

Chimie du bore et du silicium

Application aux matériaux composites céramiques pour utilisation à haute température

Roger Naslain et Alain Guette

Résumé Grâce à son four à arc électrique, Henri Moissan a été l'un des tout premiers chercheurs à avoir synthétisé les borures, carbures, nitrures et siliciures réfractaires, dont SiC, B₄C et BN. Ces matériaux sont les constituants des composites fibreux à matrice céramique (C/C, C/SiC et SiC/SiC), développés soixante ans plus tard pour des applications structurales à haute température. Toutefois, les composites à matrice céramique (CMC) sont élaborés à température plus modérée pour ménager les fibres. Ils sont constitués d'une architecture fibreuse céramique densifiée, par exemple par infiltration chimique en phase vapeur, par une matrice céramique, les deux constituants étant couplés par l'intermédiaire d'un matériau d'interphase (carbone graphitique ou BN-hexagonal) dont le rôle est de dévier les fissures matricielles et d'éviter la rupture prématurée des fibres. Les CMC sont des céramiques tenaces et résistant aux chocs. En revanche, ils sont sensibles à l'oxydation. On améliore leur résistance en atmosphère oxydante en utilisant un revêtement ou mieux, une matrice autocicatrisante multicouche comportant des déviateurs de fissures et des formateurs d'oxyde fluide cicatrisant.

Mots-clés Céramique, composite, carbone, SiC, BN, B₄C.

Abstract **Chemistry of boron and silicon: applications to ceramic composite materials for high temperature uses**

Henri Moissan, with his electric arc furnace, has been one of the very first researchers to produce refractory borides, carbides, nitrides and silicides, including SiC, B₄C and BN. These materials are actually the constituents of the ceramic matrix composites (C/C, C/SiC and SiC/SiC), developed sixty years later for structural applications at high temperatures. However, ceramic matrix composites (CMCs) are fabricated at lower temperatures to take into account the fragility of the fibers. They consist of a ceramic fiber architecture densified, e.g. by chemical vapor infiltration, with a ceramic matrix, both constituents being coupled through an interphase material (graphitic carbon or hexagonal-BN) whose role is to deflect matrix microcracks and prevent the early failure of the fibers. CMCs are tough and damage-tolerant ceramics. Conversely, they are oxidation-prone. Their oxidation-resistance can be improved with the use of a coating or better with that of a multilayered self-healing matrix combining mechanical fuses (for crack deflection) and compounds forming fluid healing oxides.

Keywords Ceramics, composite, carbon, SiC, BN, B₄C.

Les composites à matrice céramique ou CMC (par exemple C/C, C/SiC ou SiC/SiC), dits thermostructuraux*, sont généralement constitués d'une architecture fibreuse (fibres de carbone ou de carbure de silicium) enrobée dans une matrice céramique (elle-même en carbone ou carbure de silicium), ces deux constituants étant couplés par l'intermédiaire d'un matériau d'interphase* (carbone graphitique ou nitrure de bore hexagonal) sous la forme d'un film mince (100 à 200 nm) [1-2]. Ils ont été développés pour pallier la fragilité inhérente aux céramiques et permettre leur emploi dans des structures destinées à travailler à hautes températures. La résistance aux chocs des CMC est directement liée à la propriété qu'a le matériau d'interphase d'arrêter ou/et de dévier les fissures qui se créent sous charge dans la matrice, et d'éviter ainsi une rupture catastrophique.

Le lien entre les CMC et les travaux de Moissan est double. D'une part, les CMC non-oxydes (les plus développés) font largement appel à des composés réfractaires du silicium et du bore, comme SiC, BN, B₄C ou SiB_x, que Moissan a été

l'un des tout premiers à synthétiser sous forme cristallisée à l'aide d'un dispositif expérimental – le four électrique à arc (voir encadré 1) – d'une grande simplicité et très performant [3-4]. D'autre part, les CMC sont mis en œuvre à hautes températures (jusque vers 3 000 °C) – comparables pour certaines d'entre elles à celles mises en œuvre par Moissan – dans les moteurs-fusée, les turboréacteurs aéronautiques et les turbines à gaz.

Cet article a pour objet de présenter comment les CMC sont préparés, de décrire succinctement leurs principales propriétés, en soulignant le rôle tenu par la chimie du bore, du carbone et du silicium.

L'élaboration des CMC

Considérations générales

Les CMC sont préparés à partir du renfort fibreux généralement en trois étapes : (i) dépôt du matériau d'interphase*

Glossaire

Les mots indexés dans le glossaire sont repérés par un * dans le texte.

Barbotine : suspension stable d'une poudre céramique dans un liquide.

CMC : composites à matrice céramique. Ils sont nommés en précisant d'abord la nature des fibres, puis celle de la matrice.

CVI : « chemical vapor infiltration », infiltration chimique en phase vapeur.

HAP : hydrocarbure aromatique polycyclique.

Interphase : film mince à faible résistance au cisaillement, déposé sur les fibres et destiné à dévier les fissures matricielles.

Matériaux thermostructuraux : matériaux de structure destinés à une application à haute température.

Matrice autocicatrisante (ou « self-healing ») : matrice contenant une ou plusieurs phases susceptibles de former un ou plusieurs oxydes fluides, en atmosphère oxydante, cicatrisant les fissures matricielles.

PIP : « polymer impregnation and pyrolysis », procédé d'imprégnation-pyrolyse de polymère.

Préforme : architecture fibreuse, bi- ou tridimensionnelle, fabriquée en utilisant les procédés de l'industrie textile et employée comme matériau de départ pour la fabrication des CMC.

RCC : régime de cinétique chimique.

RMI : « reactive melt infiltration », infiltration réactive par un liquide.

RTM : régime de transport de masse.

SI/HPS : « slurry impregnation/high pressure sintering », infiltration par une barbotine et frittage sous charge.

