

Les composites carbone/carbone

Jacques Thébault et Pierre Olry

Résumé Les composites carbone/carbone sont des matériaux originaux tant du point de vue de leur constitution, de leurs modes d'élaboration que de leurs caractéristiques. Cet article donne un éclairage global sur les différentes particularités de ces matériaux, ainsi que des exemples d'utilisation qui en font maintenant des composites d'usage courant.

Mots-clés **Composites, fibre de carbone, matrice de carbone, utilisation des carbone/carbone.**

Abstract **Carbon/carbon composite materials**

Carbon/carbon composites are singular materials from their components, their manufacturing process as well as their characteristics. This paper gives a global overview of these particularities and applications which make them now daily used composites.

Keywords **Composite, carbon fiber, carbon matrix, carbon/carbon applications.**

Dans les matériaux composites à renfort fibreux, la fibre et la matrice liante jouent des rôles différents ; elles doivent donc avoir des caractéristiques et propriétés différentes, et par conséquent sont habituellement de nature chimique différente (exemple : fibre de verre/matrice résine époxy).

Les composites carbone/carbone (C/C) sont des matériaux particuliers, originaux, en ce sens que la fibre et la matrice sont de même nature chimique. L'obtention de l'effet composite (résistance mécanique, non-fragilité, résistance à la fatigue, etc.) est due au fait que l'élément carbone peut générer des structures nanométriques conduisant à des caractéristiques macroscopiques très différentes. Ceci a été montré à l'échelle des fibres de carbone dans l'article précédent [1-2].

Cet article montre les caractéristiques plus spécifiques des matrices carbonées et de leur association avec les fibres de carbone, pour conduire aux composites C/C dont certaines propriétés seront décrites à travers des exemples d'utilisation.

Les différents types de composites carbone/carbone

Les architectures fibreuses (dites « textures »)

Les fibres de carbone doivent être arrangées suivant une architecture qui assure à la pièce les propriétés requises dans des directions déterminées. Cette architecture fibreuse doit en outre être réalisable par des moyens mécaniques utilisés dans l'industrie textile ou du moins qui en dérivent.

Ces fibres peuvent être organisées en fils continus ou discontinus, qui peuvent être tissés suivant deux directions perpendiculaires ou suivant trois directions de l'espace (tissu 3D). Une architecture tridimensionnelle confère au composite une résistance au cisaillement remarquable suivant les différents plans ainsi qu'une bonne résistance aux chocs. À côté de la technique de tissage, toutes les autres techniques de l'industrie textile peuvent être utilisées : le tressage 2D ou 3D sur mandrin, le tricotage. On peut également mentionner le bobinage filamentaire et l'existence d'arrangements très

spécifiques comme la texture « 4D » (baguettes de carbone selon les quatre diagonales principales du cube), très performante en ablation (*figure 1*).

Les procédés d'élaboration de la matrice

Les processus d'élaboration de la matrice ont pour but de combler la porosité de l'architecture fibreuse par un

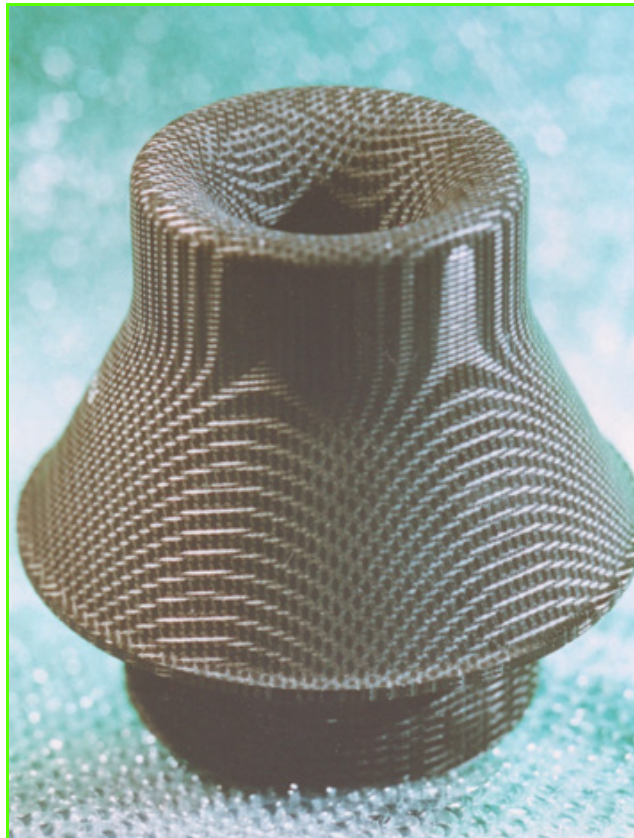


Figure 1 - Col de tuyère 4D brai pour les applications défense.

réseau de matière carbonée le plus continu et compact possible. On distingue trois grandes méthodes de densification basées sur les caractéristiques physico-chimiques des précurseurs utilisés.

