées dans le chapitre précédent ont démontré des propriétés – flexibilité et pégosité – propices à l’élaboration de composites. Les objectifs de ce chapitre sont donc d’élaborer des CMC oxyde/oxyde à partir de ces mèches imprégnées et de caractériser les matériaux obtenus. Les composites seront élaborés par stratification de plis de mèches imprégnées, suivi d’un pressage en autoclave et d’un frittage à haute température. Une étude de la dégradation thermique des constituants organiques des suspensions d’imprégnation sera menée afin de déterminer le profil du cycle thermique en autoclave. Une analyse de la densification de la matrice, ainsi que des transitions de phases subies par la boehmite au cours du frittage, sera également menée. Après leur élaboration, les CMC seront contrôlés de manière non destructive. Leur porosité sera mesurée par méthode d’Archimède, et une détection de défauts et zones hétérogènes sera réalisée par thermographie IR. La fin de ce chapitre se concentrera sur la relation entre les compositions des suspensions d’imprégnation des mèches, présentées dans le Chapitre 3, et la microstructure des matériaux en résultant. En particulier, la répartition de la porosité, la présence de pores de grande dimension ainsi que la liaison inter-plies seront analysées.

4.2 Étude de la dégradation thermique des organiques pendant le cycle en autoclave

4.2.1 Analyses thermiques

Les mèches imprégnées sont destinées à être pressées en autoclave puis frittées à haute température lors de l’élaboration de composites, c’est pourquoi il est important de comprendre le comportement des constituants des suspensions soumis à ces températures. Le plastifiant organique, en particulier, est présent en large quantité dans les suspensions, comme il a été démontré dans le chapitre précédent. Après évaporation de l’eau contenue dans la suspension, c’est la deuxième phase sèche la plus présente après l’alumine. En effet, le sorbitol représente entre 34 et 50 % en volume de la suspension sèche, selon sa teneur. Le glycérol représente entre 32 et 37 % vol selon la teneur en boehmite lorsqu’il est introduit à 20 % m dans les suspensions. Lorsque sa teneur est réduite à 10 % m, il représente 22 % vol de la suspension sèche. Les autres composés organiques, le liant PVA et le dispersant, sont introduits en quantités négligeables par rapport au plastifiant. Ainsi, l’étude de la dégradation thermique des composants des suspensions s’est limitée à celle des deux plastifiants. Des tests thermogravimétriques ont tout d’abord été menés sous vide, afin de se placer en conditions représentatives de celles dans l’enceinte de l’autoclave. Le vide appliqué en autoclave correspond à une pression de 400 mbar et la procédure pour atteindre ce niveau de vide dans l’enceinte de l’ATG est décrite dans le Chapitre 2. La Figure 4-1 présente la perte de masse (ATG) et le flux thermique (ATD) lors d’une première chauffe à 5 °C.min⁻¹, sous vide représentatif de l’autoclave, pour le sorbitol et le glycérol.

Le sorbitol présente un premier pic endothermique bien défini à 105 °C, correspondant à son point de fusion [127]. Deux pics endothermiques presque superposés sont visibles vers 350 °C et 360 °C. Ils sont associés à une perte de masse complète qui se déroule en un unique évènement débutant vers 270 °C et se terminant à 400 °C. Dans le cas du glycérol, les deux courbes ATG et ATD présentent un unique évènement associé à la pyrolyse. La perte de masse débute à 140 °C, et sa vitesse augmente jusqu'à la dégradation complète à 265 °C, caractérisée par un pic endothermique. La régulation en température est rendue difficile par le tirage au vide (nécessaire pour le maintien sous vide représentatif, cf. Chapitre 2), qui déstabilise la balance de l'appareil. C'est pourquoi des tests sous atmosphère d'argon, avec un flux de 20 mL.min⁻¹ ont ensuite été réalisés. Les courbes sont présentées sur la Figure 4-2.

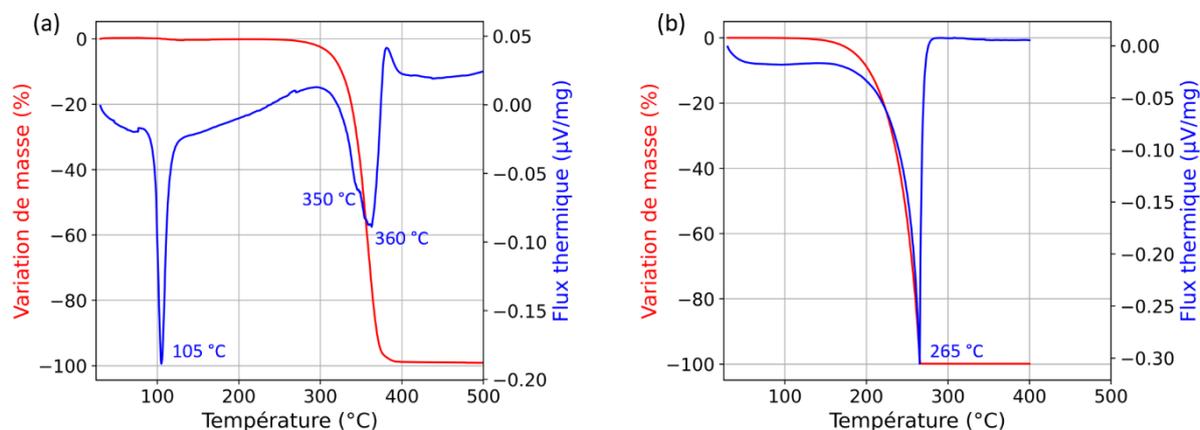


Figure 4-1 : Courbes ATG (rouge) et ATD (bleu) sous vide représentatif du pressage en autoclave (400 mbar), lors d'une première chauffe à 5 °C.min⁻¹ pour : (a) Sorbitol et (b) Glycérol.

Sous argon, les deux pics de la courbe ATD du sorbitol sont plus distincts que sous vide : à 350 °C et 380 °C respectivement. La courbe ATG présente un léger changement de pente entre les deux pics, démontrant que la perte de masse peut s'expliquer par deux phénomènes distincts mais rapprochés. Le pic de fusion est à 108 °C, tandis que la perte de masse débute vers 280 °C et termine vers 410 °C. Pour le glycérol, un unique évènement est observé à la fois en ATG et en ATD. La perte de masse est complète vers 305 °C.

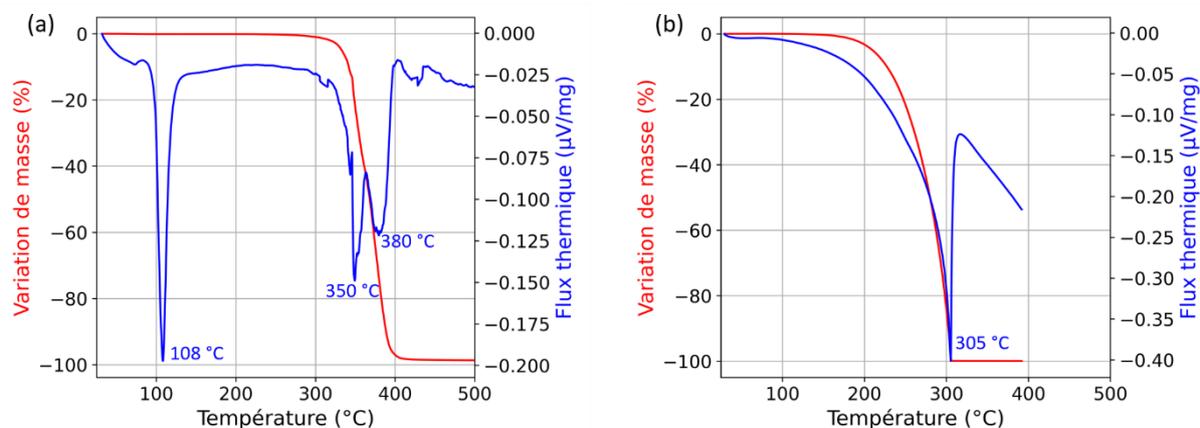


Figure 4-2 : Courbes ATG (rouge) et ATD (bleu) sous flux d'argon de 20 mL.min⁻¹, lors d'une première chauffe à 5 °C.min⁻¹ pour : (a) Sorbitol et (b) Glycérol.

Birta *et al.* [128] ont étudié la cinétique de décomposition du sorbitol dans des conditions non isothermes, sous atmosphère d'air ou d'azote. Sous air et pour une rampe de chauffe de 2,5 °C.min⁻¹, ils ont observé deux mécanismes de déshydratation jusqu'à 360 °C, suivis d'un mécanisme d'oxydation. Sous azote et pour une rampe de 5 °C.min⁻¹, ils ont relevé un unique processus de dégradation avec un pic endothermique à 350 °C, en corrélation avec nos tests sous vide ou argon. En l'absence d'oxygène, cet événement correspond à une déshydratation sévère continue et à une pyrolyse.

Pour le glycérol, des comportements similaires à celui observé dans ce manuscrit sont décrits dans la littérature [129,130]. Yan *et al.* [130] ont étudié l'évaporation des alcools de sucre. Ils ont expliqué l'augmentation rapide de la vitesse de perte de masse du glycérol avec l'augmentation de la température jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'échantillon, comme étant caractéristique d'un processus d'évaporation.

La pression de vapeur saturante diminue avec la température. Le fait d'être sous vide implique que les vapeurs sont extraites de l'enceinte dès leur création, avant que le système n'atteigne son équilibre. Cela explique que le pic ATD se déplace vers les températures plus faibles sous vide comparé à sous flux d'argon (passant de 305 °C à 265 °C).

D'après les analyses thermogravimétriques sous argon, la dégradation thermique du glycérol débute à 170 °C, avec une vitesse de perte de masse qui augmente continuellement avec la température. La dégradation du sorbitol commence à une température plus élevée de 300 °C. Il s'agit d'une réaction autocatalytique qui accélère au début, progresse à vitesse constante, et ralentit lorsqu'il ne reste plus beaucoup de matière [131].

Les mécanismes de dégradation des deux organiques étudiés sont similaires sous vide et sous flux d'argon. Néanmoins, le vide a tendance à abaisser les températures des événements, comparativement à l'argon. Cela est particulièrement observable dans le cas du glycérol. La fin de la perte de masse est atteinte à une température 40 °C plus faible sous vide, tandis qu'il y a seulement 10 °C de différence pour le sorbitol. Puisque la régulation en température est plus fiable lors de tests en atmosphère d'argon que sous vide, les essais suivants seront réalisés sous flux d'argon.

4.2.2 Modélisation du taux de dégradation thermique

Le taux de dégradation thermique α des plastifiants a été modélisé afin de contrôler leur pyrolyse au cours de l'élaboration de composites. Il est défini de façon classique comme suit (Eq 4-1) :

$$\alpha(t) = \frac{m_i - m(t)}{m_i - m_\infty} \quad \text{Eq 4-1}$$

avec m_i la masse initiale de plastifiant, m_∞ la masse finale après dégradation et $m(t)$ la masse à un instant t , toutes les masses étant exprimées en grammes.

Dans ce modèle, une unique réaction globale sera considérée, et la vitesse de dégradation sera décrite selon une loi d'Arrhenius [132] (Eq 4-2) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad \text{Eq 4-2}$$

avec A le facteur pré-exponentiel (min^{-1}), E_a l'énergie d'activation de la réaction (J.mol^{-1}), R la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température (K) et n l'ordre de la réaction.

Pour chacun des plastifiants, l'identification des paramètres de la loi d'Arrhenius est faite grâce à des mesures expérimentales ATG, réalisées avec 3 rampes de chauffe différentes : $1,5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, $3 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ et $5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$. Pour chaque rampe, le taux de dégradation $\alpha(t)$ est calculé, puis dérivé en fonction du temps. L'hypothèse que les paramètres A, E_a et n de la vitesse de dégradation sont indépendants de la vitesse de chauffe est faite. L'identification des paramètres est réalisée à l'aide d'une minimisation par un algorithme simplex de Nelder-Mead [133]. Succinctement, à partir d'un jeu de valeurs initiales, les paramètres sont modifiés pour trouver les valeurs pour lesquelles l'écart entre les vitesses de dégradation modélisée et expérimentale est minimisé. Le Tableau 4-1 récapitule les paramètres des lois d'Arrhenius ainsi identifiés pour chaque plastifiant et la Figure 4-3 illustre les vitesses de dégradation des organiques modélisées et expérimentales pour les trois rampes de chauffe étudiées, pour le sorbitol et le glycérol.

	Sorbitol	Glycérol
A (s^{-1})	377×10^4	1×10^4
E_a (kJ.mol^{-1})	116	63
n	0,52	0,14

Tableau 4-1 : Paramètres identifiés des lois d'Arrhenius de dégradation.

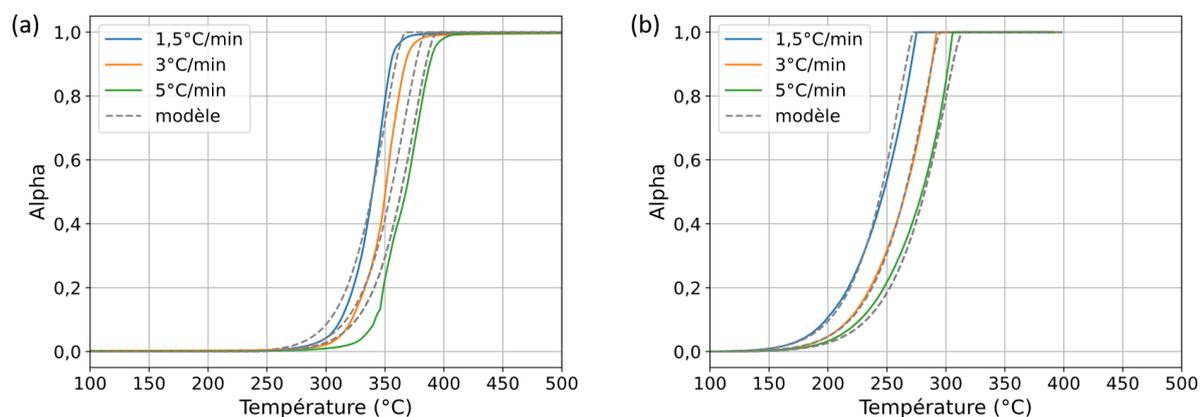


Figure 4-3 : Comparaison des données expérimentales (en traits pleins) et modélisées (en pointillés) des vitesses de dégradation des organiques pour (a) le sorbitol et (b) le glycérol.

Pour le sorbitol, la valeur de l'ordre de réaction identifiée est 0,52 et celle de l'énergie d'activation 116 kJ.mol^{-1} . La dégradation thermique du sorbitol s'effectue selon des mécanismes complexes décrits dans la littérature [134,135]. Ce manuscrit s'est concentré sur la considération d'une réaction globale avec un unique mécanisme de dégradation. En réalité, comme cela a été décrit par différents auteurs, plusieurs réactions s'enchaînent [134,135], probablement d'ordres 0 et 1, ce qui donne l'ordre apparent

de 0,52 identifié dans le modèle. La Figure 4-3 (a) révèle quelques écarts entre les données expérimentales et modélisées, particulièrement pour les valeurs d'alpha faibles. Néanmoins, une corrélation satisfaisante est obtenue pour des taux de dégradation α compris entre 0,2 et 0,9, soit la majeure partie du processus de dégradation. Mohamad *et al.* [136] ont modélisé par une loi d'Arrhenius la décomposition du sorbitol dans des conditions hydrothermales. Ils ont ainsi déterminé une valeur d'énergie d'activation E_a de 28,3 kJ.mol⁻¹. Birta *et al.* [128] ont étudié la cinétique de décomposition du sorbitol dans des conditions non isothermes. Ils ont mis en évidence l'influence de la vitesse de chauffe sur le taux de dégradation α , après avoir observé une variation significative de l'énergie d'activation E_a en fonction de α . Ils ont effectué une analyse cinétique avec la méthode Budrugeac-Segal, décrivant l'énergie d'activation comme suit (Eq 4-3) :

$$E_a = E_0 + E_1 \ln(1 - \alpha) \quad \text{Eq 4-3}$$

avec E_0 et E_1 des constantes en kJ.mol⁻¹. Ils ont trouvé des valeurs d'énergie d'activation entre 95,7 et 154 kJ.mol⁻¹, pour un alpha choisi entre 0,1 et 0,9, des rampes de chauffe de 2,5, 5, 7, 10 et 12 °C.min⁻¹ et en atmosphère d'azote. L'énergie d'activation déterminée avec notre modèle pour le sorbitol se situe dans cette gamme de valeurs.

Pour le glycérol, l'ordre de réaction identifié est plus faible que pour le sorbitol (0,14), de même que l'énergie d'activation : 63 kJ.mol⁻¹. La dégradation du glycérol suit une cinétique proche de l'ordre zéro, caractéristique d'un processus d'évaporation, comme cela a été décrit dans la littérature [130,137]. Le mécanisme de dégradation étant plus simple que dans le cas du sorbitol, les données expérimentales et modélisées concordent mieux (Figure 4-3 (b)). Une approche de modèle d'analyse cinétique de la pyrolyse non isotherme du glycérol [129] suggère des valeurs d'énergie d'activation différentes en fonction de la méthode différentielle utilisée. Avec une méthode différentielle directe, Almazrouei *et al.* ont obtenu une énergie d'activation de 82,6 kJ.mol⁻¹, tandis qu'avec une méthode de Coats-Redfern l'énergie d'activation est de 74,9 kJ.mol⁻¹. Leurs essais ATG ont été réalisés sous atmosphère d'azote, avec des rampes de chauffe de 5, 10, 15 et 20 °C.min⁻¹. La valeur d'énergie d'activation déterminée dans les présents travaux est proche de ces résultats : 63 kJ.mol⁻¹.

4.2.3 Définition des cycles thermiques en autoclave pour chaque plastifiant

Cette partie s'inspire des cycles de cuisson définis pour les Composites à Matrice Organique (CMO). Le taux de réticulation de la résine qui constitue la matrice de ces matériaux peut être suivi au cours du cycle pression/vide/température. L'idée ici est de faire la même chose avec le taux de dégradation des organiques, présents en quantité importante dans les mèches imprégnées. L'intérêt de dégrader ces additifs organiques pendant l'étape de pressage en autoclave est de le faire sous vide et sous pression, afin de garantir une densification maximale du matériau cru. Cela évite également la gestion de l'élimination des constituants organiques durant le cycle thermique de frittage. Une dégradation maîtrisée et lente est nécessaire afin de limiter la création de poches de gaz lors du départ

des organiques, et ainsi éviter l'apparition de porosité à cette étape. Un cycle de température est donc défini pour chaque plastifiant, à l'aide de la modélisation du taux de dégradation thermique des organiques exposée précédemment et selon plusieurs critères :

- Premièrement, une chauffe rapide jusqu'à la température d'évaporation de l'eau est effectuée suivi d'un palier isotherme de 15 minutes afin d'éliminer l'eau introduite dans les tow-pregs par le conditionnement en humidité ;
- Ensuite, une chauffe toujours rapide jusqu'à la température de début de dégradation du plastifiant considéré est effectuée ;
- Puis, la rampe de montée en température est diminuée afin d'amorcer lentement la dégradation thermique du plastifiant ;
- Enfin, un palier isotherme à une température de dégradation intermédiaire est maintenu afin d'assurer l'entière élimination du plastifiant.

Afin de limiter la durée du cycle en autoclave, un compromis entre les vitesses de chauffe, la température maximale, la durée de palier et le taux de dégradation doit être fait. La chauffe rapide s'effectue à $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et la chauffe plus lente à $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour chacun des plastifiants, une température de dégradation intermédiaire utilisée pour le plateau isotherme est définie à partir de la modélisation du taux de dégradation. Puisque le sorbitol présente une vitesse de dégradation pratiquement constante, mise à part en début et fin de réaction, la température intermédiaire fixée est la température médiane de la gamme de températures au cours de laquelle la dégradation s'effectue, soit $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le glycérol, lui, a une vitesse de dégradation thermique qui augmente au cours de la réaction. Afin de se placer à une vitesse de dégradation relativement lente, la température déterminée correspond à des valeurs de α faibles (inférieures à 0,2 quelle que soit la rampe), soit $225\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les cycles thermiques déterminés pour chacun des plastifiants ainsi que les taux de dégradation modélisés correspondants sont représentés sur la Figure 4-4.

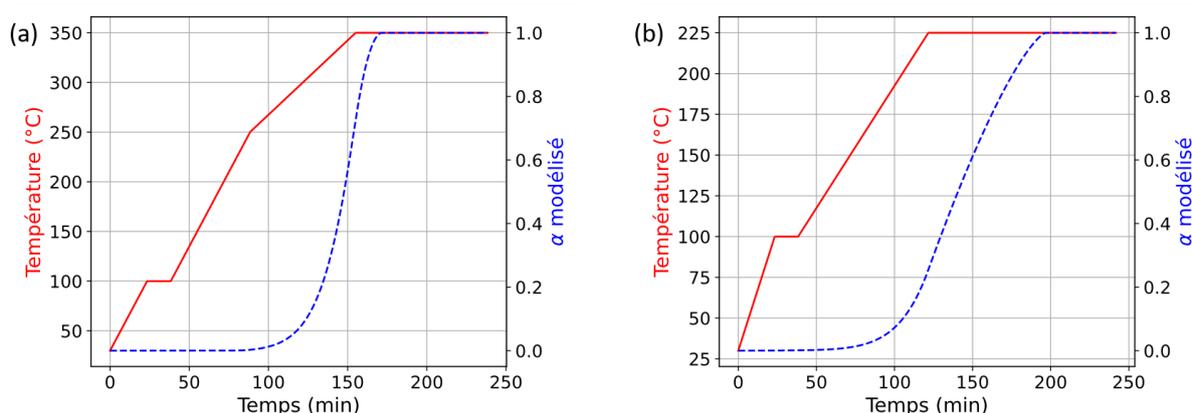


Figure 4-4 : Évolution, obtenue par modélisation, du taux de dégradation α en fonction du profil de température du cycle en autoclave retenu pour (a) le sorbitol et (b) le glycérol.

Le sorbitol commence à se dégrader à une température élevée : $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous vide et $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous argon. Ainsi, le cycle pour le sorbitol monte en température à $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis ralentit à $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à la température de dégradation intermédiaire définie ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$), à laquelle un palier

isotherme de 80 minutes est effectué. Comme le glycérol commence à se dégrader à plus basse température (140 °C sous vide et 170 °C sous argon), le ralentissement de la rampe de chauffe est appliqué dès que le palier isotherme de 15 minutes à 100 °C est terminé. Un palier de 2 heures est finalement maintenu à la température de dégradation fixée à 225 °C. Comme pour le sorbitol, le taux de dégradation α modélisé atteint sa valeur finale de 1 pendant le palier isotherme. Ce dernier est cependant maintenu plus longtemps afin d'avoir une marge de sécurité.

Les cycles thermiques ayant été définis pour chacun des plastifiants, il s'agit maintenant de s'intéresser aux profils de vide et de pression. La pression isostatique dans l'autoclave est fixée à 5 bar, capacité classique des autoclaves industriels. Elle est appliquée au lancement de l'autoclave et est maintenue pendant toute la durée du cycle. La pyrolyse des plastifiants va entraîner l'apparition de gaz, ces derniers devant traverser la préforme fibreuse pour être évacués du composite cru. Le tirage au vide va aider à l'évacuation du gaz, tout en compactant le matériau. Par conséquent, le cycle de vide est adapté au profil de température. Les empilements de mèches imprégnées sont relativement déformables lors de la mise en place dans l'autoclave, à cause du conditionnement humide. La cuisson en autoclave débute donc à un niveau de vide limité de -250 mbar, afin d'éviter un écoulement excessif de la suspension en appliquant directement un vide plus poussé. Lorsque la température atteint 80 °C, le niveau de vide est augmenté à -400 mbar. Puis, en même temps que la dégradation thermique débute, une rampe de montée en vide est appliquée jusqu'à la valeur finale de -800 mbar, maintenue jusqu'à la fin du cycle. L'intérêt de faire concorder l'augmentation du vide avec le moment où le plastifiant commence à se dégrader, et donc à créer du gaz, est justement d'aider à l'évacuation de ce dernier.

La Figure 4-5 illustre deux exemples de cycles effectifs en autoclave d'une plaque 8 plis, l'un pour une composition de suspension avec du sorbitol (S38), et l'autre avec du glycérol (G20). La température est tracée en rouge et le vide en bleu, en pointillés pour les valeurs de consigne et en traits pleins pour les valeurs mesurées durant le cycle.

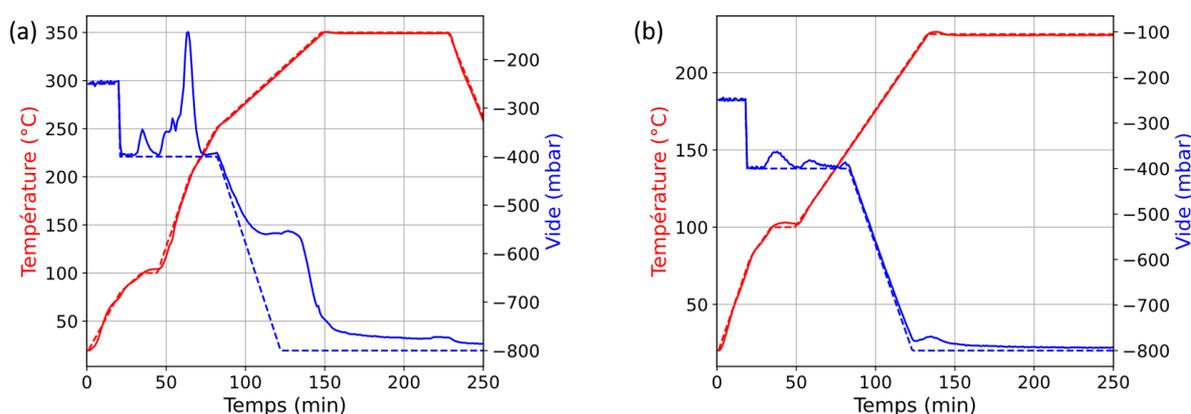


Figure 4-5 : Cycles effectifs en autoclave pour des plaques de CMC oxyde/oxyde de 8 plis élaborés à partir des suspensions avec (a) du sorbitol (S38) et (b) du glycérol (G20) sous une pression constante de 5 bar. Les consignes sont en pointillés et les mesures réelles en traits pleins.

La différence entre la consigne de vide et le vide mesuré dans la bûche à vide peut être attribuée à une poche de gaz qui se crée et qui perturbe le vide le temps d'être évacuée. Sur les deux cycles, un

premier décollement du vide est observé lors du palier isotherme à 100 °C : il correspond à la vaporisation de l'eau introduite pendant le conditionnement en humidité des mèches imprégnées.

Dans le cas du cycle avec du sorbitol (Figure 4-5 (a)), le vide est fortement perturbé à partir de 250 °C, température de début de sa dégradation. Après les 80 minutes de palier à 350 °C, le vide mesuré est toujours inférieur à la valeur de consigne, avec un écart de 27 mbar.

Pour le cycle avec du glycérol (Figure 4-5 (b)), le vide s'écarte progressivement de la consigne à partir de 150 °C, température de début de la dégradation du glycérol. La différence est bien moindre que dans le cas du cycle d'une plaque contenant du sorbitol. À la fin du palier isotherme à 225 °C, l'écart de vide entre la consigne et la mesure est de 6 mbar seulement.

Le sorbitol représente en volume 28 % de la suspension une fois l'eau évaporée, tandis que le glycérol ne représente que 17 %. Ainsi, le sorbitol est présent en plus grande quantité dans les mèches et se dégrade à une température plus élevée, avec une cinétique plus rapide que celle du glycérol. La perturbation du vide encore présente en fin de cycle d'autoclave pour un CMC contenant du sorbitol peut s'expliquer par le fait que le volume de gaz créé lors de la pyrolyse du sorbitol est trop conséquent pour être facilement et rapidement évacué en traversant le matériau cru. Dans le cas du glycérol, il est à la fois présent en moindre quantité et pyrolysé de manière plus progressive, ce qui permet d'assurer son élimination totale du matériau cru.

4.3 Étude du frittage

Après l'étape de pressage en autoclave, les plastifiants ont été évacués. Le liant PVA possédant une température de début de dégradation autour de 300 °C [67], il reste présent uniquement dans le cas du cycle défini pour le glycérol. Néanmoins, son absence après la consolidation des plaques contenant du sorbitol n'induit pas de problème au niveau de la manipulation du matériau cru. Le cycle de frittage de référence provient des études précédentes [7,8]. Il s'agit d'un frittage sans charge, sous air, avec une montée en température à 5 °C.min⁻¹ suivie d'un court palier isotherme à 1200 °C, de 15 minutes, pour conserver un faible niveau de densification de la matrice et limiter la dégradation des fibres. La boehmite introduite dans certaines des suspensions étant réactive en température, il convient de s'intéresser aux transitions de phases qu'elle va subir au cours du frittage.

4.3.1 La transformation de la boehmite à haute température

Pour étudier le comportement de la boehmite (AlO(OH)) en température, une analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse thermique différentielle (ATD) est effectuée sur la poudre reçue du fabricant. Une chauffe à 5 °C.min⁻¹ sous argon, représentative du cycle de frittage, est effectuée jusqu'à 1400 °C. Les courbes sont présentées sur la Figure 4-6, et montrent que la décomposition thermique de la boehmite s'effectue en plusieurs étapes. Sur le signal ATD, le premier pic endothermique, à 125 °C, résulte de l'évaporation de l'eau de surface absorbée par la boehmite. Ce pic d'évaporation est lié à une perte de masse en ATG d'environ 8 %. Le second pic endothermique, à 422 °C, est dû à la conversion de la boehmite en alumine γ . Il correspond à la majeure partie de la perte

de masse de l'échantillon, soit 15 %. Le calcul théorique de la perte de masse dans la transformation de la boehmite en alumine ($2 \text{ AlO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$) vaut 15 % également, ce qui confirme le pic identifié. La masse volumique augmente de $3,07 \text{ g.cm}^{-3}$ pour la boehmite à $3,66 \text{ g.cm}^{-3}$ pour l'alumine γ .

Le dernier pic visible est exothermique, et correspond à la formation de la phase alumine α à 1193 °C [76,82]. Les différentes transitions de phase intermédiaires $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ ne sont pas identifiables, cependant l'épaulement sur la courbe ATD vers 950 °C peut être lié à la formation de l'alumine θ [138,139]. Les masses volumiques de ces aluminés de transition sont assez proches (respectivement $3,66$; $3,66$ et $3,61 \text{ g.cm}^{-3}$), indiquant une faible variation dimensionnelle.

L'analyse du signal ATD pendant le refroidissement montre que la transformation de la boehmite en alumine α en plusieurs étapes est un phénomène irréversible. Ainsi, après le cycle de frittage effectué à 1200 °C , la matrice des composites obtenus peut être considérée comme entièrement constituée d'alumine α .

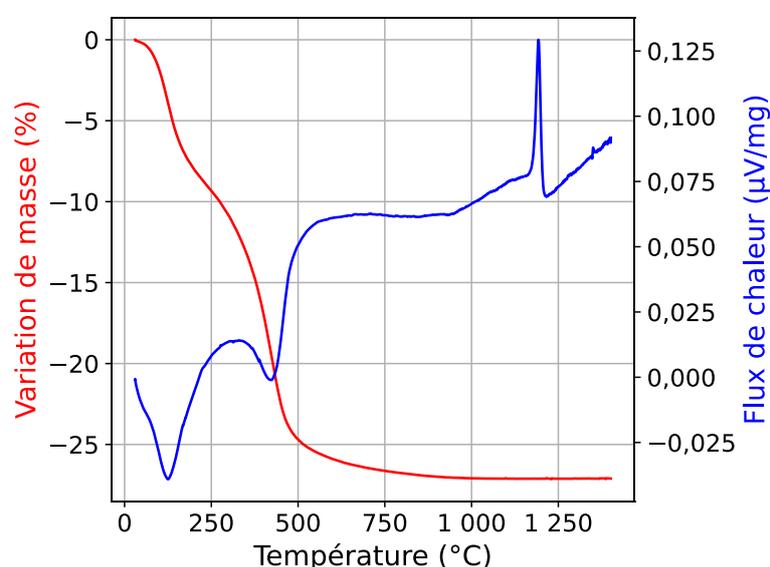


Figure 4-6 : Courbes ATG (rouge) et ATD (bleu) de la poudre de boehmite chauffée à 5 °C.min^{-1} sous atmosphère d'argon.

Dans la littérature, des températures similaires de transition de phase ont été observées. Notamment, pour la même poudre de boehmite, Zargar *et al.* [76] ont rapporté un pic de libération de l'eau liée à 110 °C , une transformation en alumine γ à 428 °C qui subit une série de transformations de phases allotropiques jusqu'à la transformation totale en alumine α à 1204 °C . La rampe de chauffe appliquée est de 10 °C.min^{-1} , l'atmosphère du test n'est pas indiquée.

Prabhakaran *et al.* [82] ont utilisé de la boehmite comme liant dans des suspensions d'alumine pour élaborer des céramiques par gel casting. Ils ont réalisé une analyse thermique (sans préciser sous quelle atmosphère) d'un mélange d'alumine avec 10 % m de boehmite chauffé à 10 °C.min^{-1} . Le signal ATD montre un premier pic endothermique à $101,5 \text{ °C}$ et un deuxième à $453,9 \text{ °C}$ (alumine γ). Un dernier pic exothermique à 1178 °C est attribué à la formation de la phase stable alumine α . D'après les auteurs, cela confirme que la boehmite peut être utilisée comme liant dans des suspensions d'alumine puisqu'après traitement thermique, elle devient elle-même de l'alumine α . Ainsi, les gammes de

températures issues de la littérature sont assez larges et englobent les valeurs obtenues dans cette étude. Les écarts observés sont liés à la nature des précurseurs, aux vitesses de chauffe étudiées et également aux installations utilisées.

Afin de vérifier que la poudre de boehmite s'est totalement transformée en alumine α après le cycle de frittage, des analyses DRX sont effectuées sur la boehmite, avant et après frittage (Figure 4-7). Sur la poudre brute, une phase $\text{AlO}(\text{OH})$ (JCPDS n°00-21-1307, structure orthorhombique Amam), caractéristique de la boehmite est détectée. Après traitement thermique à 1200 °C avec un palier isotherme de 15 minutes, une unique phase d'alumine α est détectée (JCPDS n°01-073-2294, structure rhomboédrique R-3c). Ainsi, le cycle de frittage permet une transformation complète de la poudre de boehmite en alumine α , qui s'intègre dans la matrice de la même phase d'alumine.

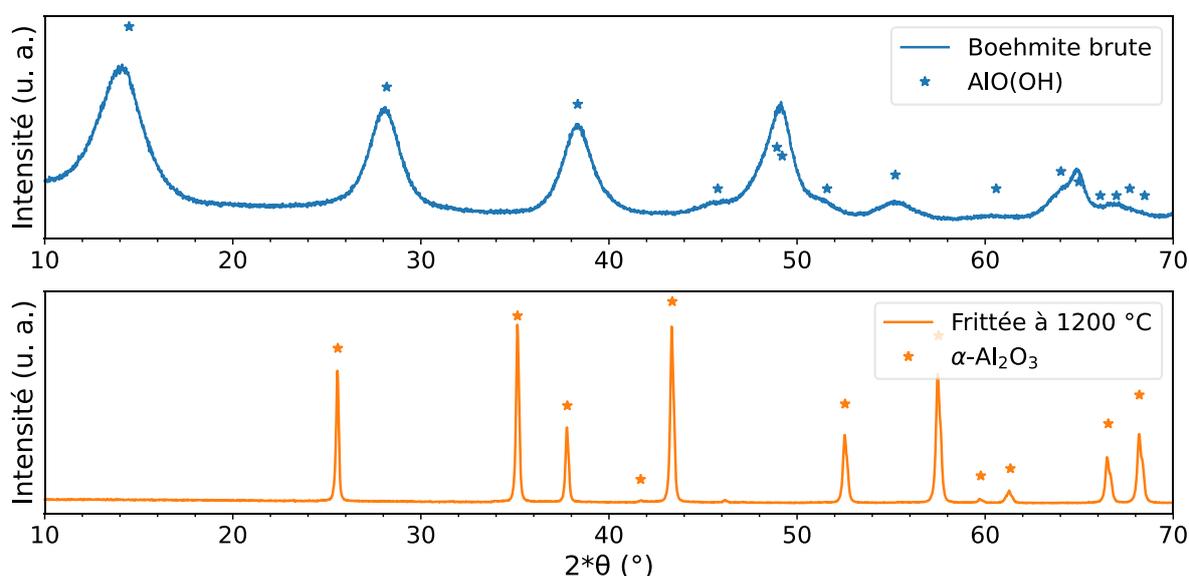


Figure 4-7 : Diagrammes DRX de la poudre de boehmite brute et après frittage à 1200 °C sous air durant 15 minutes.

Les diagrammes DRX permettent de déterminer des tailles de cristallites par la méthode de Scherrer. Avant traitement thermique, la poudre de boehmite présente une taille de cristallite de 4,2 nm, ce qui est cohérent avec les données du fournisseur (4,5 nm) et avec l'importante largeur des pics. Après traitement thermique, une croissance des grains est observée : la taille de cristallite déterminée est de 66 nm.

4.3.2 Densification de la matrice

Une étude de la densification de la matrice en fonction de sa composition est menée. Pour cela, des pastilles de poudre uniquement – sans additifs – sont réalisées par pressage uniaxial à froid. Les compositions considérées sont :

- Poudre de boehmite pure (B) ;
- Poudre d'alumine α pure (A) ;
- Alumine + 5 % m de boehmite (A-B5) ;
- Alumine + 10 % m de boehmite (A-B10).

Les taux de compaction en cru des pastilles cylindriques sont compris entre 55 et 56 %. Un cycle thermique sous air, semblable à celui du frittage, est appliqué lors de l'essai dilatométrique : une montée à $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ suivie d'un palier isotherme de 15 minutes, puis une redescente à température ambiante à la même vitesse. La mesure de déformation se fait parallèlement à l'axe de symétrie des pastilles. Les courbes dilatométriques obtenues sont représentées sur la Figure 4-8, les valeurs de retrait total et de porosité des pastilles frittées sont récapitulées dans le Tableau 4-2.