(pyrocarbone ou BN-hexagonal) par voie gazeuse, (ii) imprégnation du renfort par la matrice et densification, (iii) dépôt éventuel d'un revêtement extérieur. L'infiltration de la matrice dans le renfort fibreux peut être conduite de diverses manières. Dans le procédé CVI* décrit ci-après, on utilise un précurseur gazeux, la matrice se déposant *in situ* à température modérée [7]. Dans le procédé PIP*, le précurseur de la matrice est un polymère (fondu ou en solution), à taux de conversion élevé en céramique, comme un polycarbosilane (PCS) pour le carbure de silicium, et la densification est réalisée à l'aide de cycles d'imprégnation (PI) et de pyrolyse (P) à température modérée, jusqu'à atteindre la densité recherchée [8]. Dans le procédé RMI*, utilisé principalement pour la matrice SiC, le renfort fibreux est d'abord consolidé par un peu de carbone, puis infiltré par du silicium liquide (à $T > 1\,420\text{ °C}$) qui réagit avec ce carbone pour former *in situ* SiC [9]. Enfin, la matrice peut être obtenue par une approche céramique (procédé SI/HPS*). Dans ce cas, le renfort est imprégné à l'aide d'une barbotine* et le matériau est densifié à haute température sous charge [10-11]. Les fibres étant des matériaux très fragiles, la préférence est souvent donnée aux procédés mis en œuvre à basse température et basse pression (CVI ou PIP), les procédés RMI et SI/HPS étant utilisés lorsque l'on recherche des composites à faible porosité résiduelle.

La voie CVI : le procédé de référence

Dans le procédé CVI*, le matériau de départ est une préforme fibreuse multidimensionnelle nD (avec $n = 2$ ou 3) présentant une porosité de 50 à 70 %. Les divers constituants du composite y sont successivement déposés à moyenne température (900-1 200 °C) et sous basse pression

Encadré 1

Le four électrique à arc

Dans le four électrique à réverbère développé par Henri Moissan, un arc est établi entre deux électrodes de graphite. La chaleur générée par l'arc est concentrée dans une petite cavité au sein d'un matériau isolant où l'on place soit un creuset, soit un tube horizontal pour les réactions conduites en atmosphère contrôlée. Les températures dans la cavité peuvent être supérieures à 3 000 °C et sont atteintes en un temps très court. Le dispositif a permis de fondre la plupart des oxydes réfractaires (dont la magnésie et la chaux) et même de sublimer le carbone ($T_s \approx 3\,600\text{ °C}$). Il a permis également à Moissan d'effectuer la synthèse de nombreux composés réfractaires sous forme pure et cristallisée, tels que SiC [3, 5], B₄C (formulé Bo⁶C, cette formulation entrant dans le domaine d'homogénéité de cette phase [3, 6], et de nombreuses autres combinaisons réfractaires de type carbures, borures et siliciures, en quantités significatives.



Version de base du four électrique de Moissan [3].

(quelques kPa à quelques dizaines de kPa) par réaction chimique, à partir de précurseurs gazeux (figure 1) [7]. On utilise ici la propriété qu'ont les éléments B, C, Si et N de former des combinaisons volatiles (hydrures ou halogénures) dont la pyrolyse, la réduction à l'hydrogène ou des réactions entre espèces conduisent à des composés covalents ou ionocovalents (B₄C, SiC, SiB_x, BN) de grande stabilité thermique. A titre d'illustration, la figure 2 donne quelques unes des équations chimiques correspondant à ces réactions, pour déposer les

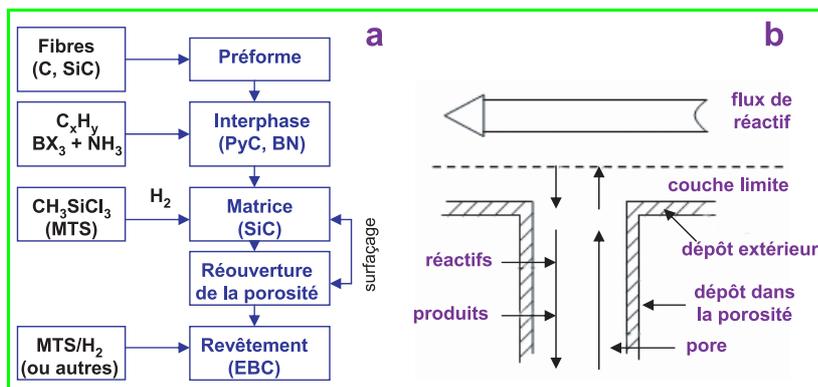


Figure 1 - Principe du procédé CVI : (a) étapes successives et (b) phénomènes impliqués.

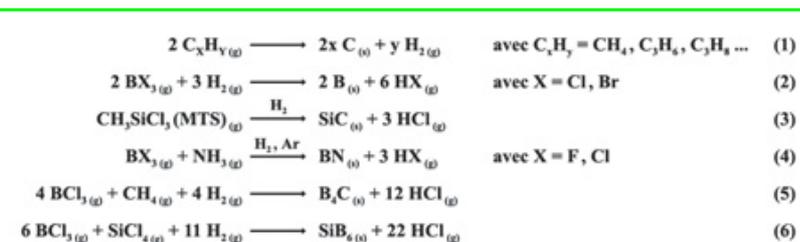


Figure 2 - Équations de bilan utilisées dans le procédé CVI.