• La « voie liquide »

Dans ce cas, le précurseur est une résine organique que l'on fait pénétrer à l'état liquide dans la porosité ; puis elle est polymérisée et réticulée *in situ* avant d'être carbonisée ($\approx 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, atmosphère neutre). On utilise des résines thermodurcissables de type phénoliques, furaniques...

Le carbone matriciel obtenu est appelé coke de résine. Il est caractérisé par une faible densité ($\approx 1,5$), une faible conductivité thermique et une faible évolution thermostructurale à haute température. On choisira ce type de matrice pour réaliser des composites C/C à caractéristiques orientées vers l'isolation thermique et/ou de coût réduit.

• La voie brai

Dans ce cas, le précurseur est un polymère organique thermoplastique, les plus courants étant les brais. Il existe différentes variétés de brais selon leur origine (houille, pétrole) et leurs caractéristiques (isotropes, anisotropes, cf. cristaux liquides de mésophase). Il s'agit en fait de la transposition partielle des méthodes d'élaboration des graphites polycristallins. Le carbone ainsi obtenu est appelé coke de brai. D'une façon générale, on utilise cette voie pour obtenir des matériaux bons conducteurs thermiques et de faible porosité finale.

• La voie gazeuse

Dans ce cas, le précurseur hydrocarboné est un gaz qui diffuse dans la porosité avant d'être décomposé en carbone qui se dépose à la surface des fibres. Ce carbone est appelé « pyrocarbone ».

Lorsque le procédé est conduit à température modérée ($\approx 1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$) et sous pression réduite pour favoriser la diffusion des espèces gazeuses, on parle d'infiltration chimique en phase vapeur (CVI).

Selon les procédés, différents pyrocarbones peuvent être obtenus. Ce mode d'élaboration est privilégié pour obtenir un équilibre de caractéristiques thermomécaniques.

• Les voies mixtes

D'une façon générale, il n'est pas possible de densifier la porosité d'une texture ou d'un matériau en une seule opération. On est donc amené à réaliser plusieurs opérations successives de densification. A cette occasion, on peut mixer les voies et obtenir ainsi des assemblages de matrices

et par la suite des composites avec des caractéristiques intermédiaires.

• Le traitement thermique

Les carbones matriciels sont tous obtenus par carbonisation vers $900\text{-}1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ d'un précurseur hydrocarboné. A ce stade, il s'agit d'un carbone turbostratique mal organisé.

Sous l'effet d'un traitement thermique à température supérieure à $2\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$, certains carbones peuvent évoluer vers des structures plus organisées, se rapprochant du graphite. Ce faisant, leurs caractéristiques thermomécaniques évoluent. Un tel traitement (souvent dit de « graphitation ») est également un paramètre que l'on va utiliser pour faire varier les caractéristiques d'un carbone/carbone.

En conclusion, les méthodes de densification sont très variées, chacune conduisant à des types de « carbones » ayant des caractéristiques particulières, ce qui permet – au même titre que *via* le choix des fibres de carbone – d'orienter les caractéristiques finales dans le sens le plus favorable à l'application visée (tableau I).

Propriétés et applications des composites carbone/carbone

Caractéristiques générales

Constitués en très grande majorité d'atomes de carbone hybridés sp^2 – type graphitique –, les C/C en conservent la faible densité ($< 2,2$) et la réfractarité ($T_f > 3\ 300\text{ K}$). De plus, l'effet composite permet d'associer la résistance mécanique apportée par les fibres à un comportement non fragile apporté par la matrice *via* la liaison fibre/matrice [3].

Ces matériaux ont en final une exceptionnelle résistance à la fatigue thermique et mécanique, que nous allons illustrer par des exemples.

