

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>10</b>
<b>CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>13</b>
1 LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE .....	14
1.1 Introduction .....	14
1.2 Constituants des CMC et méthodes d'élaboration .....	14
1.2.1 Fibres .....	14
1.2.2 Interphases .....	16
1.2.3 Matrices .....	18
1.2.4 Revêtements .....	20
1.3 Propriétés et applications des CMC .....	21
2 CAHIER DES CHARGES .....	22
3 PROCÉDES D'ÉLABORATION RETENUS (PROCESSING) .....	22
3.1 Frittage flash.....	22
3.2 Densification des composites par imprégnation de silicium liquide.....	24
3.2.1 Le procédé d'imprégnation par le silicium liquide .....	24
3.2.2 Imprégnation de composites fibreux.....	24
3.2.3 Phénomènes mis en jeu lors de l'imprégnation par du silicium liquide .....	29
4 ÉTAT DE L'ART DES PROCÉDES VOIE LIQUIDE - VOIE CERAMIQUE AU LCTS (HORS PROCÉDES PIP) .....	31
4.1 Résultats obtenus .....	31
4.2 Enseignements des précédentes études .....	34
5 PHASES MATRICIELLE RETENUES (MATERIALS DESIGN).....	35
5.1 Introduction .....	35
5.2 Mécanismes de renforcement de la ténacité dans les composites particulières .....	35
5.3 Matrices autocicatrisantes.....	37
5.4 Phases matricielles retenues .....	38
5.4.1 Le nitrure de silicium.....	38
5.4.2 Choix des phases autocicatrisantes .....	44
5.4.3 Synthèse des systèmes matriciels choisis et des composites à élaborer .....	45
5.4.4 Le dibore de titane (TiB <sub>2</sub> ).....	46
5.4.5 Le carbure de bore (B <sub>4</sub> C).....	48
5.5 Matrices composites particulières Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / TiB <sub>2</sub> .....	50
5.6 Composites fibreux C/ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiC/ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	50
5.7 Mise en suspension du nitrure de silicium .....	51

## **CHAPITRE II : DENSIFICATION DES COMPOSITES A MATRICE REFRACTAIRE PAR FRITTAGE FLASH..... 56**

### **Fiber-reinforced Ceramic Matrix Composites processed by a Hybrid Process based on Chemical Vapor Infiltration, Slurry Impregnation and Spark Plasma Sintering**

- Introduction
  - Motivations and aims of the study
  - Process
  - Materials
- Experimental
  - Fiber Preforms and Interphases
  - Mineral Powders: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintering aids
  - Determination of the Sintering Conditions for the Unreinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Matrix
  - Preparation of the Mineral Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Colloidal Suspensions
  - Fiber Preforms Densification by Spark Plasma Sintering
- Results and discussion
  - Sintering Conditions for the Unreinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Matrix
  - Preparation of the Mineral Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Colloidal Suspensions
  - Influence of the sintering pressure, the fibers and of the SiC coating thickness on the Densification of CMC by Spark Plasma Sintering
  - Microstructural Analyses
    - Influence of both the powder-bed and the pressure cycle on the CMC microstructure
    - Fiber degradation
    - Densification of the inter and intra tows matrix
    - Microcracks inside the matrix
    - Interfacial zone between the fibers and the matrix
  - Mechanical Behavior
- Conclusion

**CHAPITRE III : DENSIFICATION DES COMPOSITES A MATRICE REFRACTAIRE ET AUTOCICATRISANTE PAR FRITTAGE FLASH..... 73**

**Spark Plasma Sintering of Multidirectional Continuous Fiber Reinforced Self-Healing Ceramic Matrix Composites**

- Introduction
  - Motivations and aims of the study
  - Process
  - Materials
- Experimental
  - Fiber preforms and interphases
  - Mineral Powders :  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  sintering aids,  $\text{TiB}_2$  self-healing phase
  - Determination of the Sintering Conditions for the Unreinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiB}_2$  Matrix
  - Preparation of the ceramic  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  suspensions
  - Introduction by infusion of the ceramic Powders into the Fiber Preforms
  - Determination of the sintering conditions of the carbon fiber reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiB}_2$  composites by Spark Plasma Sintering
- Results and discussion
  - Sintering Conditions for the Unreinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiB}_2$  Matrix
  - Preparation of the mineral  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  suspensions
  - Densification of the fiber preform by the mineral powders
  - Fiber-preforms densification by Spark Plasma Sintering
  - Microstructural Analyses
  - Mechanical Behavior
  - Self-healing Behavior in temperature and in oxidizing conditions
- Conclusion

**CHAPITRE IV : DENSIFICATION DES COMPOSITES A MATRICE REFRACTAIRE ET AUTOCICATRISANTE PAR IMPREGNATION REACTIVE DE SILICIUM LIQUIDE ..... 83**

**Reaction-Bonded Self-Healing Ceramic Matrix Composites**

- Introduction
  - Motivations and aims of the study
  - The different processes traditionally used for the fabrication of CMC
  - The hybrid process used in this study
  - Materials : fibers, interphase, coating, and matrix
- Experimental
  - Carbon Fiber preforms, Pyrocarbon interphase and silicon carbide coating
  - Preparation of concentrated  $\text{B}_4\text{C} + \text{Al}_2\text{O}_3$  colloidal suspensions
  - Introduction of the mineral particles into the fiber preforms by infusion
  - Formation of porous carbon inside the preform from a Resorcinol-Formaldehyde xerogel
  - Fiber-preforms densification by Silicon Melt Infiltration (MI)
  - Characterizations
- Results and discussion
  - Determination of the xerogel processing parameters required for optimum microstructure
  - Introduction of the mineral powders and formation of the porous carbon network into the fiber preforms
  - Fiber-preforms densification by Silicon Melt Infiltration (MI)
  - Microstructures of the Ceramic Matrix Composites
  - Mechanical Behavior at room temperature of the CMC processed
  - Self-healing Behavior
- Conclusion

**CONCLUSION GENERALE ..... 94**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ..... 97**



# **INTRODUCTION GENERALE**

Alliant légèreté, performance mécanique et durabilité, les matériaux composites connaissent un large succès et couvrent un nombre d'applications de plus en plus important, des produits de grande diffusion aux composants à haute valeur ajoutée pour les secteurs aéronautique et spatial. Malgré tout, le marché des matériaux composites en termes de production ou de chiffre d'affaires est encore loin de supplanter celui des métaux. Dans ce contexte, le marché des matériaux composites hautes performances se distingue principalement en terme d'innovation technologique, tout particulièrement dans les domaines aéronautiques, spatiaux et de l'énergie.

Pour des applications se déroulant dans des conditions sévères d'environnement (températures de 600°C à 1400°C sous air), les Composites à Matrice Céramique (CMCs) commencent à s'imposer comme des matériaux de choix. Association d'un renfort fibreux, d'une matrice céramique et d'une interphase s'interposant entre fibres et matrice, ces matériaux au comportement non fragile présentent des performances inégalées en termes de résistance structurale, faible densité et fatigue thermomécanique.

En particulier, dans la conception de pièces aéronautiques fonctionnant entre 600°C et 1000°C tels que les volets externes ou internes en sortie des turboréacteurs d'avion, les CMCs à renfort carbone ou carbure de silicium et matrice céramique sont les plus prometteurs.

Principalement centrés sur des applications militaires, l'ouverture au secteur aéronautique civile impose une baisse des coûts relativement importants de ces matériaux. Dans ce contexte, les CMCs à renfort fibreux carboné et matrice à base de carbure de silicium présentent un des meilleurs rapports coût / performance. Cependant, ces composites sont caractérisés par une durée de vie limitée liée à un endommagement précoce du matériau, lequel est dû à une déformation à rupture faible de la matrice et à la présence de fissures matricielles facilitant les phénomènes d'oxydation.

De plus, bien que les fibres de carbone présentent d'excellentes propriétés thermomécaniques, elles sont sensibles à l'oxydation dès 450°C.

A ce titre, d'importants efforts doivent être fournis pour améliorer les propriétés de la matrice en terme de protection des fibres et des interphases contre les agressions de l'environnement extérieur (oxydation, corrosion), ainsi qu'en terme de limitation de l'endommagement par fissuration.

Par ailleurs, l'élaboration de CMC dense est nécessaire lorsque l'on souhaite que (i) le matériau soit hermétique aux fluides comme les fluides de refroidissement dans les centrales nucléaires, (ii) le matériau possède une conductivité thermique élevée. Une conductivité thermique élevée permet aux composites de mieux résister aux contraintes d'origine thermique. En effet, certains composites possèdent une faible conductivité thermique entraînant lors de leur utilisation, de forts gradients thermiques responsables de leur rupture prématurée.

Cette mauvaise conduction thermique résulte de leur porosité résiduelle importante (10-15%) due à leur élaboration par infiltration chimique en phase vapeur (CVI).

L'objectif de cette thèse est d'élaborer des composites denses présentant une matrice qui soit capable de ralentir la diffusion de l'oxygène de l'atmosphère ambiante vers les fibres. Pour cela, il a été décidé d'élaborer une matrice multiphasée comportant des phases réfractaires et des phases autocatrisantes capables de « réparer » le matériau. De plus, les composites devront être élaborés par des procédés rapides et peu onéreux.

Ce mémoire se divisera en trois parties.

Dans un premier chapitre à caractère bibliographique les différents constituants des Composites à Matrice Céramique (CMC) seront présentés ainsi que les procédés d'élaboration. Cette partie conduira sur le cahier des charges de cette étude. Les procédés d'élaboration retenus feront l'objet d'une synthèse bibliographique de même que les constituants matriciels choisis.

Le deuxième chapitre concernera les CMC consolidés par la technique de Spark Plasma Sintering (SPS). L'élaboration, les propriétés physico-chimiques et quelques propriétés mécaniques de ces matériaux seront présentées.

Le troisième chapitre concernera les CMC consolidés par imprégnation de silicium liquide. L'élaboration, les propriétés physico-chimiques et quelques propriétés mécaniques de ces matériaux seront également présentées.  
Enfin, en conclusion, une comparaison et une synthèse des matériaux et procédés développés seront réalisées.

*Rapport-gratuit.com*   
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

**CHAPITRE I : SYNTHÈSE  
BIBLIOGRAPHIQUE**

Rapport-Gratuit.com

# 1 LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE

## 1.1 Introduction

Les composites à matrice céramique non oxyde, c'est-à-dire ceux constitués de fibres de carbone ou de carbure de silicium et d'une matrice à base de carbure de silicium ou de nitrure de silicium (C/SiC, SiC/SiC, C/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ont été beaucoup étudiés ces trente dernières années [NAS 04]. Ces matériaux thermostructuraux tenaces peuvent être utilisés jusqu'à environ 1500 °C comme matériaux de structure dans des domaines comme l'aéronautique militaire et civile, l'aérospatiale ou bien les réacteurs nucléaires du futur.

Les composites à matrice céramique ont été développés pour remédier à la fragilité intrinsèque est au manque de fiabilité des céramiques monolithiques. Les CMC sont des matériaux tenaces malgré le fait que ses constituants pris séparément sont intrinsèquement fragiles. Cette propriété des CMC est acquise grâce au contrôle des caractéristiques interfaciales fibres/matrice. L'interphase fibres/matrice doit assurer la déviation des fissures créées sous charge dans la matrice et ainsi prévenir la dégradation du renfort fibreux [MAR 89]. Les matériaux interfaciaux fibres/matrice utilisés sont généralement des matériaux lamellaires, à forte compliance et possédant des liaisons basales faibles (ex : PyC, BN<sub>hex</sub>), déposés de manière organisée sur la surface des fibres, les plans graphitiques parallèles à celle-ci [NAS 98].

D'un point de vue mécanique, les composites à matrice céramique sont des matériaux élastiques endommageables c'est-à-dire que pour des taux de charges importants, de la microfissuration matricielle et des déliaisons fibres/matrice apparaissent et sont responsables du comportement mécanique non linéaire de ces matériaux. Les fissures et déliaisons alors créées favorisent la diffusion de l'oxygène ambiant vers les fibres. L'oxydation des fibres par l'oxygène présent dans l'atmosphère conduit généralement à la rupture catastrophique du matériau. Par conséquent, un important challenge à relever est de limiter la diffusion de l'oxygène vers les fibres. Pour ce faire, des interphases et des matrices autocicatrisantes ont été développées ainsi que le dépôt à la surface du composite de revêtements spécifiques (barrières environnementales) [LAM 99a, LEE 01]. Les interphases et les matrices autocicatrisantes développées sont élaborées par des procédés gazeux longs et onéreux (Chemical Vapor Infiltration-CVI) et qui permettent difficilement de densifier complètement le composite. L'objectif de cette thèse est d'élaborer par des procédés hybrides voie condensée rapides et peu onéreux des matrices capables de ralentir la diffusion de l'oxygène vers les fibres en associant des phases réfractaires et des phases autocicatrisantes. Les procédés de densification utilisés mettront en œuvre le frittage flash (Spark Plasma Sintering) ainsi que l'imprégnation des préformes fibreuses par du silicium liquide (MI : Melt Infiltration ou RMI : Reactive Melt Infiltration).

## 1.2 Constituants des CMC et méthodes d'élaboration

### 1.2.1 Fibres

Dans les matériaux composites à hautes performances thermomécaniques, le renfort fibreux a pour fonction principale de supporter l'essentiel de la charge appliquée.

Les fibres céramiques les plus utilisées dans les composites thermostructuraux sont les fibres de carbone et celles de carbure de silicium.

#### **Fibres de carbone**

Elles sont disponibles dans une large gamme de propriétés mécaniques et thermiques et pour des coûts relativement faibles. Cependant, leur coefficient d'expansion thermique est



anisotrope (très faible et même négatif selon leur axe longitudinal, élevé et positif dans le sens radial) et différent de celui du carbure de silicium ou du nitrure de silicium. Par conséquent, les composites C/SiC ou C/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont pour la plupart micro-fissurés après élaboration [SAB 96, LAM 94]. Ces microfissures facilitent la diffusion de l'oxygène vers les fibres dans des atmosphères oxydantes [LAM 94]. De plus, les fibres de carbone subissent une oxydation active dès 450°C et ne peuvent être utilisées seulement si elles sont parfaitement protégées de l'oxydation.

### Fibres de SiC

Les fibres de SiC possèdent une résistance à l'oxydation nettement supérieure aux fibres de carbone. Par ailleurs, le coefficient de dilatation des fibres de SiC étant très proche des matrices céramiques utilisées (SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), les composites à renfort SiC ne sont pas microfissurés après élaboration. Cependant, toutes les fibres de carbure de silicium ne sont pas stœchiométriques et la plupart sont très chères.

Les fibres de carbure de silicium de première génération (ex : Nicalon) sont des fibres du type Si-C-O constituées de nanocristaux de SiC (1 à 2 nm de diamètre) et de carbone libre inclus dans une matrice SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> amorphe. Ces fibres se décomposent au-dessus de 1100-1200 °C avec une perte de propriétés mécaniques. Par conséquent, les composites à matrice céramique comportant ces fibres doivent être élaborés par des procédés basses températures (ex : CVI, PIP,...) et leurs utilisations sont limitées en températures (Tableau 1).

Les fibres SiC de deuxième génération (ex : Hi-Nicalon) sont des fibres du type SiC+C qui ne contiennent pas d'oxygène. Elles sont constituées de nanocristaux de SiC (environ 5nm de diamètre) et de carbone libre (rapport C/Si # 1,39). Ces fibres ne se décomposent pas à hautes températures car elles ne contiennent pas de phases SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> et fluent vers 1200°C. Leur résistance au fluage peut être accrue si ces fibres ont subi un traitement thermique à 1400-1600°C qui permet de stabiliser leur microstructure [ICH 95, CHO 95].

Les fibres base SiC de troisième génération (ex : Hi-Nicalon S, Tyranno SA3, Sylramic) sont des fibres SiC stœchiométriques qui ne contiennent pas d'oxygène. Leur taille de grains est relativement importante (20-200 nanomètres) et leur stabilité thermique est excellente. Ces fibres sont cependant très rigides (E=400GPa) et leur capacité à être tissées faible. De plus, ces fibres possèdent une faible déformation à rupture (0,6-0,8%) qui limite le comportement mécanique non linéaire des CMC en partie responsable du caractère non fragile de ces matériaux. Par ailleurs, ces fibres sont extrêmement onéreuses [NAS 04]. Le Tableau 1 rassemble quelques caractéristiques des fibres base SiC.

**Tableau 1: Caractéristiques de fibres céramiques à base de SiC**

Type de fibre	Nicalon NLM202	Hi-Nicalon	Hi-Nicalon Type S	Tyranno SA3	Sylramic
Diamètre (µm)	15	14	12	7,5	10
% at. Si	39,5	41,6	48,7	46-49*	47,6
% at. C	48,5	57,8	51	53-51*	47,1
% at. O	12	0,6	0,2	< 1	< 0,2
Autres éléments	-	-	-	< 0,2 % at. Al	grains de TiB <sub>2</sub>
% at. C / % at. Si	1,32	1,41	1,05	1,15-1,04	≅ 1,0
Coefficient de dilatation (10 <sup>-6</sup> /K)	3,1 (RT-500°C)	-	5,1 (RT-500°C)	4,5 (RT-1000°C)	5,4 (RT-500°C)
Masse vol. (kg/m <sup>3</sup> )	2550	2740	3100	3100	3060

E (GPa)	200	270	420	387	400
$\sigma_R$ (MPa)	3000	2800	2600	2680	2800
$\Phi$ grains de SiC (nm)	5	10	20	50-100	100-300
C libre : La(nm)	< 2	2-3	1-30	-	-
N	2	5-8			

### Les préformes

Les fibres avant d'être utilisées au sein d'un composite, sont tout d'abord organisées dans l'espace afin de pouvoir les manipuler. On obtient alors différents types de préformes fibreuses. La mise en forme de préformes fibreuses passent pratiquement obligatoirement par la manipulation de fils formés de quelques centaines à quelques dizaines de milliers de filaments unitaires enrobés par une matrice organique fugitive, ou ensimage, voire même de guipage en vue de favoriser leur alignement sous forme de rubans de nappes ou leur tissage sous forme de tissus 2D (Figure 1).

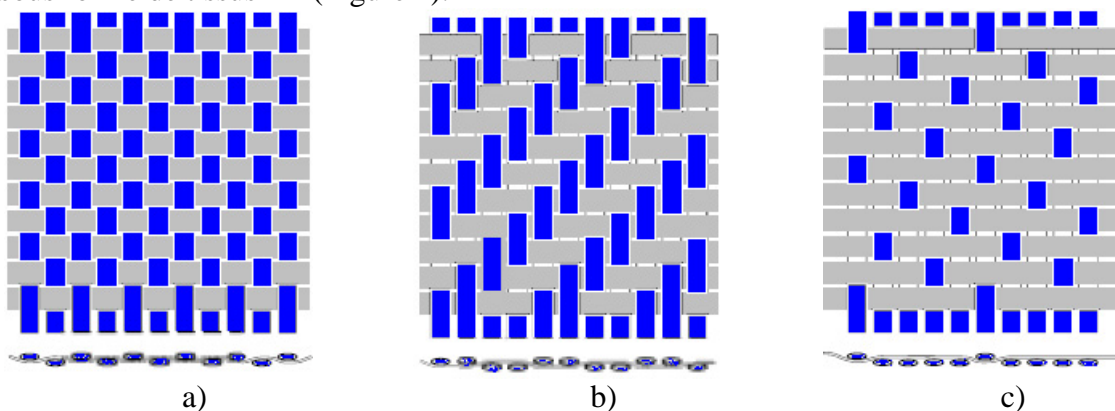


Figure 1 : Tissus a) de taffetas, b) de sergé 2 x 2 et c) de satin de 5.

L'emploi de résines organiques ou organométalliques ou bien une première étape de densification par CVI permet d'obtenir, après une première pyrolyse, une préforme mécaniquement manipulable et usinable [NAS 04].

#### 1.2.2 Interphases

L'interphase entre les fibres et la matrice a pour rôle d'obtenir un composite tenace bien que ses constituants pris individuellement sont fragiles (Figure 2).

Le rôle de l'interphase est multiple : (i) servir de fusible mécanique en déviant les fissures en son sein (mode I de rupture à mode II de rupture) afin d'éviter la rupture des fibres par effet d'entaille (Figure 3), (ii) assurer un transfert de charges correcte entre la matrice et les fibres, (iii) éventuellement servir de barrière de diffusion afin de prévenir la dégradation des fibres lors de l'élaboration à hautes températures, (iv) absorber les contraintes d'origine thermique provenant des coefficients de dilatation différents des fibres et de la matrice et ainsi limiter l'endommagement matriciel après élaboration [NAS 98].

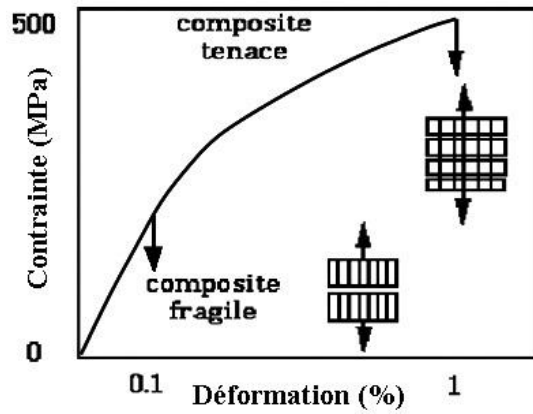


Figure 2 : Comportements mécaniques de CMC [PAI 09].

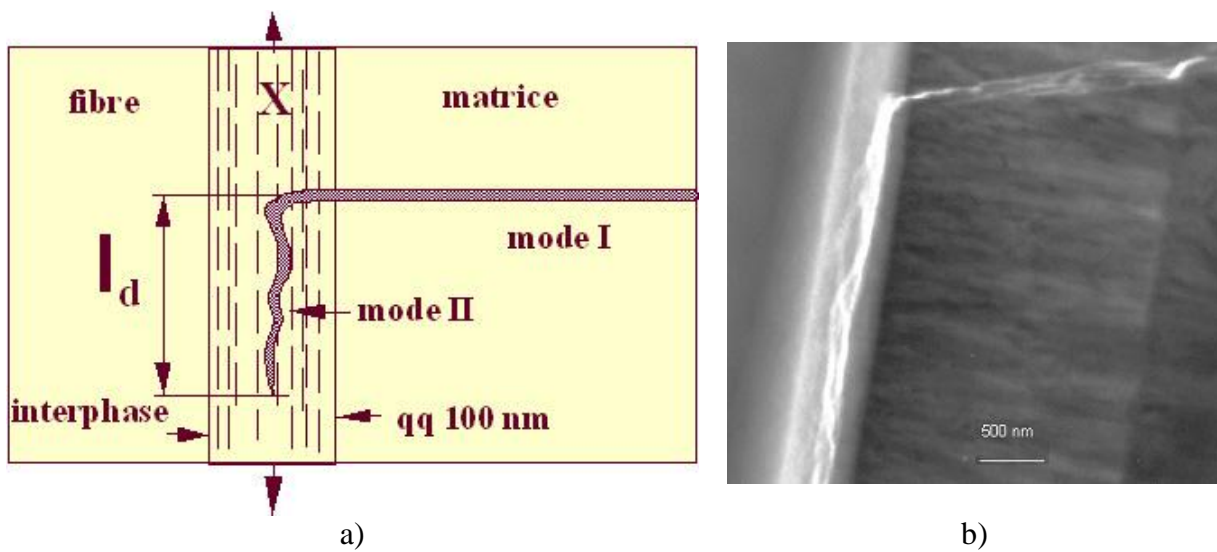


Figure 3 : Interphase lamellaire  
a) Représentation schématique et b) Composite SiC/SiC à interphase pyrocarbone

Différents types d'interphases peuvent être élaborées (Figure 4). Des interphases monocouches de matériaux lamellaires (pyrocarbone ou nitrure de bore hexagonal) ou de matériaux poreux, des interphases multicouches constituées alternativement de couches de matériaux lamellaires (ex : pyrocarbone) et de céramiques (SiC, B<sub>4</sub>C,...).

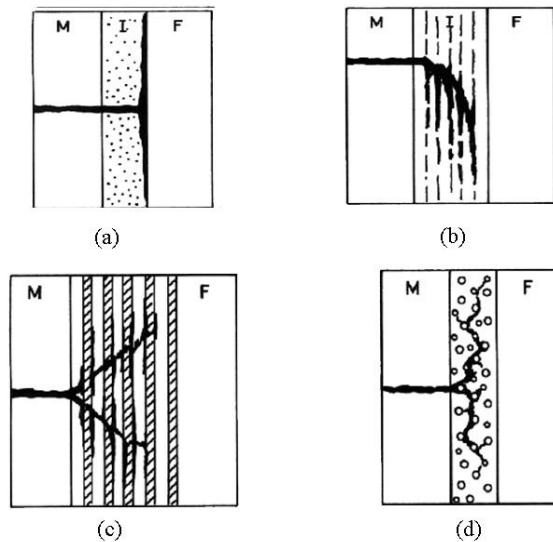


Figure 4 : Différents types d'interphases, [NAS 98, NAS 01]

### 1.2.3 Matrices

#### Rôle de la matrice

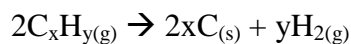
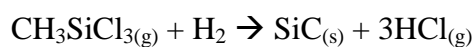
Le rôle de la matrice est d'enrober les fibres afin de les protéger de l'agression du milieu extérieur, tant mécanique que chimique, de transférer les charges appliquées au composite, de maintenir le renfort selon les axes privilégiés de chargement et de limiter les interactions chimiques entre la fibre et la matrice lors de l'élaboration ou lors de leur utilisation.

#### Méthodes d'élaboration

Les modes d'élaboration dépendent étroitement des propriétés du renfort (caractéristiques mécaniques, stabilité chimique, tenue en température...) mais aussi de la matrice qui va lui être associée. Certains procédés comme la CVI permettent de limiter au maximum les contraintes d'origines mécaniques exercées sur le renfort et aussi dans une certaine mesure la réactivité avec le renfort du fait de la température de mise en œuvre relativement basse [NAS 06]. Par contre d'autres procédés comme la compression à chaud vont nécessiter à la fois des températures et des pressions élevées, sources de dégradations mécaniques ou thermochimiques [NAS 95].

#### La voie gazeuse ou CVI

En voie gazeuse, les différents constituants du composite, c'est-à-dire l'interphase, la matrice et le revêtement extérieur, sont successivement déposés à partir de précurseurs gazeux à des températures modérées (900 - 1100 °C) et sous pression réduite (ou quelquefois à pression atmosphérique). Le matériau de départ est une préforme fibreuse poreuse qui peut être multidirectionnelle. Pendant les étapes de densification, l'interphase et ensuite la matrice sont déposées à la surface des fibres au sein du réseau poreux de la préforme suivant les réactions suivantes (écrites ici pour les constituants principaux d'une matrice carbure de silicium) :



Le challenge lors du procédé CVI consiste à maintenir la porosité de la préforme ouverte jusqu'à la fin de la densification [CHR 77, NAS 81, NAS 86, NAS 92]. Cette condition peut être respectée en maintenant l'ouverture des pores à une température suffisamment basse c'est-à-dire en appliquant un gradient de température au sein de la préforme, ou en ré-ouvrant de façon périodique, l'entrée des pores par une action mécanique. Le procédé CVI présente de nombreux avantages mais aussi quelques inconvénients. Il conduit à des dépôts de grande pureté et parfaitement contrôlés au niveau de la composition et de la microstructure. Les composites densifiés par CVI présentent toutefois une porosité résiduelle importante (10 à 15 %, ouverte pour la plupart) et par conséquent conduit à des composites présentant une conductivité thermique faible et une faible étanchéité vis-à-vis des gaz et des fluides liquide. Le procédé CVI est un procédé mature qui a d'ores et déjà été transféré à l'échelle industrielle [CHR 01].

### Les voies liquides

Deux voies liquides différentes sont couramment utilisées :

L'imprégnation de polymères précurseurs céramiques (polycarbosilane, polysilazane, polysiloxane) et leur pyrolyse (PIP-polymer impregnation and pyrolysis) et l'imprégnation réactive ou non de métaux liquide (R MI- Reactive Melt Infiltration) [PAI 09].

La voie PIP nécessite plusieurs étapes successives d'imprégnation et de pyrolyse, ce qui la rend longue et coûteuse.

La voie RMI permet d'obtenir des composites présentant un très faible taux de porosité résiduelle et donc des composites présentant une conductivité thermique élevée ainsi qu'une bonne herméticité vis à vis des gaz et liquides. Cette voie nécessite cependant des fibres qui soient thermodynamiquement stables à la température d'imprégnation du métal ainsi qu'avec ce dernier. Une barrière de diffusion peut cependant être déposée autour des fibres afin d'éviter leur réaction avec le métal liquide. Le métal peut aussi réagir avec des charges minérales volontairement introduites au sein de la préforme fibreuse comme par exemple des charges de carbone qui vont réagir avec du silicium liquide pour former du carbure de silicium :  $\text{Si}_{\text{liq}} + \text{C}_s \rightarrow \text{SiC}_s$  [HIL 94, COR 99, FAB 99, SHO 99].

### La voie céramique (ou voie solide)

Dans la voie céramique, le précurseur de la matrice est introduit sous forme d'une suspension stable de poudres céramiques au sein d'une texture fibreuse. Les préformes préimprégnées sont alors séchées puis densifiées, par frittage libre, par compression uniaxiale à chaud, par pressage isostatique à chaud [NAK 90]. Ces deux derniers procédés de frittage nécessitent des fibres ayant des stabilités mécaniques et thermiques importantes ; compte tenu des températures mais aussi des pressions exercées, des interphases épaisses sont le plus souvent déposées afin de protéger les fibres lors de l'élaboration.

### Procédé NITE

Des tissus de fibres de SiC de dernière génération, revêtues de PyC ou de BN de forte épaisseur, sont imprégnés par une suspension de poudres nanométriques contenant des poudres SiC nanométriques ainsi que des ajouts de frittage ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ).

L'étape suivante consiste en une compression à chaud à 1780°C sous 15 MPa qui conduit à des composites SiC/PyC/SiC de formes variées (plaques ou cylindres) de faible porosité, de propriétés mécaniques et thermiques élevées ainsi qu'une excellente étanchéité vis à vis des fluides de refroidissement comme l'hélium [KOY 00, KAT 02, KAT 02b]. Ce procédé peut-

être attractif à condition que la fraction volumique en fibre (actuellement 20%) soit augmentée, que l'interphase PyC de forte épaisseur (0.8 $\mu$ m) soit remplacée par des matériaux plus appropriés et que les préformes 1D utilisées soient remplacées par des préformes multidirectionnelles [NAS 04].

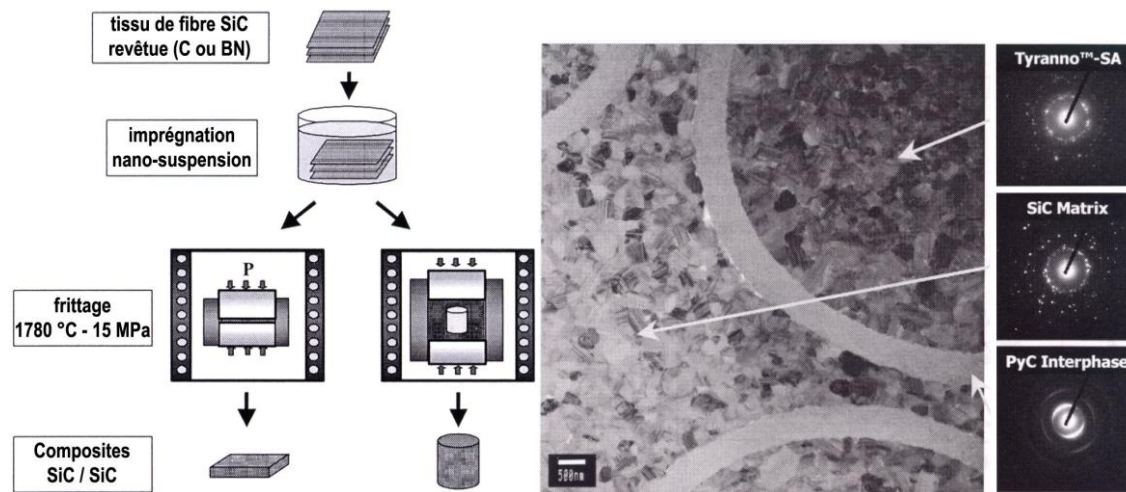


Figure 5 : Procédé NITE et composite associé, [PAI 09]

### Les voies hybrides

Chaque procédé présenté ci-dessus présente des avantages et des inconvénients. Des procédés hybrides sont parfois utilisés afin d'optimiser la densification des préformes fibreuses, la microstructure des composites et les coûts de production. Dans une première étape, la voie gazeuse est la méthode privilégiée pour le dépôt d'interphases quelle que soit la technique employée par la suite pour la densification de la matrice puisque que la CVI conduit à des dépôts de composition, de structure et d'épaisseur relativement homogène même avec des préformes présentant une structure multidirectionnelle complexe. Dans une deuxième étape, les voies liquides ou les voies solides peuvent être utilisées afin de combler la porosité matricielle résiduelle et ainsi d'obtenir un composite présentant une conductivité thermique élevée et une bonne herméticité vis à vis des gaz et des liquides [NAK 98, SUZ 99].

### *1.2.4 Revêtements*

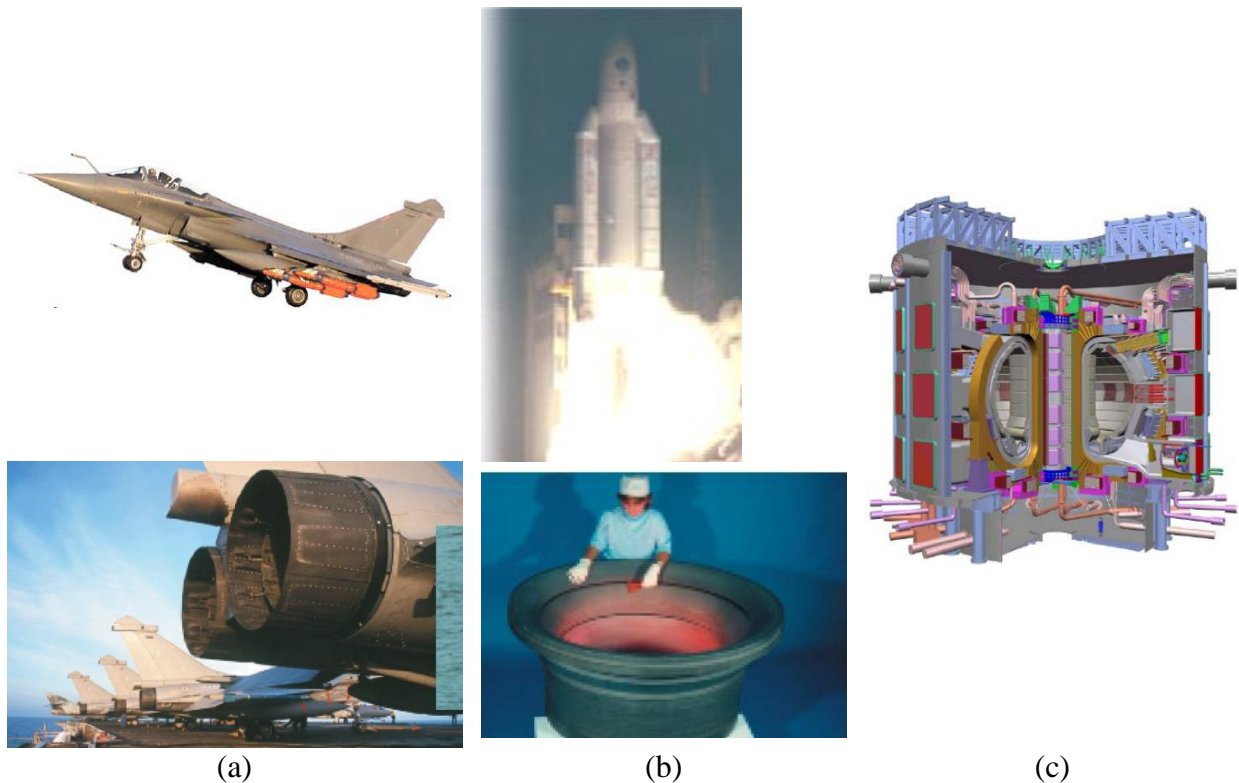
Des revêtements sont souvent appliqués à la surface des composites à fibres de carbone ou à fibres de carbure de silicium afin d'augmenter leur durée de vie en conditions corrosives [GOU 94, LEE 01, ULL 01]. Le revêtement le plus utilisé consiste en une couche de carbure de silicium de forte épaisseur déposée par CVD afin de combler la porosité résiduelle inhérente aux procédés CVI et PIP [NAS 04]. Les revêtements de carbure de silicium sont, après dépôts à la surface des composites à fibres de carbone, microfissurés à cause de la différence de coefficients de dilatation entre les fibres et le revêtement. Le comportement de ces dépôts en atmosphère oxydante est bon si le matériau n'est pas cyclés en température et/ou sous charge, grâce à une couche de silice protectrice [LAM 94]. Quand cette condition n'est pas remplie, ce type de revêtement ne fournit pas une protection efficace, notamment aux températures de fonctionnement intermédiaires, car des microfissures sont continuellement formées et ne peuvent pas être comblées suffisamment rapidement par la silice (dont la cinétique de formation est très faible en dessous de 900°C). Ce comportement conduit à une diffusion en profondeur de l'oxygène au sein du composite et à une dégradation des interphases et des fibres. Afin de répondre à ces inconvénients, des revêtements multicouches

autocicatrisants peuvent être envisagés [GOU 94] ainsi que des matrices autocicatrisantes multiphasées particulières.

Dans des conditions de fonctionnement très spécifique comme les hautes pressions avec une pression partielle d'eau élevée, la silice n'est plus protectrice et le composite se dégrade. Dans de telles conditions de fonctionnement, des revêtements oxydes, appelés barrières environnementales, ont été élaborés. Ces revêtements sont généralement multicouches, par exemple : une première couche de silicium, une seconde couche de mullite et une troisième couche externe d'alumino-silicate de baryum et de strontium (BSAS) [LEE 01] ou bien une couche interne de carbure de silicium et une couche externe de silicate d'yttrium [ULL 01]. Ces couches peuvent être déposées par PVD, CVD, ou à partir de suspensions colloïdales.

### 1.3 Propriétés et applications des CMC

Les composites à matrice céramique non oxyde peuvent être utilisés comme pièce de structure à des températures pouvant atteindre 1500°C. Les champs d'application des CMC concernent principalement le domaine de l'aéronautique militaire et maintenant civile, le domaine de l'aérospatial et celui de l'énergie (Figure 6).



**Figure 6 : Exemple d'application des CMC dans le domaine (a) de l'aéronautique avec la réalisation de volets extérieurs de moteurs d'avion, (b) de l'aérospatial (col de tuyère), (c) de l'énergie avec la réalisation de pièces pour les réacteurs nucléaires du futur.**

Les durées de vie (ddv) des CMC dépendent étroitement de la nature des composants (fibres, mais aussi matrice et interphase), de la contrainte appliquée et de la température.

#### Conclusion

Les composites thermostrostructuraux avaient pour vocation à l'origine d'être utilisés à hautes températures pour des temps courts dans le domaine militaire et celui du spatial (col de tuyères, bouclier de rentrée atmosphérique, divergent déployable...) ou de l'ordre du millier d'heures (volets de moteur d'avions militaires). Maintenant leur implantation envisagée dans

les moteurs d'avions civils ou dans les turbines terrestres implique des durées de vie de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers d'heures pour les arrières corps des réacteurs d'avion à des températures modérées ou dans les chambres de combustion à des températures de l'ordre de 1400°C.

Les matériaux composites à matrice céramique ont donc un avenir prometteur quant à leur utilisation dans le domaine des économies d'énergie. C'est ainsi que des CMC sont envisagés dans les gaines de combustibles nucléaires dans les nouveaux réacteurs de fission et dans les revêtements intérieurs des réacteurs de fusion contrôlée. Cependant les ingénieurs et les chercheurs associés devront, s'ils veulent imposer les CMC :

- Diminuer le coût et accroître la durée de vie des fibres en les protégeant vis-à-vis du milieu extérieur ;

- Diminuer le coût de production des matrices en mettant en œuvre des procédés hybrides.

En outre des protections externes devront être trouvées afin de limiter les phénomènes liés à l'oxydation (barrières environnementales) mais aussi ceux liés à la température (barrières thermiques). Les procédés hybrides développés dans cette thèse s'inscrivent dans cette voie et mettent en œuvre la densification de composites par frittage flash et par imprégnation de silicium liquide au sein de préforme fibreuse.

## **2 CAHIER DES CHARGES**

L'objectif de cette thèse est d'élaborer par des procédés hybrides peu onéreux des composites à fibres de carbone et à matrice céramique parfaitement dense. Une matrice céramique parfaitement dense permet au composite d'être hermétique vis à vis des fluides, comme par exemple les fluides caloporteurs rencontrés dans les centrales nucléaires mais permet aussi une conductivité thermique élevée, ce qui limite les gradients de température au sein des pièces en composite. La matrice des composites élaborés doit par ailleurs présenter la capacité à ralentir la diffusion de l'oxygène de l'atmosphère ambiante vers les fibres. Pour cela, le concept de matrice autocicatrisante a été retenu. Les paragraphes suivants présenteront les procédés d'élaboration retenus pour répondre à ce cahier des charges ainsi que les systèmes matriciels choisis.

## **3 PROCEDES D'ELABORATION RETENUS (PROCESSING)**

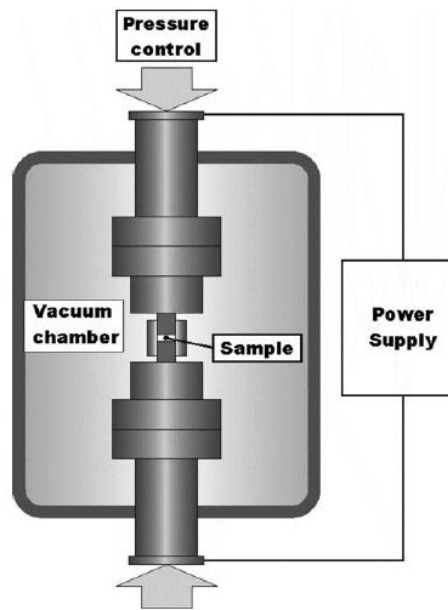
Les procédés d'élaboration retenus pour densifier les préformes fibreuses consistent à (i) déposer des interphases autour des fibres par CVI (étapes réalisées à Snecma Propulsion Solide), (ii) introduire des charges minérales au sein de la préforme fibreuse à partir de suspensions colloïdales et éventuellement à partir d'un sol transformé ensuite en gel puis pyrolysé, (iii) à consolider la préformes fibreuse ainsi chargée par frittage flash ou par imprégnation réactive de silicium liquide.

Les chapitres suivants présenteront les techniques de frittage flash et d'imprégnation réactive de silicium liquide.

### **3.1 Frittage flash**

Le frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS) est une technique de frittage sous pression où la matrice de pressage, le plus souvent en graphite est traversée par un courant électrique (continu ou alternatif) de forte intensité ce qui provoque son échauffement par effet Joule (Figure 7). Lorsque l'échantillon à fritter est conducteur le courant électrique passe aussi en son sein ce qui contribue à son échauffement.



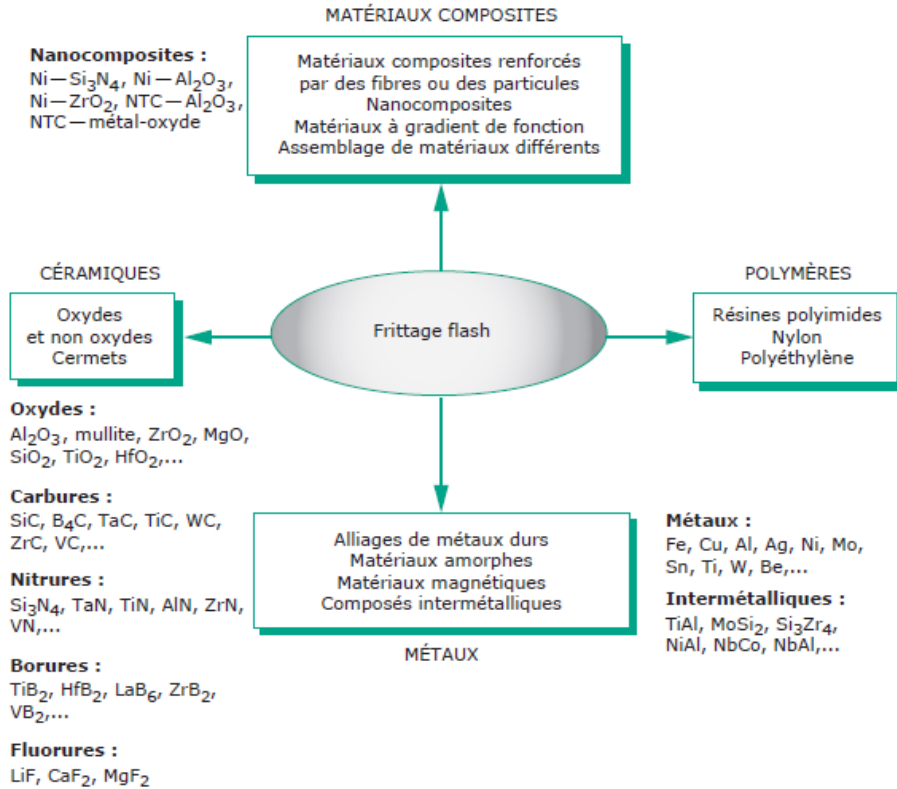


**Figure 7 : Schéma de principe du Spark Plasma Sintering**

Dans la plupart des installations SPS courantes, des séries de trains de pulses de courant continu (pulse d'une durée de 3ms) entrecoupés de temps morts d'intensité et de tension variables sont appliquées de manière à atteindre la température de frittage désirée à des vitesses pouvant atteindre les 600°C/min.

Ce procédé est maintenant industrialisé pour produire des petits objets de formes simples mais également des pièces de formes complexes et de diamètres aussi larges que 500 mm. Cette technique permet des cinétiques de frittage beaucoup plus rapides (quelques minutes) que les techniques de frittage conventionnelles. Trois explications sont couramment émises pour expliquer cette augmentation de la cinétique de frittage : (i) les inventeurs de ce procédé pensent qu'un arc ou qu'une décharge plasma entre les grains de poudres, d'où le nom de la technique, permettrait de nettoyer la surface des grains de toute substance adsorbée, ce qui faciliterait la diffusion aux joints de grains [OMO 00, NGY 03], (ii) d'autres chercheurs pensent que seule l'application d'un champ électrique est à l'origine de cette densification plus rapide [MUN 93], (iii) enfin certains auteurs pensent que l'augmentation des cinétiques de frittage observées est uniquement due à une sous estimation de la température réelle de l'échantillon du fait que la mesure de température s'effectue sur la matrice de pressage [DOB 03, KRE 04].

Quelque que soit l'existence de mécanismes de frittage intrinsèques à la technique SPS, de nombreux matériaux ont pu être frittés par frittage flash avec des cinétiques de frittage nettement plus rapides qu'avec les méthodes conventionnelles (Figure 8).



**Figure 8 : Différents types de matériaux ayant été densifiés par frittage flash, d'après [EST 06].**

Outre le frittage flash, la technique d'imprégnation de préformes par du silicium liquide a été retenue pour densifier nos composites. Le paragraphe suivant présente cette technique de densification.

### 3.2 Densification des composites par imprégnation de silicium liquide

Une synthèse bibliographique sur l'imprégnation de préformes par le silicium liquide a été réalisée par JC Ichard au cours de sa thèse au LCTS en 2002 [ICH 02]. Le paragraphe suivant reprend des éléments de cette synthèse bibliographique.

#### 3.2.1 Le procédé d'imprégnation par le silicium liquide

L'infiltration d'un solide poreux par le silicium liquide (aussi appelée siliciuration) est utilisée aujourd'hui pour l'obtention de céramiques à base de SiC (Reaction Bonded Silicon Carbide, RBSC) ou de composites (SiC/SiC ou C/SiC) denses. Dans la plupart des cas, l'infiltration est réactive car elle met en jeu une réaction chimique entre le silicium et du carbone.

#### 3.2.2 Imprégnation de composites fibreux

L'infiltration de matériaux composites fibreux par le silicium liquide a commencé à être utilisée au milieu des années 80 sur les C/C et au début des années 90 sur les SiC/SiC mais dans des cadres différents.

L'application aux C/C a été choisie pour palier leur faible résistance à l'oxydation et diminuer leur coût de fabrication. Le procédé consiste à imprégner par Resin Transfer Moulding (RTM) une préforme fibreuse de carbone par une résine chargée, puis d'effectuer une pyrolyse pour obtenir un composite C/C poreux. Lors de cette pyrolyse, le retrait de la résine crée des canaux de porosité de manière homogène sur tout le matériau. L'infiltration par le silicium se fait à ce stade à une température de 1600°C sous vide (Figure 9), conduisant à un composite

C/C-SiC dense. La matrice formée par réaction entre le silicium et le carbone est constituée de SiC et de silicium libre (~6%) [KOC 99, KRE]

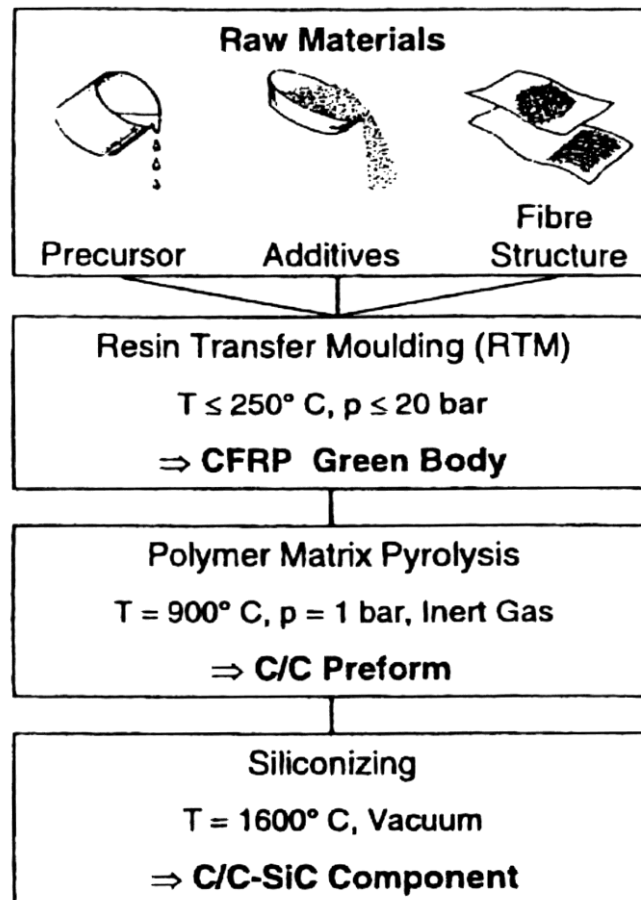


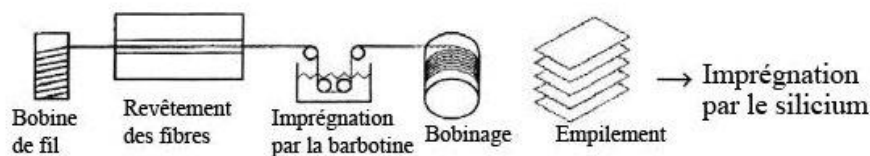
Figure 9 : Procédé d'imprégnation par le silicium liquide du DLR [KOC 99].

Son application aux composites SiC/SiC a débuté aux Etats Unis avec les programmes de recherche sur les avions supersoniques et au Japon avec ceux concernant les futurs matériaux des centrales nucléaires. Ces programmes étant confidentiels, peu d'études sont disponibles concernant les matériaux réalisés ainsi que leur mode d'élaboration. General Electric et Norton Ceramics furent les précurseurs dans le domaine grâce à leur expérience acquise avec les céramiques SiC/Si, suivis par BF Goodrich et Honeywell (ex Allied Signal) puis par la suite Toshiba.

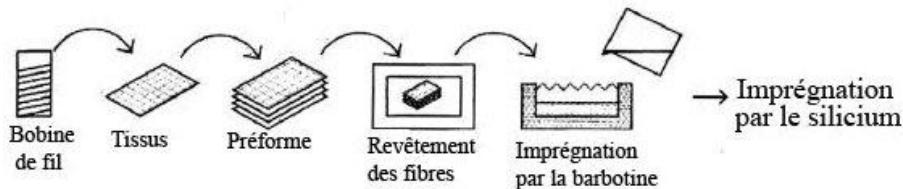
La particularité de chaque procédé provient du moyen d'introduire la charge de carbone devant réagir avec le silicium, de l'architecture fibreuse utilisée et de la technologie employée pour apporter le silicium. L'imprégnation par le silicium permet de former une matrice de SiC plus ou moins riche en silicium et siliciures en lieu et place de la porosité initiale, ce qui permet d'obtenir des composites denses (porosité <3%).