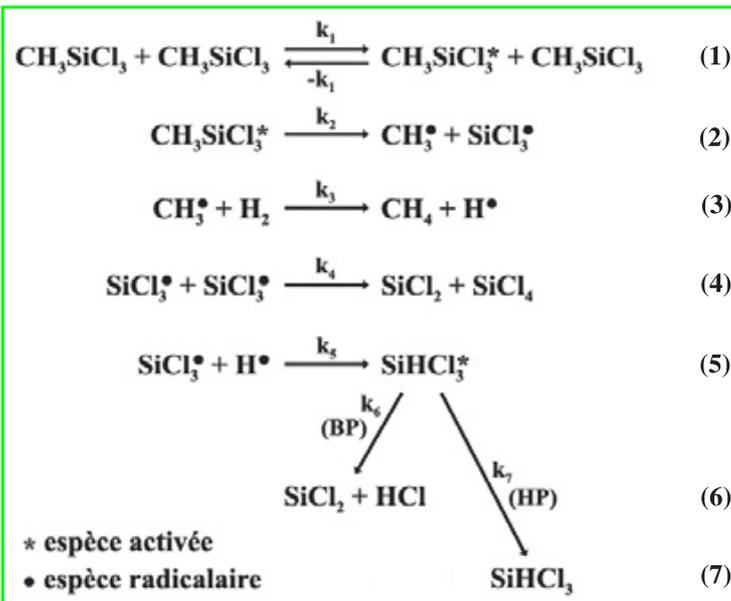


Figure 3 - Mécanisme chimique proposé pour la décomposition du méthyltrichlorosilane (MTS) en phase homogène en présence d'hydrogène (adapté de [14]).

matériaux d'interphase (pyrocarbone, BN-hexagonal), les matrices et les composants de revêtement (carbone, bore, SiC, B₄C, SiB_x, avec ici x = 6). En fait, il ne s'agit là que d'équations de bilan. Dans la réalité, les mécanismes de dépôt sont très complexes et font intervenir à la fois des réactions en phase homogène donnant naissance à des espèces intermédiaires gazeuses (radicaux libres par exemple) dont certaines sont les véritables précurseurs, ainsi que des réactions hétérogènes se produisant au contact de la surface chaude du substrat, i.e. de la préforme fibreuse. A titre d'exemple, on admet que le pyrocarbone se déposant suivant l'équation de bilan (1) peut se former à partir de diverses espèces intermédiaires plus ou moins déshydrogénées (espèces en C₂, C₃, C₆ ou HAP_s*, dans le cas du propane) avec des microtextures et donc des propriétés différentes. On dit ici que la phase gazeuse a subi une *maturation* avant la formation du solide [12-13]. De même et ainsi que l'illustre la *figure 3*, on admet que lors du dépôt de SiC à partir du méthyltrichlorosilane (MTS) selon l'équation de bilan (3), la liaison Si-C est d'abord rompue en phase homogène pour donner les espèces intermédiaires radicalaires CH₃* et SiCl₃* qui se combinent ensuite entre elles ou avec l'hydrogène. Les espèces CH₃*, d'une part, SiCl₃* et SiCl₂, d'autre part, pourraient être les véritables précurseurs gazeux de SiC (*figure 4*) [12, 14]. Enfin, lors du dépôt de BN, à partir de BF₃-NH₃, on pense qu'il se formerait de même des espèces intermédiaires labiles comme BF₃:NH₃ dans la phase gazeuse et BF₂-NH₂* adsorbée à la surface du substrat [15].

Deux types de phénomène interviennent lors du dépôt d'un solide à partir de précurseurs gazeux : (i) des

réactions chimiques et (ii) des transports de masse (des réactifs et des produits de réaction) dans la phase gazeuse. Chacun d'entre eux peut être cinétiquement limitant. A titre d'illustration, la *figure 5* présente les diagrammes cinétiques afférents au dépôt de SiC et de BN dans les systèmes MTS-H₂ et BF₃-NH₃-Ar, respectivement [14-15]. Quand la cinétique de dépôt est contrôlée par les réactions chimiques, on associe à chaque domaine RCC*, des lois cinétiques donnant la vitesse de dépôt R en fonction de la température et des pressions partielles. Ces lois sont de la forme :

$$R = A \exp(-E_a/RT) P_i^{n(i)} \cdot P_j^{n(j)} \quad (I)$$

avec $i \neq j$, A une constante, E_a l'énergie d'activation apparente, P_i et P_j les pressions partielles des espèces i et j, et n(i) et n(j) les ordres apparents relatifs aux espèces i et j (*figure 5*).

Pour un système chimique donné, la nature du dépôt dépend des conditions expérimentales. Il peut être monophasé ou polyphasé, amorphe ou cristallisé, et dans ce dernier cas, texturé. Ainsi, les dépôts obtenus à partir du précurseur MTS-H₂ peuvent-ils être constitués d'un mélange SiC + C pour les faibles valeurs du rapport $\alpha = \text{H}_2/\text{MTS}$ ($0 < \alpha < 5$), d'un mélange SiC + Si pour les valeurs élevées ($\alpha > 10$) et être monophasés (SiC-β de type blende) pour les valeurs intermédiaires. De même, à α donné, la nature du dépôt dépend des paramètres T et P. A titre d'illustration, la *figure 6* montre un dépôt monophasé de SiC-β cristallisé et texturé (direction <111> de SiC-β perpendiculaire au substrat) réalisé dans le domaine RTM* (limitation cinétique par le transport de masse) et un dépôt biphasé SiC + Si nanocristallisé isotrope, réalisé dans le domaine RCC2 (limitation cinétique par les réactions chimiques).

Sous sa forme usuelle, le dépôt d'un solide au sein d'une préforme* est conduit en conditions isotherme-isobare (I-CVI), ce qui revient à dire (*figure 7*) que : (i) la préforme est placée à l'intérieur d'une chambre d'infiltration à paroi chaude et que sa température est uniforme en première approximation, et (ii) les transferts de masse dans son réseau de pores s'y font principalement par diffusion. Pour

