

# Sommaire

|                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Introduction générale</b>                                                                                                           | 5   |
| <b>SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b>                                                                                                        |     |
| I. Elaboration des composites C/C                                                                                                      | 9   |
| II. Les brais, précurseurs pour l'élaboration des C/C haute densité                                                                    | 18  |
| III. Interactions brai / additifs                                                                                                      | 26  |
| IV. Le procédé de densification                                                                                                        | 31  |
| Conclusion                                                                                                                             | 38  |
| <b>CHAPITRE 1 – Méthodes expérimentales</b>                                                                                            |     |
| I. Matériaux                                                                                                                           | 41  |
| II. Elaboration                                                                                                                        | 43  |
| III. Techniques de caractérisation                                                                                                     | 50  |
| <b>CHAPITRE 2 – Contrôle de l'évolution de la matrice</b>                                                                              |     |
| Introduction                                                                                                                           | 63  |
| I. Caractérisation des brais bruts                                                                                                     | 63  |
| II. Influence de la pression sur le rendement en carbone                                                                               | 64  |
| III. Evolution de la texture au cours de la transformation en mésophase                                                                | 68  |
| IV. Evolution structurale                                                                                                              | 73  |
| V. Interaction entre les brais et les charges carbonées                                                                                | 78  |
| Conclusion                                                                                                                             | 81  |
| Annexes                                                                                                                                | 82  |
| <b>COMMUNICATION</b> Carbon 2008 – A hybrid process for the synthesis of high density carbon/carbon composites using moderate pressure | 85  |
| <b>CHAPITRE 3 – Densification de préformes 3D</b>                                                                                      |     |
| Introduction                                                                                                                           | 93  |
| I. Evolution de la préforme 3D                                                                                                         | 93  |
| II. Caractérisation des préformes ayant subi la caléfaction                                                                            | 95  |
| III. Densification de préformes 3D                                                                                                     | 100 |
| Conclusion                                                                                                                             | 107 |
| Annexes                                                                                                                                | 109 |
| <b>CHAPITRE 4 – Densification de préformes aiguilletées</b>                                                                            |     |
| Introduction                                                                                                                           | 113 |
| I. Pré-densifications                                                                                                                  | 113 |
| II. Densifications par le brai M50                                                                                                     | 121 |
| Conclusion                                                                                                                             | 141 |
| Annexes                                                                                                                                | 143 |
| <b>Conclusion générale</b>                                                                                                             | 145 |

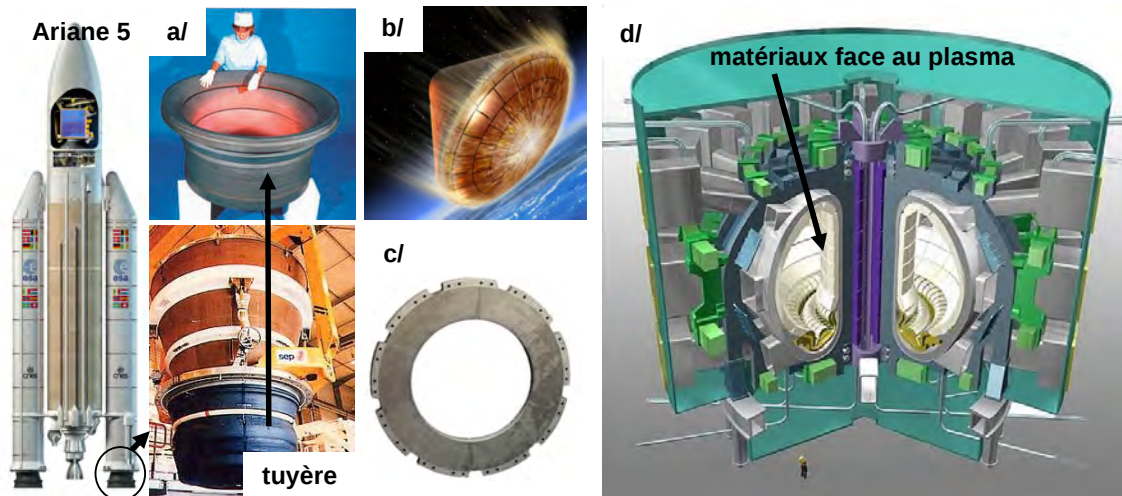


## Introduction générale

Les fusées, avions et autres hélicoptères sont conçus avec des matériaux de haute performance. La légèreté de la structure de ces appareils est aussi importante que sa résistance aux contraintes. En effet des matériaux de structure légers permettent d'augmenter la charge utile embarquée et de réduire la quantité de carburant consommée. Ce mémoire concerne l'élaboration de matériaux de haute performance destinés à la protection thermique d'engins spatiaux : les composites Carbone/Carbone (C/C).

Ces composites sont constitués de fibres de carbone (renfort) et de matrice carbonée (liant les fibres). Ils sont avant tout thermostrostructuraux, c'est-à-dire qu'ils conservent leur résistance mécanique à hautes températures (de 1500°C à 3000°C, en l'absence d'oxygène et de vapeur d'eau). Ils peuvent donc être utilisés en tant que matériau de structure dans ces conditions extrêmes.

Les composites C/C sont un exemple de composite à matrice céramique (CMC), tout comme les composites C/SiC (à fibre de carbone et matrice en carbure de silicium) ou SiC/SiC. Ces CMC ont la particularité de présenter une bonne résistance aux contraintes mécaniques, bien qu'étant composés d'une fibre fragile et d'une matrice fragile. Les interfaces fibre/matrice transmettent les efforts.



**Figure 1 - Applications des composites C/C : a/ col de tuyère de fusée ; b/ protection thermique pour les rentrées atmosphériques de sondes spatiales ; c/ disque de frein aéronautique ; d/ matériau face au plasma dans ITER**

Les composites C/C possèdent de nombreuses autres propriétés : faible densité par rapport aux métaux (environ 1,5-2,0 pour les C/C ; 2,7 pour l'aluminium ; 8 pour les aciers), biocompatibilité, résistance à la corrosion, propriétés de friction. Ceci explique la diversité de leurs domaines d'application (Figure 1). Dans l'aviation comme en Formule 1, l'acier des freins a été avantageusement remplacé par les composites C/C, plus légers, dont les propriétés de friction sont conservées à haute température et dont la durée de vie est plus longue. La résistance aux chocs thermiques, la faible densité et la résistance à l'ablation des composites C/C en font aussi des matériaux appropriés au domaine spatial, pour la fabrication des cols de tuyères de fusée (où les gaz de combustion se détendent et sont accélérés) [2002Lacoste] ainsi que pour les matériaux de structure des protections thermiques des sondes spatiales (soumises à de fortes températures lors

des rentrées atmosphériques). Ce sont encore les propriétés thermomécaniques et la résistance à l'érosion des composites C/C qui ont orienté les recherches vers ce matériau pour le réacteur expérimental de fusion nucléaire ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) en tant qu'éventuel composant face au plasma du divertor (lieu d'interaction du plasma et des parois solides) [2005Mitteau] [2007Richou]. Enfin, dans le domaine médical, c'est la biocompatibilité de l'élément carbone [1984Adams] qui est intéressante. Les recherches se poursuivent sur les implants dentaires et autres vis en composite C/C pour l'ostéosynthèse (réparation d'une fracture avec des clous, des vis, des boulons...) [1997Blazewicz]. Une application d'avenir pour les composites C/C est l'automobile : des pièces en composite C/C, remplaçant les pièces métalliques dans les moteurs par exemple, allègeraient le véhicule et permettraient de réaliser des économies de carburant.

Pour l'application considérée ici, la densité apparente est une caractéristique essentielle des composites C/C. Les protections thermiques en composites C/C sont plus résistantes lorsque leur porosité est faible, donc lorsque leur densité est élevée et approche celle du graphite (2,2). Actuellement, l'élaboration de composites C/C haute densité est essentiellement réalisée par imprégnation d'un précurseur liquide (du brai) et comporte une étape contraignante de pyrolyse sous haute pression (100 MPa).

L'objectif principal de cette thèse est de s'affranchir des contraintes liées à l'utilisation d'une haute pression de pyrolyse. Concrètement, il s'agit de proposer un procédé d'**élaboration rapide** (en quatre cycles de densification par du brai) **sous pression modérée** ( $P < 10$  MPa) de **composites C/C haute densité** ( $d_{app} \geq 1,8$  ;  $Po \leq 10\%$ ). Ce mémoire rassemble en cinq parties les études menées pour atteindre ces objectifs, comprendre et caractériser la densification du composite.

Une synthèse bibliographique recense les principales techniques de densification de composites C/C. Une étude approfondie sur les brais permet de discerner les caractéristiques du précurseur et les paramètres de densification les plus importants pour nos travaux. A la lecture des résultats publiés concernant la densification sous pression modérée, il semble intéressant d'envisager un **procédé hybride** dans le but d'élaborer des composites C/C haute densité. Ce procédé consisterait à réaliser une étape de pré-densification, facile à mettre en oeuvre et qui densifie rapidement la préforme, avant les quatre cycles de densification par voie liquide avec du brai.

Le premier chapitre de ce mémoire indique les matériaux, techniques d'élaboration et moyens de caractérisation utilisés au cours des travaux de thèse.

Le second chapitre concerne la **sélection d'un brai isotrope** pour les cycles de densification. Afin d'obtenir une matrice ex-brai dense, une étude approfondie est menée sur le comportement de deux brais isotropes ne faisant pas l'objet de publication et pressentis par le CEA pour l'élaboration de composites C/C haute densité. L'**évolution en carbone graphitique** de ces deux brais récents est comparée à celle du brai A240, qui est une référence dans la littérature.

Les troisième et quatrième chapitres décrivent la densification de deux préformes différentes et révèlent l'influence de l'architecture fibreuse sur l'efficacité de la densification. Le troisième chapitre propose des protocoles de manipulation et de densification hybride d'une **préforme 3D orthogonale**, suite à l'étude du comportement du brai dans le réseau poreux de cette préforme. Le quatrième chapitre présente les procédés hybrides réalisés sur une **préforme aiguilletée**. La caractérisation des composites C/C ainsi élaborés permet, pour chacun des procédés hybrides, d'expliquer l'efficacité de la densification, de constater la diversité des microstructures obtenues et d'illustrer, par l'étude de la conductivité thermique, la relation entre microstructure et propriétés macroscopiques.