General Electric a développé deux voies: la voie "prepeg" (préimprégné) et la voie "slurry cast" (coulage d'une barbotine) (Figure 10).

### Préimprégné



### Coulage d'une barbotine

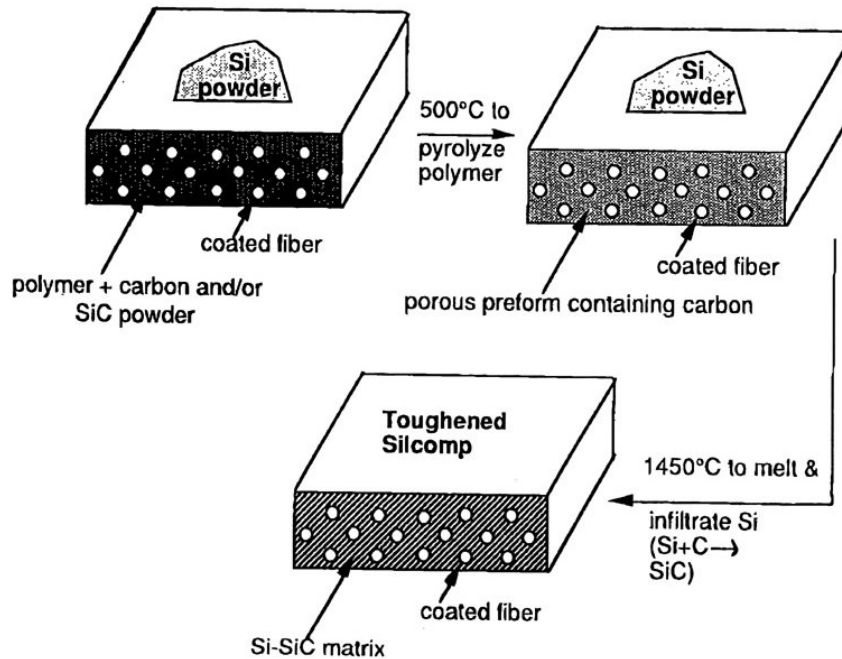


**Figure 10 : Procédés d'imprégnation par le silicium liquide de General Electric [LUT 01].**

La voie "prepeg" (Figure 10) débute par le dépôt d'une interphase de nitrure de bore dopé ou non au silicium puis d'une couche de SiC, sur des mèches de fibre Hi-Nicalon ou Sylramic. Les mèches sont ensuite "trempées" dans une barbotine contenant du SiC, des particules de carbone, des liants organiques et un solvant, puis sont bobinées autour d'un mandrin. Après séchage, les mèches sont coupées puis étalées et comprimées pour former une préforme poreuse. A ce stade la préforme peut être découpée selon la géométrie finale désirée. L'infiltration par le silicium liquide (Figure 11), suivant un des différents procédés mis au point par G.E., a lieu après une étape intermédiaire à 500°C permettant la décomposition des produits organiques en carbone.

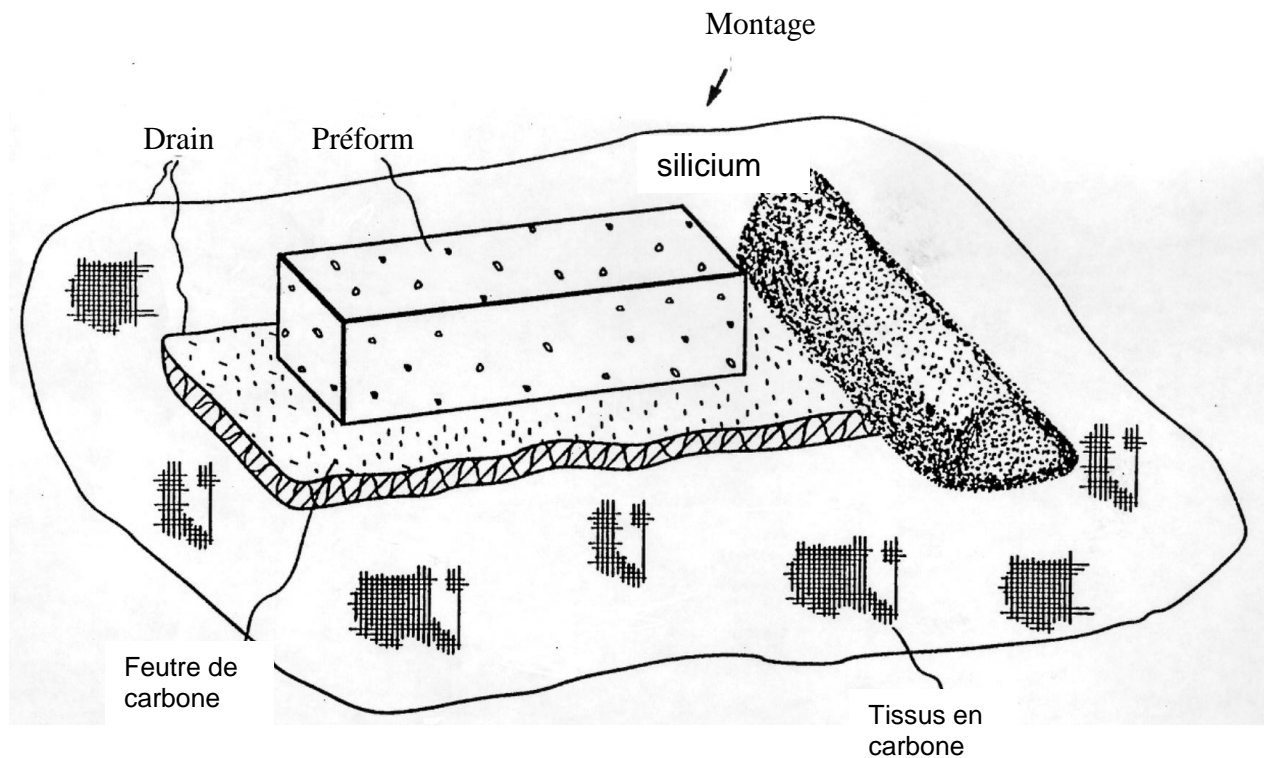
La seconde voie dite "slurry cast" (Figure 10) diffère de la précédente du fait que les fibres sont d'abord tissées ou tressées puis compactées pour former une préforme fibreuse. Une interphase identique à la précédente (BN ou BN(Si) + SiC) est déposée par CVI. La préforme ainsi consolidée est imprégnée par la même barbotine que précédemment puis densifiée par le silicium liquide.

G.E. a mis au point d'autres modes d'introduction de la charge de carbone (imprégnation de résines phénoliques, furaniques...) mais ne les a pas développés.



**Figure 11 : Schéma de l'imprégnation par le silicium liquide effectuée par General Electric [LUT 93].**

La technologie d'infiltration par le silicium liquide en elle-même a fait l'objet de nombreux brevets de la part de General Electric [BRU 93 ; HIL 80]. Les conditions utilisées sont assez classiques, à savoir une température inférieure à 1450°C, une pression réduite inférieure à  $5 \cdot 10^2$  Pa et une durée d'imprégnation de 10 à 30 minutes. Le silicium est apporté au contact du matériau au moyen d'un drain. Ce dernier peut être de nature très diverse mais G.E. semble préférer les toiles ou feutres de carbone. Ainsi, la préforme fibreuse est mise en contact avec une toile de carbone elle-même posée sur un feutre de carbone. Le silicium ou l'alliage de silicium est étalé sur une extrémité de la toile. Afin d'éviter toute migration du silicium par l'extérieur du matériau et tout excès de silicium sur les faces, la préforme est recouverte par pulvérisation ou peinture d'un film de nitrure de bore (agent anti-mouillant). Lors de la fusion, le silicium migre par capillarité le long de la toile et infiltre le matériau, l'excès de silicium étant "absorbé" par le feutre de carbone (Figure 12).



**Figure 12 : Schéma d'un des montages utilisés par General Electric pour imprégner ses matériaux par le silicium liquide [BRU 93].**

La voie imprégnée permet d'obtenir un composite très homogène alors que la seconde voie possède des régions plus ou moins riches en fibre ou matrice. Cette différence permet au premier matériau de posséder des propriétés mécaniques identiques à celles du second avec un volume de fibre moins important (25% contre 40% vol.).

La caractérisation effectuée sur ce type de matériau a montré une augmentation du domaine linéaire, un accroissement du module du composite, de meilleures propriétés interlaminaires et une forte conductivité thermique par rapport à un composite SiC/SiC élaboré par CVI [COR 99]. Des essais en condition d'utilisation ont aussi été effectués sur des pièces à l'échelle 1 (chambre de combustion notamment) et ont montré des résultats très encourageants quant à l'utilisation de ces matériaux. Cependant, en conditions d'utilisation sévère (pression de vapeur d'eau importante et haute température), ceux-ci ne répondent pas encore au cahier des charges (une forte dégradation voire une consommation complète de l'interphase est observée).

Un effort particulier a été porté ces dernières années sur la composition de la matrice finale en incorporant des charges variées et en utilisant des alliages base silicium de façon à réduire le taux de silicium libre et augmenter les propriétés à haute température. Ces améliorations sont très peu détaillées dans la littérature mais il semblerait que les charges soient à base de bore (cicatrisation à basse température) et les alliages à base de molybdène (réfractarité, résistance à l'oxydation) et/ou de bore (réactivité interphase BN/silicium).

### 3.2.3 Phénomènes mis en jeu lors de l'imprégnation par du silicium liquide

#### Propriétés du silicium liquide

Qu'il soit sous forme de poudre ou massif, le silicium se recouvre d'une fine couche de silice au contact de l'air. Il réagit avec presque tous les éléments et peut former des composés définis.

Son point de fusion dépend de sa pureté mais est proche de 1410°C, son enthalpie de fusion étant de 47 kJ/mol. Sa masse volumique est de 2,33g/cm<sup>3</sup> à température ambiante, il fait partie des matériaux durs. Sa tension de vapeur saturante est faible jusqu'à 1400°C mais augmente rapidement à partir de son point de fusion [ICH 00].

#### Mouillage et réactivité carbone/silicium

La réaction chimique entre le carbone et le silicium conduit à la formation de SiC-β, l'enthalpie de formation de SiC (DH<sup>o</sup><sub>298</sub>) étant de 69-73 kJ/mol [FIT 83]. Cette réaction est exothermique, son degré dépendant de la nature du substrat carboné [SAN 99 ; SIN 95]. Le carbone possède une solubilité dans le silicium liquide inférieure à 1% d'atomes de carbone (10<sup>-2</sup> %-10<sup>-4</sup> % atomes de C dans le silicium solide) dans un domaine de température allant jusqu'à 3000K. La diffusion du carbone dans le silicium liquide est très rapide et dépend de la température. Le coefficient de diffusion peut être calculé à partir de la relation suivante [PAM 86]:

$$D = 0,755 \times 10^{-3} \exp. (-Q/RT) \quad \text{avec } Q \sim 38,3 \text{ kJ/mole et } R = 8,31 \text{ J/K.mol}$$

Le mouillage du silicium liquide sur le carbone est dit réactif du fait de la présence d'une réaction chimique entre le solide et le liquide et de la formation d'une nouvelle phase à l'interface solide/liquide. L'angle de contact varie avec le temps et tend vers une valeur correspondant à celle du silicium sur SiC ( $\theta \sim 30-40^\circ$ ) [LI 96, WHA 75]. L'angle de mouillage dépend aussi de la nature du substrat carboné notamment de sa rugosité de surface et de sa porosité. Whalen [WHA 75] observe ainsi une différence d'angle de contact de 30° en faveur du pyrographite par rapport au carbone vitreux, ceci en raison de la forte rugosité de surface du pyrographite. Li *et al.* [LI 96] ont étudié l'influence de la rugosité de différents pyrographites sur l'angle de contact, plus la rugosité est forte plus celui-ci diminue.

Deux mécanismes de formation de SiC (SiC-β) par réaction entre un substrat de carbone et du silicium liquide sont proposés dans la littérature.

Le premier décrit la dissolution du carbone dans le silicium liquide suivi de la formation de cristaux de SiC-β par précipitation à partir de la solution saturée de carbone dans le silicium. Cette théorie est supportée notamment par les travaux de Pampuch *et al.* [Pampuch et al, 1986], Ness *et al.* [NES 86] et Page *et al.* [PAG 78] à partir des céramiques SiC/Si REFEL et SILCOMP.

Le second explique la formation de SiC suivant un mécanisme en deux étapes. Le carbone est dissout instantanément au contact du silicium liquide et des clusters de SiC se forment et s'adsorbent à la surface du carbone. Après saturation de la surface carbonée, le SiC se forme par germination hétérogène et croissance d'un film continu bidimensionnel. Sa croissance ultérieure, plus lente, est assurée par la diffusion du carbone et du silicium dans le SiC formé. Fitzer *et al.* [FIT 86], Zhou *et al.* [ZHO 95] et Li *et al.* [LI 96] sont arrivés chacun à cette théorie à partir de substrats divers.

Les différents types de carbone ne réagissent pas de la même manière avec le silicium. Plusieurs études ont montré que la porosité, la densité et la nature du carbone influencent cette réaction.

Le mouillage par le silicium liquide de carbone vitreux commercial (Sigradur type G par exemple) conduit à la formation d'une couche de SiC-β en surface du matériau suivant le deuxième mécanisme décrit précédemment [DEI 95]. Aucune infiltration au sein du carbone n'est observée, ceci en raison de sa faible porosité ouverte. Singh [SIN 94] a montré qu'en élaborant un carbone vitreux poreux, l'infiltration pouvait avoir lieu, conduisant à la totale conversion du carbone en SiC.

Le carbone pyrolytique, le graphite (polycristallin ou non) et les fibres de carbone sont totalement convertit en SiC. Il est important de noter que le carbone pyrolytique n'est convertit en SiC que sur une certaine épaisseur après quoi le phénomène de "choking-off" est observé. Fitzer *et al.* [FIT 83] ont étudié les réactions de chacun de ces carbones avec le silicium. La pénétration du silicium et la vitesse de réaction sont particuliers à chaque type de carbone.

### Mouillage du SiC par le silicium liquide

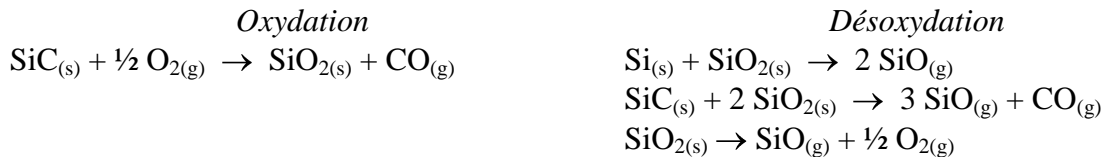
Le silicium ne réagit pratiquement pas avec le SiC, le mouillage est dit non réactif. L'angle de contact est compris entre 30 et 40° selon la nature du substrat de SiC et l'atmosphère utilisée.

A température ambiante, le carbure de silicium et le silicium se recouvrent d'une couche d'oxyde (SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> et SiO<sub>2</sub> respectivement). Suivant la pression partielle d'oxygène et la température, l'épaisseur de celle-ci peut s'accroître ou diminuer (par volatilisation). Le mouillage de SiC par le silicium n'est possible que si ces couches d'oxydes n'existent plus à leurs surfaces, sinon l'angle de contact est supérieur à 90°.

Ce phénomène de réduction de la couche d'oxyde est présent pour tous les substrats et les métaux facilement oxydables (aluminium, alumine...) et a été identifié par de nombreux auteurs sous le nom de "désoxydation" [EUS 99].

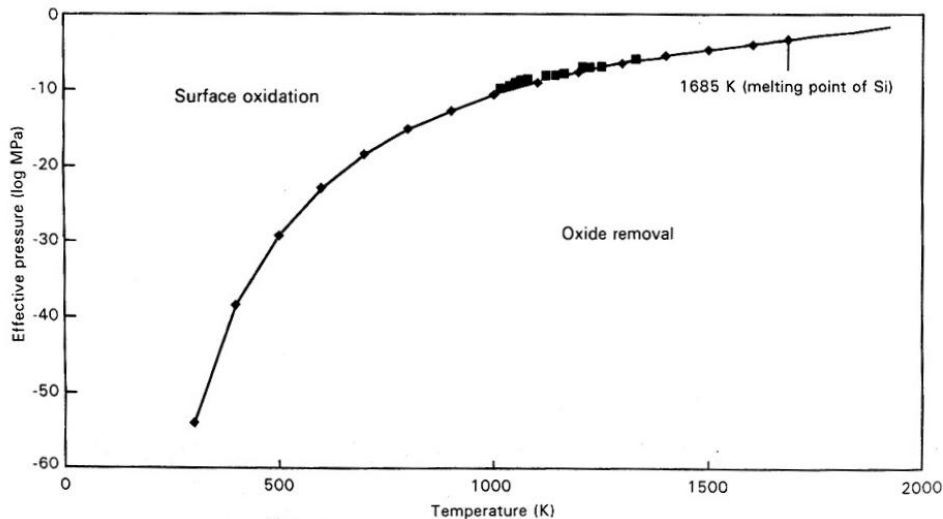
Pour une valeur seuil de P<sup>o</sup><sub>O<sub>2</sub></sub>, il existe une température donnée au-dessus de laquelle la couche d'oxyde est réduite et au-dessous de laquelle son épaisseur croît [EUS 99].

Dans le cas du silicium et de son carbure, les équations d'oxydation/désoxydation sont les suivantes :



Ratto *et al.* [RAT 00] ont établi un modèle permettant de déterminer les conditions de pression partielle d'oxygène et de température permettant la désoxydation ou l'oxydation du silicium sous atmosphère réductrice (figure 21).





**Figure 21 : Conditions de désoxydation du silicium en fonction de la température et de la pression dans l'enceinte : pression partielle de SiO gazeux en fonction de la température (  $\text{Si}_{(s)} + \text{SiO}_{2(s)} \rightarrow 2 \text{SiO}_{(g)}$  ) [RAT 00].**

La désoxydation de SiC pourra se faire soit par réaction interne du substrat soit par réaction avec le silicium liquide.

Rado [RAD 97] a mis en évidence ce changement d'état de surface de SiC en fonction de la température et de l'atmosphère et a pu le corréliser avec le mouillage de ce dernier par les métaux et les alliages du silicium. Les essais effectués sur du SiC polycristallin ont montré qu'une fois la désoxydation effectuée, une couche graphitique apparaissait en surface. La graphitisation de SiC sous vide est connue pour s'effectuer au-dessus de 1100°C par évaporation du silicium :  $\text{SiC} = \text{Si}_{(g)} + \text{C}_{(\text{graphite})}$ . Au-dessus d'une température limite, la désoxydation de la surface du SiC se fait par réaction de la couche d'oxyde et du substrat et se poursuit par une graphitisation de la surface.

Si les conditions de désoxydation ne sont pas satisfaites, la couche d'oxyde persiste. Cependant, la réduction de cette couche sera quand même possible par le silicium et ses alliages (ainsi que par l'aluminium par exemple). Dans ce cas, l'espèce gazeuse se volatilisant sera SiO et aucune couche graphitique ne sera formée. L'angle de contact aura une valeur supérieure à 90° lors du contact puis diminuera au fur et à mesure de la désoxydation pour se stabiliser entre 30° et 50°. La cinétique d'étalement du silicium sur le SiC est dans ce cas, dépendante de celle de désoxydation.

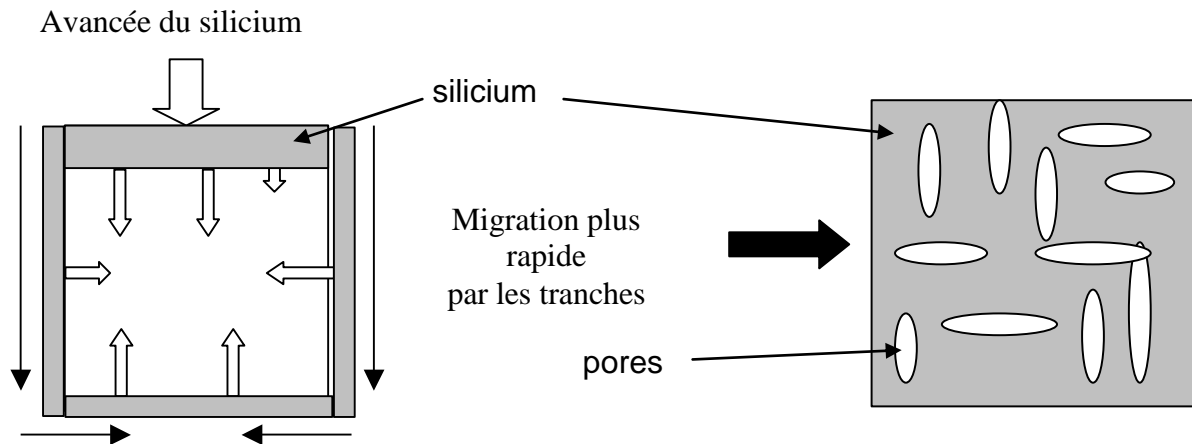
## **4 ETAT DE L'ART DES PROCÉDES VOIE LIQUIDE - VOIE CERAMIQUE AU LCTS (HORS PROCÉDES PIP)**

### **4.1 Résultats obtenus**

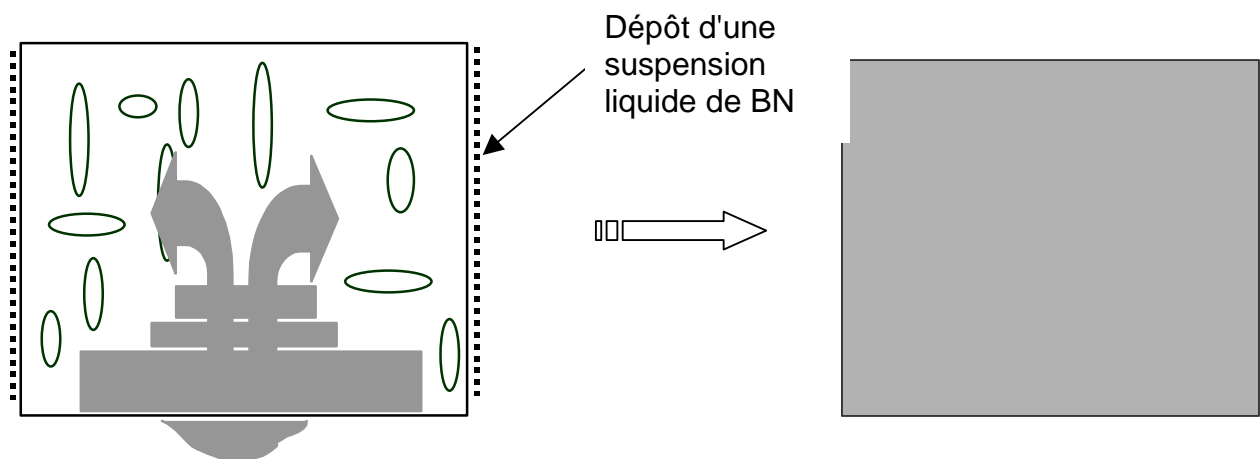
Les recherches concernant la densification de matrice au sein de CMC par des procédés voie liquide (hors PIP) ou voie céramique ont commencé en 1999 au LCTS avec la thèse de JC Ichard [ICH 02].

JC Ichard a étudié la densification de composites à fibres de carbure de silicium par RMI de silicium au sein de préformes chargées par des xérogels de carbone. Il a montré au cours de ses travaux de recherche, que pour obtenir une bonne imprégnation de la préforme par le silicium, il était nécessaire :

- D'effectuer un traitement thermique de la préforme à imprégner à une température légèrement inférieure à 1410°C avant l'imprégnation par le silicium afin de dégazer et de désoxygéner au mieux la matière à imprégner par le silicium.
- De déposer un agent antimouillant du silicium (BN) sur les surfaces externes de la préforme à imprégner afin d'éviter de piéger des espèces gazeuses au sein de la préforme lors de l'imprégnation par le silicium (Figure 13 et Figure 14).



**Figure 13 : Confinement des espèces gazeuses à l'intérieur du matériau par étanchéification du matériau suite à la migration par les tranches du silicium, d'après [ICH 02].**



**Figure 14 : Empêchement de la migration du silicium par le dépôt d'un anti-mouillant du silicium (BN en suspension) : le matériau est perméable au gaz, ceux-ci ne sont plus confinés, d'après [ICH 02].**

Les recherches concernant la voie céramique ont principalement commencé en 2003 avec les travaux de thèse de N. Eberling-Fux [EBE 06]. Les systèmes alors étudiés consistaient (i) à introduire des charges de SiC au sein de préformes fibreuses par électrophorèse et à les densifier par RMI de titane liquide à 1700°C, (ii) à introduire des charges de TiC et à les densifier par imprégnation de silicium liquide, (iii) à introduire des charges de SiC et à densifier par frittage flash.

Les résultats obtenus :

(i) lors de l'imprégnation par le titane liquide, une dégradation des fibres de carbone par le titane a été observée, la formation d'une couche de TiC à l'interphase fibres/matrice provoque des décohésions fibres/matrice catastrophiques pour les propriétés mécaniques.

(ii) après imprégnation par le silicium liquide, une dégradation des fibres est observée. Cette dégradation aurait pu être limitée par le dépôt d'une barrière de diffusion (e.g. en carbure de silicium) autour des fibres. Partant de ce résultat, les fibres de carbone utilisées dans cette thèse ont été recouvertes d'une couche de SiC en plus de l'interphase de PyC. Suite à un changement de lot de poudre de TiC par le fournisseur, la mise en suspension des poudres de TiC est devenue problématique au cours de la thèse de N.Eberling-Fux. Des échantillons imprégnés par les poudres de TiC pouvant faire l'objet de caractérisations mécaniques n'ont donc pas pu être réalisés.

(iii) un composite présentant une matrice dense de SiC a pu être obtenu par frittage flash. L'observation de la microstructure de ce composite révèle d'importantes fissurations matricielles liées aux contraintes créées par la différence de coefficient de dilatation entre les fibres et la matrice lors du refroidissement à partir de la température de frittage (1650°C) ainsi éventuellement qu'au phénomène de retrait pendant le frittage.

Les caractérisations mécaniques des composites à fibres de carbone élaborés par des procédés voies condensées au LCTS sont résumées Figure 15 et Figure 16. Les données reprises ne concernent que les travaux menés au LCTS par N. Eberling-Fux; JC. Ichard ayant travaillé avec des fibres base SiC. Ces essais mécaniques montrent une marge de progrès relativement importante.

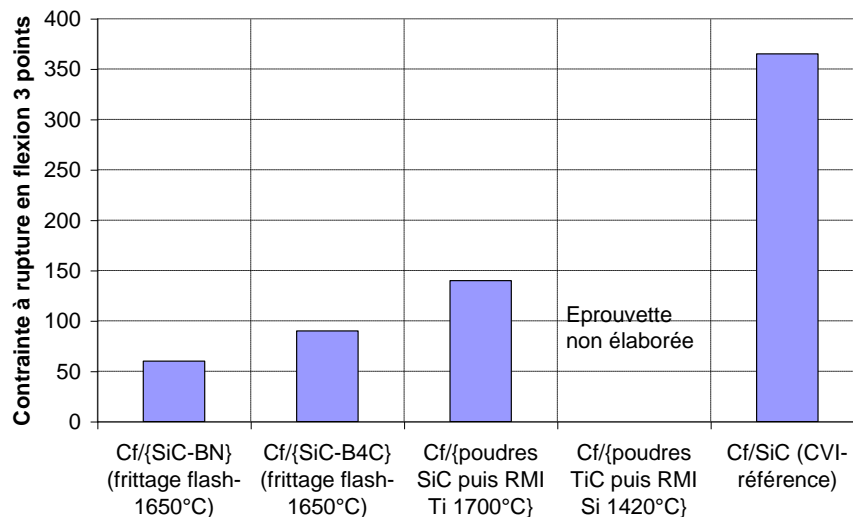
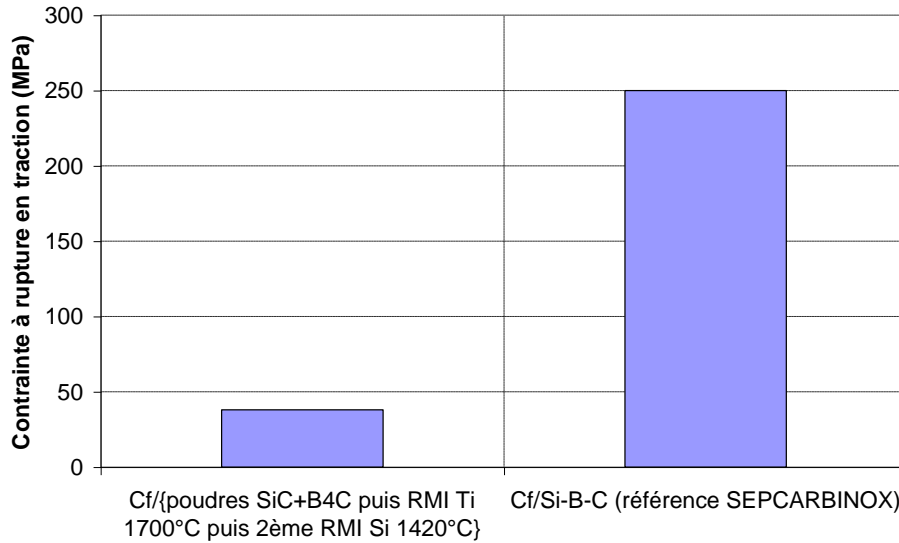


Figure 15 : Contraintes à rupture en flexion 3 points des composites élaborés par des voies condensées au LCTS de 2003 à 2006 et comparaison avec le composite de référence élaboré par CVI, d'après [EBE 06].



**Figure 16 : Contraintes à rupture en traction des composites élaborés par des voies condensées au LCTS de 2003 à 2006 et comparaison avec le composite de référence, d'après [EBE 06].**

## 4.2 Enseignements des précédentes études

Concernant l'imprégnation de préformes fibreuses par le silicium liquide, il a été retenu la nécessité d'effectuer un traitement thermique de désorption des espèces gazeuses contenues dans la préforme à une température légèrement inférieure à la température de fusion du silicium et l'intérêt de déposer un agent anti-mouillant du silicium (BN) sur les tranches et les surfaces de la préforme afin d'éviter la migration préférentielle du silicium par les tranches de la préforme.

Concernant l'imprégnation réactive de métaux liquides (RMI) au sein de préformes fibreuses, il a été retenu l'intérêt de revêtir les fibres de carbone d'une protection (en carbure de silicium par exemple) afin d'éviter la dégradation de celles-ci lors de l'élaboration et de formuler des systèmes matriciels ou le risque de formation de composés intermétalliques fragiles en bords de fil (exemple : formation de TiC en bord de fil [EBE 06]) soit faible. Par ailleurs il a été retenu le fait qu'il est difficile d'atteindre les quantités stœchiométriques de réactifs (poudre et métaux) souhaités afin de former in-situ les phases matricielles désirées. Cette difficulté réside dans le fait que la quantité de métal "absorbée" par la préforme afin de combler toute sa porosité peut différer de la quantité de métal qu'il faut apporter pour se trouver dans le domaine de composition chimique souhaité (exemple : domaine de composition pour former le composé  $Ti_3SiC_2$  [EBE 06]).

Concernant la densification par frittage flash, il a été montré la nécessité de minimiser la fissuration matricielle liée à la différence de coefficient de dilatation entre les fibres et la matrice lors du refroidissement (minimisation possible par exemple par la formation d'une intergranulaire qui accomode les contraintes, de la température d'élaboration à la température de transition vitreuse de cette phase) et d'utiliser des fibres revêtues d'une épaisseur de pyrocarbone suffisante pour permettre un transfert de charges entre les fibres.

Les solutions retenues dans cette thèse tiennent compte des enseignements ci-dessus.

## 5 PHASES MATRICIELLE RETENUES (MATERIALS DESIGN)

### 5.1 Introduction

Le cahier des charges, défini avec le partenaire industriel, impose de travailler principalement avec des fibres de carbone. Quelques essais seront menés avec des fibres de carbure de silicium de deuxième génération (Hi-Nicalon).

Afin d'améliorer la durée de vie des CMC, l'élaboration d'une matrice multiphasée capable de ralentir la diffusion de l'oxygène vers les fibres à travers les fissures matricielles a été retenue. La matrice multiphasée élaborée doit donc limiter la fissuration matricielle, soit en ralentissant la propagation des fissures au sein de la matrice (matrice à ténacité renforcée) soit en comblant les fissures par une phase oxyde fluide en température (matrice autocicatrisante). Le constituant principal des matrices est le nitrure de silicium pour les matériaux densifiés par frittage flash et le carbure de silicium pour les matériaux densifiés par RMI. Les phases fonctionnelles seront choisies pour leur stabilité vis à vis des autres phases matricielles.

Les paragraphes suivants présentent les mécanismes d'amélioration de la ténacité et d'autocicatrisation qu'il est possible d'envisager pour la matrice de nos composites.

### 5.2 Mécanismes de renforcement de la ténacité dans les composites particuliers

Il est bien connu que le principal défaut des céramiques est leur fragilité. Ces dernières années de nombreuses études ont été menées afin de concevoir des céramiques dont la microstructure permet une augmentation de la ténacité ( $K_{IC}$ ) du matériau.

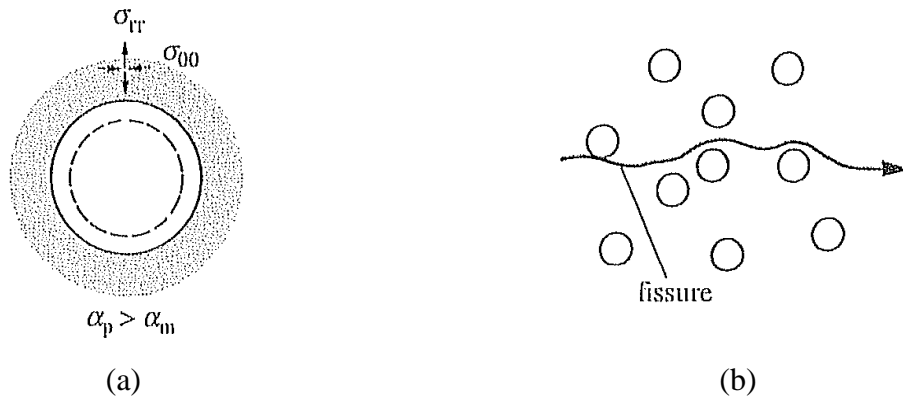
Le Tableau 2 présente une classification générale des mécanismes microstructuraux permettant d'augmenter la ténacité des matériaux céramiques.

**Tableau 2 : Classification des différents mécanismes d'amélioration de la ténacité des matériaux céramiques, d'après [HAU 02].**

Principe du mécanisme	Détail du mécanisme
Déviations de fissures	Inclinaison ou torsion du plan de fissuration autour de grains ou de particules de seconde phase
Ancrage ou arc-boutement de fissures	Arc-boutement du front de la fissure dans son plan entre des points d'ancrage constitués par des secondes phases
Ramification de fissures	La fissure peut se subdiviser en plusieurs fissures plus ou moins parallèles
Ecrantage du front de fissure par une zone active	<ul style="list-style-type: none"><li>• Microfissuration</li><li>• Transformation de phase</li><li>• Particules de seconde phase ductile</li></ul>
Pontage de fissure en arrière du front de fissure	<ul style="list-style-type: none"><li>• Pontage par des grains plus ou moins déchaussés</li><li>• Pontage par des fibres de seconde phase fragile plus ou moins longues et plus ou moins orientées</li><li>• Pontage par des ligaments de seconde phase ductile</li></ul>

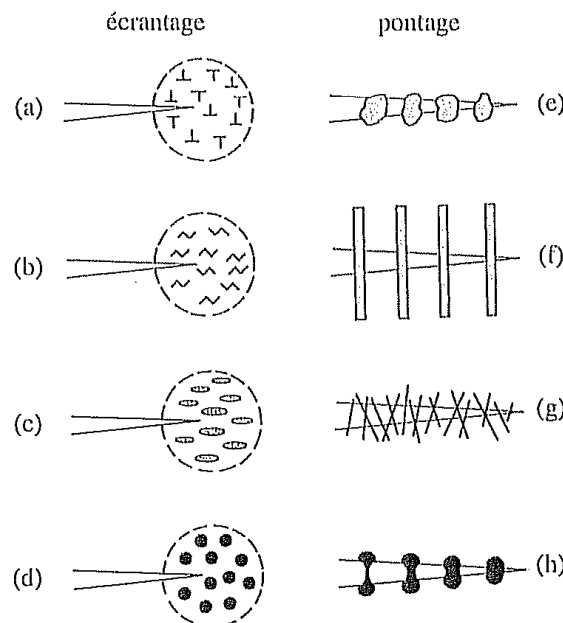
La modification de la trajectoire des fissures est associée au champ de contraintes au voisinage des particules qui résulte d'écarts de coefficient de dilatation et/ou de modules élastiques. Si le coefficient de dilatation de la particule est plus grand que celui de la matrice,

cela créait une tension radiale et une compression tangentielle résiduelles qui tendent à dévier la fissure autour de la particule (Figure 17).



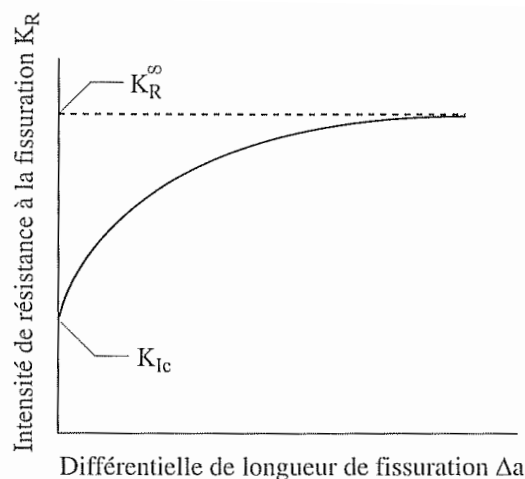
**Figure 17 : Contraintes résiduelles autour d'une particule (a) et déviation de fissure associée (b) (d'après [HAU 02]).**

Les mécanismes de renforcement de la ténacité par écrantage du front de fissure par une zone active et par pontage des lèvres de la fissure en arrière du front de fissure sont schématiquement illustrés Figure 18.



**Figure 18 : Différents mécanismes de renforcement par écrantage du front de fissuration : (a) zone plastique de dislocations, (b) microfissuration, (c) transformation de phases, (d) particules de phases ductiles ; ou par pontage en arrière du front de fissuration : (e) grains déchaussés partiellement, (f) fibres longues alignées, (g) fibres courtes, (h) ligaments de phase ductile, d'après [HAU 02].**

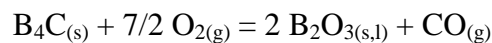
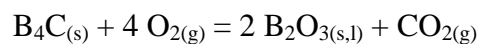
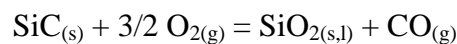
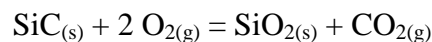
La notion simpliste de valeur unique de ténacité n'est plus applicable à ces matériaux dont la microstructure est conçue pour améliorer la résistance à la propagation des fissures. Au niveau macroscopique la description du comportement en fissuration doit se faire par des courbes de résistance ou de ténacité en fonction de la propagation de la fissure (courbe R) (Figure 19).



**Figure 19 : Illustration schématique de l'effet de courbe R. Le facteur d'intensité de contrainte au seuil d'extension de la fissure est noté  $K_R$  ( $K_R=K_R(a)$  et  $K_R(a=0)=K_{Ic}$ ) (d'après [BOC 00]).**

### 5.3 Matrices autocicatrisantes

Les composites à matrice céramique non oxyde de type  $C_{(f)}/PyC_{(i)}/Si_3N_{4(m)}$  ou  $SiC_{(f)}/PyC_{(i)}/Si_3N_{4(m)}$  peuvent être soumis, en utilisation, à des sollicitations mécaniques en température sous des atmosphères contenant de l'oxygène et de la vapeur d'eau. L'oxydation du carbone des fibres ou de l'interphase peut se produire sous air sec à des températures inférieures à  $500^\circ C$  et conduit à la dégradation du matériau. Afin d'empêcher ce phénomène, des matrices autocicatrisantes ont été développées [LAM 99]. Le principe de l'autocicatrisation est de consommer une partie de l'oxygène entrant dans le matériau et de limiter l'accès de l'oxygène à travers les fissures matricielles vers les fibres et l'interphase de PyC par comblement de la fissure par formation d'un verre  $SiO_2-B_2O_3$ . Les phases borées sont efficaces pour l'autocicatrisation à des températures relativement faibles ( $500-1000^\circ C$ ) alors que les phases riches en silice sont efficaces aux hautes températures ( $1000-1500^\circ C$ ) (réactions ci-dessous).



Des matrices séquencées autocicatrisantes Si-B-C ont ainsi été élaborées par CVI [LAM 99]. L'inconvénient de telles matrices restent leurs coûts d'élaboration. Dans cette thèse, le principe d'autocicatrisation étudié consistera à introduire par voie liquide des charges particulières borées au sein de la préforme fibreuse (Figure 20) puis à consolider celle-ci soit par frittage flash, soit par imprégnation de silicium liquide.

## OXIDATION PROTECTION BY SEAL-HEALING MATRICES

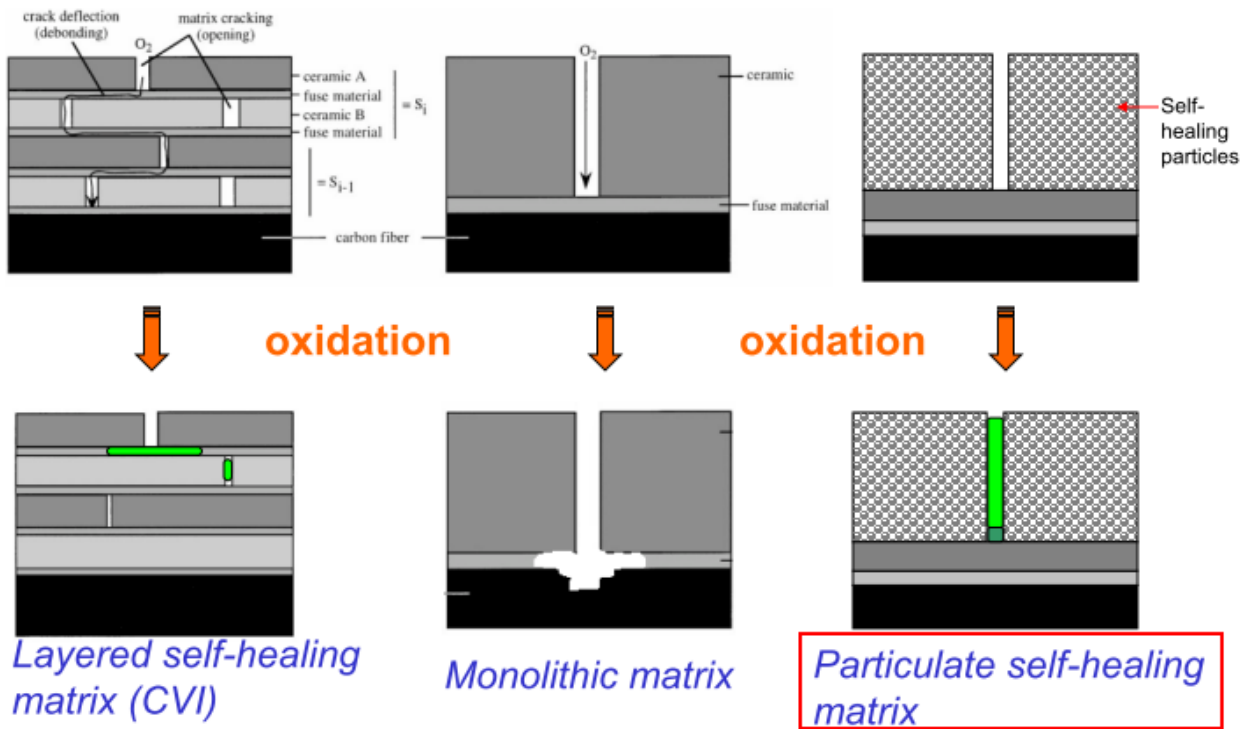


Figure 20 : Différents concepts de matrices autocicatrisantes (d'après Lamouroux et al. [LAM 99b])

## 5.4 Phases matricielles retenues

### 5.4.1 Le nitrure de silicium

Une des phases réfractaire et déviateur de fissure retenue est le nitrure de silicium. En effet le nitrure de silicium possède d'excellentes propriétés thermomécaniques.

De plus, grâce au polymorphisme du nitrure de silicium, il est possible de faire croître des grains aciculaires de  $Si_3N_4$  beta au sein de grains équiaxes de  $Si_3N_4$  alpha et ainsi d'augmenter la ténacité du matériau par pontage des fissures par les grains de  $Si_3N_4$ .

#### Introduction

Le nitrure de silicium cristallise sous deux formes cristallines  $\alpha$  et  $\beta$ . Les deux phases cristallisent avec la même structure hexagonale de type phénacite ( $Be_2SiO_4$ ) [AND 95]. Comme plusieurs silicates, le motif de base est un tétraèdre formé de quatre atomes d'azote et d'un atome de silicium au centre ( $SiN_4$ ) ; trois tétraèdres partagent un atome d'azote formant des chaînes le long de l'axe c. La différence entre la phase  $\alpha$ - $Si_3N_4$  et la phase  $\beta$ - $Si_3N_4$  se situe dans la disposition des tétraèdres le long de l'axe c (Figure 21).

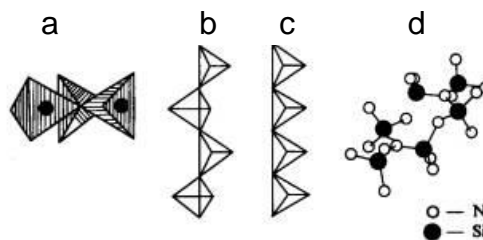


Figure 21 : Structure du nitrure de silicium. (a) trois tétraèdres  $Si_3N_4$ ; (b) chaîne le long de l'axe c de tétraèdres de forme  $\alpha$ - $Si_3N_4$ ; (c) forme  $\beta$ - $Si_3N_4$ ; (d) cellule élémentaire  $\beta$ - $Si_3N_4$  [AND 84].



Cette disposition des tétraèdres change la cellule élémentaire passant de  $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$  (pour la phase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) à  $\text{Si}_6\text{N}_8$  (pour la phase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) et, par conséquent, le groupe d'espace.

La transformation  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  à  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  a lieu en présence d'une phase liquide suivant une transformation reconstructive [BRO 78]. Ce processus impose de casser et de reformer six liaisons Si-N dans chaque maille élémentaire avec un changement de position d'un atome d'azote et un petit déplacement des atomes voisins [THO 67]. La transformation alpha- bêta ne peut avoir lieu facilement seulement en présence de liquide (silicium, silicides ou silicates), qui abaisse l'énergie d'activation de la transformation, car la différence entre l'enthalpie libre de formation du  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  et du  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  est faible (# 30 kJ/mol à 25°C) mais son énergie d'activation est élevée. La réversibilité de cette transformation n'a jamais été observée ; elle est supposée être trop lente pour être observée.

Le nitrure de silicium se dissocie avant la fusion en silicium et en azote. Sous une pression d'azote de 1 bar, la dissociation a lieu à 1880°C suivant la réaction 1:



La pression de vapeur de silicium au-dessus du silicium et du nitrure de silicium est représentée en fonction de la température à la Figure 22 (d'après [RIL 00]).

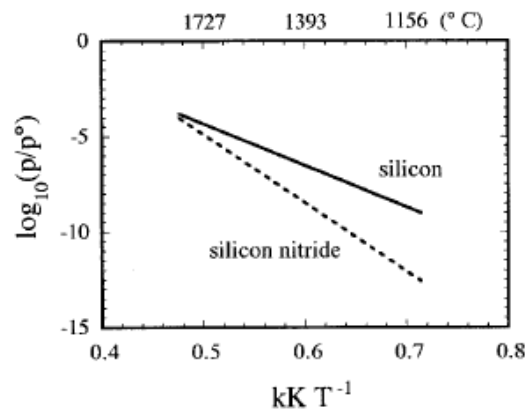
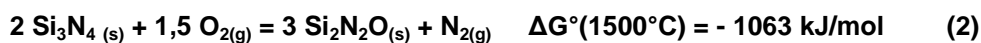


Figure 22 : Tension de vapeur du silicium au dessus de silicium pur et de nitrure de silicium pur en fonction de la température, d'après [BOC 00].

### Oxydation du nitrure de silicium

Le nitrure de silicium, sous une pression normale d'oxygène, est thermodynamiquement instable et s'oxyde mais il est protégé contre une oxydation catastrophique par un film de surface d'oxyde capable de ralentir la diffusion de l'oxygène vers la surface du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (réactions 2 et 3.)



L'oxydation passive du nitrure de silicium pur est contrôlée par la diffusion centripète de l'oxygène à travers la couche de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  de surface et cela conduit à une cinétique de type parabolique. Cette couche de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  explique le fait que l'oxydation du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est beaucoup plus lente que celle du SiC ; le SiC étant recouvert uniquement de silice amorphe [RIL 00, OGB 95, SHE 96] (Figure 23 d'après [RIL 00]).

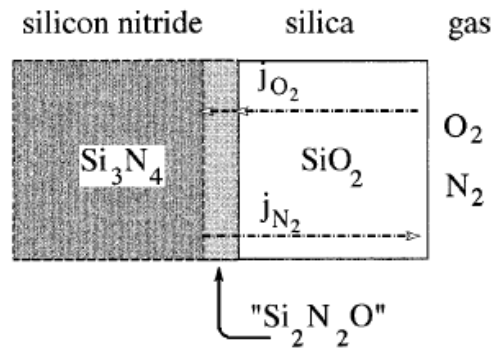


Figure 23 : Représentation schématique des couches d'oxydes en surface du nitrure de silicium oxydé, d'après [RIL 00].

L'oxydation active du nitrure de silicium intervient sous de faible pression partielle d'oxygène ( $\# 10^{-2}$  bars à  $1000^{\circ}\text{C}$ ) et conduit à la formation de SiO volatile selon la réaction 4 [GOT 94].



### Poudres de nitrure de silicium.

L'obtention de pièces massives en nitrure de silicium obtenues par frittage de poudres de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nécessite d'utiliser des poudres ayant des caractéristiques bien définies :

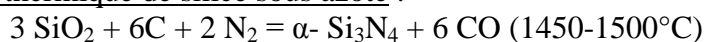
- la présence d'impuretés cationiques doit être évitée afin de conférer aux matériaux frittés de bonnes propriétés mécaniques en température [RIC 72, ISK 76].
- des poudres de faible granulométrie, une distribution granulométrique étroite et l'absence d'agglomérat sont nécessaires afin de permettre un frittage conduisant à l'obtention de pièces denses.
- le ratio  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 / \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , le taux de carbone et d'oxygène sont aussi des facteurs qui influent sur le frittage et la microstructure des matériaux.

L'oxygène est présent dans chaque particule de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  à la fois au sein même de la particule et à la surface de celle-ci sous la forme d'une couche nanométrique de  $\text{SiO}_2$  et/ou de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . Les poudres présentant une grande surface spécifique possèdent un taux d'oxygène de surface élevée. Cependant, 50 % de l'oxygène se trouvent au sein même des particules et il ne peut pas être enlevé par traitement chimique à l'acide fluorhydrique ou par traitement thermique à hautes températures sous hydrogène [PEU 87, OKA 95, SZE 96]. Parce que l'oxygène est impliqué dans la formation de la phase liquide lors d'un frittage en présence d'additifs, il est intéressant de connaître sa quantité au sein de la poudre. Le carbone est lui présent dans le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sous la forme de carbure de silicium et peut conduire à des pertes d'oxygène à hautes températures selon la réaction 5.



Les poudres de nitrure de silicium commerciales sont généralement préparées suivant un des 3 procédés suivants [VAN 94].

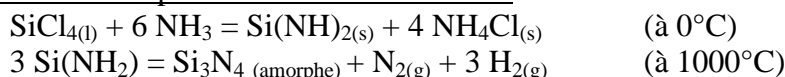
Réduction carbothermique de silice sous azote :



Nitruration de poudres de silicium :



### Décomposition à hautes températures de silicium diimide

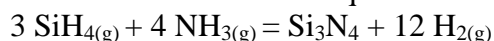


Le Tableau 3 présente les caractéristiques typiques de poudres de nitrure de silicium suivant leurs voies d'élaboration (d'après [VAN 97 et HOF 93]).