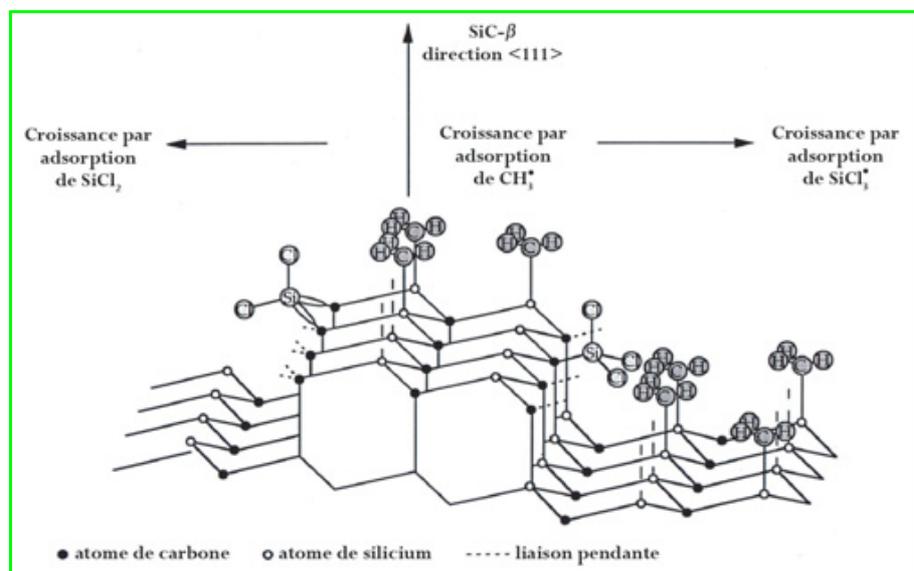


Figure 4 - Schéma de croissance du carbure de silicium sur un plan (111) de SiC-β (adapté de [14]).

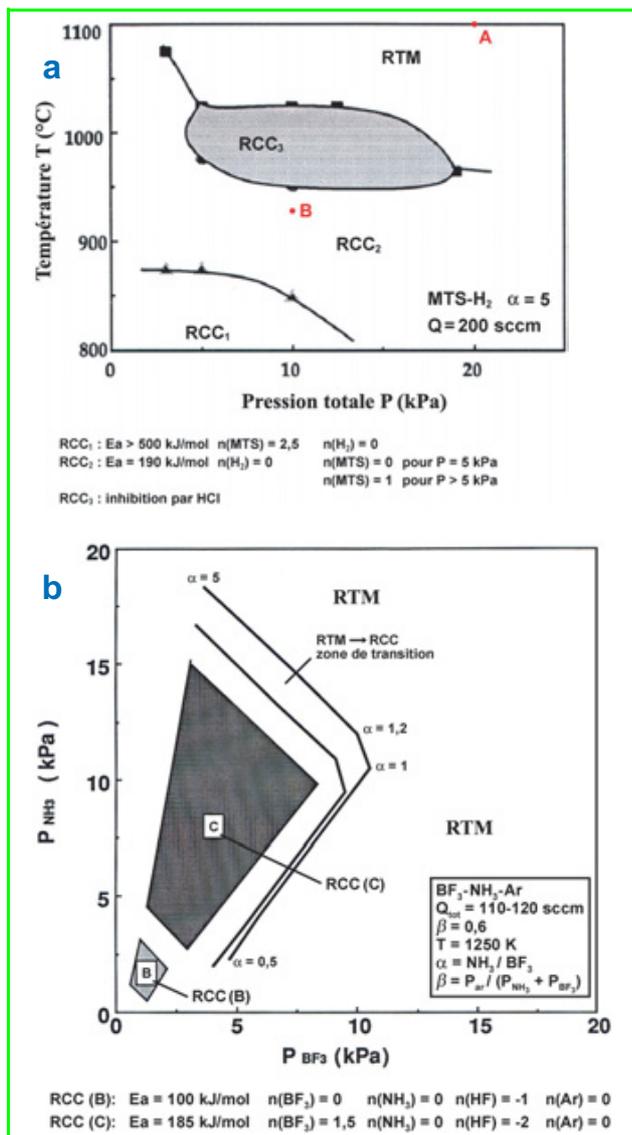


Figure 5 - Diagramme cinétique (a) : pour le dépôt de SiC dans le système MTS-H₂ et paramètres des lois cinétiques pour les domaines RCC1 et RCC2 (adapté de [14]) ; (b) : pour le dépôt de BN dans le système BF₃-NH₃-Ar et paramètres des lois cinétiques pour les domaines RCC(B) et RCC(C) (adapté de [15]).

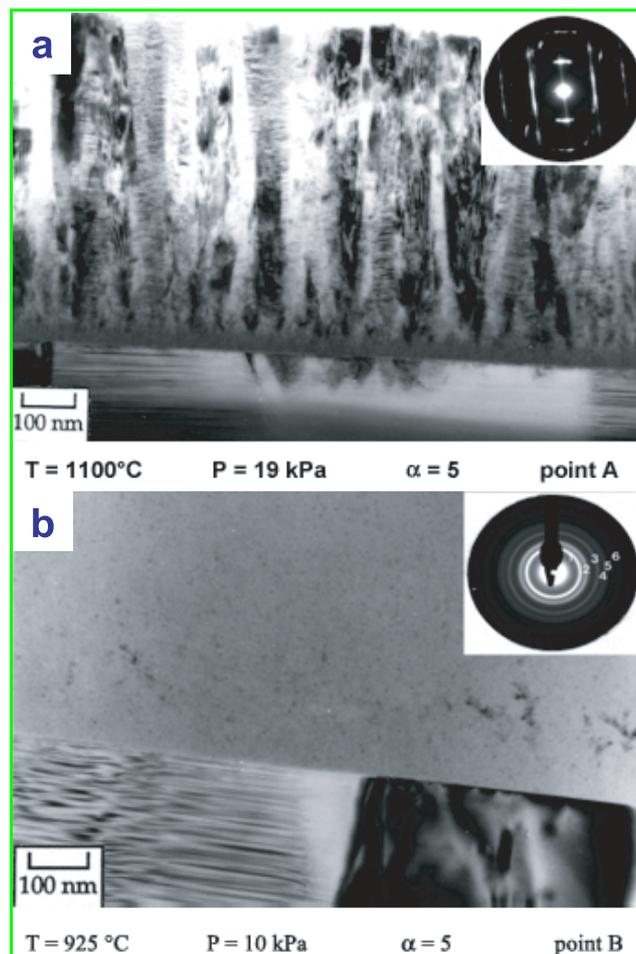


Figure 6 - Dépôts obtenus à partir du précurseur MTS-H₂. (a) : SiC-β texturé et (b) : mélange SiC + Si nanocristallisé isotrope, correspondant aux points A et B de la figure 5a (adapté de [14]).