La pastille de boehmite subit un premier retrait de 3,6 % jusqu'à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondant à la perte d'eau et à sa transformation en alumine γ . Comme sur les analyses ATG-ATD, les transformations de phases de l'alumine γ en δ puis θ ne sont pas identifiables, les structures cristallines de ces différentes alumines de transition étant très proches. Néanmoins, une prise de retrait légère se poursuit entre $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le frittage débute vers $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, et la majeure partie du retrait se déroule avant le palier isotherme à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Un léger retrait se poursuit pendant le palier et au cours du refroidissement. Après refroidissement, le retrait linéique final est de 25,14 %. La déformation mesurée correspond à la fois à la perte de volume engendrée par les transitions de phases successives de la boehmite en alumine α , et au retrait de frittage qui débute vers $950\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Boumaza *et al.* [77] ainsi que Nampi *et al.* [138] ont étudié les transitions de phases produites par différents traitements thermiques de la boehmite, par diffraction aux rayons X et spectroscopie infrarouge. La boehmite cristallise en une structure orthorhombique, puis se transforme selon eux en une structure spinelle d'alumine γ lors de la déshydratation, avec un paramètre de maille c inférieur. Ceci explique la prise de retrait observée sur la courbe dilatométrique de la boehmite pour des températures inférieures à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour des traitements thermiques entre 850 et $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, Bouzama *et al.* [77] ont montré, par analyse DRX, la coexistence des phases d'alumine δ et θ . Pour eux, la transformation des phases $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ s'accompagne de la migration des cations des sites octaédriques vers les sites tétraédriques, avec conservation du sous-réseau d'oxygène en cubique à face centrée. Ainsi, les structures cristallographiques des phases γ , δ et θ sont proches et les transformations concomitantes. C'est pour cela que les transformations de phases ne sont pas différenciables sur la courbe dilatométrique de la boehmite, au cours de la prise de retrait entre $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dans cette gamme de températures, ce n'est pas la dilatation « naturelle » du matériau qui l'emporte, mais plutôt des transformations situées entre la transformation en alumine γ et le début de frittage. Toujours selon les mêmes auteurs, la transformation $\theta \rightarrow \alpha$ s'accompagne de la modification de la maille plus franche : le sous-réseau d'oxygène passe d'un cubique à face centrée à un réseau hexagonal. Cette transition induit une diminution de volume car la densité augmente, mais cela n'est pas visible sur les courbes dilatométriques car le retrait de frittage se produit simultanément.

La pastille d'alumine α , elle, subit une légère dilatation thermique en début de cycle. Le retrait de frittage débute vers $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ et se poursuit pendant le palier isotherme, pour atteindre la valeur finale de 8,18 % après refroidissement. Ainsi, le retrait subit par l'alumine α est bien inférieur à celui subit par la poudre de boehmite.

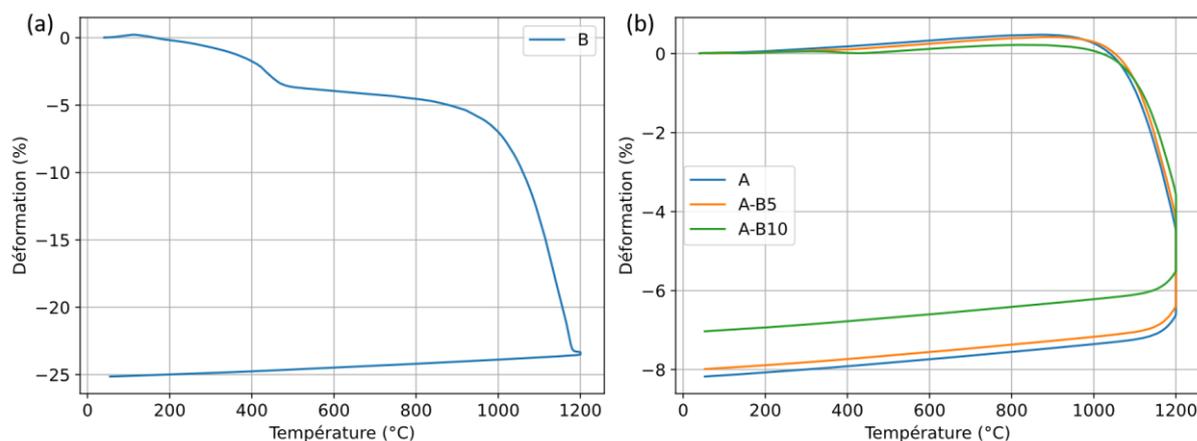


Figure 4-8 : Courbes dilatométriques de pastilles de matrice au cours d'un frittage sous air (a) Boehmite pure et (b) Alumine α pure (A) et mélanges alumine α -boehmite (A-B5 et A-B10)).

Pour les pastilles de mélanges alumine-boehmite (A-B5 et A-B10), une légère dilatation thermique est retrouvée en début de cycle. Vers 950 °C, une inflexion des courbes de dilatation est notée, caractéristique d'un début de retrait de frittage. De plus, une prise de retrait lors de la montée en température est également visible (très légère pour A-B5 et plus marquée pour A-B10), ce qui est cohérent avec la courbe dilatométrique de la boehmite seule.

L'ajout de 5 %m de boehmite (A-B5) ne semble pas avoir d'impact significatif sur le frittage de la poudre d'alumine α . La température de début de frittage est identique, et une légère diminution du retrait de frittage de 2,6 % est notée. L'augmentation de la teneur en boehmite à 10 %m (A-B10) a plus d'influence. En effet, la température de début de frittage est légèrement abaissée (920 °C), et une réduction du retrait de 14,1 % comparé à celui de l'alumine α pure est mesurée.

La prise de retrait de la boehmite étant largement supérieure à celle de l'alumine α (25 % et 8 % respectivement), ajouter de la boehmite dans de l'alumine α devrait augmenter le retrait linéique. C'est ce qui est généralement observé dans la littérature pour des ajouts de boehmite de l'ordre de 30 % en masse [140]. Des travaux sur la densification de mélanges boehmite-alumine pour la fabrication de céramiques poreuses d'alumine ont été menés par Kwon *et al.* [140]. Ils ont expliqué le fort retrait subit par la boehmite vers 1000-1100 °C par la transformation de la phase θ -Al₂O₃ en α -Al₂O₃. Le retrait linéique de frittage des mélanges est toujours supérieur à celui de l'alumine seule, sachant que le mélange avec la plus faible teneur en boehmite était d'un rapport alumine/boehmite de 30 %, soit bien supérieure aux taux de boehmite étudiés dans cette thèse.

Or, c'est le contraire qui se produit, ce qui montre qu'un mécanisme limite le retrait lors d'un mélange alumine-boehmite. Il pourrait s'agir des transformations de phases de la boehmite. Cependant, comme cela a été indiqué précédemment, elles induisent toutes des diminutions de volume allant dans le sens d'une augmentation du retrait.

Les valeurs de porosité des pastilles frittées montrent une cohérence entre diminution du retrait de frittage et augmentation de la porosité. L'ajout de boehmite a bien une influence sur la porosité dans la matrice une fois frittée, l'augmentant lorsque la teneur en boehmite augmente dans la plage 0-10 %m.

	Boehmite	Alumine α	5 %m boehmite	10 %m boehmite
Retrait de frittage (%)	25,14 \pm 0,01	8,18 \pm 0,01	7,97 \pm 0,01	7,03 \pm 0,01
Porosité (%vol)	27 \pm 1	29 \pm 1	30 \pm 1	34 \pm 1

Tableau 4-2 : Propriétés des pastilles de matrice après essais dilatométriques : retrait de frittage et porosité (déterminée par la méthode d'Archimède).

Kwon *et al* [141], ont également étudié le frittage d'alumine en présence de boehmite en faisant varier la granulométrie initiale de la poudre d'alumine (0,2 et 0,3 μm). Dans le cas de la poudre de 0,3 μm , la boehmite accélère la densification, par contre pour la poudre de 0,2 μm , le taux de densification est plus faible avec de la boehmite introduite jusqu'à 30 % que sans boehmite, après un traitement à 1200°C pendant 100 min. Ce cas se rapproche de nos conditions expérimentales et pourrait être une partie d'explication du comportement observé.

4.4 Caractérisation des composites après élaboration par pressage en autoclave et frittage

Des composites sont élaborés à partir de mèches imprégnées décrites dans le chapitre précédent, et de l'enchaînement des cycles en autoclave et de frittage étudiés dans la première partie de ce chapitre. Ce paragraphe s'intéressera à la caractérisation des composites produits. Premièrement, la morphologie des composites élaborés sera étudiée par un contrôle d'épaisseur et des mesures de la porosité et du taux de fibres. Un contrôle non destructif par thermographie infrarouge permettra d'évaluer la présence de défauts macroscopiques dans les plaques entières de CMC. Enfin, des caractérisations microstructurales plus fines seront menées par tomographie à rayons X, porosité par intrusion de mercure et observations au MEB. L'objectif est d'évaluer la faisabilité de l'élaboration de composites en fonction de la composition des mèches imprégnées utilisées. Les composites élaborés à partir des mèches imprégnées d'une suspension étudiée seront nommés de la même manière que la suspension (ie. S20, S29, S38, G20, B5G20, B10G20 ou B10G10).

4.4.1 Influence du taux de sorbitol

Dans un premier temps, des composites 4 plis [0/90/0/90] de taille 10 x 10 cm² sont réalisés à partir des mèches contenant du sorbitol comme plastifiant. Trois teneurs en sorbitol ont été considérées dans le Chapitre 3 : 20, 29 et 38 %m par rapport à la masse d'alumine. Le Tableau 4-3 récapitule les caractéristiques morphologiques des CMC élaborés à partir des 3 teneurs en sorbitol. La porosité est mesurée par la méthode d'Archimède, le taux de fibres est calculé en connaissant la masse initiale en fibres et leur masse volumique, tandis que l'épaisseur en tout point est mesurée au profilomètre optique.

	S20	S29	S38
Porosité (%vol)	34 ± 1	32 ± 1	32 ± 1
Taux de fibres (%vol)	43	46	38
Rapport matrice/fibre (%m)	0,54	0,47	0,78
Épaisseur moyenne (mm)	1,14 ± 0,11	1,02 ± 0,08	1,36 ± 0,13

Tableau 4-3 : Caractéristiques morphologiques des CMC 4 plis [0/90/0/90] élaborés à partir de mèches contenant du sorbitol.

Les composites résultants présentent tous une porosité de l'ordre de 32-34 %vol, donc supérieure au niveau souhaité (25 %vol). Les taux de fibres dépendent à la fois de la porosité et de l'emport de matrice sur les mèches imprégnées utilisées. L'emport influe également sur le rapport matrice/fibre, ce dernier est idéalement autour de 0,5. Les mèches de composition S20 et S29 présentaient (cf. chapitre 3) des emports frittés de matrice théoriques proches de la valeur recherchée, respectivement de 0,49 et 0,44 en moyenne. S20 possédait la variabilité d'emport la plus élevée. S38 démontrait un emport fritté de matrice de 0,69 en moyenne, en excès mais avec une variabilité relativement faible. Les composites S20 et S29 sont globalement caractérisés par des taux de fibres et des rapports matrice/fibre proches des valeurs ciblées. Le CMC S38 affiche un taux de fibres faible, de 38 %vol, ainsi qu'un rapport matrice/fibre trop élevé, caractéristique de l'excès d'emport de matrice sur les mèches.

Si d'un point de vue macroscopique le taux de sorbitol ne semble pas avoir d'influence sur la porosité globale, les microstructures en coupe des matériaux composites frittés (Figure 4-9) révèlent des différences majeures de répartition de la porosité et de l'endommagement. Pour chaque composition 2 échantillons, l'un d'une coupe à 0° et l'autre d'une coupe à 90° ont été observés, et pour chaque échantillon 5 images de largeur de champ de 2,3 mm ont été réalisées. Pour toutes les compositions, des pores de quelques dizaines de microns de diamètre sont présents dans la matrice, ainsi que des fissures transverses à l'axe des fibres. Des larges délaminages sont observables dans les microstructures des composites réalisés à partir des suspensions aux plus faibles teneurs en sorbitol. Pour S20 (Figure 4-9 (a)), un délaminage est visible sur chaque image MEB prise. Pour S29 (Figure 4-9 (b)), une légère amélioration de la santé matière est notée puisque la moitié des images présentent un délaminage, tandis que l'autre moitié présentent une microstructure plus saine. Quant à la teneur en sorbitol la plus élevée S38 (Figure 4-9 (c)), aucun délaminage n'a été détecté au MEB.

Les délaminages observés pour les deux plus faibles teneurs en sorbitol sont représentatifs d'un manque de cohésion inter-plis. Cela peut être relié avec les faibles flexibilités des mèches de ces compositions, qui avait été mesurées dans le Chapitre 3, ainsi qu'à un manque de pégosité. Ainsi, une teneur minimale de 38 %m de sorbitol apparaît nécessaire afin de conférer aux mèches une flexibilité et une pégosité suffisantes, qui permettent la bonne adhésion des plis les uns aux autres.

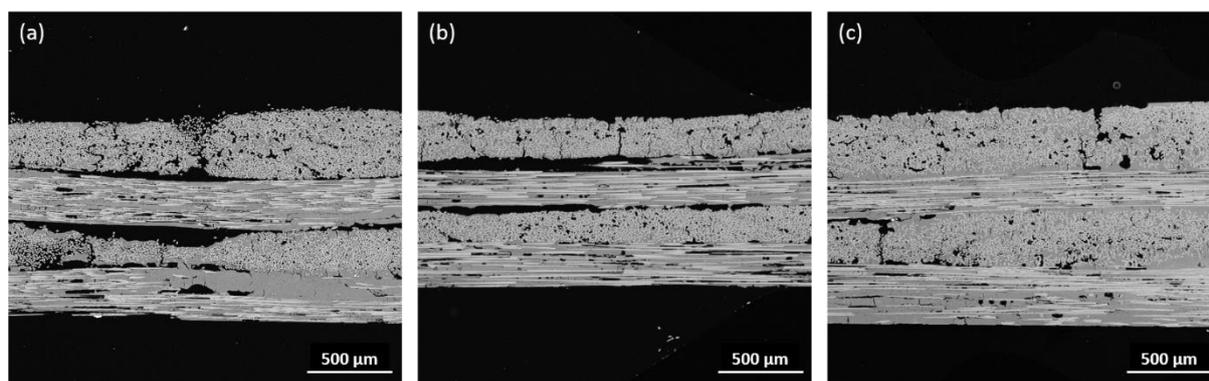


Figure 4-9 : Microstructures des CMC 4 plis [0/90/0/90] élaborés à partir de mèches contenant du sorbitol à différents teneurs (a) S20, (b) S29 et (c) S38 (images MEB).

Quelle que soit la teneur en sorbitol, les composites ont une porosité comprise entre 32 et 34 % vol. Cependant, les microstructures diffèrent : S20 et S29 présentent des délaminages importants, qui augmentent fortement la porosité, tandis que S38 démontre un excès de matrice et une forte porosité intra-torons qui est responsable en grande partie de la porosité totale, similaire à celles des deux autres compositions. Les pores intra-torons sont attribués à des zones anciennement riches en sorbitol, qui laisse du vide après sa pyrolyse pendant le cycle en autoclave. Le sorbitol est en effet présent en très large quantité dans la suspension : il est introduit à hauteur de 38 %m par rapport à la masse d'alumine. Le sorbitol se dissout dans le milieu aqueux de la suspension lors de l'étape de mélange, néanmoins il correspond en volume à une grande partie du mélange une fois l'eau évaporée puisqu'il représente 50 %vol de la matière sèche. Sa pyrolyse laisse donc des pores, d'autant plus lorsque sa teneur est importante. Finalement, une quantité élevée de sorbitol est nécessaire pour conférer au matériau une cohésion inter-plis, mais elle entraîne une forte augmentation et une hétérogénéité de la porosité matricielle.

Les compositions S20 et S29 présentant des délaminages, elles sont abandonnées pour la suite. S38 et les autres compositions à base de glycérol et boehmite sont retenues pour élaborer des composites 8 plis présentant une symétrie miroir au milieu de l'empilement. La transition d'un CMC 4 plis à un CMC 8 plis à partir des mèches S38 n'a pas influencé les caractéristiques ou la microstructure du matériau résultant.

4.4.2 Influence de la nature du plastifiant

Deux plaques de CMC 8 plis [0/90/0/90]_s de dimension 120 x 120 mm² sont réalisées à partir des mèches contenant 38 %m de sorbitol (S38) pour l'une et 20 %m de glycérol (G20) pour l'autre, afin d'étudier l'influence de la nature du plastifiant utilisé. Les caractéristiques morphologiques des deux composites élaborés sont présentées dans le Tableau 4-4.

Premièrement, les composites fabriqués à partir de la composition S38 sont similaires, qu'ils comportent 4 plis ou 8 plis symétriques et équilibrés. Pour les deux plaques, un taux de fibres de 38 % vol est mesuré. Pour le matériau à 8 plis, une porosité légèrement supérieure est mesurée par porosité Archimède : 35 %vol au lieu de 32 %vol. L'épaisseur mesurée correspond au double de l'épaisseur du

composite à 4 plis, le ratio matrice/fibre est légèrement inférieur puisque les mèches prélevées avaient déjà un emport de matrice un peu plus faible.

	S38	G20
Porosité (%vol)	35 ± 1	34 ± 1
Taux de fibres (%vol)	38	41
Rapport matrice/fibre (%m)	0,70	0,62
Épaisseur moyenne (mm)	2,72 ± 0,13	2,49 ± 0,12
Diffusivité thermique (mm².s⁻¹)	2,44 ± 0,77	0,94 ± 0,24

Tableau 4-4 : Caractéristiques morphologiques des CMC 8 plis [0/90/0/90]_s élaborés à partir de mèches contenant du sorbitol (S38) ou du glycérol (G20).

Les deux plaques de composites à 8 plis S38 et G20 montrent une porosité semblable de 34-35 % vol, ainsi que des taux de fibres proches, respectivement 38 % vol et 41 % vol. Les différences d'épaisseur et de ratio matrice/fibre s'expliquent par la différence d'emport de matrice des mèches imprégnées de départ.

Un contrôle non destructif des plaques 8 plis a été réalisé par une méthode de thermographie infrarouge en transmission. Les cartographies de diffusivité thermique ainsi réalisées sont présentées sur la Figure 4-10.

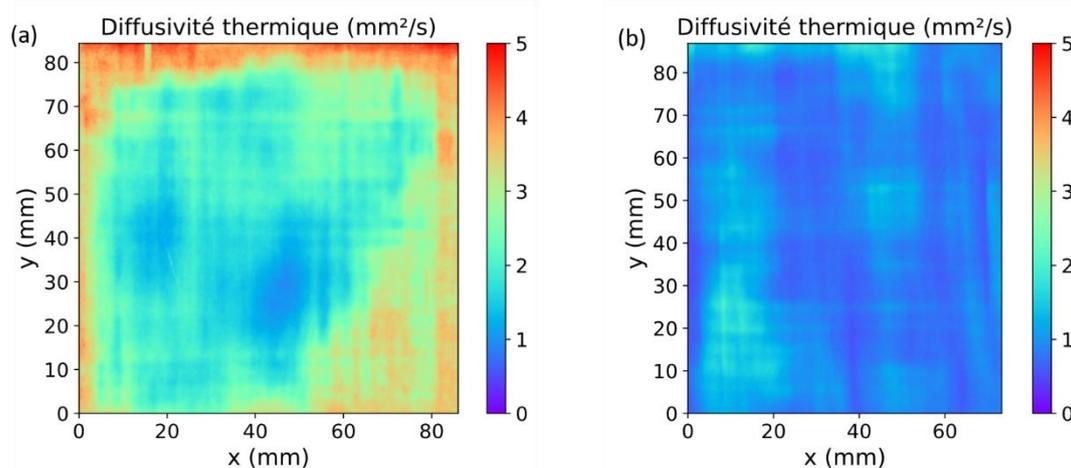


Figure 4-10 : Cartographies de diffusivité thermique mesurée par thermographie IR en transmission pour les plaques de composites frittés à 8 plis (a) S38 et (b) G20.

La plaque S38 est caractérisée par une diffusivité thermique de $2,44 \pm 0,77 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$, et la plaque G20 de $0,94 \pm 0,24 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$. La valeur de diffusivité dépend de la porosité ainsi que du taux de fibres. Globalement, plus la porosité est élevée plus la diffusivité thermique est faible. Cette technique ne permet pas d'observer la porosité à fine échelle dans la matrice, mais plutôt de repérer des défauts de taille millimétrique. Afin de corréliser les mesures de diffusivité thermique avec les microstructures, des observations MEB sont réalisées et présentées sur la Figure 4-11.

Sur la plaque S38, la zone centrale présente une diffusivité plus faible que sur les bords, ce qui montre l'hétérogénéité de la microstructure de ce matériau. Les zones au bord sont plus saines, tandis

que la zone centrale, qui s'étend sur la majeure partie de la plaque, présente des défauts de microstructure. Ces derniers sont observables sur les clichés MEB (Figure 4-11 (a)) : il s'agit en particulier de larges fissures de retrait, de pores intra-torons et de délaminages inter-plis.

Sur la plaque G20, les valeurs de diffusivité thermique mesurées sont très faibles et aucune zone hétérogène n'est observable. La réduction de la diffusivité traduit une forte augmentation de la porosité millimétrique, qui correspond cette fois-ci à un délaminage qui s'étend sur presque toute la plaque. Ce dernier a en effet été observé sur toutes les images MEB réalisées (cf. Figure 4-11 (b)). Un délaminage de grande dimension crée une couche d'air isolante dans le CMC, ce qui retarde la chauffe de la plaque lorsque cette dernière est exposée à un flash infrarouge.

Ainsi, bien que les 2 plaques S38 et G20 avec 8 plis possèdent la même porosité mesurée par la méthode d'Archimède, cette dernière n'est pas répartie de la même manière. Le CMC à base de la suspension contenant du sorbitol à 38 %m (S38) montre une porosité intra-torons élevée, de larges fissures de retrait et des zones de décohésion entre les plis. Ces zones de défauts sont localisées plutôt dans le centre de la plaque. Cela peut être attribué à la grande quantité de sorbitol présente dans les mèches, qui a du mal à s'évacuer lors de sa pyrolyse, comme en témoigne la déviation du vide observée lors du cycle en autoclave (Figure 4-5 (a)). La microstructure du CMC élaboré à partir de la suspension G20 contenant 20 %m de glycérol (Figure 4-5 (b)) présente moins de fissures de retrait et moins de porosité intra-torons que celle de S38, puisque la quantité d'organique est fortement réduite.

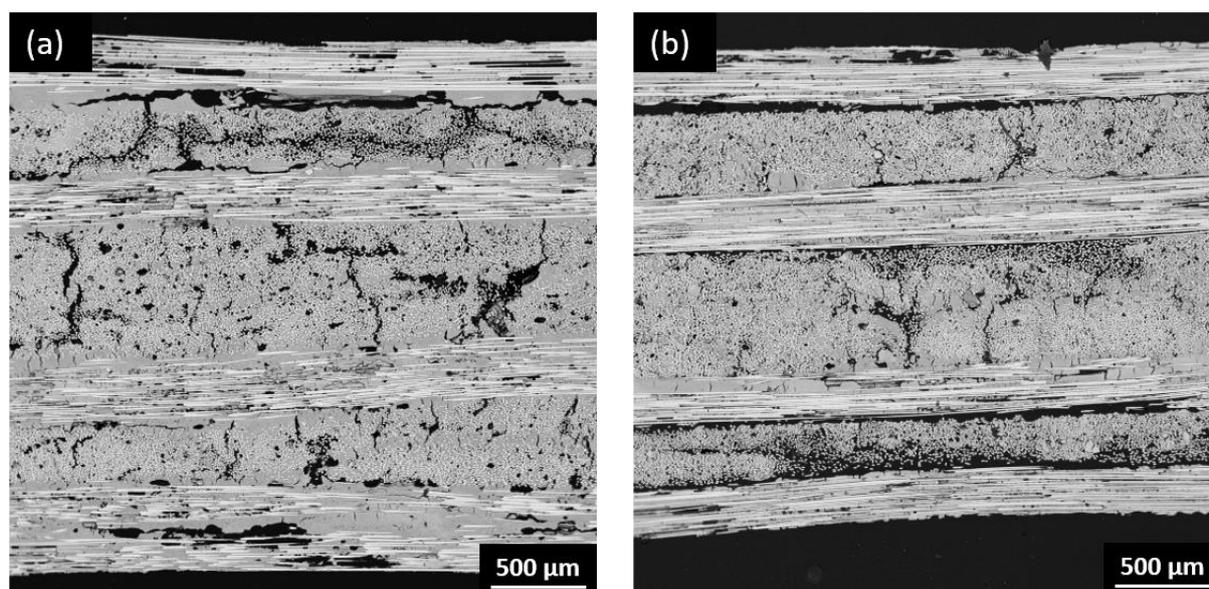


Figure 4-11 : Microstructures des composites 8 plis $[0/90/0/90]_s$ de compositions (a) S38 et (b) G20 après frittage (images MEB).

En conclusion, le glycérol est intéressant par rapport au sorbitol puisqu'il permet de diminuer la teneur en organique pour élaborer un CMC 8 plis à partir de mèches imprégnées. Néanmoins, une composition à 20 %m de glycérol seul semble montrer encore une microstructure de CMC avec des délaminages, qu'il convient d'améliorer.

4.4.3 Influence de la boehmite dans une suspension contenant du glycérol

Pour augmenter la cohésion inter-plis, de la poudre de boehmite a été ajoutée dans une suspension contenant du glycérol comme plastifiant (à 20 %m). Deux teneurs en boehmite ont été étudiées : 5 %m et 10 %m par rapport à la masse de poudre d'alumine α . Une troisième suspension a été formulée, en réduisant la teneur en glycérol à 10 %m, avec également 10 %m de boehmite. Des CMC 8 plis [0/90/0/90]_s de dimension 120 x 120 mm² ont à nouveau été réalisés à partir de ces trois compositions de mèches imprégnées : 4 plaques de compositions B5G20, 4 de B10G20 et 2 de B10G10. Les porosités et taux de fibres de chacune de ces plaques sont récapitulés dans le Tableau 4-5, ainsi que les moyennes et les écarts-types sur toutes les plaques d'une même composition.

B5G20	Plaque 1	Plaque 2	Plaque 3	Plaque 4	Moyenne et écart-type
Porosité (%vol)	23	23	23	23	23 ± 0
Taux de fibres (%vol)	52	51	52	53	52 ± 1
B10G20	Plaque 1	Plaque 2	Plaque 3	Plaque 4	Moyenne et écart-type
Porosité (%vol)	22	23	24	23	23 ± 1
Taux de fibres (%vol)	57	60	61	57	59 ± 2
B10G10	Plaque 1		Plaque 2		Moyenne et écart-type
Porosité (%vol)	26		24		25 ± 1
Taux de fibres (%vol)	55		58		56 ± 2

Tableau 4-5 : Porosité et taux de fibres des plaques de CMC 8 plis [0/90/0/90]_s, élaborées.

Les CMC de composition B5G20 présentent de faibles variations de taux de fibres, qui sont en moyenne de 52 %vol. Les taux de fibres sont légèrement plus élevés et plus dispersés pour les deux autres compositions : 59 %vol et 56 %vol en moyenne pour les compositions B10G20 et B10G10 respectivement. Des taux de fibres supérieurs sont indicatifs d'un plus faible emport de matrice sur les mèches imprégnées. Les porosités mesurées sont comprises entre 22 et 26 %vol pour toutes les plaques, avec 2 points d'écart au maximum pour chaque composition. Les dispersions sur la porosité et le taux de fibres des plaques d'une même composition sont faibles, tout particulièrement pour la composition B5G20.

La cible de porosité (~25 %vol) a donc été atteinte grâce à une combinaison de glycérol et de poudre de boehmite dans les suspensions. L'introduction de boehmite dans les suspensions avait pour effet d'augmenter la porosité des pastilles de matrice pure (Tableau 4-2), tandis qu'elle a tendance à densifier les composites. Ainsi, la boehmite a un rôle d'additif de procédé.

Le Tableau 4-6 récapitule les caractéristiques morphologiques d'une plaque sélectionnée par composition, sachant que les dispersions par nuance sont faibles. Ces mêmes plaques sont retenues pour

les caractérisations suivantes. Un contrôle non destructif par thermographie infrarouge est réalisé sur les plaques après leur élaboration. La Figure 4-12 présente les cartographies de la diffusivité thermique obtenues, avec une plage de valeurs comprise entre 1 et 7 mm².s⁻¹.

	B5G20	B10G20	B10G10
Porosité (%vol)	23 ± 1	22 ± 1	26 ± 1
Taux de fibres (%vol)	51	57	55
Rapport matrice/fibre	0,50	0,37	0,36
Épaisseur (mm)	1,89 ± 0,07	1,97 ± 0,09	2,02 ± 0,10
Diffusivité thermique (mm².s⁻¹)	2,92 ± 0,21	5,15 ± 0,34	3,22 ± 0,48

Tableau 4-6 : Caractéristiques morphologiques d'une plaque représentative par composition de CMC 8 plis [0/90/0/90], frittés, élaborés à partir de mèches contenant un mélange de glycérol et boehmite.

Les plaques de composition B5G20, B10G20 et B10G10 possèdent respectivement une diffusivité thermique de 2,92 ± 0,21 mm².s⁻¹, 5,15 ± 0,34 mm².s⁻¹ et 3,22 ± 0,48 mm².s⁻¹. La plaque B5G20 possède la plus faible dispersion, ainsi que la plus faible valeur moyenne de diffusivité thermique. La plaque B10G20 démontre une diffusivité thermique moyenne nettement plus élevée, ainsi qu'une légère augmentation de la dispersion des valeurs. Enfin, la plaque B10G10 présente la dispersion la plus élevée, ainsi qu'une valeur moyenne légèrement supérieure à celle de B5G20. Les écarts-types relatifs sont de 6 à 7 % pour les compositions B5G20 et B10G20, et de 15 % pour la composition B10G10.

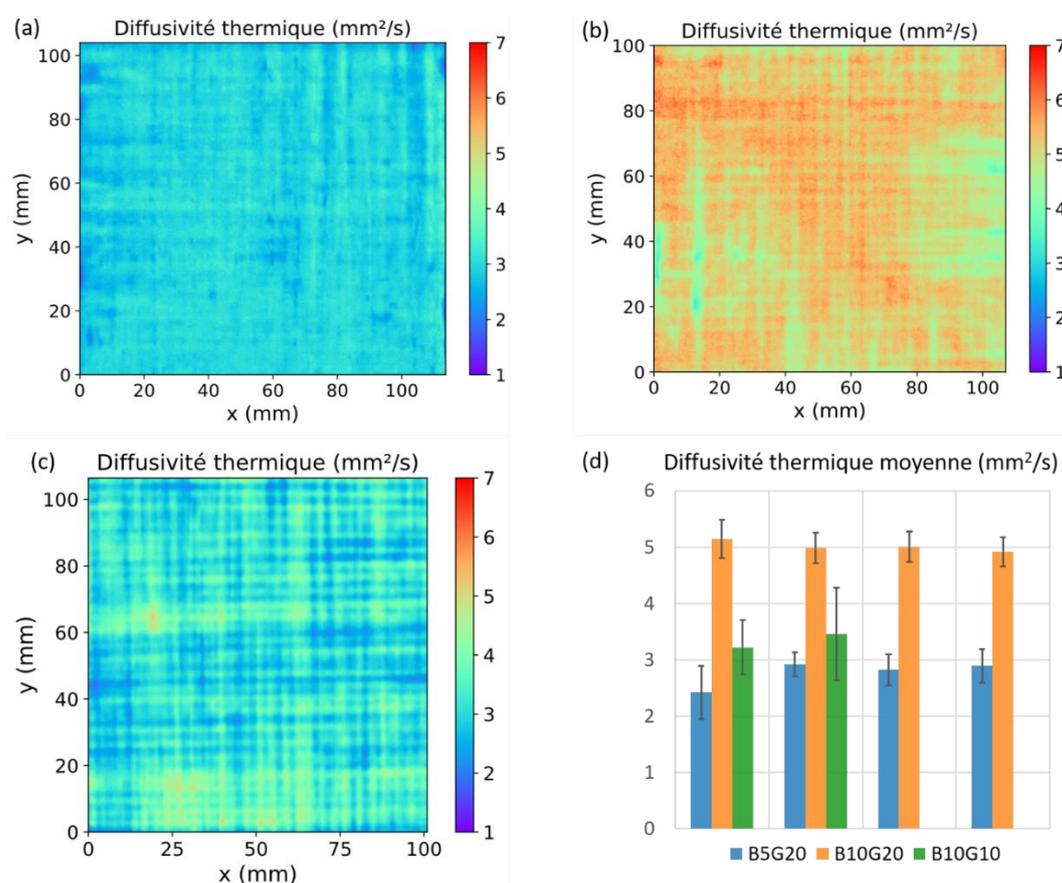


Figure 4-12 : Cartographies de la diffusivité thermique de plaques de CMC 8 plis [0/90/0/90], frittés, de compositions (a) B5G20, (b) B10G20 et (c) B10G10. (d) Valeur moyenne et écart-type pour chaque plaque élaborée.

Ainsi, les plaques réalisées à partir de suspensions contenant 20 %m de glycérol (B5G20 et B10G20) démontrent une faible dispersion en matière de diffusivité thermique, ce qui traduit une répartition homogène de la porosité à échelle macroscopique. La plaque avec moins de glycérol (B10G10) possède une diffusivité thermique plus dispersée, montrant ainsi une plus grande variabilité de sa microstructure. Néanmoins, la dispersion des valeurs de la diffusivité thermique mesurée pour B10G10 est nettement plus faible que celle mesurée pour la plaque réalisée avec du sorbitol (S38), qui montrait un écart-type de $0,77 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, soit un écart-type relatif de 32 %.

La Figure 4-12 (d) montre les valeurs moyennes et les écarts-types de la diffusivité thermique mesurée pour chaque plaque élaborée. Les valeurs de diffusivité thermique mesurées sont répétables pour chaque composition. Comme observé précédemment, les plaques B5G20 présentent les valeurs moyennes de diffusivité thermique les plus faibles. Les plaques B10G20 possèdent les diffusivités thermiques les plus élevées et les plus proches, ainsi que les dispersions au sein d'une même plaque les plus faibles, et ce d'autant plus en considérant les écarts-types relatifs. Les deux plaques B10G10 présentent les variations au sein d'une même plaque les plus importantes, ce qui démontre la présence de défauts dans la microstructure de ces matériaux.

La diffusivité thermique a ensuite été moyennée pour chaque composition sur les 4 plaques élaborées. Le CMC B5G20 présente une diffusivité thermique de $2,76 \pm 0,23 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, B10G20 de $5,02 \pm 0,10 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et B10G10 de $3,34 \pm 0,17 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ainsi, la composition B10G20 est la plus homogène à la fois au sein d'une même plaque et aussi d'une plaque à l'autre. Les valeurs moyenne de diffusivité thermique suivent la même tendance que le taux de fibres moyen des plaques de CMC : plus le taux de fibres est élevé, plus forte est la diffusivité thermique. En effet, les fibres sont le seul constituant entièrement dense des CMC et celui avec la diffusivité thermique la plus élevée, comparée à celle de la matrice poreuse.

Les microstructures des plaques sont présentées sur la Figure 4-13. La santé-matière de ces plaques est intéressante, la cohésion inter-plis est améliorée comparée aux CMC précédents (S38 et G20). Les microstructures de B5G20 et B10G20 sont fortement semblables et relativement homogènes, sans délaminage observé. La différence réside majoritairement dans le taux de fibres, qui est supérieur pour la composition avec plus de boehmite, mais seulement car l'emport de matrice est inférieur. Ainsi, l'influence de la teneur en boehmite n'est pas visible sur la microstructure des deux CMC avec 20 %m de glycérol. Au contraire, diminuer la teneur en glycérol a tendance à légèrement augmenter la porosité des plaques d'après les mesures de porosité Archimède. Cela est visible sur la microstructure du composite B10G10, qui présente des pores plus grands ainsi que des fissures de retrait plus larges que les compositions à 20 %m de glycérol. Ainsi, les conclusions tirées avec le contrôle non destructif par thermographie infrarouge sur les plaques entières sont validées par les observations plus localisées au MEB.

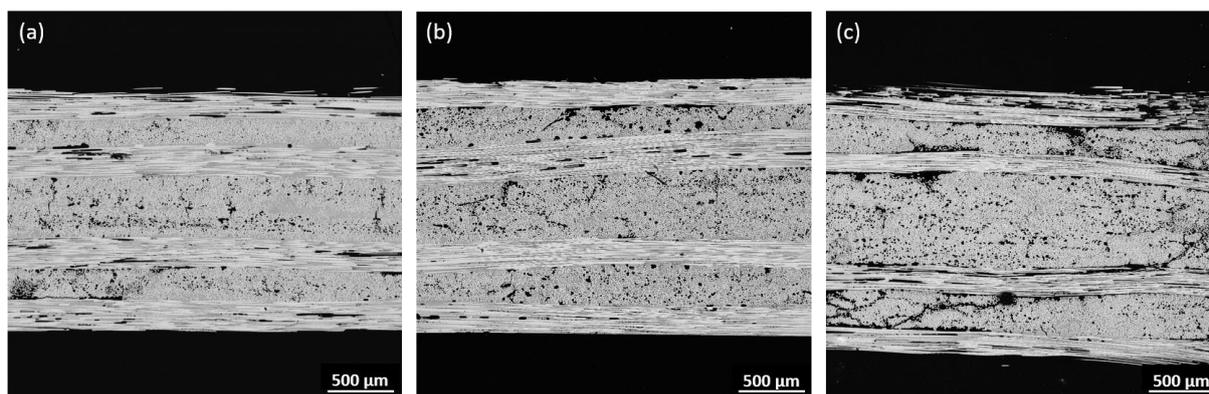


Figure 4-13 : Microstructures des CMC 8 plis [0/90/0/90]_s frittés, élaborés à partir de mèches contenant du glycérol et de la boehmite, pour les compositions (a) B5G20, (b) B10G20 et (c) B10G10 (images MEB).

La Figure 4-14 montre un zoom au niveau des liaisons inter-plis des composites élaborés à partir des mèches plastifiées au glycérol, avec et sans boehmite. Avec 20 %m de glycérol uniquement (G20), des pores et des fissures matricielles sont présents à l'inter-pli. Lorsque de la boehmite est introduite dans la suspension, la couche de matrice à l'inter-pli s'épaissit : elle mesure une vingtaine de microns pour B5G20, et une quarantaine pour B10G20. Cette zone de matrice permet une meilleure cohésion entre les plis, évitant ainsi les délaminages. Dans le cas de B10G10, qui comporte moins de glycérol (10 %m), la liaison inter-plis est plus faible. Cette dernière présente une fissuration causée par un manque de matrice. Cela s'explique par la moins bonne qualité des mèches imprégnées avec la suspension B10G10, causée par le manque de flexibilité des mèches évoqué dans le chapitre précédent.