Par contre, ils ont deux caractéristiques limitantes qui sont une porosité résiduelle et une oxydabilité. Des traitements spécifiques permettent dans bien des cas de limiter fortement ces inconvénients.

Pièces pour moteurs fusée à propergols solides et liquides

Dans les moteurs fusée, les gaz chauds produits dans la chambre de combustion doivent être canalisés par une tuyère pour créer et contrôler la poussée. On recherchera donc des matériaux réfractaires, légers, résistants aux chocs thermiques et reproductibles en terme de performance.

• Cols de tuyères

Dans un moteur fusée à propergol solide, les gaz très chauds ($\approx 3\ 000\text{ }^{\circ}\text{K}$) sont canalisés par une pièce appelée « col de tuyère ». C'est en résistant à ces ambiances extrêmes que les composites C/C ont trouvé leurs premières applications.

Il existe de nombreuses variantes. Par exemple, la *figure 1* montre un col haute performance réalisé avec un renforcement selon les quatre diagonales du cube et une densification brai pour favoriser la haute conductivité.

Tableau I - Exemples de propriétés de C/C selon le type d'application.

Types d'applications	Densité	Module GPa (direction)	Résistance à la traction MPa	Résistance au cisaillement interlaminaire MPa	Conductivité thermique W/m.K
Col de tuyère	1,9	35	80	Sans objet	50
Thermiques	1,75	25	50-75	25-50	140-220
Structurales	1,85	45	180	25-50	20
Tribologiques	1,77	27 (XY)	66 (XY)	10	23 (XY)
Nucléaires (fusion)	1,9	100 (X) 15 (Y) 10 (Z)	130 (X) 30 (Y) 20 (Z)	9-15	350 (X) 120 (Y) 110 (Z)



Figure 2 - Col de tuyère des boosters du lanceur Ariane V.

La figure 2 montre un col de grande taille (Booster du lanceur Ariane V) à partir d'une texture fibreuse tridimensionnelle aiguilletée, densifiée par voie gazeuse.

• Divergents pour moteurs à propergols liquides

Actuellement, l'essentiel des divergents de moteurs pour fusée à propergols liquides sont de conception métallique, à double paroi refroidie par la circulation du carburant. Le poids, le coût et la complexité technologique de tels matériels ont rendu concurrentiel leur remplacement par un divergent mince en C/C non refroidi.

Le C/C conserve également ses caractéristiques à très basse température (H₂ liq.), en particulier il n'est pas rendu fragile. Le matériau supporte ainsi un fort gradient thermique entre l'entrée du divergent en contact avec la chambre de combustion refroidie à l'hydrogène liquide et le corps du divergent lui-même, non refroidi et soumis aux flux thermiques des gaz de combustion.

Par suite, un divergent en C/C de 3 mm d'épaisseur pour près de 3 m de haut a été conçu, testé et fabriqué en série pour équiper le moteur américain RL10 (Pratt et Whitney) de l'étage supérieur de la fusée Delta 4 (figure 3). Son utilisation a permis un gain sur la charge satellisable de près de 500 kg.

Disques de freins d'avion

La réalisation des disques de frein des avions civils est aujourd'hui l'application majeure des C/C, tant en termes de masse qu'en termes de montants financiers.

Le marché mondial actuel est de l'ordre de 1 200 tonnes/an. Parler en tonnes pour un tel produit léger et high tech est significatif de la place incontournable qu'a pris le C/C dans le freinage.

Pour réaliser de telles quantités de matière à des coûts de fabrication et d'utilisation acceptables, des technologies nouvelles ont été mises en œuvre. On utilise une texture 3D aiguilletée, isotrope dans le plan et densifiée par voie gazeuse (figure 4).



Figure 3 - Divergent déployable du moteur du deuxième étage du lanceur américain Delta 4.

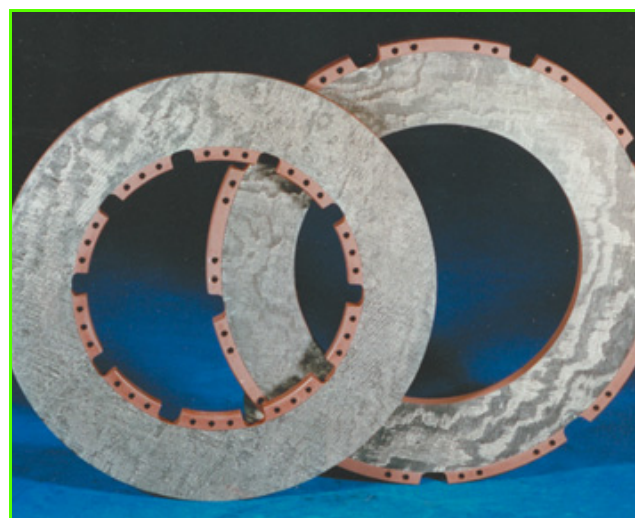


Figure 4 - Disques de freins d'avion (rotor et stator) de diamètre extérieur ≈ 20 pouces.