**Tableau 3 : Caractéristiques typiques de poudres de nitrure de silicium (d'après [VAN 97] et [HOF 93])**

Property	Route		
	Silica/carbon	Silicon/nitrogen	Diimide
Specific surface area ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	12	22	12
$\alpha$ content (%)	99	98	98
$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	1.63	0.63	0.65
Oxygen (%)	2.2	1.9	1.7
Carbon (%)	0.8	0.2	0.1
SiC (%)	2.5	0.5	<0.2
Chlorine (ppm)	<10	40	500

Notons le développement de nouvelles voies d'élaboration en phase gazeuse permettant d'obtenir des poudres de nitrure de silicium nanométriques. Ces voies utilisent le  $\text{CO}_2$  laser et le plasma pour obtenir la réaction entre l'ammoniaque et le silane :



L'obtention de poudres  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  s'obtient ensuite par cristallisation à  $1400^\circ\text{C}$  [CAN 82]. Les rendements obtenus par cette méthode restent cependant faibles [BAU 91, LAN 91].

Deux poudres commerciales de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , parmi les plus utilisées, répondaient à nos attentes notamment en terme de granulométrie : La poudre UBE SN-E10 préparée par décomposition à haute température de silicium diimide et la poudre Starck M11 préparée par nitruration de poudres de silicium. Les caractéristiques de ces poudres sont présentées au Tableau 4.

**Tableau 4 : Caractéristiques comparées de deux poudres de nitrure de silicium commerciales**

	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Taux de phase $\alpha$ (%)	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	O (%)	C (%)	Fe (%)	Al (%)	Ca (%)	Cl (%)
Starck M11	12-15	> 90	0.6	< 1.5	< 0,2	< 0,008	< 0,08	< 0,01	-
UBE SN-E10	9-13	> 95	0.5	< 2	< 0,2	< 0.01	< 0,005	< 0,005	< 0,01

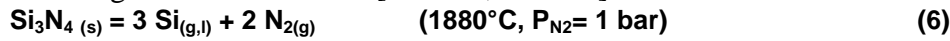
La poudre SN-E10 étant connue pour être difficile à mettre en suspension pour de fortes concentrations en poudre [JAN 98], nous avons décidé d'utiliser la poudre Starck M11.

### Densification du nitrure de silicium

Des pièces en nitrure de silicium dense peuvent être obtenues par pressage à chaud (HPSN : Hot Pressed Silicon Nitride), par pressage isostatique à chaud (HIPSIN : Hot Isostatic Pressed Silicon Nitride), par frittage flash ou par frittage conventionnel (SSN Sintered Silicon Nitride) [BUR 97, NAR 06].

### Sintered Silicon Nitride (SSN)

Le frittage conventionnel en phase liquide de poudres de nitrure de silicium n'a lieu qu'en présence d'additifs de frittage. Ceci est attribué à la fois au fait que le nitrure de silicium est un composé covalent et que la mobilité du silicium et de l'azote dans le réseau cristallin est faible. De plus, pour obtenir un matériau dense, il est nécessaire d'éviter la dissociation du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (réaction 6). Cela peut être réalisé soit en travaillant sous une pression d'azote de 1 MPa, soit en plaçant la préforme à densifier dans un lit de poudre de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  avec des additifs de frittage faiblement tassés [MIT 76, GIA 33].



Les pièces en nitrure de silicium ainsi obtenues présentent des densités élevées (>96%) et des contraintes à rupture de l'ordre de 500 MPa [RIL 00].

Le frittage conventionnel de préformes fibreuses chargées de nitrure de silicium n'est cependant pas envisageable car le retrait du nitrure de silicium au cours du frittage entraînerait la présence de zones poreuses au sein de la matrice. Ces zones poreuses seraient des voies d'accès pour l'oxygène et seraient donc néfastes pour la tenue du matériau en oxydation en températures. Pour obtenir une préforme fibreuse dense par frittage de nitrure de silicium, il est donc nécessaire d'appliquer une pression extérieure sur la préforme. Il est alors nécessaire de faire appel aux techniques de frittage par pressage à chaud ou par frittage flash (SPS).

Les considérations évoquées pour le frittage conventionnel du nitrure de silicium doivent être cependant prisent en compte lors du frittage sous charge.

### Frittage flash du $\text{Si}_3\text{N}_4$

De nombreuses études ont été menées ces dernières années concernant le frittage flash du nitrure de silicium [ZHI 01, LIN 07, NIS 95, SUG 03, SCH 95, XU 05]. Comme dans le cas du HPSN, il est démontré que les ajouts de frittage étaient nécessaires à la densification du matériau [SHE 00]. Les ajouts de frittage les plus couramment utilisés sont le  $\text{MgO}$ , l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et le  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . La Figure 24 présente le diagramme de phase du ternaire  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  et montre l'apparition d'une phase liquide dès  $1345^\circ\text{C}$ .

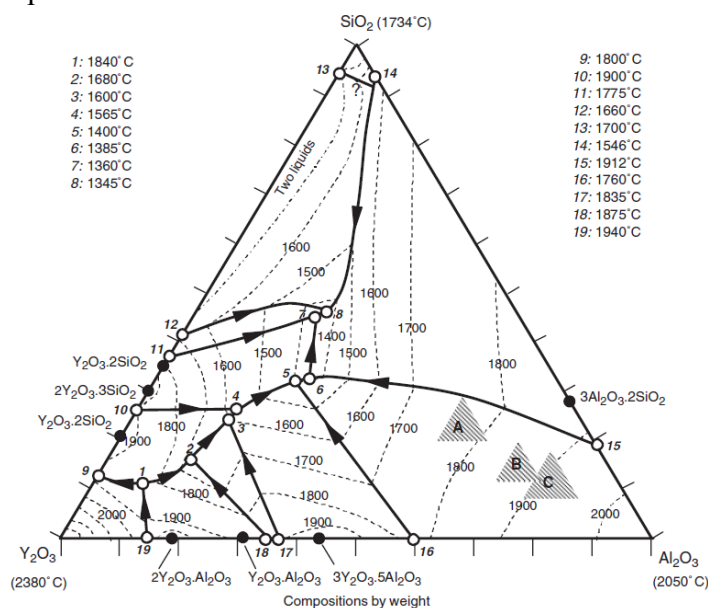


Figure 24 : Projection des courbes de liquidus du ternaire  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , adapté de [BON].

Les températures apparentes de frittage utilisées sont comprises entre 1500 et 1750°C sous des pressions de 20 à 50 MPa. Les densités relatives obtenues sont supérieures à 94 % (Tableau 5).

<b>Tableau 5 : Paramètres de frittage et densité relative de nitrure de silicium fritté par spark plasma sintering.</b>						
Poudres	Température de frittage (°C)	Durée du frittage (min)	Pression appliquée (MPa)	Atmosphère	Densité relative après frittage	Références
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1700	0	50	vide	Pas de frittage	ZHI 01
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + 6,7wt% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3,3wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500	5	20	vide	95%	LIN 07
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + 5wt% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2wt% MgO	1650	6	49	vide	98%	NIS 95
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + 5wt% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1700	0	30	vide	99%	SUG 03
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + 5wt% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1750	4	30	-	>94%	SCH 95
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + 5mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2mol% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1750	5	30	N2	>99%	XU 05

Le procédé de frittage flash du nitrure de silicium présente comme avantage un temps d'élaboration très rapide (environ 30 minutes), la possibilité de limiter le grossissement des grains [SUG 03, BAI 07] et de pouvoir maîtriser le taux de transformation de phases  $\alpha$  en phase  $\beta$  suivant la température et le temps de frittage [SUG 03, KAW 01]. L'influence du ratio  $\alpha/\beta$  sur les propriétés mécaniques a été étudiée notamment par [KAW 01] (Figure 25).

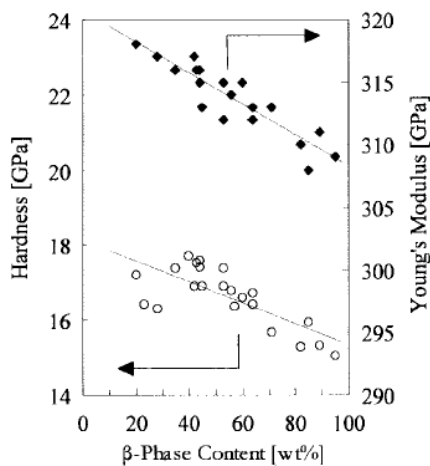


Fig. 3. Variation of hardness and Young's modulus.

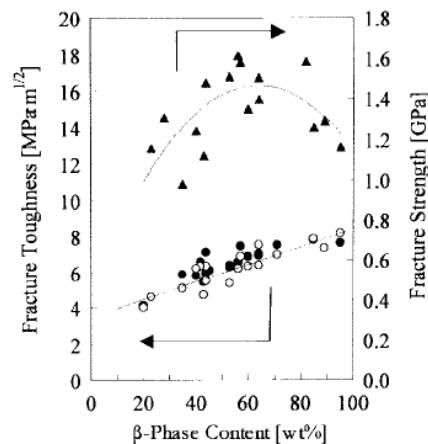


Fig. 4. Change of fracture toughness and strength.

**Figure 25 : Evolution des propriétés mécaniques du nitrure de silicium en fonction du taux de phase  $\beta$  [KAW 01].**

Il a été montré que la dureté et le module d'Young diminuaient quand le taux de phases bêta dans le matériau augmentait, ceci étant en accord avec la loi de mélanges. La ténacité, par contre, augmente quand le taux de phase bêta augmente. Cela est attribué à des mécanismes de pontages des fissures [LAN 73, LAN 79]. La résistance à rupture est très élevée (> 1 GPa), quel que soit le taux de phase bêta. Dans un premier temps, la contrainte à rupture augmente quand le taux de phase bêta augmente puis, au-delà d'un certain taux de phases bêta (environ 60 %), la contrainte à rupture diminue. Cela peut s'expliquer par le fait que pour des taux en phase bêta élevés, il existe un grossissement des grains de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> responsable de la baisse de la contrainte à rupture observée [KNO 80].

#### 5.4.2 Choix des phases autocicatrisantes

La phase apportant le caractère autocicatrisant souhaité à basse température doit répondre à plusieurs critères :

- elle doit posséder une température de début d'oxydation la plus faible possible afin de permettre une autocicatrisation de la matrice dès les basses températures par formation d'un verre liquide.
- elle doit être stable chimiquement avec les autres phases matricielles aux températures d'élaboration ou bien former d'autres phases autocicatrisantes dont les températures de début d'oxydation sont plus faibles que celle de la phase de départ.
- elle doit être disponible sous forme pulvérulente avec une granulométrie suffisamment faible ( $\# < 3\mu\text{m}$ ) pour pouvoir être introduite au sein des préformes fibreuse.

La température d'élaboration et les autres phases matricielles à considérer dépendent du procédé d'élaboration utilisé :

**Frittage flash :** La phase autocicatrisante est principalement en contact avec le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et avec la phase vitreuse formée à partir des additifs de frittage ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ ). La température d'élaboration se situe dans la gamme 1400-1700°C.

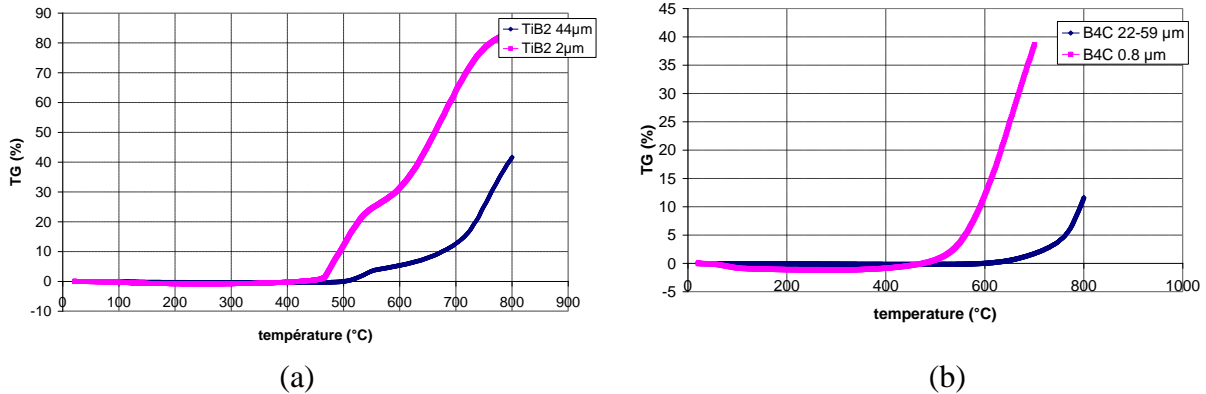
**MI Si :** La phase autocicatrisante est en contact avec le Si. La température d'élaboration se situe vers 1400°C.

Une étude bibliographique a permis de sélectionner les phases borées présentant une température de début d'oxydation faible (Tableau 6).

<b>Tableau 6 : Températures de début d'oxydation de diverses phases borées (poudres microniques)</b>	
Phase	Température moyenne de début d'oxydation (°C)
$\text{SiB}_6$	700
$\text{AlB}_2$	800
$\text{AlB}_{12}$	700
$\text{TiB}_2$	600
$\text{B}_4\text{C}$	550

Les phases  $\text{TiB}_2$  et  $\text{B}_4\text{C}$  présentent des températures de début d'oxydation relativement faibles et comme elles sont disponibles dans des granulométries nous intéressant, ces phases ont été retenues pour la suite de cette étude.

Le comportement en oxydation des poudres de  $\text{TiB}_2$  et de  $\text{B}_4\text{C}$  à notre disposition a été étudié par analyse thermogravimétrique. La Figure 26 présente ainsi les courbes d'analyse thermogravimétrique sous air sec des poudres de  $\text{TiB}_2$  et de  $\text{B}_4\text{C}$  de granulométrie différente (montée en température de 10°C/min).



**Figure 26 : Analyse thermogravimétrique sous air sec de poudres de (a)  $TiB_2$  et (b)  $B_4C$  de granulométrie différente.**

Pour les phases de  $TiB_2$  et de  $B_4C$ , l'utilisation de poudre de plus faible granulométrie conduit à une prise de masse significative due à l'oxydation détectable à des températures inférieures à celles des poudres plus grossières (Figure 26).

L'intérêt d'utiliser des poudres de faible granulométrie se traduit donc non seulement par une introduction possible des poudres au sein de la porosité de la préforme fibreuse mais aussi par un gain important en terme de cinétique d'oxydation.

#### Densification par frittage flash

Des composites particuliers  $Si_3N_4 / TiB_2$  possédant de très bonnes propriétés mécaniques ayant été élaborés par HP ou HIP [JON 01, SUN 04], la phase  $TiB_2$  a été retenue comme phase autocicatrisante dans le cadre des matériaux densifiés par frittage flash.

#### Densification par imprégnation réactive de silicium liquide

Le carbure de bore étant actuellement la phase autocicatrisante de référence dans le cadre des composites densifiés par CVI et comme du carbure de bore densifié par imprégnation de silicium liquide (Reaction Bonded Boron Carbide, RBBC) possédant de bonnes propriétés mécaniques a pu être élaboré par certains auteurs [HAY 09, MAL 09], le carbure de bore a été choisi comme phase autocicatrisante dans le cadre d'une densification par le silicium liquide.

#### *5.4.3 Synthèse des systèmes matriciels choisis et des composites à élaborer*

Les matrices à densifier par frittage flash seront constituées de  $Si_3N_4$  avec l'ajout de  $TiB_2$  comme phase autocicatrisante. Le  $Si_3N_4$ , les ajouts de frittage et le  $TiB_2$  seront introduits sous forme de poudres au sein de la préforme fibreuse.

Les composites à densifier par imprégnation de silicium liquide auront une matrice à base de Si, de SiC et de  $B_4C$ . Le  $B_4C$  sera introduit dans la préforme fibreuse sous forme de poudre, le Si sous forme de métal liquide et le SiC sera formé par réaction entre le silicium liquide et les particules de carbure de bore ou par réaction avec du carbone.

Les préformes fibreuses utilisés seront principalement des préformes de fibres de carbone. La densification par frittage flash sera aussi conduite sur des préformes à base de fibres de SiC (Nicalon et Hi-Nicalon) (Tableau 7).

Une interphase de pyrocarbone sera déposée par CVI autour des fibres afin de servir de fusible mécanique et de moduler la force de la liaison interfaciale fibre/matrice.

Un revêtement de carbure de silicium sera déposé dans certains cas autour des fils afin de limiter leur dégradation chimique au cours de l'élaboration.

Tableau 7 : Résumé des composites à élaborer (fibre / interphase / matrice)		
Densification par frittage flash		Densification par RMI Si
Matrice réfractaire	Matrice autocicatrisante	Matrice autocicatrisante
C <sub>f</sub> /PyC+SiC/ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>f</sub> /PyC+SiC/ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + TiB <sub>2</sub>	C <sub>f</sub> /PyC+SiC/ B <sub>4</sub> C +Si+SiC
SiC <sub>f</sub> /PyC+SiC/ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		

Les paragraphes suivants présenteront les propriétés des différentes phases et systèmes matriciels retenus dans le cadre de cette thèse.

#### 5.4.4 Le diborure de titane (TiB<sub>2</sub>)

##### Introduction et propriétés

Le diborure de titane possède à la fois une dureté, un module élastique, une résistance à l'abrasion et une résistance aux impacts élevés [BAS 06]. De plus, le diborure de titane possède une faible densité et une température de fusion élevée (Tableau 8). Il est chimiquement assez stable aux hautes températures en présence de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN, ou AlN, de même qu'au contact de certains métaux liquides comme l'aluminium, l'argent ou le cuivre [MUO 98, EUS 85, BAS 06]. Ces caractéristiques en font un matériau de renfort de choix dans le cadre de CMM et de CMC [GOG 94, IBR 91, KLE 04].

Le TiB<sub>2</sub> est un composé intermétallique stable qui présente une fusion congruente à 3225°C. (Figure 27) contrairement au TiB et au Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> qui ont une décomposition péritectique à respectivement 2180°C et 2200°C. Le TiB<sub>2</sub> existe dans une gamme de stœchiométrie pour le bore comprise entre 28,5 et 30 % massique.

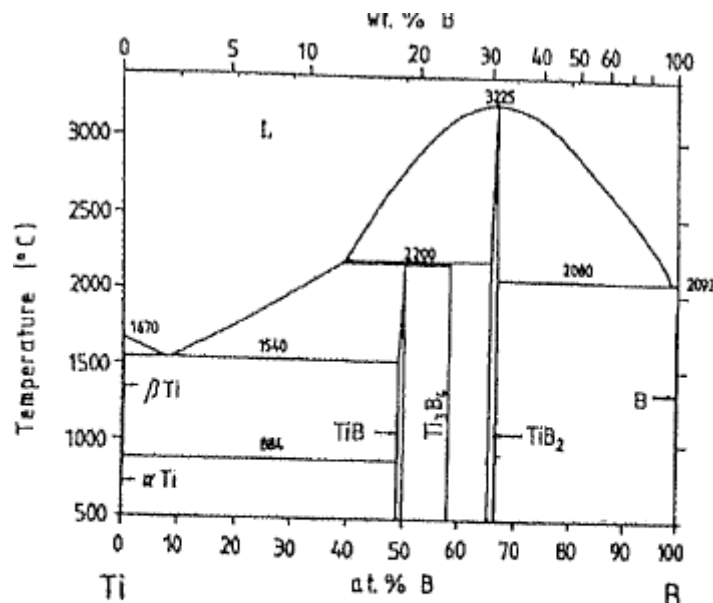


Figure 27 : Diagramme de phase du binaire Ti-B, d'après [BAS 06].

Le TiB<sub>2</sub> présente une structure cristalline de type hexagonal (Figure 28 d'après [BAS 06]).



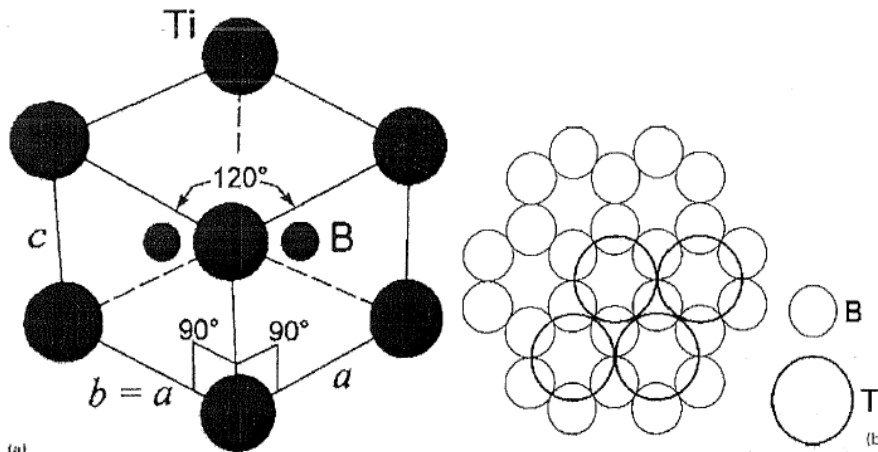


Figure 28 : Structure cristalline du  $TiB_2$ , d'après [BAS 06].

La dureté, le module d'élasticité et la résistance chimique élevés du  $TiB_2$  sont attribués à ses liaisons atomiques ainsi qu'à sa structure cristallographique.

Le Tableau 8 présente quelques propriétés physiques et mécaniques du  $TiB_2$  comparées à celles d'autres céramiques techniques.

Tableau 8 : Propriétés physiques et mécaniques du  $TiB_2$  comparées à d'autres céramiques thermostructurales, d'après [BAS 06]

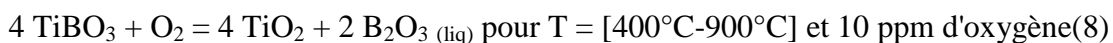
Property	$TiB_2$	$ZrB_2$	$B_4C$	$SiC$	$WC$	$TiC$	$Si_3N_4$	$Al_2O_3$	$MoSi_2$
Crystal structure	Hex	Hex	Rhom	Hex	Hex	Fcc	Hex	Hex	Tet
Melting point, °C	3225	3000	2450	2200	2600	3067	1900	2043	2050
Density, $g\ cm^{-3}$	4.52	6.1	2.52	3.2	15.7	4.93	3.44	3.99	6.3
Linear thermal expansion $\alpha$ , $10^{-6}\ K^{-1}$	$\alpha_a=6.6, \alpha_c=8.6$	6.83	4.5	5.68	5.2-7.3	7.42	2.4	8.0	8.4
Thermal conductivity, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$	60-120	23.03	27.63	15-155	29-121	17-32	20-24	30.1	50-221
Electrical resistivity, $10^{-6}\ \Omega\ cm$	10-30	9.2	$10^6$	$>10^6$	17	52	$10^{18}$	$10^{20}$	21
Fracture toughness <sup>25</sup> $K_{IC}$ , $MPa\ m^{1/2}$	5-7	-	3-3.5	2.6-6	-	4	4-6	2.5-4	2-2.5
Elastic modulus, G Pa	560	350	450	480	720	400	210	400	384
Hardness, G Pa	25-35	22-26	37-47	20-35	20-24	24-32	14-25	18-21	13
Three point flexural strength <sup>25</sup> MPa	700-1000	-	300	300-800	480-830	240-270	1000-1200	323	-
Enthalpy, $kJ\ m^{-1}$	324.1	326.6	72	71.6	35.2	183.8	750.5	1580.1	108.9
Oxidation resistance, °C	1100	1100	1100	1400	800	1200	1200	>1700	1700

\*Hex: hexagonal; rhom: rhombohedral/trigonal; fcc: face centred cubic; tet: tetragonal.

Dans la plupart des cas, le  $TiB_2$  possède une dureté, une ténacité, une conductivité électrique et thermique supérieures à celles des autres céramiques techniques. Cependant, l'emploi de  $TiB_2$  monolithique n'est pas répandu à cause de la difficulté à fritter des poudres de  $TiB_2$ , d'un grossissement exagéré des grains lors du frittage et d'une faible résistance à l'oxydation.

#### Comportement à l'oxydation du $TiB_2$

Les mécanismes d'oxydation du  $TiB_2$  dépendent de la température, de la pression partielle d'oxygène, de la durée d'exposition, de la porosité et de l'état de division du matériau. L'oxydation de poudres de  $TiB_2$  commence en dessous de 400 °C (réactions 7,8 et 9) [KUL 96].





Il a été observé expérimentalement que les réactions (7) et (8) pouvaient avoir lieu simultanément dans la gamme de température 400 à 900 °C.

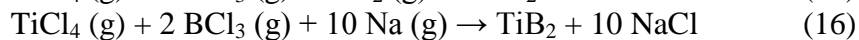
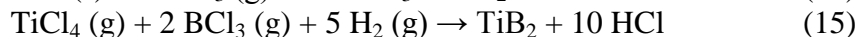
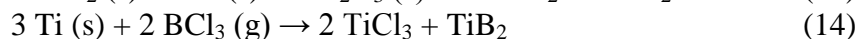
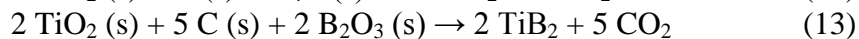
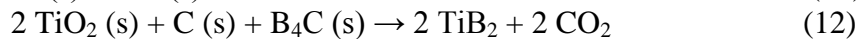
L'équation bilan de l'oxydation du  $\text{TiB}_2$  peut alors s'écrire :



De 400 à 900 °C, l'oxyde de bore est liquide [TAM 93]. Entre 400 et 900 °C, les cinétiques d'oxydation sont contrôlées par la diffusion de l'oxygène à travers une couche continue et vitreuse d'oxyde de bore de plus en plus importante. De 900 à 1100°C, une partie de l'oxyde de bore s'évapore. La loi cinétique de type parabolique est régie par l'oxydation du diborure de titane et la volatilisation de l'oxyde de bore. Au-delà de 1100 °C, l'évaporation de  $\text{B}_2\text{O}_3$  est importante [TAM 93].

#### Méthode d'élaboration des poudres de $\text{TiB}_2$

Différentes synthèses de  $\text{TiB}_2$  en phase solide-solide (Equations 11, 12 et 13), solide-gaz (Equation 14), gaz-gaz (15,16) ou solide-liquide sont possibles.



Le mélange des poudres de titane et de bore permet la synthèse d'un diborure  $\text{TiB}_2$  stœchiométrique de haute pureté (Equation 4) [TAK 86]. Pour élaborer la poudre de  $\text{TiB}_2$  en grande quantité, la réduction carbothermique de  $\text{TiO}_2$  est utilisée mais, dans ce cas, la stœchiométrie de  $\text{TiB}_2$  est difficile à maîtriser.

#### *5.4.5 Le carbure de bore ( $\text{B}_4\text{C}$ )*

Une revue sur le carbure de bore a été réalisée par Thévenot [THE 90].

Le carbure de bore a une température de fusion et une dureté élevées, une faible densité, une grande résistance aux agents chimiques ainsi qu'une surface de capture des neutrons importante. Le carbure de bore est utilisé dans les industries de hautes technologies, les réacteurs nucléaires, les blindages légers, ... De plus la capacité du  $\text{B}_4\text{C}$  à former, en conditions oxydantes, du  $\text{B}_2\text{O}_3$  liquide dès 470°C en fait une phase autocicatrisante de choix pour les basses températures d'application des CMC.

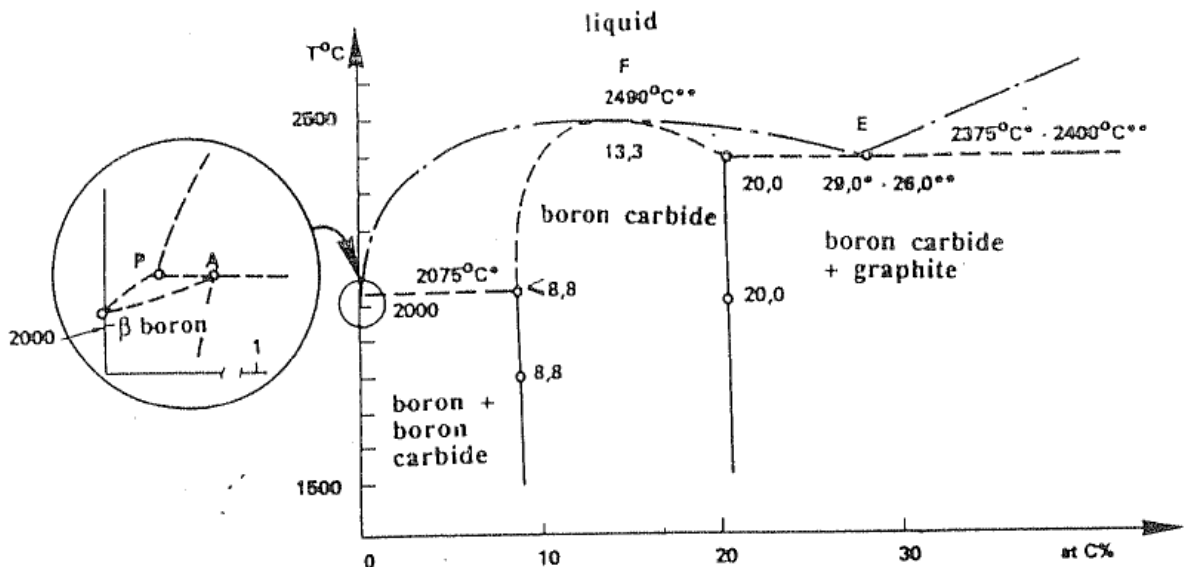


Figure 29 : Diagramme de phase du binaire B-C d'après [THE 90].

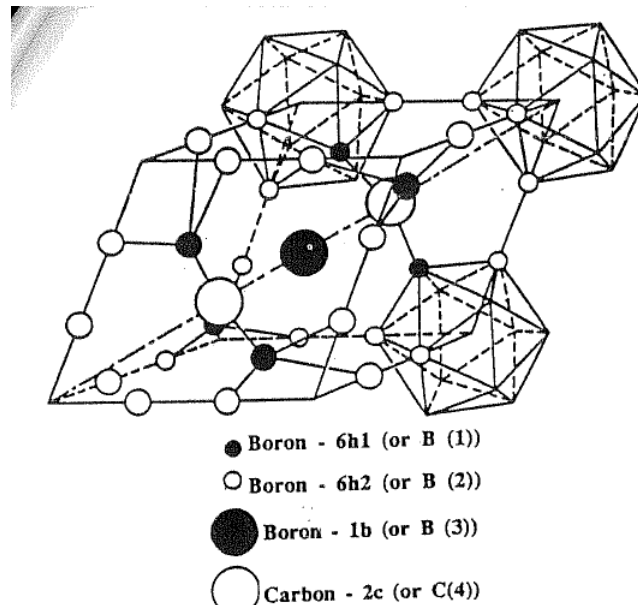
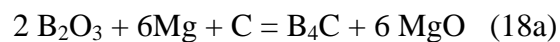


Figure 30 : Structure cristalline du  $B_4C$ , d'après [THE 90].

#### Méthode d'élaboration des poudres de $B_4C$

Les poudres de carbure de bore peuvent être élaborées soit par réduction de l'acide borique par le carbone (17a) soit par réduction de l'acide borique par le magnésium en présence de noir de carbone (18a).



## 5.5 Matrices composites particulières Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ TiB<sub>2</sub>

Les propriétés exceptionnelles du TiB<sub>2</sub> (dureté, module d'élasticité, conductivité thermique et électrique) en font un matériau particulière de choix pour de nombreuses matrices métalliques et céramiques.

Depuis les années 90, différentes études ont été réalisées concernant le composite particulière Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiB<sub>2</sub> densifiés par pressage uniaxiale à chaud ou par pressage isostatique à chaud [HUA 76, TAM 92, KIM 99, JON 01, KLE 04].

Les composites Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiB<sub>2</sub> possèdent des propriétés mécaniques (dureté, ténacité, module d'élasticité et résistance à l'abrasion) supérieures à celle du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> monolithique [DOB 03, KLE 04] et offrent la possibilité d'usinage par électroérosion du fait que la phase TiB<sub>2</sub> soit électroconductrice [KLE 04]. Dans le système Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiB<sub>2</sub>, lors du frittage, l'augmentation de densité peut conduire à des propriétés mécaniques élevées mais une dégradation des propriétés du composite peut avoir lieu en parallèle à la formation du TiN et du BN par réaction entre le TiB<sub>2</sub> et le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [SHE 92]. En effet, la stabilité thermodynamique du nitrure de silicium et du diborure de titane à hautes températures est problématique (Figure 31 et équations 17 et 18)

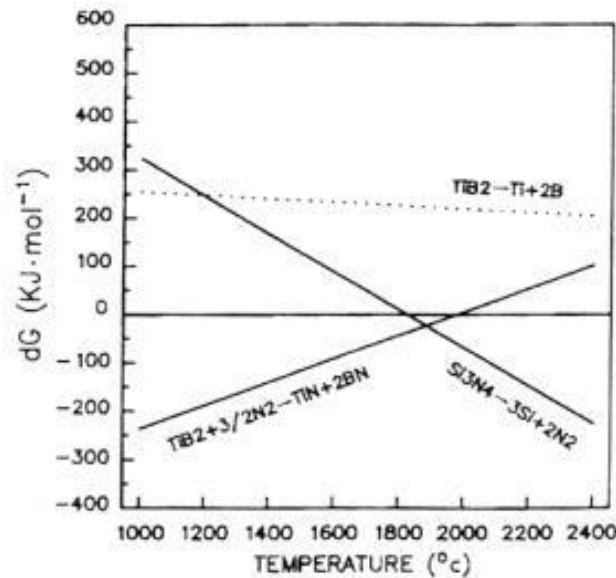
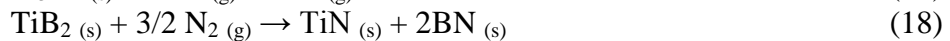


Figure 31 : Enthalpie libre en fonction de la température sous une pression d'azote de 10<sup>5</sup> Pa [SHE 92].



Cette réactivité néfaste du nitrure de silicium et du diborure de titane dépend de la température, de la durée et de l'atmosphère de frittage. Le procédé de frittage flash permet de minimiser la durée où le composite est exposé à des températures auxquelles les réactions 17 et 18 peuvent avoir lieu et permet ainsi d'obtenir des échantillons complètement denses tout en minimisant la formation de BN et de TiN.

Des composites de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-40% vol. TiB<sub>2</sub> ont pu être obtenus par frittage flash à 1400°C pendant 5 minutes avec des taux de BN et de TiN faible [DOB 03].

## 5.6 Composites fibreux C/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Les Composites C/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ont été intensivement étudiés par l'Institut des Matériaux Avancés à Petten au Pays Bas [GRE 95, VEY 97]. Ces matériaux sont élaborés par introduction de poudre de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+ajouts de frittage au sein de la préforme fibreuse par un procédé de filtration sous pression de gaz [GRE 95] puis par consolidation par pressage uniaxiale à chaud conventionnel. Le composite C/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> présente une microfissuration de la matrice due à l'anisotropie des coefficients de dilatation entre les fibres et la matrice. Cette microfissuration matricielle au sein du composite C/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, à pu être limitée par l'utilisation de fibre de carbone bas module [SAB 96]. Le composite SiC/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (fibres SiC Hi-Nicalon) offre une répartition et une intensité des contraintes thermiques résiduelles favorable et ne présente donc pas de microfissuration matricielle. Le comportement mécanique des composites 1D obtenus a pu être modulé par le dépôt d'interphase de pyrocarbone par CVI et est présenté Figure 32 et Figure 33.

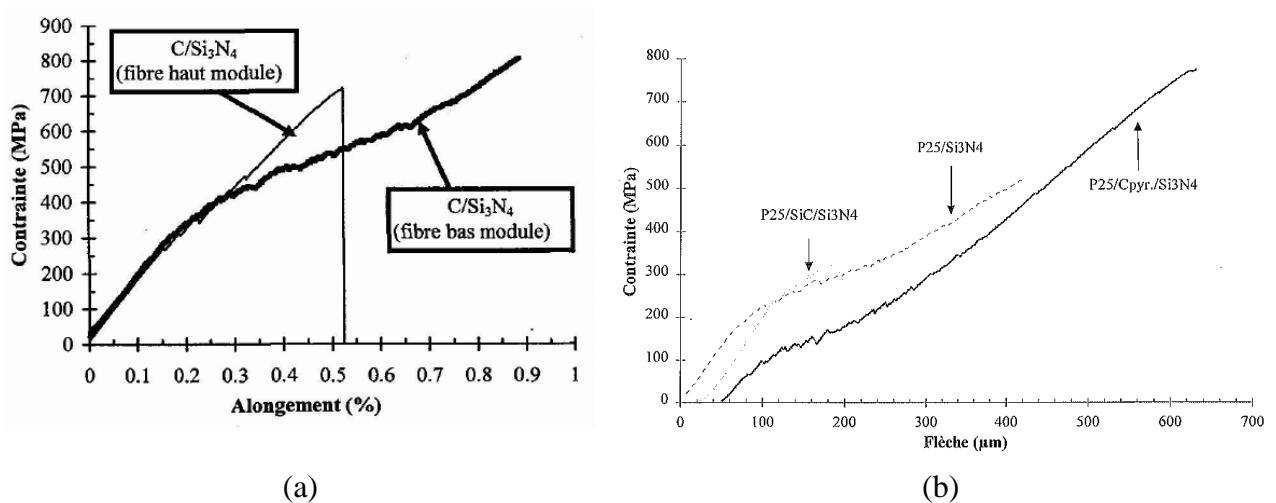


Figure 32 : Comportement mécanique en flexion 3 points de composites à fibres unidirectionnelles (a) C / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sans interphase, (b) C / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec interphase de PyC et (c) SiC (Hi-Nicalon)/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [VEY 97, SAB 96].

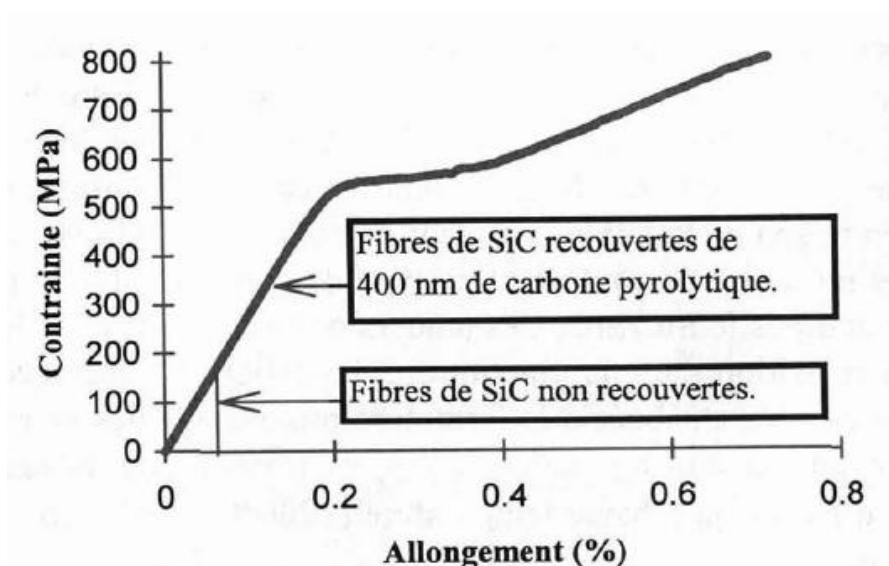


Figure 33 : Comportement mécanique en traction de composites à fibres unidirectionnelles Hi-Nicalon / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [VEY 97]

## 5.7 Mise en suspension du nitrure de silicium

Afin d'introduire les poudres de nitrure de silicium au sein de la préforme fibreuse, il est nécessaire de mettre ces poudres en suspension. La bonne dispersion du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est difficile à réaliser en raison d'une morphologie de surface irrégulière et de la complexité des groupes de surfaces [JUN 03]. Il a ainsi été montré qu'une suspension de nitrure de silicium à 40 % volumique présente le même comportement rhéologique qu'une suspension d'alumine à 60 % volumique [OMA 94]. La surface du nitrure de silicium est constituée de groupes silanol et de groupements amines primaires ou secondaires (Figure 34) [FEK 87, BER 99].

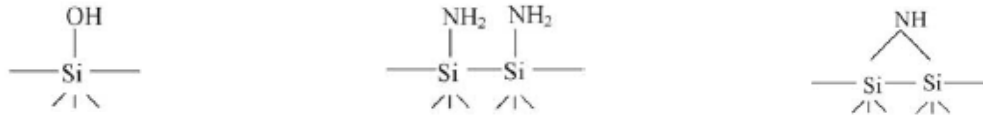


Figure 34 : Groupes de surface du nitrure de silicium, d'après [ZHU 07]

Le point isoélectrique de poudres de nitrure de silicium commerciales est compris entre  $\text{pH}=3$  et  $\text{pH}=9$  suivant l'origine de la poudre ainsi que des traitements d'hydrolyse ou d'oxydation qu'elle a subie [ALB 98, HAC 97, BER 90, BER 89, OLI 01]. Le point isoélectrique des particules de nitrure de silicium dépend de la densité relative des groupements silanol ( $\text{Si-OH}$ ) et amine ( $\text{Si}_2\text{-NH}$ ). Plus le taux de groupements silanol est élevé, plus le point isoélectrique est abaissé vers de faibles valeurs de  $\text{pH}$  tandis que plus le taux de groupements amines est important, plus le point isoélectrique est augmenté vers de forte valeur du  $\text{pH}$  [BER 90]. En milieu aqueux, les réactions d'ionisation des groupes de surface du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  qui peuvent se produire sont les suivantes (Figure 35) [ZHA 05].

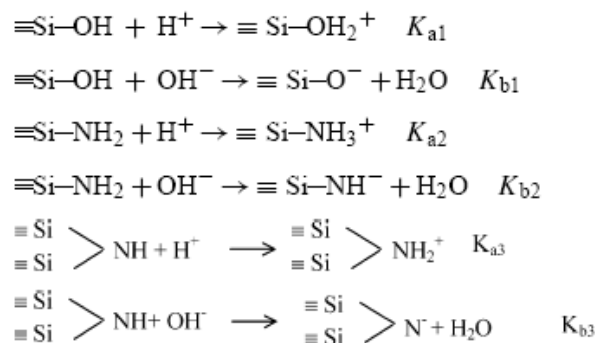
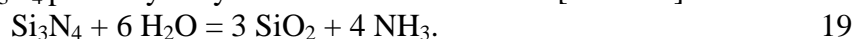
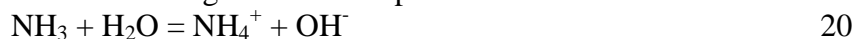


Figure 35 : Equations chimiques d'ionisations des groupements de surface du nitrure de silicium, d'après [ZHA 05].

En milieu aqueux, le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  peut s'hydrolyser suivant la réaction 19 [ZHU 07] :



La dissolution de  $\text{NH}_3$  conduit à une augmentation du  $\text{pH}$  selon la réaction 20



De plus, la couche de surface oxydée se dissout suivant la réaction 21 :



Le  $\text{Si(OH)}_4$  se dissout à son tour suivant les réactions 22 et 23:

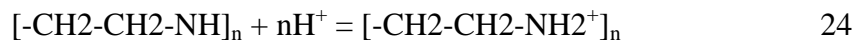


Il apparaît donc que les charges de surface développées par les particules de nitrure de silicium et leur environnement vont dépendre des valeurs du  $\text{pH}$ . Jung *et al.* [JUN 03] ont

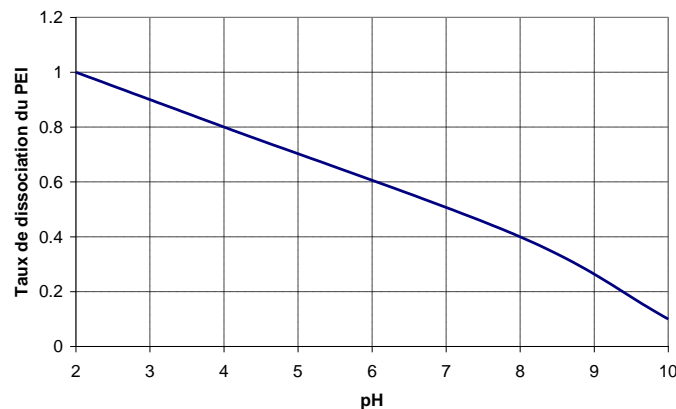
étudié par acoustophométrie les variations du potentiel zêta de poudres de nitrure de silicium (Starck M11) en fonction du pH. Le point isoélectrique se situe autour de pH # 6,7. Les charges de surface des particules de nitrure de silicium sont positives pour des pH<6,7 et négatives pour des pH>6,7. À pH = 10 un fort signal ESA est obtenu (-3 mPa mV<sup>-1</sup>) et par conséquent, la réalisation de suspensions concentrées et stables de poudre de nitrure de silicium est réalisable par l'addition de base forte.

L'utilisation de NaOH doit cependant être évitée car il entraîne la formation de phase vitreuse lors du frittage, dès les basses températures, par réaction avec la silice de surface. Cette phase vitreuse a des propriétés néfastes sur le comportement mécanique en température du matériau fritté. L'utilisation de tétraméthylammonium hydroxyde (TMAH) comme base forte a été étudiée par différents auteurs [MOR 97, MIL 00, JUN 03]. Moreno *et al.* ont notamment reporté que le TMAH pouvait permettre, par adsorption, la formation d'une couche de surface permettant d'éviter l'hydrolyse du nitrure de silicium. Jung et al [JUN 03] ont eux montrés que le tétraéthylammonium hydroxyde (TEAH) permettait d'obtenir des suspensions de plus faible viscosité qu'avec le TMAH. Ils ont ainsi pu préparer des suspensions de nitrure de silicium à 52 % volumique.

D'autres auteurs ont étudié la dispersion du nitrure de silicium en milieu aqueux en utilisant des polyélectrolytes anioniques ou cationiques. Le polyélectrolyte cationique le plus utilisé est le PEI [ZHA 05, ZHU 07]. En présence de PEI, la gamme de pH optimum pour assurer la dispersion se situe pour des pH supérieurs à 9 [ZHA 05] ; le PIE du nitrure de silicium est alors déplacé vers des pH # 10,5. Or, l'ionisation du PEI (réaction 24) dépend du pH (Figure 36) [ZHU 03, LIN 76].



x degré d'ionisation fonction du pH



**Figure 36 : Degré d'ionisation du PEI en fonction du pH**

Pour des pH>9, le PEI est peu ionisé et forme des molécules compactes et le nitrure de silicium présente une charge de surface négative. Pour des pH>9, il s'agit donc d'une adsorption du PEI sur la surface du nitrure de silicium de type "forte affinité" et la dispersion est de type de stérique. Pour des pH<9, la dispersion est du type électrostérique. Des suspensions de nitrure de silicium en milieu aqueux à 40 % volumique ont ainsi pu être préparées en utilisant du PEI comme dispersant pour des pH compris entre 9 et 10,5 [ZHA 05, ZHU 07].

Les polyélectrolytes anioniques les plus utilisés pour la dispersion en milieu aqueux du nitrure de silicium sont le polyacrylate d'ammonium (PAA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) et le polyméthacrylate d'ammonium (PMMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). En présence de PAA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, la gamme de pH optimum pour assurer la dispersion du nitrure de silicium se situe pour des pH≈9 ; le PIE du nitrure de silicium est alors déplacé vers des pH≈4. Le polyacrylate d'ammonium se dissocie, pour des pH>3,5 ; suivant la réaction 25 :



Pour des pH>9 le taux de dissociation du PAA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est proche de 1 [CES 88] et le PAA est chargé négativement. Pour des pH#9, le nitrure de silicium est essentiellement chargé négativement. Pour des pH>9, il s'agit donc d'une adsorption de type faible affinité et la dispersion est majoritairement de type électrostatique [HAC 97, LAA 00]. Des suspensions aqueuses de nitrure de silicium à 43 % volumiques ont ainsi pu être préparées en utilisant du PAA comme dispersant pour des valeurs de pH proches de 9 [ALB 98].

Des traitements spécifiques sur les poudres de nitrure de silicium peuvent par ailleurs être menés afin de favoriser la réalisation de suspensions concentrées. Il s'agit de traitements thermiques de calcination, de traitements acides ou de traitements mécaniques visant à modifier la chimie de surface des particules de nitrure de silicium et à ainsi favoriser leur dispersion. Il n'existe pas un traitement universel valable pour toutes les poudres de nitrure de silicium ; chaque poudre demande un traitement approprié. Dai et al [DAI 08] ont montré que, pour la poudre de nitrure de silicium que nous utilisons (HC Starck M11), sa forte concentration en ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> solubles limite la dispersion par augmentation de la force ionique et donc pas diminution de la portée de l'interaction électrostatique entre les particules. Ces ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ont pu être éliminés par une hydrolyse de surface de la poudre suivie d'un étuvage à 150 °C ou bien par un traitement thermique de calcination à l'air à 600 °C pendant six heures [DAI 08]. Le traitement thermique de calcination a en plus pour effet de diminuer le taux de groupements amines et d'augmenter le taux de groupements silanol ainsi que le taux d'oxygène de surface. Des suspensions de nitrure de silicium à 55% volumiques ont ainsi pu être préparées par calcination de la poudre puis en se plaçant en milieu basique par l'ajout de TMAH afin de favoriser la répulsion électrostatique entre les particules [DAI 08].



## Préambule

La matrice de composite à matrice céramique (CMC) est élaborée industriellement par Snecma Propulsion Solide par voie gazeuse (Chemical Vapor Infiltration - CVI) qui est un procédé permettant d'obtenir des matrices céramiques dont la composition et la microstructure peuvent être parfaitement contrôlées mais qui est un procédé coûteux et qui permet difficilement d'obtenir un matériau parfaitement dense. Un composite dense est recherché afin d'avoir un matériau hermétique vis à vis des fluides et afin que celui-ci puisse posséder une conductivité thermique élevée. Des procédés d'élaboration de la matrice à partir de voies liquides ou de voies solides, moins onéreux que le procédé CVI et permettant d'obtenir des composites parfaitement dense, peuvent être utilisés. Des procédés hybrides, associant voie gazeuse, liquide et solide peuvent aussi être utilisés afin d'essayer de combiner les avantages de chacune des voies.

Dans cette thèse, la matrice céramique de CMC a été élaborée par des procédés hybrides afin de réduire les coûts de production et afin d'obtenir des composites parfaitement denses.

Deux procédés hybrides ont été plus particulièrement étudiés. Ces procédés reposent sur : (i) l'utilisation de préformes fibreuses, (ii) le dépôt d'interphase autour des fibres par CVI, (iii) l'introduction de charges céramique au sein de la préforme fibreuse à partir de suspensions colloïdales, (iv) la consolidation de la préforme soit par frittage flash (Spark Plasma Sintering) pour le 1<sup>er</sup> procédé étudié, soit par imprégnation de silicium liquide pour le 2<sup>ème</sup> procédé.

Le 1<sup>er</sup> article, « Fiber-reinforced Ceramic Matrix Composites processed by a Hybrid Process based on chemical vapor infiltration, Slurry Impregnation and Spark Plasma Sintering », présente le procédé mis au point et les propriétés mécaniques des CMC densifiés par frittage flash.

Le 2<sup>ème</sup> article, « Spark Plasma Sintering of Multidirectional Continuous Fiber Reinforced Self-Healing Ceramic Matrix Composites », présente l'élaboration, les propriétés mécaniques et le comportement en oxydation de CMC à matrice autocicatrisante élaborés par frittage flash.

Le 3<sup>ème</sup> article, « Reaction-Bonded Self-Healing Ceramic Matrix Composite », présente l'élaboration, les propriétés mécaniques et le comportement en oxydation de CMC élaborés par imprégnation de silicium liquide.

En conclusion, une comparaison, et une mise en perspectives des résultats obtenus suivant le procédé d'élaboration sont présentées.

**CHAPITRE II : DENSIFICATION DES  
COMPOSITES A MATRICE REFRACTAIRE  
PAR FRITTAGE FLASH**

# FIBER-REINFORCED CERAMIC MATRIX COMPOSITES PROCESSED BY A HYBRID TECHNIQUE BASED ON CHEMICAL VAPOR INFILTRATION, SLURRY IMPREGNATION AND SPARK PLASMA SINTERING

Jerome Magnant<sup>1</sup>; René Pailler<sup>1</sup>; Yann Le Petitcorps<sup>1</sup>; Laurence Maillé<sup>1</sup>; Alain Guette<sup>1</sup>; Jimmy Marthe<sup>1</sup>; Eric Philippe<sup>2</sup>

<sup>1</sup> University of Bordeaux, Laboratory for Thermostructural Composites (LCTS), Pessac, France.

<sup>2</sup> SAFRAN-Snecma Propulsion Solide, Le Haillan, France.

## ABSTRACT

The fabrication of multidirectional continuous carbon and silicon carbide fiber reinforced Ceramic Matrix Composites by a new short time hybrid process was studied. This process is based, first, on the deposition of fiber interphase and coating by chemical vapor infiltration, next, on the introduction of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders into the fibrous preform by Slurry Impregnation and, finally, on the densification of the composite by liquid-phase Spark Plasma Sintering (SPS).