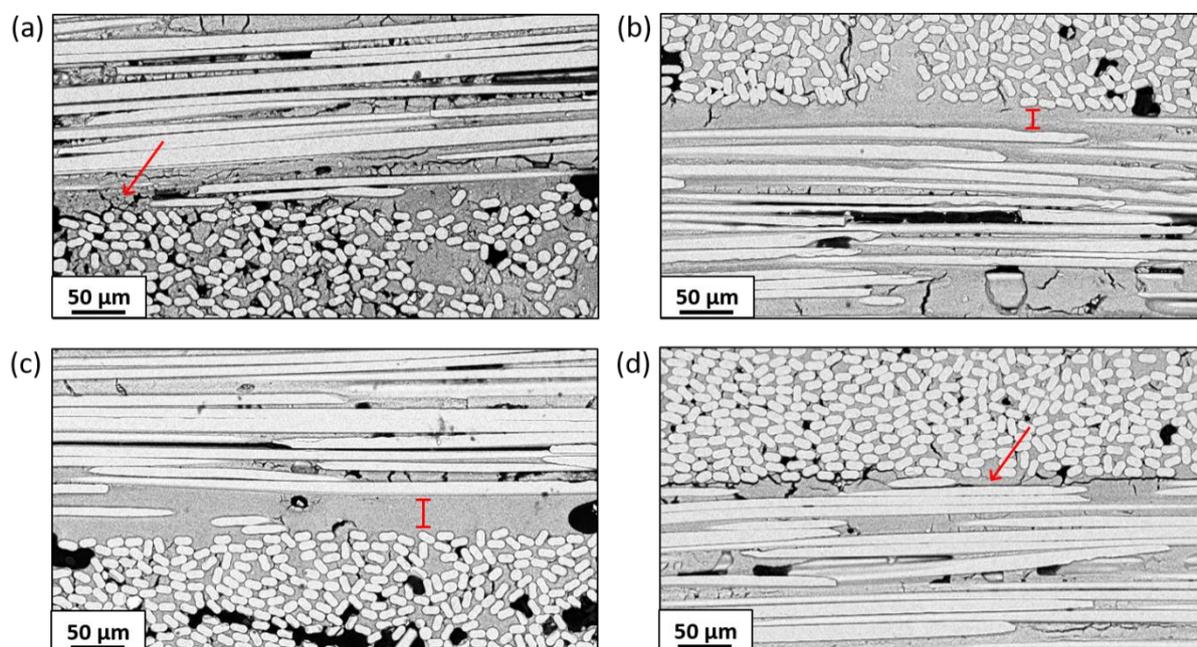


Figure 4-14 : Liaisons inter-plis des composites CMC 8 plis [0/90/0/90]_s frittés (a) G20, (b) B5G20, (c) B10G20 et (d) B10G10 (images MEB).

4.4.4 Etude de la répartition de la porosité dans les composites

La porosité globale des CMC a été déterminée par méthode d'Archimède sur les plaques entières. Pour des plaques à porosité équivalente, les observations au MEB ont permis de mettre en avant des différences de répartition de la porosité au sein de la microstructure des composites. Des mesures de porosité par intrusion de mercure permettent d'obtenir de plus amples informations sur la taille des pores. La Figure 4-15 présente la porosité cumulée en fonction du diamètre des pores, pour un échantillon de 20 mm x 20 mm x ep pour chaque nuance de composition étudiée. Dans le cas d'une porosité par intrusion au mercure, les pores sont considérés comme étant cylindriques, ce qui n'est pas forcément le cas, comme l'ont montré les images des microstructures des matériaux, notamment pour les délaminages qui sont plus allongés.

C. Ben Ramdane *et al.* [9] ont réalisé la classification des pores sur des CMC tissés 2D alumine/alumine en fonction de la distribution de taille de pores suivante :

- La macroporosité, qui correspond à des pores de diamètres supérieurs à 10 μm ;
- La microporosité, constituée de pores de diamètres compris entre 0,1 et 10 μm ;
- La nanoporosité, le réseau de pores interconnectés dans la matrice de petites tailles (diamètres inférieurs à 0,1 μm), qui confère à la matrice son caractère mécaniquement faible.

Les courbes de porosité en fonction du diamètre des pores obtenues dans ce manuscrit (Figure 4-15) ressemblent fortement à la distribution de porosité observée par Ben Ramdane *et al.* Néanmoins, la distinction entre macroporosité et microporosité semble se situer vers un diamètre de 20 μm pour toutes les plaques de CMC étudiées, mise à part pour la nuance G20 où la limite n'est pas franchement définie. Le changement de régime entre la microporosité et la nanoporosité se situe plutôt à un diamètre de pore de 0,2 μm . Ainsi, les présents travaux reprennent la classification définie par Ben Ramdane *et al.* [9], mais les domaines des différentes porosités sont décalés d'une décade en diamètre de pores comme illustré sur la Figure 4-15.

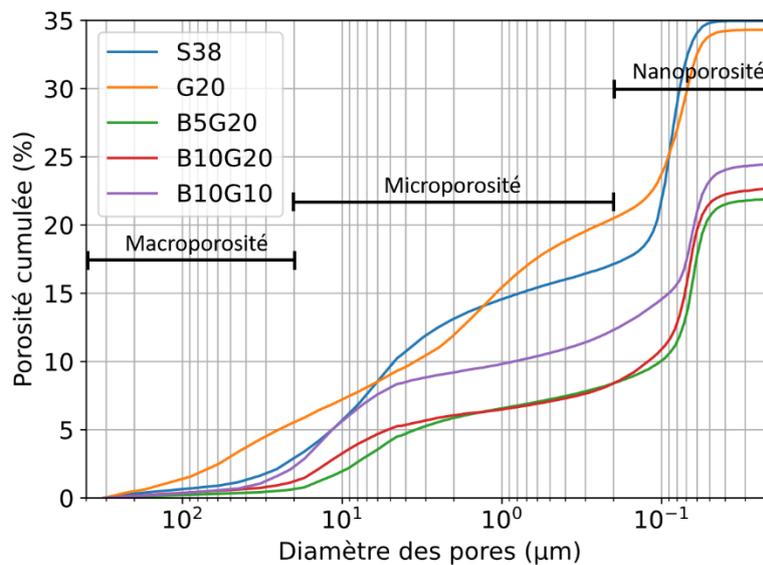


Figure 4-15 : Porosité cumulée en fonction du diamètre des pores, pour toutes les nuances de CMC 8 plis [0/90/0/90], étudiées. Les domaines de macroporosité, microporosité et nanoporosité sont indiqués.

Le Tableau 4-7 récapitule la porosité totale mesurée par intrusion au mercure, la répartition de porosités macro, micro et nano (en % vol puis en % de la porosité totale) ainsi que la porosité matricielle, qui correspond au volume de la nanoporosité sur le volume de la matrice dans le matériau. La porosité totale équivaut à celle mesurée par méthode d'Archimède, à 1 % près.

La composition G20 possède 16 % de sa porosité totale comme macroporosité, c'est-à-dire que 16 % des pores ont des diamètres équivalents supérieurs à 20 μm . Il s'agit, comme observé sur les clichés MEB, de délaminages. Les compositions S38 et B10G10 montrent 8 et 9 % respectivement de macroporosité sur leur porosité totale. Il s'agit de délaminages peu étendus et/ou de zones sèches. Les pourcentages de macroporosités des autres nuances de CMC sont plus faibles : 3 % et 5 % pour B5G20 et B10G20 respectivement. Pour B5G20, ce faible pourcentage ainsi que les clichés MEB permettent de confirmer la bonne cohésion inter-plis de cette composition. Pour B10G20, le taux de macroporosité est légèrement augmenté et des zones de sèches sont visibles par observations MEB, de tailles bien inférieures à celles observées pour G20 ou B10G10.

La microporosité représente entre 32 et 41 % de la porosité totale pour les nuances contenant du glycérol et de la boehmite. Pour les nuances avec un plastifiant seul (G20 et S38), la microporosité monte à 41 et 44 % de la porosité totale. Ainsi, pour ces deux nuances, la microporosité, qui correspond à des fissures de retrait, ou bien des pores intra-torons de diamètres équivalents compris entre 0,2 et 20 μm , est particulièrement élevée, particulièrement dans le cas de la composition S38. Cela confirme également les tendances observées au MEB, c'est-à-dire la présence d'une porosité intra-torons élevée, composée de zones sèches et de nombreuses et larges fissures de retrait dans ces deux composites. Ainsi, il est notable que B10G20 présente le plus faible pourcentage de microporosité, ce qui conforte les observations MEB sur lesquelles peu de fissures de retrait étaient observées.

Enfin, la nanoporosité est la porosité à fine échelle répartie au sein de la matrice, qui permet son comportement mécaniquement faible recherché. Pour les nuances B5G20 et B10G20, cette dernière représente plus de la moitié de la porosité totale des composites. Pour les autres nuances, la nanoporosité est moins importante, entre 31 et 40 %. Le calcul de la nanoporosité matricielle permet d'estimer une porosité de la matrice, en ne considérant que les porosités de diamètres équivalents inférieurs à 0,2 μm . Cette caractéristique prend donc en compte le volume de matrice compris dans le matériau. Les nanoporosités matricielles sont toutes comprises entre 35 et 41 % vol, ce qui est dans la gamme 30-40 % vol requise d'après la littérature pour obtenir une matrice faible, *i.e.* qui permet la déviation des fissures et la décohésion des fibres [20].

Finalement, les CMC élaborés possèdent tous une matrice faible, liée à la faible densification de la matrice effectuée au cours du frittage, qui devraient théoriquement garantir un comportement mécanique classique d'un CMC. Néanmoins, certaines nuances, en particulier celles avec un plastifiant seul (G20 et S38) ainsi que celle avec de la boehmite et une quantité réduite en glycérol (B10G10) présentent des pores de grandes tailles, attribuables à des zones sèches, des fissures de retrait ou encore des délaminages.

Comparés à la microstructure du CMC 2D alumine/alumine élaboré par imprégnation manuelle de tissés [9], les microstructures des nuances B5G20 et B10G20 présentent une réduction significative

du nombre de macropores. En effet, la macroporosité représente entre 3 et 5 % de la porosité totale, contre 20 % dans les travaux de Ben Ramdane *et al.* [9]. Cela pourrait s'expliquer par une meilleure qualité d'imprégnation intra-toron obtenue sur la ligne d'imprégnation en continu avec ces deux suspensions, qui se trouvent être les plus adaptées à la ligne parmi celles étudiées. De plus, le procédé d'élaboration des CMC à partir des mèches imprégnées en ligne limite la présence de zones inter-plis riches en matrice, observée par Ben Ramdane *et al.* [9]. Néanmoins, cette comparaison a ses limites puisque la nature de la matrice ainsi que l'architecture fibreuse des CMC diffèrent.

	S38	G20	B5G20	B10G20	B10G10
Porosité (%vol)	35	34	22	23	25
Macroporosité (%vol)	2,9	5,6	0,7	1,2	2,3
(% de la porosité totale)	8	16	3	5	9
Microporosité (%vol)	14,2	14,9	7,8	7,2	10,0
(% de la porosité totale)	41	44	35	32	41
Nanoporosité (%vol)	17,8	13,8	13,5	14,3	12,2
(% de la porosité totale)	51	40	62	63	50
Porosité matricielle (%vol)	40	35	35	41	38

Tableau 4-7 : Analyse de la porosité par intrusion au mercure pour toutes les nuances de CMC 8 plis [0/90/0/90]_s étudiées. Les valeurs de macro, micro et nanoporosités sont exprimées en %vol des éprouvettes puis en % de la porosité totale (mesurée par méthode d'Archimède).

Une analyse des mêmes échantillons par tomographie aux rayons X permet de visualiser en volume la répartition de la porosité et les différences entre chaque nuance. Les étapes de cette analyse sont décrites dans le chapitre 2. Le diamètre de pore minimal détectable lorsque les pores sont assimilés à des sphères est de 6 μm . Ainsi, la porosité détectée en tomographie et celle en porosimétrie par intrusion mercure pour le même diamètre minimum de pore peuvent être comparées (Tableau 4-8). Elles sont du même ordre de grandeur, avec un écart toujours inférieur à 1 % vol.

	S38	G20	B5G20	B10G20	B10G10
Porosité détectée par tomographie (%vol)	8,31	7,71	3,31	4,18	6,66
Porosité équivalente en porosimétrie mercure (%vol)	8,61	8,48	3,61	4,76	7,62

Tableau 4-8 : Comparaison de la porosité détectée par tomographie aux rayons X et porosimétrie mercure pour des diamètres de pores équivalents supérieurs à 6 μm , pour toutes les nuances de CMC 8 plis [0/90/0/90]_s étudiées.

Les Figures 16 à 20 présentent la porosité détectée en tomographie par rayons X. Pour chaque nuance de CMC, la figure (a) montre les 200 plus grandes porosités détectées avec une couleur par pore identifié et le composite en transparence, (b) la même chose sans le composite et (c) une coupe 2D. Les coupes 2D sont comparables aux images MEB présentées précédemment. Les analyses complémentaires par porosimétrie par intrusion mercure et tomographie aux rayons X permettent d'étudier finement la

répartition en 3D de la porosité dans les microstructures, ainsi que la distribution de taille des pores. De façon générale, la porosité est fortement orientée par l'architecture fibreuse des CMC, soit à 0/90°.

La nuance S38 montre une très forte porosité intra-torons connectée, comme le montre la coupe en 2D (Figure 4-16 (c)). La nuance G20 présente un délaminage traversant sur la largeur de l'éprouvette (Figure 4-17), et interconnecté par de la porosité intra-torons sur différents plis, qui compte pour la majeure partie de la porosité détectée par segmentation des images de tomographie aux rayons X.

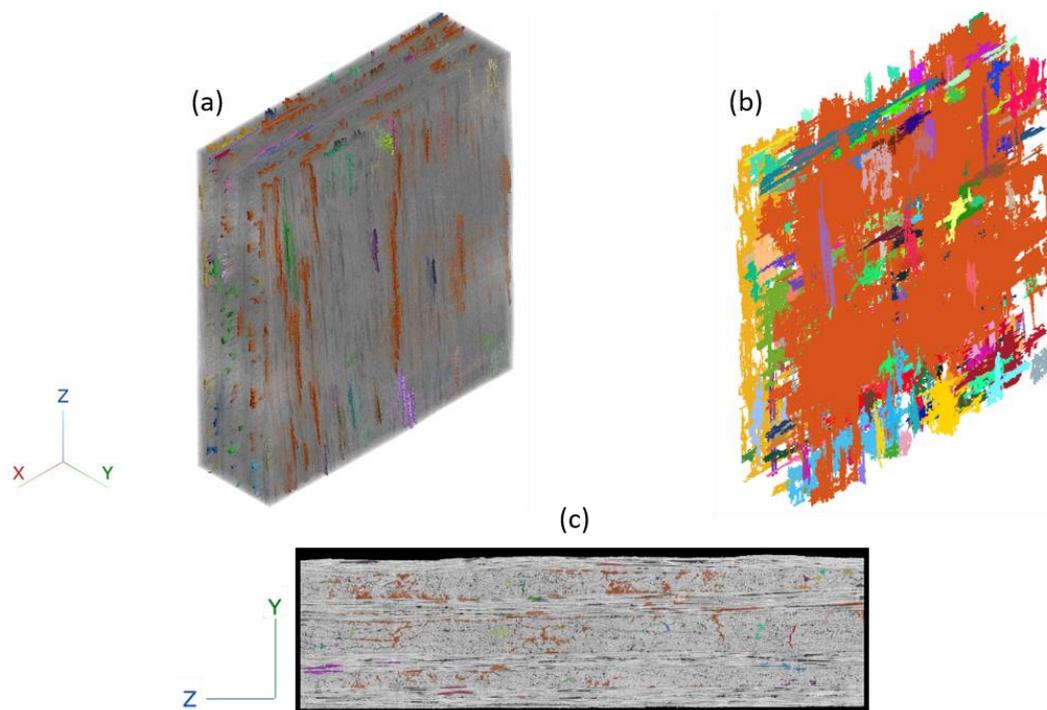


Figure 4-16 : Tomographie de l'éprouvette (20 x 20 x ép. mm³) de CMC 8 plis [0/90/0/90]_s S38 avec visualisation des 200 plus grands pores.

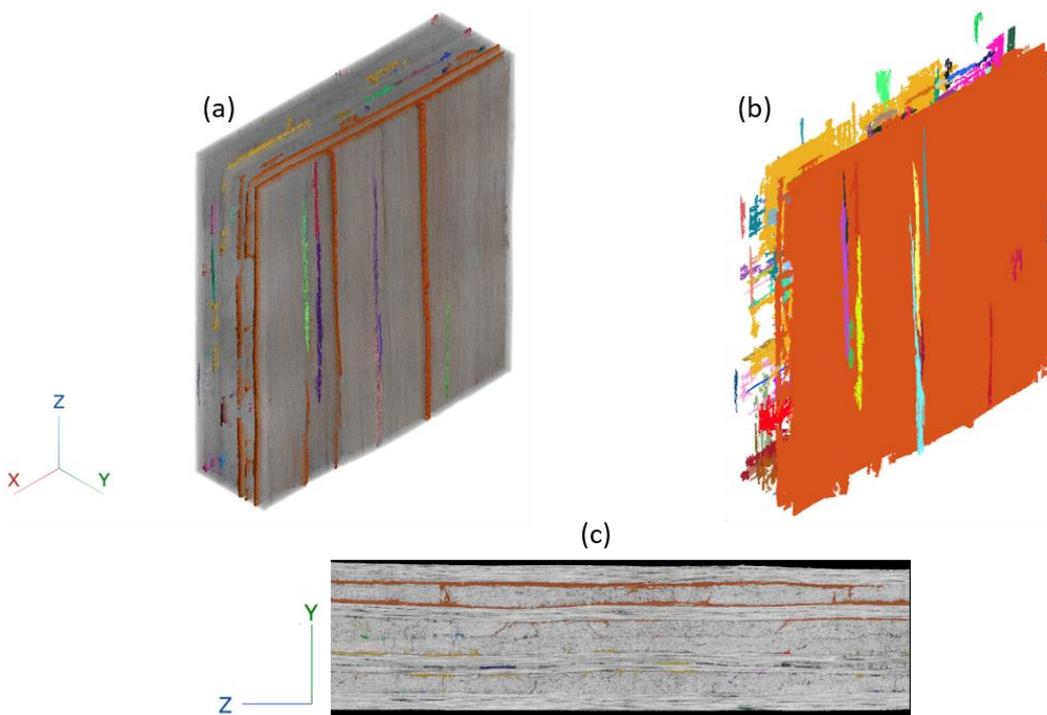


Figure 4-17 : Tomographie de l'éprouvette (20 x 20 x ép. mm³) de CMC 8 plis [0/90/0/90]_s G20 avec visualisation des 200 plus grands pores.

Les nuances élaborées à partir des compositions à base de mélanges boehmite et glycérol ont des répartitions volumiques de la porosité qui se ressemblent. Le CMC B5G20 présente des pores élargés le long des fibres (Figure 4-18). Il s'agit de zones sèches intra ou inter-torons. La nuance B10G20 possède une porosité similaire faite également de zones sèches et d'une très faible proportion de fissures de retrait (Figure 4-19).

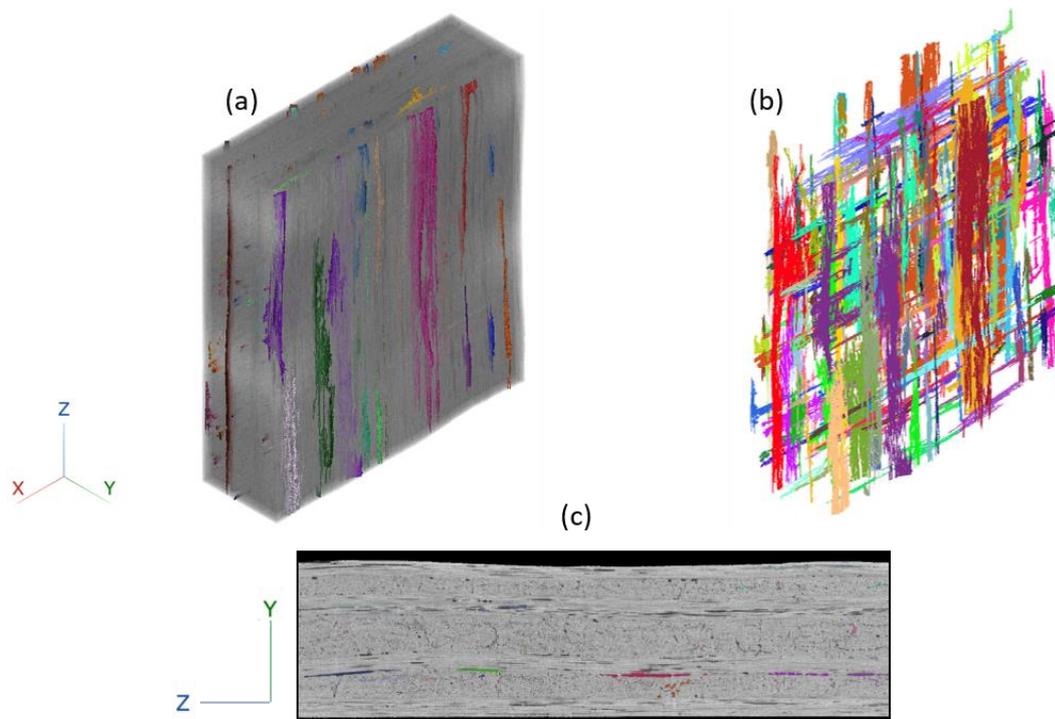


Figure 4-18 : Tomographie de l'éprouvette ($20 \times 20 \times \text{ép. mm}^3$) de CMC 8 plis $[0/90/0/90]_s$ B5G20 avec visualisation des 200 plus grands pores.

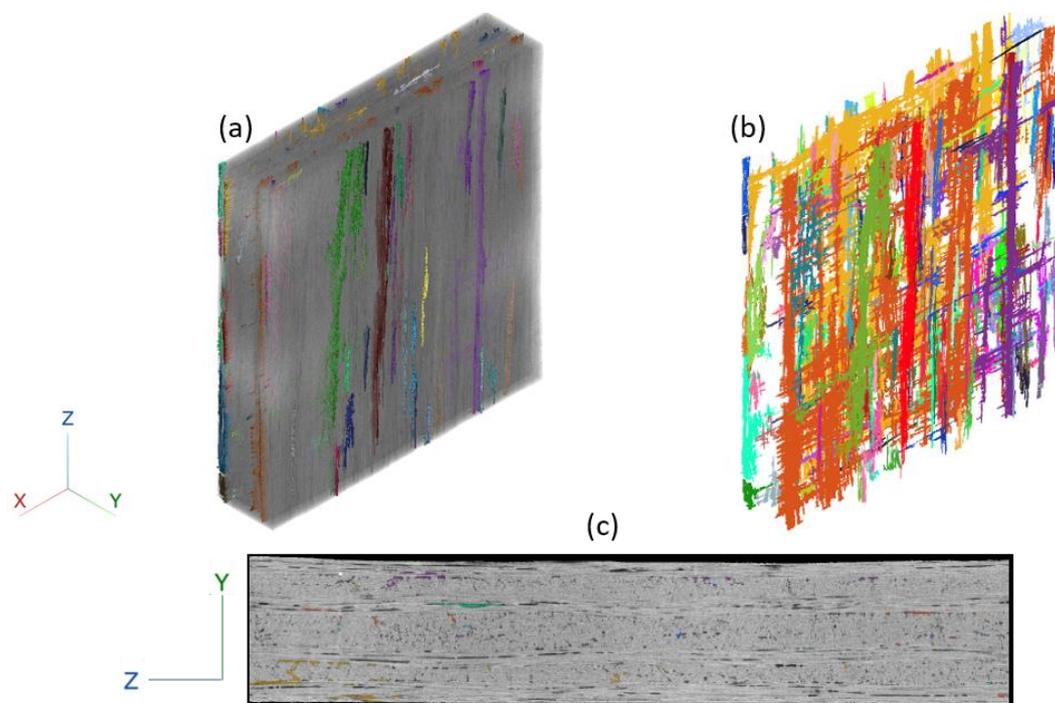


Figure 4-19 : Tomographie de l'éprouvette ($20 \times 20 \times \text{ép. mm}^3$) de CMC 8 plis $[0/90/0/90]_s$ B10G20 avec visualisation des 200 plus grands pores.

La nuance B10G10 montre le même réseau de pores élancés correspondant à des zones sèches intra et inter-torons, mais avec également la présence d'un délaminage interconnecté sur quasiment l'ensemble des plis du CMC par des fissures de retrait.

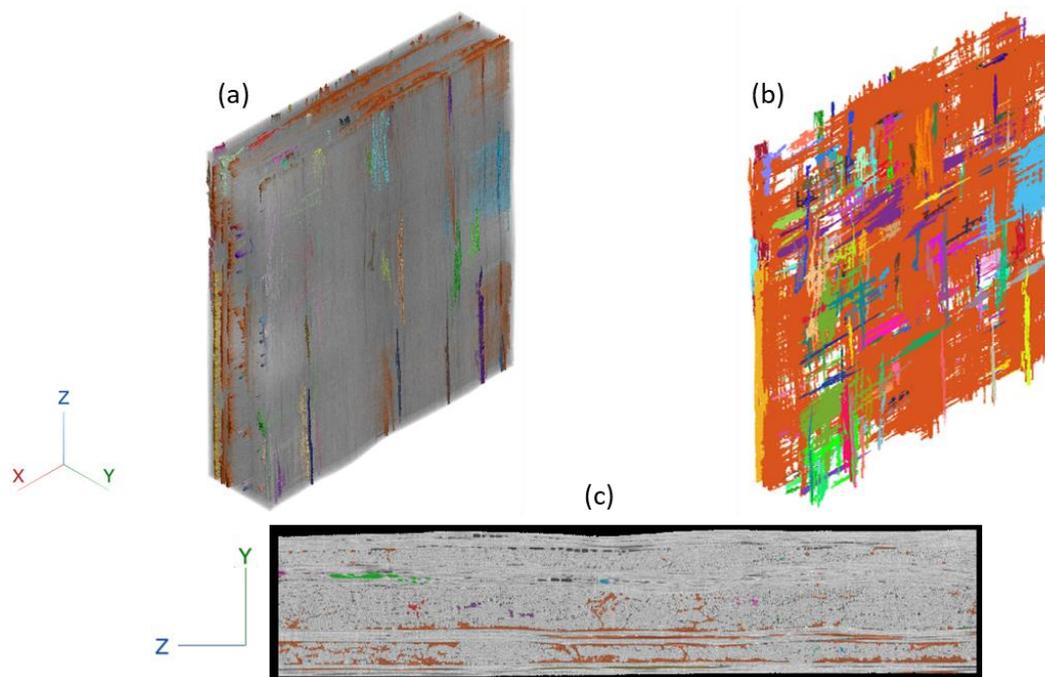


Figure 4-20 : Tomographie de l'éprouvette (20 x 20 x ép. mm³) de CMC 8 plis [0/90/0/90]_s B10G10 avec visualisation des 200 plus grands pores.

4.4.5 Conclusions partielles

Les caractérisations menées dans ce chapitre permettent d'analyser les relations entre la composition de la suspension, sa compatibilité avec le procédé d'élaboration de CMC 8 plis [0/90/0/90]_s et la microstructure des plaques obtenues.

La nuance S38 est poreuse à 35 % vol au total. La majeure partie de la porosité correspond à de la porosité macroscopique et microscopique. Ce CMC montre une très forte porosité intra-torons, interconnectée entre tous ses plis (Figure 4-16), sous forme de pores cylindriques et de nombreuses fissures de retrait. Cette porosité intra-torons est due à la grande quantité de plastifiant organique (sorbitol) qui a été introduite dans la suspension pour permettre le passage sur la ligne d'imprégnation en continu.

La nuance G20 est également très poreuse, à 34 % vol, mais plutôt à cause d'une porosité macroscopique particulièrement élevée, constituée principalement d'un délaminage étendu (Figure 4-17). Ce dernier est traversant sur toute la largeur de l'éprouvette, et est attribué à un manque de cohésion inter-plis. Il est localisé entre les 2 plis supérieurs de l'éprouvette, car ce sont les mèches de moins bonne qualité qui ont été drapées à cet endroit. Mise à part ce défaut important, la porosité intra-torons est bien plus faible que dans le cas de S38, la quantité d'organique dans la suspension ayant été fortement réduite. Ainsi, la forte porosité globale est liée à une pulvérulence des mèches imprégnées plutôt qu'à la quantité de matières organiques dans la suspension.

Les CMC réalisés à partir de mélanges boehmite/glycérol présentent de meilleures santé-matières que celles contenant uniquement du sorbitol ou du glycérol. Leurs porosités totales sont dans la cible, entre 22 et 26 % vol, et leurs distributions de tailles de pores similaires. Les nuances B5G20 et B10G20 sont particulièrement ressemblantes. La moitié de leur porosité totale correspond à de la nanoporosité matricielle. Les plus grands pores sont plutôt bien répartis dans leurs microstructures. Il s'agit de zones sèches intra ou inter-torons plutôt que de délaminage. Ces zones de manque de matrice sont visibles à l'intérieur des mèches imprégnées elles-mêmes (cf. chapitre 3), avant même l'élaboration de composites. Elles ne sont donc pas dues à un manque de cohésion inter-pli lors de la réalisation de composite, mais bien au procédé d'imprégnation en lui-même et il semble difficile de les éliminer. Néanmoins les microstructures des nuances B5G20 et B10G20 possèdent des répartitions de porosité assez homogènes, peu de défauts de grandes dimensions et très peu de fissures de retrait. Notamment la nuance B10G20 présente une très faible proportion de microporosité, attribuée aux fissures de retrait. Cette dernière possède également la matrice la plus poreuse (36 % vol).

Enfin, la nuance B10G10 possède une microstructure moins homogène que les deux précédentes, réalisées à partir de suspensions contenant plus de glycérol. Si la porosité totale n'est pas tellement plus élevée, et que la matrice après frittage a la même composition chimique que celle de B10G20, la répartition de la porosité est différente. En effet, de larges délaminages interconnectés sont présents. Ils sont liés à un manque de pérosité des mèches imprégnées qui entraîne une faible cohésion inter-plis. Les zones délaminées sont interconnectées par des fissures de retrait intra-torons. Il est donc nécessaire de conserver un taux plus important de glycérol pour maintenir une bonne cohésion entre les plis.

4.5 Ouverture : élaboration par dépose automatisée de fibres (AFP)

Afin de vérifier la compatibilité des mèches imprégnées avec les suspensions étudiées pour une mise en forme industrielle, un essai de dépose automatisée de fibres a été réalisé sur une unique composition de suspension. Parmi les compositions étudiées, la suspension B5G20 a été retenue pour plusieurs raisons :

- Il s'agit de la suspension qui a le plus été testée sur la ligne d'imprégnation, les paramètres du procédé d'imprégnation ont été fixés et cela a permis de confirmer la répétabilité des caractéristiques des mèches imprégnées obtenues ;
- Parmi les suspensions contenant du glycérol et de la boehmite, c'est celle qui est la moins visqueuse et la plus stable ;
- Cette composition de suspension a permis d'élaborer par drapage manuel un CMC 8 plis [0/90/0/90]_s avec une santé-matière intéressante.

Ainsi, une longueur conséquente (160 m) de mèches a été imprégnée par une suspension B5G20. Une suspension a été formulée comme précédemment, puis diluée au même facteur, et les paramètres de la ligne d'imprégnation ont été repris identiques aux premières imprégnations avec cette composition.

Seule la vitesse d'imprégnation a été augmentée à $0,8 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ afin de diminuer le temps d'imprégnation. Quelques essais réalisés précédemment avaient montré que ce changement n'influçait pas l'emport. Cette fois-ci, la mèche imprégnée n'a pas été enroulée sur mandrin carré comme pour le drapage manuel présenté dans ce chapitre, mais sur un mandrin cylindrique, avec un film suiveur en polyéthylène. Cette bobine est ensuite testée sur la machine AFP.

4.5.1 Procédé de fabrication d'une plaque par AFP

Le but de ce test est d'élaborer une plaque de CMC similaire à celle qui avait été fabriquée par drapage à la main. Les paramètres de drapage retenus sont donc identiques : il s'agit d'un composite symétrique et équilibré 8 plis $[0/90/0/90]_s$. Les dimensions sont agrandies, grâce au gain de temps qu'offre le drapage automatisé comparé au manuel. Ainsi, la fabrication d'une plaque de $260 \times 260 \text{ mm}^2$ est programmée sur la machine de dépose AFP.

La machine, une C-Solo (Coriolis), disponible à Compositadour (Bayonne), est présentée sur la Figure 4-21. Succinctement, elle est composée d'un bras robotisé équipé d'un système de déroulement de la bobine, d'une unique tête de dépose, d'un système de chauffe (par laser ou infrarouge) et d'un rouleau presseur. Le drapage est réalisé sur une table de drapage mobile, recouverte d'un film polyamide. La bobine de mèche imprégnée est déroulée : la mèche est acheminée jusqu'à la tête de dépose, tandis que le film suiveur est réenroulé sur un autre mandrin. La mèche est chauffée à l'aide d'un laser juste avant d'être déposée, puis coupée à la longueur voulue et compactée à l'aide du rouleau presseur.

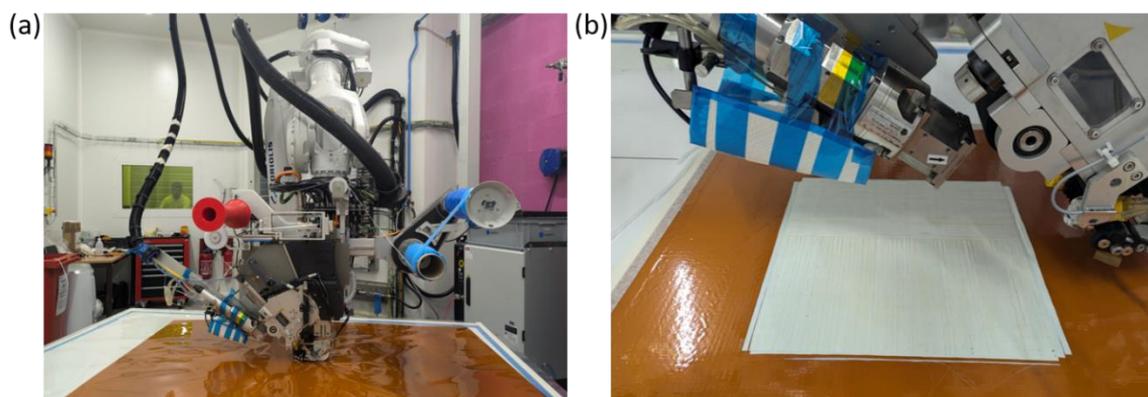


Figure 4-21 : (a) Machine de dépose AFP C-Solo (Compositadour, Bayonne) utilisée pour la fabrication et (b) Photo prise pendant la fabrication de la plaque 8 plis $[0/90/0/90]_s$ de $260 \times 260 \text{ mm}^2$ à partir d'une bobine de mèche imprégnée de composition B5G20.

Cette machine est généralement utilisée avec des bobines de mèches de carbone imprégnée d'une résine polymère thermodurcissable ou thermoplastique. Ces matériaux admettent une certaine pégosité lorsqu'ils sont chauffés, et sont non collants lorsqu'ils sont refroidis. Cela permet à la fois de débobiner facilement la bobine sans que la mèche soit trop collante au film suiveur ou au robot, et aussi de réactiver une adhésion entre les plis à la dépose, lors du passage de la mèche dans le système de chauffe. L'adhésion dépend à la fois du chauffage de la mèche et de la pression de compactage du rouleau. Dans notre cas, la pégosité de la mèche est régie par l'humidité qu'elle contient. Étant donné que pour le test

AFP, la mèche a été imprégnée et enroulée avec un film suiveur, un certain niveau d'humidité est présent dans la mèche. Les paramètres machine lors de la dépose ont été :

- Chauffé au laser à puissance $P=1000\text{ W}$;
- Force de compactage $F=600\text{ N}$;
- Vitesse de dépose $v=0,1\text{ m.s}^{-1}$.

La Figure 4-22 montre l'histogramme et le pourcentage cumulé de la largeur de la mèche imprégnée pour la fabrication de la plaque AFP. 25 % de la mèche est moins large que 4,5 mm. Cette valeur a été choisie comme pas de dépose par la machine AFP. Il s'agit d'un compromis permettant de limiter le nombre d'espacements entre les mèches déposées tout s'assurant de ne pas les superposer. Cela correspond à 61 mèches par pli.

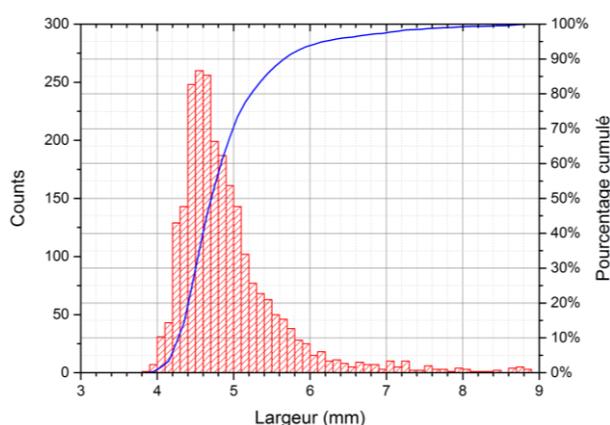


Figure 4-22 : Histogramme (rouge) et pourcentage cumulé (bleu) de la largeur de la mèche imprégnée sur une longueur de 160m, de composition B5G20.

La largeur de la mèche imprégnée n'étant pas constante, le taux de recouvrement est variable. La Figure 4-23 montre les photographies du 1^{er} pli déposé (a), ainsi que celle du 4^{ème} pli déposé (b). Pour le premier pli, la mèche est relativement étroite, plus que le pas de dépose, et des espaces entre les bandes de mèches déposées sont largement présents. Ce phénomène est moins visible au niveau du pli 4, à la fois parce que la mèche se trouve être plus large à cet endroit de la bobine, et aussi parce que les plis du dessous modifient la perception des espacements entre mèches. Une fois les 8 plis déposés, l'empilement est passé dans l'autoclave puis fritté selon les cycles précédemment définis.

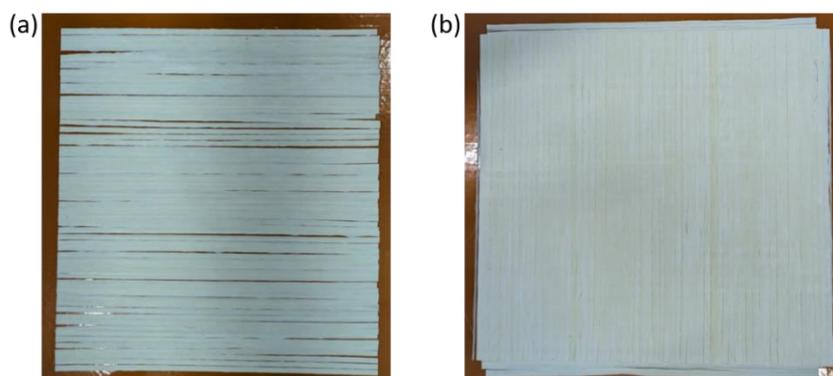


Figure 4-23 : (a) Premier pli et (b) 4^{ème} pli de la plaque fabriquée par AFP (dépose automatisée de bandes de mèche imprégnée de composition B5G20).

4.5.2 Caractérisation de la plaque élaborée

La plaque 8 plis réalisée mesure $260 \times 260 \text{ mm}^2$ et son épaisseur en tout point est représentée sur la Figure 4-24. Dans le coin supérieur gauche, un délaminage est identifiable grâce à une zone de surépaisseur. En excluant cette zone délaminée, comme illustré sur la Figure 4-24 par l'encadré noir, la plaque montre une épaisseur régulière de $2,05 \pm 0,09 \text{ mm}$.