# Synthèse bibliographique

|                                                                                                       |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I. Elaboration des composites C/C.....</b>                                                         | <b>9</b>  |
| I.1. Fibres de carbone et architectures fibreuses .....                                               | 9         |
| I.1.a. Fibres ex-rayonne .....                                                                        | 10        |
| I.1.b. Fibres ex-PAN.....                                                                             | 10        |
| I.1.c. Fibres ex-brai .....                                                                           | 11        |
| I.1.d. Textures fibreuses .....                                                                       | 12        |
| I.2. Précurseurs de matrice carbonée et procédés associés.....                                        | 13        |
| I.2.a. Voie gazeuse : densification par des hydrocarbures .....                                       | 13        |
| I.2.b. Voie liquide : densification par des résines organiques .....                                  | 15        |
| I.2.c. Voie solide : densification par des poudres carbonées .....                                    | 16        |
| <b>II. Les brais, précurseurs pour l'élaboration des C/C haute densité.....</b>                       | <b>18</b> |
| II.1. Caractéristiques générales des brais .....                                                      | 18        |
| II.2. Brais de houille, brais de pétrole, brais mésophasiques .....                                   | 19        |
| II.3. Evolution thermique du brai vers le carbone graphitique .....                                   | 19        |
| II.3.a. Evolution thermique des molécules constituant les résines $\gamma$ , $\beta$ , $\alpha$ ..... | 19        |
| II.3.b. Evolution thermique détaillée du brai A240 .....                                              | 21        |
| II.4. Développement de la mésophase et carbone graphitique .....                                      | 23        |
| II.4.a. Rhéologie du brai au cours du développement de la mésophase .....                             | 23        |
| II.4.b. Influence des insolubles dans la quinoléine (QI) primaires .....                              | 24        |
| II.4.b. Structure graphitique .....                                                                   | 25        |
| <b>III. Interactions brai / additifs .....</b>                                                        | <b>26</b> |
| III.1. Influences des hétéroatomes, agents de réticulation .....                                      | 26        |
| III.1.a. Oxygène.....                                                                                 | 26        |
| III.1.b. Soufre .....                                                                                 | 27        |
| III.2. Mélange de brais avec d'autres molécules organiques.....                                       | 28        |
| III.2.a. Mélanges de brais .....                                                                      | 28        |
| III.2.b. Mélanges de brai et résine phénolique.....                                                   | 28        |
| III.2.c. Autres additifs .....                                                                        | 29        |
| III.3. Ajout de charges carbonées .....                                                               | 29        |
| <b>IV. Le procédé de densification .....</b>                                                          | <b>31</b> |
| IV.1. Imprégnation.....                                                                               | 31        |
| IV.2. Pyrolyse du matériau imprégné par un brai .....                                                 | 33        |
| IV.2.a. Influence de la vitesse de montée en température .....                                        | 33        |
| IV.2.b. Influence de la pression de pyrolyse .....                                                    | 34        |
| <b>Conclusion .....</b>                                                                               | <b>38</b> |



# I. Elaboration des composites C/C

## I.1. Fibres de carbone et architectures fibreuses

Le développement des fibres de carbone, en vue de la réalisation de textures fibreuses, a commencé dans les années 1950, pour des applications thermiques. Mais depuis les années 1960-1970, les fibres de carbone sont surtout utilisées pour leurs excellentes propriétés mécaniques qu'elles conservent jusqu'à des températures élevées. Les propriétés en traction (résistance à la rupture et module de Young) sont les plus importantes caractéristiques des fibres de carbone. Ces dernières sont donc classées selon la valeur de leur module de traction (en GPa) :

- UG = fibres d'usage général ou d'applications thermiques :  $E < 200$  ;
- HR = fibres de haute résistance (ex-pan uniquement) :  $200 < E < 250$  ;
- IM = fibres de module intermédiaire :  $250 < E < 350$  ;
- HM = fibres de haut module :  $350 < E < 550$  ;
- THM = fibres de très haut module (ex-brai seulement) :  $E > 550$ .

| précurseur        | producteur            | fibre                   | classe | résistance en traction MPa | module de traction GPa |
|-------------------|-----------------------|-------------------------|--------|----------------------------|------------------------|
| rayonne           | Union Carbide         | procédé sans tension    | UG     | 620                        | 34                     |
| rayonne           | Union Carbide         | procédé avec tension    | /      | 1250-3500                  | 175-700                |
| PAN               | Toray / Soficar / CFA | Torayca T300            | HR     | 3530                       | 230                    |
| PAN               | Hexel                 | Magnamite IM-9          | IM     | 6100                       | 290                    |
| PAN               | Toray / Soficar / CFA | Torayca M40             | HM     | 2740                       | 392                    |
| brai isotrope     | Kureha Chemical       | Kureca                  | UG     | 700-800                    | 33                     |
| brai mésophasique | Cytec                 | Thornel P-55S / P-75S   | HM     | 1900-2100                  | 380-520                |
| brai mésophasique | Cytec                 | Thornel P-100S / P-120S | THM    | 2410                       | 760-825                |

**Tableau 1 - Propriétés de traction de différentes fibres de carbone à température ambiante**

Non seulement les propriétés en traction des fibres de carbone sont bien meilleures que celles des autres fibres de renfort (fibres de verre, d'aramide), mais les fibres de carbone possèdent aussi d'autres qualités. Les composites à fibres de carbone ont une résistance à la fatigue excellente par rapport aux composites à fibres de verre ou aux alliages d'aluminium (un des métaux les plus légers) utilisés avant les composites C/C pour les mêmes applications. La conductivité électrique des fibres de carbone est deux ou trois ordres de grandeur inférieure à celle des métaux. Cette dernière propriété dépend, comme la conductivité thermique et la résistance à l'oxydation de la microstructure (graphitée ou non) des fibres de carbone. Enfin un kilogramme de fibres de carbone coûte entre 20 et 250€ pour des fibres classiques (hormis gamme des fibres à très hauts modules).

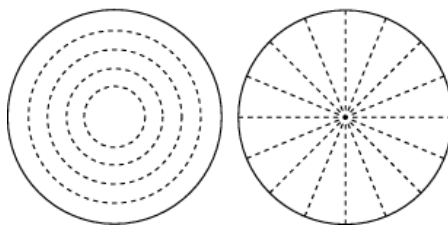
Comme l'indique le Tableau 1, il existe trois principaux types de précurseurs pour les fibres de carbone : la rayonne, le polyacrylonitrile (PAN) et le brai. Les fibres obtenues à partir de ces différents précurseurs n'ont pas la même utilisation. [1998Fitzer] [2008Dupupet]

### ***1.1.a. Fibres ex-rayonne***

Le précurseur historique de fibres de carbone est la rayonne ou viscose. C'est une fibre artificielle issue du traitement chimique de la cellulose, matière naturelle végétale. Les fibres de carbone sont obtenues par carbonisation (à 1000-1500°C, voire à 2000-2500°C) des fibres de rayonne. Le rendement de carbonisation est faible (20%). Les fibres ne sont pas tendues lors de leur élaboration, ce qui limite leurs propriétés mécaniques. Ces deux dernières particularités du procédé de fabrication de fibres ex-rayonne confinent ces dernières à des applications thermiques. Par exemple, les fibres de carbone ex-rayonne sont utilisées dans les matériaux ablatifs ayant pour but de réduire l'échauffement des éléments sous-jacents qu'ils protègent. Ils sont notamment utilisés dans les divergents de tuyères de la fusée Ariane V. La mise au point d'un procédé d'élaboration sous tension contrôlée a permis d'améliorer les propriétés de traction des fibres ex-rayonne. [2008Dupupet]

### ***1.1.b. Fibres ex-PAN***

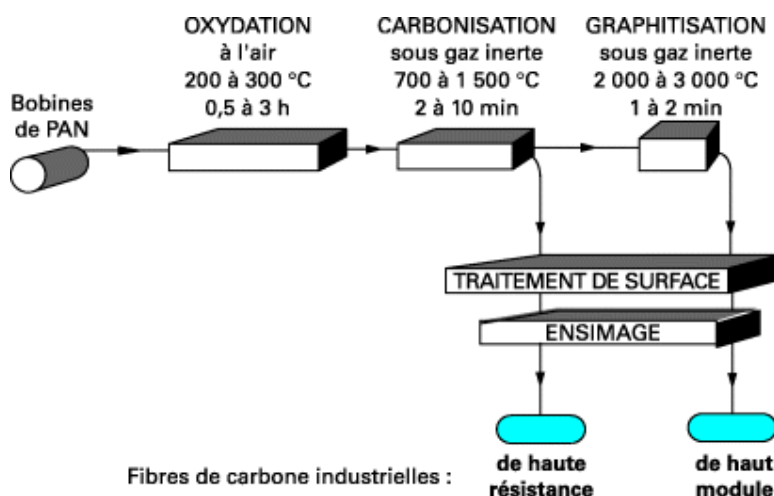
Les fibres ex-PAN (polyacrylonitrile) élaborées sous tension contrôlée sont moins onéreuses que les fibres ex-rayonne et possèdent de meilleures propriétés mécaniques. Le polyacrylonitrile (PAN) est élaboré de la même façon que les fibres acryliques destinées à l'industrie textile : des comonomères (comme l'acrylate ou le méthacrylate de méthyle) sont polymérisés et filés. La solution de filage (comonomères + solvant) est extrudée dans un bain de coagulation dans lequel elle se solidifie. La pureté du PAN dépend du solvant et du coagulant choisis. Les filaments obtenus sont ensuite étirés et séchés. Une orientation axiale (Figure 1) peut être obtenue en étirant les filaments de PAN. Les fibres à texture radiale ne sont pas souhaitées, car plus fragiles à cause de la propagation de défauts entre l'intérieur et l'extérieur de la fibre.