The homogeneous introduction of the ceramic charges into the multidirectional fiber preforms was realized by slurry impregnation from highly concentrated (> 32 %vol.) and well dispersed aqueous colloid suspensions. The following densification of the composites by spark plasma sintering was possible with a 2 minutes holding period at 1650°C. The chemical degradation of the carbon fibers during the fabrication was prevented by adapting the sintering pressure cycle. The composites elaborated are dense. Our carbon fiber reinforced ceramic matrix composites have a damageable mechanical behaviour with a bending stress at failure around 250 MPa. Silicon carbide fiber reinforced ceramic matrix composites have a brittle mechanical behaviour with a bending stress at failure around 150 MPa. Microstructural analyses were conducted to explain the mechanical properties achieved. One main important result of this study is that spark plasma sintering can be used in some hybrid processes to densify multidirectional continuous fiber reinforced ceramic matrix composites.

## INTRODUCTION

Non-oxide Ceramic Matrix Composites (CMC), i.e. mainly those consisting of a SiC or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based matrix reinforced with either carbon or SiC-fibers, have the potential for being used up to about 1500°C, as structural materials, in different fields including advanced engines, gas turbines for power/steam co-generation, heat exchangers, as well as nuclear reactors of the future.<sup>1-2</sup>

CMC are processed according to (i) gas phase routes (CVI: Chemical Vapor Infiltration),<sup>3</sup> (ii) liquid phase routes either from polymers (PIP: Polymer Impregnation and Pyrolysis),<sup>4-6</sup> or molten elements reacting with mineral charges in the preforms or with the atmosphere (RMI: Reactive Melt Infiltration),<sup>7</sup> or finally (iii) ceramic routes (SI-HP: Slurry Impregnation and Hot Processing).<sup>8-10</sup> Nevertheless, the time and cost production of CMC are some large obstacles that hamper their wider acceptance. Some hybrid processes, based on the combination of gas, liquid and ceramic routes, have been developed to optimize the densification of the fiber preforms, the microstructure of the composites and to reduce the time and cost production: CVI + (SI-MI or RMI),<sup>11-15</sup> (PIP)<sub>n</sub> + CVI,<sup>16</sup> CVI + (SI+HP) as the NITE process (for Nano Infiltration of Transient Eutectoid).<sup>17-23</sup> This last process was oriented to overcome the weakness of composites through other process routes for the

improved matrix cracking stress and thermal conductivity.<sup>18</sup> The severe sintering conditions employed in NITE process require quasi-stoichiometric composition SiC fibers of third generation like Hi-Nicalon S, Sylramic or Tyranno SA fibers and thick PyC interphase. SiC<sub>f</sub>/PyC<sub>i</sub>/SiC<sub>m</sub> composites with very low porosity, high mechanical and thermal properties as well as an excellent hermiticity with respect to gaseous cooling fluids such as helium were successfully produced at 1780°C-20 MPa by NITE process.

In this work, a new short time hybrid process was developed to (i) reduce the time and cost production, (ii) increase fiber preform densification and (iii) optimise the microstructure of the composite. This process is based on CVI fiber coating followed by Slurry Impregnation of ceramic powders into multidirectional continuous fiber preforms and then densification of the composite by Liquid Phase Spark Plasma Sintering (CVI + SI + LP-SPS).

Ex-PAN carbon fiber and SiC (Hi-Nicalon) fiber-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix composites (C<sub>f</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4m</sub>, SiC<sub>f</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4m</sub>) were elaborated. Carbon fibers were used because of their unique high thermomechanical properties and their low cost, despite the fact that carbon undergoes oxidation at very low temperature (400-500°C). SiC (Hi-Nicalon) fibers of second generation are made of a mixture of SiC-nanocrystals (≈ 5 nm in mean size) and free carbon [C/Si (at) ratio ≈ 1.39] and were chosen for their excellent oxidation resistance and their cost which is about three times cheaper than quasi-stoichiometric SiC fibers of third generation. Hi-Nicalon SiC fibers creep at moderate temperature (1240°C)<sup>24-25</sup> but the soft sintering conditions achieved by SPS may limit their creep. Silicon nitride was chosen as constituent for the matrix because of its excellent thermomechanical properties, such as high strength, hardness, toughness, good shock resistance and good oxidation resistance.<sup>26</sup> First, the CVI technique was used in this process for the deposition of pyrocarbon interphase (PyC) and SiC coating because it yields deposits of relatively uniform composition, structure and thickness even with preforms of complex architecture as those employed in this study. Next, slurry impregnation was used to introduce the ceramic powders into the fiber preforms since this method is cost effective and can be easily employed with fiber preforms of complex shape. Then, liquid phase Spark Plasma Sintering was used to densify the composites since SPS technique allows shorter densification time than traditional techniques which, firstly, is cost beneficial and, secondly, may limit the chemical reaction of fibers with matrix phases during the fabrication. Furthermore, to our knowledge, no study has successfully reported the fabrication of continuous fiber reinforced ceramic matrix by Spark Plasma Sintering.

In this paper, the different steps of our hybrid process and the first mechanical characterisations of these materials will be presented and discussed.

## EXPERIMENTAL

### Fiber Preforms and Interphases

The main characteristics of Ex-PAN carbon fibers and SiC Hi-Nicalon fibers are given in Table I. As it is well known that fiber/matrix bonding is a key factor controlling performances of ceramic matrix composites, a pyrocarbon interphase (PyC<sub>i</sub>) was deposited on the fiber surface from gaseous precursor in order to arrest and deflect the matrix microcracks and to insure a load transfer function.<sup>27,28</sup>

Table I. Main characteristics of the fibers used in this study and of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

	Density (g.cm <sup>-3</sup> )	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Failure strain (%)	CTE (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Thermal conduct. (W.m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Creep parameter (T <sub>0.5</sub> )(°C) <sup>b</sup>
Ex-PAN C-fibers	1.77	2100- 2400	230-297	1.05-0.71	-0.1 - 10	17	/
SiC Hi-Nicalon fibers	2.74	2800	270	1.0	3.3-3.5	5.0-7.8	≈ 1240
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3.21	800- 1600 <sup>c</sup>	260-330 <sup>c</sup>	≈ 0.2	2.8-3.5	15-40	<sup>c</sup>

<sup>a</sup> At 25°C; <sup>b</sup> Temperature at which m = 0.5 in BSR-test; <sup>c</sup> Depending on processing conditions.

To minimize possible chemical reactions of carbon fibers with the matrix constituents during the fabrication, a SiC<sub>(c)</sub> coating was deposited by CVI on the PyC interphase (PyC<sub>i</sub>). The different combinations of PyC interphase, SiC coating and fibers used in this study are: {C<sub>f</sub>/ PyC<sub>i</sub>}; {C<sub>f</sub>/ PyC<sub>i</sub> + SiC<sub>c</sub>}; {SiC<sub>f</sub> (Hi-Nicalon) / PyC<sub>i</sub> + SiC<sub>c</sub>}.

### Ceramic Powders

Sub-micronic silicon nitride powders + 7 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintering-aid powders were used (Table II). Ytria and alumina sintering-aids react in temperature with the silica layer covering the surface of silicon nitride powders to form an amorphous liquid phase that firstly promotes the densification of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,<sup>26</sup> and secondly, may accommodate the stress in the material due to external pressure and, as a result, limit possible fiber damage.

### Sintering Conditions for the Unreinforced Matrix

Silicon nitride+ytria+alumina powders were mixed by wet ball-milling in polyethylene pots with ethanol and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> balls during 24 hours. Then, mixed powders were dried and milled by dry ball-milling in polyethylene pots during 5 hours to eliminate the agglomerates. The powders were then fitted in a cylindrical carbon die with an inner diameter of 20 mm for Spark Plasma Sintering (Dr Sinter 2080, SPS Syntex Inc.). The sintering temperature varied from 1500°C to 1700°C, the heating-rate was set to 200°C/min and the holding period varied from 1 to 20 minutes. First, the powders were degassed under vacuum at a temperature of 700°C, next a mechanical pressure of 30 MPa was applied and finally a nitrogen atmosphere (P<sub>N<sub>2</sub></sub> = 0.02 MPa) was introduced in the chamber to avoid Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> decomposition at high temperature. The heating process was controlled using an optical pyrometer focused on the surface of the carbon die. The linear shrinkage of the unreinforced matrix during sintering was recorded by an extensometer.

The bulk density of the samples was measured by Archimedes method. The microstructures were characterised by scanning electron microscopy (Quanta 400 FEG, FEI) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDAX) on polished surfaces. Crystalline phases were determined from X-ray diffraction patterns obtained in a  $\theta$ - $\theta$  Bragg-Brentano configuration (D8 advance, Bruker).

Table II. Some characteristics of the powders used.

	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Provider	HC Starck	HC Starck	Alfa Aesar
grade	M11	C	-
SSA (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	12-15	10-16	10

### Preparation of the Ceramic Suspensions

Electrokinetic behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders in aqueous suspension is governed by the ionisation of the surface groups according to the pH and has been extensively studied.<sup>29-33</sup> By acoustophoretic measurement, Jung *and al.* shown that Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> M11 Starck powder has a maximum absolute zeta potential value in the pH range [10-11.5].<sup>32</sup> Hruschka *and al.* studied the evolution of zeta potential versus pH for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aqueous suspensions and showed that in the pH range [10.5-11.5], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles are respectively charged with the same sign as Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles.<sup>33</sup> As a result, mixed aqueous suspensions of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 7 wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles were prepared in the pH range [10.5-11.5], being aware that above pH=11 the decomposition of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles becomes important.<sup>33</sup> To adjust the pH, tetramethylammonium hydroxide (TEAH, 35 wt% in water, Sigma-Aldrich Chemical Co.) was employed.

The rheological behaviour of the suspensions was investigated with a cone-plate rheometer (Rotovisco RT 20, Haake) by ascending shear rates ramp from 0 to 400 s<sup>-1</sup> in 5 min to determine the exact pH value for which the viscosity of the suspension is the lowest. To avoid undesired influence from mechanical histories, fresh samples were homogenized by shearing at an identical shear rate of 100 s<sup>-1</sup> for 1 min and left standing for an additional 1 min prior to measurement.

### Introduction of the Ceramic Powders into the Fiber Preforms

Different techniques can be used to introduce ceramic particles inside fiber preforms from colloidal suspensions: Electrophoresis Impregnation (EPI),<sup>34</sup> submicronic powder aspiration<sup>35</sup> and slurry impregnation under vacuum. This last method was chosen in this work for its ability to be easily transposed at plant-level to impregnate preforms with complex shape. The impregnated preforms were then dried during 48h at 25°C. Some samples were cut, polished and characterised by optical microscopy.

### Fiber Preforms Densification by Spark Plasma Sintering

Silicon nitride + sintering-aid powder charged preforms were stacked in a graphite die for SPS. The Spark Plasma Sintering conditions are a compromise between minimizing fibers degradation and achieving full densification. The selection of the sintering conditions was based on the densification of monolithic Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The sintering temperature was 1650°C and hold 2 min at this temperature, while the pressure was varied from 30 to 150 MPa. Fibers degradation can be the result of:

(i) *chemical reactions* of the carbon fibers or pyrocarbon interphase with the matrix phases. Luthra and Park have shown that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are stable with carbon provided there are no cracks for CO gas to escape.<sup>36</sup> However, silica undergoes carbothermic reduction at 1650°C with p<sub>CO</sub> < 300 kPa (equation 1). The silicon nitride can react as well with the carbon according to the equation 2.



Silicon carbide can react in a same way with silica or alumina to form CO (g).

The fast kinetic of densification achieved by Spark Plasma Sintering may limit these reactions. Furthermore the sintering was conducted with the sintering chamber under N<sub>2</sub> atmosphere to limit both possible decomposition of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and reaction between carbon and silicon nitride (reaction 2).

(ii) *physical degradations* due to the external pressure applied.

Then, to minimize fiber degradation the pressure was applied only when the grain boundary phases began to soften but soon enough (1300°C) to limit gas evolution and thus to inhibit any possible reaction of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> or secondary grain boundary phases with the pyrocarbon interphase or the fibers.<sup>36</sup> For comparison, some preforms were sintered with the pressure applied at 1500°C instead of 1300°C. Furthermore, to obtain a system as closed as possible to inhibit gas evolution, the preforms were embedded in a powder-bed before loading in the die. To determine the influence of the pressure media on the fiber degradation, a powder-bed of BN+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and a powder-bed of graphite were used.

The sintered composites were subsequently cut and ground into 45x12x2.5 mm<sup>3</sup> specimens for three-point-bending tests, with a crosshead speed of 0.5 mm/min and a span of 30 mm (Model 5569, Instron Corp). The polished cross sections of the composites before bending tests were characterized by scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy on polished surfaces and transmission electron microscopy.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Sintering Conditions for the Unreinforced Matrix

Figure 37 shows the shrinkage and shrinkage rate curves of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 7 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during sintering up to 1650°C under 30 MPa. The shrinkage rate curve clearly shows two maximum around 1260°C and 1500°C.

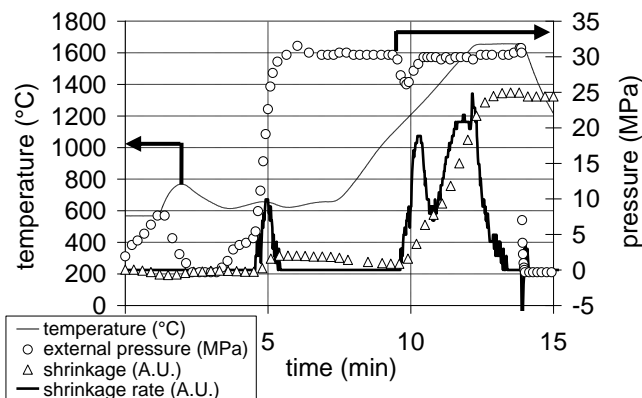


Figure 37. Applied temperature and pressure, shrinkage and shrinkage rate of the sample during the Spark Plasma Sintering cycle.

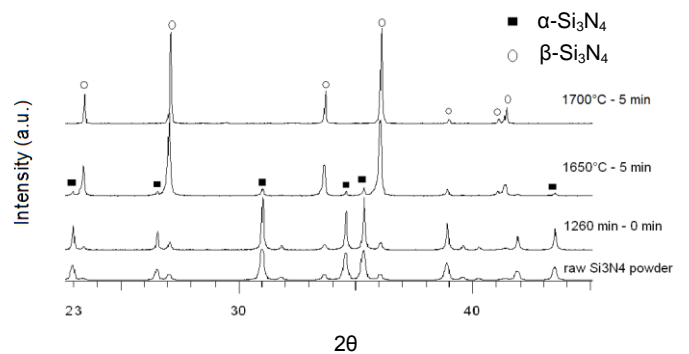


Figure 38. XRD patterns of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + sintering-aids samples as a function of the sintering temperature.

Figure 38 and Figure 39 reveal the phases composition and the microstructures of  $\text{Si}_3\text{N}_4 + 7 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 3 \text{ wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$  samples sintered at  $1260^\circ\text{C}$  with no holding period and at  $1700^\circ\text{C}$  after 5 min holding period. Sample sintered at  $1260^\circ\text{C}$  is still very porous (65% of theoretical density) whereas sample sintered at  $1700^\circ\text{C}$  during 5 min is fully dense (99% of theoretical density) and is constituted of only  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  grains embedded in an amorphous glassy phase formed from liquid phase solidification. In the  $1700^\circ\text{C}$  sintered sample, the glassy phase forms a continuous network which is not the case in the  $1260^\circ\text{C}$  sintered sample. The first important increase in density observed around  $1260^\circ\text{C}$  can be attributed to particles rearrangement due to liquid phase formation and the second one around  $1500^\circ\text{C}$  to a reconstructive  $\alpha$  to  $\beta$  phase transition and densification. The isothermal kinetics of densification in the temperature range [ $1550^\circ\text{C}$ - $1700^\circ\text{C}$ ] are reported in Figure 40.

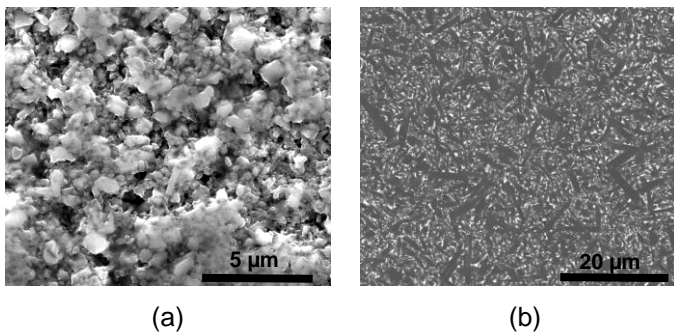


Figure 39.  $\text{Si}_3\text{N}_4 + 7 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 3 \text{ wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$  unreinforced matrix (a) secondary electron image of sample sintered at  $1260^\circ\text{C}$  with no holding period and (b) back-scattered image of fully dense sample sintered at  $1700^\circ\text{C}$  during 5 min.

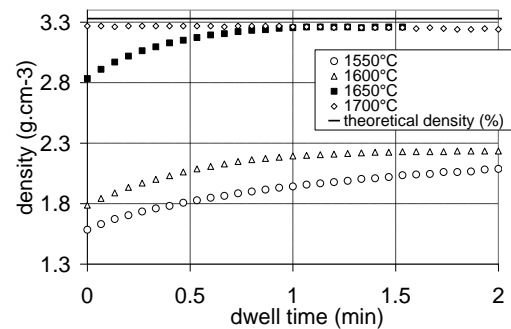


Figure 40. Evolution of shrinkage of  $\text{Si}_3\text{N}_4 + 7 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 3 \text{ wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$  samples during isothermal sintering at different temperatures.

A sintering temperature of  $1650^\circ\text{C}$  during 1 min allows a relative density of 99 % whereas a sintering temperature below  $1650^\circ\text{C}$  does not permit to achieve relative density upper to 68 % even for long sintering period (Figure 40). The XRD phase composition of samples sintered 5 min at  $1650^\circ\text{C}$  and  $1700^\circ\text{C}$  are presented in Figure 38. Sample sintered at  $1650^\circ\text{C}$  is constituted of  $\alpha$  and  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  grains whereas sample sintered at  $1700^\circ\text{C}$  is only constituted of  $\beta$  grains. As mechanical properties are changing according to the  $\alpha/\beta$  phase ratio,<sup>37</sup> one has to choose the couple of parameters (sintering temperature - sintering time) which corresponds to the required properties. In this study, as fiber-degradation needs to be avoided, a sintering temperature of  $1650^\circ\text{C}$  applied during 2 minutes was chosen.

### Preparation of the Ceramic Suspensions

The minimum in the viscosity of the suspension, which reveals the better conditions for the dispersion of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , occurs for  $\text{pH}=10.5\pm 0.1$  (Figure 41). As a consequence, the sintering-aids, i.e.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders, were added to the 33 vol.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  suspensions prepared at  $\text{pH}=10.5$ . The sintering-aid powders in the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  suspension do not destabilize it (Figure 42). As a result  $\text{Si}_3\text{N}_4$ +sintering aids suspensions for infiltration of the fibrous perform were prepared at  $\text{pH}=10.5$ .



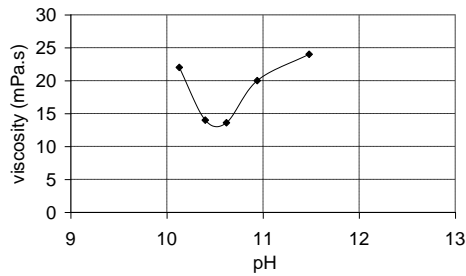


Figure 41. Viscosity vs. pH for the 33 vol.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> suspension at a shear rate of 150 s<sup>-1</sup>.

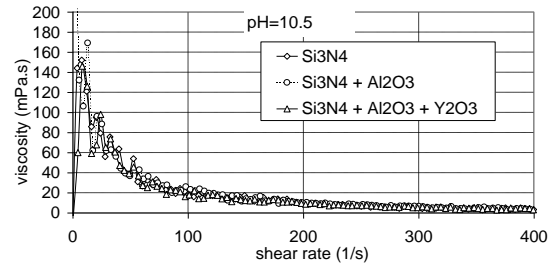
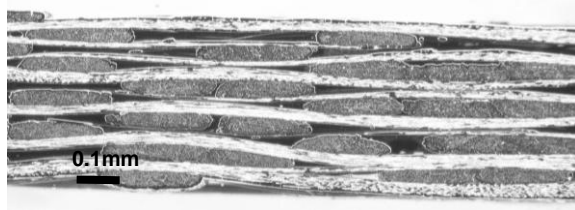


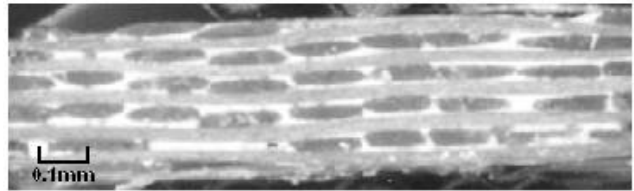
Figure 42. Influence of the sintering-aids on the rheological behaviour of the 33 vol.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based suspension.

### Introduction of the Ceramic Powders into the Fiber Preforms

After the slurry impregnation step, the inter-tows porosity of the fiber preforms is filled homogeneously by the mineral charges (Figure 43).



(a)



(b)

Figure 43. Optical micrographs of fiber preforms (a) before impregnation by the mineral powders and (b) after impregnation. Silicon nitride + sintering aid powders correspond to white contrast between the tows in (b).

### Fiber Preforms Densification by Spark Plasma Sintering

The state of densification of the composites as a function of the applied pressure is presented in the Table III.

Table III. State of densification of the matrix inside the composites as a function of the mechanical pressure applied during Spark Plasma Sintering.

	30 MPa	50 MPa	75 MPa	150 MPa
C <sub>f</sub> / [PyC <sub>i1</sub> ] *	incomplete	incomplete	complete	complete
C <sub>f</sub> / [PyC <sub>i1</sub> +SiC <sub>c1</sub> ] *	incomplete	incomplete	incomplete	complete
SiC <sub>f</sub> / [PyC <sub>i2</sub> +SiC <sub>c2</sub> ] *	incomplete	complete	complete	complete

\* The thicknesses of PyC<sub>i</sub> interphase and SiC<sub>c</sub> coating are different in C<sub>f</sub> and in SiC<sub>f</sub> composites.  
PyC thicknesses of C<sub>f</sub> / [PyC<sub>i1</sub>] and of C<sub>f</sub> / [PyC<sub>i1</sub>+SiC<sub>c1</sub>] are the same.

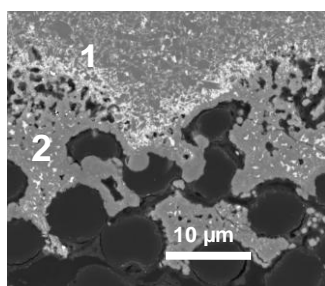
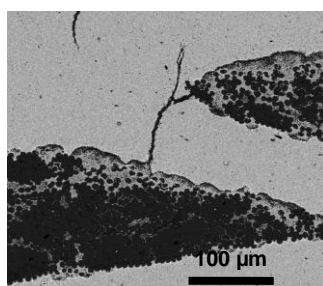
When a SiC coating is deposited around the carbon fibers, the pressure required to obtain a full dense matrix is more important than without SiC coating. This lies in the fact that the SiC coating withstands the transmission of the pressure to the matrix. The composite with the SiC coating is fully dense at 150 MPa, but a maximum pressure of 75 MPa is available for large mechanical testing samples due to SPS machine limitations. Hence mechanical tests were carried out on samples sintered at this pressure.

### Microstructural Analyses

The microstructures of the composites were studied in term of fiber degradation, densification of the inter and intra-tows matrix, microcracks inside the matrix, decohesion between the fibers and the matrix and will be successively discussed.

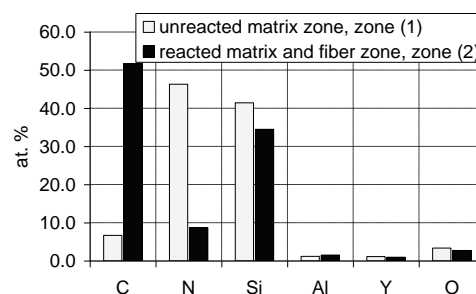
#### Fiber degradation

SEM micrographs and EDX analyses (Figure 45, Figure 44, Figure 46) reveal the influence of the pressure cycle and of the pressure media on the fiber degradation. When pressure is applied at 1500°C, the carbon fibers embedded in a powder-bed of BN+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> are degraded which is not the case when the pressure is applied as soon as 1300°C. Furthermore, when a powder bed of graphite is used instead of a powder bed of BN+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and the pressure applied at 1300°C, the fibers are not degraded. As a result, this confirms that fiber degradation can be avoided by inhibiting gas evolution. This is in agreement with the results obtained by Luthra who observed that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are chemically compatible with carbon if there is no cracks for CO<sub>(g)</sub> to escape.<sup>36</sup> Furthermore, the chemical composition of the powder-bed have no influence on this degradation. The degradation of the carbon fibers is the result of the chemical reactions between the carbon and the matrix phases, what is confirmed by EDX analysis (Figure 45). Indeed, the reaction zone between the fiber and the matrix is constituted of silicon carbide which should mainly be formed according to reaction 2.



(a)

(b)



**Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme.**

Figure 44. SEM micrographs of C<sub>f</sub> / PyC<sub>i</sub> / Si<sub>3</sub>N<sub>4m</sub> Spark Plasma Sintered composites embedded in a powder-bed of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+BN, with a 75 MPa external pressure applied (a) at 1500°C, showing fiber degradation; (b) at 1300°C showing no fiber degradation.

Figure 45. EDX analysis of zones marked 1 and 2 on Figure 44 (a).

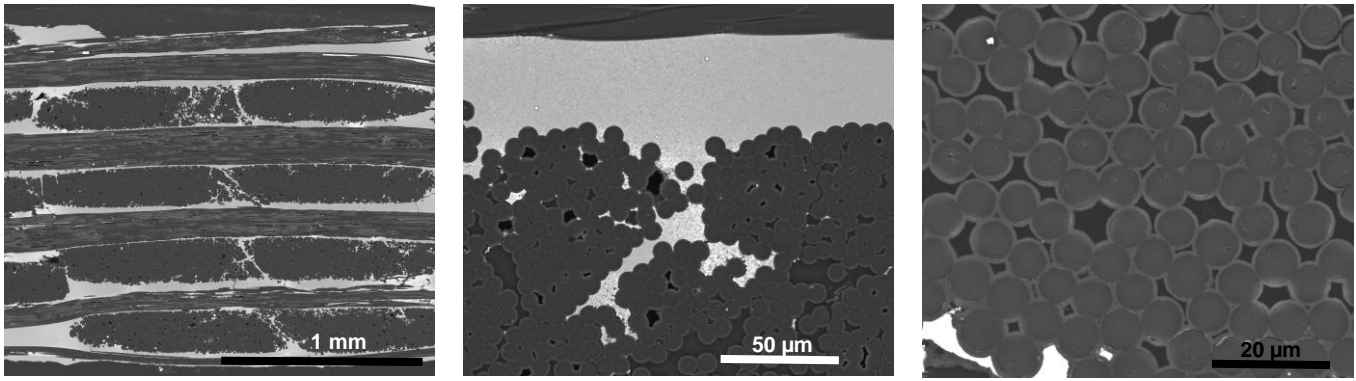


Figure 46. SEM micrographs of  $C_f / PyC_i / Si_3N_{4m}$  Spark Plasma Sintered composites embedded in a powder-bed of graphite with a 75 MPa mechanical pressure applied at 1300°C.

The SiC (Hi-Nicalon) fibers are chemically degraded after the sintering of the composite (Figure 47). Indeed, the elements Al, Y and O were detected at the periphery of the SiC+C fibers (Figure 48). These elements have diffused inside the fiber from the sintering aids liquid phase or from its vapor. No chemical degradation was observed in the carbon fiber composites.

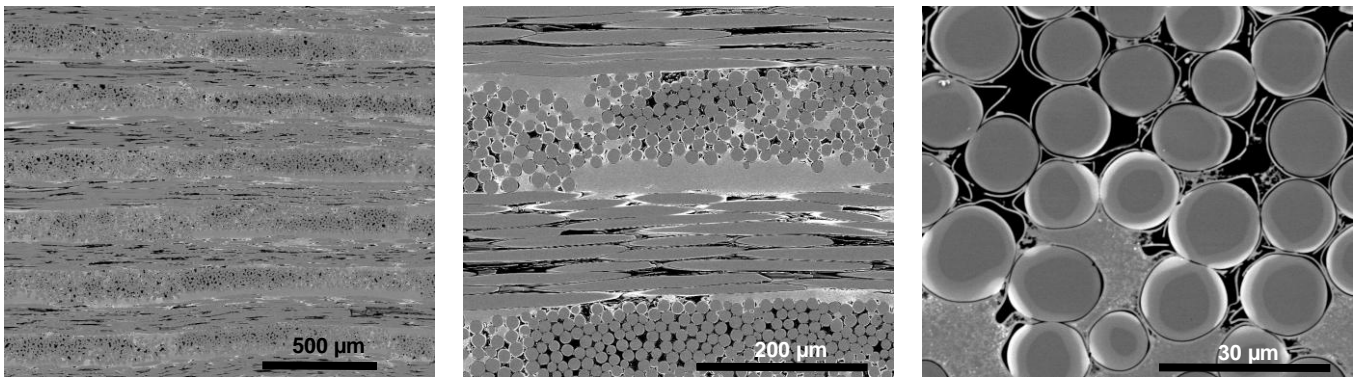


Figure 47. SEM micrographs of  $SiC_f$  Hi-Nicalon /  $PyC_{i2} + SiC_{c2} / Si_3N_{4m}$  Spark Plasma Sintered composites embedded in a powder-bed of graphite with a 75 MPa mechanical pressure applied at 1300°C.

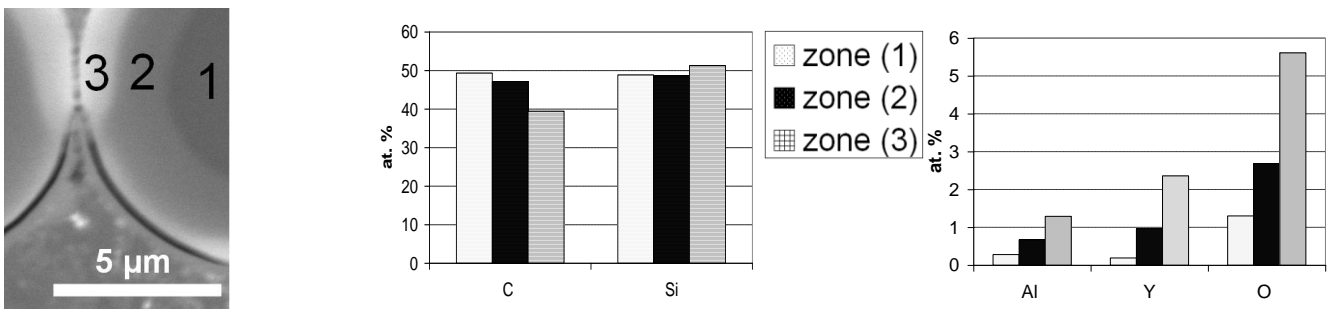


Figure 48. EDX analysis of SiC-Hi-Nicalon fibers in the  $SiC_f / PyC_i + SiC_c / Si_3N_{4m}$  Spark Plasma Sintered Composites embedded in a powder-bed of graphite with a 75 MPa mechanical pressure applied at 1300°C.

### Densification of the matrix

The inter-tows matrix of all composites is fully dense except in some areas located between crossing tows for C-fibers composites (Figure 46, 11 and 13). The fiber architecture of the carbon fiber preform which is not the same than the SiC fiber preform is probably at the origin of this partial densification.

In  $C_f/Si_3N_4$  composites, the fibers are bonded inside the tows by the pyrocarbon and eventually by the SiC coating whereas in  $SiC_f/Si_3N_{4m}$  composite the thickness of the pyrocarbon interphase and of the SiC coating is too low to bond correctly the fibers. Carbon fiber composites without SiC coating have some intra-tow areas densified by the  $Si_3N_4$ -based matrix. For carbon fiber composites with the SiC coating, the accessibility to the intra-tow porosity is impeded by the SiC layer prior to powder impregnation.

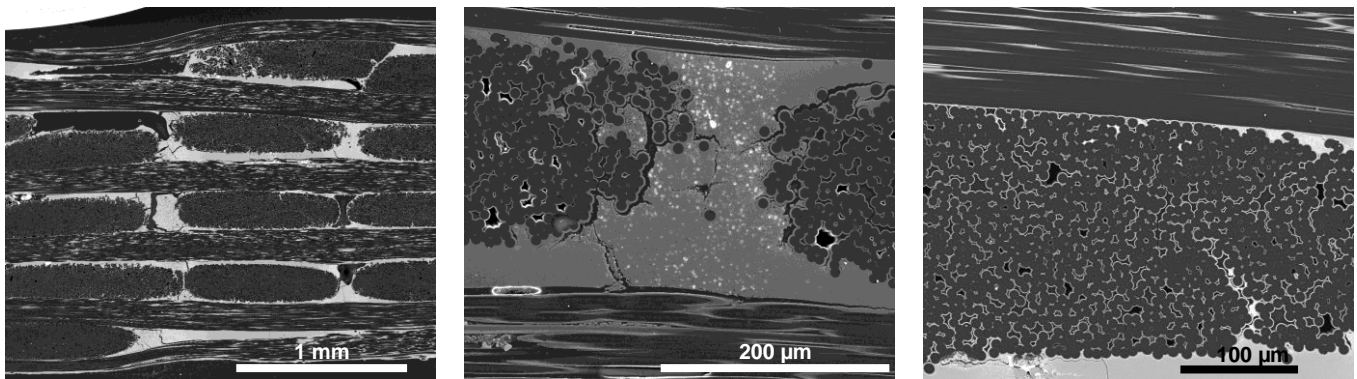
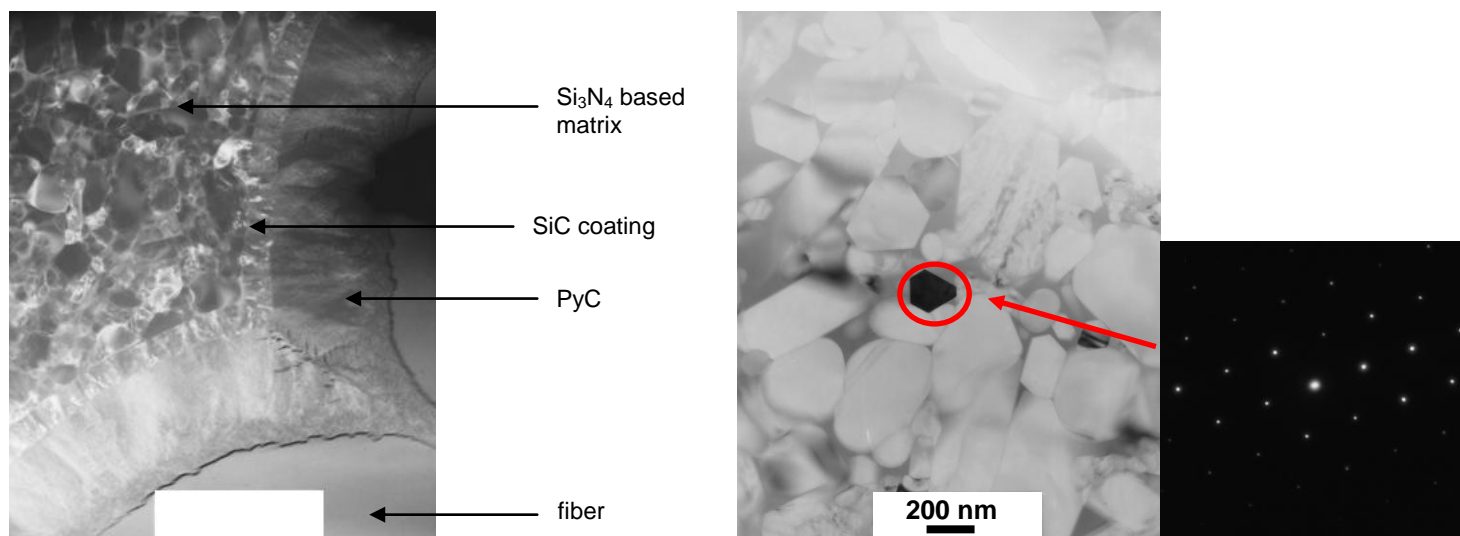


Figure 49. SEM micrographs of  $C_f / PyC_i + SiC_c / Si_3N_{4m}$  Spark Plasma Sintered composites embedded in a powder-bed of graphite with a 75 MPa mechanical pressure applied at 1300°C.

The matrix of the composite is constituted of  $\beta-Si_3N_4$  grains and  $\alpha-Si_3N_4$  grains embedded in an amorphous intergranular phase (Figure 50).



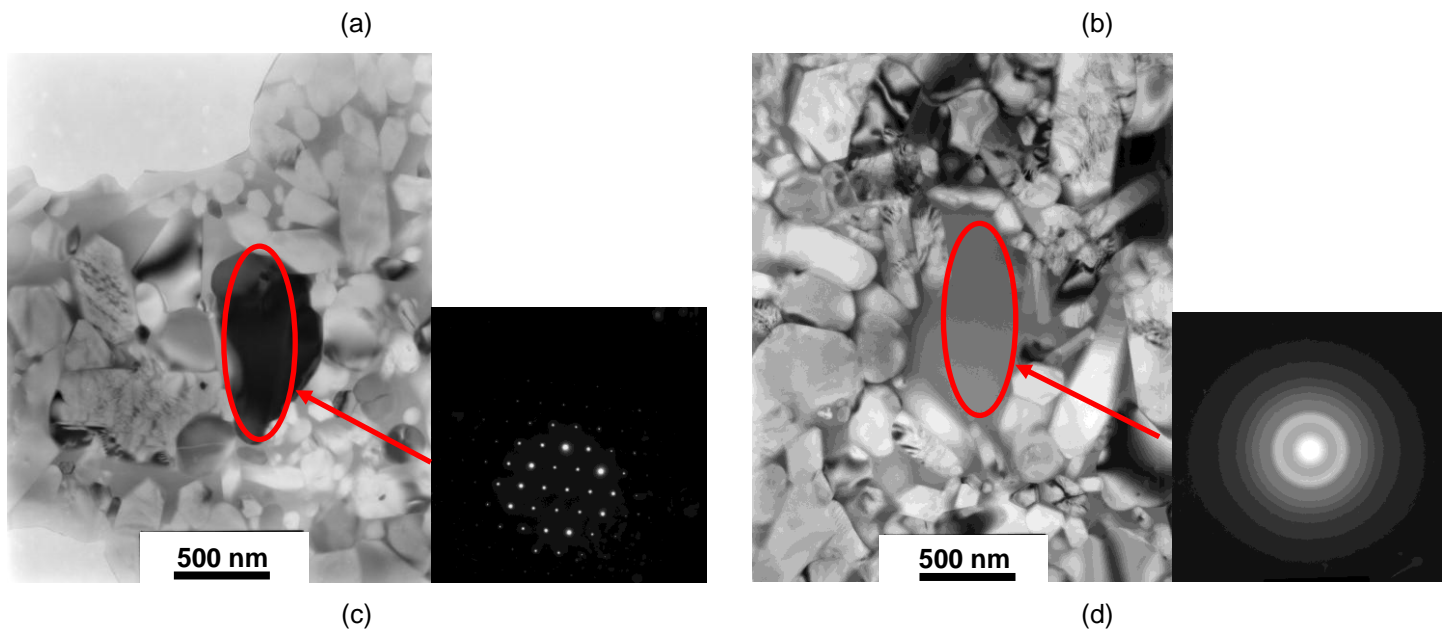


Figure 50 : TEM images of  $C_f / \text{PyC}+\text{SiC}_i / \text{Si}_3\text{N}_{4m}$  composites showing (a) the different interphases in the materials, (b)  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  grain, (c)  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  grain, (d) the intergranular glassy phase.

#### *Microcracks inside the matrix*

All  $C_f/\text{Si}_3\text{N}_{4m}$  composites exhibit microcracks after fabrication but not  $\text{SiC}_f/\text{Si}_3\text{N}_{4m}$  composites (Figure 46, 11 and 13). These microcracks are the result of the mismatch between the coefficients of thermal expansion of carbon-fibers and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -matrix. Sabouret *and al.* have computed around 450 MPa the internal stress inside the matrix in unidirectional C fiber-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix composite (with  $E_{C\text{-fiber}}=250$  GPa).<sup>38</sup> In the multidirectional C-fiber arrangement composites studied here, the repartition of the thermal stress inside the matrix is more complicated than in unidirectional composites but are higher than the intrinsic stress at failure of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix.

#### *Decohesion between the fibers and the matrix*

No important decohesion between the fibers and the interphase/coating is observed in carbon fiber composite. In contrast, SiC fiber composites show important heterogeneous decohesions (Figure 47). SiC (Hi-Nicalon) fibers are known to creep at moderate temperature (around  $1240^\circ\text{C}$ ).<sup>25</sup> Hence, these decohesions can be attributed to strain differences between the SiC fiber and the SiC coating during sintering under pressure at  $1650^\circ\text{C}$ . As a consequence, the soft sintering conditions in SPS do not permit to limit enough the fiber strain. In carbon fiber composite the large thickness of PyC interphase can accommodate some strain differences between the constituents of the composite which is not the case in SiC fiber composite due to lower PyC thickness. Furthermore carbon fibers show no important strain. Perspectives to limit the decohesions between the SiC fibers and the SiC coating are (i) to stabilize the fiber microstructure by a heat treatment prior to the SiC deposit,<sup>25</sup> (ii) to deposit a thicker PyC interphase between the fiber and the SiC coating, (iii) to formulate a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  based matrix sinterable at lower temperature. These perspectives will be addressed in a further paper.

Some decohesions or cracks between the PyC interphase or the SiC coating and the matrix are observed only in  $C_f/\text{Si}_3\text{N}_{4m}$  composite. These decohesions are the result of thermal stresses produced by the

mismatch between the CTE of the C-fiber and the matrix or by differences between the strain of the fiber preform and the one of the matrix.

### **Mechanical Behavior**

The stress-displacement curves obtain during three-point bending mechanical tests are presented in Figure 51. SiC-fibers composites have a brittle behavior with a stress at failure relatively low ( $\approx 150$  MPa). This relatively low stress at failure can be attributed to the chemical degradation of the SiC-fibers during the fabrication, the absence of intra-tows matrix and to some decohesions between interphases and fiber. The brittle behavior is more probably due to the chemical degradation of the SiC-fibers. Others possibilities to explain the brittle behavior are a too thin PyC interphase and/or inhomogeneous bonding areas between the fibers and the SiC coating. C-fibers composites exhibit damageable behavior with the maximum stress at failure around 250 MPa. The presence of the SiC coating around the fibers enhances the mechanical properties. Hypotheses formulated to explain this point are that (i) the strength of the interface bond between the SiC coating and the matrix phases (more precisely the intergranular  $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  glassy phase) is stronger than the bond between the PyC interphase and the amorphous matrix phase, (ii) as the strain at failure of the composites with and without SiC coating are more or less the same, the increase in ultimate stress for the composite with SiC coating is due to the increase of the elastic modulus of the composite by the SiC coating (iii) the SiC coating prevented the fibers from chemical degradation during the fabrication. However, as fiber degradations were not observed, the last hypothesis is improbable. Characterisations are in progress to better understand the influence of the SiC coating on the mechanical properties of carbon fiber composites. For comparison, a raw preform (i.e. without matrix and not sintered), with a PyC + SiC fiber coating, was mechanically tested (Figure 51). Even if the SiC coating contribute to consolidate the fiber preform, the influence of the matrix on the mechanical properties is obvious.

The mechanical behavior of the  $\text{C}_f/\text{Si}_3\text{N}_{4m}$  composites produced by our hybrid process is promising even if their stress at failure around 250 MPa is lower than the 20-years under-development  $\text{C}_f/\text{SiC}_m$  composites fabricated by CVI ( $\approx 350$  MPa).<sup>39</sup> Experiments should be conducted with different fiber architectures and different thickness of PyC interphases and SiC coating to find the more appropriate ones to this hybrid process.

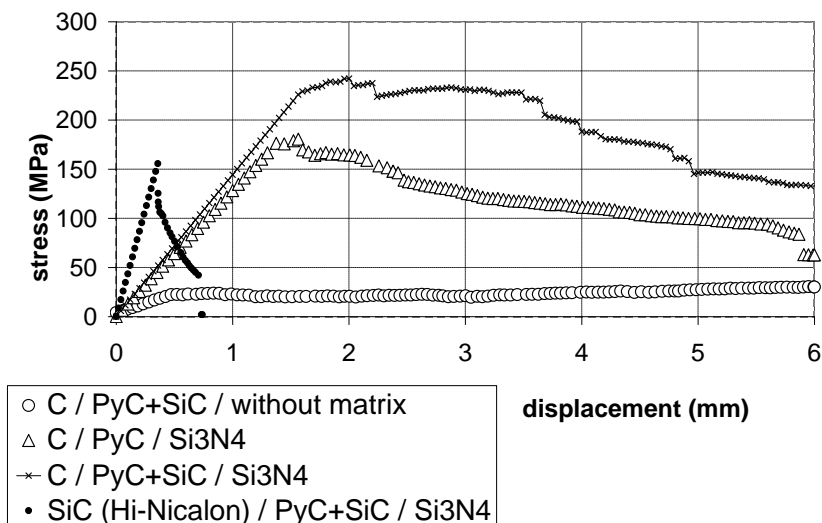


Figure 51. Stress/displacement curves from bending test for composites embedded in a powder-bed of graphite and sintered with a 75 MPa mechanical pressure applied at 1300°C.

## CONCLUSION

The hybrid process developed here allows short-time fabrication of ceramic matrix composites. Firstly, a mechanical fuse pyrocarbon layer and a SiC coating were deposited around the fiber in the preform by Chemical Vapor Infiltration, secondly, silicon nitride and sintering-aid powders were introduced in the preform by slurry impregnation and, thirdly, ceramic-powder-charged-fiber preforms were consolidated by Spark Plasma Sintering. SiC Hi-Nicalon fiber-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix composites have a brittle-type mechanical behavior with a relatively low bending stress at failure ( $\approx 150$  MPa) due to fiber chemical degradation and the lack of bond between fibers inside the tows or to some decohesions between interphases and fiber. C<sub>f</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites can be produced with no chemical degradation of the fibers if they are embedded in a powder-bed during sintering and if the external sintering pressure is applied soon enough in temperature to inhibit gas evolution and thus fiber degradation. The value of the pressure required to fully sinter the matrix depends on the presence of a SiC coating because this one withstands the application of the pressure inside the preform. The carbon fiber composites show a mechanical damageable behavior and a maximum bending stress at failure around 250 MPa. As a consequence Spark Plasma Sintering can be used in some hybrid processes to densify multidirectional continuous fiber reinforced ceramic matrix composites.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by DGA (French Direction Générale pour l'Armement) and SAFRAN-Snecma Propulsion Solide through a grant. The authors acknowledge S. Bertrand (SAFRAN-Snecma Propulsion Solide) for material supply; G. Chevallier, C. Estournes and G. Raimbeaux (PNF<sup>2</sup>, University of Toulouse, France) for Spark Plasma Sintering tests and P. Weisbecker (LCTS) for TEM analysis.

## REFERENCES

- <sup>1</sup> R. Naslain, SiC-matrix composites: Nonbrittle ceramics for thermo-structural application, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2**, 75-84 (2005).
- <sup>2</sup> R.H. Jones, D. Steiner, H.L. Heinisch, G.A. Newsome, and H.M. Kerch, Radiation resistant ceramic matrix composites, *J. Nucl. Mater.*, **245**, 87-107 (1997).
- <sup>3</sup> R. Naslain, F. Langlais, G. Vignoles, R. Pailler, The CVI-process: State of the art and perspective, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **27**, 373-86 (2006).
- <sup>4</sup> L.V. Interrante, C. W. Whitmarsh, and W. Sherwood, Fabrication of SiC matrix composites using a liquid polycarbosilane as the matrix source, *Ceram. Trans.*, **58**, 111-18 (1995).
- <sup>5</sup> M. Takeda, Y. Kagawa, S. Mitsuno, Y. Imai, and H. Ichikawa, Strength of a Hi-Nicalon/silicon-carbide-matrix composite fabricated by the multiple polymer infiltration-pyrolysis process, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1579-81 (1999).
- <sup>6</sup> Z.S. Rak, Novel CMC material based on a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix, *Adv. Eng. Mater.*, **2**, 503-07 (2000).
- <sup>7</sup> W.B. Hillig, Making ceramic composites by melt infiltration, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73**, 56-62 (1994).
- <sup>8</sup> Y. Katoh, S.-M. Dong, and A. Kohyama, A novel processing technique of silicon carbide-based ceramic composites for high temperature applications, *Ceram. Trans.*, **144**, 77-86 (2002).
- <sup>9</sup> G. Grenet, L. Plunkett, J.B. Veyret, and E. Bullock, Carbon fibre-reinforced silicon nitride composites by slurry infiltration, *In: Proceeding HTCMC II, Manufacturing and materials Development*, 125-30 (1995)
- <sup>10</sup> J.-B. Veyret, P. Tambuyser, C. Olivier, E. Bullock, and M.H. Vidal-Setif, Hi-Nicalon reinforced silicon nitride matrix composites, *J. Mater. Sci.*, **32**, 3457-62 (1997).
- <sup>11</sup> Y. Xu, L. Cheng, and L. Zhang, Carbon/silicon carbide composites prepared by chemical vapour infiltration combined with silicon melt infiltration, *Carbon*, **37**, 1179-87 (1999).
- <sup>12</sup> W. B. Hillig, Melt Infiltration Approach to Ceramic Matrix Composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C96-9 (1988).
- <sup>13</sup> K.L. Luthra, R.N. Singh, and M.K. Brun, Toughened Silcomp composites, Process and preliminary properties, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**, 79-85 (1993).
- <sup>14</sup> R. Kochendörfer, Low Cost Processing for C/C-SiC Composites by Means of Liquid Silicon Infiltration, *Key Engin. Mater.*, **164-165**, 451-56 (1999).
- <sup>15</sup> W. Krenkel, Cost Effective Processing of CMC Composites by Melt Infiltration (Lsi-Process), *Ceram. Engin. Sci. Proc.*, **22**, 443 - 54 (2001).
- <sup>16</sup> K. Suzuki, S. Kume, K. Nakano, and T.W. Chou, Fabrication and Characterization of 3D C/SiC Composites via Slurry and PCVI Joint Process, *Key Engin. Mater.*, **164-165**, 113-16 (1999).
- <sup>17</sup> A. Kohyama, S. Dong, and Y. Katoh, Development of SiC/SiC composites by nano-infiltration and transient eutectoid (NITE) process, *Ceram. Engin. Sci. Proc.*, **23**, 311-18 (2002).
- <sup>18</sup> Y. Katoh, A. Kohyama, S. Dong, T. Hinoki, and JJ Kai, Microstructure and properties of liquid phase sintered SiC/SiC composites, *Ceram. Engin. Sci. Proc.*, **23**, 363-70 (2002).
- <sup>19</sup> D. Shaoming, Y. Katoh, and A. Kohyama, Preparation of SiC/SiC Composites by Hot Pressing Using Tyranno-SA Fiber as Reinforcement, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 26-32 (2003).