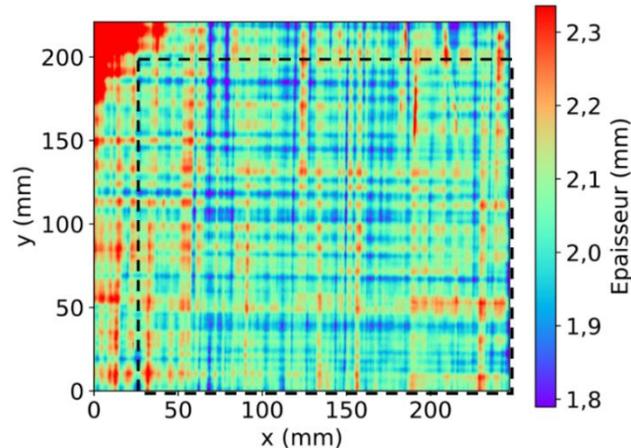


Figure 4-24 : Épaisseur en tout point de la plaque réalisée par AFP (CMC 8 plis [0/90/0/90], de composition B5G20 et fritté). L'encadré noir est la zone retenue excluant le délaminage pour mesurer l'épaisseur moyenne.

Cette plaque étant trop grande pour pouvoir en mesurer la porosité par méthode d'Archimède, la porosité géométrique est estimée. La plaque entière pèse 426,5 g, dont 281,7 g de fibres. En considérant que la plaque est constituée d'alumine, dont la masse volumique est de $3,98 \text{ g.cm}^{-3}$, le volume de matière est connu, tandis que le volume réel de la plaque est estimé selon ses dimensions. Par méthode géométrique, la plaque contient 50 % vol de fibres et 24 % vol de porosité. La plaque est donc conforme à celles élaborées par drapage manuel et répond au cahier des charges fixé au début de la thèse.

La cartographie de la diffusivité thermique de la plaque entière est présentée sur la Figure 4-25. Cette plaque mesure $260 \text{ mm} \times 260 \text{ mm}^2$, elle est bien plus grande que les plaques précédemment étudiées qui mesuraient $120 \times 120 \text{ mm}^2$. Ainsi, la taille du flash qui chauffe la plaque lors de l'inspection par thermographie infrarouge se trouve être limite, et les coins de la plaque montent moins en température que la zone centrale. Cela explique les valeurs de diffusivité thermique plus faibles mesurées sur les 4 coins de la plaque. En excluant les bords et en ne retenant que la zone centrale, comme indiqué sur la Figure 4-25, une diffusivité moyenne de $4,14 \pm 0,89 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ est mesurée. Des flashes sur chacun des coins ont également été réalisés, et permettent d'affirmer que le coin en haut à gauche est une zone de délaminage, avec une vraie diminution de la diffusivité thermique locale, tandis que les autres coins sont homogènes à la zone centrale de la plaque.

Pour rappel, la plaque drapée à la main de même composition B5G20 avait une diffusivité thermique de $2,92 \pm 0,21 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$. Ainsi, la plaque élaborée par AFP montre une diffusivité moyenne (sur la zone centrale) supérieure et un écart-type plus important. L'augmentation de l'écart-type peut être expliqué par les écarts entre les mèches qui ont été remarqués lors de la dépose, et qui ne sont pas

présents dans le cas de la plaque drapée manuellement, et qui créent des différences locales de taux de fibres.

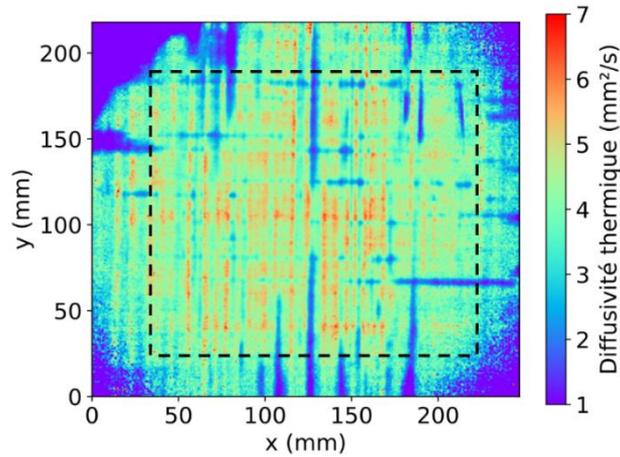


Figure 4-25 : Cartographie de diffusivité thermique de la plaque réalisée par AFP (CMC 8 plis [0/90/0/90]_s, de composition B5G20 et fritté). L'encadré noir illustre la zone centrale qui a subi une chauffe homogène.

Des éprouvettes de dimension 250 mm x 16 mm et 75 mm x 13 mm ont été découpées dans la plaque, en évitant le délaminage observé. Chacune des 14 éprouvettes découpées a montré une porosité mesurée par méthode d'Archimède de 22 ± 1 %vol, ce qui correspond à l'estimation de la porosité de la plaque entière par mesure géométrique.

La Figure 4-26 présente deux coupes, l'une à 0° l'autre à 90°, de la microstructure de la plaque élaborée par AFP à partir de la suspension de composition B5G20. Ces microstructures sont les plus homogènes parmi toutes celles observées dans ce chapitre. Aucun pore à la liaison entre deux plis n'est détecté, ce qui montre la forte cohésion inter-plis dans ce matériau. Seuls des pores de petite dimension sont visibles, localisés l'intérieur des torons. Par rapport à la microstructure de la même nuance de CMC mais élaboré par drapage manuel (cf. Figure 4-13 (a)), les zones sèches intra-torons sont moins étendues, et la liaison inter-plis paraît meilleure. Cela peut s'expliquer par le fait que lors de la dépose automatisée de fibres, une pression est appliquée sur les mèches au cours de la dépose, et augmente la cohésion inter-plis.

Ainsi, la formulation B5G20 développée permet l'imprégnation de grandes longueurs de mèches. Cette mèche imprégnée est apte à être déposée par AFP avec des paramètres de chauffe compatibles avec une fabrication industrielle. La variabilité de la largeur de mèche entraîne des espaces entre mèches (gaps) lors de la dépose des plis. En dépit des gaps, les caractéristiques de taux de fibre et de porosité de la plaque sont très proches de celles des plaques produites manuellement, ce qui signifie que la formulation est suffisamment robuste pour accommoder les gaps lors de la dépose et que les cycles d'autoclave et de frittage sont adaptés au changement de taille. Par conséquent, la formulation retenue est prometteuse et ouvre la voie à plus d'essais.

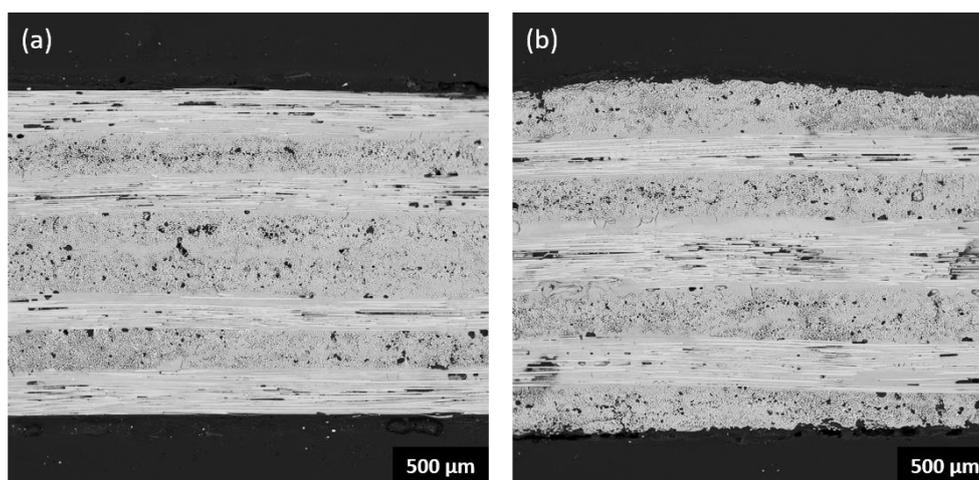


Figure 4-26 : Microstructures du composite 8 plis [0/90/0/90]_s, réalisé par AFP à partir de mèches de composition B5G20 (images MEB). Coupes à (a) 0° et (b) 90°.

4.6 Conclusions

Une modélisation simple par une loi d'Arrhenius de la décomposition thermique des deux plastifiants retenus dans le chapitre précédent (le sorbitol et le glycérol) a été proposée. Cela a permis de définir, pour chacun des plastifiants, un cycle thermique permettant de s'assurer de l'élimination lente de ces additifs organiques contenus dans les mèches imprégnées pendant l'étape en autoclave. La dégradation du glycérol est plus rapide que celle du sorbitol, et démarre à plus basse température, ce qui simplifie le procédé en autoclave. Les cycles thermiques ont été utilisés pour élaborer des CMC 8 plis [0/90/0/90]_s à partir des mèches imprégnées par les différentes compositions de suspensions étudiées, et après frittage les CMC élaborés ont été caractérisés.

Pour les compositions à base de sorbitol, une forte teneur en sorbitol (au moins 38 %m) est nécessaire afin d'obtenir dans le matériau une cohésion entre les plis. Cela est dû au manque d'hygroscopicité et donc de flexibilité et de pégeosité des imprégnées avec des suspensions à teneurs inférieures en sorbitol. La forte teneur en sorbitol de 38 %m induit néanmoins une porosité intra-torons élevée, principalement constituée de fissures de retrait, et donc une porosité totale supérieure à celle visée, de 25 % vol.

Pour les compositions à base de glycérol, l'introduction d'une poudre de boehmite s'est révélée nécessaire pour obtenir des CMC avec une cohésion inter-plis suffisante et une santé-matière visée, c'est-à-dire une porosité de l'ordre de 25 % vol et un taux de fibre supérieur à 50 % vol. La boehmite a deux rôles : celui d'augmenter la pégeosité des mèches imprégnées et donc de favoriser la cohésion inter-plis, et celui d'influencer le frittage de la matrice, en limitant le retrait tout en augmentant la porosité. Les compositions à base de 20 %m de glycérol et de 5 %m ou 10 %m de boehmite ont montré une forte liaison inter-plis ainsi qu'une porosité majoritairement nanométrique et peu de défauts de grandes dimensions (macropores ou fissures de retrait). La diminution de la teneur en glycérol à 10 %m ne change pas la nature de la matrice, mais change la répartition de la porosité dans le CMC. Ce dernier présente plus de zones sèches, liées à une moins bonne qualité d'imprégnation des mèches.

Un essai de réalisation d'une plaque de CMC par dépose automatisée de fibres (AFP) a été menée à partir d'une composition de suspension retenue (B5G20 : 20 %m de glycérol et 5 %m de boehmite). Cette suspension est d'une part reproductible, et de l'autre adaptable au procédé AFP. Elle a permis l'élaboration automatisée d'une plaque de 260 x 260 mm² aux caractéristiques frittées comparables à celle obtenue par drapage manuel, à la différence près qu'elle présentait des écarts entre mèches (gaps) liés à la variation de largeur de la mèche imprégnée.

Chapitre 5 :

Comportement mécanique des CMC alumine/alumine

5.1	Objectifs du chapitre.....	126
5.2	Comportement mécanique des CMC à très forte porosité (> 30 % vol)	126
5.3	Comportement mécanique des CMC à partir de mélanges glycérol-boehmite	128
5.3.1	Comportement en flexion 4 points	129
5.3.2	Comportement en traction	135
5.3.3	Conclusions partielles.....	147
5.3.4	Comportement mécanique en traction de la plaque réalisée par AFP	148
5.4	Élaboration de CMC à matrice à répartition bimodale de la granulométrie	150
5.4.1	Influence sur les suspensions.....	150
5.4.2	Influence sur la microstructure des composites.....	153
5.4.3	Influence sur le comportement mécanique en traction	157
5.5	Conclusions	161

5.1 Objectifs du chapitre

Ce chapitre vise à investiguer les comportements mécaniques à température ambiante des différentes nuances de CMC 8 plis $[0/90/0/90]_s$ élaborées. Les comportements des 3 CMC élaborés à partir des suspensions comportant du glycérol et de la boehmite, dont les microstructures ont été décrites dans le chapitre précédent, seront étudiés en flexion 4 points puis en traction. Une analyse de l'endommagement sera menée par étude des événements acoustiques ainsi que par analyse d'images acquises au cours des essais en traction. Dans un second temps, l'effet d'une matrice à deux granulométries de poudres d'alumine sur la microstructure et sur le comportement et les propriétés mécaniques d'un CMC sera étudié.

5.2 Comportement mécanique des CMC à très forte porosité (> 30 %vol)

Dans un premier temps, le comportement mécanique des CMC de composition S38 et G20 seront étudiés par des essais de flexion 4 points. La Figure 5-1 présente une courbe typique d'effort en fonction du temps obtenue lors d'un essai de flexion 4 points sur une éprouvette de CMC oxyde/oxyde. Pour chaque essai présenté dans la suite de ce manuscrit, l'effort à rupture sera considéré comme correspondant à la force maximale enregistrée, notée « F max » sur le graphique. Ainsi, même lorsque l'effort maximal ne correspond pas à la rupture de l'éprouvette, ce qui est souvent le cas dans le comportement de matériaux composite, les courbes présentées dans ce manuscrit s'arrêteront à l'effort maximal mesuré, pour les essais de flexion 4 points comme pour les essais de traction.

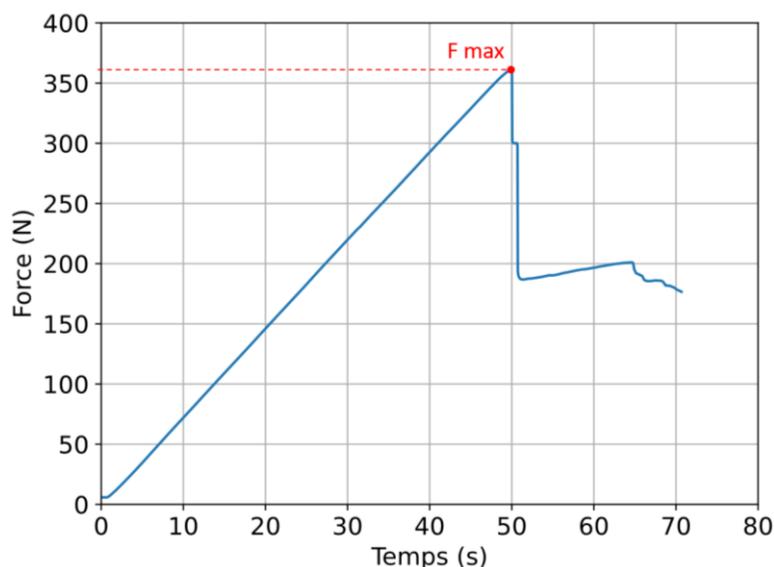


Figure 5-1 : Courbe effort en fonction du temps obtenue lors d'un essai de flexion 4 points, avec l'effort maximal noté F max considéré comme la fin de l'essai.

Les nuances de CMC S38 et G20 présentaient des porosités au-delà de la cible (25 %vol) ainsi que des microstructures fortement hétérogènes, comportant des pores de grandes dimensions ou des

délaminages. Pour rappel, la plaque S38 possède 35 % vol de porosité et 38 % vol de fibres, tandis que celle de composition G20 présente 34 % vol de porosité et 41 % vol de fibres. Pour chaque plaque, 3 éprouvettes de dimension 75 mm x 13 mm x épaisseur sont découpées et testées. La porosité de chaque éprouvette est mesurée par la méthode d'Archimède. Les porosités mesurées sur les éprouvettes pour la flexion sont légèrement supérieures (de 1 ou 2 %) de celle mesurée sur la plaque entière.

Les courbes contrainte-déformation sont présentées sur la Figure 5-2. Pour les deux nuances de matériau, le comportement est peu reproductible, avec notamment des rigidités des éprouvettes d'une même plaque fortement dispersées. Un comportement quasi-linéaire est observé, et les contraintes à rupture sont faibles. L'utilisation d'une caméra visible filmant la tranche permet d'observer que pour chacune des éprouvettes testées, la rupture s'amorce par délaminage dans la zone située entre un appui intérieur et un appui extérieur.

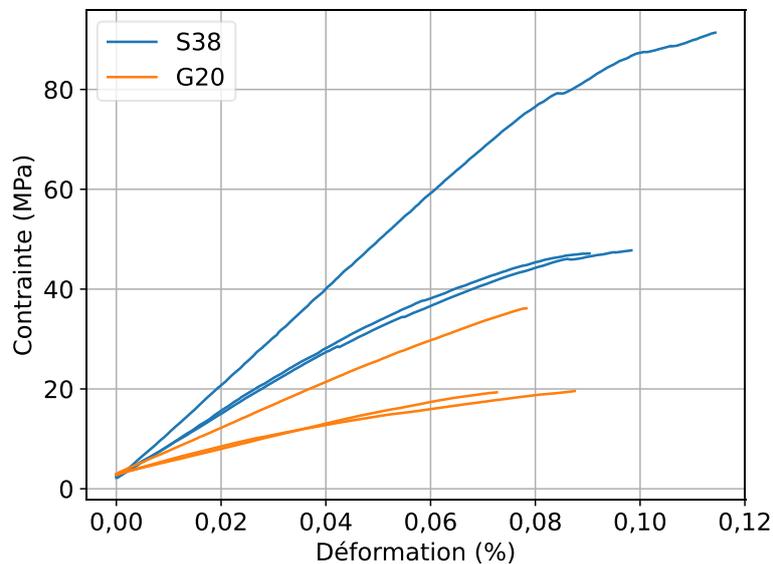


Figure 5-2 : Courbes contrainte-déformation en flexion 4 points de toutes les éprouvettes testées des plaques S38 et G20.

Les valeurs de déformation à rupture, contrainte à rupture et module d'élasticité sont bien en-dessous de celles attendues pour des CMC alumine/alumine (Tableau 5-1). Cela s'explique par la forte porosité des éprouvettes (de l'ordre de 35-36 % vol), ainsi que par la présence de défauts. Pour la nuance G20, de large zones délaminées avaient été repérées dans le chapitre 4. Un délaminage sur toute la longueur d'une des éprouvettes de flexion 4 points est notamment visible avant même le début de l'essai (Figure 5-3 (a)). Ainsi, le chargement mécanique peut être considéré comme se faisant sur 2 demi-éprouvettes superposées, et non sur une seule éprouvette intègre. Cela explique la forte diminution de la rigidité. Pour la nuance S38, la forte porosité correspondait plutôt à une forte porosité intra-torons et de nombreuses fissures de retrait. Cette porosité intra-torons très élevée est également visible sur la tranche des éprouvettes avant les essais, (Figure 5-3 (b)), et explique la faible résistance à la flexion comparée à des CMC plus denses.

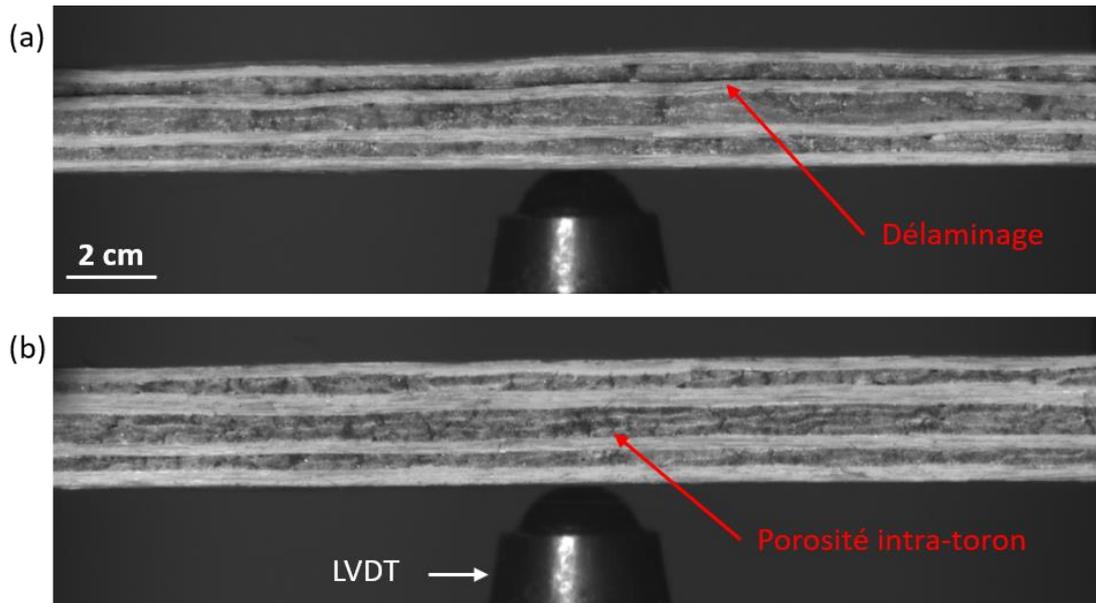


Figure 5-3 : Tranche d'une des éprouvettes de flexion 4 points en début d'essai pour les nuances (a) G20 et (b) S38.
Figure 5-4

	S38	G20
Porosité (%vol)	36 ± 1	35 ± 1
Module d'élasticité (GPa)	75 ± 16	33 ± 11
Contrainte à rupture (MPa)	62 ± 25	25 ± 9
Déformation à rupture (%)	$0,10 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$

Tableau 5-1 : Porosité, contrainte à rupture et déformation à rupture des éprouvettes testées en flexion 4 points.

Finalement, les compositions S38 et G20 ont conduit à l'obtention de matériaux nettement plus poreux que le cahier des charges. La présence de défauts dans la microstructure de ces matériaux a été démontrée dans le chapitre précédent. Ainsi, la faible résistance mécanique observée en flexion 4 points est expliquée par l'importante porosité et le faible taux de fibres, ainsi que par des délaminages inter-plis dans le cas de la nuance G20. Les valeurs des modules d'élasticité sont extrêmement basses, et inférieures au module d'élasticité des fibres seules en ne considérant que le taux de fibres dans la direction de chargement (50 % du taux de fibres global). Ces matériaux possédant une mauvaise santé matière et de faibles propriétés mécaniques, les suspensions ont été abandonnées et ces nuances ne seront pas caractérisées en traction.

5.3 Comportement mécanique des CMC à partir de mélanges glycérol-boehmite

Les plaques de CMC 8 plis [0/90/0/90]_s, élaborées à partir des suspensions contenant à la fois du glycérol et de la boehmite (B5G20 – B10G20 – B10G10) ont toutes des valeurs de porosité dans la gamme visée, c'est-à-dire de l'ordre de 25 %vol. Il s'agit maintenant d'étudier leurs comportements mécaniques en lien avec leurs compositions et microstructures.

5.3.1 Comportement en flexion 4 points

A nouveau, des essais en flexion 4 points ont été réalisés sur 3 éprouvettes de chaque plaque. Pour rappel, ont été élaborées 4 plaques de B5G20, 4 plaques de B10G20 et 2 plaques de B10G10. Les porosités et taux de fibres de ces plaques sont récapitulés dans le Tableau 5-2.

B5G20	Plaque 1	Plaque 2	Plaque 3	Plaque 4	Moyenne et écart-type
Porosité (%vol)	23	23	23	23	23 ± 0
Taux de fibres (%vol)	52	51	52	53	52 ± 1
B10G20	Plaque 1	Plaque 2	Plaque 3	Plaque 4	Moyenne et écart-type
Porosité (%vol)	22	23	24	23	23 ± 1
Taux de fibres (%vol)	57	60	61	57	58 ± 2
B10G10	Plaque 1		Plaque 2		Moyenne et écart-type
Porosité (%vol)	26		24		25 ± 1
Taux de fibres (%vol)	55		58		56 ± 2

Tableau 5-2 : Porosité et taux de fibres des plaques de CMC 8 plis [0/90/0/90]_s élaborées.

Le comportement des plaques de composition B5G20 est illustré par la Figure 5-5. A l'échelle macroscopique (déformation et contrainte calculées à partir de la flèche et de la charge), le comportement est essentiellement linéaire, avec une légère perte de rigidité à l'approche de la rupture. Cette dernière est mise en avant par comparaison à la droite en pointillée tracée sur le graphique. Au sein d'une même plaque, les rigidités des différentes éprouvettes sont rapprochées, avec un faible écart-type de 3 à 4 GPa, soit entre 2 et 3 %. Des dispersions plus importantes sur les valeurs des contraintes maximales et déformations à rupture sont observables entre les différentes éprouvettes d'une même plaque.

Les écarts entre les plaques sont relativement restreints. Les valeurs de module d'élasticité varient de 131 ± 4 GPa pour la plaque 4 à 149 ± 3 GPa pour la plaque 2, et sont donc dans une gamme de valeurs relativement proches. La mesure de porosité sur les plaques entières était de 23 ± 1 %vol pour chacune des plaques, avec des taux de fibres variant très légèrement de 51 à 53 %vol. De plus, chaque éprouvette présentait une porosité comprise entre 22 et 24 %vol. Grâce à sa rigidité plus importante, la plaque 2 présente des contraintes maximales et des déformations à rupture supérieures à celles des autres plaques. Elles valent respectivement 308 MPa et 0,21% contre 208 à 234 MPa et 0,15 à 0,17% pour les trois autres plaques. C'est cependant la plaque qui possède la plus grande dispersion sur ces propriétés.

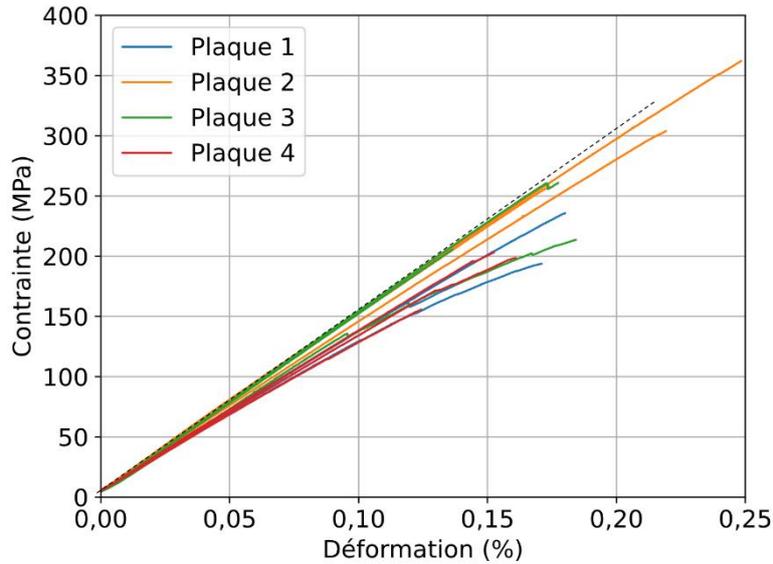


Figure 5-5 : Courbes contrainte-déformation en flexion 4 points pour toutes les éprouvettes testées de la nuance B5G20.

La Figure 5-6 montre deux images de la tranche d'une éprouvette de nuance B5G20, en début d'essai (a) et au moment de la rupture (b) ainsi que la valeur absolue du résidu de la corrélation entre ces deux images (c) par l'algorithme Deepflow. Un résidu non nul a plusieurs sources : du bruit dans l'image ou bien des discontinuités du champ de déplacement liés à une décohésion dans le matériau (fissuration ou délaminage). Il est à noter que les zones proches des rouleaux décorrèlent à cause du déplacement relativement important de ces rouleaux et d'effet d'ombrage du montage sur l'éprouvette.

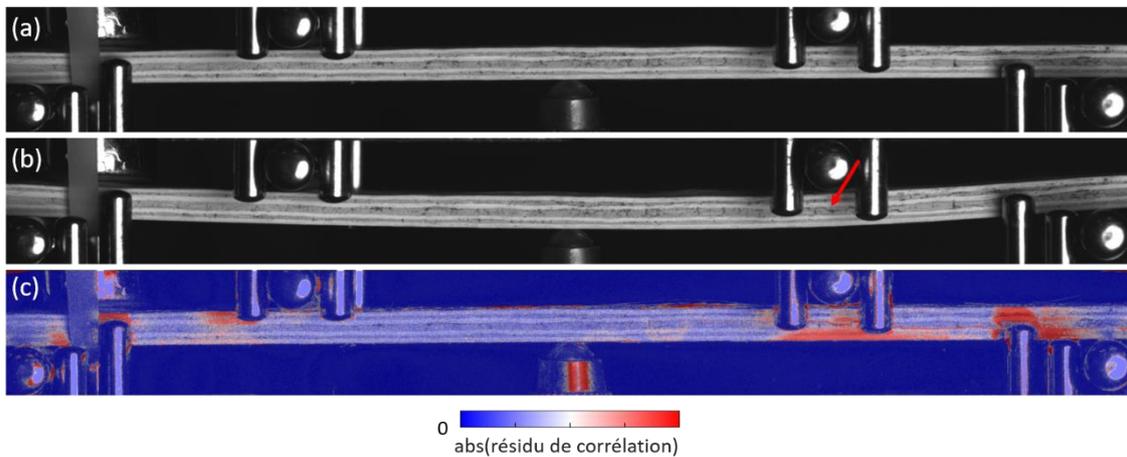


Figure 5-6 : Images de la tranche d'une éprouvette B5G20 testée en flexion 4 points (a) en début d'essai et (b) à la rupture (avec indication du lieu d'amorçage) et (c) Valeur absolue du résidu de la corrélation entre les images (a) et (b) superposée sur l'image initiale.

Sur l'image optique de rupture (b), la flèche rouge indique le lieu d'amorçage de la rupture, visible également grâce à la décorrélation au même niveau sur l'image (c). Il s'agit de la propagation d'une fissure dans la zone entre les appuis intérieurs et extérieurs, au niveau du pli médian. Sur les 12 éprouvettes testées de cette nuance, 7 présentent ce mode de rupture qui s'amorce entre les appuis, dans la zone fortement sollicitée en cisaillement. La contrainte à rupture en flexion est donc supérieure à la contrainte maximale mesurée lors de l'essai. Les 5 éprouvettes restantes rompent par flambement du

pli supérieur, qui est le pli le plus sollicité en compression. Le flambement du pli supérieur se déclenche préférentiellement lorsque des zones de faible résistance sont présentes à l'interface entre les deux plis supérieurs.

Pour la composition B10G20, les courbes contrainte-déformation sont tracées sur la Figure 5-7. Les comportements sont quasi linéaires, avec une très légère divergence à la linéarité qui apparaît progressivement. Le faisceau de courbes est fortement resserré et les dispersions intra et inter plaques des modules d'élasticité, contraintes à rupture et déformations à rupture sont faibles (Tableau 5-3).

Les porosités totales des plaques sont respectivement de 22, 23, 24 et 23 % vol, et les taux de fibres de 57, 60, 61 et 57 % vol. Ainsi, si la plaque 1 paraît légèrement plus rigide que les autres, les variations de la porosité ou du taux de fibres ne l'expliquent pas.

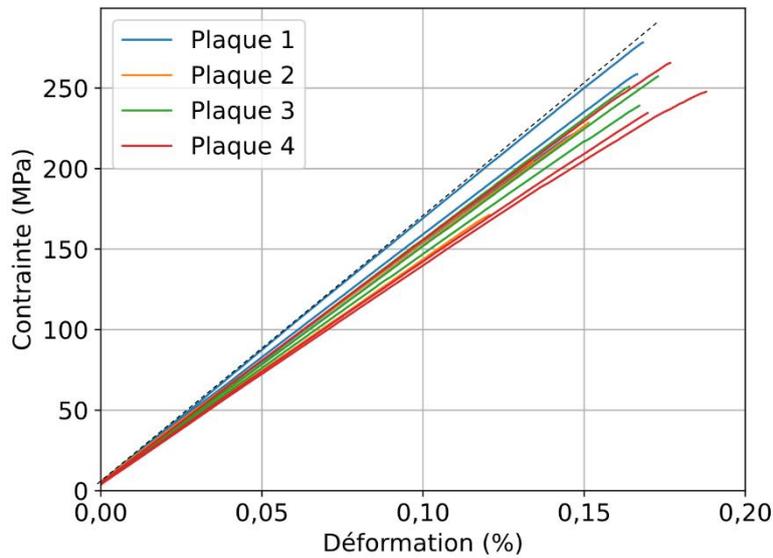


Figure 5-7 : Courbes contrainte-déformation en flexion 4 points pour toutes les éprouvettes testées de la nuance B10G20.

La Figure 5-8 présente des images de la tranche d'une éprouvette B10G20, avant l'essai de flexion 4 points et au moment de la rupture ainsi que le résidu de corrélation entre ces deux images. La rupture s'amorce là aussi par délaminage entre les deux plis médians dans la zone entre un appui intérieur et un appui extérieur. Ce mode de rupture est retrouvé sur 10 des 12 éprouvettes testées de cette nuance. Pour les deux restantes, la rupture apparaît par flambement de pli supérieur en compression.

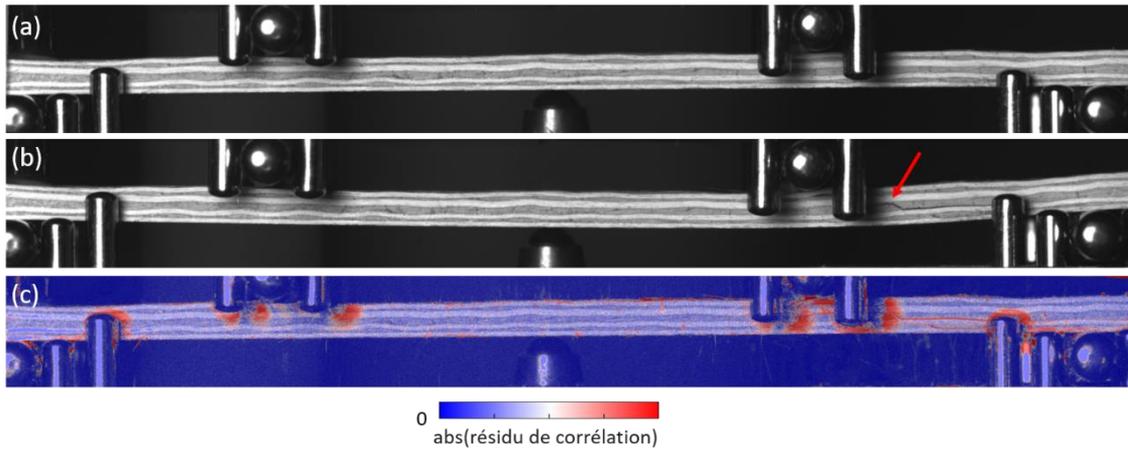


Figure 5-8 : Images de la tranche d'une éprouvette B10G20 testée en flexion 4 points (a) en début d'essai et (b) à la rupture (avec indication du lieu d'amorçage) et (c) Valeur absolue du résidu de la corrélation entre les images (a) et (b) superposée sur l'image initiale.

Les comportements des deux plaques de composition B10G10 sont illustrés par la Figure 5-9. Les courbes sont quasi linéaires, avec encore une fois un léger écart à la linéarité qui se produit vers la fin de l'essai. Les rigidités des éprouvettes sont proches (Tableau 5-3).

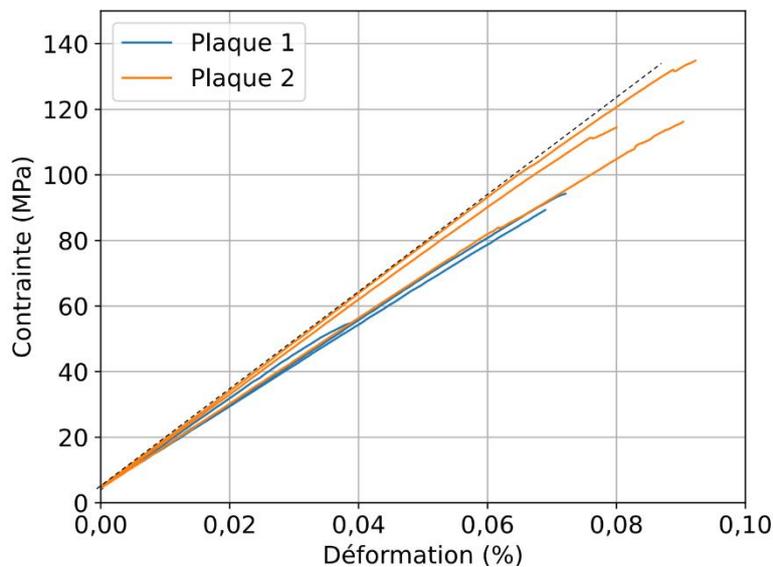


Figure 5-9 : Courbes contrainte-déformation en flexion 4 points pour toutes les éprouvettes testées de la nuance B10G10.

La Figure 5-10 montre des images de la tranche d'une éprouvette de composition B10G10, au début et à la fin de l'essai de flexion 4 points ainsi que la valeur absolue du résidu de corrélation entre ces deux images. La rupture se produit encore entre les appuis intérieurs et extérieurs et entre les deux plis médians, pour toutes les éprouvettes testées sauf une qui rompt par flambement du pli supérieur. Les images prises pendant l'essai révèlent les défauts initiaux présents dans les éprouvettes de composition B10G10, dont ceux qui facilitent la propagation d'un délaminage et d'une rupture précoce de l'éprouvette.

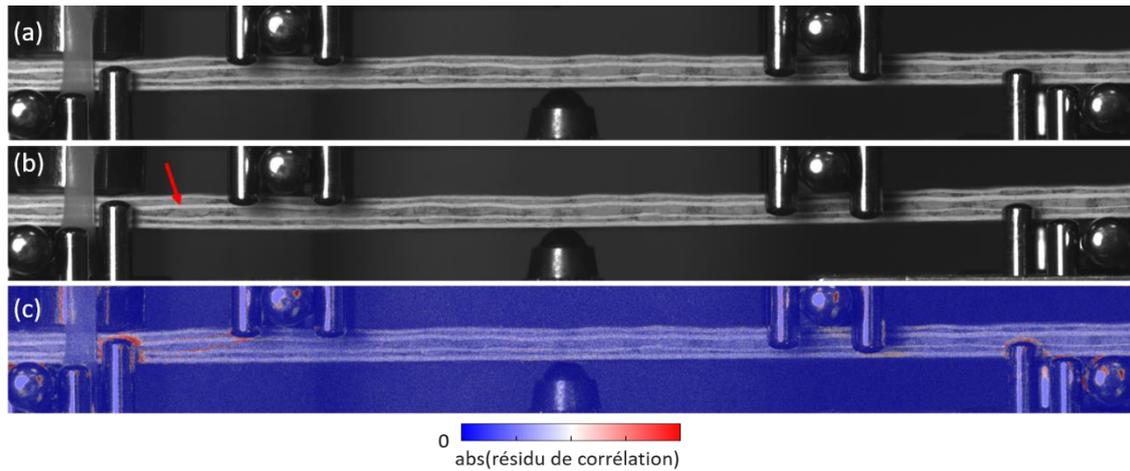


Figure 5-10 : Images de la tranche d’une éprouvette B10G10 testée en flexion 4 points (a) en début d’essai et (b) à la rupture (avec indication du lieu d’amorçage) et (c) Valeur absolue du résidu de la corrélation entre les images (a) et (b) superposée sur l’image initiale.

La plaque 2 démontre une résistance en flexion supérieure à celle de la plaque 1, avec des valeurs de contrainte à rupture de 122 ± 11 MPa et de déformation à rupture de $0,09 \pm 0,01$ %, contre 79 ± 21 MPa et $0,06 \pm 0,01$ % pour la plaque 1. La plaque 2 possède un taux de fibres supérieur ainsi qu’une porosité inférieure aux valeurs de la plaque 1 (58 % vol et 24 % vol versus 55 % vol et 26 % vol), ce qui pourrait expliquer ses meilleures propriétés mécaniques.