D'un point de vue tribologique, les freins d'avion doivent satisfaire à deux grandes spécifications :

- en service normal, ils doivent freiner régulièrement et s'user peu par atterrissage (⇒ aspect économique) ;
- en freinage d'urgence, le frein doit être capable d'arrêter un avion à pleine charge et lancé à vitesse de décollage (⇒ aspect sécurité).

Si initialement (cas du Concorde), c'est le gain de masse (environ 600 kg/avion) qui a été l'élément décisif pour l'utilisation des disques en C/C, c'est l'aspect sécurité qui est devenu l'élément décisif par la suite, et l'usage du C/C

pour les freins d'avion s'est alors rapidement et universellement imposé.

Pièces pour l'industrie

L'usage de composites C/C permet de réaliser des pièces minces et non fragiles, résistantes à la fatigue thermique et mécanique.

• Soles de four

Dans les fours de traitements thermiques, on utilise des plateaux (appelés soles) sur lesquels les pièces sont placées lors du traitement (de recuit, de brasage...). Ces plateaux ne doivent pas se déformer lors des cycles et être stables au cours de nombreux cycles de façon à éviter que les pièces chargées ne se déforment. Le C/C est particulièrement bien adapté à ce type d'utilisation (figure 5).



Figure 5 - Soles support de pièces pour traitement thermique.

• Creusets pour fabrication des monocristaux de silicium

L'application concerne le tirage de monocristaux de silicium pour l'industrie électronique. Ces monocristaux sont de taille croissante et imposent de fondre des volumes importants de silicium.

La taille des creusets augmentant ($\Phi \approx 1$ m) et n'étant plus compatible (technologie, économie) avec l'usinage dans un bloc de graphite, l'usage de creusets en C/C est devenu attrayant. Le C/C utilisé est réalisé par bobinage filaire (figure 6).

• Matériaux pour l'industrie nucléaire

Les réacteurs de fusion les plus avancés sont de type « Tokamak » dans lesquels la matière réactive constitue un plasma de forte énergie confiné par un champ magnétique. En cas de contact accidentel de ce plasma avec la paroi, des énergies considérables sont transférées.



Figure 6 - Creuset pour la fabrication des monocristaux de SiC (diamètre \approx 800 mm).

Le matériau doit être fortement conducteur thermique dans la direction de l'épaisseur pour transmettre la chaleur dégagée, et doit être suffisamment résistant dans les autres directions pour résister aux contraintes provenant du brasage métallique (figure 7) sur une structure métallique refroidie.

Des composites C/C spécifiques ont donc été élaborés : ils sont caractérisés par l'utilisation d'une fibre de carbone ex-brai très conductrice, dans l'épaisseur, associée à une texture tridimensionnelle aiguilletée qui assure cohésion et non fragilité.

Dans les centrales nucléaires (fission) du futur, il est possible que des pièces en C/C permettent d'assurer des fonctions majeures, dans des conditions d'environnement sévères (température, irradiation) dans lesquelles les métaux montrent leurs limites.

Conclusion

L'usage des composites carbone/carbone est innovant dans de nombreux domaines [4]. Au minimum, ils remplacent le graphite car ils apportent deux caractéristiques majeures :