**Figure 1 - Section transverse de fibre à texture axiale (à gauche) et radiale (à droite)**

Les fibres de carbone ex-PAN sont obtenues après une succession de traitements thermiques présentés sur la Figure 2. L'oxydation vise à rendre la fibre infusible. La carbonisation sous tension contrôlée élimine les hétéroatomes (rendement de carbonisation = 50%, taux de carbone final = 90-97%). Les fibres ont alors une haute résistance en traction. L'éventuelle graphitisation sous tension contrôlée, après la carbonisation, confère aux fibres un haut module de traction. Le carbone des fibres carbonisées ou graphitées ne permet pas un bon mouillage ou un bon accrochage de la future matrice. Des traitements de surface (physiques ou chimiques comme l'oxydation) permettent de créer une rugosité et des défauts à la surface de la fibre pour la rendre adhérente vis-à-vis d'une matrice. L'ensimage, enfin, améliore la liaison des filaments entre eux et limite les frottements entre les fibres, qui sont la source de défauts de surface entraînant une importante chute des propriétés

mécaniques. L'ensimage facilite la manipulation et la transformation des fibres en une architecture fibreuse multidirectionnelle.



**Figure 2 - Procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN**

Les traitements de surface comme l'ensimage ont une influence sur l'interface fibre / matrice et par conséquent sur les propriétés du composite élaboré par la suite [2004Baudry]. Quant aux traitements de carbonisation et de graphitisation, ils déterminent les propriétés en traction des fibres : pour un précurseur et un diamètre de filament donnés, le module de traction augmente avec la température du traitement thermique et la résistance en traction est maximale pour un traitement thermique autour de 1400°C. Ceci permet de produire des fibres de carbone ex-PAN aux caractéristiques très variées et notamment à très haute résistance en traction (> 4000-5000 MPa). La principale application de ces fibres est donc le renfort de structure. [1998Fitzer] [2008Dupupet]

### ***1.1.c. Fibres ex-brai***

Même s'il est possible d'imposer les propriétés en traction des fibres ex-PAN en contrôlant la température de traitement thermique, les très hauts modules de traction sont l'apanage des fibres ex-brai. Le brai est un mélange d'hyrdocarbores aromatiques polycycliques (HAP), précurseur de carbone. Il faut néanmoins noter qu'il existe des brais isotropes et des brais mésophasiques (à microstructure anisotrope). Le procédé d'élaboration de fibre de carbone ex-brai est semblable à celui utilisant le PAN : filage du précurseur brai, oxydation pour rendre les fibres infusibles, carbonisation pour éliminer les hétéroatomes (rendement en carbone = 70-80%). Les fibres ex-brai isotrope sont utilisées pour des applications thermiques (textiles isolants). La graphitisation des fibres ex-brai mésophasiques permet d'obtenir de très hauts modules de traction. Les fibres ex-brai sont fragiles et bien plus difficiles à mettre en oeuvre que les fibres ex-PAN. Bien que le taux de carbone dans les fibres ex-brai soit plus grand, les impuretés dans le précurseur brai limitent la résistance à la traction de ces fibres qui est inférieure à celle des fibres ex-PAN. [1998Fitzer] [2008Dupupet]

### 1.1.d. Textures fibreuses

En parallèle à la fabrication des fibres de carbone en tant que renfort mécanique dans les années 1960, les techniques de mise en œuvre de ces fibres (croisements de fils par tissage, tricotage, tressage) ont été développées. Cette évolution a permis d'obtenir des textures tridimensionnelles (ou préformes) carbonées répondant aux besoins des industries aéronautique, spatiale et de la défense.

L'architecture fibreuse dépend de l'application visée du composite (isolation thermique, protection ablatrice par exemple) et la méthode de densification doit être adaptée au type de texture fibreuse.

Snecma Propulsion Solide (SPS) a développé, entre autres, un procédé Novoltex® (Figure 3) d'aiguilletage de nappes (2D) de fils non tissés. Ce procédé permet de relier une nappe horizontale à la suivante, ainsi la répartition des fibres verticales est homogène dans toute l'épaisseur de la préforme. Les textures carbonées obtenues avec ce procédé sont facilement densifiables par du pyrocarbone déposé par le procédé CVI (Chemical Vapor Infiltration). Les composites ainsi obtenus ont une bonne résistance au cisaillement (35-50 MPa contre 10 MPa pour les meilleurs C/C 2D stratifiés) et sont utilisés pour les tuyères de propulseurs à poudre, les freins aéronautiques, les biomatériaux. Un tel matériau densifié jusqu'à 1,75 présente une résistance à la traction de 100 MPa [2002Lacoste].

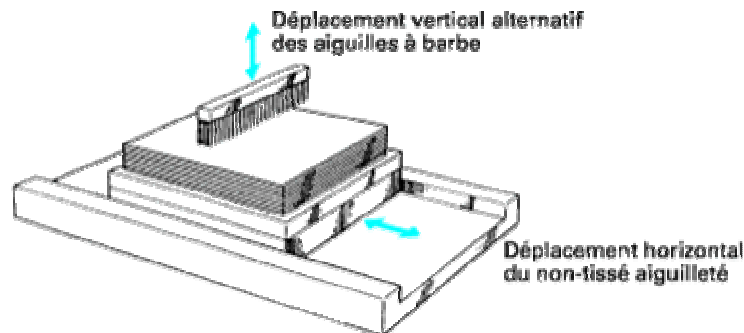


Figure 3 - Procédé d'aiguilletage Novoltex®

L'aiguilletage dans le sens z permet d'éviter le délaminage et augmente la résistance à l'impact. Seulement 2% de fibres dans le sens z permettent d'augmenter la résistance à la rupture en traction et la résistance au cisaillement par rapport à des stratifiés 2D (de 10 à 30%). Lorsqu'un important transfert de charge dans le sens z est recherché (si la matrice du composite est fragile par exemple), il est nécessaire d'avoir une répartition isotrope des fibres dans les trois directions.

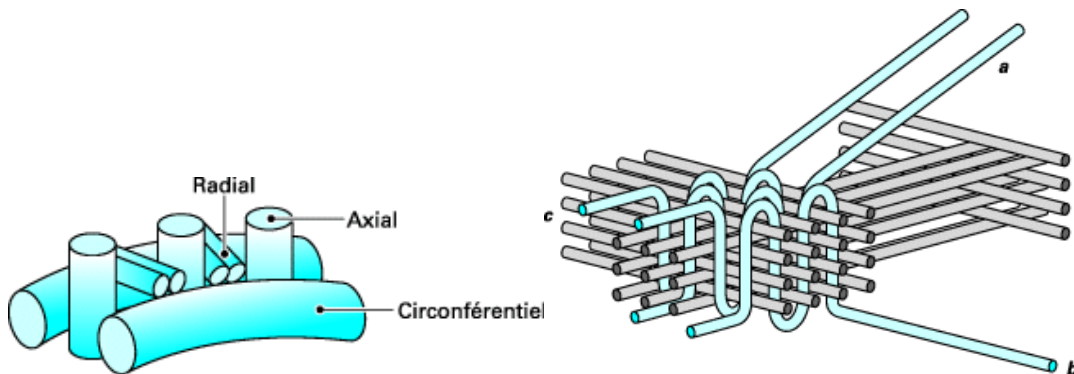


Figure 4 - Préformes tissées 3D Aérotiss® polaire et 3Tex® orthogonal

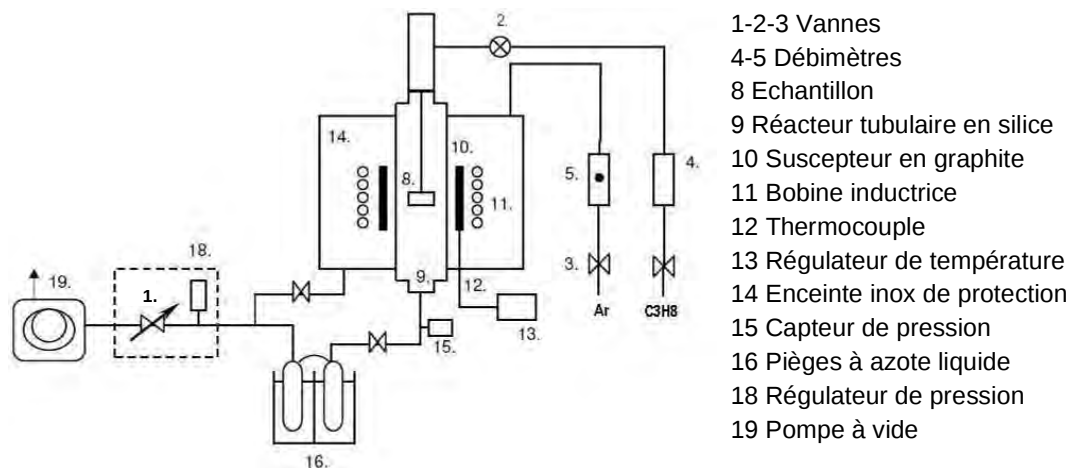
EADS (European Aeronautic Defense and Space company, anciennement Aérospatiale) a développé une gamme de procédés de tissage, Aérotiss®, pour obtenir des préformes 3D (dont les fils sont orientés dans trois directions) orthogonales ou polaires (Figure 4). Ce procédé, utilisé avec des fibres de carbone haut module, permet d'obtenir le renfort fibreux des matériaux pour des applications dans des conditions extrêmes (haute température, forte ablation). [1998Fitzer] [2003Nemoz]

## **I.2. Précurseurs de matrice carbonée et procédés associés**

### ***I.2.a. Voie gazeuse : densification par des hydrocarbures***

#### **Infiltration chimique en phase vapeur (CVI)**

Le dépôt ou l'infiltration chimique en phase vapeur (CVD ou CVI pour chemical vapor deposition ou infiltration) consiste en un craquage de molécules sur un substrat. Pour déposer du pyrocarbone, ce sont des molécules d'hydrocarbures gazeux (par exemple du propane) qui sont craquées. Dans un four de CVI (Figure 5), la préforme fibreuse est chauffée par convection (rayonnement par le suscepteur chauffé lui-même par induction à  $T > 900^{\circ}\text{C}$ ) sous faible pression (1 à 10kPa). Grâce à des études préalables, cinétiques et thermiques, il est possible de contrôler efficacement la composition, la structure et l'homogénéité des matériaux déposés par CVI [2000Langlais].