Une dispersion des valeurs de contraintes et déformations à rupture relativement élevée est observée pour la plaque 1. Il semble qu’une des éprouvettes de cette plaque, la plus faible, ait cassé de façon prématurée comparée aux deux autres. La Figure 5-11 présente des images de la tranche de cette éprouvette, au début d’essai et au moment de la rupture. L’encadré en rouge marque la zone entre les appuis intérieurs et extérieurs, qui est hautement poreuse. Cette zone de faible résistance marque le départ de fissures et délaminages, qui sont responsables de la rupture rapide de cette éprouvette.

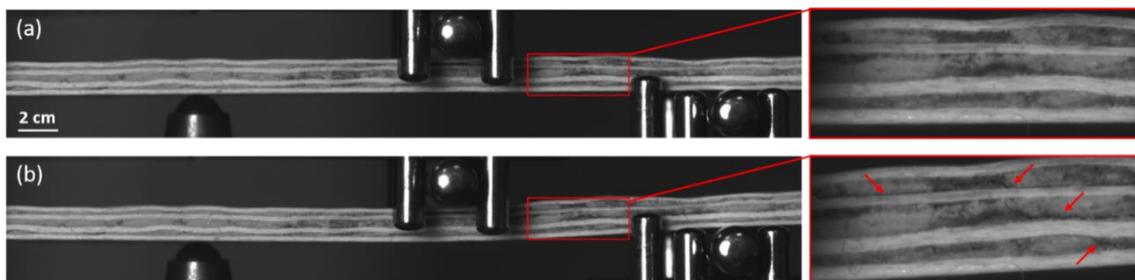


Figure 5-11 : Images de la tranche de l’éprouvette mécaniquement plus faible de la plaque 1 testée en flexion 4 points (a) en début d’essai et (b) à la rupture. Les flèches indiquent les fissures et délaminages observés entre un appui supérieur et un appui inférieur, localisés dans une zone à forte porosité initiale.

Afin de comparer les comportements en flexion 4 points des différentes nuances, le Tableau 5-3 récapitule les propriétés moyennées sur toutes les éprouvettes testées pour chaque nuance, tandis que la Figure 5-12 montre les enveloppes des faisceaux de courbes obtenus pour chaque composition.

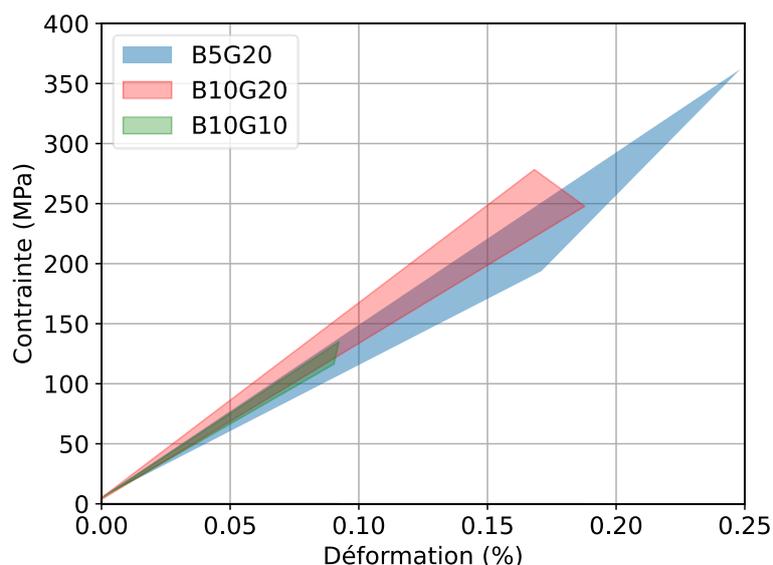


Figure 5-12 : Enveloppes des faisceaux de courbes contrainte-déformation en flexion 4 points obtenus pour chaque nuance de CMC.

Les comportements des CMC B5G20 et B10G20 sont relativement similaires. En moyenne sur toutes les éprouvettes testées, les valeurs de module d'élasticité, de contrainte à rupture et de déformation à rupture sont très proches pour ces deux nuances. Le module d'élasticité du CMC B10G20 est légèrement supérieur, ce qui peut être expliqué par un taux de fibres plus important.

Le CMC B10G10 présente une résistance en flexion 4 points bien inférieure à celle des deux autres nuances, avec une chute drastique de 50 % de la contrainte et de la déformation à rupture. Une faible baisse du module d'élasticité moyen est également notée, qui se retrouve inférieur à celui du CMC B5G20 alors que le taux de fibres est supérieur pour toutes les éprouvettes testées. Finalement, la résistance mécanique limitée de la nuance B10G10 ne peut s'expliquer de façon macroscopique en considérant les valeurs de la porosité et du taux de fibres. Elle est davantage liée à la répartition de la porosité au sein de la microstructure, et à la faiblesse de la liaison inter-ply qui a été illustrée dans le chapitre précédent. Les images des éprouvettes prises en début d'essai illustrent notamment les différences fortes de microstructures des éprouvettes des différentes nuances. Le CMC B10G20 montre une santé-matière saine avec peu de pores de grande taille (la macroporosité représente seulement 5 % de la porosité totale et la microporosité 32 %). Le CMC B5G20 possède un peu plus de microporosité (32 % de la porosité totale), répartie plutôt aléatoirement dans le matériau, tandis que la macroporosité représente seulement 2 %. Le CMC B10G10 montre des zones de faible résistance mécanique, c'est-à-dire à forte porosité locale, qui se révèlent être des lieux de déclenchement de la rupture (la macroporosité représente 9 % de la porosité totale et la microporosité 41 %). Notamment, la tomographie a mis en évidence des délaminages interconnectés pour cette nuance.

Les modules d'élasticité moyens pour les 3 nuances sont compris entre 134 et 148 GPa. Ramenés à un taux de fibres équivalent de 50 % vol, la nuance B5G20 montre le module le plus élevé (135 GPa), suivie de la nuance B10G20 (126 GPa) puis de la nuance B10G10 (119 GPa).

	B5G20	B10G20	B10G10
Porosité (%vol)	23 ± 1	23 ± 1	25 ± 1
Taux de fibres (%vol)	52 ± 1	58 ± 2	57 ± 1
Module d'élasticité (GPa)	140 ± 9	148 ± 8	134 ± 10
Contrainte à rupture (MPa)	232 ± 69	238 ± 29	101 ± 28
Déformation à rupture (%)	0,17 ± 0,03	0,16 ± 0,02	0,08 ± 0,02

Tableau 5-3 : Valeurs moyennes des propriétés en flexion 4 points pour chaque nuance de plaque.

Il est à noter que la grande majorité des éprouvettes ont subi une rupture par délaminage, amorcée dans la zone entre un appui intérieur et un appui extérieur, fortement sollicitée en cisaillement. Les essais de flexion 4 points présentés sont simples à mettre en œuvre mais induisent une sollicitation mécanique complexe : traction sur une face, compression sur l'autre, et cisaillement entre les appuis intérieurs et extérieurs. Pour des matériaux présentant des défauts différents, les points faibles soulignés peuvent être différents. Il est donc plus facile d'étudier le comportement en traction monotone, qui propose un mode de sollicitation unique.

5.3.2 Comportement en traction

Pour mener à bien les essais de traction, 3 éprouvettes de dimension 125 mm x 16 mm x épaisseur ont été découpées dans chaque plaque élaborée. Pour la nuance B10G10, qui présentait une résistance faible en flexion 4 points, les 6 éprouvettes des 2 plaques ont été testées en traction à température ambiante.

Les courbes de comportement en traction des éprouvettes issues des plaques de composition B5G20 sont présentées sur la Figure 5-13. La déformation de l'éprouvette est mesurée par corrélation d'images numérique. Ces dernières ont été prises à une fréquence de 1 Hz. Les déformations mesurées sont bruitées, notamment en début d'essai. Ainsi, les courbes présentées ont été lissées par un filtre Savitzky-Golay (régression polynomiale locale [142]).

Comme en flexion 4 points, un comportement quasi-linéaire est observé, avec une légère déviation à la linéarité qui augmente au cours de l'essai. Néanmoins, en traction, les valeurs de contrainte et déformation à rupture sont faiblement dispersées et il est difficile de faire des distinctions selon les plaques. Cela peut s'expliquer par le fait qu'en traction c'est surtout les fibres qui sont sollicitées, et que la variation de la microstructure et de la matrice a moins d'impact qu'en flexion. En moyenne, les éprouvettes présentent une contrainte à rupture de 292 ± 25 MPa et une déformation à rupture de $0,30 \pm 0,02$ %.

Le CMC ONERA à base de tissé 2D de fibres N610 et d'une matrice alumine a une contrainte à rupture de 260 ± 37 MPa et une déformation à rupture de $0,30 \pm 0,09$ % [7]. Ainsi, les propriétés à la rupture en traction des plaques élaborées dans la présente étude par voie tow-preg avec la suspension B5G20 sont proches et moins dispersées que celles décrites dans la littérature pour un composite alumine/alumine à base de tissus de fibres 2D.

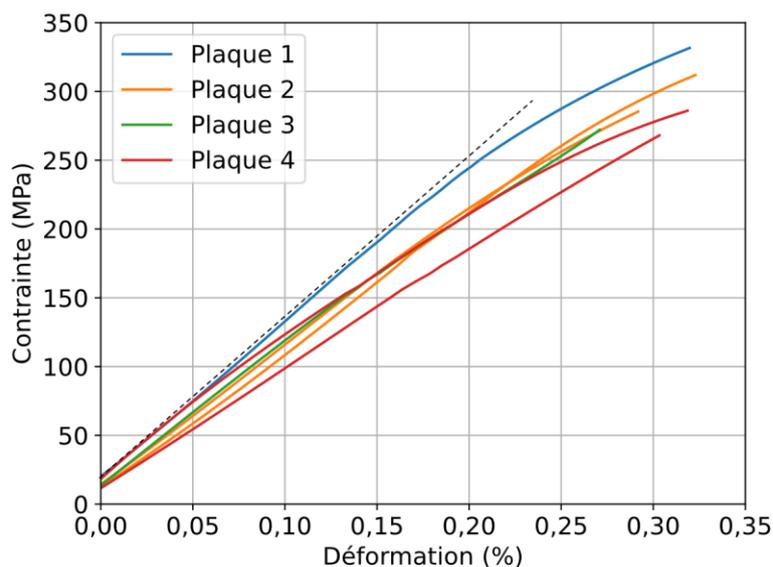


Figure 5-13 : Courbes contrainte-déformation en traction pour toutes les éprouvettes testées de la nuance de CMC B5G20.

Afin d'étudier plus en détail l'endommagement du matériau, l'activité acoustique enregistrée pendant un essai de traction sur une éprouvette représentative de la nuance B5G20 est présentée sur la Figure 5-14. Chaque événement acoustique est représenté en gris, le nombre d'événements cumulé (en % du nombre total d'événements pendant l'essai) en noir, l'énergie cumulée des événements (en % de l'énergie totale pendant l'essai) en rouge, et la courbe contrainte-déformation (non lissée) est également tracée en bleu. Au début de l'essai, une très faible activité acoustique est notée pendant le premier segment linéaire de la courbe contrainte-déformation. Puis, le nombre d'événements commence à augmenter à partir de 49 MPa, assez lentement avec des événements peu intenses. Un premier écart à la linéarité de la courbe contrainte-déformation est visible au même moment, avant observation d'une seconde partie linéaire. Cette valeur peut être considérée comme le seuil d'endommagement de l'éprouvette, qui marque les premiers endommagements matriciels : amorçage de la fissuration ou propagation de fissures pré existantes. L'activité acoustique s'accélère plus tardivement, à partir de 170 MPa, avec l'apparition d'événements énergétiques couplée à une deuxième déviation à la linéarité, qui augmente. Cela témoigne d'une accélération de l'endommagement avant la rupture de l'éprouvette.

Ainsi, l'étude des événements acoustiques au cours d'un essai de traction permet de révéler 3 domaines sur les courbes de comportement du CMC B5G20, qui sont plus difficilement distinguables sur les nuages de courbes de toutes les éprouvettes. Finalement, cette nuance présente un premier domaine linéaire jusqu'à un premier seuil d'endommagement, un second domaine linéaire ou quasi-linéaire caractérisé par l'apparition d'événements acoustiques peu énergétiques, et un dernier domaine quasi-linéaire, avec des événements acoustiques de haute intensité et une déviation à la linéarité plus marquée jusqu'à la rupture. Ces domaines 1, 2 et 3 sont reportés sur la Figure 5-14.

La détermination du seuil d'endommagement par méthode graphique est relativement délicate étant donné le faible nombre de points à des valeurs basses de contrainte. Sur les 6 éprouvettes testées, le seuil d'endommagement moyen mesuré est de 46 ± 7 MPa. Le module d'élasticité E est alors défini comme correspondant à la pente du premier segment linéaire, avant le seuil d'endommagement, et

vaut en moyenne 114 ± 11 GPa. Une fréquence d'acquisition d'images plus élevée aurait permis une plus forte confiance dans les valeurs du seuil d'endommagement et du module d'élasticité.

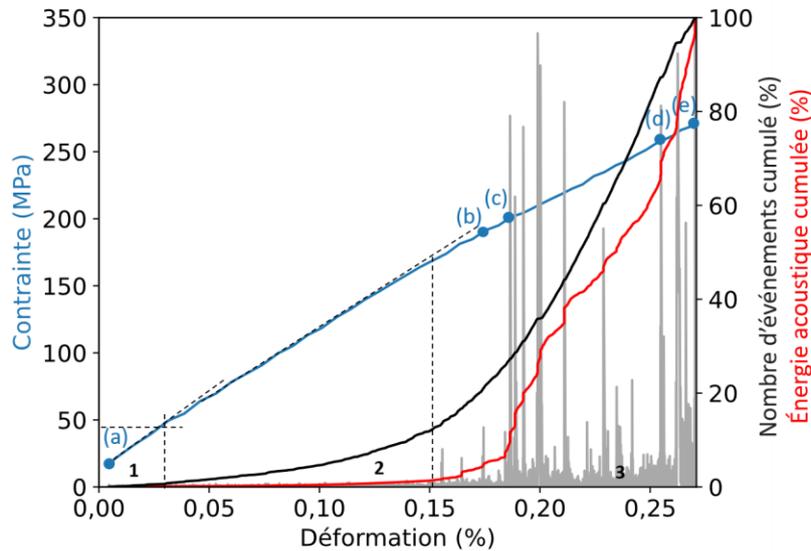


Figure 5-14 : Émission acoustique (événements en gris, nombre cumulé d'événements (%) en noir, énergie cumulée (%) en rouge) et courbe contrainte-déformation en bleu, pour une éprouvette du CMC B5G20 sollicitée en traction.

Pour les CMC oxyde/oxyde, le seuil d'endommagement est une notion discutée. Ce dernier marque la fin du comportement purement élastique et le début de l'endommagement matriciel, et intervient généralement à très faible contrainte. C. Ben Ramdane *et al.* [9] ont mis en évidence un seuil d'endommagement de 48 ± 8 MPa sur le composite N610/alumine de l'ONERA, en remarquant une rupture de pente sur les courbes de comportement ainsi qu'une activité acoustique négligeable pour des contraintes inférieures à ce seuil. Des essais incrémentaux ont permis de confirmer ce seuil d'endommagement, attribué à une multi-fissuration de la matrice. Leurs courbes contrainte-déformation présentent un premier segment linéaire jusqu'au seuil d'endommagement, puis un second segment quasi-linéaire. Dans certains cas, Ben Ramdane *et al.* ont pu observer un troisième segment quasi-linéaire ou non linéaire, débutant vers 200-250 MPa, valeur qu'ils ont supposée être un seuil d'endommagement des fibres ou un début de délaminage. Les comportements ainsi que les propriétés en traction obtenues sur les éprouvettes de la nuance B5G20 sont équivalentes, et confortent la similarité de comportement en traction de ce CMC avec un CMC tissé 2D 12 plis.

La corrélation d'images prises au cours de l'essai permet d'étudier macroscopiquement l'endommagement subi par les éprouvettes à différents niveaux de contrainte. La Figure 5-15 montre la valeur absolue du résidu de corrélation sur la surface de la même éprouvette ainsi que le déplacement hors-plan mesuré par corrélation d'image. Les résidus vont donc mettre en évidence les décohésions, notamment entre les mèches, et les champs de déplacements souligneront le gonflement des éprouvettes, symptomatique de la présence de délaminages. Ces informations sont à corréler avec la Figure 5-16 qui montre la tranche de l'éprouvette sur laquelle les résidus de corrélation sont de nouveau superposés pour mettre en avant les décohésions. Cinq images à différents niveaux de contrainte (a), (b), (c), (d) et (e), reportés en bleu sur le graphique d'émission acoustique (Figure 5-14) ont été extraites

pour illustrer le comportement du matériau. Aucun endommagement n'est détectable visuellement pour des contraintes inférieures à 185 MPa. Cependant, les endommagements matriciels ne peuvent pas être détectés par imagerie sur ces essais, en raison de la résolution. À 185 MPa, une zone décorrélée commence à apparaître sur le côté gauche de l'éprouvette sur toute sa longueur ainsi qu'un gonflement dans l'épaisseur au même endroit (images (b)). Il s'agit de l'apparition d'une décohésion entre les deux plis supérieurs qui peut être observée sur la tranche (Figure 5-16 (b)). À 204 MPa (images (c)), la décohésion d'un fragment de toron apparaît dans le bas de l'éprouvette. Cette dernière se propage à 258 MPa (images (d)) en même temps qu'un délaminage, de façon progressive jusqu'à la rupture de l'éprouvette par délaminages et décohésion inter-torons (images (e)).

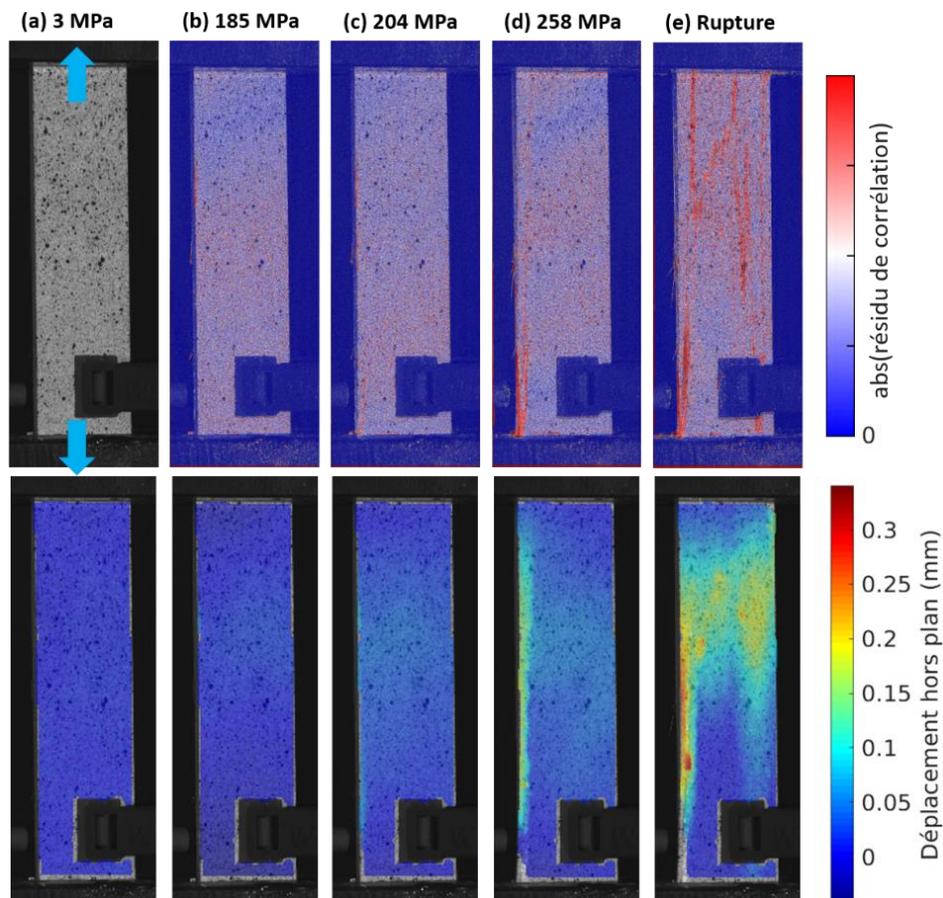


Figure 5-15 : En haut la valeur absolue du résidu de corrélation d'images et en bas le déplacement hors plan en mm de la surface d'une éprouvette de CMC B5G20 pendant un essai de traction, pour les valeurs de contraintes indiquées.

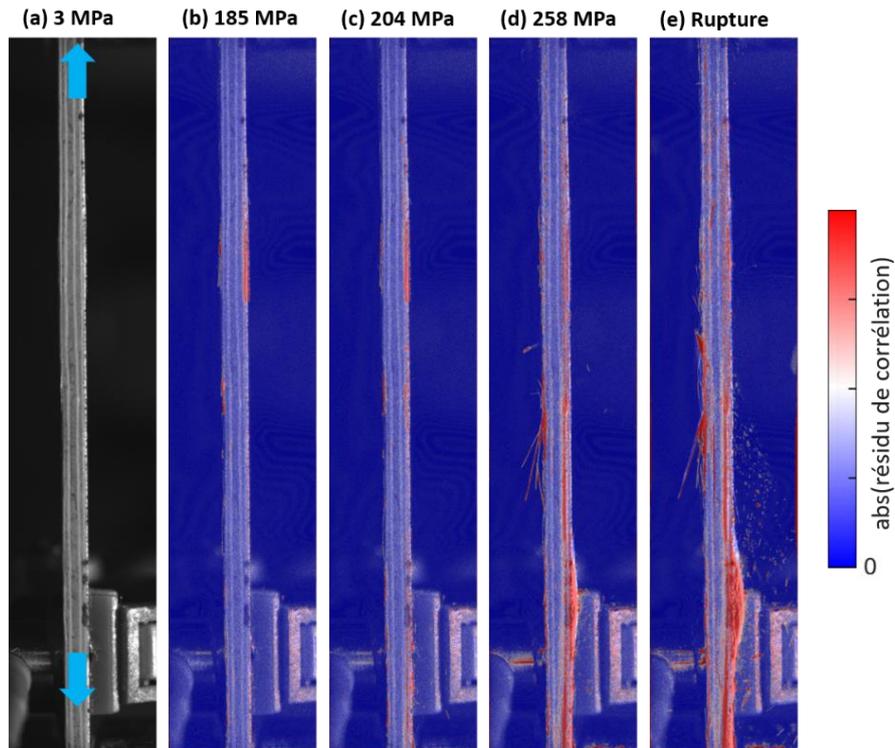


Figure 5-16 : Valeur absolue du résidu de corrélation d'images de la tranche d'une éprouvette de CMC B5G20 pendant un essai de traction, pour les valeurs de contraintes indiquées.

La corrélation entre les changements de pente de la courbe contrainte-déformation, les événements acoustiques et les images réalisées au cours des essais permettent de formuler des hypothèses sur le scénario d'endommagement de cette nuance de CMC B5G20, qui suivrait ces étapes :

- Pas d'endommagement dans le domaine linéaire élastique (domaine 1) ;
- Microfissuration diffuse de la matrice à partir du seuil d'endommagement moyen de 46 MPa (domaine 2) par des événements non détectables en imageries et de faible intensité acoustique, probablement des décohésions intra-torons et de la microfissuration matricielle ;
- Apparition d'un endommagement plus sévère à partir de 150-200 MPa, caractérisé par des événements acoustiques énergétiques et une perte de rigidité (domaine 3). Il s'agit de l'apparition et la propagation de décohésions inter-torons et de délaminages, jusqu'à la rupture finale de l'éprouvette par rupture de fibres.

Le comportement en traction des éprouvettes de composition B10G20 est présenté sur la Figure 5-17. Cette fois-ci, toutes les éprouvettes testées montrent un comportement nettement moins linéaire. Trois domaines, numérotés 1, 2 et 3, sont définis sur la courbe de comportement. Le domaine 1 est caractérisé par un premier segment linéaire jusqu'à une contrainte d'environ 185 MPa de contrainte. Dans le domaine 2, une diminution de la pente est notée. Elle apparaît très franchement pour les plaques 3 et 4. Une seule éprouvette, provenant de la plaque 2, rompt dans ce domaine. Le dernier domaine montre une rigidification de l'éprouvette, souvent jusqu'à la rupture finale des éprouvettes. Au moment de la rupture, les valeurs moyennes de contraintes et de déformations sont respectivement de

266 ± 36 MPa et $0,27 \pm 0,05$ %. Elles sont diminuées par la présence d'une éprouvette de résistance bien plus faible que les autres.

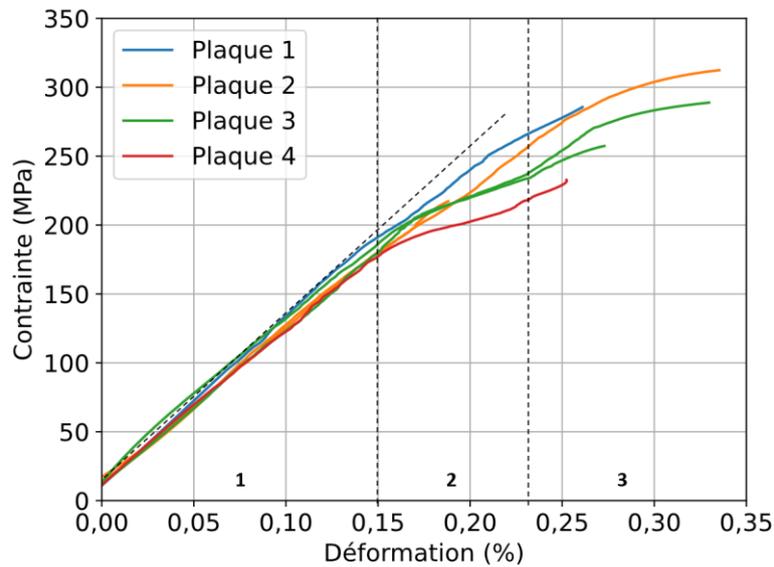


Figure 5-17 : Courbes contrainte-déformation en traction pour toutes les éprouvettes testées de la nuance de CMC B10G20 et délimitations en 3 domaines.

L'activité acoustique enregistrée pendant un essai de traction est présentée sur la Figure 5-18. Il n'y a quasiment aucun événement acoustique avant 150 MPa de contrainte. Le nombre d'événements acoustiques commence à augmenter à partir cette valeur de contrainte, mais la courbe contrainte-déformation est toujours linéaire, démontrant un endommagement très faible. Ainsi, le domaine 1, identifié précédemment sur la courbe de comportement peut finalement être divisé en deux : un premier domaine linéaire avec aucun endommagement, puis un second domaine linéaire à partir de 150 MPa, caractérisé par l'apparition d'un endommagement diffus. Les événements énergétiques débutent autour de 185 MPa, soit l'entrée dans le domaine 3, et sont rapidement suivis d'une diminution de la rigidité. Cette dernière tend à réaugmenter juste avant la rupture de l'éprouvette (domaine 4). Le seuil d'endommagement pour cette nuance est défini comme correspondant à la contrainte pour laquelle débutent les événements acoustiques de faible intensité, soit en moyenne sur toutes les éprouvettes 130 ± 21 MPa. Ce seuil est bien au-delà des valeurs données par la littérature pour des composites issus de tissus 2D. Les valeurs du module d'élasticité sont graphiquement déterminées comme correspondant aux pentes du premier segment linéaire (domaine 1). Le module est évalué à 159 ± 8 GPa, ce qui est parmi les valeurs hautes de celles de la littérature pour des composites 2D, qui sont plutôt comprises entre 100 et 134 GPa [7,29,33,85,89] selon les natures de matériaux et leurs taux de fibres.

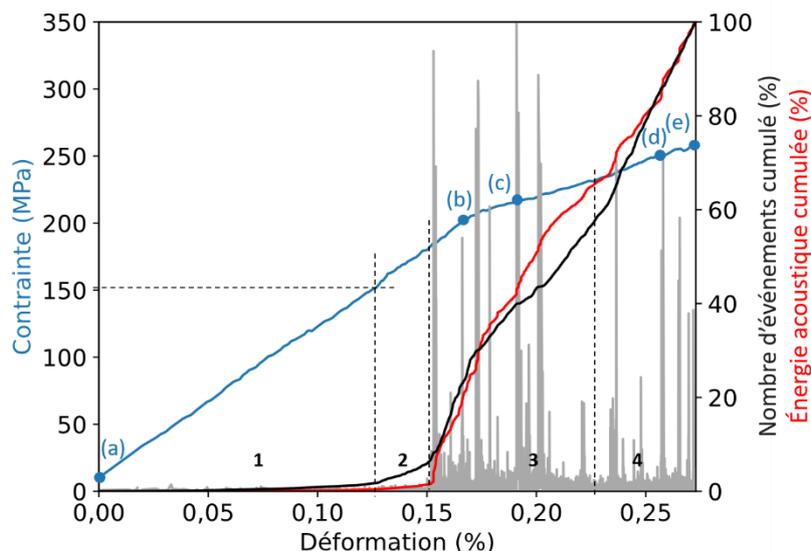


Figure 5-18 : Émission acoustique (événements en gris, nombre cumulé d'événements (%) en noir, énergie cumulée (%) en rouge) et courbe contrainte-déformation en bleu pour une éprouvette de CMC B10G20 sollicitée en traction.

La Figure 5-19 présente la valeur absolue du résidu de corrélation ainsi que le déplacement hors plan sur la surface d'une éprouvette recouverte d'un mouchetis, à différents niveaux de contrainte qui sont reportés en bleu sur le graphique d'émission acoustique (Figure 5-18). Pour cette nuance, la tranche de l'éprouvette n'a pas été photographiée au cours des essais. Jusqu'à 207 MPa de contrainte, aucun endommagement n'est détectable par corrélation d'images, soit dans les deux premiers domaines linéaires 1 et 2. À 207 MPa, une légère décohésion de fibres en surface de l'éprouvette est visible, mais elle n'engendre pas de modification de l'épaisseur de l'éprouvette (images (b)). A 217 MPa, deux décohésions de fragments de torons sont observées, et créent une augmentation locale de l'épaisseur de l'éprouvette (images (c)). Cet instant correspond au changement de linéarité de la courbe de comportement. Elles se propagent à 251 MPa (images (d)), jusqu'à la rupture finale par décohésions inter-torons (images (e)).

À partir des changements de linéarité de la courbe contrainte-déformation, de l'activité acoustique et des images au cours de l'essai, le scénario d'endommagement suivant est proposé pour cette nuance de CMC B10G20 :

- Pas d'endommagement jusqu'au seuil d'endommagement élevé, de 130 MPa en moyenne (domaine 1) ;
- Endommagement diffus de la matrice jusqu'à 185 MPa, par microfissuration et décohésions intra-torons (domaine 2), qui ne modifie pas la courbe contrainte-déformation ;
- Endommagement plus marqué par l'apparition et la propagation de décohésions inter-torons et de délaminages, responsable de la baisse de rigidité de l'éprouvette (domaine 3) ;
- Rigidification de l'éprouvette, peut être due à un réalignement des torons après délaminages, jusqu'à la rupture de l'éprouvette (domaine 4).

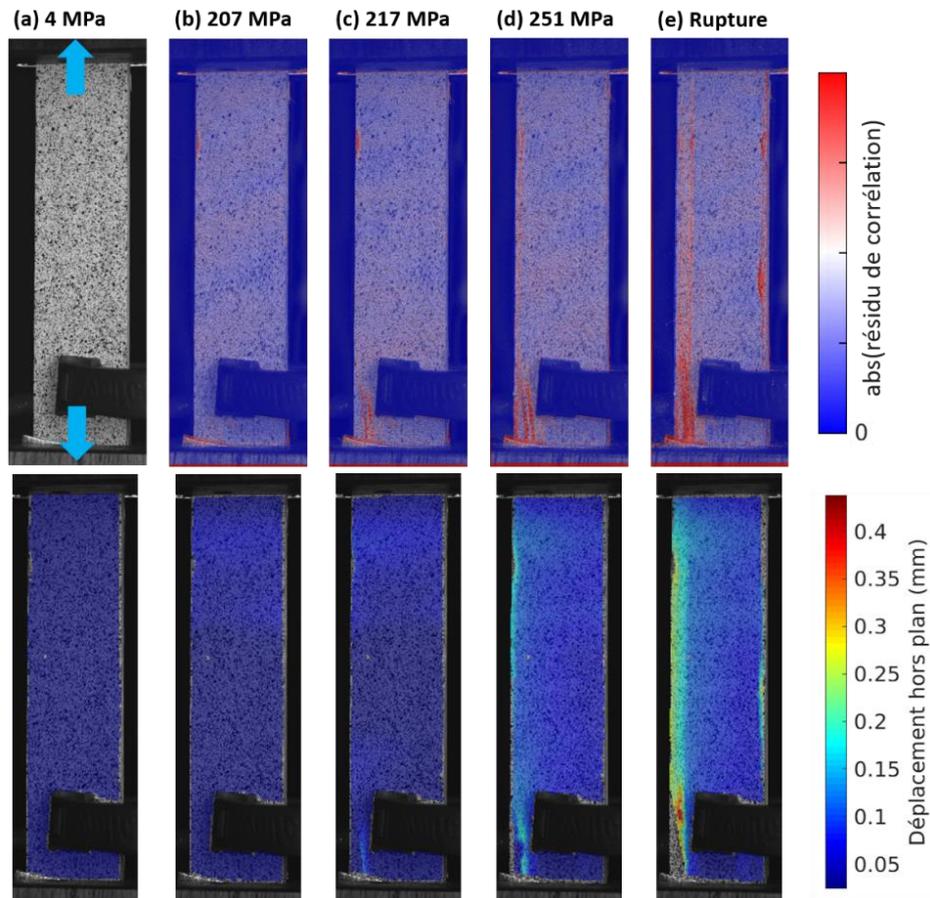


Figure 5-19 : En haut la valeur absolue du résidu de corrélation d'images et en bas le déplacement hors plan en mm de la surface d'une éprouvette de CMC B10G20 pendant un essai de traction, pour les valeurs de contraintes indiquées.

Enfin, le comportement en traction des éprouvettes issues des deux plaques de composition B10G10 est présenté sur la Figure 5-20. Pour cette nuance, le changement de pente vers 40-50 MPa est assez marqué. Il est suivi par un second segment linéaire, de rigidité inférieure, jusqu'à la rupture. Pour l'ensemble des éprouvettes testées, la contrainte à rupture moyenne est de 189 ± 38 MPa tandis que la déformation à rupture moyenne est de $0,22 \pm 0,04$ %. Ainsi, les dispersions sur ces deux propriétés sont sensiblement élevées.

Les courbes d'émission acoustique, dont l'une d'entre elles est présentée sur la Figure 5-18, permettent à nouveau d'étudier l'endommagement de cette nuance de CMC. Le nombre d'événements acoustiques détecté augmente à partir d'une contrainte de l'ordre de 40-50 MPa, correspondant à la rupture de pente observée plus tôt à la fin du domaine 1. Des événements à forte énergie apparaissent très tôt dans l'essai, vers 60 MPa, signes d'un endommagement sévère et continu jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Le seuil d'endommagement mesuré pour l'ensemble des éprouvettes est de 42 ± 5 MPa, et le module d'élasticité moyen dans le premier domaine des courbes de comportement est de 101 ± 12 GPa. Ainsi, les valeurs de rigidité paraissent bien plus resserrées que celles de contraintes ou de déformations, alors que les taux de fibres des deux plaques testées varient de 3 % vol.

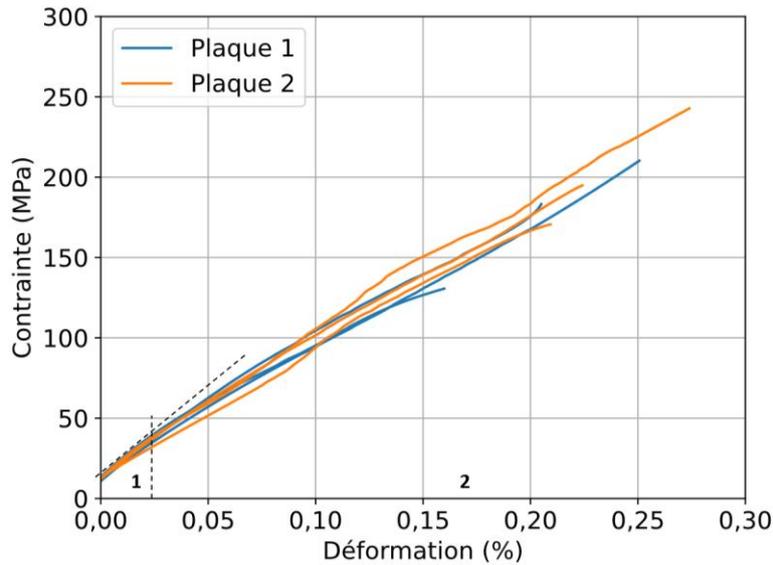


Figure 5-20 : Courbes contrainte-déformation en traction pour toutes les éprouvettes testées de la nuance de CMC B10G10.

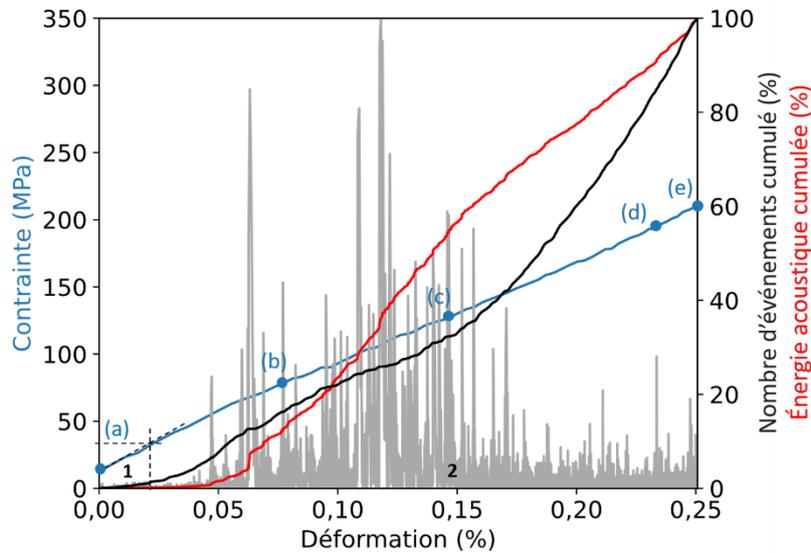


Figure 5-21 : Émission acoustique (événements en gris, nombre cumulé d'événements (%) en noir, énergie cumulée (%) en rouge) et courbe contrainte-déformation en bleu pour une éprouvette de CMC B10G10 sollicitée en traction.