extérieur. Il est possible enfin d'accélérer le processus de densification en appliquant, sur chaque préforme, un gradient de température (TG-CVI) – le cœur étant plus chaud que la périphérie – ou/et un gradient de pression (F-CVI) [7, 16]. Le procédé perd toutefois une bonne partie de sa flexibilité.

favoriser le dépôt à cœur et permettre une densification homogène, il convient d'abaisser la vitesse de dépôt – donc la température (équation (I)) – pour que le processus soit principalement contrôlé par les réactions chimiques, ainsi que la pression pour augmenter le libre parcours moyen des molécules dans la phase gazeuse et faciliter leur diffusion [16]. Dans ces conditions, le procédé a une grande flexibilité et plusieurs préformes peuvent être traitées simultanément. En contrepartie, la vitesse de dépôt est lente, la densification pouvant requérir plusieurs centaines d'heures. Comme elle devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que la taille des pores diminue, elle est généralement arrêtée lorsque la porosité résiduelle globale est de l'ordre de 10 à 15 %. La figure 8 montre une micrographie en coupe d'un composite 2D-SiC/SiC préparé par I-CVI. Cette porosité favorise la corrosion en profondeur. C'est pour cette raison qu'on la ferme à l'aide d'un dépôt

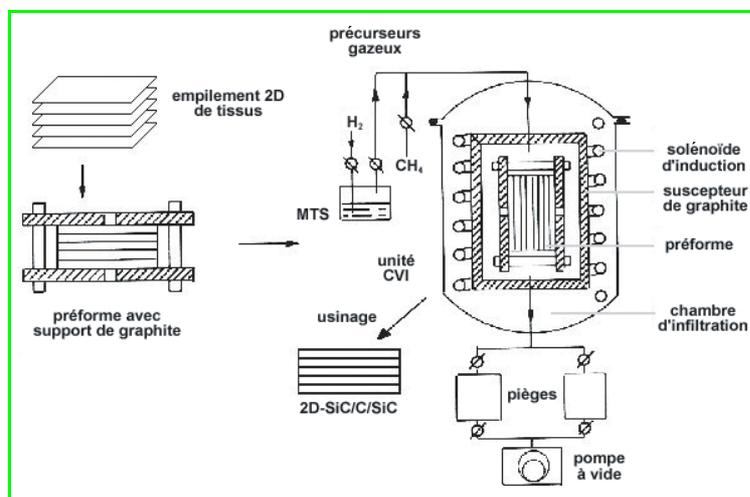


Figure 7 - Schéma de principe d'élaboration par CVI d'un composite fibreux de type 2D-SiC/SiC.

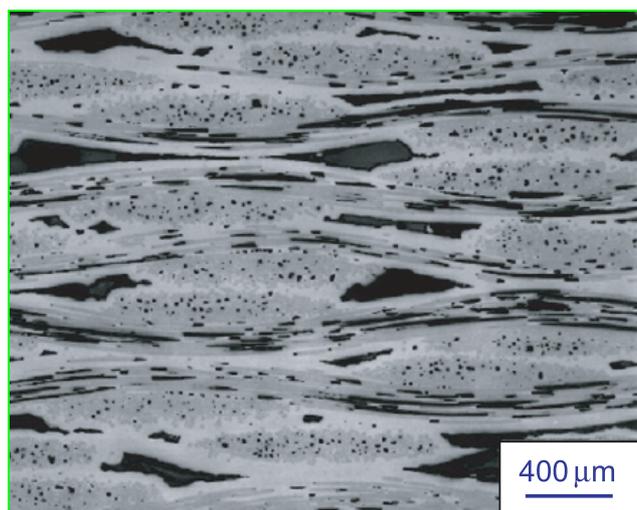


Figure 8 - Vue en coupe d'un composite 2D-SiC/SiC élaboré par CVI montrant les fils densifiés orientés dans les directions X (horizontale) et Y (perpendiculaire à la coupe), la matrice SiC interfil (en clair) et la porosité résiduelle (en noir) (adapté de [14]).

Propriétés

Comportement mécanique et interphase

Lorsqu'ils sont sollicités en traction dans la direction des fibres, les CMC* présentent dans un large domaine de température, un comportement *élastique endommageable*. Leur courbe de traction est caractérisée par un domaine linéaire (élasticité) suivi d'un domaine non linéaire lié à des phénomènes d'endommagement à l'échelle de la microstructure. Ces phénomènes sont : la multifissuration de la matrice, la déviation des fissures matricielles par l'interphase*, le glissement fibre/matrice sur la longueur déliée et la rupture des fibres les plus faibles, tous ces phénomènes se produisant avec absorption d'énergie. La rupture finale intervient, de manière non catastrophique, avec déchaussement des fibres et nouvelle absorption d'énergie [17]. De ce fait, les CMC sont des matériaux tenaces, tolérants à l'endommagement si l'interface entre fibre et matrice a été optimisée, ce qui est précisément le rôle du matériau d'interphase.

Il est généralement admis que les meilleurs matériaux d'interphase sont les matériaux à structure cristalline en

feuilletés. Les feuillets, faiblement liés entre eux (comme dans les pyrocarbones graphitiques ou le nitrure de bore hexagonal), étant déposés par I-CVI (équations (1) et (4) de la *figure 2*) parallèlement à la surface des fibres, facilitent ainsi la déviation des fissures matricielles et évitent la rupture prématurée des fibres par effet d'entaille (l'interphase agit comme un fusible mécanique) [2]. A titre d'illustration, la *figure 9a* montre la déviation d'une fissure matricielle dans une interphase de pyrocarbone anisotrope au sein d'un composite SiC/SiC, ce phénomène se répétant jusqu'à saturation (*figure 9b*) quand on progresse dans le domaine de non-linéarité jusqu'à la rupture finale [2, 17-18]. Lorsqu'il est bien cristallisé, le nitrure de bore présente l'avantage d'avoir une meilleure résistance à l'oxydation que le pyrocarbone [19]. Enfin, il est possible de remplacer, de façon séquentielle et à l'échelle nanométrique, une partie du pyrocarbone ou du nitrure de bore par du carbure de silicium, encore plus résistant à l'oxydation, tout en conservant l'aptitude de l'interphase à dévier les fissures matricielles. Ces nouvelles interphases multicouches nanostructurées sont déposées par P-CVI (*figure 9c*) [2, 20].