- <sup>20</sup> K. Shimoda, J.S. Park, T. Hinoki, and A. Kohyama, Influence of pyrolytic carbon interface thickness on microstructure and mechanical properties of SiC/SiC composites by NITE process, *Compos. Technol.*, **68**, 98–105 (2008).
- <sup>21</sup> J S. Park, A. Kohyama, T. Hinoki, K. Shimoda, and Y H. Park, Efforts on large scale production of NITE-SiC/SiC composites, *Journal of Nuclear Materials*, **367-370**, 719-24 (2007).
- <sup>22</sup> S. Dong, Y. Katoh, and A. Kohyama, Preparation of SiC/SiC Composites by Hot Pressing, Using Tyranno-SA Fiber as Reinforcement, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 26-32 (2003).
- <sup>23</sup> M. Suzuki; M. Sato, N. Miyamoto, and A. Kohyama, Preparation and properties of dense SiC/SiC composites, *Ceram. Engin. Sci. Proc.*, **26**, 319-26 (2005).
- <sup>24</sup> R. Bodet, X. Bourrat, J. Lamon, and R. Naslain, Tensile creep behaviour of a silicon carbide-based fibre with a low oxygen content, *J. Mater. Sci.*, **30**, 661-77 (1995).
- <sup>25</sup> G. Chollon, R. Pailler, R. Naslain, and P. Olry, Structure, composition and mechanical behavior at high temperature of the oxygen-free hi-nicalon fiber, *Ceram. Trans*, **58**, 299-04 (1995).
- <sup>26</sup> F. L. Riley, Silicon Nitride and Related Materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 245–65 (2000).
- <sup>27</sup> R. Naslain, The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites, *Composites Part A*, **29**, 1145–55 (1998).
- <sup>28</sup> J.F. Després, and M. Monthieux, Mechanical properties of C/SiC composites as explained from their interfacial features, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **15**, 209-24 (1995).
- <sup>29</sup> MP. Albano, and L.B. Garrido, Processing of concentrated aqueous silicon nitride slips by slip casting, *J Am. Ceram. Soc.*, **81**, 837-44 (1998).
- <sup>30</sup> L. Bergstrom, and RJ. Pugh, Interfacial characterization of silicon nitride powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 103-9 (1989).
- <sup>31</sup> J. Zhang, F. Ye, D. Jiang, and M. Iwasa, Dispersion of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders in aqueous media, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **259**, 117-23 (2005).
- <sup>32</sup> YS. Jung, U. Paik, C. Pagnoux, and Y. Jung, Consolidation of aqueous concentrated silicon nitride suspension by direct coagulation casting, *Mater. Sci. Eng. A.*, **342**, 93-100 (2003).
- <sup>33</sup> MKM. Hruschka, W. Si, S.Tosatti, TJ. Graule, and LJ. Gauckler, Processing of β-silicon nitride from water-based α-silicon nitride, alumina, and yttria powder suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2039-43 (1999).
- <sup>34</sup> R. Boccaccini, C. Kaya, and K. K. Chawla, Use of electrophoretic deposition in the processing of fibre reinforced ceramic and glass matrix composites: a review, *Composites Part A: Appl. Sci. Manufacturing*, **32**, 997-06 (2001).
- <sup>35</sup> C. Bernard, C. Robin-Brosse, Method of densification of a porous substrate by a matrix containing carbon, *European Patent EP0495700*.
- <sup>36</sup> K. L. Luthra, and H. D. Park, Chemical Considerations in Carbon Fiber/Oxide-Matrix Composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1889–98 (1992).
- <sup>37</sup> H.A. Kawaoka, T.A. Kusunose, Y.Hb Choa, T.A. Sekino, and K.A. Niihara, Precise property control in silicon nitride ceramics by α/β phase ratio control, *J. Ceram. Proc. Res.*, **2**, 51-53 (2001).

- <sup>38</sup> E. Sabouret, Composites à matrice Nitrure de Silicium et fibres de carbone : Elaboration, comportement mécanique, *PhD Thesis, University of Limoges-France* (1996).
- <sup>39</sup> N. Eberling-Fux, Matériaux composites à matrice nanostructurée, *PhD Thesis, University of Bordeaux1-France* (2003).

Il a été montré à l'article précédent que la densification de préformes fibreuse à fibres continues multidirectionnelles était possible par Spark Plasma Sintering. Il est à noter qu'à notre connaissance, aucun article ne reporte l'élaboration de CMC à fibres multidirectionnelles continues possédant une contrainte à rupture supérieure à 100 MPa par Spark Plasma Sintering. Le frittage de la matrice en présence d'une phase liquide favorise la densification et permet de limiter l'endommagement des fibres. Le choix judicieux du moment d'application de la pression durant le cycle de frittage et du medium servant à transmettre la pression des pistons à la surface de la préforme permet d'éviter la dégradation des fibres de carbone. La matrice obtenue est cependant fissurée du fait de la différence de coefficient de dilatation entre les fibres de carbone ( $\alpha_L \approx 0$  et  $\alpha_T \approx 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et la matrice ( $\alpha_{\text{Si}_3\text{N}_4} \approx 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Les fissures matricielles créaient des chemins de diffusion pour l'oxygène contenu dans l'atmosphère de fonctionnement vers les fibres. L'oxydation des fibres de carbone qui se produit alors conduit à la rupture prématurée du matériau. Afin de limiter l'oxydation des fibres de carbone, il a été décidé d'introduire une phase autocicatrisante au sein de la matrice céramique. Cette phase a pour but d'autocicatriser la matrice céramique en comblant les fissures par la formation d'une phase fluide amorphe. Cette phase vitreuse est créée par l'oxydation, sous l'effet de l'atmosphère de fonctionnement et de la température, de la phase dite autocicatrisante introduite. La phase autocicatrisante retenue dans le cadre de cette étude est le diborure de titane ( $\text{TiB}_2$ ). Sa répartition au sein de la matrice céramique réfractaire s'effectue sous forme d'inclusions particulières. Le  $\text{TiB}_2$  a été choisi pour sa faculté à former la phase oxyde  $\text{B}_2\text{O}_3$  dès les basses températures et parce que des matrices céramiques de  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiB}_2$  possédant d'excellentes propriétés thermomécaniques ont pu être élaborées avec succès [JON 01, SUN 04].

L'article suivant présente le procédé d'élaboration de la matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiB}_2$  au sein de la préforme fibreuse par frittage flash ainsi que les propriétés mécaniques et le comportement en oxydation du CMC élaboré.

**CHAPITRE III : DENSIFICATION DES  
COMPOSITES A MATRICE REFRACTAIRE ET  
AUTOCICATRISANTE PAR FRITTAGE FLASH**

# Spark Plasma Sintering of Multidirectional Continuous Fiber Reinforced $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{TiB}_2$ Ceramic Matrix Composites

Jerome Magnant<sup>1</sup>; René Pailler<sup>1</sup>; Laurence Maillé<sup>1</sup>, Eric Philippe<sup>2</sup>

<sup>1</sup> University of Bordeaux, Laboratory for Thermostructural Composites (LCTS), Pessac, France.

<sup>2</sup> SAFRAN-Snecma Propulsion Solide, Le Haillan, France.

## ABSTRACT

The processing of dense boron-based Ceramic Matrix Composites by a short time and low cost process was studied. This process is based on the deposition of fiber interphases by chemical vapor infiltration, on the introduction of mineral powders inside the multidirectional continuous fiber preform, and on the densification of the matrix by spark plasma sintering. To prevent fibers from oxidation in service, a self-healing matrix made of silicon nitride and titanium diboride was processed. A thermal treatment of 3 minutes at 1500°C allows to fully consolidate the composite and to avoid fiber degradation. The ceramic matrix composites obtained have an ultimate bending stress at room temperature around 300 MPa and have shown first evidence of self-healing behavior in oxidizing conditions.

**Keywords:** carbon fiber, hybrid process, self-sealing matrix, silicon nitride, titanium diboride.

## INTRODUCTION

The strengthening and toughening of silicon nitride by reinforcement with continuous fibers has received considerable attention in recent years.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  reinforced with carbon fibers can be fabricated by high temperature sintering under pressure: HP-HIP<sup>40</sup> at 1800°C or SPS<sup>41</sup> at 1650°C. The coefficient of thermal expansion (CTE) of carbon fibers is anisotropic (it is very low and even negative along the axis but large and positive radially) and different from that of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\text{CTE}_{C//}=-0.1.10^{-6}\text{K}^{-1}$ ;  $\text{CTE}_{C\perp}=10.10^{-6}\text{K}^{-1}$ ,  $\text{CTE}_{\text{Si}_3\text{N}_4}=2.8-3.5.10^{-6}\text{K}^{-1}$ ). As a result, C/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  composites already exhibit a microcracked matrix in the as-prepared state, these microcracks facilitating the in-depth oxygen diffusion toward the oxidation prone carbon fibers when exposed to oxidizing atmosphere.<sup>42</sup> Indeed carbon fibers undergo active oxidation at very low temperature ( $\approx 450^\circ\text{C}$ ). Hence, to obtain C-fiber reinforced CMC, which have a long lifetime (thousands of hours and even more) under load at high temperature and in oxidizing atmospheres, extensively researches have been carried out during the last decades. The solutions proposed are (i) the utilization of SiC fibers instead of C fibers,<sup>43</sup> but SiC fibers with good mechanical properties at high temperature are far more expensive than C fiber, (ii) the development of innovative self-healing interphases and matrices,<sup>44</sup> (iii) the development of specific coatings (environmental barriers coating).<sup>45,46</sup>

The concept of self-healing interphases and matrices is based on the presence of elements as boron species ( $\text{B}_4\text{C}$ , BN,  $\text{TiB}_2$ ,...) or silicon species (SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,...) which formed fluid oxide phases when exposed to oxidizing atmosphere that could fill the

cracks rendering the interphase or the matrix self-healing. Composites with self-healing matrix were successfully fabricated by Chemical Vapor Infiltration (CVI),<sup>47</sup> but display long time and high cost production due to the intrinsic characteristics of the gaseous process and are not fully dense. In this work, carbon fiber composite with a dense self-healing matrix fabricated by a new short time process was studied. The hybrid process used for the fabrication of the composite is based on CVI fiber coating, next slurry infiltration of ceramic powders into the multidirectional-continuous fiber preforms and then Liquid Phase Spark Plasma Sintering of the composite (CVI+SI+LP-SPS process). This process was developed in our laboratory and has been reported somewhere else.<sup>41</sup> The matrix processed is a composite ceramic constituted of  $\text{Si}_3\text{N}_4+30$  wt.%  $\text{TiB}_2$  phases.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  is the main constituent and was chosen for its excellent thermomechanical properties such as high strength, hardness, toughness, good thermal shock and oxidation resistance as well as for its lower sintering temperature in comparison of SiC and consequently lower manufacturing cost.<sup>48</sup>

Titanium diboride exhibits a relatively high melting point (3225°C), a high hardness and has the faculty to form fluid healing  $\text{B}_2\text{O}_3$  phase as soon as 470°C under oxidizing conditions.<sup>49-51</sup> Furthermore, the high elastic modulus and coefficient of thermal expansion of  $\text{TiB}_2$  with respect to  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contribute to potential toughening mechanisms.<sup>52</sup>  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiB}_2$  particulate composites with good mechanical properties were successfully processed by HP and HIP.<sup>52, 53</sup> The aims of this paper are first, to determine the sintering conditions of the unreinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiB}_2$  ceramic

matrix by Spark Plasma Sintering, second, to process carbon-fibers composites with  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiB}_2$  by SI+LP-SPS process and, third, to evaluate their mechanical and self-healing properties.

## EXPERIMENTAL

### Fiber preforms and interphases

Multidirectional fiber preforms, fabricated from ex-PAN carbon fibers were used. Their main characteristics were given in a previous paper.<sup>41</sup>

As it is well known that fiber/matrix bonding is a key factor controlling performances of ceramic matrix composites,<sup>54</sup> a pyrocarbon interphase ( $\text{PyC}_i$ ) was deposited on the fiber surface from gaseous precursor in order to arrest and deflect the matrix microcracks and to insure a load transfer function.

To minimize possible chemical reactions of carbon fibers with the matrix constituents during the fabrication, a  $\text{SiC}_c$  coating was deposited by CVI on the  $\text{PyC}$  interphase. The different combinations of fibers,  $\text{PyC}$  interphase ( $\text{PyC}_i$ ) and  $\text{SiC}$  coating ( $\text{SiC}_c$ ) used in this study are:  $\{\text{C}_f / \text{PyC}_i\}$  and  $\{\text{C}_f / \text{PyC}_i + \text{SiC}_c\}$ .

### Mineral powders

Sub-micronique  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  powders were used (Table II). The proportion of the different constituent was  $\text{Si}_3\text{N}_4 + 20 \text{ wt}\% \text{ TiB}_2 + 4.5 \text{ wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 9 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ . Yttria and alumina sintering-aids react in temperature with the silica layer covering the surface of silicon nitride powders to form an amorphous liquid phase that firstly promotes the densification of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , and secondly, may accommodate the stress in the material due to external pressure and, as a result, limits possible fiber damage. Titanium diboride is the self-healing phase and was also reported to promote the densification of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  at low temperatures.<sup>51</sup>

### Sintering Conditions for the Unreinforced Matrix

Silicon nitride, titanium diboride, yttria and alumina powders were mixed by wet ball-milling in polyethylene pots with ethanol and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  balls during 24 hours. Then, mixed powders were dried and milled by dry ball-milling in polyethylene pots during 5 hours to eliminate the agglomerates. The powders were then fitted in a cylindrical carbon die with an inner diameter of 20 mm for Spark Plasma Sintering (Dr Sinter 2080, SPS Syntex Inc.). The sintering temperature varied from 1450°C to 1750°C, the heating-rate was set to 200°C/min and the holding period varied from 1 to 20 min. First, the powders were degassed under vacuum at 700°C, next a mechanical pressure of 30 MPa was applied and finally a nitrogen or argon atmosphere ( $P_{\text{gas}} = 0.02 \text{ MPa}$ ) was introduced in the sintering chamber. The heating process was controlled using an optical pyrometer focused on the surface of the carbon die.

The linear shrinkage of the unreinforced matrix during sintering was recorded by an extensometer.

The bulk density of the samples was measured by Archimedes method. The microstructures were characterised by scanning electron microscopy (Quanta 400 FEG, FEI) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDAX) on polished surfaces. Crystalline phases were determined from X-ray diffraction patterns obtained in a  $\theta$ - $\theta$  Bragg-Brentano configuration (D8 advance, Bruker).

Table IV. Some characteristics of the powders used.

	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{TiB}_2$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Provider	HC Starck	HC Starck	HC Starck	Alfa Aesar
grade	M11	F	C	-
SSA ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	12-15	2.7	10-16	10

### Preparation of the mineral suspensions

The conditions for the preparation of  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$  suspension were reported in a previous paper.<sup>41</sup> The influence of the  $\text{TiB}_2$  powder on the rheological behavior of this later suspension was investigated with a cone-plate rheometer (Rotovisco RT 20, Haake) by ascending shear rates ramp from 0 to 400  $\text{s}^{-1}$  in 5 min. To avoid undesired influence from mechanical histories, fresh samples were homogenized by shearing at an identical shear rate of 100  $\text{s}^{-1}$  for 1 min and left standing for an additional 1 min prior to measurement.

### Introduction of the Mineral Powders into the Fiber Preforms

Different techniques can be used to introduce ceramic particles inside fiber preforms from colloidal suspensions: Electrophoresis Impregnation (EPI),<sup>55</sup> submicronic powder aspiration<sup>56</sup> and slurry impregnation under vacuum. This last method was chosen in this work for its ability to be easily transposed at plant-level to impregnate preforms with complex shape. The impregnated preforms were then dried during 48h at 25°C. Some samples were cut, polished and characterised by optical microscopy.

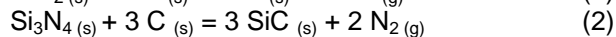
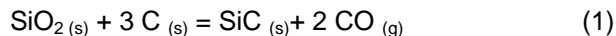
7

### Fiber-preforms densification by Spark Plasma Sintering

Silicon nitride + titanium diboride + sintering-aid powders charged preforms were put in graphite dies for SPS. The Spark Plasma Sintering conditions are a compromise between minimizing fiber degradation and achieving full densification. The selection of the sintering conditions was based on the densification of unreinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiB}_2$  matrix. The sintering temperature was fixed at 1500°C and hold 3 min at this temperature under  $\text{N}_2$  atmosphere, while the

pressure was fixed at 75 MPa. Fiber degradation can be the result of:

(i) *chemical reactions* of the carbon fibers or pyrocarbon interphase with the matrix phases. Luthra and Park shown that  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  are stable with carbon provided they are no cracks for CO gas to escape.<sup>36</sup> However, silica undergoes carbothermic reduction for temperature around 1650°C with  $p_{\text{CO}} < 3$  bar (reaction 1). The silicon nitride can react as well with the carbon according to the reaction 2.



The fast kinetic of densification achieve by Spark Plasma Sintering may limit these reactions.

(ii) *physical degradations* due to the external pressure applied.

Then, to minimize fiber degradation the pressure was applied only when the sintering aids began to soften, but soon enough (1300°C) to limit gas evolution and thus to inhibit any possible reaction of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  or sintering aids with the pyrocarbon interphase or the fibers.<sup>57</sup> Furthermore, to obtain a system as closed as possible to inhibit gas evolution, the preforms were embedded in a powder-bed of graphite before leading on the die.

The sintered composites were subsequently cut and ground into 45x12x2.5 mm<sup>3</sup> specimens. Three-point-bending tests, with a crosshead speed of 0.5 mm/min and a span of 30 mm (Model 5569, Instron Corp) were carried out. The polished cross sections of the composites before bending tests were characterized by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Some composites were oxidized under ambient atmosphere and observed to study their self-healing behavior.

## Results and discussion

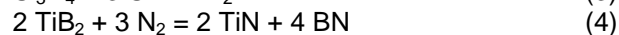
### Sintering Conditions for the Unreinforced Matrix

Fig. 1 shows the shrinkage and shrinkage rate curves of  $\text{Si}_3\text{N}_4 + 20 \text{ wt}\% \text{ TiB}_2 + 9 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 4.5 \text{ wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$  during sintering up to 1750°C at 30 MPa under  $\text{N}_2$  atmosphere. The displacement rate curve clearly shows two maxima around 1260°C and 1500°C. The first important increase in density rate observed around 1260°C can be attributed to particles rearrangement due to liquid phase formation and the second one around 1500°C to the dissolution-diffusion-reprecipitation densification mechanisms.

Samples sintered under  $\text{N}_2$  reach density closed to the theoretical value on the contrary of samples sintered under Ar (Fig. 2).

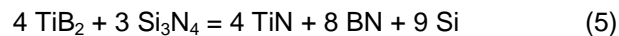
This is due that sample sintered 6 min under  $\text{N}_2$  is constituted of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{TiB}_2$  whereas sample sintered during 6 min under Ar is constituted of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , Si, TiN, and BN phases (Fig. 3 and Fig.

4). Thus, under Ar atmosphere, undesired chemical reactions occur in the sample. Possible explanation for the formation of TiN is that  $\text{Si}_3\text{N}_4$  decomposes forming Si and  $\text{N}_2$  according to reaction 3 and then  $\text{N}_2$  gas reacts with  $\text{TiB}_2$  to form TiN and BN (reaction 4).



The fabrication of  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiB}_2$  ceramics by HP and HIP was studied by others authors.<sup>52, 53</sup>

To explain the formation of TiN, Jones *et al.* suggested the above reactions (3 and 4) as well as the reaction between  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{TiB}_2$  according to reaction 5.<sup>52</sup>



Furthermore, as Jones *et al.* did not detected Si or Si containing phases (e.g. titanium silicides) in their samples sintered by HIP at temperature bellow 1750°C, they suggested that the above mechanisms alone (reactions 3, 4 and 5) do not adequately explain the formation of TiN. As TiN was not formed adjacent to BN phase, they suggest that they were nucleated from the liquid at separate sites and that it was the activity and the kinetics of migration of species through the inter-granular liquid phase that control the rate and type of reaction that occurs.

In our samples sintered by SPS at 1500°C as the formation of TiN is only detected under Ar atmosphere and not under  $\text{N}_2$  atmosphere, it is unlikely that reaction 5 is the main reaction explaining the formation of TiN in our samples.

As, on the contrary of the samples of Jones *et al.*, the presence of TiN is associated with the formation of Si, reactions 3 and 4 alone can explain the formation of TiN in our samples sintered by Spark Plasma Sintering. On the other hands, from our results, there is no evidence that other mechanisms, as suggested by Jones *et al.*, can not happen to explain the formation of TiN.

Sun *et al.* fabricated  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiB}_2$  samples by HP at 1800°C for 1h in  $\text{N}_2$  atmosphere.<sup>53</sup> They detected the presence of TiSi that they explained by the reaction of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiB}_2$  and  $\text{N}_2$  according to reaction 6.



As TiSi was not detected in our samples sintered by SPS, reaction 6 is unlikely to happen in our materials. As a consequence, the sintering conditions chosen to densify the  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiB}_2$  matrix are a thermal treatment at 1500°C applied during 3 min under  $\text{N}_2$  atmosphere.

8

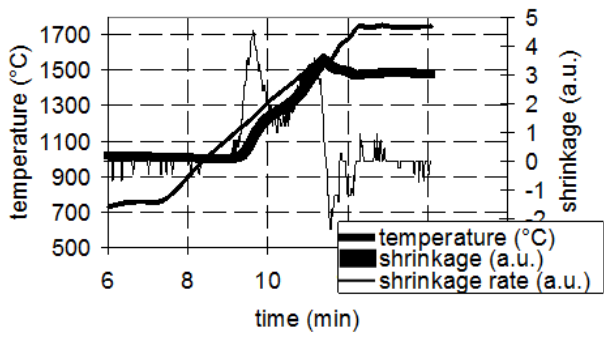


Fig. 1. Temperature, pressure applied; shrinkage, shrinkage rate of the sample during the Spark Plasma Sintering cycle.

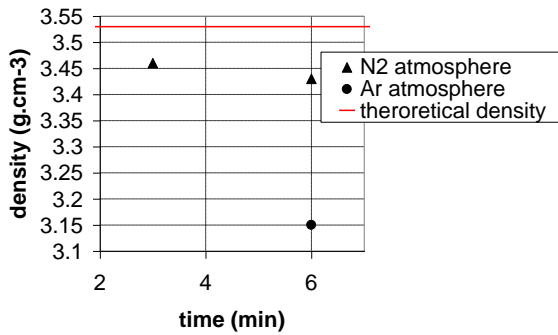


Fig. 2. Density of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with 20 wt%  $\text{TiB}_2$ , 4.5 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 9 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  after Spark Plasma Sintering at 1500°C according to different dwelling period and atmosphere.

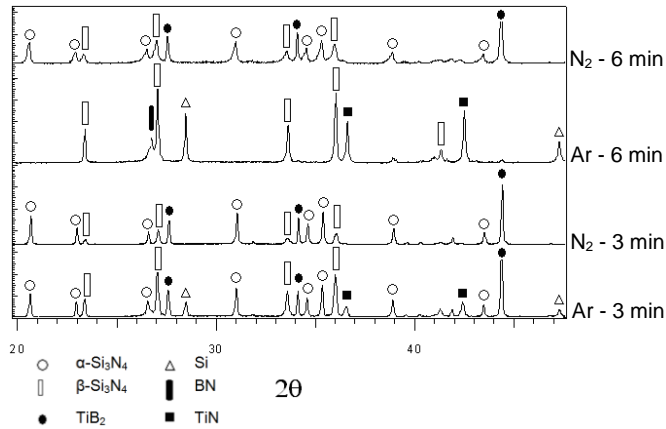
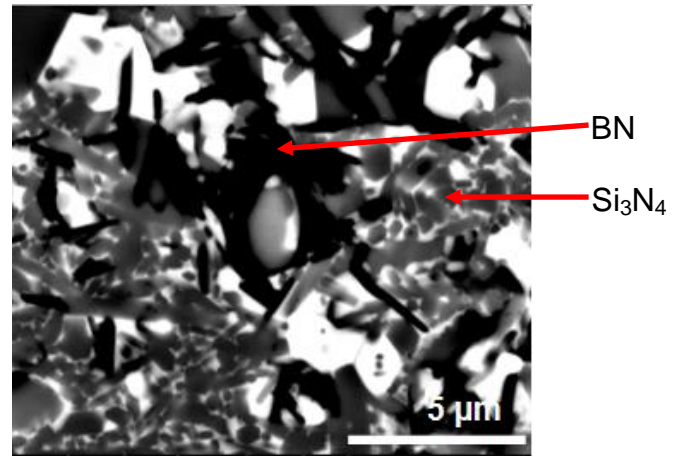
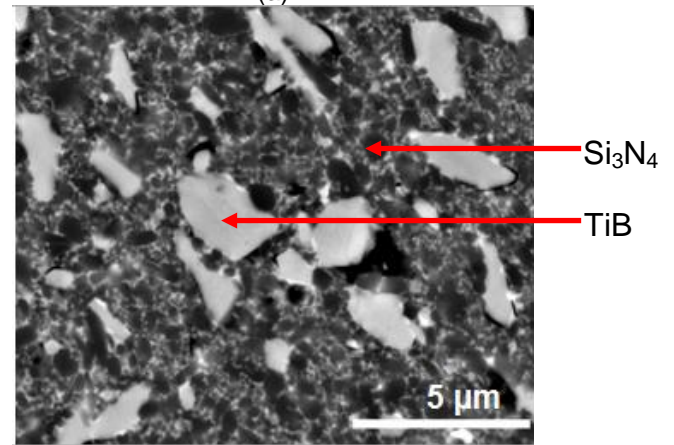


Fig. 3. XRD patterns of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with 20 wt%  $\text{TiB}_2$ , 4.5 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 9 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  samples after Spark Plasma Sintering at 1500°C according to different dwelling periods with Ar or  $\text{N}_2$  atmosphere.



(a)



(b)

Fig. 4. Back-scattered SEM micrographs of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  + 20 wt%  $\text{TiB}_2$  + 4.5 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 9 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  samples sintered at 1500°C during 6 min (a) under Ar, and (b) under  $\text{N}_2$  atmosphere. In (a) silicon and titanium nitride correspond to the white phase contrast, silicon nitride to the grey contrast and boron nitride is in black. In (b) titanium diboride are the light grey inclusions and the silicon nitride corresponds to the dark grey contrast.

### Preparation of the mineral suspensions

The influence of the titanium diboride powders on the rheological behavior of  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  suspensions prepared at  $\text{pH}=10.5$  is presented on Fig. 5.



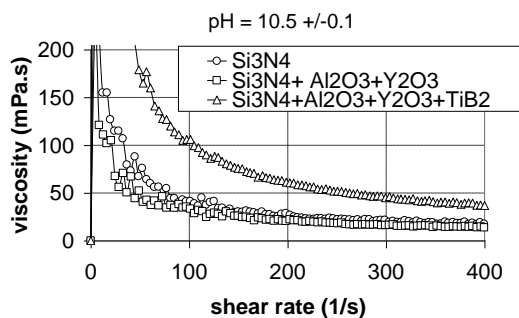


Fig. 5. Influence of the alumina+ytria and of titanium diboride on the rheological behavior of 33 vol.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based suspension at pH=10.5 +/- 0.1.

The addition of titanium diboride powder increases the viscosity of the suspension but this one remains low enough for the slurry infusion step.

### Introduction of the minerals powders into the fibers preforms

After the under-vacuum slurry infusion step, the inter-tows porosity of the preform is filled homogeneously by the mineral charges as can be seen on Fig. 6.

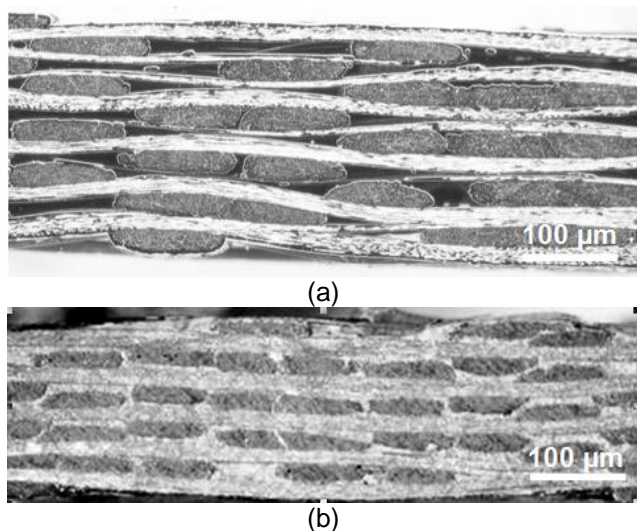
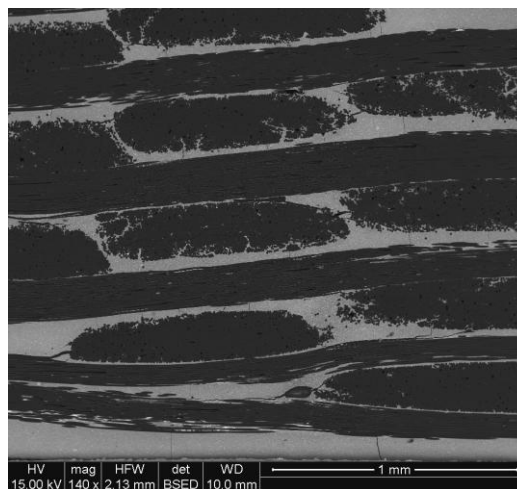


Fig. 6. Micrographs of fiber preforms (a) before impregnation by the mineral powder and (b) after impregnation. The powders correspond to the grey contrast between the tows.

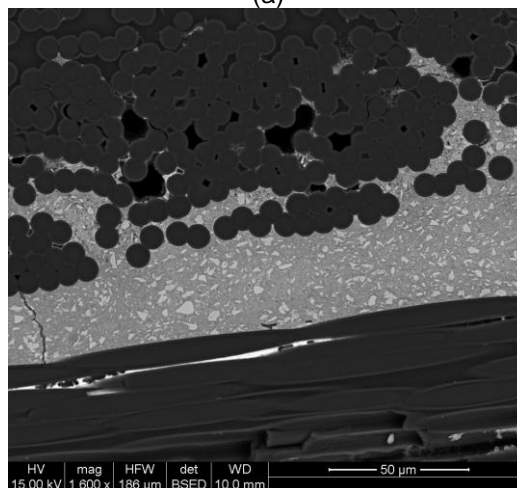
### Fiber-preforms densification by Spark Plasma Sintering

The microstructures of the composites were studied in term of fiber degradation, densification of the inter and intra-tows matrix, microcracks inside the matrix, decohesions between the fibers and the matrix and will be successively discussed.

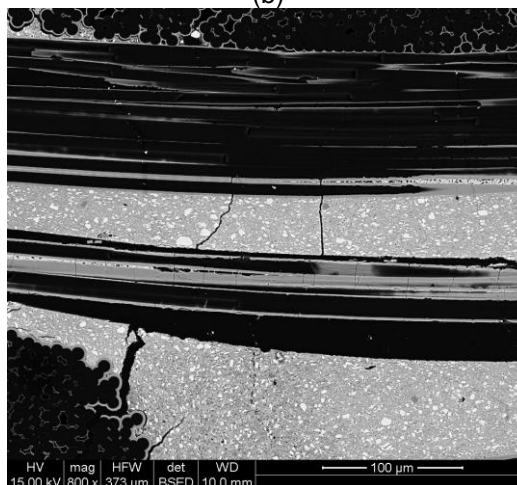
The inter-tows matrix of composites is fully dense except in some located areas (circle on Fig 7c) between crossing tows for C-fibers composites with a SiC coating around the fibers (Fig. 7). This lies in the fact that the SiC coating withstands the transmission of the pressure to the matrix located at the crossing of the tows.<sup>41</sup>



(a)



(b)



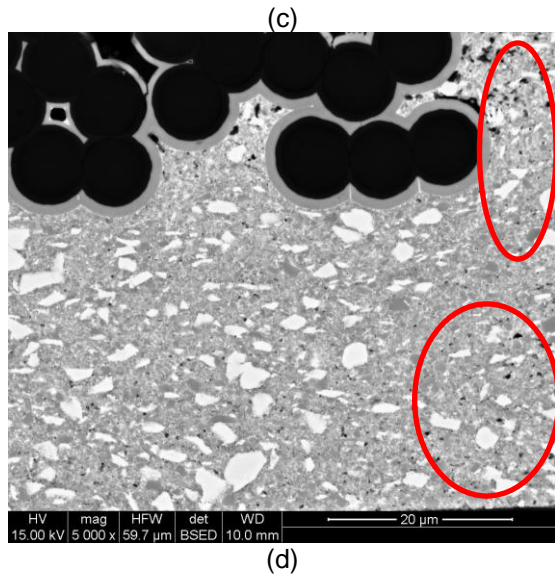


Fig. 7. SEM micrographs of Spark Plasma Sintered composites (a) and (b)  $C_f / PyC_i / Si_3N_{4m}$ , (c) and (d)  $C_f / PyC_i + SiC_c / Si_3N_{4m}$ .

Inside the tows the fibers are bonded by the pyrocarbon and eventually by the SiC coating. Carbon fiber composites without SiC coating have some intra-tow areas densified by the  $Si_3N_4$ -based matrix. For carbon fiber composites with the SiC coating, the accessibility to the intra-tow porosity is blocked by the SiC layer prior to powder impregnation.

$C_f/Si_3N_4+TiB_{2m}$  composites exhibit microcracks after fabrication (Fig. 7). These microcracks are the result of the coefficient of thermal expansion mismatch between the carbon-fibers and the  $Si_3N_4+TiB_2$  matrix. Sabouret *et al.* have computed around 450 MPa the internal stress inside the matrix in unidirectional carbon fiber-reinforced  $Si_3N_4$  matrix composite (with  $E_{C-fiber}=250$  GPa).<sup>38</sup> In our multidirectional C-fiber arrangement composites studied, the repartition of the thermal stresses inside the matrix is more complicated than in unidirectional composites but are higher than the intrinsic stress at failure of the matrix, which leads to the formation of cracks inside the matrix

No important decohesion between the fibers and the interphase/coating is observed. The strong thickness of PyC interphase can accommodate some strain differences between the constituents of the composite and, furthermore carbon fibers show no radial strain. Some decohesions or cracks between the PyC interphase or the SiC coating and the matrix are observed. These decohesions may be the result of thermal stresses produced by the the CTE mismatch between the C-fiber and the matrix or to some preferential shrinkage of the matrix not followed by the displacement of the fiber-tows.

The stress-displacement curves obtain during bending mechanical tests are presented in Fig. 8. C-fibers composites exhibit a damageable behavior with the maximum stress at failure around 300 MPa which is closed to the one of  $C_f/SiC_m$  composite processed by high cost CVI process.<sup>39</sup> The presence of the SiC coating around the fibers enhances the mechanical properties. Hypotheses formulated to explain this point are that (i) the strength of the interface bond between the SiC coating and the matrix phases (more precisely the intergranular  $SiO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$  glassy phase) is stronger than the bond between the PyC interphase and the amorphous matrix phase, (ii) as the strain at failure of the composites with and without SiC coating are more or less the same, the increase in ultimate stress for the composite with SiC coating is due to the increase of the elastic modulus of the composite by the SiC coating (iii) the SiC coating prevented the fibers from chemical degradation during the fabrication. However, as fiber degradations were not observed, the last hypothesis is improbable.

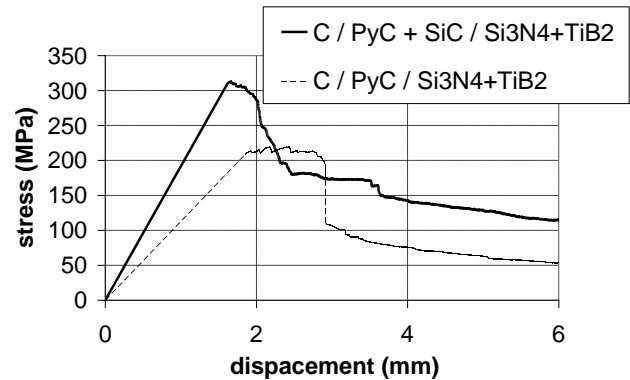


Fig. 8. Stress/displacement curves from bending test for composites embedded in a powder-bed of graphite and sintered with a 75 MPa mechanical pressure applied at 1300°C.

Fig. 9 reveals the microstructure of the composite oxidized at 850°C during 13 hours. The healing of the matrix cracks is not so obvious to observe since the oxidation of  $TiB_2$  leads to some  $TiO_2$  platelets grains which are covering the matrix surface with an increase in the volume molar of 1.64. Furthermore, as during oxidation treatments the edges of the samples are not protected from oxygen diffusion, the carbon fibers do not exist after oxidation which conducts to highly brittle samples very difficult to manipulate. In addition as  $B_2O_3$  reacts immediately with  $H_2O$ , the samples are water-sensitive. These characteristics lead to some samples very difficult to prepare for observations. On the Fig. 9 it appears that the cracks coming from the fibers seem to be healed inside the matrix since they can not be

observed. Further characterizations on the self-healing behavior of this material are under study.

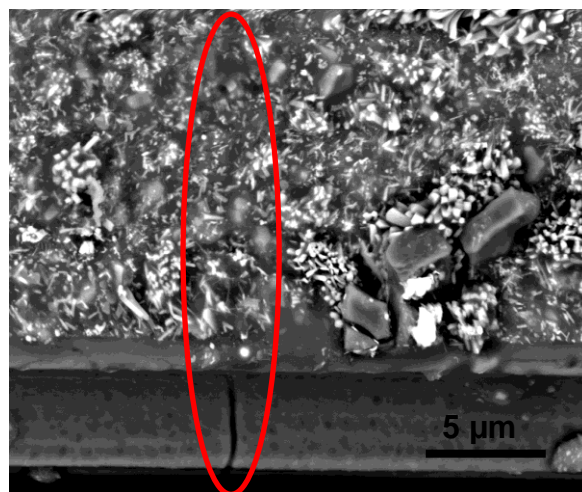
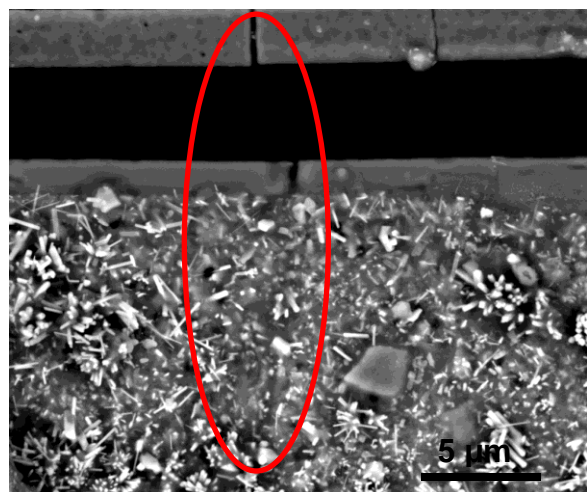
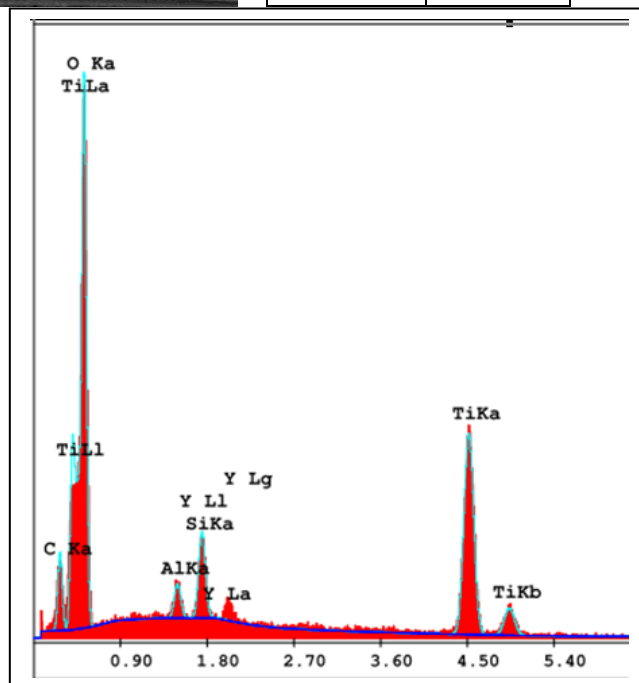
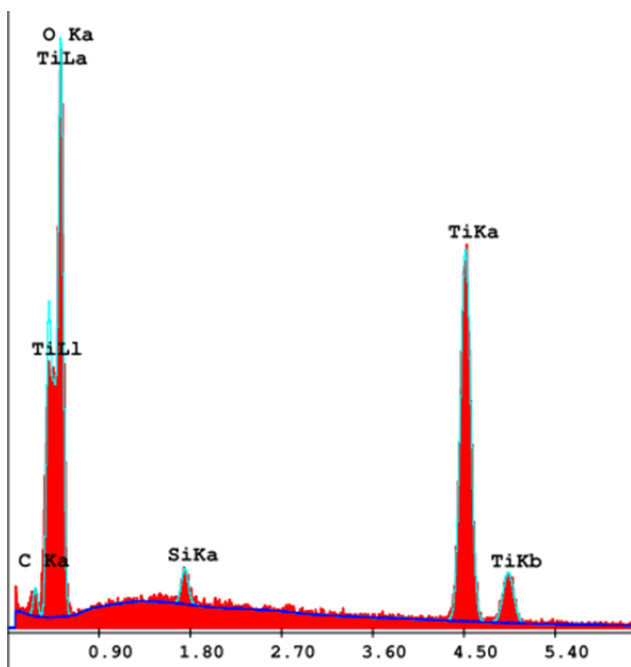
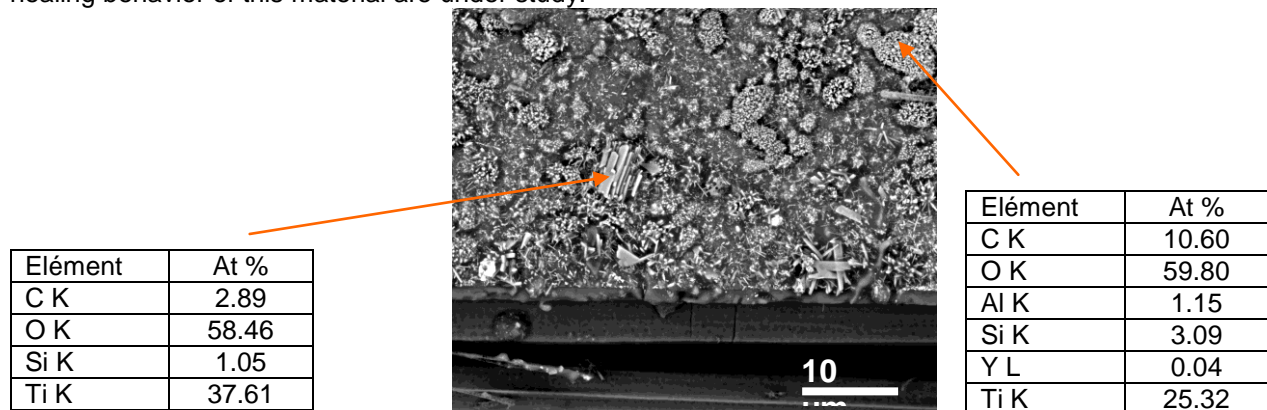


Fig. 9. SEM back-scattered micrographs and energy dispersive X-ray spectroscopy of  $C/Si_3N_4+TiB_2$  after oxidation under air at 850°C-13h.

## CONCLUSION

Ceramic matrix composites with a boron-based matrix were successfully processed by a short time hybrid process based on chemical vapor infiltration fiber coating, on the introduction of  $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{TiB}_2$ +sintering-aids powders inside the fiber preform by slurry impregnation and on the consolidation of the composite by spark plasma sintering. A thermal treatment at 1500°C applied during 3 minutes under 75 MPa mechanical pressure and  $\text{N}_2$  atmosphere allows to achieve a dense matrix without fiber degradation. The ceramic matrix composite processed has a high bending stress at failure ( $\approx 300$  MPa) and has shown first evidence of self-healing behavior in oxidizing conditions.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by DGA (French Direction Générale pour l'Armement) and Snecma Propulsion Solide through a grant. The authors acknowledge S. Bertrand (Snecma Propulsion Solide) for material supply; G. Chevallier, C. Estournes and G. Raimbeaux (PNF<sup>2</sup>, University of Toulouse, France) for Spark Plasma Sintering tests.

## REFERENCES

- <sup>40</sup>G. Grenet, L. Plunkett, J.B. Veyret, and E. Bullock, Carbon fibre-reinforced silicon nitride composites by slurry infiltration, *In: Proceeding HTCMC II, Manufacturing and materials Development*, 125-30 (1995)
- <sup>41</sup>J. Magnant, R. Pailler, Y. Le Petitcorps, L. Maillé, A. Guette, J. Marthe, and E. Philippe, *Fiber-reinforced Ceramic Matrix Composites processed by a Hybrid Process based on chemical vapor infiltration, Slurry Impregnation and Spark Plasma Sintering*, Proceeding of the 34th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC) (2010).
- <sup>42</sup>F. Lamouroux, G. Camus, and J. Thébault, *Kinetics and Mechanisms of Oxidation of 2D Woven C/SiC Composites: I, Experimental Approach*, *Journal of the American Ceramic Society*, 77: 2049–2057 (1994)
- <sup>43</sup>L. Filipuzzi, G. Camus, R. Naslain, and J. Thebault, Oxidation Mechanisms and Kinetics of 1D-SiC/C/SiC Composite Materials: I, An Experimental Approach. *Journal of the American Ceramic Society*, 77: 459–466 (1994)
- <sup>44</sup>R. Naslain, R. Pailler, X. Bourrat, S. Bertrand, F. Heurtevent, P. Dupel, and F. Lamouroux, Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI. *Solid State Ionics* 141: 541-548 (2001).
- <sup>45</sup>S. Goujard, L. Vandenbulcke, Deposition of Si-B-C materials from the vapor phase for applications in ceramic matrix composites. *Ceram.Trans.* 46: 925-935 (1994)
- <sup>46</sup>KN. Lee, D. S. Fox, R. C. Robinson, and N. P. Bansal, Environmental barrier coatings for silicon-based ceramics. *High Temperature Ceramic Matrix Composites*: 224-229 (2001).
- <sup>47</sup>F. Lamouroux, F., S. Bertrand, R. Pailler, and R. Naslain, A multilayer ceramic matrix for oxidation resistant carbon fibers-reinforced CMCs. *Key Engineering Materials* 164, 365-368 (1999).
- <sup>48</sup>FL. Riley, 2000. Silicon nitride and related materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 83, no. 2: 245-265 (2000)
- <sup>49</sup>B. Basu, G.B. Raju, and A.K. Suri, Processing and properties of monolithic  $\text{TiB}_2$  based materials, *International Materials Reviews*, 51, no. 6: 352-374, (2006)
- <sup>50</sup>Y.H. Koh, S.Y. Lee, H.E. Kim, Oxidation Behavior of Titanium Boride at Elevated Temperatures, *Journal of the American Ceramic Society*, 84, no 1, 239-241, (2001)
- <sup>51</sup>A. Kulpa, T. Troczynski, Oxidation of  $\text{TiB}_2$  Powders below 900°C, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 79 Issue 2, 518-520, (1996)
- <sup>52</sup>A.H. Jones, R.S. Dohedoe, and M.H. Lewis. Mechanical properties and tribology of  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$  ceramic composites produced by hot pressing and hot isostatic pressing. *Journal of the European Ceramic Society* 21, no. 7: 969-980 (2001)
- <sup>53</sup>Y. Sun, Q. Meng, D.C. Jia, and L.J. Huang. 2004. Influence of titanium diboride on the microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramic. *Materials Letters* 58, no. 14: 2057-2060 (2004).
- <sup>54</sup>J.F. Després, and M. Monthieux, Mechanical properties of C/SiC composites as explained from their interfacial features, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 15, 209-224 (1995).
- <sup>55</sup>R. Boccaccini, C. Kaya, and K. K. Chawla, Use of electrophoretic deposition in the processing of fibre reinforced ceramic and glass matrix composites: a review, *Composites Part A: Appl. Sci. Manufacturing*, 32 no°8, 997-1006 (2001).
- <sup>56</sup>C. Bernard, C. Robin-Brosse, Method of densification of a porous substrate by a matrix containing carbon, *European Patent EP0495700*.
- <sup>57</sup>K. L. Luthra, and H. D. Park, Chemical Considerations in Carbon Fiber/Oxide-Matrix Composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 no°7, 1889–1898 (1992).
- <sup>58</sup>E. Sabouret, Composites à matrice Nitrure de Silicium et fibres de carbone : Elaboration, comportement mécanique, *PhD Thesis, University of Limoges-France* (1996).
- <sup>59</sup>N. Eberling-Fux, Matériaux composites à matrice nanostructurée, *PhD Thesis, University of Bordeaux-France* (2003).
- <sup>60</sup>E. Garrite, Etude de l'oxydation/corrosion des composites céramiques, *PhD Thesis, University of Bordeaux-France* (2007).

La densification des composites par Spark Plasma Sintering est une technique prometteuse mais qui reste actuellement limitée d'un point de vue technologique par la taille des pièces qu'il est possible d'élaborer avec les machines actuelles. Par ailleurs, si ce procédé est très prometteur pour la réalisation de pièces de forme relativement simple, la réalisation de pièces de forme complexe risque d'être problématique. Dans le cadre de cette thèse, et toujours dans le but de développer des procédés d'élaboration peu onéreux de matrice dense de CMC, un deuxième procédé de consolidation a été étudié. Ce procédé repose sur la densification finale de préformes fibreuse chargées de particules céramiques par imprégnation de silicium liquide. La bibliographie présentée chapitre 1 présente l'état de l'art dans ce domaine.

L'article suivant présente les résultats obtenus au LCTS durant cette thèse concernant l'élaboration de CMC par imprégnation de silicium liquide.

**CHAPITRE IV : DENSIFICATION DES  
COMPOSITES A MATRICE REFRACTAIRE ET  
AUTOCICATRISANTE PAR IMPREGNATION  
REACTIVE DE SILICIUM LIQUIDE**

# Reaction-Bonded Self-Healing Ceramic Matrix Composite

Jerome Magnant<sup>1</sup>; René Pailler<sup>1</sup>; Jean-Christophe Ichard<sup>1</sup>; Alain Guette<sup>1</sup>; Francis Rebillat<sup>1</sup>; Eric Philippe<sup>2</sup>

<sup>1</sup> University of Bordeaux, Laboratory for Thermostructural Composites (LCTS), Pessac, France.

<sup>2</sup> SAFRAN - Snecma Propulsion Solide, Le Haillan, France.

## ABSTRACT

The processing of self-healing Ceramic Matrix Composites by a short time and low cost process was studied. This process is based on the deposition of fiber dual interphases by chemical vapor infiltration and on the densification of the matrix by reactive melt infiltration of silicon. To prevent fibers from oxidation in service, a self-healing matrix made of reaction bonded silicon carbide and reaction bonded boron carbide was used. Boron carbide is introduced inside the fiber preform from ceramic suspension whereas silicon carbide is formed by the reaction of liquid silicon with a porous carbon xerogel in the preform. The ceramic matrix composites obtained are near net shape, have a bending stress at failure at room temperature around 300 MPa and have shown their ability to self-healing in oxidizing conditions.

**Keywords:** Reaction Bonded Silicon Carbide (RBSC), Reaction Bonded Boron Carbide (RBBC), carbon xerogel, porous carbon, melt infiltration, liquid silicon infiltration, self-sealing, near net shape process

## INTRODUCTION

Non-oxide Ceramic Matrix Composites (CMCs), i.e. mainly those consisting of a SiC or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based matrix reinforced with either carbon or SiC fibers, have the potential for being used as structural materials at temperatures up to 1500°C, in different fields including advanced engines, gas turbines for power/steam co-generation, heat exchangers, heat treatment and materials growth furnaces, as well as nuclear reactors of the future.<sup>1-2</sup>

CMC are processed according to : (i) the gas phase route (CVI: Chemical Vapor Infiltration),<sup>3</sup> (ii) the liquid phase routes either from polymers (PIP: Polymer Impregnation and Pyrolysis),<sup>4-5</sup> or molten elements reacting with ceramic charges in the preforms or with the atmosphere (RMI: Reactive Melt Infiltration),<sup>7</sup> (iii) the ceramic route i.e. a technique combining the impregnation of the reinforcement with a slurry and a sintering step at high temperature and high pressure (SI-HP: Slurry Infiltration and Hot Processing)<sup>8-8</sup> or finally (iv) some hybrid processes,<sup>11-16</sup> i.e. a combination of the gas-liquid and ceramic routes in order to associate the advantages of each previous process and to avoid their drawbacks.

The conventional ceramic route is a fast densification process, yielding composites with almost no residual porosity and hence a high thermal conductivity. However, the high pressure induces shape and size limitations.

The CVI process yields, at low temperature, interphases and matrix of high purity, well controlled composition and microstructure and can be employed in different step of CMC manufacturing (interphases, coatings and matrix infiltration). Furthermore, CVI is a very flexible process: a large number of preforms of different shapes and sizes can be treated simultaneously yielding near-net shape parts. However, it is a costly and a relatively slow technique since it has to be performed at low deposition rate in order to avoid a too rapid sealing of the pore entrance by the deposit and it yields composites with some residual porosity ( $\approx$  10-15%),

hence displaying a low thermal conductivity and a poor hermeticity with respect to gas and fluid liquids.

The PIP process is, as the CVI, a low temperature process but it is a lengthy technique since several time-consuming PI-P sequences are necessary to achieve an acceptable densification. It yields composites with a significant residual porosity and implies considerable handling.

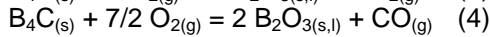
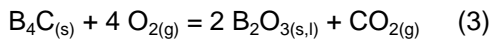
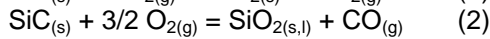
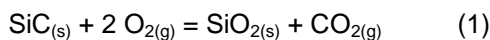
In the MI process or RMI process when the impregnation is reactive (also called Liquid Silicon Infiltration process, LSI) a porous fiber preform is first consolidated with a carbon deposit (either by CVI, PIP or Slurry Infiltration) and next is impregnated with liquid silicon (or a liquid silicon alloy) which climbs by capillary forces in the pore network. Silicon then reacts with the consolidation carbon to yield, in a short time, a composite with a SiC+Si matrix and almost no open residual porosity and hence an excellent hermeticity with respect to gas and liquid fluids as well as a high thermal conductivity.