**Figure 5 - Réacteur CVI à parois chaudes d'après [2007Placide]**

La densification d'un composite C/C par CVI est un procédé long qui peut durer plusieurs semaines. En effet l'infiltration ne peut pas être continue à cause de la diffusion des produits secondaires à la réaction de craquage. Ces gaz limitent l'accès des hydrocarbures précurseurs au substrat, en particulier au cœur du matériau, ce qui entraîne une densification préférentielle de la surface. Il faut donc arrêter le processus de CVI pour écrouter la surface [1997Bruneton-1].

Le choix de la texture fibreuse est aussi important, car la croissance de la matrice se fait à partir des fibres. Si les pores d'infiltration sont petits ou faiblement interconnectés, il est possible de

les boucher prématurément, en créant une porosité fermée [1998Granda]. La densité apparente du composite est alors limitée.

Les microstructures du carbone obtenu par CVI dépendent des conditions expérimentales. Il se forme essentiellement trois types de pyrocarbone, selon le mécanisme de croissance du dépôt par CVI [2006Bourrat] : laminaire rugueux (très anisotrope, issu de croissance hétérogène, pour des temps de séjour très courts), laminaire régénéré (très anisotrope avec une forte concentration de défauts, issu de croissance homogène, pour des temps de séjours élevés), laminaire sombre (plus faiblement anisotrope, issu de croissance hétérogène) ou laminaire isotrope [2002Oberlin].

La CVI est un procédé de densification utilisé, entre autres, pour élaborer les cols de tuyères de fusée ou les freins pour les applications aéronautiques.

### Caléfaction

La densification par caléfaction consiste en un craquage d'hydrocarbures sur un substrat. Ici l'hydrocarbure (toluène ou cyclohexane pour déposer du carbone) est initialement sous forme liquide. La préforme carbonée à densifier est plongée dans l'hydrocarbure liquide et chauffée par induction à 900-1200°C, sous 0,1-0,6 MPa (Figure 6). Au contact de la préforme chauffée, le liquide entre en ébullition, en formant un film d'hydrocarbure autour des fibres. Ce phénomène est appelé « caléfaction » ou « *film-boiling* » en anglais. Le craquage de l'hydrocarbure a lieu dans le film de vapeur et aboutit au dépôt de pyrocarbone sur les fibres. La microstructure obtenue (type pyrocarbone laminaire rugueux et/ou laminaire lisse) dépend du gradient de température établi, qui est lui-même conditionné par le type et la préparation de la préforme à densifier [2002Beaugrand].

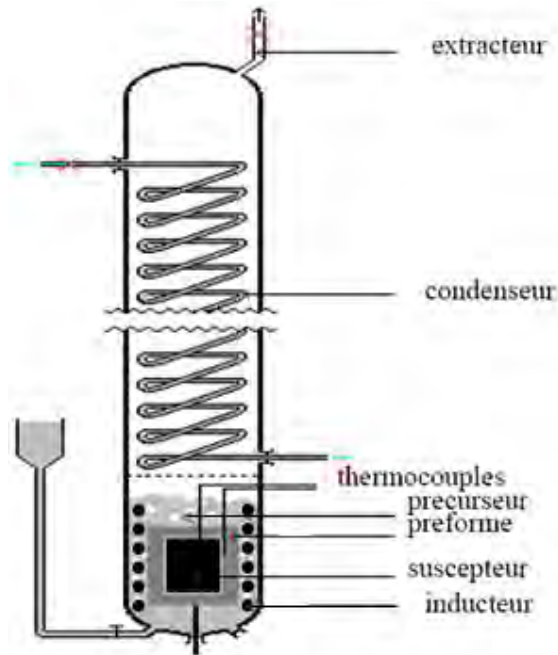


Figure 6 - Réacteur de caléfaction

L'avantage de ce procédé, comparable à la CVI, est sa rapidité : 1,5-2 mm/h à 1000°C pour un feutre de carbone. La densification par caléfaction est réalisée en cycle continu de quelques heures, alors que la densification par CVI dure quelques semaines.

Une autre différence entre la caléfaction et la CVI est liée au film de vapeur. Dans ce film, les produits secondaires à la réaction de craquage sont évacués rapidement de la zone de réaction, la diffusion des molécules ne limite donc pas les réactions de craquage [1997Bruneton-1].

La densification à cœur ne se déroule pas de la même façon pour ces deux procédés voie gazeuse. Dans le procédé de caléfaction, le front de densification part du cœur du matériau car c'est la zone la plus chaude, alors qu'en CVI la densification est plus efficace à la surface du matériau car la diffusion des gaz limite les réactions à cœur. Le procédé de caléfaction facilite donc la densification à cœur.

Cependant, de la même façon qu'en CVI, la matrice croît à partir des fils. Si l'architecture fibreuse n'est pas adaptée (pores trop petits ou faible interconnexion des pores), le risque de fermeture prématurée des porosités, limitant la densité apparente finale du composite, existe donc aussi avec le procédé de caléfaction.

Ce procédé est déjà l'objet de plusieurs brevets [1981Houdayer] [2006David], par exemple en vue de l'application des C/C en freinage aéronautique.

### ***1.2.b. Voie liquide : densification par des résines organiques***

#### **Imprégnation de brai**

Comme cela a été dit au paragraphe ***1.1. Fibres de carbone et architectures fibreuses***, les brais sont des solides à température ambiante, précurseurs thermoplastiques de carbone. Pour densifier une préforme fibreuse par des brais, il faut ramollir ces derniers (généralement autour de 200°C pour les brais isotropes ou autour de 400°C pour les brais mésophasiques) [1993Savage] [2001Dumont]. Les brais liquides pénètrent par capillarité ou sont injectés dans la préforme [2005Fathollahi-1]. Le composite obtenu est ensuite pyrolysé (les molécules se condensent) sous haute pression (100 MPa), puis carbonisé entre 1000 et 1900°C (les hétéroatomes sont entièrement évacués) et enfin éventuellement graphité entre 2000 et 2800°C. Le cycle d'imprégnation-pyrolyse-carbonisation(-graphitisation) est répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention de la densité souhaitée.

Contrairement aux procédés de CVI et de caléfaction, ici le brai pénètre dans tout le matériau par capillarité, de façon homogène. Lors de la carbonisation, puis de la graphitisation, le réarrangement des atomes de carbone en réseau graphitique entraîne une contraction du matériau. Le volume poreux augmente, ce qui facilite la ré-imprégnation du brai.

En revanche, le caractère thermoplastique du brai est un inconvénient majeur de ce procédé. Lors de la pyrolyse, le précurseur imprégné redevient visqueux pendant la montée en température. Il peut alors ressortir de la préforme, sous la pression des gaz de décomposition. Cela diminue le rendement de densification du matériau.

C'est en partie pourquoi, la densification classique par voie liquide brai exige un passage en hyperclave (four dans lequel la pression peut aller jusqu'à 100 MPa). Mais cet équipement est contraignant en termes d'investissement et d'utilisation, notamment à cause des mesures de sécurité et des opérations de maintenance nécessaires à son bon fonctionnement.

Ce procédé est notamment utilisé pour la densification des composites C/C pour des cols de tuyères et pour la protection thermique lors de la rentrée atmosphérique d'engins spatiaux.

### **Imprégnation de résine thermodurcissable**

Il est possible de densifier une préforme, non par un précurseur thermoplastique comme le brai, mais par un précurseur thermodurcissable, comme les résines phénoliques ou furanniques. Les mêmes étapes sont suivies : imprégnation, pyrolyse, carbonisation. Le carbone ex-résine n'étant pas graphitable, il n'y pas de traitement de graphitation. La densité d'un composite densifié par de la résine est plus faible (1,5-1,6) que celle d'un composite densifié par du brai (1,8-2,2).

Un avantage des résines par rapport au brai est bien sûr lié à leur caractère thermodurcissable : une fois imprégnée, la résine durcit et reste dans le matériau. Cependant, le rendement en carbone des résines est plus faible que celui du brai. La densification par une résine thermodurcissable exige donc de plus nombreux cycles pour un même taux de densification [1993Savage].

## ***I.2.c. Voie solide : densification par des poudres carbonées***

### **Aspiration de poudres submicroniques (APS)**

Il est possible aussi de densifier une texture fibreuse par des charges carbonées (noir de carbone, graphite, diamant) solides en suspension. Le principe de l'APS consiste à faire passer la suspension de charges à travers la préforme par gravité et à faire sédimenter de bas en haut les poudres carbonées arrêtées sous la préforme par un filtre. Cette étape peut être accélérée par l'utilisation d'une dépression sous la préforme (Figure 7), voire d'une surpression au-dessus de la suspension.

La taille submicronique des particules doit assurer la mobilité de celles-ci dans le réseau poreux de la texture fibreuse, ce qui facilite l'infiltration à cœur de la texture. La suspension de poudres carbonées réalisée avec un solvant et des surfactants adéquats doit être stable (les particules ne doivent pas sédimenter) et homogène [2001Dumont].

Cette technique présente l'avantage de combler rapidement (en quelques heures) jusqu'à 50% de la porosité ouverte d'une préforme Novoltex® [2007Andréani]. La microstructure de la matrice finale dépendra du type de charges choisies et il faut être attentif à la répartition homogène des charges dans l'ensemble du composite.

Il faut ensuite poursuivre la densification par des techniques classiques (voie liquide résine ou brai). En effet, une préforme remplie de poudres sèches n'a pas plus de tenue mécanique qu'une préforme brute. Les intérêts et inconvénients des charges carbonées pour la densification de composites C/C seront détaillés plus loin (**III.3. Ajout de charges carbonées**, page 29).