La Figure 5-22 présente la valeur absolue du résidu de corrélation ainsi que le déplacement hors plan sur la surface d'une éprouvette recouverte d'un mouchetis, à différents niveaux de contrainte qui sont reportés en bleu sur le graphique d'émission acoustique (Figure 5-21). Pour cette nuance, la tranche de l'éprouvette n'a pas non plus été photographiée au cours des essais. Les premiers endommagements détectables par corrélation d'images sont à des contraintes inférieures que pour les nuances précédentes, soit à partir de 82 MPa. À cette contrainte (images (b)), un début d'augmentation de l'épaisseur de l'éprouvette est visible grâce aux valeurs de déplacement hors plan, sur la droite de l'éprouvette. Ce gonflement se propage tout au long de l'essai. À 130 MPa, des décohésions de fibres sont visibles sur la gauche de l'éprouvette. À 193 MPa (images (d)), une zone de décohésion inter-toron se distingue par un nouveau gonflement dans l'épaisseur. Enfin, la rupture se produit par décohésions inter-torons et

propagation des délaminages (images (c)). Finalement, l'endommagement du CMC B10G10 est plus catastrophique que pour les nuances précédentes. Le scénario d'endommagement proposé est le suivant :

- Pas d'endommagement dans le premier domaine linéaire pour des contraintes inférieures à 42 MPa ;
- Endommagement apparition et propagation brutale de décohésions inter-torons et de délaminages, jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

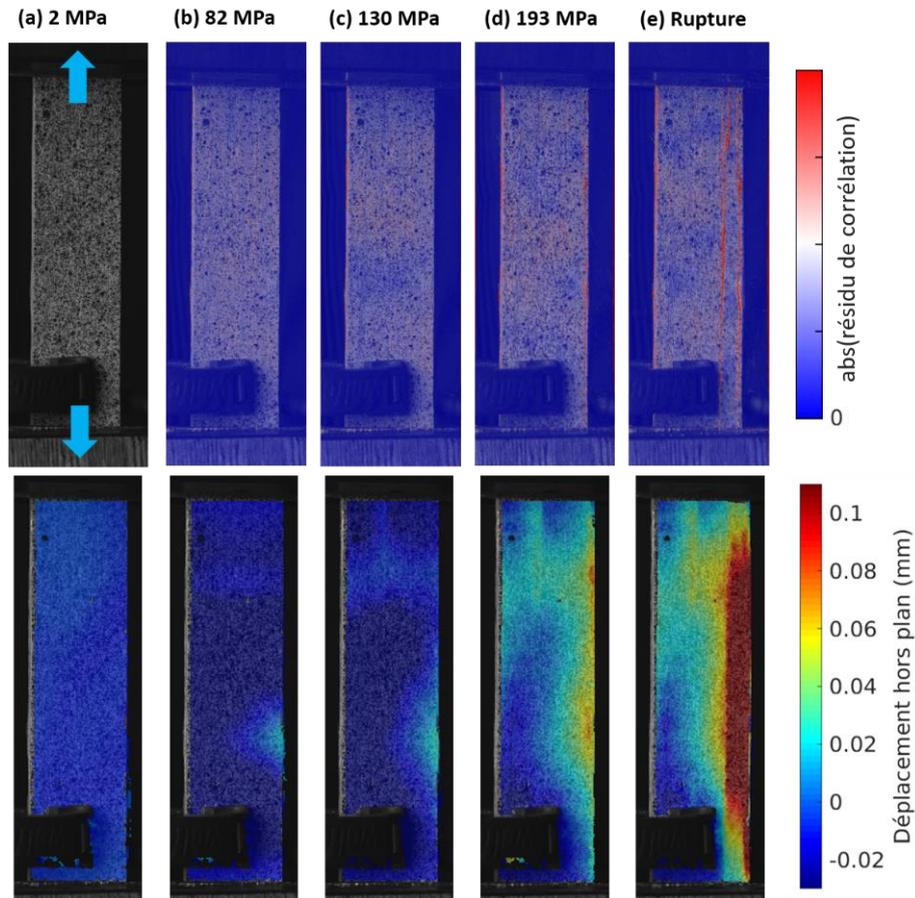


Figure 5-22 : En haut la valeur absolue du résidu de corrélation d'images et en bas le déplacement hors plan en mm de la surface d'une éprouvette de CMC B10G10 pendant un essai de traction, pour les valeurs de contraintes indiquées.

Les enveloppes des faisceaux des courbes contrainte-déformation en traction pour ces 3 nuances de CMC sont tracées sur la Figure 5-23, afin d'en comparer les comportements, tandis que le Tableau 5-4 récapitule les valeurs moyennes des propriétés déterminées. Ainsi, la nuance B10G10 montre un comportement plus fragile que les deux autres, avec des propriétés plus faibles. La nuance B5G20 démontre le moins de dispersion dans les propriétés. Enfin, le CMC B10G20 se démarque des autres par son seuil d'endommagement très élevé, ainsi que son haut module d'élasticité.

Le même ordre de grandeur de valeur du module d'élasticité est mesuré pour les nuances B5G20 et B10G10. Ramenés à un taux de fibres de 50 % vol, les modules d'élasticité sont respectivement de 110 GPa et 89 GPa pour ces CMC, soit toujours bien inférieurs à celui du CMC B10G20 ramené au même taux de fibres (135 GPa). Ainsi, en considérant les taux de fibres, le CMC B10G20 est celui qui présente les propriétés en traction les plus élevées.

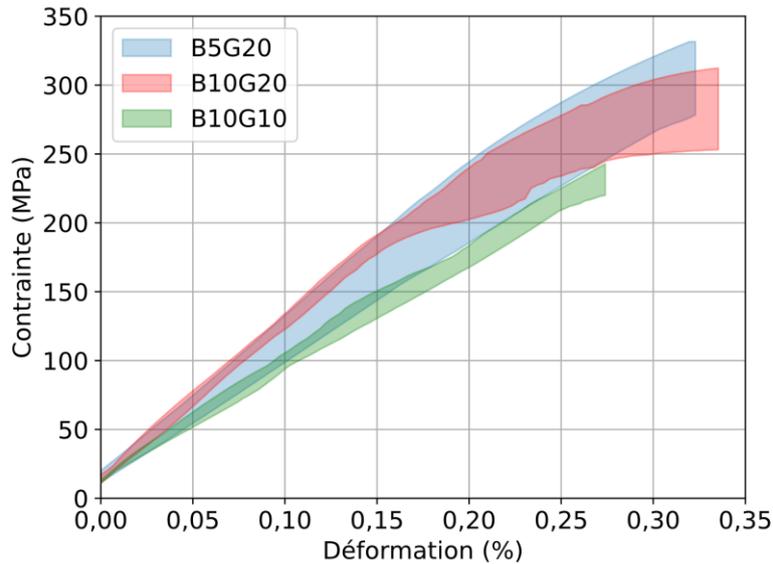


Figure 5-23 : Enveloppes des faisceaux de courbes de comportement en traction obtenus pour les nuances B5G20, B10G10 et B10G20.

	B5G20	B10G20	B10G10
Porosité (%vol)	23 ± 1	23 ± 1	25 ± 1
Taux de fibres (%vol)	52 ± 1	58 ± 2	57 ± 1
Module d'élasticité (GPa)	114 ± 11	159 ± 8	101 ± 12
Seuil d'endommagement (MPa)	46 ± 7	130 ± 21	42 ± 5
Contrainte à rupture (MPa)	292 ± 25	266 ± 36	189 ± 38
Déformation à rupture (%)	0,30 ± 0,02	0,27 ± 0,05	0,22 ± 0,04

Tableau 5-4 : Valeurs moyennes des propriétés en traction de chacune des 3 nuances de CMC.

La Figure 5-24 montre les faces latérales d'une éprouvette de traction, par nuance et après essais de traction. Les modifications d'épaisseur après essai ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse. Pour la nuance B5G20, l'épaisseur de l'éprouvette n'a pas été modifiée pendant l'essai, mais un gonflement se produit au moment de la rupture avec une augmentation de l'épaisseur de 17 % en moyenne. Pour la nuance B10G20 aussi, l'épaisseur reste constante et augmente seulement au moment de la rupture, de 26 % en moyenne. Pour la nuance B10G10, un gonflement dans l'épaisseur est observé pour des contraintes inférieures à la contrainte à rupture, signe de la présence de délaminages qui s'amorcent et se propagent tout au long de l'essai. Une augmentation de l'épaisseur de 36 % en moyenne est mesurée. Des délaminages traversants sur la largeur de l'éprouvette sont présents à quasiment chaque inter-plies, caractéristiques d'une propagation très rapide juste avant la rupture par délaminage complet de l'éprouvette (Figure 5-24 (c)).

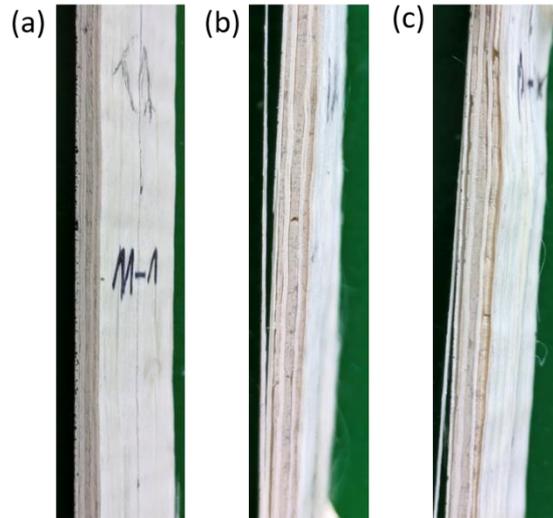


Figure 5-24 : Faces latérales d'éprouvettes de traction après rupture pour les CMC (a) B5G20, (b) B10G20 et (c) B10G10. L'éprouvette B5G20 semble intègre. Des décohesion inter-torons et des délaminages sont visibles pour l'éprouvette B10G20. L'éprouvette B10G10 montre des délaminages entre chaque pli.

Les propriétés en traction mesurées pour chaque nuance de CMC étudiée (Tableau 5-4) peuvent être comparées avec celles disponibles dans la littérature, qui concernent plutôt des CMC à matrice faible renforcés par des tissus 2D de fibres Nextel™. Il convient malgré tout d'être vigilant dans les comparaisons puisqu'il y a des différences majeures dans l'architecture fibreuse. Classiquement, les plis sont constitués d'un tissé 2D (satin de 8) de torons de 1500 deniers. Pour les CMC élaborés par imprégnation de mèches, un pli est unidirectionnel et constitué de plusieurs torons de 20 000 deniers. La production de ces torons plus gros conduit à des fibres moins rondes que celles trouvés dans les tissus les plus classiques [95]. Le passage des plis 2D aux plis UD conduit aussi à une diminution de l'ondulation des fibres.

L'effet du changement de tissage a déjà été étudié par Pritzkow *et al.* [95]. Ils ont notamment considéré les deux types de renforts précédents (tissus 2D constitués de torons de 1500 deniers et mèches de 20000 deniers dans des tissus semi-UD) ainsi que leur influence sur les propriétés mécaniques de CMC. Ils ont conclu que les contraintes à rupture des fibres individuelles et d'un toron diminuaient avec l'augmentation du dernier, légèrement pour des deniers compris entre 1500 et 4500, et plus fortement pour 10 000 et 20 000 deniers. Les contraintes à rupture des composites élaborés à partir des différents torons suivent la même tendance que les résistances des torons elles-mêmes. Cependant, dans ces travaux le procédé d'imprégnation n'a pas été adapté au changement de toron et la diminution de la contrainte à rupture des composites peut donc aussi être une conséquence du procédé d'élaboration. Concernant le module d'élasticité, l'état de l'art ne donne pas d'information sur les torons à fort denier.

Le matériau le plus proche dans la littérature semble être le CMC 2D ONERA [1–3], qui possède 49 % vol de fibres et 24 % vol de porosité ainsi qu'une matrice en alumine pure. Pour rappel, le celui-ci montre une contrainte à rupture de 260 MPa, une déformation à rupture de 0,30 % et un module d'élasticité de 134 GPa [1]. Le module d'élasticité supérieur mesuré pour la nuance B10G20 (159 GPa) peut s'expliquer par un taux de fibres également plus élevé (58 % vol). Rapportés au même taux de fibres de 50 % vol, les modules d'élasticité de la nuance B10G20 et du CMC 2D ONERA sont égaux

(137 GPa). Au contraire des travaux de Pritzkow *et al.*, les propriétés à ruptures du CMC 2D sont similaires à celles obtenues pour les CMC de nuances B5G20 et B10G20. La rupture des CMC élaborés par imprégnation de mèches en continu ayant été provoquée par la propagation de délaminages, il est probable que la perte de propriété à rupture des fibres ait été masquée par une rupture de l'éprouvette pour des niveaux de chargement plus faibles.

5.3.3 Conclusions partielles

Il apparaît que le comportement mécanique en flexion 4 points et en traction dépend fortement de la suspension de départ des CMC, à la fois à cause de la différence d'adaptation de la suspension au procédé d'élaboration et à cause de la composition de la matrice elle-même. Ainsi, la composition B10G10 possède les plus faibles propriétés (module d'élasticité, contrainte et déformation à rupture). Cela est dû à la faible liaison inter-plis de cette nuance plutôt qu'à la composition de la matrice, démontrée lors de l'étude des microstructures des matériaux du chapitre 4. De ce fait, la propagation de délaminages se fait rapidement jusqu'à la rupture précoce des éprouvettes de la nuance B10G10. Cette plus faible résistance mécanique est liée à la mauvaise compatibilité de la suspension B10G10 au procédé d'imprégnation et à l'élaboration de CMC. Les mèches imprégnées avec cette suspension ont montré une plus faible hygroscopie et flexibilité que les mèches imprégnées par les suspensions contenant une teneur plus élevée en glycérol (B5G20 et B10G20).

Au contraire, les nuances comportant plus de glycérol dans la suspension, et donc possédant une cohésion plus forte entre les plis, montrent un comportement plus proche de celui attendu d'un composite oxyde/oxyde, avec une déviation à la linéarité en fin d'essai de traction. Pour la nuance B5G20, une valeur du seuil d'endommagement classique pour ce type de matériau est retrouvée, de l'ordre de 46 MPa. Pour le CMC B10G20, ce seuil d'endommagement est largement réhaussé, vers 130 MPa. Probablement qu'augmenter la teneur en boehmite dans la matrice a permis de limiter le nombre de défauts dans la matrice en limitant le retrait de frittage. Cela pourrait avoir décorrélé les ruptures intra-torons et ainsi amélioré la résistance de la matrice. Cette dernière commence à subir un endommagement à des contraintes supérieures. Au-delà du seuil d'endommagement, apparaît un endommagement relativement diffus, via des mécanismes de propagations de délaminages ou bien de décohésions inter-torons qui ne provoquent pas la rupture directe des éprouvettes. Des essais de traction in-situ sous MEB ou sous tomographie pourraient permettre de valider les seuils d'endommagement déterminés. Cela peut aussi être lié à la plus forte adaptabilité des mèches imprégnées avec la suspension B10G20 au procédé d'élaboration de CMC, qui permettrait un meilleur empilement et un meilleur étalement de la matrice au cours de l'autoclavage.

La différence de seuil d'endommagement entre B5G20 et B10G20 peut sans doute s'expliquer par la différence de composition de la matrice elle-même. En effet, le chapitre précédent a montré l'influence du taux de boehmite sur le frittage de la matrice alumine-boehmite. Pour une teneur de 5 % m en boehmite, cette influence est minime. Pour 10 %m, la boehmite limite le retrait de l'alumine et augmente la porosité de la matrice une fois frittée. De plus, il a été montré que le taux de fissures de

retrait était moindre dans ce composite. Les différences de seuils d'endommagement des deux natures de matrice restent à confirmer, par exemple par des essais d'indentation sur les deux matrices.

5.3.4 Comportement mécanique en traction de la plaque réalisée par AFP

Le comportement mécanique en traction de la plaque de composition B5G20 réalisée par dépôt automatisé de fibres a été étudié en fin de thèse à l'ICA, afin de vérifier si cette plaque possédait les mêmes caractéristiques que celle drapée manuellement. Deux éprouvettes de dimension 180 mm x 16 mm x épaisseur ont été testées, sur une machine MTS série 810 avec un extensomètre de marque MTS pour seule instrumentation. La courbe de comportement de ces deux éprouvettes testées est présentée sur la Figure 5-25.

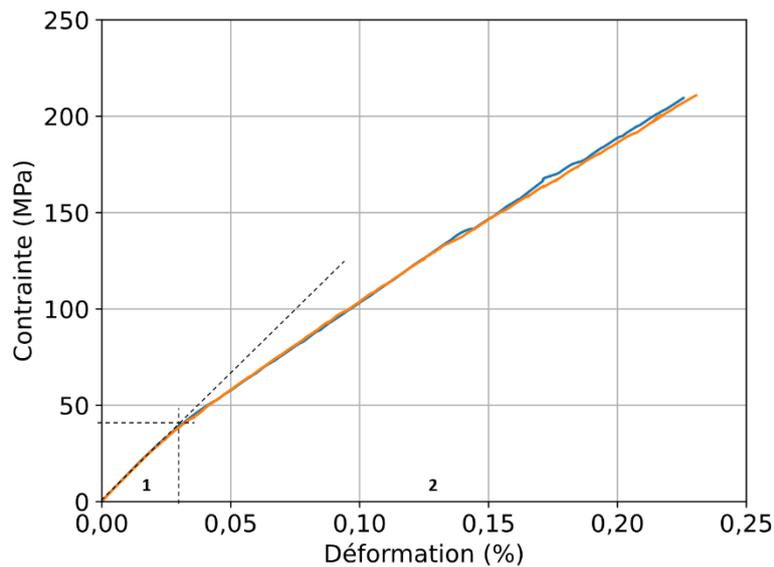


Figure 5-25 : Courbes contrainte-déformation en traction pour deux éprouvettes de CMC 8 plis issues de la plaque réalisée par AFP à partir de la suspension B5G20.

Le Tableau 5-5 récapitule les propriétés en traction de la plaque de nuance B5G20 élaborée par AFP et rappelle également celles des plaques de même nuance drapées manuellement. Le seuil d'endommagement est plus visible que précédemment, notamment car ces essais ont été instrumentés avec un extensomètre. Il est déterminé graphiquement comme correspondant à la première rupture de pente des courbes contrainte-déformation. Il est évalué à 40 ± 2 MPa, soit du même ordre de grandeur que celui déterminé à l'aide des événements acoustiques sur les plaques de la même nuance drapées à la main.

Le module d'élasticité, correspondant à la pente du premier segment linéaire (domaine 1), vaut 137 ± 1 GPa. Il est bien supérieur à celui mesuré en moyenne pour la plaque drapée à la main. Pour cette dernière, la déformation avait été suivie par corrélation d'image au cours de l'essai, et peu d'images avaient été enregistrées pour des contraintes inférieures au seuil d'endommagement (46 ± 7 MPa). Une autre hypothèse qui expliquerait l'augmentation du module d'élasticité dans le cas de la plaque réalisée

par AFP est la réduction de l'ondulation des fibres obtenue grâce au rouleau presseur de la machine de dépose, qui aurait tendance à maximiser la fraction de fibres dans la direction de chargement.

Enfin, les propriétés à rupture obtenues sur la plaque élaborée par AFP sont bien inférieures à celles mesurées sur les plaques drapées manuellement. Cette observation mérite d'être approfondie. Les valeurs de porosité et taux de fibres des plaques sont similaires, mais des variations locales en taux de fibres dues à des espacements (gaps) entre les mèches observées lors de la dépose AFP sont à prendre en compte, et pourraient expliquer les différences de propriétés à rupture.

	Plaque AFP	Plaques drapées manuellement
Porosité (%vol)	22 ± 1	23 ± 1
Taux de fibres (%vol)	50 ± 2	52 ± 1
Module d'élasticité (GPa)	137 ± 1	114 ± 11
Seuil d'endommagement (MPa)	40 ± 2	46 ± 7
Contrainte à rupture (MPa)	210 ± 1	292 ± 25
Déformation à rupture (%)	0,23 ± 0,00	0,30 ± 0,02

Tableau 5-5 : Valeurs moyennes des propriétés en traction pour toutes les plaques de composition B5G20.

Dans le domaine des Composites à Matrices Organiques (CMO), où la dépose automatisée de fibres est mieux maîtrisée, des études s'intéressent à l'influence des défauts induits par le placement de fibres automatisée sur les performances mécaniques des stratifiés. Ces défauts peuvent être par exemple des espacements entre les mèches (gaps) ou des chevauchements entre mèches (overlaps). Il est admis que les gaps ont tendance à diminuer la résistance mécanique des composites, tandis que les overlaps ont tendance à augmenter la résistance locale. Cependant, l'influence des gaps ou overlaps sur les propriétés mécaniques des composites semble dépendre de la taille du défaut considéré. Croft *et al.* [143] ont montré dans leur étude une variation de la résistance en traction d'un stratifié produit par AFP de seulement ± 3 % lors de la présence de gaps. Suemasu *et al.* [144] se sont intéressés à l'impact de gaps de la largeur d'une demie mèche, et ont montré une réduction de la contrainte à rupture en traction de 18 %. Aucune étude sur le sujet concernant les CMC n'est connue à ce jour. Néanmoins, de nombreux gaps ont été observés lors de la dépose AFP dans le chapitre 4, et il est probable que ces derniers aient un impact sur la diminution des propriétés à rupture de la plaque réalisée par AFP.

5.4 Élaboration de CMC à matrice à répartition bimodale de la granulométrie

L'introduction d'une poudre d'alumine de granulométrie inférieure à celle déjà présente dans la matrice a été une piste explorée pour améliorer la ténacité de la matrice.

5.4.1 Influence sur les suspensions

Premièrement, l'influence de l'introduction d'alumine nanométrique dans les suspensions formulées précédemment a été étudiée. Les suspensions B5G20 et B10G20, qui donnent les CMC avec les meilleures santé-matière et résistances mécaniques, ont été retenues. Deux nouvelles suspensions ont été formulées, à partir de la même base mais en remplaçant 10 %m de la poudre d'alumine initiale (poudre SM8) par une poudre d'alumine nanométrique. Cette alumine fine est introduite sous forme de suspension colloïdale de particules de diamètre médian 0,05 μm . Les suspensions contenant de la poudre nanométrique seront notées B5G20N et B10G20N. Comme dans le chapitre 3, elles seront notées « _c » lorsqu'il s'agit des suspensions concentrées, *i.e.* formulées à 30 %vol d'alumine. Le comportement rhéologique et la stabilité de ces suspensions seront analysés dans cette section, en comparaison avec les résultats présentés précédemment sur les suspensions de référence sans la poudre nanométrique (*i.e.* B5G20 et B10G20).

La Figure 5-26 (a) présente le comportement rhéologique des suspensions formulées à 30 %vol d'alumine : B5G20_c, B5G20N_c, B10G20_c et B10G20N_c. Un comportement rhéofluidifiant peut être observé pour toutes les suspensions étudiées, ainsi que des valeurs de viscosité à la vitesse de cisaillement de référence (0,4 s^{-1}) bien supérieures à la gamme admissible. De la même manière que dans la première étude sur les suspensions (cf. chapitre 3), les suspensions avec la poudre nanométrique ont été diluées afin de se ramener dans une gamme de viscosité compatible avec la ligne d'imprégnation. La Figure 5-26 (b) présente le comportement rhéologique des suspensions après dilution et le Tableau 5-6 récapitule les valeurs de viscosité à la vitesse de cisaillement de référence (0,4 s^{-1}) et le pH mesuré.

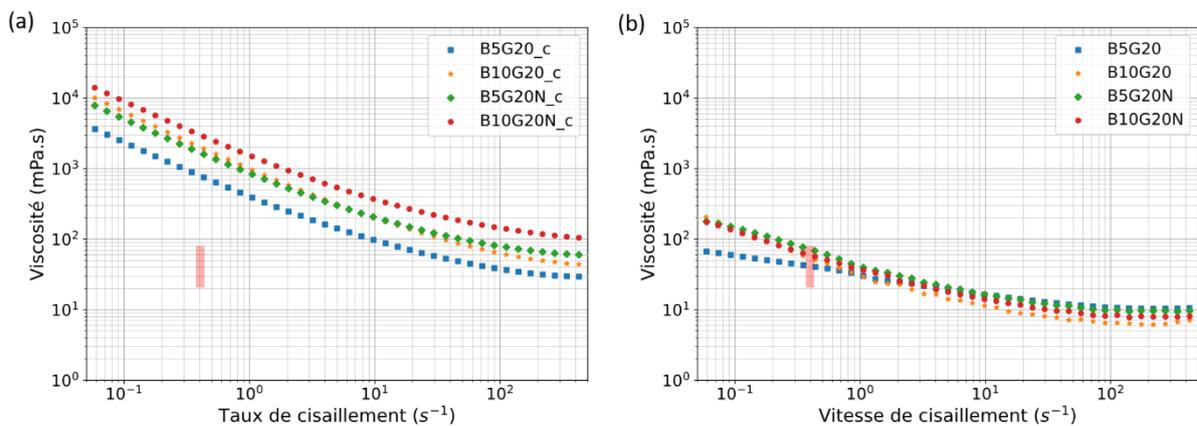


Figure 5-26 : Comportement rhéologique des suspensions avec et sans poudre nanométrique (a) à 30 %vol d'alumine et (b) après dilution. En rose la zone cible.

Le remplacement de 10 %m de l'alumine SM8 par de l'alumine nanométrique résulte en une augmentation de la viscosité de la suspension, quelle que soit la teneur en boehmite et pour toutes les vitesses de cisaillement considérées. La viscosité au plateau newtonien (à 500 mPa.s) est doublée lors de l'introduction de poudre nanométrique, pour les deux teneurs en boehmite étudiées. La poudre d'alumine nanométrique possède une surface spécifique 26 fois supérieure à celle de la poudre micrométrique. Ainsi, des ions H⁺ sont greffés en plus grand nombre à la surface des particules nanométrique, ce qui enrichit la suspension en OH⁻ et a pour effet d'augmenter le pH et de déstabiliser la suspension.

	B5G20_c	B10G20_c	B5G20N_c	B10G20N_c
η à 0.4 s⁻¹ (mPa.s)	834	2057	1710	3041
pH	3,4	3,5	4,1	4,3

Tableau 5-6 : Valeurs de viscosité à 0,4 s⁻¹ et de pH des suspensions concentrées, avec et sans poudre nanométrique.

Après dilution, les comportements des suspensions sont presque Newtoniens, avec des valeurs de *n* qui se rapprochent de 1. Les valeurs de viscosité mesurées à la vitesse de cisaillement de référence (cf. Tableau 6) sont toutes comprises dans la gamme de viscosité admissible (20-80 mPa.s). Puisque les viscosités de départ sont bien au-delà de la gamme admissible, les niveaux de dilution sont élevés et les taux de charge en alumine fortement réduits (~15-20% vol). Les niveaux de dilution sont plus élevés pour les suspensions contenant 20 %m de boehmite, car ces dernières démontrent des valeurs viscosités initialement plus importantes. Les dilutions n'affectent pas les valeurs de pH des suspensions, qui restent supérieures à 4. Il faut préciser que c'est le pH pour lequel la boehmite commence à gélifier [83].

	B5G20	B10G20	B5G20N	B10G20N
Niveau de dilution massique	17	40	33	50
Taux de charge en alumine (%vol)	22	16	17	14
η à 0.4 s⁻¹ (mPa.s)	58	42	72	59
pH	3,7	3,5	4,2	4,3

Tableau 5-7 : Niveau de dilution massique, taux de charge en alumine résultant, valeurs de viscosité à 0,4 s⁻¹ et de pH des suspensions diluées, avec et sans poudre nanométrique.

L'impact de la poudre nanométrique sur la stabilité des suspensions contenant de la boehmite a été évalué par des tests de sédimentation. Les hauteurs relatives des sédiments en fonction du temps sont tracées sur la Figure 5-27, ainsi que les régressions linéaires pour calculer les vitesses de sédimentation.

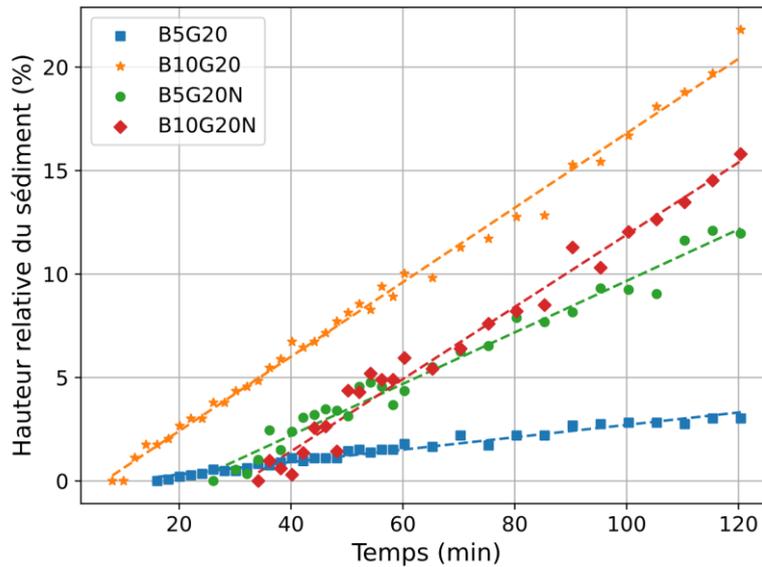


Figure 5-27 : Evolutions de la hauteur relative du sédiment en fonction du temps pour les suspensions avec et sans alumine nanométrique.

Pour les suspensions diluées ne contenant pas de poudre nanométrique, un sédiment apparaît dès le début de l'essai et croît de façon constante, plus rapidement pour une quantité de boehmite plus importante (B10G20). Pour les suspensions diluées qui contiennent de l'alumine nanométrique, le phénomène de sédimentation apparaît plus tardivement : entre 25 et 35 minutes.

Pour les suspensions contenant 10 %m de boehmite, la poudre nanométrique ne semble pas avoir d'impact sur la vitesse de sédimentation, qui reste de l'ordre de $0,18 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$. Pour les suspensions à 5 %m de boehmite, l'effet de la poudre nanométrique est bien plus marqué. Cette dernière accélère franchement la sédimentation, en multipliant par 4 sa vitesse de sédimentation ($0,03 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$ pour B5G20 et $0,12 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$ pour B5G20N). Ainsi, la poudre nanométrique joue sur le pH mais de possibles interactions entre la boehmite et le précurseur colloïdal et le processus de gélification de la boehmite sont également à prendre en compte et peuvent déstabiliser la suspension.

Les courbes granulométriques de la suspension contenant 5% m de boehmite, avec et sans poudre nanométrique sont présentées en Figure 5-28. La poudre nanométrique a évidemment tendance à décaler les tailles de particules vers des valeurs plus faibles, faisant passer la valeur de d_{50} de $0,310 \mu\text{m}$ à $0,261 \mu\text{m}$.

En réduisant la taille des particules constituant la matrice, il est attendu que la poudre nanométrique accélère le frittage de la matrice. Afin de contrôler cela, des essais dilatométriques ont été mis en œuvre sur des pastilles élaborées à partir de poudres de mêmes compositions que les suspensions étudiées dans ce paragraphe. Les pastilles contenant seulement de la poudre d'alumine SM8 et de la boehmite sont nommées B5 et B10, en fonction de la teneur en boehmite. Les pastilles contenant les deux granulométries de poudre d'alumine sont nommées B5N et B10N. La Figure 5-29 décrit la déformation suivant l'épaisseur des pastilles de matrice au cours du même cycle de frittage à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air que celui utilisé pour l'élaboration des composites.

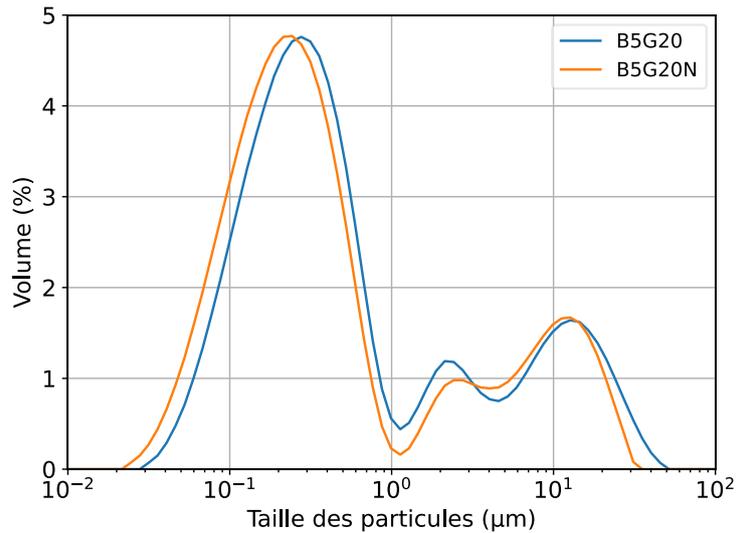


Figure 5-28 : Courbes granulométriques de suspensions avec (B5G20N) et sans (B5G20) alumine nanométrique.

Pour 5 %m de boehmite, l'introduction de poudre nanométrique d'alumine diminue le retrait de frittage, de 2,1 % et augmente significativement, de 13%, la porosité de la pastille frittée. Pour 10 %m de boehmite, au contraire, la poudre nanométrique augmente le retrait de frittage de 4,4 % et augmente légèrement la porosité après frittage, de 2 % (augmentation liée à une fissuration plus importante).

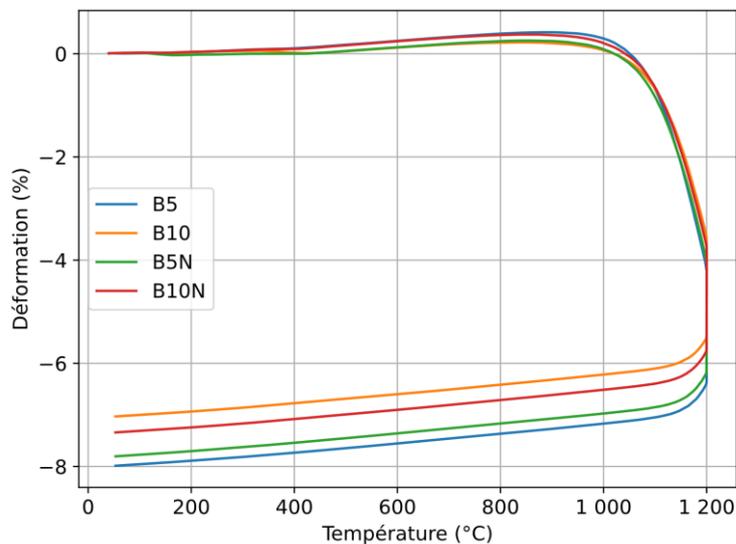


Figure 5-29 : Variation d'épaisseur de pastilles de matrice au cours d'un frittage à 1200 °C, avec et sans poudre nanométrique.

5.4.2 Influence sur la microstructure des composites

Des composites 8 plis $[0/90/0/90]_s$ ont été élaborés à partir des suspensions B5G20N et B10G20N, de la même manière que celle décrite dans le chapitre 4. Après frittage à 1200 °C, une mesure de la porosité par la poussée d'Archimède a été réalisée sur chacune des plaques réalisées. Une plaque de composition B5G20N présentait 25 % vol de porosité et 51 % vol de fibres. Une plaque de composition B10G20N présentait 30 % vol de porosité et 52 % vol de fibres. Un contrôle non destructif par thermographie IR a été mis en place. Les cartographies de diffusivité thermique mesurées pour les deux

plaques avec de la poudre nanométriques sont présentées sur la Figure 5-30 (a) et (b). Les deux plaques démontrent une large zone centrale à diffusivité thermique fortement réduite, indiquant une forte porosité locale comme il a déjà été vu dans le chapitre 4.

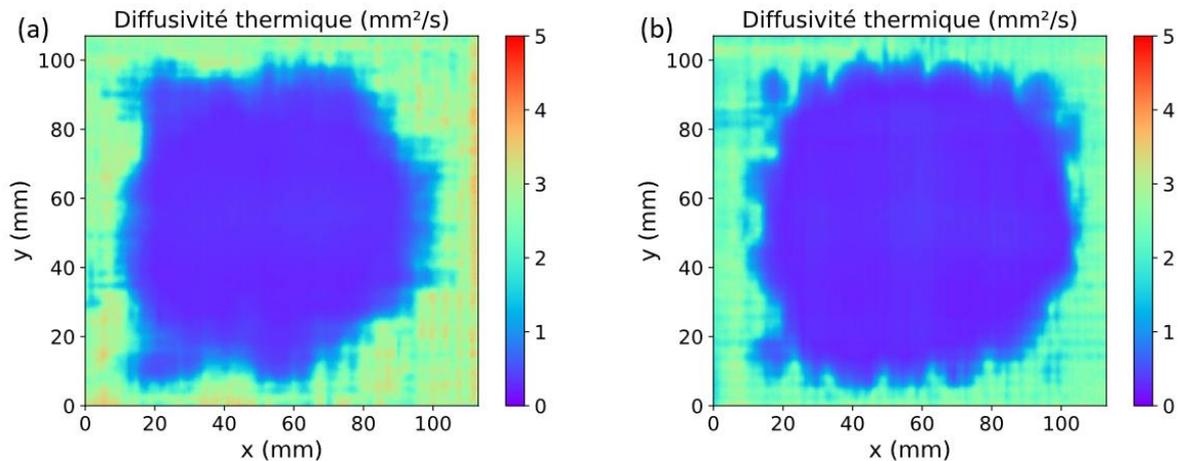


Figure 5-30 : Cartographies des diffusivités thermiques pour des plaques de CMC frittées à 1200 °C, de compositions (a) B5G20N, (b) B10G20N.

Afin de caractériser de la répartition de la porosité dans ces deux CMC, des observations au microscope optique d'une coupe des plaques sur toute la longueur ont été réalisées et sont présentées sur la Figure 5-31 (a) et (b). Des observations à plus fort grossissement, réalisées au MEB, sont présentées sur la Figure 5-32 (a) et (b). Pour le CMC B5G20N, une forte porosité matricielle est visible à la fois aux échelles macroscopique et microscopique. Il s'agit de larges porosités intra-torons et de zones sèches. Pour le CMC B10G20N, la porosité matricielle semble réduite mais d'importants délaminages sont responsables de l'augmentation de la porosité totale mesurée par méthode d'Archimède. Des délaminages traversants sur toute la longueur de l'éprouvette sont notamment visibles sur la Figure 5-31 (b), ce qui explique aussi les résultats de diffusivité thermique. Ainsi, le remplacement d'une partie de la poudre d'alumine SM8 par une poudre de granulométrie plus fine n'a pas eu l'effet escompté pour ces deux nuances de matériaux, qui démontrent des microstructures moins homogènes que sans la poudre nanométrique. Néanmoins, il semble que l'effet de la poudre nanométrique dépende de la quantité de boehmite contenue dans la suspension. Pour aller plus loin, il faudrait étudier les interactions entre la boehmite et l'alumine nanométrique.