The manufacturing costs of ceramic composites are mainly affected by the processing time, the fiber costs and the machining effort. The hybrid process based on I-CVI and MI is the process that displays, from our viewpoint, the best potential to man-power complex shape CMC pieces in term of time, cost and volume production. Firstly, The I-CVI is the method of choice for the deposition of mechanical fuse and diffusion barrier interphases since it yields deposits of relatively uniform composition, structure and thickness, even in preforms of complex fiber architecture. Secondly, MI is utilized to fill the residual open porosity of composites prepared by I-CVI to increase both the thermal conductivity and hermeticity.

Carbon fibers are used in CMC because of their unique high-temperature mechanical properties and their low cost, despite the fact that carbon fibers undergo active oxidation at very low temperature ( $\approx$ 350°C - 450°C). Carbon fibers based CMC have a microcracked matrix due to the coefficient of thermal expansion mismatch between the carbon fiber (very low and even negative along the axis and positive

and relatively high radially) and the ceramic matrix. These microcracks are pathways for the in-depth oxygen diffusion towards the oxidation prone fibers. Solutions developed to utilize CMC in oxidizing atmosphere are the utilization of the far more expensive SiC fibers<sup>43</sup> or, for C-fiber reinforced ceramic matrix the utilization of Environmental Barrier Coating (EBC),<sup>18-20</sup> and/or self-healing interphases and matrix.<sup>21-22</sup> The concept of self-healing materials is based on the introduction of elements inside the materials forming fluid oxide phases in a wide range of temperature that can fill the cracks, rendering the whole materials self-healing.

Self-healing mechanisms are mainly achieved by introduction of boron species efficient at relatively low temperature (500-1000°C) and silica-rich phases efficient at high temperature (1000-1500°C) (equations 1 to 4).<sup>22</sup>



Self-healing interphases and self-healing matrices have been successfully deposited inside fiber preforms by I-CVI process.<sup>21-22</sup> The need for low cost CMC required the development of short time and cost-effective processes. In this paper a hybrid process was studied to develop a fully dense matrix which is able to slow down oxygen diffusion towards the oxidation prone carbon fibers by healing the cracks. This process consists in (i) depositing a pyrocarbon mechanical fuse and a SiC diffusion barrier on carbon-fibers by CVI, (ii) introducing boron carbide and alumina powders into the fiber-preform by slurry infiltration, (iii) forming a porous carbon xerogel network between the powder particles by a sol-gel process and, next, (iv) consolidating the fiber-preform by reactive melt infiltration of silicon which bonds alumina and boron carbide particles and react with the porous carbon to form silicon carbide (equation 5).



The self-healing matrix fabricated is then made of reaction bonded boron carbide (RBBC), reaction bonded silicon carbide (RBSC), residual free silicon and alumina phases.

In this study, aluminium element is introduced in the matrix to reduce the volatilisation of boron species at high temperature in the presence of water vapor.<sup>23</sup>

The processing and properties of reaction bonded silicon carbide, reaction bonded boron carbide and composites processed by liquid silicon infiltration have been reported by several authors.<sup>35-79</sup>

One of the main challenges in processing reaction-bonded silicon carbide is that the porosity of carbon to be infiltrated must be low enough to minimize free silicon content, but high enough to avoid shocking off phenomena i.e. the stop of silicon

impregnation due to the full filling of the porosity by the formed silicon carbide phase. The minimum amount of porosity required to avoid shocking off phenomena depends of the density of the carbon and can be calculated by the formula [1],<sup>48</sup> where  $V_i$ ,  $M_i$  and  $d_i$  are respectively the volume fraction, the molar weight and the density of the species  $i$ .

$$V_{\text{SiC}} = \frac{M_{\text{SiC}} \cdot V_c \cdot d_c}{M_c \cdot d_{\text{SiC}}} \quad [1]$$

In the case of carbon xerogel the density was measured and its value is around 1.65. By assuming that the volume fraction of SiC is maximum ( $V_{\text{SiC}} = 1$ ),  $V_c$  calculated equal 58% and, as a result the porosity has to be higher than 42% to avoid shocking-off phenomena.

The carbon phase is usually obtained by the pyrolysis of phenolic resin or pitch. The pyrolysis of pitch leads to the covering of the pore surfaces whereas the pyrolysis of resin usually leads to pieces of cokes which cannot be totally transformed into SiC by reaction with silicon (Figure 52).<sup>56</sup> Porous carbon can be obtained from furfurylique resin and foaming agent as patented by Hucke.<sup>57</sup>

In this work, porous carbon is formed by a sol-gel process from resorcinol and formaldehyde to form a RF xerogel.<sup>58</sup> This method was chosen for its ability to easily tailor the porosity of the carbon xerogel by adjusting the synthesis parameters (amount of reactants, nature and amount of catalyst, gelification, drying and pyrolysis parameters). The microstructure is schematically represented in Figure 52 and is based on a continuous silicon carbide networks to allow good strength at high temperature and to limit matrix creep.

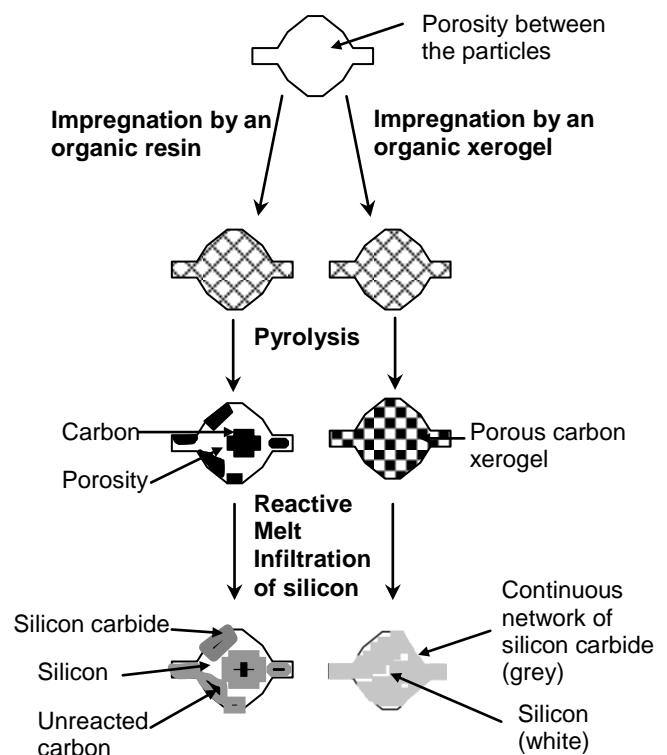


Figure 52. Illustration of the microstructures of reaction bonded silicon carbide (RBBC) obtained from resin and from carbon xerogel.



The aims of this paper are, firstly, to present and discuss the different steps of the hybrid process developed as well as some chemical, physical and mechanical properties of the fabricated CMC and, secondly to compare the mechanical properties of the CMC processed by our short time, scalable, cost-effective hybrid process developed with the ones processed by the costly but high effective CVI process.

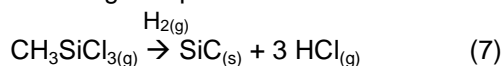
## EXPERIMENTAL

### Fiber preforms and interphases

The main characteristics of Ex-PAN carbon fibers are given in Table V. As it is well known that fiber/matrix bonding is a key factor controlling performances of ceramic matrix composites,<sup>26-28</sup> a pyrocarbon interphase (PyC<sub>i</sub>) was deposited on the fiber surface from a hydrocarbide gaseous precursor in order to arrest and deflect the matrix microcracks and to insure a load transfer function.

Density (g/cm <sup>3</sup> )	Tensile strength (MPa)	Young modulus (GPa)	Failure strain (%)	CTE (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	Thermal conduct. (W.m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
1.77	2100-2400	230-297	1.05-0.71	-0.1 // 10 ⊥	17

To minimize possible chemical reactions of carbon fibers with silicon melt during the fabrication, a SiC coating was deposited on the PyC interphases by CVI according to equation 7.



### Slurry preparation

Commercial boron carbide (grade F15, HC Starck) and alumina (Alfa Aesar) powders were used and their size distribution are reported in Figure 53. Mixed boron carbide+alumina aqueous suspensions were prepared using electrosteric dispersion mechanism by the addition of polyethylenimine dispersant (PEI, Sigma-Aldrich). Suspension compositions are given in Table 6.

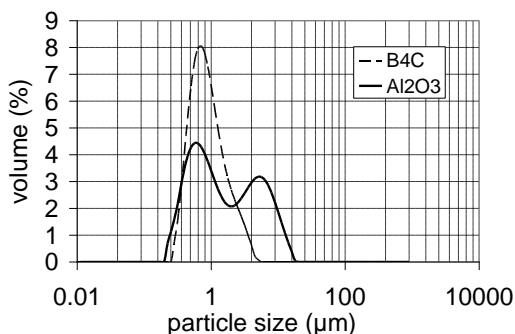


Figure 53. Particle size distribution of the powders

Table 6. Composition of the suspension

28 vol.% B <sub>4</sub> C + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> suspension
Solvent = deionized water
(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / B <sub>4</sub> C) weight ratio = 0.2
PEI = 1.5 wt.% of dry powders

### Introduction of the ceramic particles into the fiber preforms

Different techniques can be used to introduce ceramic particles inside fiber preforms from colloidal suspensions: Electrophoresis Impregnation (EPI),<sup>34</sup> submicronic powder aspiration<sup>29</sup> and slurry infusion under vacuum. This last method was chosen in this work for its ability to be easily transposed at plant-level to impregnate preforms with complex shape. The impregnated preforms were then dried during 48h at 25°C.

### Formation of porous carbon inside the preform

Xerogels with different synthesis parameters were studied to find the more appropriate one for the impregnation by liquid silicon and the conversion in silicon carbide. The molar resorcinol / formaldehyde ratio (R/F) was fixed to 1/2, the solid content (R%) was varied from 20 to 40 % and the catalyst (sodium carbonate) content was given by the molar resorcinol / catalyst ratio (R/C) and varied in the range [2000, 5000].

Resorcinol was added to formaldehyde and the mixture was stirred for 15 min. Sodium carbonate was dissolved in deionised water to form a separate solution. The two solutions were then mixed and stirred during 24 hours, introduced in the fiber preform and left 1 hours under vacuum, then a gelification period in a closed system at 65°C during 48 hours happened followed by a drying period at 85°C during 48 hours and a pyrolysis step in argon atmosphere at 950°C.

### Fiber-preforms densification by Silicon Melt Infiltration (MI)

The experimental arrangement used to realize infiltration of silicon inside the fiber preform is schematically shown in Figure 54.

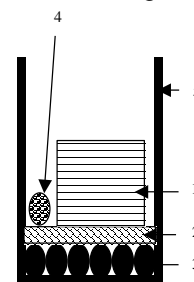


Figure 54. Experimental arrangement used to realize the infiltration of silicon inside the fiber-preforms. (1) fiber-preform ; (2) carbon weaving ; (3) silicon lumps ; (4) zirconium lump ; (5) BN-covered carbon crucible

The utilization of a carbon-weaving between the fiber-preform and silicon aims to avoid machining of the composite after the elaboration. The zirconium lump is used to obtain a low partial pressure of oxygen during the thermal treatment ( $p_{\text{Zr}/\text{ZrO}_2} = 10^{-}$

<sup>24</sup>atm) in order to avoid oxidation of the surface of the melt and to promote wetting.

The melt infiltration was realized under vacuum during 30 min at a temperature slightly above the melting point of silicon. Indeed, to avoid to trap some gaseous species inside the material, it is necessary that the flow of silicon raising by capillarity inside the material be low enough.<sup>30</sup> A low flow can be achieved by a low  $\sigma/\eta$  ratio where  $\sigma$  and  $\eta$  are respectively the interfacial tension and the viscosity of the melt (Figure 55).<sup>33</sup> Thus, the melt infiltration was conducted at 1420°C.

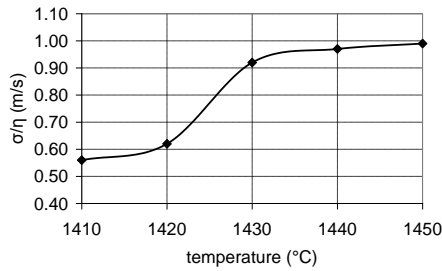


Figure 55. Evolution of  $\sigma/\eta$  ratio vs temperature for silicon melt (according to Kimura *and al.*<sup>31</sup> and Terashima *and al.*<sup>32</sup>)

### Characterization

The microstructures were characterized by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy on polished and HF-HNO<sub>3</sub> chemical-

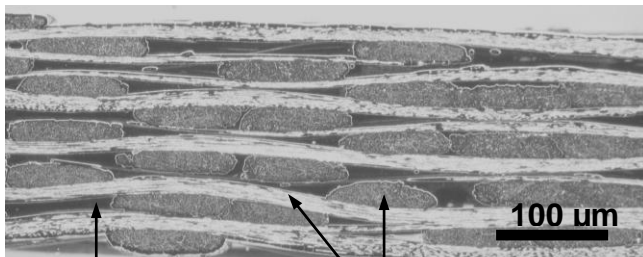
etched surfaces (Quanta 400 FEG, FEI; EDAX). Porosity was determined by Hg-porosimetry (Micromeritics, AutoPore IV). Crystalline phases were determined from powders by X-ray diffraction patterns obtained in a  $\theta$ - $\theta$  Bragg-Brentano configuration (D8 advance, Bruker). Mechanical properties at room temperature were determined by bending tests and tensile tests. Three point bending tests were performed on 45x12x2.5 mm<sup>3</sup> parallelepiped samples with a crosshead speed of 0.5 mm/min and a span of 30 mm (Model 5569, Instron Corp). Tensile tests were based on unloading-reloading cycles at several levels of strain in order to follow (i) changes in the damage with change in the longitudinal elastic modulus and (ii) the intensity of the work of friction occurring at the interfaces which is related to the hysteresis loops.

### RESULTS AND DISCUSSION

#### Introduction of the ceramic powders and formation of the porous carbon network into the fiber preforms

After the under-vacuum slurry infusion step, the inter-tows porosity of the preform is filled homogeneously by the mineral charges, as can be seen from Figure 56.

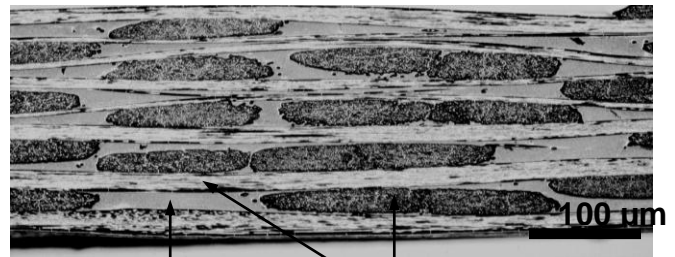
Xerogel with different porosity were prepared and impregnated by melted silicon (Figure 57).



Porosity

Fiber tows

(a)

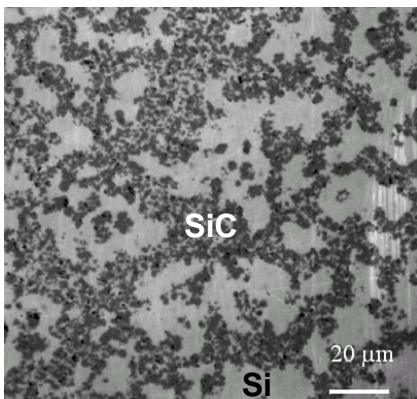


Ceramic powder

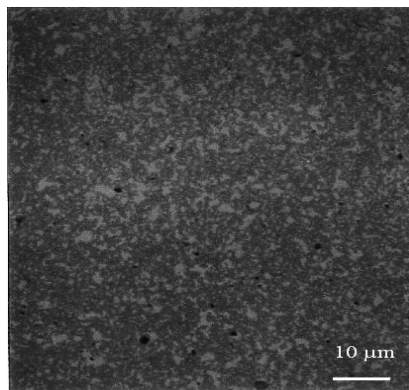
Fiber tows

(b)

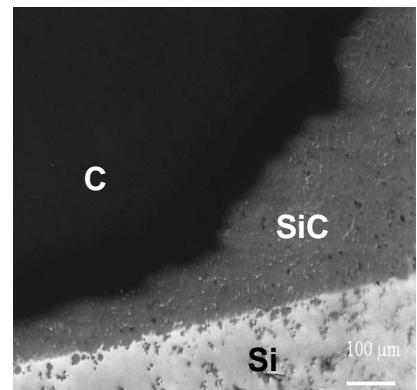
Figure 56. Micrographs of fiber preforms (a) before impregnation by the ceramic powders and (b) after impregnation. B<sub>4</sub>C+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders correspond to light grey contrast between the tows in (b).



(a)



(b)



(c)

Figure 57. Optical microstructure of reaction bonded silicon carbide from carbon xerogel with initial porosity of (a) 78%, (b) 62%, and (d) 36%. Silicon corresponds to the light grey contrast and silicon carbide to the dark grey contrast.

It clearly appears from Figure 57 that the dimension, the interconnectivity and the content of free silicon can be tailored by properly choosing the porosity of the initial carbon xerogel. When the porosity of the xerogel is below 42%, shocking off phenomena occur. The value calculated is in agreement with this fact. Figure 58 shows that the pore size of the porous carbon can also be tailored by adjusting the processing parameters of the xerogel. A microstructure of a carbon xerogel is seen in Figure 59 where the carbon and the porosity networks clearly appear.

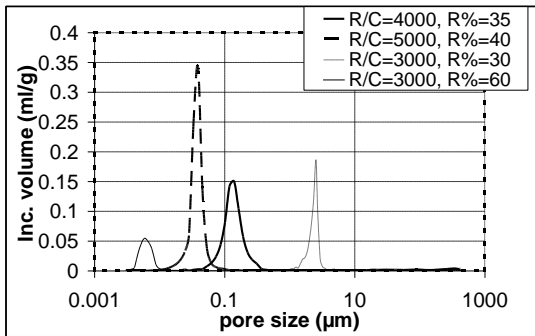


Figure 58. Pore size distribution of different porous carbon xerogels.

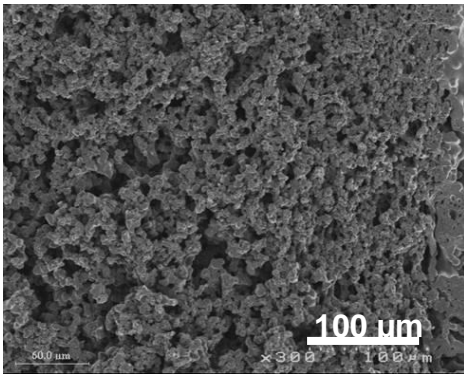
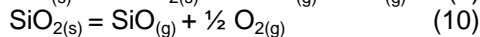
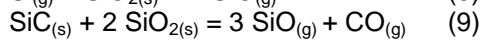


Figure 59. SEM microstructure of a porous carbon xerogel.

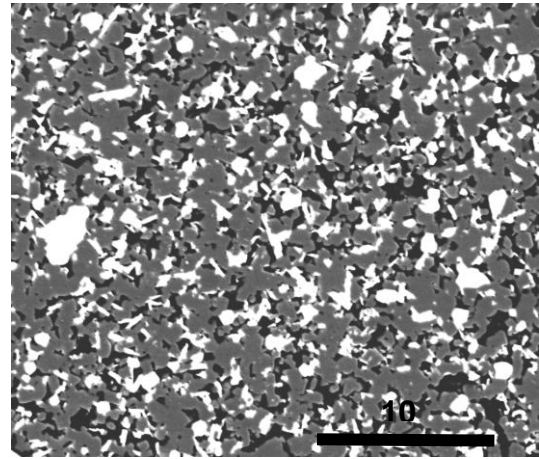
### Fiber-preforms densification by Silicon Melt Infiltration (MI)

Complete infiltration of silicon inside the fiber preform occurs only if a preliminary thermal treatment just below the melt temperature of silicon takes place. During this thermal treatment, species are desorbed from the powders and the silicon carbide coating is desoxygenized (equations 8 to 10). Furthermore, silicon vapor can condensate on the preform surface which will promote its further wetting by the molten silicon.

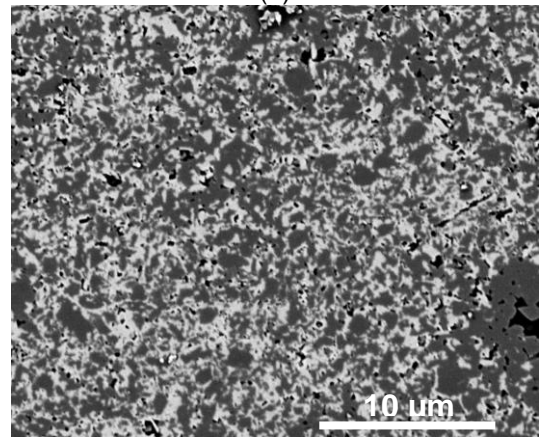


The formation of carbon xerogel inside the preform leads to a continuous network of silicon carbide according to equation (5), which is not the case

without introduction of carbon inside the preform prior to silicon impregnation (Figure 60). The formation of silicon carbide decreases the free silicon content in the materials and hence enhances the mechanical behavior in temperature. Silicon carbide in the composite prepared without carbon xerogel is formed by a dissolution-precipitation mechanism.<sup>60</sup>



(a)



(b)

Figure 60. Microstructure of the matrix of the composite after liquid silicon infiltration (a) without addition of carbon xerogel, (b) with carbon xerogel. Samples etched in HF/HNO<sub>3</sub> solution to remove free silicon. Boron carbide corresponds to the dark grey contrast, silicon carbide to the white in (a) and light grey contrast in (b).

The porosity distribution of the fiber preform at the different state of its process is presented in Figure 61 and the microstructure of the composites in Figure 62. The pore size inside the tow of the fiber preform is between 0.1 to 10 μm whereas the inter-tows porosity size is between 10 to 300 μm. The boron carbide and alumina powders are present inside the inter-tows matrix but not in the intra-tow matrix. This is due to a too low pore size entrance for the powders. After the powder introduction, the pore size of the preform is mainly around 0.08 μm and is filled by carbon xerogel after its introduction and its pyrolysis.

The dense matrix is made of boron carbide, silicon carbide, free silicon, alumina and it fills homogeneously the inter-tows porosity of the fiber-preform. The intra-tow porosity is filled by silicon. No fiber degradation was observed, nor decohesion between the fibers and the matrix. The matrix is in a microcracked state after elaboration due to the coefficient of thermal expansion mismatch between the carbon fibers and the matrix phases. The sealing of these cracks by the self-healing phases in oxidizing conditions was studied.

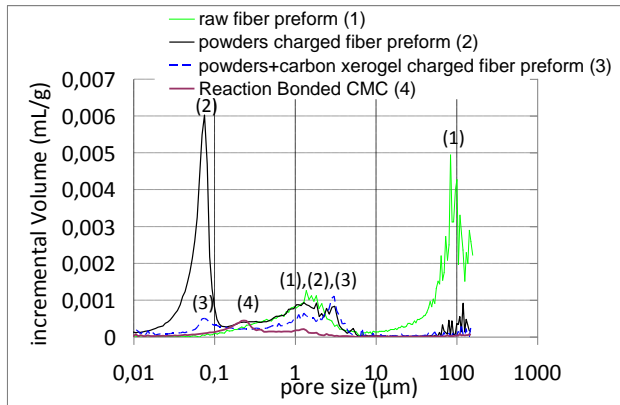
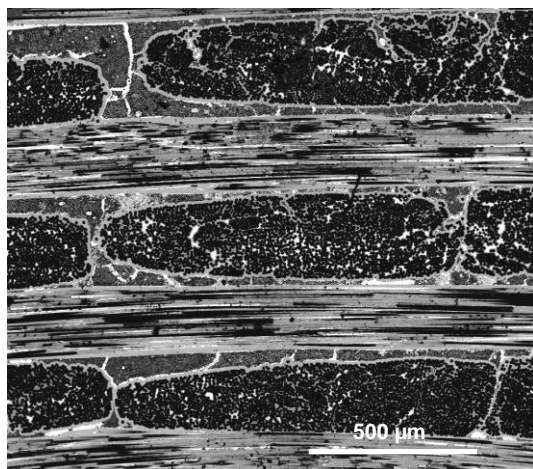
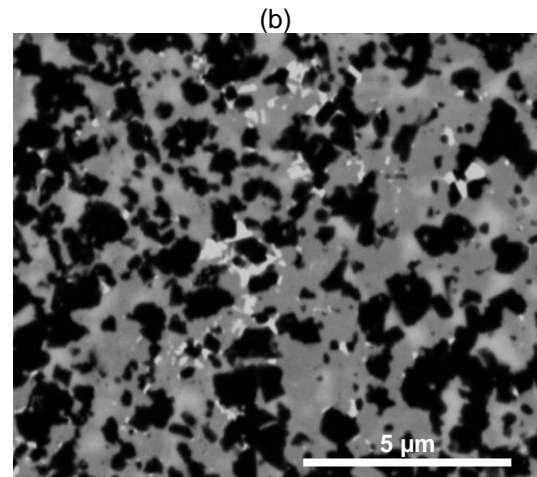
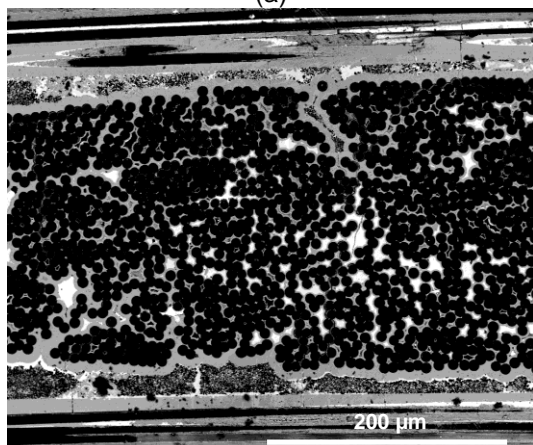


Figure 61. Porosity distribution in the fiber preform at the different states of its process: (a) before the introduction of the powders, (b) after the introduction of the powders, (c) after the formation of carbon xerogel, and, (d) after impregnation by silicon melt.



(a)

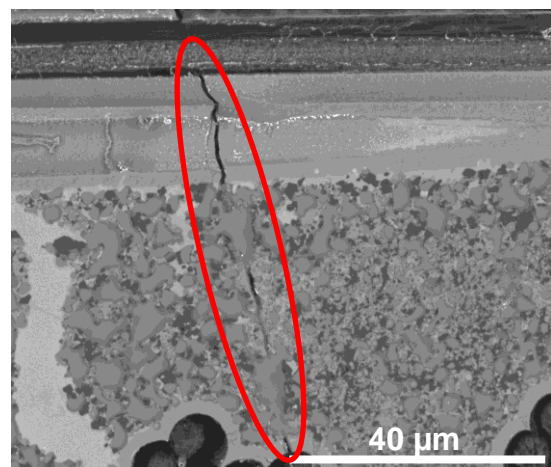


(b)

Figure 62. SEM micrographs of  $C_f/B_4C-SiC-Si-Al_2O_3$  composite processed with carbon xerogel, (a) low, (b) medium, (c) large magnification. Boron carbide corresponds to the dark grey contrast, silicon carbide to the light grey contrast and silicon to the white contrast.

### Self-healing behavior

Figure 63b reveals the morphology of a polished section of the composite exposed 13h at 700°C in air. The healing of the matrix cracks can be clearly observed (encircled on Figure 63). At 700°C the sealing of the cracks is due to the formation of  $B_2O_3$  liquid phase and is favorable to impede the in-depth oxygen diffusion towards the oxidation prone fibers. For oxidation treatment at 600°C during 15 hours the cracks are not fully sealed due to incomplete formation of  $B_2O_3$  (Figure 63a). Indeed, at 600°C, its formation rate remains slow and respectively its volatilization rate significantly high due the reaction of  $B_2O_3$  with moisture in air ( $P_{H_2O} \approx 1$  kPa).<sup>59</sup> For temperature of 1100°C, the cracks are sealed by an amorphous protective and stable Si-B-O-Al phase. Indeed this sealing phase is chemically stable in a purely corrosive environment ( $H_2O/Ar$ ) at 600°C (Figure 64).



(a)

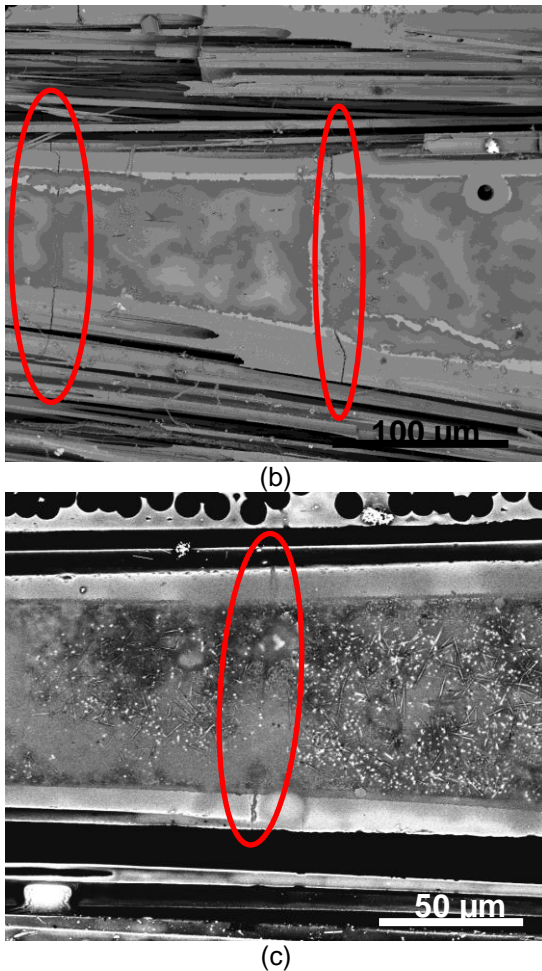


Figure 63. SEM back-scattered micrographs of  $C_f/B_4C-SiC-Si-Al_2O_3$  composite processed with carbon xerogel after oxidation under air at (a)  $600^\circ C-15h$ , (b)  $700^\circ C-13h$ , and (c)  $1100^\circ C-30min$ .

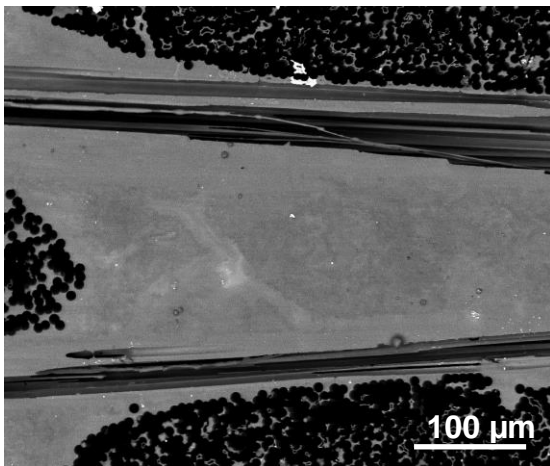


Figure 64. SEM back-scattered micrograph of  $C_f/B_4C-SiC-Al_2O_3-Si$  composite processed with carbon xerogel after oxidation under air at  $1100^\circ C-30min$  and a thermal treatment at  $600^\circ C$  during 70 hours under  $H_2O/Ar$  ( $P_{H_2O}=10$  kPa) to study the stability of the oxide self-healing phase under wet atmosphere.

### Mechanical behavior

The mechanical behavior of the composites studied at room temperature is given in Figure 65. The composites elaborated show a high bending stress

at failure ( $\approx 300$  MPa). At room temperature, there is no significant difference observed between the composite processed with or without carbon xerogel. This can be explained by the facts that the fibers are mainly responsible of the ultimate stress of the composite.

As a result, the tensile mechanical properties at room temperature which will come after were determined on composites processed without formation of carbon-xerogel. The mechanical behavior in temperature of the composite processed with and without carbon xerogel formation will be given in a further paper.

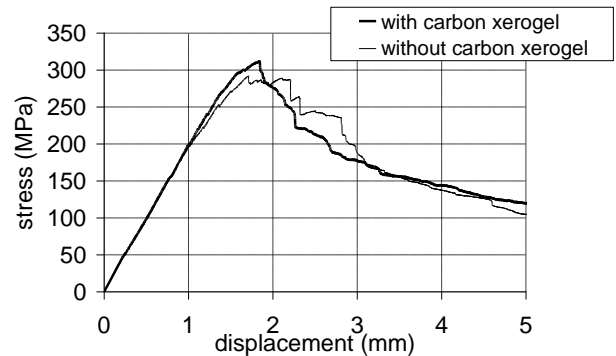


Figure 65. Bending stress at RT of the  $C_f/B_4C-SiC-Si-Al_2O_3$  composites processed with and without carbon xerogel.

From the tensile curves (Figure 66), at the beginning of the tensile loading, no linear elastic behavior is observed which is due to the microcracked state of the composite after processing (Figure 62). . Damage initiation in ceramic-matrix composites is often a critical step in their mechanical behavior. The crack propagation has to be controlled in order to avoid catastrophic rupture. The fact that the composite is already damaged at the end of the processing stage may be considered as a sign that the material is able to withstand further damage. Such a composite exhibits a higher mechanical reliability than undamaged materials.

The loading-unloading cycles indicate an intensification of the hysteresis loops with strain accumulation which is related to a increase of the friction area. The small drop in composite stiffness characterized by the tangent modulus, attests the progressive feature of the damage. The residual strain accumulation after unloading is related to the thermal stress relaxation coming from the processing stage. The composite surface rupture shows multiple crack deviations with the extraction of the fibers (Figure 67). Such a morphology of fracture surface implies a high energy dissipated by friction at the interfaces.

The stress at failure of our composites have to be compared with the stress at failure of our reference composites which are a  $C_f/SiC$  composite and a  $C_f/Si-B-C$  composite with a multilayered self-healing Si-B-C matrix processed by Chemical Vapor

Infiltration. It clearly appears on the Figure 66 that the mechanical behaviour at room temperature of the composite fabricated by the hybrid process is similar to the one of our reference composites processed by CVI.

The next step of our works will be, first, to determine how the formation of a silicon carbide network by the reaction between silicon and carbon xerogel positively influence the mechanical properties in temperatures and, second, to determine the lifetime of the composites processed by our hybrid process under oxidizing conditions and to compare it with the lifetime of carbon fiber reinforced self-healing Si-B-C ceramic matrix processed by CVI [LAM 99]. This will be addressed in a further paper.

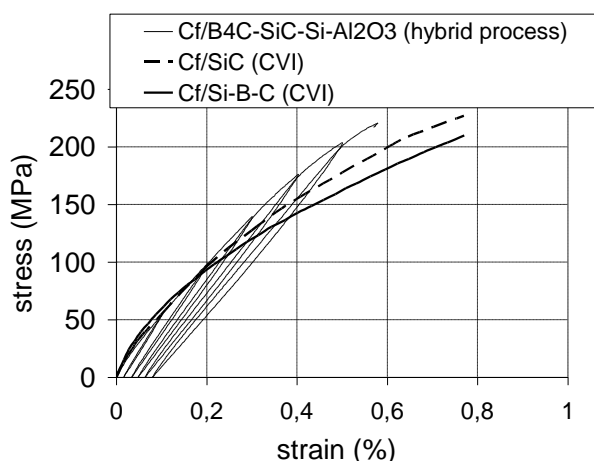


Figure 66 : Tensile stress at RT of the  $C_f/B_4C-SiC-Si-Al_2O_3$  composites fabricated by the hybrid process without carbon xerogel and of our reference composites processed by CVI.

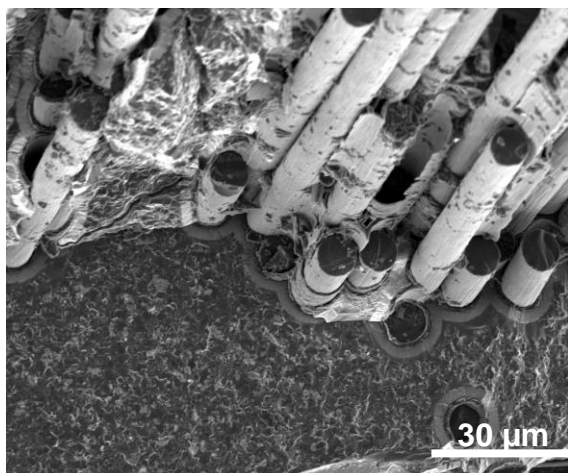


Figure 67 : SEM image of the surface rupture of the CMC showing the fiber debonding from the matrix.

## CONCLUSION

Ceramic matrix composites with a self-healing matrix were successfully processed by a low cost, short-time, near-net-shape and scalable process based on the reactive melt infiltration of silicon into a fiber preform containing boron carbide+alumina powders and a porous carbon xerogel. The microstructure of

the matrix was optimised by properly choosing the porosity of the carbon xerogel to minimize the content of free silicon, to optimize its distribution, and to avoid shocking-off phenomena. The good impregnation of liquid silicon into the preform was possible only if this one was heat-treated at a temperature just below the melting point of silicon. This was attributed to the desorption of gaseous species from the powders and to the desoxidation of silicon carbide coating. The self-healing matrix fabricated is made of reaction-bonded silicon carbide, reaction-bonded boron carbide, and residual free silicon. The ceramic matrix composite processed has a high bending stress at failure ( $\approx 300$  MPa) and has shown its ability to self-healing in oxidizing conditions.

## Acknowledgements

This work was supported by DGA (French Direction Générale pour l'Armement) and SAFRAN-Snecma Propulsion Solide through a grant. The authors acknowledge S. Bertrand (SAFRAN-Snecma Propulsion Solide) for material supply.

## REFERENCES

- <sup>1</sup> R. Naslain, SiC-matrix composites: Nonbrittle ceramics for thermo-structural application, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2**, 75-84 (2005).
- <sup>2</sup> R.H. Jones, D. Steiner, H.L. Heinisch, G.A. Newsome, and H.M. Kerch, Radiation resistant ceramic matrix composites, *J. Nucl. Mater.*, **245**, 87-107 (1997).
- <sup>3</sup> R. Naslain, F. Langlais, G. Vignoles, R. Pailler, The CVI-process: State of the art and perspective, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **27**, 373-86 (2006).
- <sup>4</sup> L.V. Interrante, C. W. Whitmarsh, and W. Sherwood, Fabrication of SiC matrix composites using a liquid polycarbosilane as the matrix source, *Ceram. Trans.*, **58**, 111-18 (1995).
- <sup>5</sup> M. Takeda, Y. Kagawa, S. Mitsuno, Y. Imai, and H. Ichikawa, Strength of a Hi-Nicalon/silicon-carbide-matrix composite fabricated by the multiple polymer infiltration-pyrolysis process, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1579-81 (1999).
- <sup>6</sup> W.B. Hillig, Making ceramic composites by melt infiltration, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73**, 56-62 (1994).
- <sup>7</sup> Y. Katoh, S.-M. Dong, and A. Kohyama, A novel processing technique of silicon carbide-based ceramic composites for high temperature applications, *Ceram. Trans.*, **144**, 77-86 (2002).
- <sup>8</sup> J.-B. Veyret, P. Tambuyser, C. Olivier, E. Bullock, and M.H. Vidal-Setif, Hi-Nicalon reinforced silicon nitride matrix composites, *J. Mater. Sci.*, **32**, 3457-62 (1997).
- <sup>9</sup> Y. Xu, L. Cheng, and L. Zhang, Carbon/silicon carbide composites prepared by chemical vapour infiltration combined with silicon melt infiltration, *Carbon*, **37**, 1179-87 (1999).
- <sup>10</sup> W. B. Hillig, Melt Infiltration Approach to Ceramic Matrix Composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C96-9 (1988).
- <sup>11</sup> K.L. Luthra, R.N. Singh, and M.K. Brun, Toughened Silcomp composites, Process and preliminary properties, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**, 79-85 (1993).
- <sup>12</sup> R. Kochendörfer, Low Cost Processing for C/C-SiC Composites by Means of Liquid Silicon Infiltration, *Key Engin. Mater.*, **164-165**, 451-56 (1999).

- <sup>13</sup> W. Krenkel, Cost Effective Processing of CMC Composites by Melt Infiltration (Lsi-Process), *Ceram. Engin. Sci. Proc.*, **22**, 443 – 54 (2001).
- <sup>14</sup> K. Suzuki, S. Kume, K. Nakano, and T.W. Chou, Fabrication and Characterization of 3D C/SiC Composites via Slurry and PCVI Joint Process, *Key Engin. Mater.*, **164-165**, 113-16 (1999).
- <sup>15</sup> Y. Katoh, A. Kohyama, S. Dong, T. Hinoki, and JJ Kai, Microstructure and properties of liquid phase sintered SiC/SiC composites, *Ceram. Engin. Sci. Proc.*, **23**, 363-70 (2002).
- <sup>16</sup> D. Shaoming, Y. Katoh, and A. Kohyama, Preparation of SiC/SiC Composites by Hot Pressing Using Tyranno-SA Fiber as Reinforcement, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 26–32 (2003).
- <sup>17</sup> L. Filipuzzi, G. Camus, R. Naslain, and J. Thebault, Oxidation Mechanisms and Kinetics of 1D-SiC/C/SiC Composite Materials: I, An Experimental Approach. *Journal of the American Ceramic Society*, **77**: 459–466 (1994)
- <sup>18</sup> Goujard, S., L. Vandenbulcke. 1994. Deposition of Si-B-C materials from the vapor phase for applications in ceramic matrix composites. *Ceram. Trans.* **46**: 925-935. Database on-line. Available from Scopus.
- <sup>19</sup> Lee, K. N., D. S. Fox, R. C. Robinson, and N. P. Bansal. 2001. Environmental barrier coatings for silicon-based ceramics. *High Temperature Ceramic Matrix Composites* : 224-229.
- <sup>20</sup> Ullmann, T., M. Schmücker, H. Hald, R. Henne, and H. Schneider. 2001. Yttrium-silicates for oxidation protection of C/C-SiC composites. *High Temperature Ceramic Matrix Composites* : 230-235.
- <sup>21</sup> Naslain, R. R., R. Paillet, X. Bourrat, S. Bertrand, F. Heurtevent, P. Dupel, and F. Lamouroux. 2001. Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI. *Solid State Ionics* **141-142**: 541-548.
- <sup>22</sup> Lamouroux, F., S. Bertrand, R. Paillet, and R. Naslain. 1999. A multilayer ceramic matrix for oxidation resistant carbon fibers-reinforced CMCs. *Key Engineering Materials* **164-165** 365-368.
- <sup>23</sup> Grente K, Amélioration de la résistance à la corrosion à haute température de composites à matrice céramique élaborés par voie gazeuse, *PhD thesis, University of Bordeaux-France* (2004)
- <sup>24</sup> Darzens, S., G. Farizy, J. Vicens, J. L. Chermant, and J. C. Sanglebocuf. 2001. Multiscale investigation in the creep behavior of SiC-SiBC. *4th High Temperature Ceramic Matrix Composite Conference, HT-CMC IV* : 211-217
- <sup>25</sup> Equation autocatrisation
- <sup>26</sup> R. Naslain, The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites, *Composites Part A*, **29**, 1145–55 (1998).
- <sup>27</sup> J.F. Després, and M. Monthieux, Mechanical properties of C/SiC composites as explained from their interfacial features, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **15**, 209-24 (1995).
- <sup>28</sup> R. Boccaccini, C. Kaya, and K. K. Chawla, Use of electrophoretic deposition in the processing of fibre reinforced ceramic and glass matrix composites: a review, *Composites Part A: Appl. Sci. Manufacturing*, **32**, 997-06 (2001).
- <sup>29</sup> C. Bernard, C. Robin-Brosse, Method of densification of a porous substrate by a matrix containing carbon, *European Patent EP0495700*.
- <sup>30</sup> J.C Ichard, Ceramic matrix composite with a high thermal conductivity, *PhD Thesis (text in french), University of Bordeaux1-France* (2002).
- <sup>31</sup> S.Kimura, K.Terashima, A review of measurement of thermophysical properties of silicon melt, *Journal of Crystal Growth*, **180**, 1997, 323-333.
- <sup>32</sup> Terashima Surface tension variation of molten silicon measured by ring tensiometry technique and related temperature and impurity dependence, *Japanese Journal of Applied Physic*, **39**, 2000, 6487-6492.
- <sup>33</sup> E.O.Einset, Capillary infiltration rates into porous media with applications to Silcomp processing, *Journal of the American Ceramic Society*, **79**, 2, 1996, 333-338.
- <sup>34</sup> N.Eustathopoulos, M.G.Nicholas, B.Drevet, Wettability at high temperatures, Pergamon Materials Series 3, Ed. by R.W.Cahn, Elsevier Science, 1999.
- <sup>35</sup> Popper, The preparation of dense self-bonded silicon carbide, in *Special Ceramics*, Heywood Press, London, 1960, 209-219.
- <sup>36</sup> C.W.Forrest, P.Kennedy, J.V.Shennan, The fabrication and properties of self-bonded silicon carbide, *Special Ceramics*, Ed by P.Popper, **5**, 1972, 99-123.
- <sup>37</sup> H.Zhou, J.E.Webb, R.N.Singh, Elevated temperature mechanical properties of compositionally varied Si/SiC composites, *Advanced in Ceramic-Matrix Composites III*, Ed. by N.P. Bansal and J.P. Singh, 1996.
- <sup>38</sup> W.B.Hillig, R.L.Mehan, C.R.Morelock, V.J.DeCarlo, W.Laskow, Silicon/silicon carbide composites, *American Ceramic Society Bulletin*, **54**, 12, 1975, 1054-1056.
- <sup>39</sup> K.L.Luthra, R.N.Singh, M.K.Brun, Toughened Silcomp composites-Process and preliminary properties, *American Ceramic Society Bulletin*, **72**, 7, 1993, 79-85.
- <sup>40</sup> M.Singh, R.Pawlik, J.A.Salem, D.R.Behrendt, Mechanical properties of reaction-formed silicon carbide ceramic containing silicon and refractory disilicide phases, *Advances in Ceramic Matrix Composites*, *Ceramic Transactions*, Ed. by J.P. Bansal, **38**, 1991, 349-359.
- <sup>41</sup> R.Gadow, M.Speicher, Manufacturing of ceramic matrix composites for automotive applications, *Advances in Ceramic Matrix Composites VII*, Ed. by N. P. Bansal, **128**, 2001, 25-41.
- <sup>42</sup> Y.Pan, J.L.Baptista, The infiltration of cobalt silicides into silicon carbide preforms, *Journal of the European Ceramic Society*, **18**, 1998, 201-207.
- <sup>43</sup> Chiang, Y.-., Messner, R.P., Terwilliger, C.D. & Behrendt, D.R. 1991, "Reaction-formed silicon carbide", *Materials Science and Engineering A*, vol. 144, no. 1-2, pp. 63-74.
- <sup>44</sup> Messner, R.P. & Chiang, Y. 1990, "Liquid-phase reaction-bonding of silicon carbide using alloyed silicon-molybdenum melts", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 5, pp. 1193-1200.
- <sup>45</sup> nster, J., Moztarzadeh, F. & Heinrich, J.G. 2007, "Development of a high temperature Cf/XSi<sub>2</sub>-SiC (X = Mo, Ti) composite via reactive melt infiltration", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 2-3, pp. 1229-1235.
- <sup>46</sup> Q.Zhu, K.Shobu, High temperature mechanical properties of SiC-Mo<sub>5</sub>(Si,Al)<sub>3</sub>C composites, *Journal of the American Ceramic Society*, **84**, 2, 2001, 413-419.
- <sup>47</sup> C.R.Morelock, Infiltration of Mo-containing material with silicon, US patent N°4.626.516, 1986.
- <sup>48</sup> M.Singh, D.R.Behrendt, Effect of carbon preform pore volume and infiltrants on the composition of reaction formed silicon carbide materials, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, **2**, 2, 1994, 117-123.
- <sup>49</sup> P.Sangsuwan, S.N.Tewari, J.E.Gatica, M.Singh, R.Dickerson, Reactive infiltration of silicon melt through microporous amorphous carbon preforms, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **30B**, 1999, 933-944.

- <sup>50</sup> Y-M.Chiang, R.P.Messner, C.D. Terwilliger, D.R.Behrendt, Reaction formed silicon carbide, *Materials Science and Engineering*, A144, 1991, 63-74.
- <sup>51</sup> M.Speicher, R.Gadow, Optimized morphological design for silicon infiltrated microporous carbon preforms, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 21, 3, 2000, 485-492.
- <sup>52</sup> P.Greil, T.Lifka, A.Kaindl, Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood: 1-processing and microstructure, *Journal of the European Ceramic Society*, 18, 1998, 1961-1973.
- <sup>53</sup> D.W.Shin, S.S.Park, Y-H.Choa, K.Niihara, Silicon/silicon carbide composites fabricated by infiltration of a silicon melt into charcoal, *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 11, 1999, 3251-3253.
- <sup>54</sup> W.B.Hillig, Melt infiltration-A generic process for making ceramic matrix composites, *Ceramic Matrix Composites*, Ed. N.P. Bansal, *Ceramic Transactions*, 38, 1993, 3-26.
- <sup>55</sup> E.Fitzer, R.Gadow, Investigations of the reactivity of different carbons with liquid silicon, *Proceedings of International Symposium on Ceramic Components for Engine*, 1983, 561-572.
- <sup>56</sup> Si + brai
- <sup>57</sup> E.E.Hucke, Composite bodies comprising a continuous framework and an impregnated metallic material and methods of their production, US patent N°3.235.346, 1966.
- <sup>58</sup> I. Matos, S. Fernandes, L. Guerreiro, S. Barata, A.M. Ramos, J. Vital, and I.M. Fonseca, The effect of surfactants on the porosity of carbon xerogels, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 92, 1-3, 38-46 (2006).
- <sup>59</sup> Hayun, S., Dilman, H., Dariel, M.P. & Frage, N. 2009, "The effect of aluminum on the microstructure and phase composition of boron carbide infiltrated with silicon", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 118, no. 2-3, pp. 490-495.
- <sup>60</sup> Hayun, S., Weizmann, A., Dariel, M.P. & Frage, N. 2010, "Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 4, pp. 1007-1014.
- <sup>61</sup> Hayun, S., Weizmann, A., Dariel, M.P. & Frage, N. 2009, "The effect of particle size distribution on the microstructure and the mechanical properties of boron carbide-based reaction-bonded composites", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 6, no. 4, pp. 492-500.
- <sup>62</sup> Mallick, D., Kayal, T.K., Ghosh, J., Chakrabarti, O.P., Biswas, S. & Maiti, H.S. 2009, "Development of multi-phase B-Si-C ceramic composite by reaction sintering", *Ceramics International*, vol. 35, no. 4, pp. 1667-1669.
- <sup>63</sup> W.Krenkel, J.Fabig, Tailoring of microstructure in C/C-SiC composites, proceedings of ICCM-10, Whistler B.C., Canada, 4, 1995, 601-609.
- <sup>64</sup> R.Kochendörfer, Low cost processing for C/C-SiC composites by means of liquid silicon infiltration, *Key Engineering Materials*, 164-165, 1999, 451-456.
- <sup>65</sup> K.L.Luthra, R.N.Singh, M.K.Brun, Toughened Silcomp composites-Process and preliminary properties, *American Ceramic Society Bulletin*, 72, 7, 1993, 79-85.
- <sup>66</sup> K.L.Luthra, G.S.Corman, Melt infiltration SiC/SiC composites for gas turbine applications, *High Temperature Ceramic Matrix Composite (HTCMC-IV)*, Ed. by W.Krenkel, R.Naslain, H. Schneider, Wiley-VCH, Germany 2001, 744-753.
- <sup>67</sup> J.D.Steibel, G.S.Corman, R.C. Schikner, A.Szweda, Article and method for making complex shaped preform and silicon carbide composite by melt infiltration, US patent N°6.024.898, 2000.
- <sup>68</sup> M.K.Brun, W.A.Morrison, Method of infiltration forming a silicon carbide body with improved surface finish, US patent N°5.205.970, 1993.
- <sup>69</sup> W.B.Hillig, C.R.Morelock, Method of making molten silicon infiltration reaction products, US patent N°4.238.433, 1980.
- <sup>70</sup> G.S.Corman, M.K.Brun, K.Lluthra, SiC fiber reinforced SiC-Si matrix composites prepared by melt infiltration (MI) for gas turbine engine applications, *International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition*, Indianapolis, 1999.
- <sup>71</sup> S-K.Lau, S.J.Calandra, R.W.Ohnsorg, Process for making silicon carbide reinforced silicon carbide composite, US patent N°5.840.221, 1998.
- <sup>72</sup> D.Brewer, HSR/EPM combustor materials development program, *Materials Science and Engineering A*, 261, 1999, 284-291.
- <sup>73</sup> A.J.Dean, G.S.Corman, B.Bagepalli, K.I.Luthra, PS.DiMascio, R.M.Orenstein, Design and testing of CFCC shroud and combustor components, *International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition*, Indianapolis, 1999.
- <sup>74</sup> T.Kameda, S.Suyama, A.Sayano, M.Asayama, Y.Hayakawa, Ceramic matrix composite and method of manufacturing the same, US patent N°5.955.391, 1999.
- <sup>75</sup> T.Kameda, Y.Itoh, Fabrication and mechanical properties of reaction sintered silicon carbide matrix composite, *Key Engineering Materials*, 164-165, 1999, 95-98.
- <sup>76</sup> Rosenlöcher, J., Feldmann, M. & Greil, P. 1997, *Non-oxide CMC formation by reactive melt infiltration*, *Key Engineering Materials*, 132-136, 1882-1885, 1997.
- <sup>77</sup> A.D.Mahale, R.K.Prud'homme, L.Rebenfeld, Characterization of voids formed during liquid impregnation of non woven multifilament glass networks as related to composite processing, *Composites Manufacturing*, 4, 4, 1993, 199-207. F.A.L.
- <sup>78</sup> Dullien, Capillary and viscous effects in porous media, *Handbook of Porous Media*, ed. by K.Vafai, Marcel Dekker, New-York, 2000, 53-111.
- <sup>79</sup> E.O.Einset, Capillary infiltration rates into porous media with applications to Silcomp processing, *Journal of the American Ceramic Society*, 79, 2, 1996, 333-338.
- <sup>80</sup> E. Garrite, Etude de l'oxydation/corrosion des composites céramiques, *PhD Thesis, University of Bordeaux-France*, 2007.