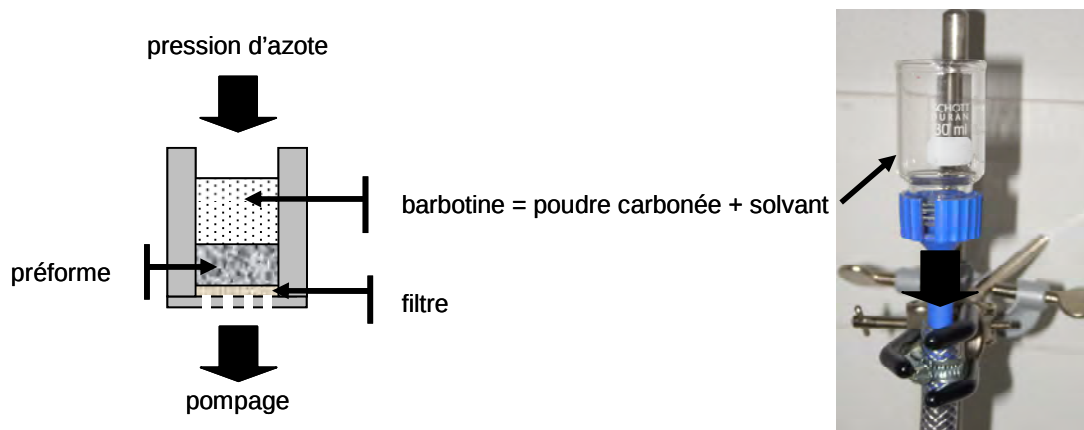


Figure 7 - Dispositif d'aspiration de poudres submicroniques (APS)

### **Imprégnation par électrophorèse (IEP)**

Une autre technique d'imprégnation de charges en suspension a été mise au point au LCTS : l'imprégnation par électrophorèse (IEP). Le principe de l'IEP consiste en la migration et l'imprégnation de particules chargées positivement dans une texture conductrice chargée négativement et plongée dans la suspension (Figure 8).

D'autres contraintes concernant les charges et la suspension s'ajoutent aux contraintes décrites pour l'APS. La suspension doit être concentrée en charges afin d'augmenter le taux d'imprégnation et de diminuer la durée d'imprégnation. Le solvant doit permettre la circulation des particules chargées sous l'effet d'un courant électrique, donc il doit avoir un caractère polaire et une permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  élevée.

Une imprégnation est effectuée en quelques minutes et permet de remplir 60% de la porosité d'une préforme 3D de 2 mm d'épaisseur [2006Eberling-Fux].

Un des inconvénients majeurs ici est l'adaptation de cette technique à des textures tridimensionnelles d'épaisseur supérieure à 3 mm (limite estimée pour le dispositif disponible au LCTS).

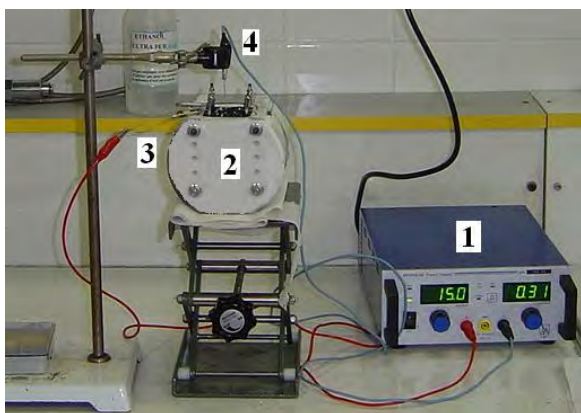
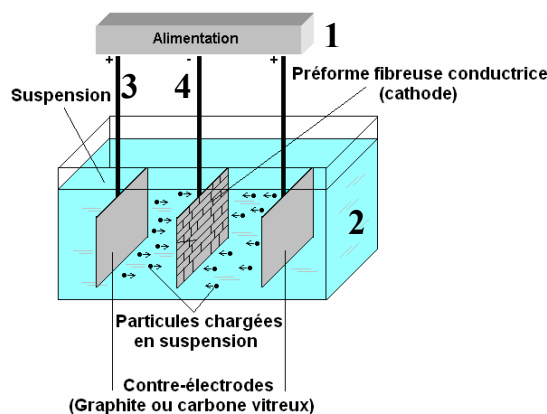


Figure 8 - Dispositif d'imprégnation par électrophorèse (IEP) [2006Eberling-Fux]

## II. Les brais, précurseurs pour l'élaboration des C/C haute densité

### II.1. Caractéristiques générales des brais

Un brai « naturel » est un résidu solide provenant de la distillation de pétrole ou de houille, composé d'un mélange de molécules aromatiques polycycliques (HAP) et hétérocycliques. Il existe aussi des brais synthétiques, préparés par polymérisation d'un monomère. Tous les brais sont donc composés de carbone essentiellement, puis d'hydrogène et d'autres hétéroatomes : soufre, oxygène, azote. La **composition élémentaire en C, H, N, O, S** et le **rapport atomique  $(H/C)_{at}$**  sont des caractéristiques importantes des brais à connaître pour mettre au point un procédé d'élaboration.

Un brai contient plusieurs milliers de molécules différentes, en proportions variées. Ces dernières sont séparées, en trois catégories, selon leur solubilité dans différents solvants :

- **résine  $\gamma$**  : molécules solubles dans le toluène (**TS**), de masse moléculaire comprise entre 200 et 500 g/mol;
- **résine  $\beta$**  : molécules solubles dans la quinoléine et insolubles dans le toluène (**TI/QS**), de masse moléculaire comprise entre 500 et 1500 g/mol ;
- **résine  $\alpha$**  : molécules insolubles dans la quinoléine (**QI**), de masse moléculaire supérieure à 1500 g/mol [1993Savage].

Un brai évolue en carbone graphitique grâce à des traitements thermiques bien contrôlés (Figure 9). C'est un matériau thermoplastique : à partir de 80-150°C, il ramollit. Le point de ramollissement d'un brai est une caractéristique importante, car c'est la température limite à partir de laquelle le brai peut être mis en œuvre. Diverses méthodes (Mettler, Krämer-Sarnow, par exemple) existent pour déterminer le **point de ramollissement SP** (pour **softening point** en anglais) d'un brai.

Jusqu'à 600°C environ, le brai subit une phase de polymérisation et de croissance aromatique ; c'est la carbonisation primaire ou pyrolyse qui prend fin au moment où le brai se solidifie. Le brai est alors à l'état de semi-coke. Pendant la carbonisation primaire, les hétéroatomes sont éliminés suite à des ruptures de liaison et à des formations de molécules gazeuses jusqu'à la fin de la carbonisation secondaire qui correspond à l'obtention d'un carbone pur, vers 2000°C [2008Oberlin]. Le **rendement en carbone CY** (pour **carbon yield** en anglais) d'un brai est généralement calculé à 900 ou 1000°C (températures auxquelles la transformation chimique est achevée). Enfin, entre 2300 et 2800°C, l'organisation tridimensionnelle du matériau aboutit à une structure graphitique.

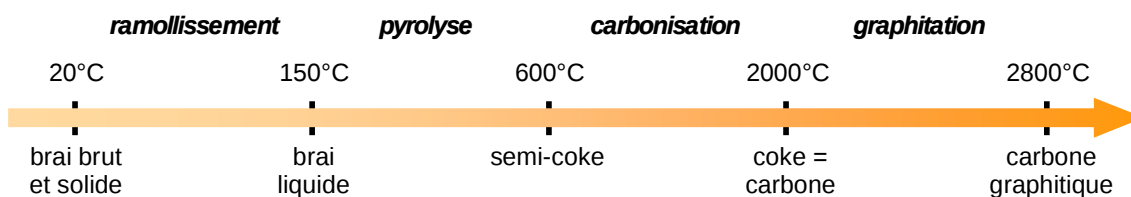


Figure 9 - Evolution d'un brai au cours des traitements thermiques

## **II.2. Brais de houille, brais de pétrole, brais mésophasiques**

Les caractéristiques des brais bruts dépendent essentiellement de leur origine : houille, pétrole, synthèse chimique. Le Tableau 2 récapitule quelques caractéristiques issues de la littérature pour des brais de diverses origines.

Un brai de houille est souvent plus aromatique qu'un brai de pétrole [1993Savage]. Le rapport atomique  $(H/C)_{at}$  permet d'estimer le degré d'aromaticité du brai. Plus  $(H/C)_{at}$  est grand, plus il y a de molécules aliphatiques (chaîne carbonée linéaire, plus riches en hydrogène) et moins il y a de molécules aromatiques (contenant des noyaux benzéniques et donc moins riches en hydrogène). Les données du Tableau 2 montrent bien que  $(H/C)_{at}$  est plus faible dans les brais de houille (0,5-0,6) que dans le brai de pétrole A240 (0,7).

En général, les brais de houille contiennent des particules solides, insolubles dans la quinoléine (QI primaires, issues de la houille) alors que les brais de pétrole n'en contiennent presque pas [1993Savage]. Par exemple, le brai de pétrole (A240) contient moins de 0,2% de QI, alors que les brais de houille en contiennent généralement plus de 1% (1,9%-12%).

Les brais de houille étant plus aromatiques et contenant plus de QI primaires que les brais de pétrole, leur rendement en carbone est souvent plus élevé.