Résistance à l'oxydation et matrice autocicatrisante

Les CMC à base de céramique non-oxyde (C, SiC, BN) sont sensibles à l'oxydation lorsqu'ils sont maintenus sous charge (fissuration matricielle) de façon prolongée en atmosphère oxydante. L'oxygène, diffusant par la porosité résiduelle et le réseau de microfissures matricielles, se porte, ainsi que l'illustre l'*encadré 2* au niveau de la zone interfaciale fibre/matrice et réagit avec le matériau d'interphase [21]. Il se crée ainsi autour de chaque fibre en contact avec l'atmosphère, un pore annulaire dont la profondeur L_p croît avec le temps. L'oxygène doit alors diffuser le long de ce pore pour continuer à réagir avec l'interphase (ici, de pyrocarbone) tout en réagissant avec les parois du pore, i.e. la fibre et la matrice, en formant de la silice dans le cas d'un composite SiC/SiC. Si la température est basse (500-900 °C) et l'interphase de forte épaisseur (≈ 500 nm), la vitesse de formation de SiO_2 est trop lente pour fermer le pore. L'oxydation se fait alors en profondeur, détruisant le couplage fibre/matrice et détériorant la fibre. Au contraire, si la température est élevée (1 100-1 300 °C) et l'interphase de plus faible épaisseur (50 à 100 nm), la vitesse de formation de SiO_2 devient rapide et l'entrée du pore peut se boucher très rapidement (en quelques minutes).

L'oxydation s'arrête et le composite est dit « autocicatrisant ». On a cherché à promouvoir le processus d'autocicatrisation en introduisant dans la matrice des phases susceptibles de former des oxydes fluides (pour boucher les pores les plus fins et cicatrifier les fissures matricielles) lorsque le composite est exposé en atmosphère oxydante et ceci dans tout le domaine de température considéré.

Dans les composites à matrice autocicatrisante* multicouche, ceci est réalisé en remplaçant la matrice monophasée (de SiC par exemple) par une matrice où alternent des couches d'épaisseur

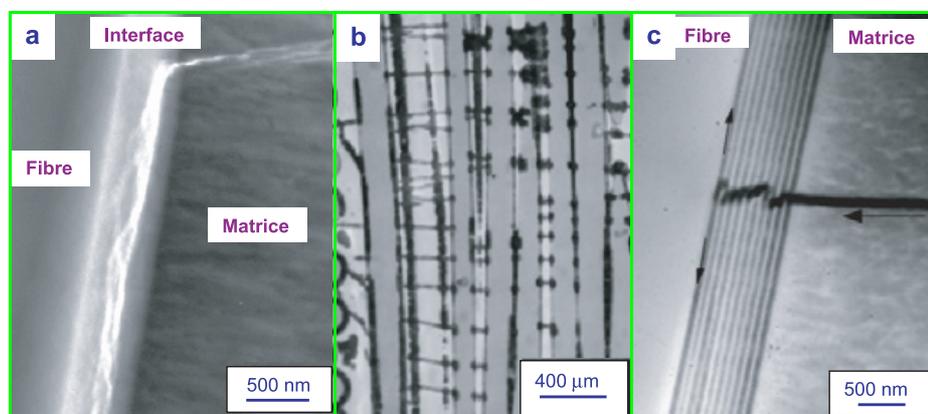


Figure 9 - Matériaux d'interphase feuilletés.

(a) : déviation d'une fissure matricielle dans une interphase de pyrocarbone ; (b) : multifissuration matricielle dans un composite 1D-SiC/SiC et (c) : déviation d'une fissure matricielle dans une interphase multicouche (PyC-SiC)₁₀ nanostructurée (adaptées de [18], [17] et [20] respectivement).

Encadré 2

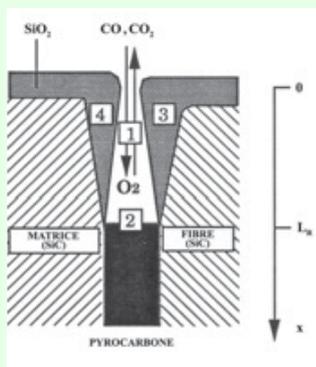
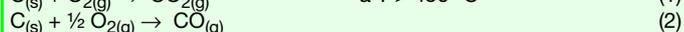
Phénomènes d'oxydation
dans les composites à matrice base SiC

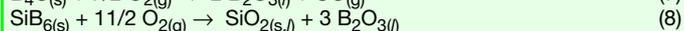
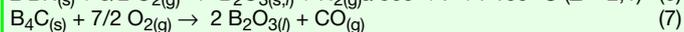
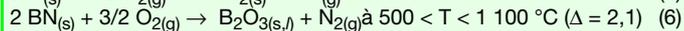
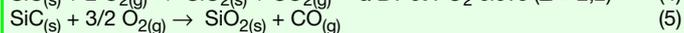
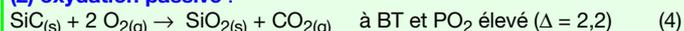
Figure adaptée de [21].

Les constituants des CMC non oxyde sont sensibles à l'oxydation. Leur oxydation dépend des conditions d'essai et du design des matériaux. Elle est dite active quand tous les produits d'oxydation sont gazeux (1) et passive quand au moins l'un d'entre eux est condensé (2). Δ est le rapport entre le volume d'oxyde formé et celui de céramique consommé. L'oxyde est protecteur s'il est couvrant ($\Delta > 1$) et adhérent :

(1) oxydation active :



(2) oxydation passive :



nanométrique de fusible mécanique X (avec X à base de PyC ou de BN) et des couches de céramiques non-oxyde Y, Y' formateur d'oxyde cicatrisant dans le domaine de température considéré (avec Y = SiC et Y' = B₄C ou SiB_x par exemple). La fluidité de l'oxyde cicatrisant dépend de la composition des phases Y et Y' et de leurs proportions. La figure 10 montre un exemple de composite modèle de ce type où X est à base de pyrocarbone, Y = SiC et Y' = B₄C, la séquence (X-Y-X-Y') étant répétée. L'épaisseur des couches (déposées par P-CVI, figure 2) croît, de plus, quand on s'éloigne de la surface des fibres [22]. Lorsque ce type de matrice se microfissure, l'oxygène est arrêté par les phases Y et Y' loin de la surface des fibres (qui se trouvent ainsi mieux protégées, dans un large domaine de température), la durée de vie sous charge à 1 200 °C pouvant dépasser le millier d'heures [22-23]. Le même concept est utilisé pour concevoir des revêtements protecteurs autocicatrisants.