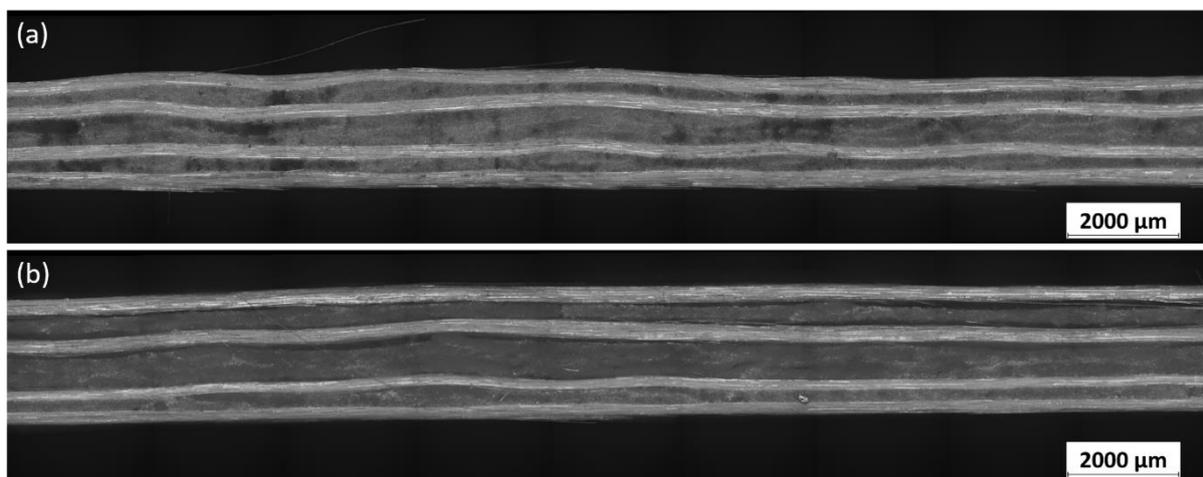


Figure 5-31 : Microstructures observées sur des coupes polies de plaques de CMC frittées à 1200 °C de compositions (a) B5G20N, (b) B10G20N (Images optiques).

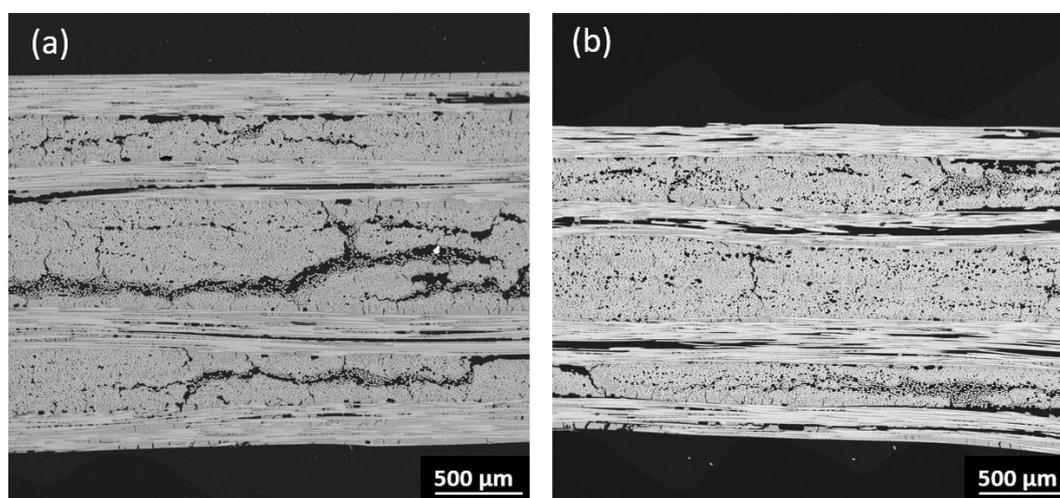


Figure 5-32 : Microstructures observées sur des coupes polies de plaques de CMC frittées à 1200 °C de compositions (a) B5G20N, (b) B10G20N (Images MEB).

Une idée pour limiter les défauts de microstructures de ces nuances comportant une poudre nanométrique a été de diminuer la température de frittage, de sorte à réduire le retrait et à limiter la formation de pores intra-torons ou de délaminages lors du frittage. La température de frittage a ainsi été réduite à 1150 °C, et la durée du palier isotherme (15 minutes) est conservée.

Pour la composition B5G20N, cela n'a pas eu d'influence sur la microstructure obtenue. La plaque obtenue montre 49 % vol de fibres et 28 % vol de porosité. Une porosité élevée est détectable à la fois en thermographie infra-rouge (Figure 5-33 (a)), et sur les clichés optiques (Figure 5-34 (a)) ou MEB (Figure 5-35 (a)). Cette dernière est répartie de la même manière que pour la même nuance frittée à 1200 °C.

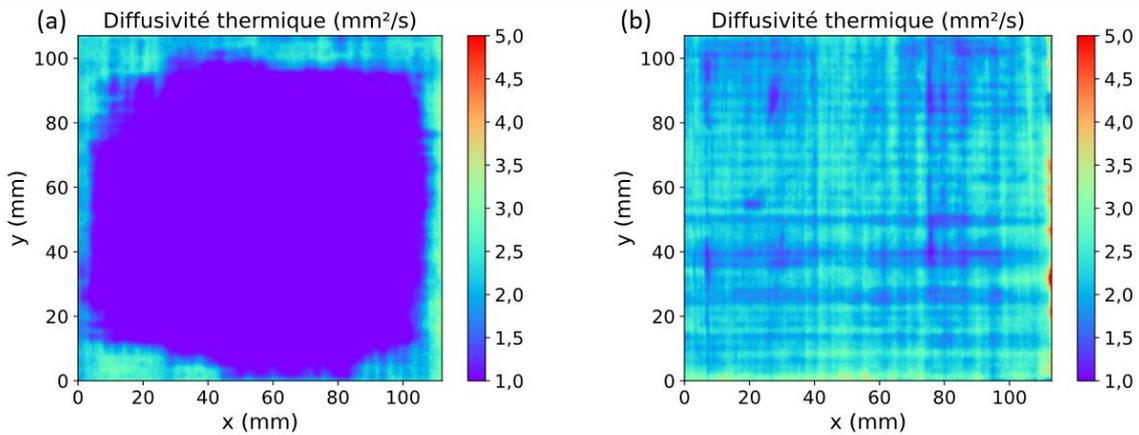


Figure 5-33 : Cartographies des diffusivités thermiques pour des plaques de CMC frittées à 1150 °C, de composition (a) B5G20N, (b) B10G20N.

Cependant, pour la nuance B10G20N la diffusivité thermique (Figure 5-33 (b)) paraît beaucoup plus homogène sur toute la plaque. Il s'agit de la seule plaque comportant de la poudre nanométrique qui présente une diffusivité thermique homogène. Elle vaut en moyenne $2,16 \pm 0,34 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette plaque présente 55 % vol de fibres et 24 % vol de porosité, soit une porosité réduite comparée à la plaque de même composition frittée à 1200 °C. La microstructure de ce CMC observée au microscope optique (Figure 5-34 (b)) ne présente pas de porosité intra-torons particulièrement élevée, ni de délaminages. De plus, la microstructure observée plus finement au MEB (Figure 5-35 (b)) se révèle prometteuse : très peu de porosité est visible ainsi qu'une forte homogénéité. Parmi toutes les microstructures étudiées au cours de ces travaux de thèse, il s'agit de la plaque de CMC qui présente le moins de défauts. Il semble que pour la nuance B10G20N, la diminution de la température de frittage à 1150°C limite l'apparition de délaminages dans le matériau. Étant donné les microstructures observées dans ce paragraphe, la nuance comportant de la poudre nanométrique B10G20N frittée à 1150 °C sera la seule étudiée en matière de comportement mécanique.

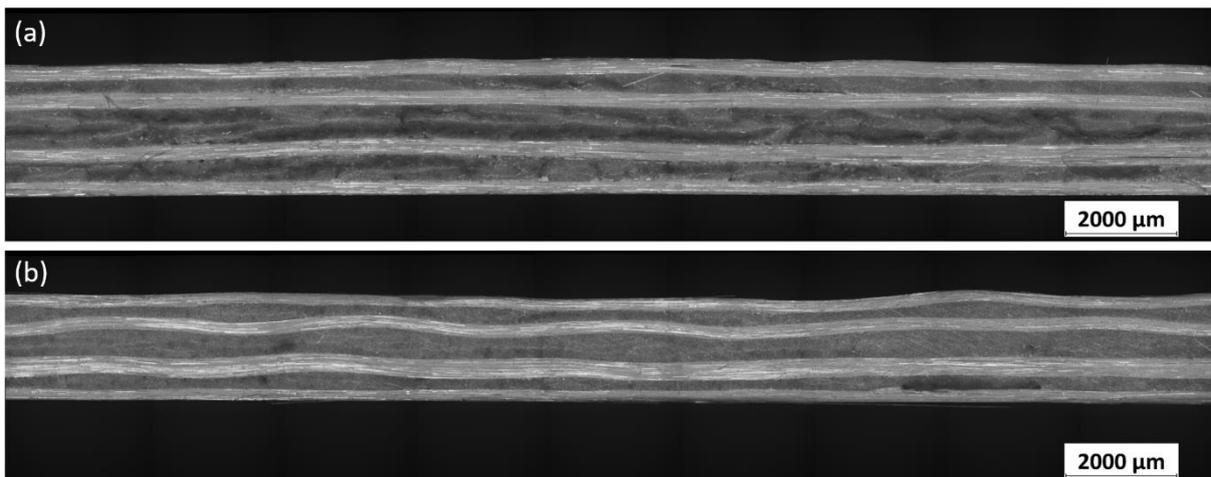


Figure 5-34 : Microstructures observées sur des coupes polies de plaques de CMC frittées à 1150 °C de compositions (a) B5G20N, (b) B10G20N (Images optiques).

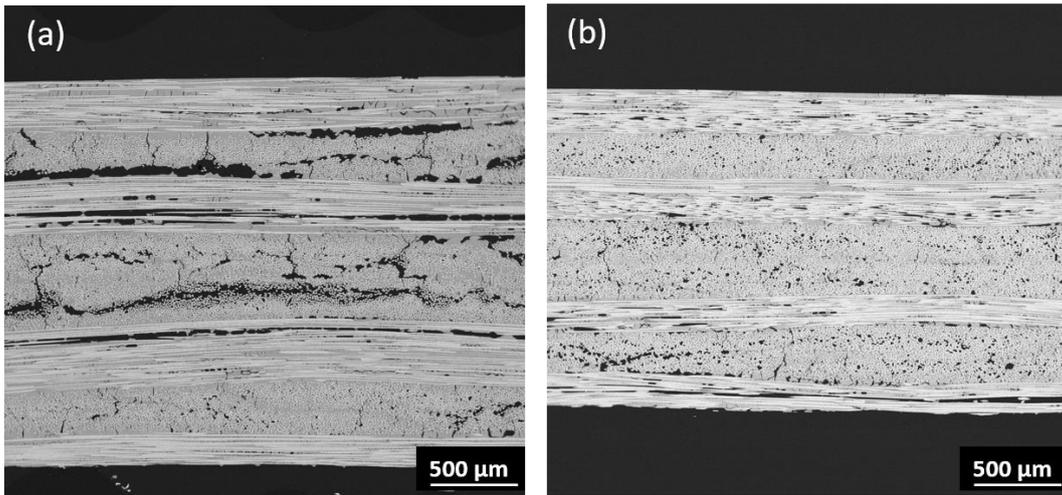


Figure 5-35 : Microstructures observées sur des coupes polies de plaques de CMC frittées à 1150 °C de compositions (a) B5G20N, (b) B10G20N (Images MEB).

5.4.3 Influence sur le comportement mécanique en traction

Les courbes de comportement en traction des éprouvettes tirées de la plaque de composition B10G20N frittée à 1150 °C sont présentées sur la Figure 5-36. Pour chaque éprouvette, la même porosité (23 ± 1 % vol) est mesurée. Quatre domaines sont observables : un premier domaine linéaire, suivi d'un second quasi-linéaire, une troisième avec une pente sensiblement plus faible, puis d'une dernière partie avec augmentation de la rigidité jusqu'à la rupture finale. Une éprouvette sur les 3 testées ne présente pas de rechargement, mais un segment linéaire jusqu'à la rupture. Les valeurs moyennes de contraintes et déformations à rupture valent respectivement 231 ± 15 MPa et $0,31 \pm 0,02$ %.

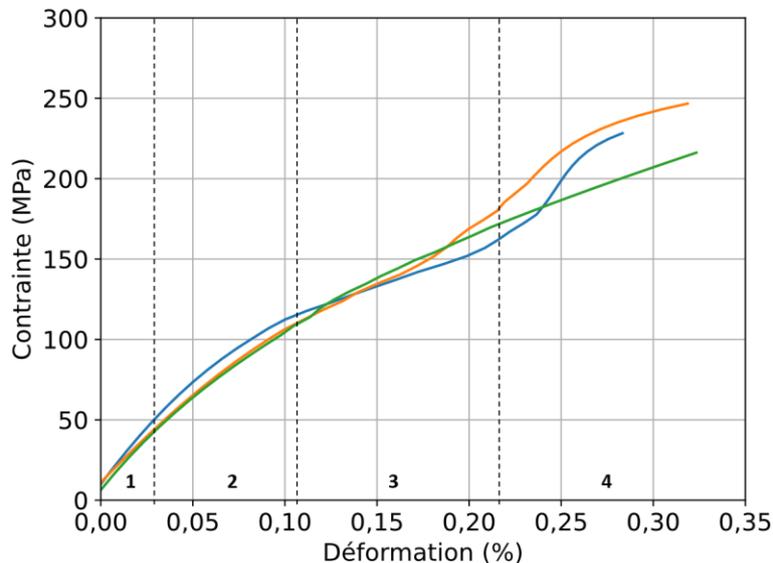


Figure 5-36 : Courbes contrainte-déformation en traction pour toutes les éprouvettes testées de la plaque de CMC B10G20N frittée à 1150 °C.

L'étude des événements acoustiques pendant l'essai permet de mieux comprendre le processus d'endommagement de cette nuance de CMC. La courbe d'émission acoustique d'une éprouvette est

présentée sur la Figure 5-37. Le nombre d'événements acoustiques commence à augmenter vers 42 MPa, soit la fin du premier domaine linéaire 1. Un premier seuil d'endommagement peut être défini à ce niveau, il correspondrait à un premier mécanisme d'endommagement limité de la matrice, par fissuration. En considérant l'évolution de la pente ainsi que le début des événements acoustiques, un seuil d'endommagement moyen de 53 ± 15 MPa a été déterminé à partir des résultats obtenus sur les trois éprouvettes testées. Les événements énergétiques débutent à des niveaux de contrainte légèrement supérieurs, entre 65 et 100 MPa selon les éprouvettes et sont caractéristiques de l'apparition et l'évolution progressive d'un endommagement matricielle d'abord léger, puis plus marqué.

Le nombre d'événements augmente rapidement au départ, puis ralentit à partir d'une contrainte égale à 110 MPa. Cela correspond à l'entrée dans le domaine 3, qui est caractérisé par relativement peu d'événements acoustiques, mais des événements à forte énergie, ainsi qu'une forte diminution de la rigidité apparente de l'éprouvette. Dans le domaine 4, l'activité acoustique s'accélère jusqu'à la rupture finale de l'éprouvette.

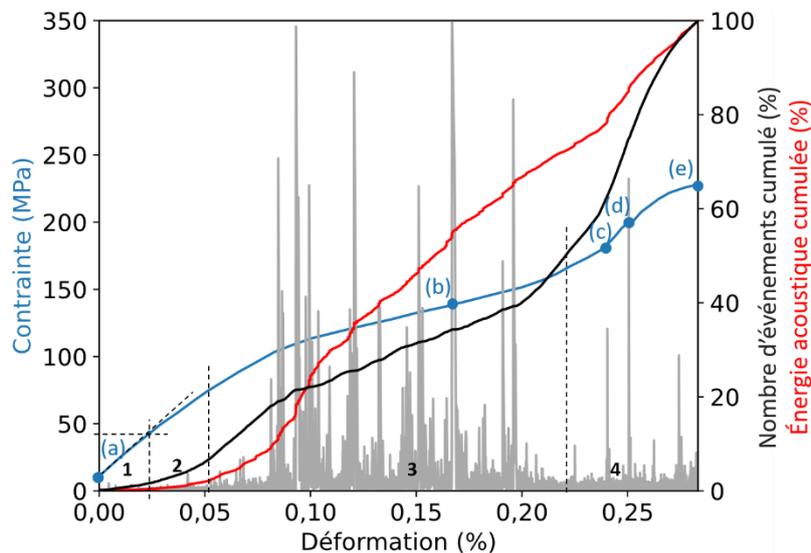


Figure 5-37 : Émission acoustique (événements en gris, nombre cumulé d'événements (%) en noir, énergie cumulée (%) en rouge et courbe contrainte-déformation en bleu) pour une éprouvette de CMC B10G20N frittée à 1150 °C et sollicitée en traction.

La Figure 5-38 présente la valeur absolue du résidu de corrélation ainsi que le déplacement hors plan sur la surface d'une éprouvette B10G20N recouverte d'un mouchetis, à différents niveaux de contrainte qui sont reportés en bleu sur le graphique d'émission acoustique (Figure 5-37) et la Figure 5-39 montre la valeur absolue du résidu de corrélation sur la tranche de la même éprouvette au cours de l'essai. Avant le domaine 3, aucun endommagement n'est visible à l'échelle macroscopique sur la tranche de l'éprouvette. À 140 MPa, plusieurs délaminages sont déjà amorcés (Figure 5-38 (b) et 1-39 (b)) ainsi qu'une décohésion intra-toron (Figure 5-38 (c)). Les images de la tranche de l'éprouvette révèlent en l'amorces de ces délaminages à des contraintes inférieures. Ils sont donc probablement responsables de la diminution de la rigidité dans ce domaine. Dans le domaine 4, des décohésion inter-torons et de nouveaux délaminages apparaissent. Ils sont visibles notamment sur la tranche et sur les déplacements hors-plan (Figure 5-38 (d) et 1-39 (d)) et se propagent jusqu'à la rupture finale par

délamination (Figure 5-38 (e) et 1-39 (e)). La diminution du seuil d'endommagement, comparé à la même nuance sans la poudre nanométrique, peut s'expliquer par une suspension moins bien dispersée, donc une imprégnation des mèches moins homogène et la présence de défauts initiaux dans l'éprouvette. En effet, en tout début d'essai et avant l'apparition des premiers mécanismes d'endommagement (Figure 5-39 (a)), la tranche de l'éprouvette montre des zones fortement poreuses notamment près de la pince. Des zones similaires ont été observées sur toutes les éprouvettes, et sont des lieux préférentiels d'amorçage de délaminages à des contraintes relativement basses. Le scénario d'endommagement déterminé pour cette nuance de CMC B10G20N suit donc ces étapes :

- Pas d'endommagement jusqu'au premier seuil d'endommagement de 53 MPa en moyenne (domaine 1) ;
- Microfissuration de la matrice suivie rapidement de l'apparition de délaminages (domaine 2) ;
- Endommagement plus important par propagation de délaminages qui engendrent une baisse de rigidité (domaine 3) ;
- Apparition et propagation de décohésion inter-torons qui mènent à une rigidification de l'éprouvette, puis la rupture finale du matériau, par délaminages et/ou ruptures de fibres.

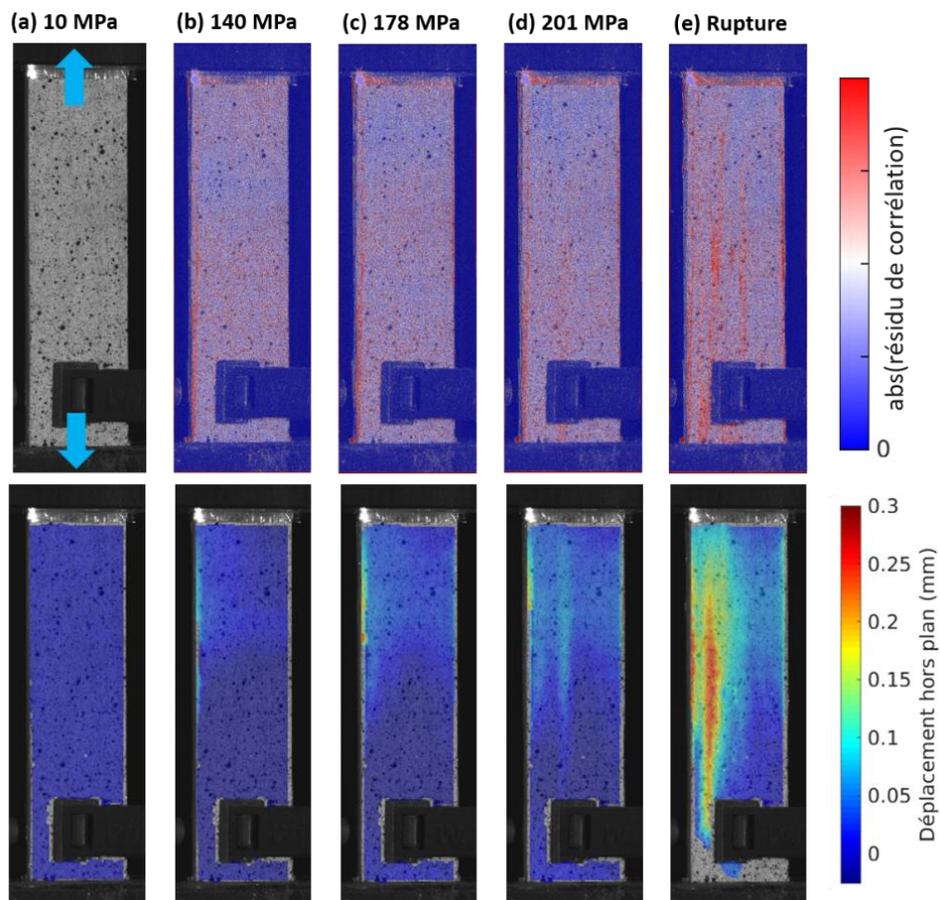


Figure 5-38 : En haut la valeur absolue du résidu de corrélation d'images et en bas le déplacement hors plan en mm de la surface d'une éprouvette de CMC B10G20N pendant un essai de traction, pour les valeurs de contraintes indiquées.

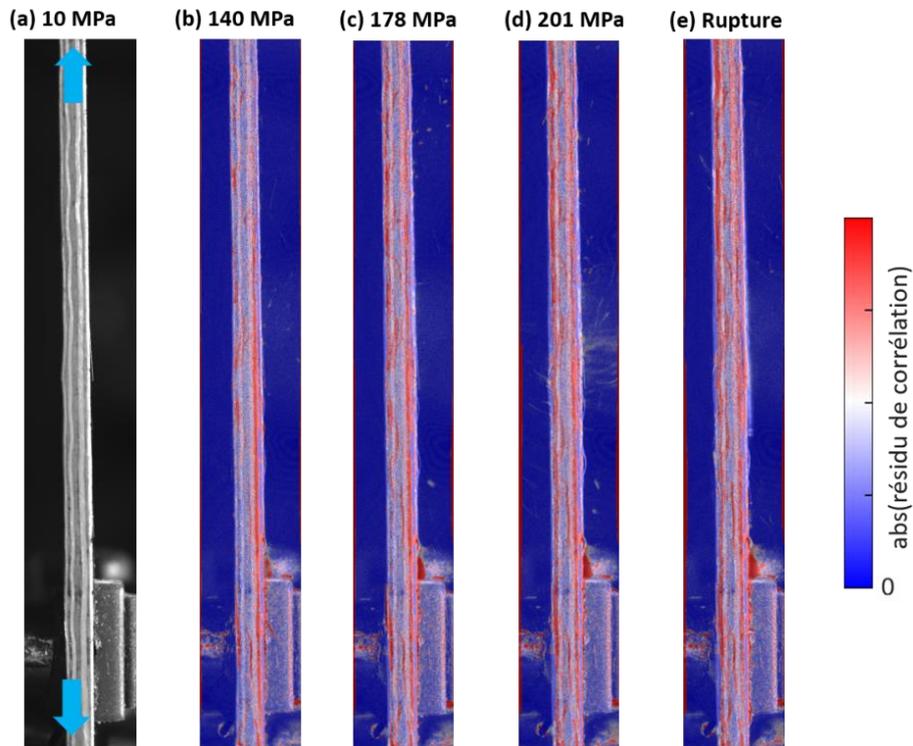


Figure 5-39 : Valeur absolue du résidu de corrélation d'images de la tranche d'une éprouvette de CMC B10G20N pendant un essai de traction, pour les valeurs de contraintes indiquées.

Finalement, le comportement mécanique des CMC de nuance B10G20 et B10G20N sont comparées sur la Figure 5-40, tandis que le Tableau 5-8 récapitule les valeurs moyennes de propriétés mesurées. Le module d'élasticité de la nuance B10G20N ramené à un taux de fibres de 50 % vol est de 122 GPa, soit légèrement inférieur à celui obtenu pour la même nuance sans la poudre nanométrique (135 GPa). La déformation à rupture est au contraire légèrement plus élevée en moyenne dans la nuance avec la double granulométrie, comme il était attendu. Ainsi, un comportement qui ressemble à celui de la nuance B10G20 sans l'alumine nanométrique est retrouvé, notamment avec la présence dans les deux cas d'une diminution de la rigidité suivie d'un rechargement jusqu'à la rupture de l'éprouvette, qui prouve le comportement endommageable de ces CMC. Néanmoins, l'introduction de la poudre nanométrique semble diminuer le seuil d'endommagement de la matrice, ce qui rétrécit le domaine élastique du CMC comme illustré sur la Figure 5-40. Ainsi, la poudre nanométrique d'alumine fait perdre un avantage du comportement de la nuance B10G20, en redonnant à la matrice un seuil d'endommagement relativement bas, d'une valeur plus classique pour les CMC oxyde/oxyde. La partie linéaire élastique du comportement est donc réduite, avec en contrepartie une légère augmentation de la déformation à rupture du CMC. Cela peut être causé par la double granulométrie de la matrice elle-même, soit à un défaut lié au procédé. En effet, la poudre nanométrique est difficile à disperser et induit également une augmentation du pH, qui déstabilise la suspension et accélère la gélification de la boehmite. Cela dernière va entraîner une imprégnation hétérogène des mèches, qui faciliterait le développement de zones de défauts et donc de points mécaniquement faibles. Cela pourrait expliquer la diminution du seuil d'endommagement de la matrice dans le cas de la double granulométrie.

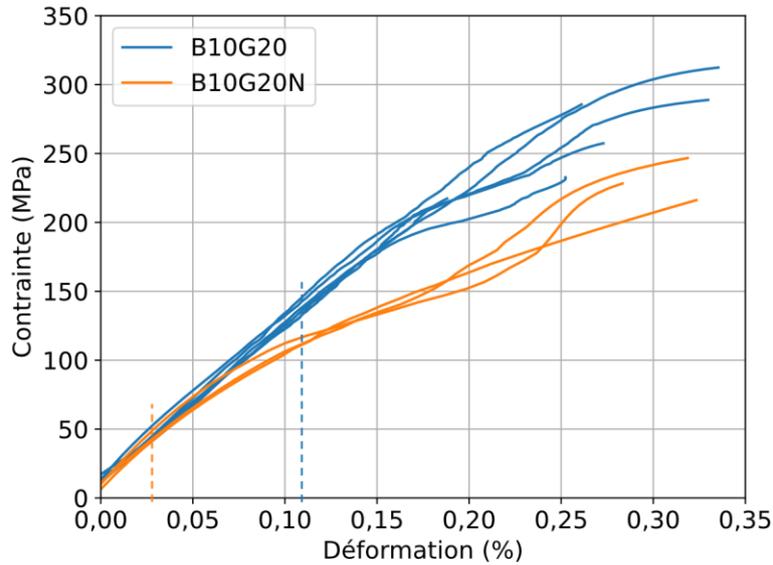


Figure 5-40 : Comparaison des courbes de comportement en traction pour les nuances B10G20 et B10G20N. Les pointillés délimitent le premier domaine linéaire.

	B10G20	B10G20N
Porosité (%vol)	23 ± 1	23 ± 1
Taux de fibres (%vol)	59 ± 1	55 ± 1
Module d'élasticité (GPa)	159 ± 8	134 ± 13
Seuil d'endommagement (MPa)	130 ± 12	53 ± 15
Contrainte à rupture (MPa)	266 ± 36	231 ± 15
Déformation à rupture (%)	0,27 ± 0,05	0,31 ± 0,02

Tableau 5-8 : Valeurs moyennes des propriétés en traction pour chaque nuance de plaque des CMC B10G20 et B10G20N.

5.5 Conclusions

Le comportement mécanique des CMC alumine/alumine 8 plis [0/90/0/90]_s, élaborés dans cette étude dépend de la composition de la suspension utilisée. En flexion 4 points, les matériaux montrent un comportement quasi-linéaire, classique des composite oxyde/oxyde, avec des ruptures amorcées dans la zone fortement cisailée entre un appui supérieur et un appui inférieur. Les différences de résistance en flexion 4 points s'expliquent par les différences de microstructures des différents composites, et par la présence de zones poreuses faibles mécaniquement. La tenue mécanique des matériaux est donc sous-estimée.

Les essais de traction permettent de mieux appréhender le comportement mécanique. L'étude des événements acoustiques au cours des essais a permis de mettre en évidence un premier seuil d'endommagement pour chaque nuance étudiée. Pour les nuances B5G20 et B10G10, une valeur de l'ordre de 42-46 MPa, conventionnelle pour ce type de CMC oxyde/oxyde a été déterminée. Pour la nuance B10G20, ce seuil d'endommagement est largement augmenté, et atteint environ 130 MPa.

Pour les essais de traction, la corrélation entre les événements acoustiques, le suivi par imagerie et les courbes contraintes-déformation en traction permet de définir un scénario d'endommagement pour chaque nuance de matériau étudiée. Ainsi, il apparaît que le comportement mécanique dépend fortement de la suspension utilisée pendant l'élaboration, à la fois en matière de composition et donc résistance de la matrice elle-même, mais aussi en matière d'adaptabilité de la suspension au procédé d'élaboration de CMC. En effet, les nuances B10G20 et B10G10 présentent après frittage la même matrice avec le même rapport alumine sur alumine issue de la transformation de la boehmite, mais sont caractérisées par des comportements mécaniques radicalement différents. Celui de la nuance B10G20 paraît fortement tolérant à l'endommagement, tandis que celui de la nuance B10G10 présente un endommagement plus catastrophique, en raison du manque de cohésion inter-plis observé dans le chapitre précédent. Les nuances B5G20 et B10G20 présentent des matrices différentes à l'issue du frittage, mais des comportements mécaniques qui sont tous les deux tolérants à l'endommagement. Les résultats ont montré que l'augmentation de la teneur en boehmite permet de retarder l'endommagement de la matrice.

L'introduction d'une poudre nanométrique d'alumine dans la matrice a été étudiée dans le but d'améliorer la ténacité de celle-ci. L'effet déstabilisant de l'alumine nanométrique sur les suspensions a été mis en avant. Les composites frittés ont présenté des propriétés nettement inférieures à celles des matériaux sans la poudre nanométrique. Pour pallier cela, la température de frittage a été diminuée et un frittage à 1150 °C a permis d'obtenir un matériau avec les propriétés morphologiques visées. Le comportement de ce dernier est comparable à celui obtenu pour la même nuance sans poudre nanométrique (B10G20), mais montre un seuil d'endommagement significativement plus faible, vraisemblablement lié à un problème de déstabilisation de la suspension et donc d'hétérogénéité dans l'imprégnation qui engendrent des zones mécaniquement faibles qui sont des lieux préférentiels d'amorçage de délaminages. Cela est contre balancé par une légère augmentation en moyenne de la déformation à rupture, associée à un comportement plus fortement non linéaire.

Conclusion générale

Afin de réduire les émissions de gaz à effet de serre tout en gardant une compétitivité économique, l'industrie aéronautique cherche à augmenter les performances des matériaux utilisés. Les Composites à Matrice Céramique (CMC) oxyde/oxyde sont notamment considérés pour des applications thermomécaniques à des températures comprises entre 800 et 1000 °C, en atmosphère oxydante. Leur introduction dans les turboréacteurs des appareils de nouvelle génération pourrait permettre une réduction de la masse des avions ainsi qu'une augmentation de la température de fonctionnement des moteurs, et donc une amélioration du rendement.

Les CMC oxyde/oxyde possèdent une matrice faible, *i.e.* une porosité à fine échelle répartie de manière homogène dans la matrice, qui permet la déviation de fissures et retarde la rupture des fibres, introduisant ainsi une certaine tolérance à l'endommagement. Classiquement, l'élaboration de ces matériaux implique une imprégnation du renfort fibreux par la matrice oxyde, suivie d'un frittage final. Cependant, les procédés d'élaboration des CMC oxyde/oxyde sont encore peu documentés. La plupart des études se concentrent sur un procédé de pré-imprégnation de tissés 2D de fibres, appelé technique « pre-preg ». Cette méthode peut engendrer des zones mal infiltrées par la matrice à l'intérieur des torons. Ces matériaux sont peu industrialisés pour l'instant, en raison de l'hétérogénéité de leurs microstructures, de la dispersion de leurs propriétés mécaniques et de leur coût d'élaboration élevé.

Ces travaux de thèse ont donc consisté à développer différentes nuances de composites alumine/alumine par un procédé d'imprégnation de mèche en continu, peu investigué dans la littérature, puis à caractériser les CMC élaborés après drapage des mèches imprégnées, passage en autoclave et frittage. L'intérêt de cette méthode d'imprégnation est de réduire les coûts en fibres, d'améliorer la qualité de l'imprégnation et d'automatiser le procédé de fabrication des composites. Si dans ces travaux le drapage est resté manuel, la perspective se trouve dans le placement de fibre automatisé (AFP).

La première étape de ce travail avait pour but de formuler des suspensions aqueuses d'alumine, de différentes compositions, compatibles avec le procédé d'élaboration de CMC défini. Une étude préliminaire avec la suspension simple, définie lors de précédents travaux à l'ONERA pour l'élaboration d'un composite tissé 2D alumine/alumine [7,8], a permis de retenir un cahier des charges de la suspension. Pour pouvoir être correctement utilisée sur la ligne d'imprégnation en continu, ainsi que pour permettre l'élaboration par drapage des mèches imprégnées, la suspension doit avoir une viscosité faible, une bonne stabilité, une certaine flexibilité une fois sèche pour que la poudre ne se désolidarise pas de la mèche, et le rapport fibre/poudre de la mèche imprégnée doit être contrôlé. Pour permettre cela, plusieurs additifs ont été considérés.

Deux plastifiants hygroscopiques ont été choisis, le sorbitol et le glycérol, pour augmenter la flexibilité des mèches imprégnées et pour pouvoir les conditionner en humidité et faciliter la réalisation de composites. Différentes compositions de suspensions de poudre d'alumine α ont été retenues : trois suspensions contenant du sorbitol à différentes teneurs, une contenant du glycérol, et trois autres avec un mélange de glycérol et de poudre de boehmite, une poudre gélifiante. Les compositions retenues ont

été optimisées sur le plan rhéologique, puis testées sur la ligne d'imprégnation pour produire des mèches imprégnées.

Dans un second temps, les mèches imprégnées ont été utilisées dans le but de produire des CMC par drapage manuel, passage en autoclave puis frittage. Une attention particulière a été portée au cycle thermique en autoclave, qui a été adapté en fonction de la nature du plastifiant (sorbitol ou glycérol) grâce à une modélisation de sa décomposition thermique. Le but était d'élaborer des CMC 8 plis [0/90/0/90]_s avec les propriétés visées de 25 % vol de porosité et au moins 50 % vol de fibres. Les relations entre la composition de la suspension, son adaptabilité au procédé d'élaboration, et la microstructure des plaques de CMC obtenues ont été examinées. Les principales conclusions sont résumées ici :

- Le plastifiant sorbitol doit être introduit en une teneur très élevée dans la suspension (38 % par rapport à la masse d'alumine) afin d'avoir un effet sur la flexibilité des mèches imprégnées. De plus, sa dégradation débute rapidement à une température relativement élevée (270 °C), ce qui fait qu'une quantité importante de sorbitol est éliminée lors du passage en autoclave. Cela crée une forte porosité intra-torons interconnectée dans le composite, sous forme de pores cylindriques de plusieurs dizaines de micromètres de diamètre et de larges fissures de retrait. Cette dernière est en grande partie responsable de la porosité totale de 35 % vol, trop élevée par rapport à la cible.
- Le glycérol, étant plus plastifiant et plus hygroscopique que le sorbitol, permet de réduire la teneur en plastifiant organique à 20 % m dans la suspension pour obtenir une flexibilité des mèches imprégnées suffisante. Il a une influence moindre sur le comportement rhéologique et la stabilité des suspensions que le sorbitol. Il se dégrade thermiquement à partir de 170 °C, et permet également un cycle moins long en autoclave. Cependant, les mèches imprégnées avec la suspension contenant du glycérol présentaient un manque de pégoité, ce qui a engendré une faible cohésion inter-plis et l'apparition de délaminages traversants. Ainsi, l'utilisation du glycérol plutôt que de sorbitol a permis de limiter la porosité intra-torons, mais de larges délaminages, causés par la mauvaise qualité de la mèche imprégnée, sont responsables d'une porosité totale encore trop élevée dans le composite (34 % vol).
- L'introduction de poudre de boehmite (à 5 ou 10 % m) dans une suspension contenant 20 % m de glycérol améliore grandement la qualité des mèches imprégnées, puisqu'elle les empêche d'être pulvérulentes grâce à ses propriétés gélifiantes, et s'intègre dans la matrice de par sa transformation en alumine α après traitement thermique. Si elle n'influence pas la flexibilité ou l'hygroscopie des mèches imprégnées, elle augmente leur pégoité. Néanmoins, elle déstabilise les suspensions qui se mettent à sédimenter de façon linéaire avec le temps, légèrement pour une teneur de 5 % m et de façon plus marquée pour une teneur de 10 % m. Les deux suspensions retenues avec 20 % m de glycérol et de la boehmite ont permis l'obtention de composites à la santé-matière visée, avec des porosités de l'ordre de 23 % vol et des taux de fibres élevés compris entre 51 et 61 % vol. La même distribution de tailles des pores est observée pour les deux nuances. Les microstructures sont similaires, elles présentent

une bonne cohésion inter-plis et très peu de pores de grandes dimensions, la majeure partie de la porosité correspondant à la nanoporosité matricielle recherchée. Aucun délaminage n'a été observé, les pores les plus grands correspondent à des zones sèches intra-torons qui sont orientées par l'architecture fibreuse.

- Dans une volonté de réduire la teneur en matières organiques, une suspension contenant 10 %m de glycérol et 10 %m de boehmite a été étudiée. Cela réduit l'hygroscopicité et la flexibilité des mèches imprégnées obtenues, et engendre ainsi une moins bonne cohésion inter-plis, et des délaminages locaux. Les plaques de cette composition présentent tout de même une porosité de 25 %vol en moyenne, qui semble correcte, mais les microstructures démontrent plus de défauts (des zones délaminées interconnectées par de la porosité intra-torons) que dans celles des deux compositions avec plus de glycérol.