Quant aux brais mésophasiques (cf définition et Figure 12, p22), leur synthèse chimique a pour but de former des molécules très aromatiques. Ils sont donc constitués en grande partie de résine  $\alpha$  secondaire et contiennent beaucoup moins de résine  $\gamma$  : 40-50% de résine  $\alpha$  pour le brai ARA24R et 35-40% de résine  $\gamma$ . Le rendement en carbone des brais mésophasiques est bien plus élevé que celui des brais naturels : 84% pour le brai ARA24R contre 48% pour le brai A240. La viscosité des brais mésophasiques est plus grande et se traduit par un point de ramollissement supérieur de 200°C au point de ramollissement des brais naturels.

| brai   | origine     | Analyse élémentaire (%) |      |      |      |      | $(H/C)_{at}$ | SP<br>Mettler<br>(°C) | Solubilité (%)          |                           |                         | CY<br>(%)       |
|--------|-------------|-------------------------|------|------|------|------|--------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------|
|        |             | C                       | H    | N    | O    | S    |              |                       | TS =<br>résine $\gamma$ | TI/QS =<br>résine $\beta$ | QI =<br>résine $\alpha$ |                 |
| A240   | pétrole     | 92,70                   | 5,23 | 0,32 | <0,3 | 1,90 | 0,68         | 120                   |                         |                           |                         | 48 <sup>1</sup> |
| V      | houille     | 92,71                   | 4,25 | 0,95 | 1,50 | 0,52 | 0,55         | 90                    |                         |                           |                         | 47 <sup>1</sup> |
| ARA24R | synthétique | 94,68                   | 4,85 | <0,1 | <0,3 | 0,23 | 0,61         | 290                   | 35-40                   | 10-25                     | 40-50                   | 84 <sup>1</sup> |
| A240   | pétrole     | 93,30                   | 5,63 | 0,11 | 0,37 | 1,00 | 0,72         | 116                   | 93                      | 6,8                       | 0,2                     | <sup>1</sup>    |
| BH1    | houille     | 91,90                   | 4,13 | 1,17 | 1,05 | 0,73 | 0,54         | 120                   | 68                      | 20                        | 12                      | <sup>1</sup>    |
| A240   | pétrole     |                         |      |      |      |      | 0,74         | 120                   | 96                      | 4                         | <0,1                    | <sup>2</sup>    |
| BH2    | houille     |                         |      |      |      |      | 0,67         | 89                    | 84,6                    | 13,5                      | 1,9                     | <sup>2</sup>    |

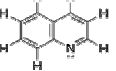
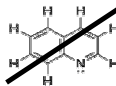
**Tableau 2 - Caractéristiques de brais de pétrole, de houille, de mésophasique d'après**  
<sup>1</sup>=[2001Dumont] et <sup>2</sup>=[2000Py]

## **II.3. Evolution thermique du brai vers le carbone graphitique**

### ***II.3.a. Evolution thermique des molécules constituant les résines $\gamma$ , $\beta$ , $\alpha$***

La proportion des différentes résines dans le brai (en particulier la proportion de résine  $\alpha$ ) est un critère important dans la sélection d'un brai pour une application spécifique. L'évolution thermique des trois résines est différente [1993Savage] : rendement en carbone, microtexture après pyrolyse

(classification proposée par Marsh et Forrest reproduite au Tableau 4), par exemple. Les spécificités de chacune des résines sont répertoriées dans le Tableau 3.

|                                   | Résine $\gamma$                                                                             | Résine $\beta$                                                                                                                                                                      | Résine $\alpha$                                                                               |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Solubilité</b>                 |  <b>TS</b> |  <b>TI / QS</b>  | <b>QI</b>  |
| <b>Masse molaire</b>              | 200 < M < 500 g/mol                                                                         | 500 < M < 1500 g/mol                                                                                                                                                                | 1500 g/mol < M                                                                                |
| <b>Sous-familles</b>              | résinoïde = molécules très aromatiques, insolubles dans l'éther de pétrole, le n-hexane     |                                                                                                                                                                                     | $\alpha$ primaire = particules solides formées lors de l'élaboration du brai                  |
|                                   | cristalloïde = soluble dans l'éther de pétrole, le n-hexane                                 |                                                                                                                                                                                     | <b><math>\alpha</math> secondaire = molécules formées lors de condensations aromatiques</b>   |
| <b>Carbone en fin de pyrolyse</b> | liquide, microstructure 'coarse flow anisotropy'                                            | liquide, visqueux, microstructure 'coarse grained mosaic'                                                                                                                           | $\alpha$ primaire $\Rightarrow$ C solide, isotrope                                            |
| <b>Anisotropie</b>                | domaines anisotropes plus étendus dans le C/C que dans la résine seule                      | domaines anisotropes plus étendus dans la résine seule que dans le C/C                                                                                                              | $\alpha$ primaire bloque la coalescence des mésophases                                        |
| <b>CY</b>                         | 30 - 50 %                                                                                   | 85%                                                                                                                                                                                 | 95%                                                                                           |

**Tableau 3 - Caractéristiques des résines présentes dans les brais d'après [1993Savage]**

Les composés de la résine  $\gamma$  (TS ou BS) sont les molécules légères d'un brai. Leur carbonisation donne une phase liquide avec une microstructure appelée 'coarse flow anisotropy' (cf Tableau 4). Les domaines anisotropes issus de la résine  $\gamma$  sont plus étendus lorsqu'ils se développent dans une préforme que dans la résine seule. Les BS/TS se répartissent encore en deux sous-familles : la fraction résinoïde, insoluble dans l'éther de pétrole ou le n-hexane, et la fraction cristalloïde, soluble dans ces derniers solvants.

Les composés de la résine  $\beta$  (TI/QS) ont une masse moléculaire intermédiaire. La carbonisation de la résine  $\beta$  donne un carbone liquide visqueux avec une microstructure appelée 'coarse grained mosaic' (cf Tableau 4). Les domaines anisotropes issus de la résine  $\beta$  sont moins étendus lorsqu'il se développent dans une préforme que dans la résine seule.

Les composés de la résine  $\alpha$  (QI ou PI) ont une masse moléculaire élevée. Les QI se subdivisent encore en deux sous-familles, primaire et secondaire. La résine  $\alpha$  primaire est constituée de particules solides (<1 $\mu$ m) produites lors des procédés de carbonisation/distillation pour l'obtention du brai « naturel ». La carbonisation des composés QI primaires, présents dans un brai « naturel » brut (résine  $\alpha$  primaire), donne un carbone solide et isotrope. La résine  $\alpha$  secondaire regroupe les molécules polyaromatiques formées lors de traitements thermiques d'un brai. Ces molécules sont arrangées en sphères de mésophase (Figure 12, p22) et donnent un carbone anisotrope pré-graphitique. Ces molécules de résine  $\alpha$  secondaire sont bien sûr présentes dans les brais « mésophasiques » bruts.

| Microtexture                       | Taille des domaines optiques |                                                          |
|------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Isotrope                           | I                            | Pas d'activité optique                                   |
| Mosaïque à grains très fins        | VFM                          | $\varnothing < 0,5 \mu\text{m}$                          |
| Mosaïque à grains fins             | FM                           | $0,5 \mu\text{m} < \varnothing < 1,5 \mu\text{m}$        |
| Mosaïque à grains moyens           | MM                           | $1,5 \mu\text{m} < \varnothing < 5 \mu\text{m}$          |
| Mosaïque à grands grains           | MC                           | $5 \mu\text{m} < \varnothing < 10 \mu\text{m}$           |
| Supra mosaïque                     | SM                           |                                                          |
| Anisotropie moyenne                | MFA                          | $L < 30 \mu\text{m}, e < 5 \mu\text{m}$                  |
| Grande anisotropie                 | CF                           | $30 \mu\text{m} < L < 60 \mu\text{m}, e < 5 \mu\text{m}$ |
| Anisotropie à domaines aciculaires | AFD                          | $60 \mu\text{m} < L, e < 5 \mu\text{m}$                  |
| Anisotropie à domaines             | FD                           | $60 \mu\text{m} < L, 10 \mu\text{m} < e$                 |
| Petits domaines                    | SD                           | $L < 60 \mu\text{m}, 10 \mu\text{m} < e$                 |
| Domaines isochromatiques           | D                            | $60 \mu\text{m} < \varnothing$                           |

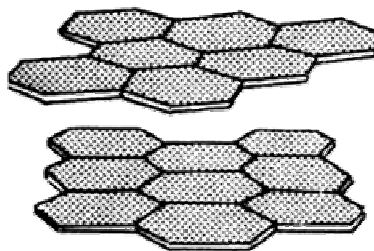
**Tableau 4 - Classification des différentes textures optiques en fonction de la taille des domaines anisotropes [1982Forrest]**

### **II.3.b. Evolution thermique détaillée du brai A240**

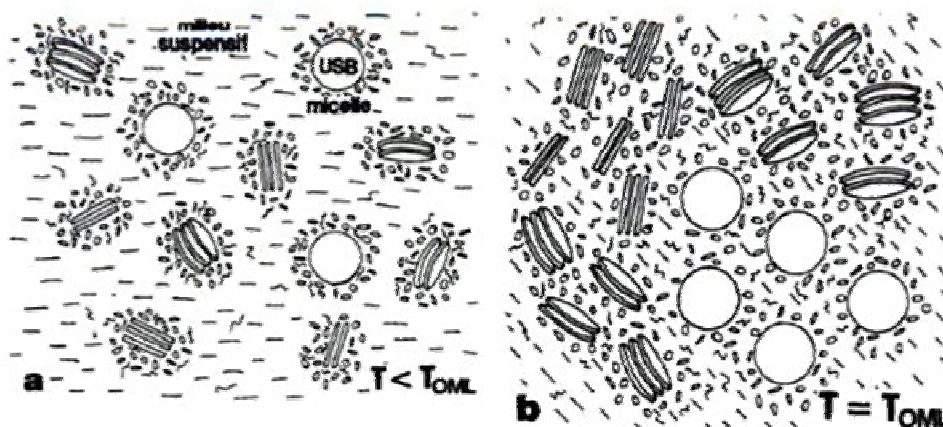
Un brai est caractérisé par sa composition initiale en résines  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$ , qui ont chacune leur propre rôle dans la transformation du brai. Au cours des traitements thermiques du brai, la composition en résines change du fait des différentes réactions intervenant.

Bien qu'il ne soit plus commercialisé depuis quelques années, l'A240 (Ashland 240) est un précurseur de référence pour les études concernant les brais. C'est pourquoi il est utilisé ici comme exemple pour la description de l'évolution thermique des brais naturels, constitués majoritairement de molécules solubles dans le toluène (résine  $\gamma$ ). L'étude rapportée ici utilise une vitesse de montée en température de 4°C/min [1999Bonnamy-1] [2008Oberlin].