## **CONCLUSION GENERALE**

Les composites à matrice céramique sont des matériaux pouvant être utilisés comme pièces de structure à des températures allant jusqu'à 1500°C. L'introduction d'un renfort fibreux, le plus souvent en carbone ou en carbure de silicium, au sein d'une matrice céramique permet de palier à la faible ténacité intrinsèque des céramiques. L'obtention de CMC présentant un comportement non fragile repose sur la présence d'une interphase lamellaire ou poreuse entre les fibres et la matrice. Cette interphase permet de moduler le transfert de charges de la matrice vers les fibres et d'obtenir la déviation des fissures avant que celles-ci n'atteignent les fibres. Des pièces fiables en CMC peuvent donc être élaborées. Les domaines d'application principaux faisant appel au CMC sont le secteur de l'aéronautique, de l'aérospatial et de l'énergie. Les CMC sont classiquement élaborés suivant (i) la voie gazeuse (CVI : Chemical Vapor Infiltration), (ii) des voies liquides (PIP : polymère Imprégnation and Pyrolysis ou (R)MI : (Reactive) Melt Infiltration Process), (iii) la voie céramique mettant en œuvre l'imprégnation des renforts fibreux par des particules céramiques puis la densification des composites par un traitement thermique sous pression. Chacun de ces procédés présente des avantages et des inconvénients, aussi des procédés hybrides basés sur la combinaison des différentes voies ont été développés afin d'essayer d'associer les avantages de chacun de ces procédés.

Un des challenges important en terme de conception de matériaux est d'obtenir des composites capables de résister aux agressions chimiques extérieures (atmosphère oxydante, gaz corrosifs,...). Pour ce faire des composites présentant des interphases autocicatrisantes ont été élaborés. Le principe d'autocicatrisation repose sur la faculté que des phases, le plus souvent borées ou siliciurées, ont pour former une phase vitreuse fluide sous l'effet de la température et de l'oxygène, qui vient combler les fissures matricielles donnant ainsi au composite son caractère autocicatrisant. Certaines applications nécessitent des composites présentant une faible porosité afin que ces derniers possèdent une conductivité thermique élevée et une bonne herméticité vis à vis des fluides (ex. : fluide de refroidissement des centrales nucléaires). L'obtention d'une matrice autocicatrisante parfaitement dense par CVI serait particulièrement long et coûteux à obtenir du fait des caractéristiques intrinsèques de la voie gazeuse. L'objectif de cette thèse a donc consisté à obtenir par des procédés hybrides des composites à matrice céramique autocicatrisante parfaitement denses.

Pour répondre à ce cahier des charges 2 procédés ont été étudiés pendant cette thèse.

Les procédés étudiés font appels à 3 étapes dont les 2 premières étapes sont communes à chacun des procédés :

(i) dépôt d'interphases dual de pyrocarbone et de carbure de silicium par CVI autour des fibres, (ii) introduction de particules céramiques au sein de préformes fibreuses par infusion de suspensions céramiques, (iii) consolidation soit par frittage flash (Spark Plasma Sintering) pour le premier procédé étudié, soit par imprégnation de silicium liquide pour le deuxième procédé étudié.

Dans le cadre des CMC consolidés par frittage flash, la matrice élaborée est une matrice à base de nitrure de silicium. Des composites  $C_f/Si_3N_4$  et  $SiC_f$  (Hi-Nicalon) /  $Si_3N_4$  ont ainsi été élaborés :

Dans un premier temps des préformes à fibres continues multidirectionnelles ont été traitées par CVI afin de déposer une interphase de pyrocarbone et un revêtement de carbure de silicium, puis dans un second temps, des suspensions colloïdales concentrées et stables de  $Si_3N_4$  + ajouts de frittage ( $Al_2O_3$  et  $Y_2O_3$ ) ont été préparées, la dispersion des particules étant assurée par des mécanismes de types électrostatiques. Les charges céramiques ont été introduites par infusion au sein de préformes fibreuses à partir de ces suspensions. Enfin, dans une troisième étape, les préformes fibreuses ont été consolidées par frittage flash. La réaction entre les fibres de carbone et les phases matricielles a pu être évitée en limitant le relâchement gazeux durant le frittage par un choix adapté des conditions de densification. La densification de la matrice a pu être obtenue par un traitement thermique de 2 minutes à 1650°C. Les composites à fibres de carbone élaborés présentent une matrice inter-fil homogène et dense ainsi qu'un comportement mécanique de type élastique endommageable et une contrainte à rupture en flexion voisine de 250MPa. Les composites à fibres  $SiC$  de deuxième génération (Hi-Nicalon) présente un comportement fragile ainsi qu'une contrainte à rupture en flexion de 150MPa. L'observation des microstructures de ces composites montre que ce comportement est lié à une dégradation chimique et physique des fibres.

La phase autocicatrisante  $TiB_2$  a ensuite été rajoutée au  $Si_3N_4$  afin d'obtenir des composites  $C_f/Si_3N_4+TiB_2$ . Les paramètres de densification par frittage flash ont été adaptés. Nous avons ainsi pu obtenir des composites denses présentant un comportement élastique endommageable et une contrainte à rupture en flexion voisine de 300MPa. L'augmentation de la contrainte à rupture, à déformation équivalente, par rapport aux composites sans  $TiB_2$  est liée à la plus grande rigidité de la matrice due au fort module d'Young du  $TiB_2$ . Le comportement autocicatrisant du composite en atmosphère oxydante a pu être observé.

Dans le cadre des CMC consolidés par imprégnation de silicium liquide, les phases matricielles qui ont été retenues dans cette étude sont le  $B_4C$ , le  $SiC$  et le  $C$ . Les préformes fibreuses, dont les fibres ont été revêtues d'une interphase de pyrocarbone et d'un revêtement de carbure de silicium, ont été imprégnées par infusion à partir d'une suspension colloïdale concentrée de  $B_4C$  et par un sol précurseur d'un xérogel de carbone. Les paramètres d'élaboration du xérogel ont été choisis afin de permettre à la fois une bonne imprégnation par le silicium en évitant le phénomène de shocking off et pour limiter le taux de silicium libre dans le composite. Après séchage, gélification et pyrolyse du gel au sein des préformes, celles-ci ont été consolidées par imprégnation de silicium liquide. Il a été montré qu'un traitement thermique des préformes, préalable à l'imprégnation par le silicium, était nécessaire afin de permettre une bonne imprégnation de celui-ci. Lors de ce traitement thermique, des espèces chimiques se désorbent de la préforme fibreuse. Leur désorption préalable à l'imprégnation par le silicium permet d'éviter la formation de porosité au sein de la matrice.

Les composites  $C_f/B_4C-SiC-Si$  obtenus présentent un comportement élastique endommageable avec une contrainte à rupture en traction de 220 MPa. Il a été montré que le comportement mécanique à température ambiante de ces composites était semblable aux composites  $C_f/SiC$  et  $C_f/Si-B-C$  élaborés par CVI par Snecma Propulsion Solide. La capacité du composite à s'autocicatriser en conditions oxydantes a aussi été montrée.

Chacun des procédés développés et étudiés pendant cette thèse permet d'obtenir des CMC présentant de bonnes propriétés mécaniques et avec une matrice céramique complètement dense. Chaque procédé présente des avantages et des inconvénients qui sont présentés et discutés ci après.

La densification par SPS permet d'obtenir des CMC denses de formes simples pour des temps de production très court. Ce procédé ouvre, pour la formulation de la matrice, le champ de formulation considérablement large que constituent les céramiques structurales et fonctionnelles élaborées par « métallurgie des poudres ». La diversité des propriétés et des applications des céramiques structurales et fonctionnelles peut permettre d'aboutir au développement de nouveaux CMC « sur mesure » (Material Design). La limitation de ce procédé concerne la taille des pièces qu'il est possible d'obtenir de part la limitation technologique actuelle des machines disponibles. De plus, la réalisation de pièces de forme complexe peut être problématique par ce procédé.

Le procédé d'infiltration de silicium liquide permet d'obtenir des CMC denses, de formes complexes sans limitation de taille et aux côtes finales.

Les deux procédés développés requièrent l'utilisation de fibres qui soient compatibles avec les températures d'élaboration donc des fibres de carbone ou des fibres de carbure de silicium de deuxième ou troisième génération.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- ALB 98 Albano MP, Garrido LB. *Processing of concentrated aqueous silicon nitride slips by slip casting*. Journal of the American Ceramic Society. 1998;81(4):837-44.
- AND 84 Andrievskii RA. I I Spivak Nitrid Kremniya i Materialy na Ego Osnove (*Silicon Nitride and Materials Based on It*), Metallurgiya, 1984, Moscow
- AND 95 Andrievskii RA. *Silicon nitride: synthesis and properties*, Russian Chemical Reviews, 1995, 64(4), 291-308
- ARI 89 Arienzo M, Orr-Arienzo WA. *Silicon nitride in semiconductor device technology. Preparation and Properties of Silicon Nitride-Based Materials*, Materials Science Forum. 1989;47:228-48.
- AVE 71 Aveston, J., G. A. Cooper, and A. Kelly. 1971. *The Properties of Fibre Composites* : 15-26.
- BAI 07 Bai L, Mao X, Shen W, Ge C. *Comparative study of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders prepared by SHS sintered by spark plasma sintering and hot pressing*. Journal of University of Science and Technology Beijing: Mineral Metallurgy Materials (Eng Ed). 2007;14(3):271-5.
- BAL 95 Baldus, H. -, G. Passing, D. Sporn, and A. Thierauf. 1995. Si-B-(N,C)- A new material for high performance applications. Ceram.Trans. 58: 75-84.
- BAL 97 Baldus, H. -, G. Passing, H. Scholz, D. Sporn, M. Jansen, and J. Göring. 1997. *Properties of amorphous SiBNC-ceramic fibres*. Key Engineering Materials 127-131 177-184.
- BAL 97b Baldus, H. -, G. Passing, H. Scholz, D. Sporn, M. Jansen, and J. Göring. 1997. *Properties of amorphous SiBNC-ceramic fibres*. Key Engineering Materials 127-131 177-184. Beesley, C. P. 1997. The application of CMCs in high integrity gas turbine engines. Key Engineering Materials 127-131 165-174.
- BAN 83 Bando Y. *Weak asymmetry in  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as revealed by convergent-beam electron diffraction*. Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 1983;B39:185-9.
- BAR 98 K.Barral, *Low density organic aerogels by double-catalysed synthesis*, Journal of Non-Crystalline Solids, 225, 1998, 46-50.
- BAR 99 K.Barral, *Elaboration et caractérisation d'aérogels organiques de très faible densité*, Thèse de l'Université de Montpellier II, 1999.
- BAR 81 Barsoum MW, Ownby PD. *The effect of oxygen partial pressure on wetting of SiC, AlN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, in Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems*, P.J. A. and A. Evans, Editors. 1981. p. 457-466.
- BAS 06 Basu B, Raju GB, Suri AK. *Processing and properties of monolithic TiB<sub>2</sub> based materials*. International Materials Reviews. 2006;51(6):352-74.
- BAT 89 Battezzati et al, 1989] : L.Battezzati, A.L.Greer, *The viscosity of liquid metals and alloys*, Acta Metallurgica, 37, 7, 1989, 1791-1802.
- BER 89 Bergstrom L, Pugh RJ. *Interfacial characterization of silicon nitride powders*. Journal of the American Ceramic Society. 1989;72(1):103-9.
- BER 90 m L, Bostedt E. *Surface chemistry of silicon nitride powders: Electrokinetic behaviour and ESCA studies*. Colloids and Surfaces. 1990;49(C):183-97.
- BER 89b Bergstrom L, and RJ. Pugh, *Interfacial characterization of silicon nitride powders*, J. Am. Ceram. Soc., 72, 103-9 (1989).
- BERN Bernard C, C. Robin-Brosse, *Method of densification of a porous substrate by a matrix containing carbon*, European Patent EP0495700.
- BER 98a S.Bertrand, *Amélioration de la durée de vie des composites SiC/SiC à interphases nanoséquentées (PyC/SiC)<sub>n</sub> et (BN/SiC)<sub>n</sub>*, Thèse de l'Université Bordeaux I, N°1927, 1998.
- BER 98b Bertrand, S. 1998. *"Improvement of the Durability of SiC/SiC Composites with Multilayered (PyC-SiC) or (BN-SiC) Interphases"*.
- BER 00 Bertrand, S., C. Droillard, R. Pailler, X. Bourrat, and R. Naslain. 2000. *TEM structure of (PyC/SiC) multilayered interphases in SiC/SiC composites*. Journal of the European Ceramic Society 20, no. 1: 1-13.

- BER 99a Bertrand, S., O. Boisron, R. Pailler, J. Lamon, and R. Naslain. 1999. *(PyC/SiC) and (BN/SiC) nanoscale-multilayered interphases by pressure pulsed-CVI*. Key Engineering Materials 164-165 357-360.
- BER 99b Bertrand, S., R. Pailler, J. Lamon, and R. Naslain. 1999. *SiC/SiC minicomposites with nanoscale (PyC-SiC) multilayered interphases obtained by pressure-pulses CVI*. Advanced Structural Fiber Composites : 149-156.
- BES 95 Besmann, T. M. 1995. *CVI processing of ceramic matrix composites*. Ceram.Trans. 58: 1-12.
- BHA 00a R.T.Bhatt, J.Lang, A.Ducaphe, H.Dukes, J.Sankar, D.Pai, S.Yarmolenko, D.Kelbar, *Effect of temperature on fatigue properties of melt infiltrated ceramic composites*, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 21, 3, 2000, 347-354.
- BHA 00b R.T.Bhatt, J.B.Hurst, J.Z.Gyekenyesi, *Silicon effects on properties of melt infiltrated SiC/SiC composites*, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 21, 3, 2000, 331-338.
- BIL 83 Billy M, Labbe J-, Selvaraj A, Roult G. *Modifications structurales du nitrure de silicium en fonction de la temperature*. Materials Research Bulletin. 1983 ;18(8):921-34.
- BOA 99 Boakye, E., R. S. Hay, and M. D. Petry. 1999. *Continuous coating of oxide fiber tows using liquid precursors: monazite coatings on Nextel 720*. Journal of the American Ceramic Society 82, no. 9: 2321-2331.
- BOC 01 Boccaccini R, C. Kaya, and K. K. Chawla, *Use of electrophoretic deposition in the processing of fibre reinforced ceramic and glass matrix composites: a review*, Composites Part A: Appl. Sci. Manufacturing, 32, 997-06 (2001).
- BOC 97 V.Bock, A.Emmerling, R.Saliger, J.Fricke, *Structural investigation of resorcinol formaldehyde and carbon aerogels using SAXS and BET*, Journal of Porous Materials, 4, 1997, 287-294.
- BOC 98 V.Bock, A.Emmerling, J.Fricke, *Influence of monomer and catalyst concentration on RF and carbon aerogel structure*, Journal of Non-Crystalline Solids, 225, 1998, 69-73.
- BOD 95 Bodet R, X. Bourrat, J. Lamon, and R. Naslain, *Tensile creep behaviour of a silicon carbide-based fibre with a low oxygen content*, J. Mater. Sci., 30, 661-77 (1995).
- BOU 00 E.Bouillon, F.Abbe, S.Goujard, E.Pestourie, G.Habarou, B.Dambrine, *Mechanical and thermal properties of a self-sealing matrix composite and determination of the life time duration*, Ceramic Engineering & Science Proceedings, 21, 2000, 459-467.
- BOU 02 E.Bouillon, F.Lamouroux, L.Baroumes, P.Spriet, G.Habarou, J.C.Cavalier, *An improved long life duration CMC for jet aircraft engine applications*, proceedings of IGTI/ASME TURBO EXPO Land, Sea and Air 2002, Amsterdam, 3-6 June, 2002.
- BRE 86 Brennan, J. J. 1986. *Interfacial characterization of glass and glass-ceramic matrix/Nicalon SiC fiber composites*. Mater.Sci.Res. 20: 549-560.
- BRE 02 Brentnall, W. D., M. Van Roode, P. F. Norton, S. Gates, J. R. Price, O. Jimenez, and N. Miriyala. 2002. *Ceramic gas turbine development at Solar Turbines Incorporated*. Ceramic Gas Turbine Design and Test Experience 1: 155-192.
- BRE 99 D.Brewer, *HSR/EPM combustor materials development program*, Materials Science and Engineering A, 261, 1999, 284-291.
- BRU 93 M.K.Brun, W.A.Morrison, *Method of infiltration forming a silicon carbide body with improved surface finish*, US patent N°5.205.970, 1993.
- BUR 97 Burger P, Duclos R, Crampon J. *Microstructure characterization in superplastically deformed silicon nitride*. Journal of the American Ceramic Society. 1997;80(4):879-85
- CAN 82 Cannon WR, Danforth SC, Flint JH, Haggerty JS, Marra RA. In: SINTERABLE CERAMIC POWDERS FROM LASER-DRIVEN REACTIONS - 1. PROCESS DESCRIPTION AND MODELING. ; 1982. p. 324-30.
- CAR 96 P.Carrère, *Comportement thermomécanique d'un composite de type SiC/SiC*, Thèse de l'Université Bordeaux I, n°1592, 1996.
- CAR 99 Carrère, P., J. Lamon. 1999. *Fatigue behavior at high temperature in air of a 2D woven SiC/SiBC with a self healing matrix*. Key Engineering Materials 164-165 321-324.

- CES 88 Cesarano J, Aksay IA, Bleier. A. *STABILITY OF AQUEOUS alpha -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SUSPENSIONS WITH POLY(METHACRYLIC ACID) POLYELECTROLYTE*. Journal of the American Ceramic Society. 1988;71(4):250-5.
- CHA 91 I.Chatzis, F.A.L.Dullien, *Dynamic immiscible displacement mechanisms in pore doublets : theory versus experiment*, Journal of Colloid and Interface Science, 91, 1, 1983, 199-222.
- CHA 93 Chawla, K. K. 1993. *Ceramic matrix composites*. Ceramic Matrix Composites
- CHI 91 Y-M.Chiang, R.P.Messner, C.D. Terwilliger, D.R.Behrendt, *Reaction formed silicon carbide*, Materials Science and Engineering, A144, 1991, 63-74.
- CHI 88 Y-M.Chiang, R.P.Messner, *Processing of reaction bonded silicon carbide without residual silicon phase*, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 9, 7-8, 1988, 1052-1060.
- CHI 96 Y-M.Chiang, L.Hozer, *Reactive infiltration processing of SiC metal and SiC intermetallic composites*, Journal of Materials Research, 11, 9, 1996, 2346-2357.
- CHO 97 G.Chollon, R.Pailler, R.Naslain, F.Laanani, M.Monthieux, P.Olry, *Thermal stability of a PCS-derived SiC fibre with a low oxygen content (Hi-Nicalon)*, Journal of Materials Science, 32, 1997, 327-347.
- CHO 01 G.Chollon, S.Le Gallet, P.Forio, F.Rebillat, A.Guette, R.Naslain, J.L.Bruneel, M.Couzi, *Microstructural investigations of Ceramic Matrix Composites by Raman Microspectroscopy*, HTCMC 4, Ed. by W.Krenkel, R.Naslain, H.Schneider, Wiley-VCH, Germany, 2001, 504-510.
- CHO 95 Chollon G, R. Pailler, R. Naslain, and P. Olry, *Structure, composition and mechanical behavior at high temperature of the oxygen-free hi-nicalon fiber*, Ceram. Trans, 58, 299-04 (1995).
- CHR 01 Christin, F. 2001. *Design, fabrication and application of C/C, C/SiC and SiC/SiC composites*. High Temperature Ceramic Matrix Composites : 731-743.
- CHR 02 Christin, F. 2002. *Design, fabrication, and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC composites*. Advanced Engineering Materials 4, no. 12: 903-912.
- CHR 79 Christin, F., R. Naslain, and C. Bernard. 1979. *A thermodynamic and experimental approach of silicon carbide CVD. Application to the CVD-infiltration of porous carbon-carbon composites*. Proceedings of the 7th International Conference on CVD , no. 3: 499-514.
- CHR 77 Christin, F., R. Naslain, P. Hagenmuller, and J. J. Choury. 1977. *Pièce poreuse carbonée densifiée in-situ par dépôt chimique en phase vapeur de matériaux réfractaires autres que le carbone et procédé de fabrication*. French Patent, 77/26979
- CIN 94 Cinibulk, Michael K. 1994. *Magnetoplumbite compounds as a fiber coating in oxide/oxide composites*. Ceramic Engineering and Science Proceedings 15, no. 5: 721-728.
- CLA 01 Clade, J., D. Sporn, U. Müller, and M. Jansen. 2001. *New fiber precursors in the system Si-B-C-N*. High Temperature Ceramic Matrix Composites : 62-65.
- COL 55 Collins JF, Gerby RW. *New refractory uses for silicon nitride reported*. J. Metals. 1955;7:612-5.
- COL 73 Colquhoun I, Wild S, Grieveson P, Jack KH. *Thermodynamics of the silicon-nitrogen-oxygen system*. Proceedings of the British Ceramic Society, No. 22, Ceramics for High-temperature Engineering. 1973;22:207-27.
- COO 93 Cooper, R. F., P. C. Hall. 1993. *Reactions between synthetic mica and simple oxide compounds with application to oxidation-resistant ceramic composites*. J.Am.Ceram.Soc. 76, no. 5: 1265-1273.
- COR 99 G.S.Corman, M.K.Brun, K.Lluthra, *SiC fiber reinforced SiC-Si matrix composites prepared by melt infiltration (MI) for gas turbine engine applications*, International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition, Indianapolis, 1999.
- COR 97 *Observations of the kinetic processes for the formation of SiC from elemental carbon and silicon*, Technical information series N°97CRD033, GE Corporate Research and Development, Schenectady, NY, 1997.
- DAI 02 Dai J-, Huang Y, Xie Z-, Xu X-, Yang J-. *Effect of acid cleaning and calcination on rheological properties of concentrated aqueous suspensions of silicon nitride powder*. Journal of the American Ceramic Society. 2002;85(2):293-8.

- DAI 08 Dai J, Huang Y, Ma J. *Surface characteristics and aqueous dispersibility of commercial silicon nitride powders: Effects of acid leaching, surface hydrolysis, and thermal oxidation*. *Ceramics International*. 2008;34(8):1835-42.
- DAR 01 Darzens, S., G. Farizy, J. Vicens, J. L. Chermant, and J. C. Sanglebocuf. 2001. *Multiscale investigation in the creep behavior of SiC-SiBC*. 4th High Temperature Ceramic Matrix Composite Conference, HT-CMC IV : 211-217.
- DAV 95 David, P., B. Narcy, J. D. Lulewicz, F. Ravel, and S. Schulmann. 1995. *Elaboration of ceramic composites by rapid densification*. *Proc.ICCM-10* 4: 611-616.
- DAV 93 Davis, J. B., J. P. A. Lofvander, A. G. Evans, E. Bischoff, and M. L. Emiliani. 1993. *Fiber coating concepts for brittle-matrix composites*. *J.Am.Ceram.Soc.* 76, no. 5: 1249-1257.
- DEA 99 A.J.Dean, G.S.Corman, B.Bagepalli, K.I.Luthra, PS.DiMascio, R.M.Orenstein, *Design and testing of CFCC shroud and combustor components*, International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition, Indianapolis, 1999
- DEE 61 Deeley GG, Herbert JM, Moore NC. *Dense silicon nitride*. *Powder Metall.* 1961;8(8):145-51.
- DEI 95 Deike R, Schwerdtfeger K, *Reactions between liquid silicon and different refractory materials*. *Journal of Electrochemical Society*, 1995. 142(2): p. 609-614.
- DEL 01 Deleglise, F., M. -. Berger, and A. R. Bunsell. 2001. *Microstructural evolution and mechanical behaviour up to 1500°C of Nextel 720 mullite-alumina fibers*. *High Temperature Ceramic Matrix Composites* : 84-89.
- DEL 99 D.Delourmel, *Amélioration de la conductivité thermique dans les composites à matrice céramique*, rapport de stage N°9923423, Snecma division SEP, Bordeaux, 1999.
- DES 95 Després JF, and M. Monthieux, *Mechanical properties of C/SiC composites as explained from their interfacial features*, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 15, 209-24 (1995).
- DIC 95 Dickerson, R. M., M. Singh. 1995. *Microstructures of BN/SiC coatings on Nicalon fibers*. *Materials Research Society Symposium - Proceedings* 365: 383-388.
- DIN 07 Ding Y, Dong S, Huang Z, Jiang D. *Fabrication of short C fiber-reinforced SiC composites by spark plasma sintering*. *Ceramics International*. 2007;33(1):101-5.
- DOB 03 DOBEDOE RS, WEST GD, LEWIS MH. *Spark Plasma Sintering of Ceramics*. *Bulletin of Ecers*, 1, 19 (2003).
- DON 03 Dong S, Y. Katoh, and A. Kohyama, *Preparation of SiC/SiC Composites by Hot Pressing, Using Tyranno-SA Fiber as Reinforcement*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 26-32 (2003).
- DON 01 Dong, S. M., G. Chollon, C. Labrugère, M. Lahaye, A. Guette, J. L. Bruneel, M. Couzi, R. Naslain, and D. L. Jiang. 2001. *Characterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibres*. *Journal of Materials Science* 36, no. 10: 2371-2381.
- DRO 98 Droege *et al.*, 1998] : M.Droege, T.D.Dran, D.Lenz, K.Kinoshita, *Effects of processing conditions on the physical and electrochemical properties of carbon aerogel composites*, *Materials Research Symposium Proceedings*, 496, 1998, 607-611.
- DRO 99 M.Droege, *Low density open cell organic foams, low density open cell carbon foams, and method for preparing same*, US patent N°5.945.084, 1999.
- DRO 93 C.Droillard, *Elaboration et caractérisation de composites à matrice SiC et interphase séquencée C/SiC*, Thèse de l'Université Bordeaux I, n°913, 1993.
- DUL 77 F.A.L.Dullien, M.S.El-Sayed, V.K.Batra, *Rate of capillary rise in porous media with nonuniform pores*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 60, 3, 1977, 497-505.
- DUL 00 F.A.L.Dullien, *Capillary and viscous effects in porous media*, *Handbook of Porous Media*, ed. by K.Vafai, Marcel Dekker, New-York, 2000, 53-111.
- EAT 02 Eaton, H. E., G. D. Linsey. 2002. *Accelerated oxidation of SiC CMC's by water vapor and protection via environmental barrier coating approach*. *Journal of the European Ceramic Society* 22, no. 14-15: 2741-2747.
- EBE 03 Eberling-Fux N, *Matériaux composites à matrice nanostructurée*, PhD Thesis, University of Bordeaux1-France (2003).
- EDW 74 Edwards AJ, Elias DP, Lindley MW, Atkinson A, Moulson AJ. *Oxygen content of reaction-bonded  $\alpha$ -silicon nitride*. *Journal of Materials Science*. 1974;9(3):516-7.



- EIN 96a E.O.Einset, *Analysis of reactive melt infiltration : derivation of the governing equations*, Technical information series N°96CRD028, GE Corporate Research and Development, Schenectady, NY, 1996.
- EIN 96b E.O.Einset, *Capillary infiltration rates into porous media with applications to Silcomp processing*, Journal of the American Ceramic Society, 79, 2, 1996, 333-338.
- EIN 98 E.O.Einset, *Analysis of reactive melt infiltration in the processing of ceramics and ceramic composites*, Chemical Engineering Science, 53, 5, 1998, 1027-1039.
- EKS m T, Nygren M. *SiAlON ceramics*. J. Am. Ceram. Soc. 1992;75(2):259-76.
- EUS 85 Eustathopoulos N, Coudurier L. *Mouillabilité et adhésion thermodynamique dans le système Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence d'un recouvrement par TiB<sub>2</sub> ou TiN*, Annales de Chimie (Paris, France), 1985, 10, 1-6
- EUS 99 N.Eustathopoulos, M.G.Nicholas, B.Drevet, *Wettability at high temperatures*, Pergamon Materials Series 3, Ed. by R.W.Cahn, Elsevier Science, 1999.
- EVA 72 Evans AG. *Philos. Mag.* 1972 ;26 :1327
- EVA 88 Evans AG. *Material Science Engineering*. 1988;105-106:65
- EVA 89 Evans, A. G., D. B. Marshall. 1989. Overview no. 85 *The mechanical behavior of ceramic matrix composites*. Acta Metallurgica 37, no. 10: 2567-2583.
- EVA 94 Evans, A. G., F. W. Zok. 1994. *The physics and mechanics of fibre-reinforced brittle matrix composites*. Journal of Materials Science 29, no. 15: 3857-3896.
- FAB 83a Faber KT, Evans AG. *Acta Metall.* 1983;31:577
- FAB 83b Faber KT, Evans AG. *Journal of the American Ceramic Society*. 1984;67:255
- FAB 99 Fabig, J., W. Krenkel. 1999. *Principles and new aspects in LSI-processing. Advanced Structural Fiber Composites*. Advances in Science and Technology 22: 141-148.
- FAN 00 Fantozzi, G., J. Chevalier, C. Olagnon, and J. L. Chermant. 2000. *Creep of ceramic matrix composites*. Comprehensive Composite Materials 4: 115-162.
- FAV 99 A.Favre, *Action du silicium liquide sur des matériaux carbonés*, Thèse de l'université de Savoie, 1999.
- FEK 87 Feke DL. NASA Contractor Report 179634. 1987.
- FIL 94 Filipuzzi, Ludovic, Roger Naslain. 1994. *Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite materials: II, modeling*. Journal of the American Ceramic Society 77, no. 2: 467-480.
- FIT 83 E.Fitzer, R.Gadow, *Investigations of the reactivity of different carbons with liquid silicon*, Proceedings of International Symposium on Ceramic Components for Engine, 1983,561-572.
- FIT 86 E.Fitzer, R.Gadow, *Fiber-reinforced silicon carbide*, American Ceramic Society Bulletin, 2, 1986, 326-335.
- FIT 80 Fitzer, E., D. Hegen, and H. Strohmeier. 1980. *POSSIBILITY OF GAS PHASE IMPREGNATION WITH SILICON CARBIDE*. Revue internationale des hautes températures et des réfractaires 17, no. 1: 23-32.
- FOR 00 P.Forio, *Comportement thermomécanique et durée de vie d'un composite SiC/SiC à matrice séquencée et autocicatrisante*, Thèse de l'Université Bordeaux I, n°2171, 2000.
- FOR 72 C.W.Forrest, P.Kennedy, J.V.Shennan, *The fabrication and properties of self-bonded silicon carbide*, *Special Ceramics*, Ed by P.Popper, 5, 1972, 99-123.
- FOX 95 Fox, Dennis S., Quynhgiao N. Nguyen. 1995. *Oxidation kinetics of enhanced SiC/SiC*. Ceramic Engineering and Science Proceedings 16, no. 5: 877-884.
- FRI 92 J.Fricke, A.Emmerling, *Aerogels*, Journal of the American Ceramic Society, 75, 8, 1992, 2027-2036.
- FRI 98 J.Fricke, A.Emmerling, *Aerogels-recent progress in production techniques and novel applications*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 13, 1999, 299-303.
- FRI 01 J.Fricke, M.Glora, R.Petricevic, *Planar fibre reinforced carbon aerogels for application in PEM fuel cells*, Carbon, 39, 2001, 857-867.
- FUN 93 A.W.P.Fung, Z.H.Whang, K.Lu, M.S.Dresselhaus, R.W.Pekala, *Characterization of carbon aerogels by transport measurements*, Journal of Materials Research, 8, 8, 1993, 1875-1885.

- GAD 01 R.Gadow, M.Speicher, *Manufacturing of ceramic matrix composites for automotive applications*, Advances in Ceramic Matrix Composites VII, Ed. by N. P. Bansal, 128, 2001, 25-41.
- GAL 90 Galanov BA, Grigor'ev ON. *Failure of the Elastic-Deformed Solid Heterophase Materials with the Periodic Microstructure*. 1990; IPM Kiev
- GAS 96 A.Gasse, *Rôle des interfaces dans le brasage non réactif du SiC par les siliciures de Co et Cu*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996.
- GIA 98 Giancarli, L., J. P. Bonal, A. Caso, G. Le Marois, N. B. Morley, and J. F. Salavy. 1998. *Design requirements for SiC/SiC composites structural material in fusion power reactor blankets*. Fusion Engineering and Design 41, no. 1-4: 165-171.
- GOG 94 Gogotsi YG. *Particulate silicon nitride-based composites*. Journal of materials science. 1994 ; 29 :2541-2556
- GOL 95 Golecki, I., R. C. Morris, D. Narasimhan, and N. Clements. 1995. *Rapid densification of carbon-carbon composites by thermal-gradient chemical vapor infiltration*. Ceram.Trans. 58: 231-236.
- GÖR 01 Göring, J., F. Flucht, and H. Schneider. 2001. *Mechanical behavior of WHIPOX ceramic matrix composite*. High Temperature Ceramic Matrix Composites : 675-680.
- GOU 94 Goujard, S., L. Vandenbulcke. 1994. *Deposition of Si-B-C materials from the vapor phase for applications in ceramic matrix composites*. Ceram.Trans. 46: 925-935.
- GRE 79 Green DJ, Nicholson PS, Embury JD. Journal of Materials Science. 1979;14:1657
- GRE 83 Green DJ. Journal of the American Ceramic Society, 1983;66, C4
- GRE 98 P.Greil, T.Lifka, A.Kaindl, *Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood: 1-processing and microstructure*, Journal of the European Ceramic Society, 18, 1998, 1961-1973;
- GRE 95 Grenet G, L. Plunkett, J.B. Veyret, and E. Bullock, *Carbon fibre-reinforced silicon nitride composites by slurry infiltration*, In: Proceeding HTCMC II, Manufacturing and materials Development, 125-30 (1995)
- GUI 99 L.Guillaumat, J.Lamon, *Comportement mécanique et endommagement de composites 2D SiC/SiC*, Revue des Composites et des Matériaux Avancés, 9, 1999, 183-203.
- GUO 99 Guo, S. Q., Y. Kagawa, M. Takeda, H. Ichikawa, M. Fujikura, and R. Tanaka. 1999. *Mechanical behavior of BN-coated Hi-Nicalon SiC fiber-SiC matrix composite at room and high temperatures*. Ceramic Engineering and Science Proceedings 20, no. 3: 625-630.
- HAC 97 Hackley VA. *Colloidal processing of silicon nitride with poly(acrylic acid): I, adsorption and electrostatic interactions*. Journal of the American Ceramic Society. 1997;80(9):2315-25.
- HAU 05 Haussonne JM, Carry C, Bowen P, *Céramiques et verres*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005
- HAR 57 Hardie D, Jack KH. *Crystal structures of silicon nitride* [4]. Nature. 1957;180(4581):332-3.
- HAS 00 Haslam, J. J., K. E. Berroth, and F. F. Lange. 2000. *Processing and properties of an all-oxide composite with a porous matrix*. Journal of the European Ceramic Society 20, no. 5: 607-618.
- HEN 98 Henager, C. H., G. E. Youngblood, D. J. Senior, G. A. Newsome, and J. J. Woods. 1998. *Dimensional stability and tensile strength of irradiated Nicalon-CG and Hi-Nicalon fibers*. Journal of Nuclear Materials 253, no. 1-3: 60-66.
- HIL 75 W.B.Hillig, R.L.Mehan, C.R.Morelock, V.J.DeCarlo, W.Laskow, *Silicon/silicon carbide composites*, American Ceramic Society Bulletin, 54, 12, 1975, 1054-1056.
- HIL 80 W.B.Hillig, C.R.Morelock, *Method of making molten silicon infiltration reaction products*, US patent N°4.238.433, 1980.
- HIL 94 Hillig WB, *Making ceramic composites by melt infiltration*, Am. Ceram. Soc. Bull., 73, 56-62 (1994).
- HIL 88 Hillig WB, *Melt Infiltration Approach to Ceramic Matrix Composites*, J. Am. Ceram. Soc., 71, C96-9 (1988).
- HIL 93 W.B.Hillig, *Melt infiltration-A generic process for making ceramic matrix composites*, Ceramic Matrix Composites, Ed. N.P. Bansal, Ceramic Transactions, 38, 1993, 3-26.
- HIL 90 Hillig, W. B. 1990. *Melt infiltration process for making ceramic composites. Fiber Reinforced Ceramic Composites*. Materials, Processing and Technology : 260-277.

- HIL 94 Hillig, William B. 1994. *Making ceramic composites by melt infiltration*. American Ceramic Society Bulletin 73, no. 4: 56-62.
- HIN 02 Hino, T., T. Jinushi, M. Hashiba, Y. Hirohata, Y. Katoh, and A. Kohyama. 2002. *Silicon-carbide as plasma facing or blanket material*. Ceram Trans 144: 353-361.
- HRU 99 Hruschka MKM, Si W, Tosatti S, Graule TJ, Gauckler LJ. *Processing of  $\beta$ -silicon nitride from water-based  $\alpha$ -silicon nitride, alumina, and yttria powder suspensions*. Journal of the American Ceramic Society. 1999;82(8):2039-43.
- HUA 03 Huang Y, Dai J-, Xie Z-, Ma T, Yang J-, Ma J-. *Effects of liquid medium and ball-milling on the surface group and aqueous dispersibility of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder*. Journal of the European Ceramic Society. 2003;23(6):985-90.
- HUA 94 Huang JL, Chen SY, Lee MT. *Microstructure, chemical aspects, and mechanical properties of  $\text{TiB}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  composites*, J. Mater. Res., 1994, 9(9), 2349-2354
- HUC 66 E.E.Hucke, *Composite bodies comprising a continuous framework and an impregnated metallic material and methods of their production*, US patent N°3.235.346, 1966.
- HUR 96 F.Hurtevent, *Matériaux multicouches nanoséquencés ( $\text{PyC}/\text{SiC}$ )<sub>n</sub>. Application en tant qu'interphases dans les composites thermostructuraux*, Thèse de l'Université Bordeaux I, n°1476, 1996.
- HUR 98 Hurwitz, Frances I. 1998. *Filler/polycarbosilane systems as CMC matrix precursors*. Ceramic Engineering and Science Proceedings 19, no. 3: 267-274.
- IBR 91 Ibrahim IA, Mohamed FA, Lavernia EJ. *Particulate reinforced metal matrix composites - a review*. Journal of Materials Science. 1991;26(5):1137-56.
- ICH 95 Ichikawa, H., K. Okamura, and T. Seguchi. 1995. *Oxygen-free ceramic fibers from organosilicon precursors and E-beam curing*. Ceramic Transactions 58: 65-74.
- ILE 00 O.J.Illegbusi, J.Yang, *Kinetic of silicon-metal alloy infiltration into porous carbon*, Composites Part A, 31, 2000, 617-625.
- INT 95 Interrante LV, C. W. Whitmarsh, and W. Sherwood, *Fabrication of SiC matrix composites using a liquid polycarbosilane as the matrix source*, Ceram. Trans., 58, 111-18 (1995).
- ISH 99 H.Ichikawa, M.Takeda, *Recent developments in high temperature ceramic fibers*, 9th Cimtec World Forum on New Materials, , Symposium V, Advanced Structural Fiber Composites, Ed. by P. Vincenzini, Techna Srl, Florence, Italy, 1999.
- ISH 01 Ishikawa, T., M. Sato, S. Kajii, Y. Tanaka, and M. Suzuki. 2001. *A thermally conductive SiC-polycrystalline fiber and its fiber-bonded ceramic*. In 471-480
- ISK 76 Iskoe JL, Lange FF, Diaz ES. *Effect of selected impurities on the high temperature mechanical properties of hot-pressed silicon nitride*. Journal of Materials Science. 1976;11(5):908-12.
- JAC 72 Jack KH, Wilson WI. *Ceramics based on the si-al-O-N and related systems*. Nature. 1972;238(7):28-9. .
- JAC 83 Jack KH. *Progress in nitrogen ceramics*. Progress in Nitrogen Ceramics. 1983:45-60.
- JAC 97 Jacques, S., A. Guette, F. Langlais, and R. Naslain. 1997. *C(B) materials as interphases in SiC/SiC model microcomposites*. Journal of Materials Science 32, no. 4: 983-988.
- JAN.98 Janney MA, Omatete OO, Walls CA, Nunn SD, Ogle RJ, Westmoreland G. *Development of low-toxicity gelcasting systems*. Journal of the American Ceramic Society. 1998;81(3):581-91.
- JON 01 Jones AH, Dobeo RS, Lewis MH. *Mechanical properties and tribology of  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$  ceramic composites produced by hot pressing and hot isostatic pressing*. Journal of the European Ceramic Society. 2001;21(7):969-80.
- JON 97 Jones RH, D. Steiner, H.L. Heinisch, G.A. Newsome, and H.M. Kerch, *Radiation resistant ceramic matrix composites*, J. Nucl. Mater., 245, 87-107 (1997).
- JON 92 Jones, R. H., C. H. Henager Jr., and G. W. Hollenberg. 1992. *Composite materials for fusion applications*. Journal of Nuclear Materials 191-194, no. PART A: 75-83.
- JON 97 Jones, R. H., D. Steiner, H. L. Heinisch, G. A. Newsome, and H. M. Kerch. 1997. *Radiation resistant ceramic matrix composites*. Journal of Nuclear Materials 245, no. 2-3: 87-107.
- JON 95 Jones, R. H., Jr Henager C.H. 1995. *Fusion reactor application issues for low activation SiC/SiC composites*. J.Nucl.Mater. 219: 55-62.

- JON 02 Jones, R. H., L. Giancarli, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, B. Riccardi, L. L. Snead, and W. J. Weber. 2002. *Promise and challenges of SiC/SiC composites for fusion energy applications*. Journal of Nuclear Materials 307-311, no. 2 SUPPL.: 1057-1072.
- JON 98 Jones, R. H., L. L. Snead, A. Kohyama, and P. Fenici. 1998. *Recent advances in the development of SiC/SiC as a fusion structural material*. Fusion Engineering and Design 41, no. 1-4: 15-24.
- JUN.03 Jung YS, Paik U, Pagnoux C, Jung Y. *Consolidation of aqueous concentrated silicon nitride suspension by direct coagulation casting*. Materials Science and Engineering A. 2003;342(1-2):93-100.
- KAL 95 S.Kalogeropoulou, S.Baud, N;Eustathopoulos, *Relationship between wettability and reactivity in Fe/SiC system*, Acta Metallurgica et Materialia, 43, 1995, 907-913.
- KAM 99a T.Kameda, Y.Itoh, *Fabrication and mechanical properties of reaction sintered silicon carbide matrix composite*, Key Engineering Materials, 164-165, 1999, 95-98.
- KAM 99b T.Kameda, S.Suyama, A.Sayano, M.Asayama, Y.Hayakawa, *Ceramic matrix composite and method of manufacturing the same*, US patent N°5.955.391, 1999.
- KAN 01 Kanka, B. J., M. Schmücker, W. Luxem, and H. Schneider. 2001. *Processing and microstructure of Whipox*. High Temperature Ceramic Matrix Composites : 610-615.
- KAN 00 Kanka, B., H. Schneider. 2000. *Aluminosilicate fiber/mullite matrix composites with favorable high-temperature properties*. Journal of the European Ceramic Society 20, no. 5: 619-623.
- KAT 75 Kato K, Inoue Z, Kijima K, Kawada I, Tanaka H, Yamane T. *STRUCTURAL APPROACH TO THE PROBLEM OF OXYGEN CONTENT IN ALPHA SILICON NITRIDE*. Journal of the American Ceramic Society. 1975;58(3-4):90-1.
- KAT 02a Katoh Y, A. Kohyama, S. Dong, T. Hinoki, and JJ Kai, *Microstructure and properties of liquid phase sintered SiC/SiC composites*, Ceram. Engin. Sci. Proc., 23, 363-70 (2002).
- KAT 02b Katoh Y, S.-M. Dong, and A. Kohyama, *A novel processing technique of silicon carbide-based ceramic composites for high temperature applications*, Ceram. Trans., 144, 77-86 (2002).
- KAT 02c Katoh, Y., A. Kohyama, S. -. Dong, T. Hinoki, and J. J. Kai. 2002. *Microstructure and properties of liquid phase sintered SiC/SiC composites*. Ceram.Sci.Eng.Proc.
- KAT 02 Katoh, Y., S. M. Dong, and A. Kohyama. 2002. *A novel processing technique of silicon carbide-based ceramic composites for high temperature applications*. Ceram.Trans. 144: 77-86.
- KAT 83 Katz RN. U.S. national programmes for energy conversion. Progress in Nitrogen Ceramics. 1983 :727-35.
- KAW 01 Kawaoka H, Kusunose T, Choa Y-, Sekino T, Niihara K. *Precise property control in silicon nitride ceramics by  $\alpha/\beta$  phase ratio control*. Journal of Ceramic Processing Research. 2001;2(2):51-3.
- KAY 02 Kaya, C., E. G. Butler, A. Selcuk, A. R. Boccaccini, and M. H. Lewis. 2002. *Mullite (Nextel 720) fibre-reinforced mullite matrix composites exhibiting favourable thermomechanical properties*. Journal of the European Ceramic Society 22, no. 13: 2333-2342.
- KEA 97 K.M.Kearns, D.P.Anderson, *Microcellular graphitic foam processing*, Proceedings of ICCM-11, vol. II : fatigue, fracture and ceramic matrix composites, Gold Coast, Australia, 14th-18th July, 1997, 825-832.
- KER 02 Kerans, R. J., R. S. Hay, T. A. Parthasarathy, and M. K. Cinibulk. 2002. *Interface design for oxidation-resistant ceramic composites*. Journal of the American Ceramic Society 85, no. 11: 2599-2632.
- KER 01 Kerans, R., R. S. Hay, E. E. Boakye, K. A. Keller, T. Mah, T. A. Parthasarathy, and M. K. Cinibulk. 2001. *Oxide fiber-coatings for interface control in ceramic composites*. High Temperature Ceramic Matrix Composites, HT-CMC4 : 129-135.
- KIJ 75 Kijima K, Kato K, Inoue Z, Tanaka H. *Oxygen content of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> single crystals*. Journal of Materials Science. 1975 ;10(2):362-3.
- KIM 99 Kim HJ, Lee SW, Nakayama T, Niihara K. *Microstructure, mechanical and wear properties of hot-pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiB<sub>2</sub> composite*, The Korean Journal of Ceramics, 1999, 5(4), 324-330
- KIM 97 S.Kimura, K.Terashima, *A review of measurement of thermophysical properties of silicon melt*, Journal of Crystal Growth, 180, 1997, 323-333.

- KLE 04 Klein R. *Propriétés de composites céramiques particulières électroconducteurs, élaborés par compression isostatique à chaud*. Thèse Université de Limoges, Faculté des Sciences et Techniques. 2004.
- KNO 80 Knoch H, Gazza GE. *On the  $\alpha$  to  $\beta$  phase transformation and grain growth during hot-pressing of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> containing MgO*. Ceramurgia International. 1980;6(2):51-6.
- KO 01 T.H.Ko, W.S.Kuo, Y.H.Changt, *Microstructural Changes of Phenolic Resin during Pyrolysis*, Journal of Applied Polymer Science, 81, 2001, 1084-1089.
- KOC 99 R.Kochendörfer, *Low cost processing for C/C-SiC composites by means of liquid silicon infiltration*, Key Engineering Materials, 164-165, 1999, 451-456.
- KOC 01a Kochendörfer, R., N. Lützenburger. 2001. *Applications of CMCs made via the liquid silicon infiltration (LSI) technique*. High Temperature Ceramic Matrix Composites : 277-287.
- KOC 01b L.Kocon, *Céramiques poreuses, Aérogels de silice et de carbone*, Revue Scientifique et technique de la Direction des Applications Militaires du CEA, 24, 2001, 31-40.
- KOH 02 Kohyama A, S. Dong, and Y. Katoh, *Development of SiC/SiC composites by nano-infiltration and transient eutectoid (NITE) process*, Ceram. Engin. Sci. Proc., 23, 311-18 (2002).
- KOH 02 Kohyama, A., Y. Katoh. 2002. *Overview of CREST-ACE program for SiC/SiC ceramic composites and their energy system applications*. Ceram.Trans. 144: 3-18.
- KOT 99 Kotani, Masaki, Akira Kohyama, Kiyohito Okamura, and Takahiro Inoue. 1999. *Fabrication of high performance SiC/SiC composite by polymer impregnation and pyrolysis method*. Ceramic Engineering and Science Proceedings 20, no. 4: 309-316.
- KRE 04 KRELL A, VAN BRUGGEN MPB. *Spark Plasma Sintering of Ceramics*. Bulletin of Ecers,2, 35 (2004).
- KRE 95 W.Krenkel, J.Fabig, *Tailoring of microstructure in C/C-SiC composites*, proceedings of ICCM-10, Whistler B.C., Canada, 4, 1995, 601-609;
- KRE 01 Krenkel W, *Cost Effective Processing of CMC Composites by Melt Infiltration (Lsi-Process)*, Ceram. Engin. Sci. Proc., 22, 443 – 54 (2001).
- KRE 03 Krenkel, W. 2003. *C/C-SiC composites for hot structures and advanced friction systems*. In 583-592
- KUL 96 Kulpa A, Troczynski T. *Oxidation of TiB<sub>2</sub> powders below 900°C*. Journal of the American Ceramic Society. 1996;79(2):518-20.
- KUM 01 Kumagawa, K., H. Yamaoka, M. Shibuya, and T. Yamamura. 2001. *Development of si-M-C-(O) tyranno fiber containing a small amount of sol-gel-derived oxide*. In 399-406
- LAM 85 J.Lamon, *Microcomposite test procedure for evaluating the interface properties of ceramic matrix composite*, Journal of the American Ceramic Society, 78(2), 1985, 401-405.
- LAM 99 F.Lamouroux, S.Bertrand, R.Pailler, R.Naslain, M.Cataldi, *Oxidation resistant carbon fiber reinforced ceramic matrix composites*, Composites Science and Technology, 59, 1999, 1073-1085.
- LAM 01 F.Lamouroux, E.Bouillon, J.C. Cavalier, P.Spriet. G.Habarou, *An improved long life duration CMC for jet aircraft engine applications*, HTCMC 4, Ed. by W.Krenkel, R.Naslain, H.Schneider, Wiley-VCH, Germany, 2001, 783-788.
- LAM 94 Lamouroux, F., G. Camus. 1994. *Oxidation effects on the mechanical properties of 2D woven C/SiC composites*. Journal of the European Ceramic Society 14, no. 2: 177-188.
- LAM 99a Lamouroux, F., S. Bertrand, R. Pailler, and R. Naslain. 1999. *A multilayer ceramic matrix for oxidation resistant carbon fibers-reinforced CMCs*. Key Engineering Materials 164-165 365-368.
- LAM 99b Lamouroux, F., S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain, and M. Cataldi. 1999. *Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites*. Composites Science and Technology 59, no. 7: 1073-1085.
- LAM 94 Lamouroux, Franck, Roger Naslain, and Jean-Marie Jouin. 1994. *Kinetics and mechanisms of oxidation of 2D woven C/SiC composites: II, Theoretical approach*. Journal of the American Ceramic Society 77, no. 8: 2058-2068.
- LAN 70 Lange FF. Philos. Mag. 1981 ;22 : 983
- LAN 73 Lange FF. *Relation between strength, fracture energy, and microstructure of hot-pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*. Journal of the American Ceramic Society. 1973;56(10):518-22.