Applications et conclusion

Les composites fibreux à matrice céramique (C/C, C/SiC et SiC/SiC), bien que relativement jeunes, ont reçu des applications où les conditions de température et de chargement mécanique peuvent être extrêmes, de par leur réfractarité et leur résistance aux chocs. Les composites C/C sont largement utilisés dans les moteurs-fusée, où la température peut atteindre durant quelques minutes celles (supérieures à 3 000 °C) générées par le four réverbère à arc électrique utilisé par Moissan pour la synthèse des borures, carbures et siliciures réfractaires. Ils sont également employés pour la fabrication des disques de freinage. Les composites à matrice SiC (C/SiC et SiC/SiC), à matrice autocicatrisante*,

bien que beaucoup plus récents [24], sont des matériaux thermostrostructuraux* de choix pour des applications à température plus modérée (1 000-1 500 °C), mais de longue durée et en atmosphère corrosive (moteurs aéronautiques et turbines à gaz de cogénération).

Dans un domaine différent mais où les conditions de service sont tout aussi sévères, les composites SiC/SiC sont considérés comme des matériaux de structure potentiels pour les réacteurs nucléaires haute température du futur. Même s'ils sont élaborés dans des conditions différentes (pour prendre en compte la fragilité des fibres céramiques), tous ces matériaux réfractaires sont bien ceux qu'Henri Moissan a synthétisés et caractérisés dans son travail de pionnier à la fin du XIX^e siècle. On ajoutera enfin que l'arc électrique a été le premier outil utilisé récemment par S. Iijima pour fabriquer les nanotubes de carbone [25]. Nul doute que nanotubes et nanofibres céramiques (C, SiC, BN...) entreront à court terme – les premières recherches sont en cours – dans la composition des composites céramiques de nouvelle génération [23-24].

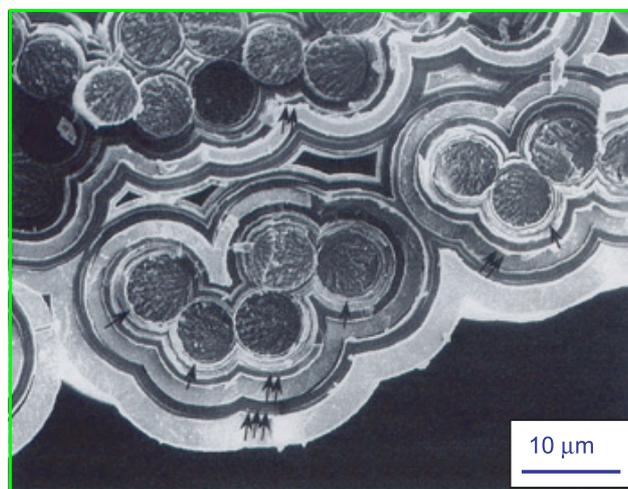


Figure 10 - Composite modèle à matrice autocicatrisante, infiltrée par P-CVI, de séquence X-Y-X-Y'.

Simple flèche : séquence entourant les fibres élémentaires ; double flèche : séquence entourant un groupe de fibres ; triple flèche : séquence entourant un fil (adapté de [22]).

Références

- [1] Naslain R., SiC-matrix composites: non-brittle ceramics for thermostructural application, *Intern. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2005**, 2, p. 75.
- [2] Naslain R., Ceramic matrix processed by CVI: highly tailorable non-brittle ceramics for thermostructural applications, *The Art of Ceramics: The Blend of Art and Science in Technology*, N. Claussen (ed), Techna, Faenza, **2001**, p. 13-85.
- [3] Moissan H., *Le four électrique*, Steinheil, Paris, **1887**.
- [4] Naslain R., Guette A., Rebillat F., Langlais F., Bourrat X., Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace applications, *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177, p. 449.
- [5] Moissan H., Préparation et propriétés du siliciure de carbone cristallisé, *Comptes Rendus*, **1893**, CXVIII, p. 425.
- [6] Moissan H., Préparation et propriétés du borure de carbone, *Comptes Rendus*, **1894**, CXVIII, p. 556.
- [7] Langlais F., Chemical vapor infiltration processing of ceramic matrix composites, *Comprehensive Composite Materials*, A. Kelly, C. Zweben (eds), Elsevier, Amsterdam, **2000**, vol. 4 (P. Warren, ed.), p. 611-644.
- [8] Ziegler G., Richter I., Suttro D., Fiber-reinforced composites with polymer-derived matrix: processing, matrix formation and properties, *Composites: Part A*, **1999**, 30, p. 411.
- [9] Hillig W.B., Melt-infiltration - A generic process for making ceramic matrix composites, *Ceramic Transactions*, N.P. Bansal (ed), Amer. Ceram. Soc., Westerville, OH, **1993**, 38, p. 3-26.