Le brai A240 ramollit vers 120°C. A partir de cet état, les molécules lourdes de la résine  $\gamma$  s'organisent en unités structurales de base [2008Oberlin] (USB, Figure 10). Les USB sont un empilement non régulier de deux ou trois molécules, type coronène (molécule polyaromatique plane à 7 cycles, dont les 12 atomes de carbone périphériques sont saturés chacun d'un hydrogène) [1997Monthieux] [1999Bonnamy-1]. Ces USB (masse moléculaire = 600-900 g/mol, résine  $\beta$ ) sont en suspension dans un milieu composé des molécules légères de la résine  $\gamma$  (200-300 g/mol) [2008Oberlin] (Figure 11a et étape 1 en Figure 13).



**Figure 10 - Unité structurale de base (USB) dont la molécule modèle est ici le coronène [1997Monthieux]**



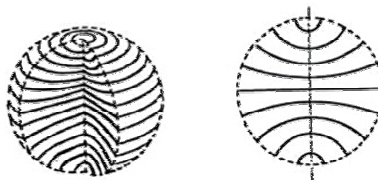
**Figure 11 - a/ USB sans relations d'orientation entre elles, entourées de molécules moins aromatiques, le tout formant un micelle dispersé dans un milieu de poids moléculaire plus faible – b/ milieu dispersant appauvri permettant des interactions entre les USB qui acquièrent un ordre moléculaire local (OML) [1997Monthieux]**

A partir de 180°C, des groupes fonctionnels oxygénés, soufrés, azotés sont éliminés, les liaisons C-H aliphatiques et C-C se rompent pour former des radicaux libres qui vont participer aux réactions de pyrolyse [1993Savage]. Pendant la carbonisation primaire, entre 120°C et 470°C les molécules légères de la résine  $\gamma$  se volatilisent, les molécules lourdes de la résine  $\gamma$  polymérisent pour former des USB (résine  $\beta$ ) de plus en plus concentrées [2000Py].

A partir de 470°C, les USB (résine  $\beta$ ) se rapprochent et acquièrent un ordre moléculaire local (Figure 11b). Ces orientations moléculaires locales (OML) correspondent à des domaines anisotropes. Le matériau s'appauvrit en résine  $\gamma$  et en résine  $\beta$  et s'enrichit en résine  $\alpha$  [2000Py]. Les domaines anisotropes regroupent plusieurs USB qui s'organisent en sphères de mésophase de Brooks et Taylor (résine  $\alpha$ , Figure 12), qui croissent et coalescent [1999Bonnamy-1]. La mésophase est un cristal liquide (état intermédiaire entre la phase liquide isotrope et la phase solide cristallisée), nématique (constitué de molécules aromatiques dont les plans sont empilés les uns parallèles aux autres) [1993Savage] [2000Mochida] [2008Oberlin]. Cette étape est plus détaillée au paragraphe suivant.

A 550°C, le matériau est un mélange de résine  $\beta$  (35%) et de résine  $\alpha$  (65%). Il est complètement anisotrope (étape 2 en Figure 13) et toujours plastique. C'est à ce moment que la macroporosité se développe [1999Bonnamy-1].

A 600°C le matériau passe à l'état solide fragile de semi-coke. C'est la fin de la carbonisation primaire [2008Oberlin].



**Figure 12 - Schéma de la texture d'une sphère de mésophase de Brooks et Taylor, constituées de plans aromatiques orientés selon les traits pleins [1997Monthieux]**

Entre 600 et 2000°C, les colonnes d'USB coalescent pour former des couches aromatiques continues mais distordues : le carbone reste turbostratique [2008Oberlin] (étape 3 en Figure 13).

A 2000°C, le matériau ne contient plus que du carbone. Les distorsions disparaissent, les couches aromatiques sont planes. Au-delà de 2000°C et jusqu'à 2800°C, la structure graphitique se met en place [2008Oberlin] (étape 4 en Figure 13).

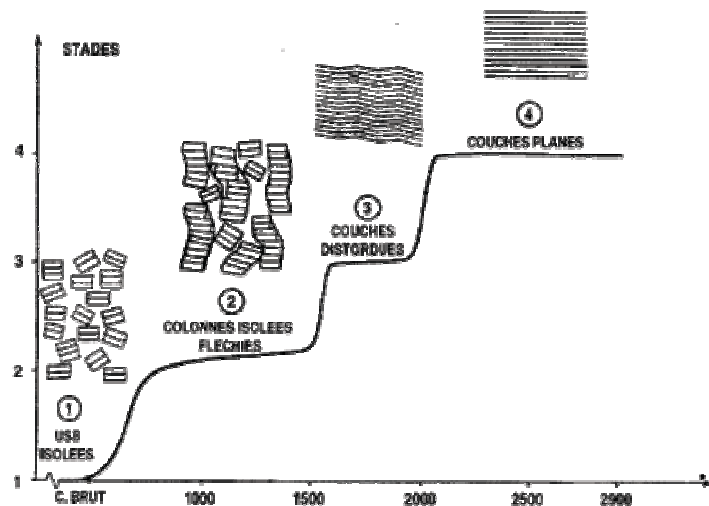


Figure 13 - Evolution de la structure d'un brai au cours des traitements thermiques [1984Oberlin]

## **II.4. Développement de la mésophase et carbone graphitique**

### ***II.4.a. Rhéologie du brai au cours du développement de la mésophase***

L'élaboration d'un composite C/C haute densité nécessite l'obtention d'une matrice graphitique, puisque la densité du graphite (2,25 [1991CRC]) est plus élevée que la densité d'un carbone isotrope (1,8 environ). Lors de la pyrolyse d'un brai, une phase pré-graphitique se développe : la mésophase. Une description détaillée des étapes de développement des mésophases s'impose afin de comprendre ce qui peut favoriser ou défavoriser ce dernier. A nouveau, le brai A240 est pris comme exemple.

La rhéologie des brais est très fortement liée à la présence ou non de mésophase [1983Kfoury]. Voici les étapes de l'évolution de la viscosité du brai A240 en fonction de la température (Figure 14) :

- à partir de 100°C, la viscosité diminue, ce qui correspond au ramollissement puis à la fusion totale du brai ;
- jusqu'à 450°C, la viscosité augmente progressivement. Ceci est dû à la polymérisation, au départ des éléments légers et à l'apparition de sphères de mésophase, dispersées dans la phase isotrope, formant comme une émulsion. Or dans une émulsion, la viscosité augmente avec la concentration volumique de la phase dispersée ;
- entre 450 et 460°C, un pic de viscosité est observé. Il correspond à l'inversion de phases quand la concentration en mésophase atteint un seuil : la phase isotrope est alors dispersée dans la phase anisotrope. La viscosité augmente avec la concentration volumique de la phase dispersée. Ainsi la viscosité chute lors du passage d'un système

où la mésophase (fortement concentrée) est dispersée dans la phase isotrope à un système où la phase isotrope (faiblement concentrée) est dispersée dans la mésophase. Un autre phénomène contribue à la chute de viscosité : la phase continue et anisotrope (mésophase) s'oriente facilement sous l'effet du cisaillement.

- La concentration de la nouvelle phase dispersée (isotrope) étant plus faible que celle de l'ancienne (mésophase) et la phase continue (mésophase) s'orientant facilement sous l'effet du cisaillement, la viscosité chute ;
- vers 465°C, la viscosité augmente fortement, ce qui correspond à la transformation en semi-coke.

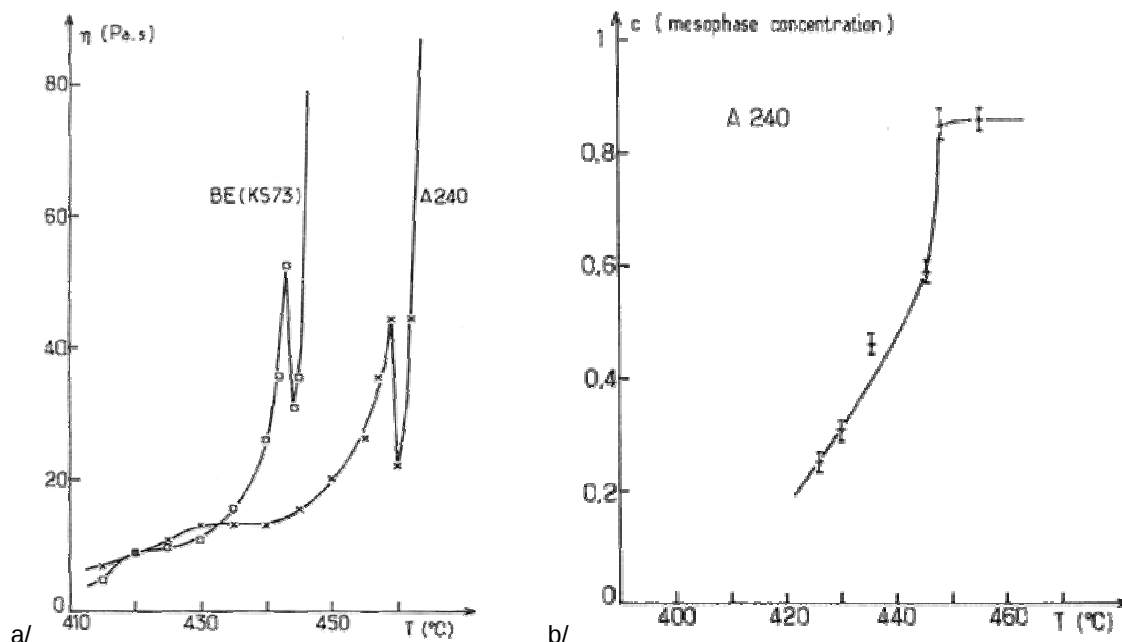


Figure 14 - a/ Evolution de la viscosité du brai A240 en fonction de la température sous 0,1 MPa ; b/ Evolution de la concentration en mésophase dans le brai A240 en fonction de la température sous 0,1 MPa [1983Kfoury]

La nucléation et la croissance des mésophases dispersées dans la phase isotrope sont conditionnées par la réactivité des précurseurs de carbone, par la viscosité de la phase isotrope, par la durée et la température finale de pyrolyse.