Le dernier volet de ces travaux de thèse a consisté à investiguer le comportement mécanique à température ambiante des différences nuances de CMC élaborées, en se concentrant particulièrement sur celles à base des mélanges de glycérol et boehmite, en lien avec leurs microstructures. À partir des courbes de comportement, des événements acoustiques enregistrés et des images prises au cours des essais, un scénario d'endommagement en traction a été proposé pour chaque nuance. De façon générale, il se déroule de la sorte :

- Pas d'endommagement jusqu'au seuil d'endommagement matriciel ;
- Endommagement diffus de la matrice par des événements de faibles intensités acoustiques et non visibles à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire de la microfissuration matricielle et des décohésions intra-torons ;
- Apparition d'un endommagement plus marqué par des événements acoustiques énergétiques, correspondant à l'apparition et la propagation de délaminages et de décohésions inter-torons jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

Pour la composition à 5 %m de boehmite et 20 %m de glycérol, un comportement similaire à celui de CMC tissés 2D oxyde/oxyde est retrouvé. Pour celle avec une teneur augmentée (10 %m) en boehmite, le seuil d'endommagement matriciel est largement repoussé (130 MPa au lieu des 40 à 50 MPa classiques). Si le mécanisme à l'origine de cette évolution ce n'est pas encore totalement compris, c'est à mettre en lien avec la diminution du retrait de la matrice lors de l'augmentation de la teneur en boehmite. Ainsi, pour ces deux nuances qui présentent des microstructures et des distributions de la porosité similaires, peut-être que la matrice de la seconde a des contraintes résiduelles plus faibles et donc une meilleure résistance mécanique, qui pourrait expliquer le rehaussement du seuil d'endommagement. Pour la nuance avec la teneur réduite en glycérol (10 %m), l'endommagement est plus catastrophique que pour les deux autres nuances, à cause de la présence exacerbée de porosité micrométrique, ainsi que d'une plus faible liaison inter-plis, qui favorisent l'apparition précoce de délaminages.

Une étude de l'influence d'une répartition bimodale de la granulométrie de la poudre d'alumine de la matrice a également été menée en introduisant une poudre d'alumine nanométrique dans des

suspensions. Cela a pour effet d'augmenter la viscosité des suspensions ainsi que leur sédimentation, ce qui rend le procédé d'imprégnation de mèches plus instable. Pour une des compositions retenues, un composite avec une microstructure semblables à celles de la même nuance sans la poudre nanométrique a été obtenu. Le comportement mécanique en traction ressemble à celui du CMC sans double répartition granulométrique de matrice, avec un endommagement matriciel qui apparaît plus tôt. Il pourrait être expliqué par la présence de zones locales avec plus de défauts, liées à la moins bonne qualité d'imprégnation.

En parallèle de ces travaux, un essai de faisabilité d'une plaque de CMC par dépose automatisée de fibres (AFP), à partir de mèches imprégnées par une des suspensions retenues, a été mené. La variabilité de largeur de la mèche imprégnée a conduit à l'apparition d'espaces (gap) entre les mèches pendant la dépose AFP. Néanmoins, la plaque après frittage présente des caractéristiques et une microstructure comparable à celles des plaques drapées manuellement. Ainsi, cet essai AFP illustre que la suspension retenue ainsi que les procédés d'imprégnation, de passage en autoclave et de frittage sont prometteurs et ouvrent la voie vers plus d'essais pour tendre à une possible industrialisation.

Finalement, cette thèse soulève plusieurs problématiques qui pourraient faire l'objets d'études complémentaires :

- Premièrement, la pégoité des mèches imprégnées a été caractérisée de façon qualitative, mais il serait intéressant de la quantifier par une méthode rigoureuse. En effet, cette propriété s'est révélée essentielle à une bonne cohésion inter-plis lors du drapage des composites. La quantifier permettrait de choisir avec plus d'informations des formulations de suspensions compatibles avec le procédé d'élaboration de CMC proposé dans ces travaux. De plus, il s'agit d'un manque dans la bibliographie.
- Ensuite, le rôle de la boehmite dans la suspension n'a pas été complètement expliqué. Cette dernière améliore grandement la qualité de l'imprégnation, ainsi que la cohésion inter-plis dans les composites. Cela est probablement dû à une combinaison de mécanismes, notamment à l'augmentation de la pégoité mais aussi à l'influence de la boehmite sur le frittage de la matrice, qui varie selon la teneur.
- Le phénomène d'augmentation du seuil d'endommagement observé pour l'une des nuances de CMC, qui semble être dû à une différence de la nature de la matrice, pourrait être étudié de manière approfondie. La différence de ténacité des deux matrices en fonction de la teneur en boehmite pourrait être mesurée par des essais d'indentation. De plus, une étude des contraintes résiduelles dans la matrice après frittage pourrait également apporter des réponses.
- L'étude préliminaire de l'introduction d'une poudre nanométrique dans la matrice pourrait être poursuivie, notamment en tentant d'améliorer la qualité d'imprégnation avec une suspension bimodale, ainsi qu'en étudiant les interactions entre la boehmite et la poudre nanométrique.
- Une fois le procédé stabilisé, le comportement mécanique et ses différences avec les matériaux issus du procédé « pre-preg » seront à évaluer. En particulier, des essais de traction in-situ sous MEB ou sous tomographe, ainsi que par des essais cycliques lors desquels les

éprouvettes sont régulièrement déchargées avant d'être soumises à des niveaux d'efforts plus important seront à conduire. Ces essais permettent d'évaluer l'évolution des modules d'élasticité et des déformations permanentes

- Finalement, ces matériaux CMC oxyde/oxyde sont destinés à une utilisation à des températures de l'ordre de 800-1000 °C dans des environnements contenant de la vapeur d'eau. Maintenant que leur comportement à température ambiante a été décrit, il est nécessaire d'étudier celui en température, puis dans un second temps en atmosphère représentative des conditions d'utilisation. Si des travaux ont montré la nocivité de la vapeur d'eau à très haute température, son impact aux températures de service des oxyde/oxyde n'est aujourd'hui pas étudié.

Références

- [1] Bansal NP. Handbook of Ceramic Composites. Kluwer Academic Publishers. 2005.
- [2] Jacobson NS. Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments. *J Am Ceram Soc* 1993;76:3–28. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03684.x>.
- [3] Keller KA, Jefferson G, Kerans RJ. Oxide-Oxide composites 2005.
- [4] Wilson DM, Visser LR. High performance oxide fibers for metal and ceramic composites. *Compos Part Appl Sci Manuf* 2001;32.
- [5] Gonczy ST. Federal Aviation Administration (FAA) airworthiness certification for ceramic matrix composite components in civil aircraft systems. *MATEC Web Conf* 2015;29:00002. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20152900002>.
- [6] Gerenda's M, Cadoret Y, Wilhelmi C, Machry T, Knoche R, Behrendt T, et al. Improvement of Oxide/Oxide CMC and Development of Combustor and Turbine Components in the HiPOC Program. Vol. 1 *Aircr. Engine Ceram. Coal Biomass Altern. Fuels Wind Turbine Technol.*, Vancouver, British Columbia, Canada: ASMEDC; 2011, p. 477–90. <https://doi.org/10.1115/GT2011-45460>.
- [7] Ben Ramdane C. Etude et modélisation du comportement mécanique de CMC oxyde/oxyde. Université de Bordeaux, 2014.
- [8] Debarre A. Comportement mécanique à haute température d'un composite alumine/alumine. Université PSL, 2021.
- [9] Ben Ramdane C, Julian-Jankowiak A, Valle R, Renollet Y, Parlier M, Martin E, et al. Microstructure and mechanical behaviour of a Nextel™610/alumina weak matrix composite subjected to tensile and compressive loadings. *J Eur Ceram Soc* 2017;37:2919–32. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.042>.
- [10] Débarre A, Julian-Jankowiak A, Parlier M, Renollet Y, Pujol G, Boussuge M. Effect of temperature on the mechanical behaviour of an oxide/oxide composite. *J Eur Ceram Soc* 2022;42:7149–56. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.08.002>.
- [11] Débarre A, Przybyla C, Laurin F, Jackson T, Maire J-F. Characterisation and damage modelling of oxide/oxide composites considering temperature dependence. *J Eur Ceram Soc* 2024;44:7210–23. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.05.015>.
- [12] Robinson RC, Smialek JL. SiC Recession Caused by SiO₂ Scale Volatility under Combustion Conditions: I, Experimental Results and Empirical Model. *J Am Ceram Soc* 1999;82:1817–25. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02004.x>.
- [13] Daniel IM, Ishai O. Engineering mechanics of composite materials. 2nd ed. New York: Oxford University Press; 2006.
- [14] Ming-Yuan H, Hutchinson JW. Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials. *Int J Solids Struct* 1989;25:1053–67. [https://doi.org/10.1016/0020-7683\(89\)90021-8](https://doi.org/10.1016/0020-7683(89)90021-8).
- [15] He MY, Evans AG, Hutchinson JW. Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials: Role of residual stresses. *Int J Solids Struct* 1994;31:3443–55. [https://doi.org/10.1016/0020-7683\(94\)90025-6](https://doi.org/10.1016/0020-7683(94)90025-6).
- [16] Zok FW. Developments in Oxide Fiber Composites. *J Am Ceram Soc* 2006;89:3309–24. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01342.x>.
- [17] Naslain RR. The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites. *Compos Part Appl Sci Manuf* 1998;29:1145–55. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00128-0](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00128-0).
- [18] Evans A, Zok F, Davis J. The role of interfaces in fiber-reinforced brittle matrix composites. *Compos Sci Technol* 1991;42:3–24. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(91\)90010-M](https://doi.org/10.1016/0266-3538(91)90010-M).
- [19] Zok FW, Levi CG. Mechanical Properties of Porous-Matrix Ceramic Composites. *Adv Eng Mater* 2001;9. [https://doi.org/10.1002/1527-2648\(200101\)3:1/2<15::AID-ADEM15>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1527-2648(200101)3:1/2<15::AID-ADEM15>3.0.CO;2-A).

- [20] Mattoni MA, Yang JY, Levi CG, Zok FW. Effects of Matrix Porosity on the Mechanical Properties of a Porous-Matrix, All-Oxide Ceramic Composite. *J Am Ceram Soc* 2001;84:9. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01059.x>.
- [21] Bansal NP, Lamon J, American Ceramic Society, editors. *Ceramic matrix composites: materials, modeling and technology*. Hoboken, New Jersey: Wiley; 2015.
- [22] Deléglise F, Berger MH, Bunsell AR. Microstructural evolution under load and high temperature deformation mechanisms of a mullite/alumina fibre. *J Eur Ceram Soc* 2002;22:1501–12. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00461-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00461-7).
- [23] Berger M-H. *A la recherche de la fibre céramique idéale*. Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [24] Haslam JJ, Berroth KE, Lange FF. Processing and properties of an all-oxide composite with a porous matrix. *J Eur Ceram Soc* 2000;12. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00259-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00259-9).
- [25] Zawada LP, Hay RS, Lee SS, Staehler J. Characterization and High-Temperature Mechanical Behavior of an Oxide/Oxide Composite. *J Am Ceram Soc* 2003;86:981–90. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03406.x>.
- [26] Hay RS, Keller KA, Zawada LP, Jacobson NS, Fair GE. Degradation of Nextel™ 610-based oxide-oxide ceramic composites by aluminum oxychloride decomposition products. *J Am Ceram Soc* 2018;101:4203–23. <https://doi.org/10.1111/jace.15573>.
- [27] Guglielmi PO, Nunes GF, Hablitzel M, Hotza D, Janssen R. Production of Oxide Ceramic Matrix Composites by a Prepreg Technique. *Mater Sci Forum* 2012;727–728:556–61. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.556>.
- [28] Puchas G, Möckel S, Krenkel W. Novel prepreg manufacturing process for oxide fiber composites. *J Eur Ceram Soc* 2020;40:5930–41. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.064>.
- [29] Jurf RA, Butner SC. Advances in Oxide-Oxide CMC. *J Eng Gas Turbines Power* 2000;122. <https://doi.org/10.1115/1.483195>.
- [30] Volkmann E, Tushtev K, Koch D, Wilhelmi C, Göring J, Rezwani K. Assessment of three oxide/oxide ceramic matrix composites: Mechanical performance and effects of heat treatments. *Compos Part Appl Sci Manuf* 2015;68:19–28. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.09.013>.
- [31] Lincoln J, Jackson B, Barnes A, Beaver AR, Visser L. Oxide-Oxide Ceramic Matrix Composites - Enabling Widespread Industry Adoption. In: Singh M, Ohji T, Dong S, Koch D, Shimamura K, Clauss B, et al., editors. *Ceram. Trans. Ser.*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2017, p. 401–12. <https://doi.org/10.1002/9781119407270.ch38>.
- [32] Bernache-Assollant D, Bonnet J-P. Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide. *Fabr Addit – Impr 3D* 2005. <https://doi.org/10.51257/a-v1-af6620>.
- [33] Simon RA. Progress in Processing and Performance of Porous-Matrix Oxide/Oxide Composites. *Int J Appl Ceram Technol* 2005;2:9. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02016.x>.
- [34] Arrabiyeh PA, May D, Eckrich M, Dlugaj AM. An overview on current manufacturing technologies: Processing continuous rovings impregnated with thermoset resin. *Polym Compos* 2021;42:5630–55. <https://doi.org/10.1002/pc.26274>.
- [35] 3M. 3M™ Nextel™ 610 Towpreg - Experimental Product 2020.
- [36] Wang Y, Mahapatra S, Belnoue JP-H, Ivanov DS, Hallett SR. Understanding tack behaviour during prepreg-based composites' processing. *Compos Part Appl Sci Manuf* 2023;164:107284. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107284>.
- [37] Budelmann D, Detampel H, Schmidt C, Meiners D. Interaction of process parameters and material properties with regard to prepreg tack in automated lay-up and draping processes. *Compos Part Appl Sci Manuf* 2019;117:308–16. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.12.001>.
- [38] Budelmann D, Schmidt C, Meiners D. Prepreg tack: A review of mechanisms, measurement, and manufacturing implication. *Polym Compos* 2020;41:3440–58. <https://doi.org/10.1002/pc.25642>.
- [39] Wohl C, Palmieri FL, Forghani A, Hickmott C, Bedayat H, Coxon B, et al. TACK MEASUREMENTS OF PREPREG TAPE AT VARIABLE TEMPERATURE AND HUMIDITY. *Proceedings of the Composites and Advanced Materialx Expo of 2017, Orlando 2017*.

- [40] Endruweit A, Choong GYH, Ghose S, Johnson BA, Younkin DR, Warrior NA, et al. Characterisation of tack for uni-directional prepreg tape employing a continuous application-and-peel test method. *Compos Part Appl Sci Manuf* 2018;114:295–306. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.08.027>.
- [41] Dubois O, Le Cam J-B, Béakou A. Experimental Analysis of Prepreg Tack. *Exp Mech* 2010;50:599–606. <https://doi.org/10.1007/s11340-009-9236-7>.
- [42] Putnam JW, Seferis JC, Pelton T, Wilhelm M. Perceptions of Prepreg Tack for Manufacturability in Relation to Experimental Measures. *Sci Eng Compos Mater* 1995;4. <https://doi.org/10.1515/SECM.1995.4.3.143>.
- [43] Franks GV, Gan Y. Charging Behavior at the Alumina–Water Interface and Implications for Ceramic Processing. *J Am Ceram Soc* 2007;90:3373–88. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02013.x>.
- [44] Stern O. ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN DOPPELSCHICHT. *Z Für Elektrochem Angew Phys Chem* 1924;30:508–16. <https://doi.org/10.1002/bbpc.192400182>.
- [45] Derjaguin B, Landau L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Prog Surf Sci* 1993;43:30–59. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L).
- [46] Verwey EJW. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. *J Phys Colloid Chem* 1946;51:6.
- [47] Islam AM, Chowdhry BZ, Snowden MJ. Heteroaggregation in colloidal dispersions. *Adv Colloid Interface Sci* 1995;62:109–36. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(95\)00276-V](https://doi.org/10.1016/0001-8686(95)00276-V).
- [48] Davies J, Binner JGP. The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions. *J Eur Ceram Soc* 2000;20:1539–53. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00012-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00012-1).
- [49] Boutenel F. Comportement d'une matrice alumine-silice au cours de l'élaboration de composites à matrice céramique oxyde/oxyde. Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux, 2020.
- [50] Boch P, editor. *Ceramic materials: processes, properties and applications*. Newport Beach, CA: ISTE USA; 2007.
- [51] Cross MM. Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems. *J Colloid Sci* 1965;20:417–37. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(65\)90022-X](https://doi.org/10.1016/0095-8522(65)90022-X).
- [52] Mueller S, Llewellyn EW, Mader HM. The rheology of suspensions of solid particles. *Proc R Soc Math Phys Eng Sci* 2010;466:1201–28. <https://doi.org/10.1098/rspa.2009.0445>.
- [53] Boutenel F, Dusserre G, Aimable A, Chartier T, Cutard T. Rheophysical study of dispersed alumina suspensions. *Powder Technol* 2021;393:630–8. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.08.016>.
- [54] Falqi FH, Bin-Dahman OA, Hussain M, Al-Harhi MA. Preparation of Miscible PVA/PEG Blends and Effect of Graphene Concentration on Thermal, Crystallization, Morphological, and Mechanical Properties of PVA/PEG (10 wt%) Blend. *Int J Polym Sci* 2018;2018:1–10. <https://doi.org/10.1155/2018/8527693>.
- [55] Billotte C, Fotsing ER, Ruiz E. Optimization of Alumina Slurry for Oxide-Oxide Ceramic Composites Manufactured by Injection Molding. *Adv Mater Sci Eng* 2017;2017:1–9. <https://doi.org/10.1155/2017/2748070>.
- [56] Khan AU, Briscoe BJ, Luckham PF. Interaction of binders with dispersant stabilised alumina suspensions. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 2000;161:243–57. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00374-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00374-X).
- [57] Karimian H, Babaluo AA. Effect of Polymeric Binder and Dispersant on the Stability of Colloidal Alumina Suspensions. *Iran Polym J* 2006;15:12.
- [58] Zare MH, Hajilary N, Rezakazemi M. Microstructural modifications of polyethylene glycol powder binder in the processing of sintered alpha alumina under different conditions of preparation. *Mater Sci Energy Technol* 2019;2:89–95. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.11.003>.
- [59] Hodge RM, Bastow TJ, Edward GH, Simon GP, Hill AJ. Free Volume and the Mechanism of Plasticization in Water-Swollen Poly(vinyl alcohol). *Macromolecules* 1996;29:8137–43. <https://doi.org/10.1021/ma951073j>.

- [60] Sanyang M, Sapuan S, Jawaid M, Ishak M, Sahari J. Effect of Plasticizer Type and Concentration on Tensile, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Sugar Palm (*Arenga pinnata*) Starch. *Polymers* 2015;7:1106–24. <https://doi.org/10.3390/polym7061106>.
- [61] Kowalczyk D, Baraniak B. Effects of plasticizers, pH and heating of film-forming solution on the properties of pea protein isolate films. *J Food Eng* 2011;105:295–305. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.037>.
- [62] González-Torres B, Robles-García MÁ, Gutiérrez-Lomelí M, Padilla-Frausto JJ, Navarro-Villarruel CL, Del-Toro-Sánchez CL, et al. Combination of Sorbitol and Glycerol, as Plasticizers, and Oxidized Starch Improves the Physicochemical Characteristics of Films for Food Preservation. *Polymers* 2021;13:3356. <https://doi.org/10.3390/polym13193356>.
- [63] Mohsin M, Hossin A, Haik Y. Thermomechanical properties of poly(vinyl alcohol) plasticized with varying ratios of sorbitol. *Mater Sci Eng A* 2011;528:925–30. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.100>.
- [64] Tian H, Liu D, Yao Y, Ma S, Zhang X, Xiang A. Effect of Sorbitol Plasticizer on the Structure and Properties of Melt Processed Polyvinyl Alcohol Films: Polyvinyl alcohol films.... *J Food Sci* 2017;82:2926–32. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13950>.
- [65] Faust S, Foerster J, Lindner M, Schmid M. Effect of glycerol and sorbitol on the mechanical and barrier properties of films based on pea protein isolate produced by high-moisture extrusion processing. *Polym Eng Sci* 2022;62:95–102. <https://doi.org/10.1002/pen.25836>.
- [66] Sanyang ML, Sapuan SM, Jawaid M, Ishak MR, Sahari J. Effect of glycerol and sorbitol plasticizers on physical and thermal properties of sugar palm starch based films. *Proceedings of the 13Th Internation Conference on Environment, Ecosystems, and Development, 2015, Malaysia 2015*.
- [67] Mohsin M, Hossin A, Haik Y. Thermal and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) plasticized with glycerol. *J Appl Polym Sci* 2011;122:3102–9. <https://doi.org/10.1002/app.34229>.
- [68] Zhang Y, Hu L, Han J, Jiang Z. Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol for porous ceramics. *Ceram Int* 2010;36:617–21. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.09.036>.
- [69] Sofie SW, Dogan F. Freeze Casting of Aqueous Alumina Slurries with Glycerol. *J Am Ceram Soc* 2001;84:1459–64. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00860.x>.
- [70] Lu K. Microstructural Evolution of Nanoparticle Aqueous Colloidal Suspensions During Freeze Casting. *J Am Ceram Soc* 2007;90:3753–8. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02000.x>.
- [71] Lee K-Y, Chen C-C, Hsiang H-I, Wang J, Tang D, Yen F-S, et al. Effects of glycerol addition on the slurry dispersion and mechanical properties of alumina ceramics prepared by gel-casting process. *Ceram Int* 2021;47:20260–7. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.033>.
- [72] Jiang SW, Nakamura S, Tanaka S, Uematsu K. Drying-induced forming of alumina ceramics using high solid-loaded slurries with addition of glycerol. *J Mater Res* 2007;22:244–8. <https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0026>.
- [73] Albano MP, Garrido LB. Influence of the slip composition on the properties of tape-cast alumina substrates. *Ceram Int* 2005;31:57–66. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.03.035>.
- [74] Wamser T, Scheler S, Martin B, Krenkel W. Novel oxide fiber composites by freeze casting. *J Eur Ceram Soc* 2014;34:3827–33. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.015>.
- [75] Krenkel W, Wamser T, Scheler S. *Ceramic matrix composites and processes for their production, 2016*.
- [76] Zargar HR, Fard FG, Rezaie HR. The influence of nano boehmite on spinel formation in the alumina-magnesia system at low temperatures. *Journal of Ceramic Processing Research* 2008;9:46–51.
- [77] Boumaza A, Favaro L, Lédion J, Sattonnay G, Brubach JB, Berthet P, et al. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *J Solid State Chem* 2009;182:1171–6. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.02.006>.
- [78] Chen AY, Cawley JD. Extrusion of alpha-Al₂O₃ Boehmite Mixtures. *J Am Ceram Soc* 1992;75:575–9.
- [79] Ananthakumar S, Warriar KGK. Gel-Assisted Extrusion of Alumina. *Trans Indian Ceram Soc* 2000;59:41–6. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2000.10799906>.

- [80] Ananthakumar S, Menon ARR, Prabhakaran K, Warriar KGK. Rheology and packing characteristics of alumina extrusion using boehmite gel as a binder. *Ceram Int* 2001;27:231–7. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00070-5](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00070-5).
- [81] Ananthakumar S, Manohar P, Warriar KGK. Effect of boehmite and organic binders on extrusion of alumina. *Ceram Int* 2004;30:837–42. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.09.019>.
- [82] Prabhakaran K, Ananthakumar S, Pavithran C. Gel Casting of Alumina using Boehmite as a Binder. *J Eur Ceram Soc* 1999;19:2875–81. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00075-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00075-8).
- [83] Ananthakumar S, Raja V, Warriar KGK. Effect of nanoparticulate boehmite sol as a dispersant for slurry compaction of alumina ceramics. *Mater Lett* 2000;43:174–9. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00255-4](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00255-4).
- [84] Evans AG, Zok FW. The physics and mechanics of fibre-reinforced brittle matrix composites. *J Mater Sci* 1994;29:3857–96. <https://doi.org/10.1007/BF00355946>.
- [85] Levi CG, Yang JY, Dalgleish BJ, Zok FW, Evans AG. Processing and Performance of an All-Oxide Ceramic Composite. *J Am Ceram Soc* 1998;81:10.
- [86] Cady C, Heredia FE, Evans AG. In-Plane Mechanical Properties of Several Ceramic-Matrix Composites. *J Am Ceram Soc* 1995;78:2065–78. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08618.x>.
- [87] Ruggles-Wrenn MB. Mechanical Behavior of Oxide–Oxide Fiber-Reinforced CMCs at Elevated Temperature: Environmental Effects. *Compr Compos Mater II* 2018;5:63. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09992-6>.
- [88] Carelli EAV, Fujita H, Yang JY, Zok FW. Effects of Thermal Aging on the Mechanical Properties of a Porous-Matrix Ceramic Composite. *J Am Ceram Soc* 2004;85:595–602. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00138.x>.
- [89] Ruggles-Wrenn MB, Musil SS, Mall S, Keller KA. Creep behavior of Nextel™610/Monazite/Alumina composite at elevated temperatures. *Compos Sci Technol* 2006;66:2089–99. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.12.026>.
- [90] Ruggles-Wrenn MB, Szymczak NR. Effects of steam environment on compressive creep behavior of Nextel™720/Alumina ceramic composite at 1200°C. *Compos Part Appl Sci Manuf* 2008;39:1829–37. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.09.005>.
- [91] Guel N. Comportement mécanique de composites oxydes : relations procédé- microstructure-propriétés. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2018.
- [92] Jackson PR, Ruggles-Wrenn MB, Baek SS, Keller KA. Compressive creep behavior of an oxide–oxide ceramic composite with monazite fiber coating at elevated temperatures. *Mater Sci Eng A* 2007;454–455:590–601. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.131>.
- [93] Marin E. Comportement mécanique de composites oxyde/oxyde pour structures aéronautiques. Université de Bordeaux, 2021.
- [94] Wallenberger FT, editor. *Advanced inorganic fibers: processes, structures, properties, applications*. Boston, Mass.: Kluwer Academic Publ; 2000.
- [95] Pritzkow WEC, Almeida RSM, Mateus LB, Tushtev K, Rezwani K. All-oxide ceramic matrix composites (OCMC) based on low cost 3M Nextel™ 610 fabrics. *J Eur Ceram Soc* 2021;41:3177–87. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.070>.
- [96] Almeida RSM, Hoque MA, Pritzkow WEC, Tushtev K, Rezwani K. The use of bundles with higher filament count for cost reduction of high-strength oxide ceramic composites. *Open Ceram* 2023;15:100389. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100389>.
- [97] Buchanan DJ, John R, Zawada LP. Off-axis creep behavior of oxide/oxide Nextel™720/AS-0. *Compos Sci Technol* 2008;68:1313–20. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.12.013>.
- [98] Ruggles-Wrenn MB, Koutsoukos P, Baek SS. Effects of environment on creep behavior of two oxide/oxide ceramic–matrix composites at 1200 °C. *J Mater Sci* 2008;43:6734–46. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2784-x>.
- [99] Ruggleswrenn M, Laffey P. Creep behavior in interlaminar shear of Nextel™720/alumina ceramic composite at elevated temperature in air and in steam☆. *Compos Sci Technol* 2008;68:2260–6. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.04.009>.
- [100] Ruggles-Wrenn MB, Siegert GT, Baek SS. Creep behavior of Nextel™720/alumina ceramic composite with ±45° fiber orientation at 1200°C. *Compos Sci Technol* 2008;68:1588–95. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.07.012>.

- [101] Ruggles-Wrenn MB, Minor SN, Przybyla CP, Jones EL. Creep of a Nextel™720/alumina ceramic composite containing an array of small holes at 1200°C in air and in steam. *Int J Appl Ceram Technol* 2019;16:3–13. <https://doi.org/10.1111/ijac.13074>.
- [102] Wen ZX, Zhang XH, Yue XW, Zhang CJ, Zhang YL, Yue ZF. Monotonic tension behavior of 2D woven oxide/oxide ceramic matrix composites at ultra-high temperature. *J Eur Ceram Soc* 2021;41:3535–46. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.001>.
- [103] Ruggles-Wrenn MB, Yeleser T, Fair GE, Davis JB. Effects of Steam Environment on Creep Behavior of Nextel™610/Monazite/Alumina Composite at 1,100°C. *Appl Compos Mater* 2009;16:379–92. <https://doi.org/10.1007/s10443-009-9105-7>.
- [104] Jiang R, Yang L, Liu H, Sun X, Cheng H. High-temperature mechanical properties of Nextel™610 fiber reinforced silica matrix composites. *Ceram Int* 2018;44:15356–61. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.185>.
- [105] Jiang R, Sun X, Liu H, Liu Y, Mao W. Microstructure and mechanical properties improvement of the Nextel™610 fiber reinforced alumina composite. *J Eur Ceram Soc* 2021;41:5394–9. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.031>.
- [106] Lange FF, Tu WC, Evans AG. Processing of damage-tolerant, oxidation-resistant ceramic matrix composites by a precursor infiltration and pyrolysis method. *Mater Sci Eng A* 1995;195:145–50. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)06513-6](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)06513-6).
- [107] Yang JY, Weaver JH, Zok FW, Mack JJ. Processing of Oxide Composites with Three-Dimensional Fiber Architectures. *J Am Ceram Soc* 2009;92:1087–92. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03036.x>.
- [108] Xu T, Xiong C, Zhang R. Manufacture and characterization of alumina-silica fiber reinforced alumina-silica ceramic matrix composite and bolt with low thermal conductivity and high strength. *Ceram Int* 2024;S0272884224030645. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.184>.
- [109] Mechnich P, Welter M. Porous Oxide Ceramic Matrix Composites – Properties, Manufacturing, and Applications. *Encycl. Mater. Compos., Elsevier*; 2021, p. 48–54. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819724-0.00073-2>.
- [110] 3M. 3M™ Nextel™ Ceramic Fibers and Textiles Technical Reference Guide n.d.
- [111] Withers PJ, Bouman C, Carmignato S, Cnudde V, Grimaldi D, Hagen CK, et al. X-ray computed tomography. *Nat Rev Methods Primer* 2021;1:18. <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00015-4>.
- [112] Thiery C. Tomographie à rayons X 2013.
- [113] Parker WJ, Jenkins RJ, Butler CP, Abbott GL. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *J Appl Phys* 1961;32:1679–84. <https://doi.org/10.1063/1.1728417>.
- [114] Pajani D. Thermographie - Principes et mesure 2013:21.
- [115] Roget J. Émission acoustique. *Mes Mécaniques Dimens* 1990. <https://doi.org/10.51257/a-v1-r3200>.
- [116] Timoshenko SP. Résistance des matériaux. vol. 1. Dunod. n.d.
- [117] Ballesteros-Mártinez L, Pérez-Cervera C, Andrade-Pizarro R. Effect of glycerol and sorbitol concentrations on mechanical, optical, and barrier properties of sweet potato starch film. *NFS J* 2020;20:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.nfs.2020.06.002>.
- [118] Gombás Á, Szabó-Révész P, Regdon Jr. G, Erős I. Study of themal behaviour of sugar alcohols. *J Therm Anal Calorim* 2003;73:615–21. <https://doi.org/10.1023/A:1025490432142>.
- [119] Seppälä A, Turunen K, Yazdani MR. Thermal conductivity of sugar alcohols. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2022;243:111796. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111796>.
- [120] Talebian-Kiakalaieh A, Amin NAS, Najaafi N, Tarighi S. A Review on the Catalytic Acetalization of Bio-renewable Glycerol to Fuel Additives. *Front Chem* 2018;6:573. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00573>.
- [121] Pierre AC, Uhlmann DR. Gelation of Aluminum Hydroxide Sols. *J Am Ceram Soc* 1987;70:28–32. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04848.x>.
- [122] Pach L, Roy R, Komarneni S. Nucleation of alpha alumina in boehmite gel. *J Mater Res* 1990;5:278–85. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.0278>.
- [123] Schilling CH, Sikora M, Tomasik P, Li C, Garcia V. Rheology of alumina–nanoparticle suspensions: effects of lower saccharides and sugar alcohols. *J Eur Ceram Soc* 2002;22:917–21. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00393-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00393-4).

- [124] Wang S-L, Johnston CT, Bish DL, White JL, Hem SL. Water-vapor adsorption and surface area measurement of poorly crystalline boehmite. *J Colloid Interface Sci* 2003;260:26–35. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00150-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00150-9).
- [125] Cazaumayou P. Etude expérimentale des mécanismes d'imprégnation d'une mèche de carbone par une suspension aqueuse de polymère thermoplastique: Application à l'élaboration de rubans préimprégnés. Université Le Havre Normandie, 2022.
- [126] Vodermayr AM, Kaerger JC, Hinrichsen G. Manufacture of high performance fibre-reinforced thermoplastics by aqueous powder impregnation. *Compos Manuf* 1993;4:123–32. [https://doi.org/10.1016/0956-7143\(93\)90096-Q](https://doi.org/10.1016/0956-7143(93)90096-Q).
- [127] Dezena RMB, J.S., Malta Junior. Preformulation Comparative Study between Two Samples of Sorbitol used as Excipient in the Direct Compression Process. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry* 2017;4:19–26.
- [128] Birta N, Doca N, Vlase G, Vlase T. Kinetic of sorbitol decomposition under non-isothermal conditions. *J Therm Anal Calorim* 2008;92:635–8. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-7938-6>.
- [129] Almazrouei M, Samad TE, Janajreh I. Thermogravimetric Kinetics and High Fidelity Analysis of Crude Glycerol. *Energy Procedia* 2017;142:1699–705. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.552>.
- [130] Yan W, Suppes GJ. Vapor Pressures and Evaporation Studies of Sugars and Sugar Alcohols. *J Chem Eng Data* 2008;53:2033–40. <https://doi.org/10.1021/je800070y>.
- [131] Guillaume É. Modélisation de la décomposition thermique des matériaux en cas d'incendie. *Sécurité Gest Risques* 2013. <https://doi.org/10.51257/a-v1-se2066>.
- [132] Lázaro D, Alonso A, Lázaro M, Alvear D. A Simple Direct Method to Obtain Kinetic Parameters for Polymer Thermal Decomposition. *Appl Sci* 2021;11:11300. <https://doi.org/10.3390/app112311300>.
- [133] Nelder JA, Mead R. A Simplex Method for Function Minimization. *Comput J* 1965;7:308–13. <https://doi.org/10.1093/comjnl/7.4.308>.
- [134] Hu B, Guo X, Li Y, Cheng A, Liu J, Lu Q. Reaction characteristics and mechanisms of sorbitol fast pyrolysis. *J Fuel Chem Technol* 2021;49:1821–31. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(21\)60150-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60150-0).
- [135] Shirai M, Sato O, Hiyoshi N, Yamaguchi A. Enhancement of reaction rates for catalytic benzaldehyde hydrogenation and sorbitol dehydration in water solvent by addition of carbon dioxide. *J Chem Sci* 2014;126:395–401. <https://doi.org/10.1007/s12039-014-0582-3>.
- [136] Mohamad R, Aki T, Nakashimada Y, Okamura Y, Tajima T, Matsumura Y. Kinetics of Sorbitol Decomposition under Hydrothermal Condition. *J Jpn Pet Inst* 2016;59:149–54. <https://doi.org/10.1627/jpi.59.149>.
- [137] Castelló ML, Dweck J, Aranda DAG. Thermal stability and water content determination of glycerol by thermogravimetry. *J Therm Anal Calorim* 2009;97:627–30. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0070-z>.
- [138] Nampi PP, Ghosh S, Warriar KG. Calcination and associated structural modifications in boehmite and their influence on high temperature densification of alumina. *Ceram Int* 2011;37:3329–34. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.04.129>.
- [139] di Confiengo GG, Pellegrino F, Depetris R, Santalucia R, Sin A, Faga MG, et al. Assessing the structural and morphological effect on the tribological characteristics of boehmite and alumina sub-microparticles. *Tribol Int* 2023;179:108192. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.108192>.
- [140] Kwon S, Messing GL. Constrained densification in boehmite–alumina mixtures for the fabrication of porous alumina ceramics n.d.
- [141] Kwon S, Messing GL. Sintering of Mixtures of Seeded Boehmite and Ultrafine α -Alumina. *J Am Ceram Soc* 2000;83:82–8. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01152.x>.
- [142] Luo J, Ying K, Bai J. Savitzky–Golay smoothing and differentiation filter for even number data. *Signal Process* 2005;85:1429–34. <https://doi.org/10.1016/j.sigpro.2005.02.002>.
- [143] Croft K, Lessard L, Pasini D, Hojjati M, Chen J, Yousefpour A. Experimental study of the effect of automated fiber placement induced defects on performance of composite laminates. *Compos Part Appl Sci Manuf* 2011;42:484–91. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.01.007>.

- [144] Suemasu H, Aoki Y, Sugimoto S, Nakamura T. Effect of gap on strengths of automated fiber placement manufactured laminates. *Compos Struct* 2021;263:113677. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113677>.

Résumé

Développement et caractérisation de CMC oxyde/oxyde élaborés par imprégnation de mèches en continu

L'introduction de composites à matrice céramique (CMC) oxyde/oxyde est envisagée dans les turbomachines de nouvelle génération. Les principaux freins à l'industrialisation de ces matériaux sont la diversité des procédés d'élaboration, leurs coûts, ainsi que l'hétérogénéité des microstructures et des propriétés mécaniques. Ces travaux de thèse en collaboration entre l'Onera, l'IRT Saint-Éxupéry et l'ICA étudient une nouvelle voie d'élaboration de CMC alumine/alumine, par une étape d'imprégnation de mèche en continu. Pour commencer, une étude de formulation de suspensions aqueuses d'alumine compatibles avec l'élaboration de composites par le procédé d'imprégnation en ligne suivi d'une mise en forme en autoclave et d'un frittage a été menée. Deux plastifiants organiques hygroscopiques, le sorbitol et le glycérol, ainsi qu'un gélifiant, la boehmite, ont été évalués. Les cycles thermiques en autoclave ont été adaptés à la composition des suspensions et en particulier aux additifs organiques. Plusieurs compositions de suspensions ont été retenues et les microstructures des CMC résultants ont été caractérisées. Les relations composition de la suspension – adaptabilité au procédé – microstructure du composite ont été investiguées. Enfin, les comportements mécaniques à température ambiante des différentes nuances de CMC ont été examinés en lien avec leurs microstructures, et des scénarios d'endommagement en traction ont été proposés.

Mots-clés

Composite à Matrice Céramique (CMC) – Oxyde/oxyde – Imprégnation – Mèche – Caractérisation

Abstract

Development and characterization of oxide/oxide CMCs produced by continuous tow impregnation

The use of oxide/oxide ceramic matrix composites (CMCs) is being considered for new-generation engines. The main obstacle to the industrialisation of these materials are the diversity of production processes, their costs, and the heterogeneity of the microstructures and mechanical properties. This thesis is a collaboration between Onera, IRT Saint-Éxupéry and ICA. It investigates a new way of producing alumina/alumina CMC by using a continuous tow impregnation process. Firstly, a study was carried out into the formulation of aqueous alumina slurries compatible with the production of composites using a continuous tow impregnation line, followed by autoclave shaping and sintering. Two hygroscopic organic plasticisers, sorbitol and glycerol, as well as a gelling agent, boehmite, were evaluated. Autoclave thermal cycles were adapted to slurries compositions, with particular regard to the organic additives. Several compositions were selected and the microstructures of the resulting CMCs were characterised. The relationships between slurry composition, process adaptability and composite microstructure were investigated. Finally, the mechanical behaviour at ambient temperature of the different CMC grades were examined in relation to their microstructures, and tensile damage scenarios were proposed.

Keywords

Ceramic Matrix Composite (CMC) – Oxide/oxide – Impregnation – Tow-preg – Characterisation