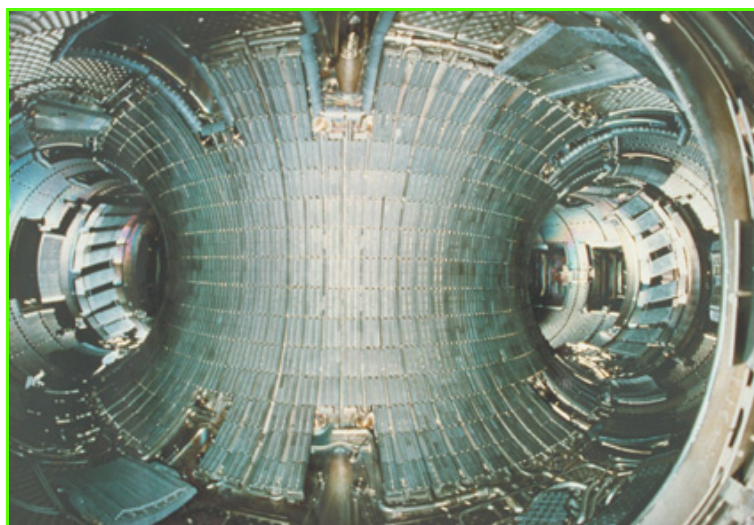


Figure 7 - Paroi du tokamak Tore Supra revêtue de briquettes en carbone/carbone.

la résilience (non fragilité) et la résistance mécanique. Cela permet d'exploiter au mieux des propriétés particulières telles que les caractéristiques tribologiques et une forte capacité thermique massique à chaud. La fabrication en grande série des disques de frein a montré que dans ce type de conditions, le niveau du coût était comparable à celui de certains graphites.

L'intérêt technico-économique de l'utilisation de pièces en composites C/C nécessite une étude complète du système dans lequel il est impliqué, car bien souvent ce sont des effets secondaires induits qui font la rentabilité. Il faut analyser tous les aspects du coût de l'usage de la pièce en C/C et ne pas rester au niveau du prix au kilo comparé à un métal.

Pour des usages à haute température et atmosphère oxydante, il faut adjoindre une protection anti-oxydation. Pour les plus hautes températures, on utilise des dépôts de SiC, en particulier du SiC déposé à cœur par infiltration chimique en phase vapeur. Cet axe a ouvert la voie aux matériaux composites à matrice céramique (CMC).

Références

- [1] Delhaes P., Olry P., Fibres de carbone et matériaux composites, *L'Act. Chim.*, 295-296, p. 42.
- [2] *Research into Structural Carbons*, M.A. Wright (ed), Carbondale, Southern Illinois University, 1994.
- [3] Savage G., *Carbon/Carbon Composites*, Chapman et Hall, 1993.
- [4] Schmidt D.L., Davidson K.E., Theibert L.S., Unique applications of carbon/carbon composite materials, *Sampe Journal*, 1999, vol. 35 : Part 1, n° 3, p. 27-39 ; Part 2, n° 4, p. 51-63 ; Part 3, n° 5, p. 47-55.



J. Thébault

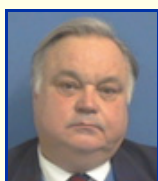
Jacques Thébault

est ingénieur chimiste, docteur es sciences, expert senior en matériaux composites thermostructuraux chez Snecma Propulsion Solide*.


Pierre Olry

est ingénieur expert émérite, consultant à la Snecma*.

* Snecma Propulsion Solide (Groupe SAFRAN), 33187 Le Haillan.
Courriel : Jacques.thebault@snecma.fr



P. Olry



Nar-ex

Solutions for Formulation Development & Drug Delivery

Dijon, France

Areas of Expertise

- ▶ Highly potent APIs and Controlled Substances
- ▶ Novel, State of the Art Technologies for the Development of Oral Formulations
 - Unique computerized tablet press
 - Fine analysis of compaction parameters
 - Proprietary software : ADOC
- Significant cost and time savings
- Co-processing with Multifunctional Excipients
- Smooth Adaptation to Existing Process Equipment
- Increased content uniformity
- ▶ Ready-mixed coating agents : Aquapolish® for IR and SR
- ▶ Multifunctional excipients with associated technology

Professional Services

- ▶ Chemical and Pharmaceutical Development
- ▶ Strategic consultancy
 - Guidelines
 - Synthesis and Process Optimization
 - Audit of Production Facilities
 - NAR-EX is Worldwide Consultant and Partner of JRS Pharma, a leading excipient producer
- ▶ Drug Development in Key Therapeutic Areas:
 - Pain Management
 - Drug Addiction
 - Cancer (oral dosage forms)
 - Complex APIs and Controlled Substances
 - Low dosage form.



Nar-ex -2 rue des Rosiers
21220 Fixin
Tél. : 03 80 54 38 03 - Fax : 03 80 54 38 04
www.nar-ex.com