- LAN 77 Lang J. *Some aspects of the structure and crystal chemistry of nitrides*. Nitrogen Ceramics. 1977 :89-107.
- LAN 91 tting G, Winter G. *Silicon nitride - from powder synthesis to ceramic materials*. Angewandte Chemie (International Edition in English). 1991 ;30(12):1579-97.
- LAN 01 Lange, F. F., T. C. Radsick, and M. Holmquist. 2001. *Oxide/oxide composites: Control of microstructure and properties*. High Temperature Ceramic Matrix Composites : 587-599.
- LAR 00 E.Lara-Curzio, M.Singh, *High-temperature interlaminar shear strength of Hi-Nicalon fiber reinforced MI-SiC matrix composites with BN/SiC fiber coating*, Journal of Materials Science Letters, 19, 2000, 667-661.
- LAU 98 S-K.Lau, S.J.Calandra, R.W.Ohnsorg, *Process for making silicon carbide reinforced silicon carbide composite*, US patent N°5.840.221, 1998.
- LE 01 Le Gallet, S., F. Rebillat, A. Guette, and R. Naslain. 2001. *"Stability in Air at Ambient Temperature of BN Coatings Processed from Gas Mixtures"*. High Temperature Ceramic Matrix Composites : 187-192.
- LEE 03 Lee, K. N., D. S. Fox, J. I. Eldridge, D. Zhu, R. C. Robinson, N. P. Bansal, and R. A. Miller. 2003. *Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS*. Journal of the American Ceramic Society 86, no. 8: 1299-1306.
- LEE 01 Lee, K. N., D. S. Fox, R. C. Robinson, and N. P. Bansal. 2001. *Environmental barrier coatings for silicon-based ceramics*. High Temperature Ceramic Matrix Composites : 224-229.
- LEN 83a Lenoë EM, Katz RN, Burke JJ. *Ceramics for High Performance Applications III*. 1983 .
- LEN 83b R.Lenormand, C.Zarcone, A.Sarr, *Mechanisms of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts*, Journal of Fluids and Mechanics, 135, 1983, 337-353.
- LEV 98 Levi, C. G., J. Y. Yang, B. J. Dalgleish, F. W. Zok, and A. G. Evans. 1998. *Processing and performance of an all-oxide ceramic composite*. Journal of the American Ceramic Society 81, no. 8: 2077-2086.
- LEW 01 Lewis, M. H. 2001. *Interphase formation, microstructure and performance*. High Temperature Ceramic Matrix Composites : 136.
- LEW 01 Lewis, M. H., A. Tye, E. G. Butler, and P. A. Doleman. 2000. *Oxide CMCs: Interphase synthesis and novel fibre development*. Journal of the European Ceramic Society 20, no. 5: 639-644.
- LI 86 Y.Li, N.C.Wardlaw, *The influence of the wettability and critical pore throat size ratio on snap-off*, Journal of Colloid and Interface Science, 109, 2, 1986, 461-472.
- LI 96 J-G.Li, H.Hausner, *Reactive wetting in the liquid silicon/solid carbon system*, Journal of the American Ceramic Society, 79(4), 1996, 873-880.
- LI 92 Li JG, Hausner H, *Influence of Oxygen Partial Pressure on the Wetting Behaviour of Silicon Nitride by Molten Silicon*. Journal of the European Ceramic Society, 1992. 9: p. 101-105.
- LIN 76 Lindquist GM, Stratton RA. *The role of polyelectrolyte charge density and molecular weight on the adsorption and flocculation of colloidal silica with polyethylenimine*. Journal of Colloid And Interface Science. 1976;55(1):45-59.
- LIN 97 C.Lin, J.A.Ritter, *Effect of synthesis pH on the structure of Carbon Xerogels*, Carbon, 35, 9, 1997, 1271-1278.
- LIN 00 C.Lin, J.A.Ritter, *Carbonization and activation of sol-gel derived carbon xerogels*, Carbon, 38, 2000, 849-861.
- LIP 97 Lipowitz, J., J. A. Rabe, A. Zangvil, and Y. Xu. 1997. *Structure and properties of SYLRAMIC silicon carbide fiber - a polycrystalline, stoichiometric  $\beta$ -SiC composition*. Ceramic Engineering and Science Proceedings 18, no. 3 A: 147-157.
- LUT 93 K.L.Luthra, R.N.Singh, M.K.Brun, *Toughened Silcomp composites-Process and preliminary properties*, American Ceramic Society Bulletin, 72, 7, 1993, 79-85.
- LUT 01 K.L.Luthra, G.S.Corman, *Melt infiltration SiC/SiC composites for gas turbine applications*, High Temperature Ceramic Matrix Composite (HTCMC-IV), Ed. by W.Krenkel, R.Naslain, H. Schneider, Wiley-VCH, Germany 2001, 744-753.
- LUT 92 Luthra KL, and H. D. Park, *Chemical Considerations in Carbon Fiber/Oxide-Matrix Composites*, J. Am. Ceram. Soc., 75, 1889-98 (1992).

- LUT 93a Luthra KL, R.N. Singh, and M.K. Brun, *Toughened Silcomp composites, Process and preliminary properties*, Am. Ceram. Soc. Bull., 72, 79-85 (1993).
- LUT 97 K.L.Luthra, *Oxidation resistant fiber coatings for non oxide ceramic composites*, Journal of the American Ceramic Society, 12, 1997, 3253-3257.
- LUT 01 Luthra, K. L., G. S. Corman. 2001. *Melt Infiltrated (MI) SiC/SiC composites for gas turbine applications*. High Temperature Ceramic Matrix Composites : 744-753.
- LUT 93b Luthra, Krishan L., Raj N. Singh, and Milivoj K. Brun. 1993. *Toughened silcomp composites*. Process and preliminary properties. American Ceramic Society Bulletin 72, no. 7: 79-85.
- MAH 93 A.D.Mahale, R.K.Prud'homme, L.Rebenfeld, *Characterization of voids formed during liquid impregnation of non woven multifilament glass networks as related to composite processing*, Composites Manufacturing, 4, 4, 1993, 199-207.
- MAR 69a Marchand R, Laurent Y, Lang J. *Structure du nitrure de silicium  $\alpha$* . Acta Cryst. 1969 ;25:2157-60.
- MAR 85b Marshall, D. B., A. G. Evans. 1985. *FAILURE MECHANISMS IN CERAMIC-FIBER/CERAMIC-MATRIX COMPOSITES*. Journal of the American Ceramic Society 68, no. 5: 225-231.
- MAS 99 Masaki, S., T. Yamamura. 1999. *High performance tyranno (si-C-M-O) fibers for composites*. Key Engineering Materials 164-165 67-72.
- MAY 95 S.T.Mayer, J.L.Kaschmitter, R.W.Pekala, *Method of low pressure and/or evaporative drying of aerogel*, US Patent N°5.420.168, 1995.
- MES 79 Messer DR, Murphy MM. *An Annotated Bibliography on Silicon Nitride for Structural Applications*. 1979 ..
- MES 78 Messier DR, Riley FL, Brook RJ. *The  $\alpha/\beta$  silicon nitride phase transformation*. Journal of Materials Science. 1978 ;13(6):1199-205.
- MIL 00 , Nieto MI, Moreno R. *Aqueous injection moulding of silicon nitride*. Journal of the European Ceramic Society. 2000;20(14-15):2661-6.
- MIR 99a Miriyala, N., J. F. Simpson, V. M. Parthasarthy, and W. Brentnall. 1999. *The evaluation of CFCC liners after field-engine testing in a gas turbine*. Proc.Int.Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition
- MIR 99b Miriyala, N., J. Price. 1999. *Liners tested 10000 h*. CFCC News 11: 1.
- MIT 76 Mitomo M. *Pressure sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*. Journal of Materials Science. 1976 ;11(6):1103-7.
- MIY 03 MIYAMO N, TAGAYA K, KAWASE K, AMEYAMA K, SUGIYAMA S. *Fabrication of alloy and ceramic microstructures by LIGA-MA-SPS process*. Sensors and actuators A 108, 250 (2003).
- MON 96 P.Mondon, *Etude de structure filamenteuses par mouillage capillaire dynamique*, Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, 1996.
- MOR 99 Moreno R, Salomoni A, Stamenkovic I, Castanho SM. *Colloidal filtration of silicon nitride aqueous slips, part II: Slip casting and pressure casting performance*. Journal of the European Ceramic Society. 1999;19(1):49-59.
- MOR 00 Moraes, Kevin, W. J. Sherwood, J. M. Jacobs, and L. V. Interrante. 2000. *Effect of particulate fillers on the processing and properties of a fiber-reinforced polymer precursor derived SiC-matrix composite*. In 289-295
- MOR 86 C.R.Morelock, *Infiltration of Mo-containing material with silicon*, US patent N°4.626.516, 1986.
- MOR 93 Morgan, P. E. D., D. B. Marshall. 1993. *Functional interfaces for oxide/oxide composites*. Materials Science and Engineering A 162, no. 1-2: 15-25.
- MOR 97 Morscher, G. N., D. R. Bryant, and R. E. Tressler. 1997. *Environmental durability of BN-based interphases*. Ceramic Engineering and Science Proceedings 18, no. 3 A: 525-534.
- MOR 98 G.N.Morsher, J.Z.Gyekenyesi, *Room temperature tensile behavior and damage accumulation of Hi-Nicalon reinforced SiC matrix composites*, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 19, 3, 1998.

- MÜH 99 A.K.Mühlratzer, *Production, properties and applications of ceramic matrix composites*, Ceramic Forum International, 76, 1999, 30-35.
- MUN 93 MUNIR ZA, SCHMALZRIED H. *The effect of external fields on mass-transport and defect-related phenomena*. J. of Mater. Synth. & Proc.1, 3 (1993).
- MUO 98 Muolo ML, Delsante A, Bassoli M, Passerone A, Bellosi A. *Wettability of TiB<sub>2</sub> ceramics by liquid Cu and Ag-Cu eutectic alloys*, Interfacial Science in Ceramic Joining, 1998, Kluwer Academic Publishers, A. Bellosi 87-94
- NAK 00 H.Nakanishi, K.Nakazato, K.Terashima, *Surface tension variation of molten silicon measured by ring tensiometry technique and related temperature and impurity dependence*, Japanese Journal of Applied Physics, 39, 2000, 6487-6492.
- NAK 90 Nakano, K., A. Hiroyuki, and K. Ogawa. 1990. *Carbon fiber reinforced silicon carbide composites*. Proc.4th ECCM-Conf. : 419.
- NAK 99 Nakano, K., K. Suzuki, M. Drissi-Habti, and Y. Kanno. 1998. *Processing and characterization of 3D carbon fiber reinforced silicon carbide and silicon nitride matrix composites*. Ceramic Transactions 99: 157-165.
- NAR 06 Narimatsu E, Shinoda Y, Akatsu T, Wakai F. *Effect of chemical composition of intergranular glass on superplastic compressive deformation of  $\beta$ -silicon nitride*. Journal of the European Ceramic Society. 2006;26(6):1069-74.
- NAS 06 Naslain R, F. Langlais, G. Vignoles, R. Pailler, *The CVI-process: State of the art and perspective*, Ceram. Eng. Sci. Proc., 27, 373-86 (2006).
- NAS 05 Naslain R, *SiC-matrix composites: Nonbrittle ceramics for thermo-structural application*, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2, 75-84 (2005).
- NAS 98 Naslain R, *The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites*, Composites Part A, 29, 1145-55 (1998).
- NAS 85 R.Naslain, *Introduction aux matériaux composites, 2-matrices métalliques et céramiques*, Ed. CNRS-IMC Bordeaux, 1985.
- NAS 92 Naslain, R. 1992. *CVI composites*. Ceramic Matrix Composites : 199-244.
- NAS 95 Naslain, R. 1995. *The concept of layered interphases in SiC/SiC*. Ceram.Trans. 58: 23-39.
- NAS 04 Naslain, R. 2004. *Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: An overview*. Composites Science and Technology 64, no. 2: 155-170.
- NAS 96 Naslain, R. R. 1996. *Interphases in ceramic matrix composites*. Ceram.Trans. 79: 37-52.
- NAS 98 Naslain, R. R. 1998. *The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 29, no. 9-10: 1145-1155.
- NAS 01 Naslain, R. R., R. Pailler, X. Bourrat, S. Bertrand, F. Heurtevent, P. Dupel, and F. Lamouroux. 2001. *Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI*. Solid State Ionics 141-142: 541-548.
- NAS 86 Naslain, R., F. Langlais. 1986. *CVD-processing of ceramic-ceramic composite materials*. Mater.Sci.Res. 20: 145-164.
- NAS 96 Naslain, R., G. Demazeau, and P. Reig. 1996. *Phyllosiloxides: New layered oxides as potential interphase materials*. Ceram.Trans. 79: 53-61.
- NAS 81 Naslain, R., J. Y. Rossignol, P. Hagenmuller, F. Christin, L. Heraud, and J. J. Choury. 1981. *Synthesis and properties of new composite materials for high temperature applications based on carbon fibers and C-SiC or C-TiC hybrid matrices*. Rev.Chim.Miner. 18: 544-564.
- NAS 91 Naslain, R., O. Dugne, A. Guette, J. Sevely, C. R. Brosse, J. P. Rocher, and J. Cotteret. 1991. *Boron nitride interphase in ceramic matrix composites*. J.Am.Ceram.Soc. 74, no. 10: 2482-2488.
- NEL 99 E.S.Nelson, P.Colella, *Parametric study of reactive melt infiltration*, Application of Porous Media Methods for Engineered Materials, American Society of Mechanical Engineers, AMD 233, 1999, 1-11.
- NES 86 J.N.Ness, T.F.Page, *Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide*, Journal of Material Science, 21, 1986, 1377-1397.
- NIS 95 Nishimura T, Mitomo M, Hirotsuru H, Kawahara M. *Fabrication of silicon nitride nano-ceramics by spark plasma sintering*. Journal of Materials Science Letters. 1995;14(15):1046-7.



- NIS 99 Nishio, K., K. - Igashira, K. Take, and T. Suemitsu. 1999. *Development of a combustor liner composed of ceramic matrix composite (CMC)*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 121, no. 1: 12-17.
- NYG 03 NYGREN M, SHEN Z. *On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering*. Solid State Science5, 125 (2003).
- OGB 98 L.U.Ogbuji, *Degradation of SiC/BN/SiC composite in the burner rig*, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 19, 4, 1998.
- OHN 99 Ohnabe, H., S. Masaki, M. Onozuka, K. Miyahara, and T. Sasa. 1999. *Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 30, no. 4: 489-496.
- OKA 95 Okada K, Fukuyama K, Kameshima Y. *Characterization of surface-oxidized phase in silicon nitride and silicon oxynitride powders by X-ray photoelectron spectroscopy*. J. Am. Ceram. Soc. 1995 ;78(8):2021-6.
- OKA 89 K.Okamura, M.Sato, T.Segushi, S.Kawanishi, *High temperature strength improvement of Si-C-O fiber by the reduction of oxygen content*, Proceedings of the 1st Japanese International SAMPE Symposium, 1989, 929-934.
- OLI 01 Oliveira MILL, Chen K, Ferreira JMF. *Influence of powder pre-treatments on dispersion ability of aqueous silicon nitride-based suspensions*. Journal of the European Ceramic Society. 2001;21(13):2413-21.
- OLI 02 Oliveira MLL, Chen K, Ferreira JF. *Influence of the deagglomeration procedure on aqueous dispersion, slip casting and sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramics*. Journal of the European Ceramic Society. 2002;22(9-10):1601-7.
- OMA 94 Omatete OO, Bleier A. *Tailoring suspension flow for the gelcasting of oxide and nonoxide ceramics.*; 1994. p. 357-63.
- OMO 00 OMORI M. *Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)*. Materials Science and Engineering A287, 183 (2000).
- OPI 03 Opila, E. J. 2003. *Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor*. Journal of the American Ceramic Society 86, no. 8: 1238-1248.
- OSB 98 Osborne, M. C., C. R. Hubbard, L. L. Snead, and D. Steiner. 1998. *Neutron irradiation effects on the density, tensile properties and microstructural changes in Hi-Nicalon™ and Sylramic™ SiC fibers*. Journal of Nuclear Materials 253, no. 1-3: 67-77.
- OSB 99 Osborne, M. C., J. C. Hay, L. L. Snead, and D. Steiner. 1999. *Mechanical- and physical-property changes of neutron-irradiated chemical-vapor-deposited silicon carbide*. Journal of the American Ceramic Society 82, no. 9: 2490-2496.
- PAG 78 T.F.Page, G.R.Sawyer, *Microstructural characterization of REFEL (reaction-bonded) silicon carbide*, Journal of Material Science, 13, 1978, 885-904.
- PAM 86 R.Pampuch, E.Walasek, J.Bialoskorski, *Reaction mechanism in carbon-liquid silicon systems at elevated temperature*, Ceramics International, 12, 1986, 99-106.
- PAN 98 Y.Pan, J.L.Baptista, *The infiltration of cobalt silicides into silicon carbide preforms*, Journal of the European Ceramic Society, 18, 1998, 201-207.
- PAN 00 Y.Pan, J.L.Baptista, *Spontaneous infiltration of iron silicides into silicon carbide powder preforms*, Journal of the American Ceramic Society, 83, 12, 2000, 2919-2924.
- PAR 07 Park JS, A. Kohyama, T. Hinoki, K. Shimoda, and Y H. Park, *Efforts on large scale production of NITE-SiC/SiC composites*, Journal of Nuclear Materials, 367-370, 719-24 (2007).
- PAR 60 Parr NL, Martin GF, May ERW. *Preparation, microstructure, and mechanical properties of silicon nitride*. Special Ceramics. 1960 :102-35.
- PAR 59 Parr NL, Martin GF, May EWR. *Study and Applications of Silicon Nitride as a High-Temperature Material*. 1959 .
- PAR 09 Parr NL, Martin GF. *An Improved Heat-Resisting Material Comprising Self-bonded Silicon Nitride with Silicon Carbide Deposited Therein and Methods for Producing It* .
- PAS 65 Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, Tome VII, Masson et Cie editeurs, 1965.

- PEK 89 R.W.Pekala, F.M.Kong, *Resorcinol-Formaldehyde aerogels and their carbonized derivatives*, Polymer Preprints, 30, 1989, 221-223.
- PEK 90 R.W.Pekala, C.T.Alviso, J.D.Lemay, *Organic aerogels : microstructural dependence of mechanical properties in compression*, Journal of Non-Crystalline Solids, 125, 1990, 67-75.
- PEK 92a R.W.Pekala, C.T.Alviso, S.S.Husley, F.M.Kong, *The effect of pyrolysis temperature and formulation on pore size distribution and surface area of carbon aerogels*, Materials Research Society Symposium Proceedings, 270, 1992, 53-57.
- PEK 92b R.W.Pekala, C.T.Alviso, *Carbon Aerogels and Xerogels*, Materials Research Society Symposium Proceedings, 270, 1992, 3-14.
- PEK 89 R.W.Pekala, *Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde*, Journal of Materials Science, 24, 1989, 3221-3227.
- PEN 00 L.Y.Peng, J.L.Williams, *Method of making mesoporous carbon using pore formers*, US patent N°6.024.899, 2000.
- PET 98 R.Petricevic, G.Reichenauer, V.Bock, A.Emmerling, J.Fricke, *Structure of carbon aerogels near the gelation limit of the resorcinol-formaldehyde precursor*, Journal of Non-Crystalline Solids, 225, 1998, 41-45.
- PET 99 Petry, M. D., T. -. Mah. 1999. *Effect of thermal exposures on the strengths of Nextel 550 and 720 filaments*. Journal of the American Ceramic Society 82, no. 10: 2801-2807.
- PEU 87 Peuckert M, Greil P. *Oxygen distribution in silicon nitride powders*. Journal of Materials Science. 1987;22(10):3717-20.
- POP 61 Popper P, Ruddlesden SN. *The preparation, properties, and structure of silicon nitride*. Trans. Br. Ceram. Soc. 1961 ;60:603-26.
- POP 60 *The preparation of dense self-bonded silicon carbide*, in Special Ceramics, Heywood Press, London, 1960, 209-219.
- POR 85 Porz, F., G. Grathwohl, and F. Thümmel. 1985. *SiC as a structural material in the plasma chamber of nuclear fusion reactors*. Materials Science and Engineering 71, no. C: 273-282.
- POU 01 Poulon-Quintin, A., M. H. Berger, and A. R. Bunsell. 2001. *Mechanical and microstructural characterisation of Nextel 650 alumina-zirconia fibers*. Proceedings HT-CMC 4 : 106-111.
- PRI 73 Priest HF, Burns FC, Priest GL, Skaar EC. *Oxygen content of alpha silicon nitride*. J. Am. Ceram. Soc. 1973 ;56(7):395.
- PRI Principles and Mechanisms of the SPS Process. What's SPS, SPS SYNTEX Inc. [http://www.scm-sps.com/e\\_html/whatsps\\_e\\_html/whatsps4\\_e.htm](http://www.scm-sps.com/e_html/whatsps_e_html/whatsps4_e.htm)
- RAD 99 C.Rado, S.Kalogeropoulou, N.Eustathopoulos, *Wetting and bonding of Ni-Si alloys on silicon carbide*, Acta Materiala, 47, 2, 1999, 461-473.
- RAD 97 C.Rado, *Contribution à l'étude du mouillage et de l'adhésion thermodynamique des métaux et alliages liquides sur le carbure de silicium*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1997.
- RAH 86 Rahaman MN, Boiteux Y, DeJonghe LC. *SURFACE CHARACTERIZATION OF SILICON NITRIDE AND SILICON CARBIDE POWDERS*. American Ceramic Society Bulletin. 1986;65(8):1171-6.
- RAK 00 Rak ZS, *Novel CMC material based on a Si3N4 matrix*, Adv. Eng. Mater., 2, 503-07 (2000).
- RAM 00 Ramamurty, U., J. C. McNulty, and M. Steen. 2000. *"Fatigue in Ceramic Matrix Composites"*. Comprehensive Composite Materials 4: 163-219.
- RAT 00 M.Ratto, E.Ricci, E.Arato, *Mechanism of oxidation/deoxidation of liquid silicon :theoretical analysis and interpretation of experimental surface tension data*, Journal of Crystal Growth, 217, 2000, 233-249.
- REB 97 Rebillat, F., A. Guette, R. Naslain, and C. Robin Brosse. 1997. *Highly ordered pyrolytic BN obtained by LPCVD*. Journal of the European Ceramic Society 17, no. 12: 1403-1414.
- REB 01 Rebillat, F., S. Legallet, A. Guette, X. Bouratt, and R. Naslain. 2001. *Oxidation resistance of BN coating with different textures*. High Temperature CMC : 193-198.
- REI 58 Reinhart F. *New refractories*. Glas-Email-Kemmo Tech. 1958 ;9:327-9

- RHI 00 W-K.Rhim, K.Ohsaka, *Thermophysical properties measurement of molten silicon by high temperature electrostatic levitator : density, volume expansion, specific heat capacity, emissivity, surface tension and viscosity*, Journal of Crystal Growth, 208, 2000, 313-321.
- RIC 94 E.Ricci, A.Passerone, P.Castello, P.Costa, *Oxygen mass transfert at liquid-metal vapour interfaces under a low total pressure*, Journal of Materials Science, 29, 1994, 6104-6114.
- RIC 73 Richerson DW. *EFFECT OF IMPURITIES ON THE HIGH TEMPERATURE PROPERTIES OF HOT-PRESSED SILICON NITRIDE*. American Ceramic Society Bulletin. 1973 ;52(7):560,562, 569.
- RIL 00 Riley FL, *Silicon Nitride and Related Materials*, J. Am. Ceram. Soc., 83, 245–65 (2000).
- ROB 72 Roberts W, Grieveson P, Jack KH. *PRECIPITATION OF SILICON NITRIDES AND MANGANESE-SILICON NITRIDES IN STEEL*. J Iron Steel Inst (London). 1972 ;210(Part 12):931-7.
- SAB 96 Sabouret E, *Composites à matrice Nitrure de Silicium et fibres de carbone : Elaboration, comportement mécanique*, PhD Thesis, University of Limoges-France (1996).
- SAL 97 R.Saliger, V.Bock, R.Petricevic, T.Tillotson, S.Geis, J.Fricke, *Carbon Aerogels from dilute catalysis of Resorcinol with Formaldehyde*, Journal of Non-Crystalline Solids, 221, 1997, 144-150.
- SAN 99 SP.Sangsuwan, S.N.Tewari, J.E.Gatica, M.Singh, R.Dickerson, *Reactive infiltration of silicon melt through microporous amorphous carbon preforms*, Metallurgical and Materials Transactions B, 30B, 1999, 933-944.
- SAS 95 H.Sasaki, E.Tokizaki, X.M.Huang, K.Terashima, S.Kimura, *Temperature dependence of the viscosity of molten silicon measured by the oscillating cup method*, Japanese Journal of Applied Physics, 34, 1995, 3432-3436.
- SAT 00 Y.Sato, Y.Wasada, M.Saito, P.D.Mitev, *Theoretical estimation of diffusion coefficients of impurities in silicon melt*, High Temperature Materials and Processes, 19, 5, 2000, 307-312.
- SAV 93 Carbon-Carbon Composites, Ed. Chapman et al, 1993.
- SAY 99 A.Sayano, C.Sutoh, S.Suyama, Y.Itoh, S.Nakagawa, *Development of a reaction-sintered silicon carbide matrix composite*, Journal of Nuclear Materials, 271-272, 1999, 467-471.
- SCH 95 Schneider JA, Mukherjee AK, Yamazaki K, Shoda K. *Mechanisms of plasma assisted sintering in the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic system*. Materials Letters. 1995;25(3-4):101-4.
- SCH 01 Schawaller, D., B. Claus. 2001. *Preparation of non-oxide ceramic fibers in the system Si-C-N and Si-B-C-N*. High Temperature Ceramic Matrix Composites : 56-61.
- SCH 99 G.W.Scherer, *Structure and properties of gels*, Cement and Concrete Research, 29, 1999, 1149-1157.
- SCH 01 Schmäcker, M., F. Flucht, and H. Schneider. 2001. *Temperature stability of Nextel 610, 650 and 720 fibers: A microstructural study*. High Temperature Ceramic Matrix Composites : 73-78.
- SEN 96 Senor, D. J., G. E. Youngblood, J. L. Brimhall, D. J. Trimble, G. A. Newsome, and J. J. Woods. 1996. *Dimensional stability and strength of neutron-irradiated SiC-based fibers*. Fusion Technology 30, no. 3: 956-968.
- SHA 03 Shaoming D, Y. Katoh, and A. Kohyama, *Preparation of SiC/SiC Composites by Hot Pressing Using Tyranno-SA Fiber as Reinforcement*, J. Am. Ceram. Soc., 86, 26–32 (2003).
- SHA 95 Sharafat, S., R. H. Jones, A. Kohyama, and P. Fenici. 1995. *Status and prospects for SiCSiC composite materials development for fusion applications*. Fusion Engineering and Design 29, no. C: 411-420.
- SHE 01 Shen Z, Nygren M. *Kinetic aspects of superfast consolidation of silicon nitride based ceramics by spark plasma sintering*. Journal of Materials Chemistry. 2001;11(1):204-7.
- SHE 92 Shew BY, Huang JL. *Investigation of chemical reactions in TiB<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites*, Materials Science and Engineering, 1992, A159, 127-133
- SHE 96 Sheldon BW. *Silicon nitride oxidation based on oxynitride interlayers with graded stoichiometry*. Journal of the American Ceramic Society. 1996 ;79(11):2993-6.
- SHI 08 Shimoda K, J.S. Park, T. Hinoki, and A. Kohyama, *Influence of pyrolytic carbon interface thickness on microstructure and mechanical properties of SiC/SiC composites by NITE process*, Compos. Technol., 68, 98–105 (2008).

- SHI 02 Shimoo, T., K. Okamura, and Y. Morisada. 2002. *Active-to-passive oxidation transition for polycarbosilane-derived silicon carbide fibers heated in Ar gas mixtures*. Journal of Materials Science 37, no. 9: 1793-1800.
- SHI 99 D.W.Shin, S.S.Park, Y-H.Choa, K.Niihara, *Silicon/silicon carbide composites fabricated by infiltration of a silicon melt into charcoal*, Journal of the American Ceramic Society, 82, 11, 1999, 3251-3253.
- SHO 99 Shobu, K., E. Tani, K. Kishi, and S. Umebayashi. 1999. *SiC-intermetallics composites fabricated by melt infiltration*. Key Engineering Materials 159-160 325-330.
- SIN 90 R.N.Singh, W.A.Morrison, *Method of obtaining a fiber-containing composite*, US patent N°4.944.904, 1990
- SIN 94 M.Singh, D.R.Behrendt, *Effect of carbon preform pore volume and infiltrants on the composition of reaction formed silicon carbide materials*, Journal of Materials Synthesis and Processing, 2, 2, 1994, 117-123.
- SIN 94b M.Singh, D.R.Behrendt, *Reactive melt infiltration of silicon-niobium alloys in microporous carbons*, Journal of Materials Research, 9, 7, 1994, 1701-1708.
- SIN 95 M.Singh, D.R.Behrendt, *Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon preforms*, Materials Science and Engineering A, 194, 1995, 193-200.
- SIN 91 M.Singh, R.Pawlik, J.A.Salem, D.R.Behrendt, *Mechanical properties of reaction-formed silicon carbide ceramic containing silicon and refractory disilicide phases*, Advances in Ceramic Matrix Composites, Ceramic Transactions, Ed. by J.P. Bansal, 38, 1991, 349-359.
- SNE 98 Snead, L. L., M. C. Osborne, R. A. Lowden, J. Strizak, R. J. Shinavski, K. L. More, W. S. Eatherly, J. Bailey, and A. M. Williams. 1998. *Low dose irradiation performance of SiC interphase SiC/SiC composites*. Journal of Nuclear Materials 253, no. 1-3: 20-30.
- SNE 96 Snead, L. L., R. H. Jones, A. Kohyama, and P. Fenici. 1996. *Status of silicon carbide composites for fusion*. Journal of Nuclear Materials 233-237, no. PART 1: 26-36.
- SPE 00 M.Speicher, R.Gadow, *Optimized morphological design for silicon infiltrated microporous carbon preforms*, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 21, 3, 2000, 485-492.
- SPR 97 Spriet, P., G. Habarou. 1997. *Applications of CMCs to turbojet engines: overview of the SEP experience*. Key Engineering Materials 127-131, no. Pt 2: 1267-1276.
- STA 00 Staehler, J. M., L. P. Zawada. 2000. *Performance of four ceramic-matrix composite divergent flap inserts following ground testing on an F110 turbofan engine*. Journal of the American Ceramic Society 83, no. 7: 1727-1738.
- STE 00 J.D.Steibel, G.S.Corman, R.C. Schikner, A.Szweda, *Article and method for making complex shaped preform and silicon carbide composite by melt infiltration*, US patent N°6.024.898, 2000.
- STI 88 Stinton, David P., Theodore M. Besmann, and Richard A. Lowden. 1988. *ADVANCED CERAMICS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION TECHNIQUES*. American Ceramic Society Bulletin 67, no. 2: 350-355.
- SUG 03 Suganuma M, Kitagawa Y, Wada S, Murayama N. Pulsed *electric current sintering of silicon nitride*. Journal of the American Ceramic Society.;86(3):387-94.
- SUG 87 Sugiyama, K., T. Nakamura. 1987. *Pulse CVI of porous carbon*. Journal of Materials Science Letters 6, no. 3: 331-333.
- SUZ 99 Suzuki K, S. Kume, K. Nakano, and T.W. Chou, *Fabrication and Characterization of 3D C/SiC Composites via Slurry and PCVI Joint Process*, Key Engin. Mater., 164-165, 113-16 (1999).
- SUZ 05 Suzuki M; M. Sato, N. Miyamoto, and A. Kohyama, *Preparation and properties of dense SiC/SiC composites*, Ceram. Engin. Sci. Proc., 26, 319-26 (2005).
- SWA 76 Swartz JC., *Atmosphere effects on wetting of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by liquid Si*. Journal of American Ceramic Society, 1976. 59: p. 272-273.
- SZE 96 Igyi J. *Composition and microstructure of nanosized, amorphous and crystalline silicon nitride powders before, during and after densification*. Journal of Materials Chemistry. 1996 ;6(7):1175-86.
- TAG 02 Taguchi, T., N. Igawa, S. Jitsukawa, T. Nozawa, Y. Katoh, A. Kohyama, L. L. Snead, and J. C. McLaughlin. 2002. Ceram.Trans. 144: 69-79.

- TAK 86 Takano Y, Ohmura S, Miyamoto Y, Koizumi M, Miyake M, Motoyoshi K. *New application of HIPing to combustion sintering of TiB<sub>2</sub>*, Proceeding of the third International Conference of Hot Isostatic Pressing, 1986, London
- TAK 95 M.Takeda, J.Sakamoto, Y.Imai, H.Ichikawa, A.Saeki, *High performance silicon carbide fiber Hi-Nicalon for ceramic matrix composites*, Ceramic Engineering & Science Proceedings, 16, 4, 1995, 37-44.
- TAK 99a M.Takeda, Y.Imai, H.Ichikawa, N.Kasai, T.Seguchi, K.Okamura, *Thermal stability of SiC fiber prepared by an irradiation curing process*, Composites Sciences and Technology, 59, 1999, 793-799.
- TAK 99b Takeda M, Y. Kagawa, S. Mitsuno, Y. Imai, and H. Ichikawa, *Strength of a Hi-Nicalon/silicon-carbide-matrix composite fabricated by the multiple polymer infiltration-pyrolysis process*, J. Am. Ceram. Soc., 82, 1579-81 (1999).
- TAK 00 Takeda, M., A. Saeki, J. -. Sakamoto, Y. Imai, and H. Ichikawa. 2000. *Effect of hydrogen atmosphere on pyrolysis of cured polycarbosilane fibers*. Journal of the American Ceramic Society 83, no. 5: 1063-1069.
- TAM 92 Tampieri, Landi E, Bellosi A. *On the oxidation behaviour of monolithic TiB<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiB<sub>2</sub> composites*, Journal of Thermal Analysis, 1992, 38, 2657-2668
- TAM 93 Tampieri, Bellosi A. *Oxidation of monolithic TiB<sub>2</sub> and of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> composites*, Journal of Materials Science, 1993, 28, 649-653
- TAM 97 H.Tamon, H.Hishizaka, M.Mikami, M.Okazaki, *Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde*, Carbon, 35, 6, 1997, 791-796.
- TAM 98 H.Tamon, H.Hishizaka, T.Araki, M.Okazaki *Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels*, Carbon, 36, 9, 1998, 1257-1262.
- TAN 86 Tani E, Umebayashi S, Kishi K, Kobayashi K, Nishijima M. *Gas-pressure sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with concurrent addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 5 wt% rare earth oxide: High fracture toughness Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with fiber-like structure*. Am. Ceram. Soc. Bull. 1986;65(9):1311-5.
- TAN 98 Tanaka, T., N. Tamari, I. Kondo, and M. Iwasa. 1998. *Fabrication of three-dimensional Tyranno fibre reinforced SiC composite by the polymer precursor method*. Ceramics International 24, no. 5: 365-370.
- TAY 00 Taylor, R. 2000. *Carbon matrix composites*. Comprehensive Composite Materials 4: 387-426.
- TER 00 Terashima, 2000 : *Surface tension variation of molten silicon measured by ring tensiometry technique and related temperature and impurity dependence*, Japanese Journal of Applied Physic, 39, 2000, 6487-6492.
- TER 75 Terwilliger GR, Lange FF. *Pressureless sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*. Journal of Materials Science. 1975 ;10(7):1169-74.
- TER 74 Terwilliger GR. *Properties of sintered silicon nitride*. J. Am. Ceram. Soc. 1974 ;57(1):48-9.
- THO 67 Thompson DS, Pratt PL. *The structure of silicon nitride*. Science of Ceramics. 1967 ;3:33-51.
- TSU 75 Tsuge A, Nishida K, Komatsu M. *EFFECT OF CRYSTALLIZING THE GRAIN-BOUNDARY GLASS PHASE ON THE HIGH-TEMPERATURE STRENGTH OF HOT-PRESSED Si//3-N//4 CONTAINING Y//2O//3*. Journal of the American Ceramic Society. 1975 ;58(7-8):323-6.
- TSU 78 Tsuge A, Nishida K. *HIGH STRENGTH HOT-PRESSED Si//3N//4 WITH CONCURRENT Y//2O//3 AND Al//2O//3 ADDITIONS*. American Ceramic Society Bulletin. 1978 ;57(4):424,426, 431.
- TU 96 Tu, W. -, F. F. Lange, and A. G. Evans. 1996. *Concept for a damage-tolerant ceramic composite with strong interfaces*. Journal of the American Ceramic Society 79, no. 2: 417-424.
- TUR 58 Turkdogan ET, Bills PM, Tippet VA. *Silicon nitrides: Some physico-chemical properties*. J. Appl. Chem. 1958 ;8:296-302.
- ULL 01 Ullmann, T., M. Schmücker, H. Hald, R. Henne, and H. Schneider. 2001. *Yttrium-silicates for oxidation protection of C/C-SiC composites*. High Temperature Ceramic Matrix Composites : 230-235.

- VAI 01 Vaidyaraman, S., M. Purdy, T. Walker, and S. Horst. 2001. *C/SiC material evaluation for aircraft brake applications*. High Temperature Ceramic Matrix Composites : 802-808.
- VAN 94 van Dijen FK, Kerber A, Vogt U, Pfeiffer W, Schulze M. *Comparative study of three silicon nitride powders, obtained by three different syntheses*. Key Engineering Materials. 1994 ;89-91:19-28.
- VAN 95 M.Van Rossum, K.Maex, *Properties of metal silicides*, Ed. by K. Maex and M. Van Rossum, Emis Datareviews Series vol.14, INSPEC publications, 1995.
- VEY 97 Veyret JB, P. Tambuyser, C. Olivier, E. Bullock, and M.H. Vidal-Setif, *Hi-Nicalon reinforced silicon nitride matrix composites*, J. Mater. Sci., 32, 3457-62 (1997).
- WAN 96 Wang C-, P hle M, Riley FL, Mitomo M. *Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects*. Journal of Materials Science. 1996 ;31(20):5281-98.
- WEI 10 Weiss L, Engelhardt T. *On nitrogen compounds of silicon*. Z. Anorg. Chem. 1910 ;65:38-104.
- WHA 75 T.J.Whalen, A.T.Anderson, *Wetting of SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and carbon by Si and binary Si alloys*, Journal of the American Ceramic Society, 58, 1975, 396-399.
- WIL 72 Wild S, Grieveson P, Jack KH. *The crystal structure of alpha and beta silicon and germanium nitrides*. Special Ceramics. 1972 ;5:385-95.
- WIL 01 Wilson, D. M. 2001. *New high temperature oxide fibers*. High Temperature Ceramic Matrix Composites : 3-12.
- WIL 00 Wilson, D. M., L. R. Visser. 2000. *Nextel 650 ceramic oxide fiber: New alumina-based fiber for high temperature composite reinforcement*. In 363-373
- WIL 95 Wilson, D. M., S. L. Lieder, and D. C. Lueneburg. 1995. *Microstructure and high temperature properties of nextel 720 fibers*. Ceramic Engineering and Science Proceedings 16, no. 5: 1005-1014.
- 26 hler L. *Silicon and nitrogen*. Z. Electrochem. 1926 ;32:420-3. 3. *Silicon Nitride Bonded Refractory Articles* .
- XU 05 Xu X, Nishimura T, Hirosaki N, Xie R-, Zhu Y, Yamamoto Y, *et al. New strategies for preparing nanosized silicon nitride ceramics*. Journal of the American Ceramic Society. 2005;88(4):934-7.
- XU 99 Xu Y, L. Cheng, and L. Zhang, *Carbon/silicon carbide composites prepared by chemical vapour infiltration combined with silicon melt infiltration*, Carbon, 37, 1179–87 (1999).
- YAJ 76 Yajima, S., J. Hayashi, M. Omori, and K. Okamura. 1976. *Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength*. Nature 261, no. 5562: 683-685.
- YAM 99 R.Yamada, T.Taguchi, J.Nakano, N.Igawa, *Thermal conductivity of CVI and PIP SiC/SiC composites*, Ceramic Engineering & Science Proceedings, 20, 3, 1999, 273-280.
- YAM 02 Yamada, R., N. Igawa, and T. Taguchi. 2002. "A Finite-Element Analysis of the Thermal Diffusivity/Conductivity of SiC/SiC Composites". Ceram.Trans. 144: 289-299.
- YAN 00 Yang J-, Ohji T, Niihara K. *Influence of yttria-alumina content on sintering behavior and microstructure of silicon nitride ceramics*. Journal of the American Ceramic Society. 2000;83(8):2094-6.
- YAS 89 Yasutomi Y, Nakamura K, Sobue M, Kubo Y. *Development and characterization of electro-conductive Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bonded TiN ceramics*, J. Ceram. Soc. Jpn., 1989, 97, 145-151
- YOU 98 Youngblood, G. E., R. H. Jones, A. Kohyama, and L. L. Snead. 1998. *Radiation response of SiC-based fibers*. Journal of Nuclear Materials 258-263, no. PART 2 B: 1551-1556.
- YU 93 M-C.Yu, S.Middleman, *Air entrapment during liquid infiltration of porous media*, Chemical Engineering Community, 123, 1993, 61-69.
- YUA 04 Yuan Z., Huang WL, Mukai K, *Wettability and reactivity of molten silicon with various substrates*. Applied Physics A – Materials Science & Processing, 2004. 78: p. 617–622.
- YUN 01 Yun, H. M., J. Z. Gyekenyesi, Y. L. Chen, D. R. Wheeler, and J. A. DiCarlo. 2001. *Tensile behavior of SiC/SiC composites reinforced by treated silyramic SiC fibers*. In 521-531
- YUN 99 Yun, Hee M., James A. DiCarlo. 1999. *Comparison of the tensile, creep, and rupture strength properties of stoichiometric SiC fibers*. Ceramic Engineering and Science Proceedings 20, no. 3: 259-272.

- YUP 73 V.L.Yupko, G.G.Gnesin, *Contact reaction of silicon carbide with liquid silicon*, Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 10, 130, 1973, 856-859.
- ZHA 05 Zhang J, Ye F, Jiang D, Iwasa M. *Dispersion of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders in aqueous media*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2005;259(1-3):117-23.
- ZHE 98 Zheng, G., H. Sano, Y. Uchiyama, K. Kobayashi, K. Suzuki, and H. Cheng. 1998. *Preparation and fracture behavior of carbon fiber/SiC composites by multiple impregnation and pyrolysis of polycarbosilane*. Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan 106, no. 12: 1155-1161.
- ZHO 95 H.Zhou, R.N.Singh, *Kinetics model for the growth of silicon carbide by the reaction of liquid silicon with carbon*, Journal of the American Ceramic Society, 78, 9, 1995, 2456-2462.
- ZHO 96 H.Zhou, J.E.Webb, R.N.Singh, *Elevated temperature mechanical properties of compositionally varied Si/SiC composites*, Advanced in Ceramic-Matrix Composites III, Ed. by N.P. Bansal and J.P. Singh, 1996.
- ZHU 03 Zhu X, Tang F, Suzuki TS, Sakka Y. *Role of the initial degree of ionization of polyethylenimine in the dispersion of silicon carbide nanoparticles*. Journal of the American Ceramic Society. 2003;86(1):189-91.
- ZHU 07 Zhu X, Uchikoshi T, Suzuki TS, Sakka Y. *Effect of polyethylenimine on hydrolysis and dispersion properties of aqueous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> suspensions*. Journal of the American Ceramic Society. 2007;90(3):797-804.
- ZHU 00 Q.Zhu, K.Shobu, *SiC-Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1</sub> composites by melt infiltration process*, Journal of Materials Science Letters, 19, 2000, 153-155.
- ZHU 01 Q.Zhu, K.Shobu, *High temperature mechanical properties of SiC-Mo<sub>5</sub>(Si,Al)<sub>3</sub>C composites*, Journal of the American Ceramic Society, 84, 2, 2001, 413-419.

## **Dense self-healing Ceramic Matrix Composites fabricated by hybrid processes based on Chemical Vapor Infiltration, slurry impregnation and final densification by Spark Plasma Sintering or Reactive Melt Infiltration Process.**

### **ABSTRACT**

The fabrication of multidirectional continuous carbon fibers reinforced dense self healing Ceramic Matrix Composites by new short time hybrid processes was studied. The processes developed are based, first, on the deposition of fiber interphase and coating by chemical vapor infiltration, next, on the introduction of ceramic powders into the fibrous preform by Slurry Impregnation and, finally, on the densification of the composite by liquid-phase Spark Plasma Sintering (SPS) or by Reactive Melt Infiltration of silicon (RMI).

The homogeneous introduction of the ceramic particles into the multidirectional fiber preforms was realized by slurry impregnation from highly concentrated (> 32 %vol.) and well dispersed aqueous colloid suspensions.

The densification of the composites by spark plasma sintering was possible with a short (< 5 minutes) dwelling period in temperature. The chemical degradation of the carbon fibers during the fabrication was prevented by adapting the sintering pressure cycle to inhibit gas evolution inside the system. The composites elaborated are dense.

The fully densification of the composites by RMI was realised by carefully controlling the impregnation parameters to avoid to entrap some gaseous species inside the fiber preforms.

Our carbon fiber reinforced ceramic matrix composites processed by Spark Plasma Sintering or Reactive Melt Infiltration have a damageable mechanical behaviour with a room temperature bending stress at failure around 300 MPa and have shown their ability to self-healing in oxidizing conditions. Compared to the CMC processed by CVI, the composites processed with a final consolidation step by RMI are fully dense and have a similar room temperature tensile test behaviour with an ultimate tensile stress around 220 MPa.

**Keywords** : Ceramic Matrix Composite (CMC), multidirectional fibers, continuous fibers, dense matrix, hermetic matrix, self-healing matrix, self-sealing matrix, hybrid process, near net shape process, low cost process, short-time process, slurry impregnation, slurry infusion, Spark Plasma Sintering (SPS), powder bed, Melt Infiltration (MI), Liquid Silicon Infiltration (LSI), Reactive Melt Infiltration (RMI), carbon xerogel, porous carbon, Reaction Bonded Silicon Carbide (RBSC), Reaction Formed Silicon Carbide (RFSC), Reaction Bonded Boron Carbide (RBBC), silicon nitride, titanium diboride

**Composites fibreux denses à matrice céramique autocicatrisante élaborés par des procédés hybrides basés sur l'infiltration chimique en phase vapeur, l'infusion de suspensions céramique et la consolidation par frittage flash ou par Imprégnation Réactive de Métaux liquide.**

### **RESUME**

L'élaboration de composites à matrice céramique denses et à fibres continues multidirectionnelles par de nouveaux procédés hybrides a été étudiée. Les procédés développés reposent sur le dépôt d'interphases autour des fibres par Infiltration Chimique en phase Vapeur (CVI) puis sur l'introduction de poudres céramiques au sein de préformes fibreuses par infusion de suspensions aqueuses colloïdales concentrées et stables, et enfin sur la consolidation des préformes soit par frittage flash, soit par imprégnation réactive de métaux liquides.

La consolidation des composites par frittage flash est très rapide (palier de maintien en température inférieure à 5 minutes) et permet d'obtenir des composites denses. Durant le frittage, la dégradation des fibres de carbone a pu être évitée en adaptant le cycle de pression afin de limiter l'évolution des gaz au sein du système.

La densification totale des composites par imprégnation de métaux liquides a été obtenue en contrôlant attentivement les paramètres d'imprégnation afin d'éviter de piéger des espèces gazeuses au sein des préformes fibreuses.

Les composites à fibres de carbone consolidés par frittage flash ou par imprégnation réactive de métaux liquide possèdent un comportement mécanique de type élastique endommageable ainsi qu'une contrainte à rupture en flexion voisine de 300 MPa. Ces composites ont montré leur capacité à s'autocicatriser dans des conditions oxydantes. Comparés aux composites à matrice céramiques élaborés par CVI, les composites densifiés par imprégnation de métaux liquide sont eux parfaitement denses et ont un comportement mécanique en traction à température ambiante similaire avec notamment une contrainte à rupture en traction de 220 MPa.

**Mots clés** : Composite à Matrice Céramique, fibres multidirectionnelles et continues, matrice dense, matrice hermétique, matrice autocicatrisante, procédé hybride, procédé rapide, infusion de suspension céramique colloïdale, frittage flash, lit de poudre, imprégnation de métaux liquides, xérogel de carbone, carbone poreux, carbure de silicium lié par réaction (RBSC), carbure de bore lié par réaction (RBBC), nitrure de silicium, borure de titane



## **Dense self-healing Ceramic Matrix Composites fabricated by hybrid processes based on Chemical Vapor Infiltration, slurry impregnation and final densification by Spark Plasma Sintering or Reactive Melt Infiltration Process.**

### **ABSTRACT**

The fabrication of multidirectional continuous carbon fibers reinforced dense self healing Ceramic Matrix Composites by new short time hybrid processes was studied. The processes developed are based, first, on the deposition of fiber interphase and coating by chemical vapor infiltration, next, on the introduction of ceramic powders into the fibrous preform by Slurry Impregnation and, finally, on the densification of the composite by liquid-phase Spark Plasma Sintering (SPS) or by Reactive Melt Infiltration of silicon (RMI).

The homogeneous introduction of the ceramic particles into the multidirectional fiber preforms was realized by slurry impregnation from highly concentrated (> 32 %vol.) and well dispersed aqueous colloid suspensions.

The densification of the composites by spark plasma sintering was possible with a short (< 5 minutes) dwelling period in temperature. The chemical degradation of the carbon fibers during the fabrication was prevented by adapting the sintering pressure cycle to inhibit gas evolution inside the system. The composites elaborated are dense.

The fully densification of the composites by RMI was realised by carefully controlling the impregnation parameters to avoid to entrap some gaseous species inside the fiber preforms.

Our carbon fiber reinforced ceramic matrix composites processed by Spark Plasma Sintering or Reactive Melt Infiltration have a damageable mechanical behaviour with a room temperature bending stress at failure around 300 MPa and have shown their ability to self-healing in oxidizing conditions. Compared to the CMC processed by CVI, the composites processed with a final consolidation step by RMI are fully dense and have a similar room temperature tensile test behaviour with an ultimate tensile stress around 220 MPa.

**Keywords** : Ceramic Matrix Composite (CMC), multidirectional fibers, continuous fibers, dense matrix, hermetic matrix, self-healing matrix, self-sealing matrix, hybrid process, near net shape process, low cost process, short-time process, slurry impregnation, slurry infusion, Spark Plasma Sintering (SPS), powder bed, Melt Infiltration (MI), Liquid Silicon Infiltration (LSI), Reactive Melt Infiltration (RMI), carbon xerogel, porous carbon, Reaction Bonded Silicon Carbide (RBSC), Reaction Formed Silicon Carbide (RFSC), Reaction Bonded Boron Carbide (RBBC), silicon nitride, titanium diboride

**Composites fibreux denses à matrice céramique autocicatrisante élaborés par des procédés hybrides basés sur l'infiltration chimique en phase vapeur, l'infusion de suspensions céramique et la consolidation par frittage flash ou par Imprégnation Réactive de Métaux liquide.**

### **RESUME**

L'élaboration de composites à matrice céramique denses et à fibres continues multidirectionnelles par de nouveaux procédés hybrides a été étudiée. Les procédés développés reposent sur le dépôt d'interphases autour des fibres par Infiltration Chimique en phase Vapeur (CVI) puis sur l'introduction de poudres céramiques au sein de préformes fibreuses par infusion de suspensions aqueuses colloïdales concentrées et stables, et enfin sur la consolidation des préformes soit par frittage flash, soit par imprégnation réactive de métaux liquides.

La consolidation des composites par frittage flash est très rapide (palier de maintien en température inférieure à 5 minutes) et permet d'obtenir des composites denses. Durant le frittage, la dégradation des fibres de carbone a pu être évitée en adaptant le cycle de pression afin de limiter l'évolution des gaz au sein du système.

La densification totale des composites par imprégnation de métaux liquides a été obtenue en contrôlant attentivement les paramètres d'imprégnation afin d'éviter de piéger des espèces gazeuses au sein des préformes fibreuses.

Les composites à fibres de carbone consolidés par frittage flash ou par imprégnation réactive de métaux liquide possèdent un comportement mécanique de type élastique endommageable ainsi qu'une contrainte à rupture en flexion voisine de 300 MPa. Ces composites ont montré leur capacité à s'autocicatriser dans des conditions oxydantes. Comparés aux composites à matrice céramiques élaborés par CVI, les composites densifiés par imprégnation de métaux liquide sont eux parfaitement denses et ont un comportement mécanique en traction à température ambiante similaire avec notamment une contrainte à rupture en traction de 220 MPa.

**Mots clés** : Composite à Matrice Céramique, fibres multidirectionnelles et continues, matrice dense, matrice hermétique, matrice autocicatrisante, procédé hybride, procédé rapide, infusion de suspension céramique colloïdale, frittage flash, lit de poudre, imprégnation de métaux liquides, xérogel de carbone, carbone poreux, carbure de silicium lié par réaction (RBSC), carbure de bore lié par réaction (RBBC), nitrure de silicium, borure de titane