- [10] Nakano K., Suzuki K., Drissi-Habti M., Kanno Y., Processing and characterization of 3D carbon fiber reinforced silicon carbide and silicon nitride composites, *Ceramic Transactions*, N. Takeda et al. (eds), Amer. Ceram. Soc., Westerville, OH, **1998**, 99, p. 157-165.
- [11] Katoh Y., Dong S.-M., Kohyama A., A novel processing technique of silicon carbide-based ceramic composites for high temperature applications, *Ceramic Transactions*, A. Kohyama et al. (eds), Amer. Ceram. Soc., Westerville, OH, **2002**, 144, p. 77-86.
- [12] Langlais F., On the chemical steps involved in the chemical vapour infiltration processing of ceramic matrix composites, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **2005**, 30(6), p. 579.
- [13] Vignoles G., Langlais F., Descamps C., Mouchon A., Le Poche H., Reuge N., Bertrand N., CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors, *Surf. Coatings Technology*, **2004**, 188-189, p. 241.
- [14] Loumagne F., CVD du carbure de silicium à partir de $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$: processus homogènes et hétérogènes, caractérisation microstructurale, *Thèse de doctorat*, Univ. Bordeaux 1, **1993**.
- [15] Prouhet S., Cinétique de la CVD du nitrure de bore dans le système $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$: application aux matériaux composites SiC/SiC à interphase BN, *Thèse de doctorat*, Univ. Bordeaux 1, **1991**.
- [16] Naslain R., CVI composites, *Ceramic Matrix Composites*, R. Warren (ed), Blackie, Glasgow, **1992**, p. 199-244.
- [17] Guillaumat L., Microfissuration des CMC : relation avec la microstructure et le comportement mécanique, *Thèse de doctorat*, Univ. Bordeaux 1, **1994**.
- [18] Droillard C., Élaboration et caractérisation de composites à matrice SiC et à interphase séquencée C/SiC, *Thèse de doctorat*, Univ. Bordeaux 1, **1993**.
- [19] Naslain R., Dugne O., Guette A., Sévely J., Robin-Brosse C., Rocher J.P., Cotteret J., Boron nitride interphase in ceramic matrix composites, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1991**, 74, p. 2482.
- [20] Bertrand S., Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées $(\text{PyC/SiC})_n$ et $(\text{BN/SiC})_n$, *Thèse de doctorat*, Univ. Bordeaux 1, **1998**.
- [21] Filipuzzi L., Oxydation des composites SiC/SiC et de leurs constituants : approche expérimentale, modélisation et influence sur le comportement mécanique, *Thèse de doctorat*, Univ. Bordeaux 1, **1991**.
- [22] Lamouroux F., Bertrand S., Pailler R., Naslain R., Cataldi M., Oxidation-resistant carbon fiber reinforced ceramic-matrix composites, *Composites Sci. Technology*, **1999**, 59, p. 1073.
- [23] Vandebulcke L., Fantozzi G., Goujard S., Bourgeon M., Outsanding ceramic matrix composites for high temperature applications, *Adv. Eng. Mater.*, **2005**, 3, p. 137.
- [24] Christin F., A global approach to fiber nD architectures and self-sealing matrices: from research to production, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2005**, 2(2), p. 97.
- [25] Iijima S., Carbon nanotubes, *MRS Bulletin*, nov. **1994**, p. 43.
- [26] Park J.-Y., Hwang H.-S., Kim W.-J., Kim J.-I., Son J.-H., Oh B.-I., Choi D.-J., Fabrication and characterization of SiCf/SiC composite by CVI using the whiskering process, *J. Nucl. Mater.*, **2002**, 307-311, p. 1227.
- [27] Yang W., Araki H., Kohyama A., Katoh Y., Hu Q., Suzuki H., Noda T., Tyranno-SA/SiC composite with SiC nanowires in the matrix by CVI process, *J. Nucl. Mater.*, **2004**, 329-333, p. 539.



R. Naslain

Roger Naslain

est professeur émérite à l'Université Bordeaux 1 et directeur honoraire du Laboratoire des composites thermostructuraux^{*1}.

Alain Guette

est professeur à l'Université Bordeaux 1 et directeur de ce même laboratoire^{*2}.



A. Guette

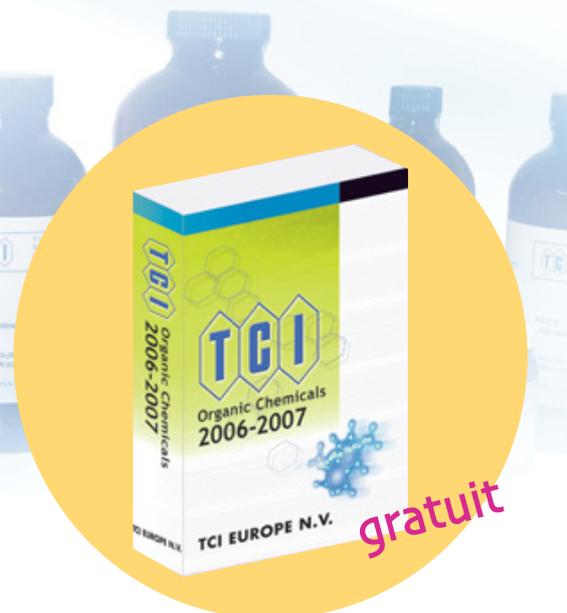
* Laboratoire des composites thermostructuraux, UMR 5801 (CNRS-UB1/CEA-SAFRAN), Domaine universitaire, 3 allée de La Boétie, 33600 Pessac.

¹ Tél. : 05 56 84 47 05. Fax : 05 56 84 12 25.
Courriel : naslain@lcts.u-bordeaux1.fr

² Tél. : 05 56 84 47 08. Fax : 05 56 84 12 25.
Courriel : guette@lcts.u-bordeaux1.fr

Pour tous nos clients en Europe!

Nous livrons tous nos produits directement de LA BELGIQUE.



TGI Catalogue 2006 - 2007 en Euros

- ✓ 18 000 produits chimiques organiques
- ✓ 1 000 nouveaux produits
- ✓ encore plus de propriétés physiques
- ✓ encore plus de structures chimiques

.... et **DES PRIX PLUS BAS** pour beaucoup d'articles!

Demandez aujourd'hui votre exemplaire!

**TGI EUROPE N.V.**

00 800 46 73 86 67 • +32 (0)3 735 07 00
Fax +32 (0)3 735 07 01
sales@tcieurope.be • www.tcieurope.be

<Head Office>

TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
(formerly Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.)
www.tokyokasei.co.jp