Les brais de pétrole sont généralement plus réactifs que les brais de houille, car leurs molécules sont plus petites. Donc a priori, le développement de mésophase sera favorisé dans un brai de pétrole [1977Huttinger].

#### II.4.b. Influence des insolubles dans la quinoléine (QI) primaires

Les brais de pétrole ne contiennent pas (ou très peu) d'insolubles dans la quinoléine (QI) primaires, ce qui les distingue des brais de houille. Les particules QI primaires augmentent la viscosité

du brai [1998Granda]. Les molécules de résine  $\alpha$  secondaires se déplacent alors moins facilement, ce qui limite la formation, la croissance et la coalescence des sphères de mésophases. De plus, les particules QI primaires se positionnent sur le pourtour des sphères de mésophase. Physiquement, elles limitent la croissance et la coalescence des mésophases (résine  $\alpha$  secondaire) [1996Alain-1] [1983Romovacek]. Plus la quantité de QI primaires dans le brai est grande, plus le carbone obtenu est isotrope [1978Tillmanns]. C'est pourquoi les brais de houille sont utilisés pour l'élaboration de sphères de mésophase ou 'mesocarbon microbeads', car les QI primaires qu'ils contiennent permettent de contrôler la croissance de la mésophase [1994Bhatia]. Pour l'élaboration d'une matrice aux grands domaines graphitiques, les brais de pétrole sont de meilleurs précurseurs.

#### II.4.b. Structure graphitique

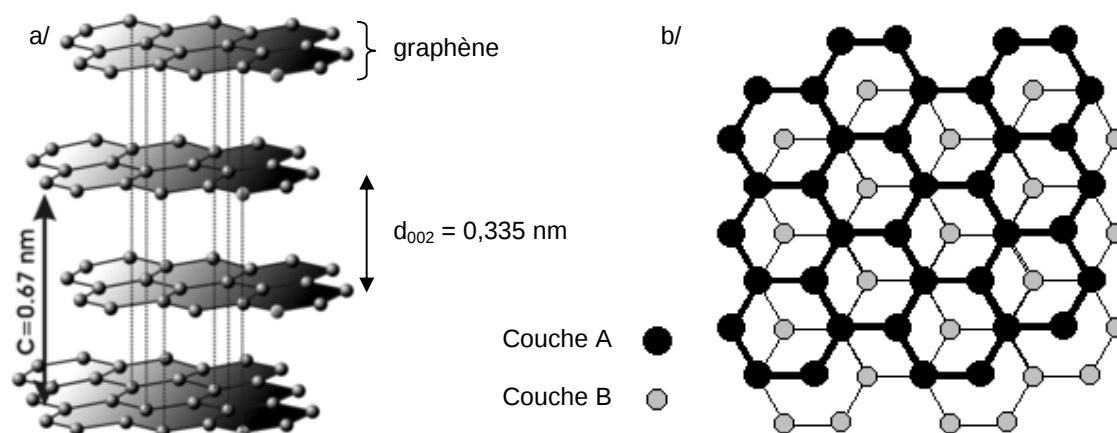


Figure 15 - Structure du graphite : a/ vue de côté ; b/ vue de haut

Les plans aromatiques des molécules de mésophase vont se transformer, au cours des traitements thermiques, en plans de graphène, c'est-à-dire en couches de carbone polyaromatiques planes de grande extension. Ces graphènes peuvent s'organiser en une structure turbostratique, hexagonale ou rhomboédrique. Un carbone turbostratique est une structure bipériodique adoptée par deux graphènes (ou plus) quand ils se superposent sans aucun ordre que celui de leur association face à face. La structure carbonée hexagonale est celle du graphite : les graphènes sont empilés selon une séquence ABABAB où tous les atomes de la couche A sont en regard du centre d'un hexagone formé par les atomes de la couche B (Figure 15). C'est la structure carbonée la plus stable. Dans la structure rhomboédrique, les graphènes sont empilés selon une séquence ternaire ABCABC et non binaire [1997Monthieux].

L'organisation graphitique peut être caractérisée, avec la diffraction des rayons X (DRX), par la distance interplanaire  $d_{002}$  (distance moyenne entre deux plans de graphène), par la taille des cristallites ( $L_c$  et  $L_a$ ). La distance interplanaire dans le graphite vaut 0,335 nm. Dans un pyrocarbone, la valeur de  $d_{002}$  varie entre 0,337 (carbone graphitique) et 0,344 (carbone turbostratique). Le Tableau 5 récapitule les valeurs de  $d_{002}$ ,  $L_c$  et  $L_a$  mesurées par DRX pour le carbone ex-A240 en fonction de sa température de graphitisation, pour le résidu graphité d'un brai de houille et pour des graphites naturels. Il est évident que plus la température de graphitisation du brai A240 est élevée, plus la distance

interplanaire  $d_{002}$  est faible et plus les tailles de cristallites  $L_c$  et  $L_a$  sont grandes. L'organisation graphitique du brai augmente avec la température de graphitisation. Les caractéristiques des brais graphités, mesurées par DRX, sont proches de celles des graphites naturels.

| Matériaux                             | $T_{\text{graphitisation}}$<br>°C | $d_{002}$<br>nm | $L_c$<br>nm | $L_a$<br>nm |
|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-------------|-------------|
| KAI graphite de variété anthracitique | /                                 | 0,3401          | 7,3         | 10,7        |
| MOZ graphite (Mozambique)             | /                                 | 0,3371          | 24,3        | 32,1        |
| CAN graphite (Canada)                 | /                                 | 0,3370          | 25,9        | 18,0        |
| brai A240                             | 2000                              | 0,3430          | 10,3        | 17,5        |
| brai A240                             | 2740                              | 0,3370          | 20,2        | 35,0        |
| brai A240                             | 2800                              | 0,3360          | 28,6        | 37,0        |
| brai de houille                       | 2300                              | 0,3388          | 20,4        |             |

**Tableau 5 - Caractéristiques mesurées par DRX de graphites naturels [2009Marques], du brai A240 graphité à différentes températures [1999Oshida], d'un brai de houille graphité [1999Oh]**

### **III. Interactions brai / additifs**

Les rendements de densification des composites C/C par les brais peuvent être améliorés en agissant non seulement sur les paramètres du procédé (vitesse de chauffe, pression), mais aussi sur les caractéristiques du précurseur brai (ajout de molécules possédant des hétéroatomes, de catalyseurs, de charges).

#### **III.1. Influences des hétéroatomes, agents de réticulation**

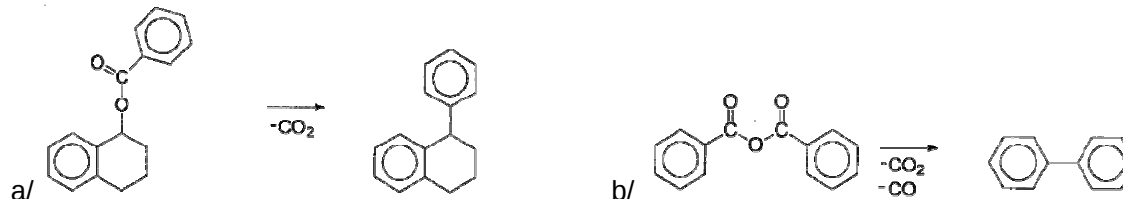
##### ***III.1.a. Oxygène***

L'oxygène, hétéroatome naturellement présent dans un brai, est un agent de réticulation, c'est-à-dire qu'il favorise la condensation des molécules du brai, ce qui améliore le rendement en carbone de ce dernier [1993Savage].

La stabilisation à l'oxygène consiste à traiter un brai à une température relativement basse ( $150 < T < 250^\circ\text{C}$ ) sous air ou dioxygène. Une faible température permet de contrôler les phénomènes de diffusion de l'oxygène et d'oxydation et améliore l'homogénéité de la diffusion de l'oxygène dans tout l'échantillon. Il est possible de favoriser les réactions entre le dioxygène et le brai en appliquant des pressions en dioxygène de l'ordre de 1 MPa. Pendant le traitement de stabilisation, des réactions radicalaires entre le dioxygène et les molécules de brai aboutissent à la formation de groupes carboxyles (COOH) et, dans une moindre mesure, de groupes carbonyles (CO) et hydroxyles (COH). Ces groupes oxygénés réagissent entre eux, ce qui limite la volatilisation de molécules. Ces réticulations peuvent aboutir à la formation de fonctions esters (COO) ou anhydrides [1997Metzinger-1].

Pendant la fin du traitement de stabilisation et surtout pendant la pyrolyse, les groupes fonctionnels oxygénés se décomposent. Au cours des décompositions, des liaisons C-C peuvent se

former (Figure 16), ce qui initie la polymérisation. Les produits secondaires sont alors  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  [1993Yanagisawa].



**Figure 16 - Dissociation de molécules réticulées par des groupes oxygénés (ester en a/ et anhydride en b/) [1997Metzinger-1]**

La présence d'oxygène limite le phénomène de moussage, en retenant les molécules volatiles dans le brai [1993Savage] [1997Metzinger-1]. C'est pour cela que les brais (mésophasiques surtout) subissent parfois une phase de stabilisation à l'oxygène avant la pyrolyse.

Une trop forte oxydation inhibe le développement de mésophase et diminue la graphitabilité [1993Savage]. Ceci se traduit par une réduction de l'étendue des OML (orientations moléculaires locales) et une plus grande distance entre les plans de graphène  $d_{002}$  [1989Oberlin].

La présence d'oxygène peut aussi limiter le mouillage de la texture fibreuse par le brai et donc la densification de composite C/C. Cela a été mis en évidence avec deux brais de pétrole qui ne mouillent pas un lit de coke de pétrole granuleux sous air, mais pénètrent dans le lit de coke sous diazote. Il semblerait que l'oxygène réagisse avec des composés (aliphatiques surtout) des brais pour produire des groupes oxygénés. Ces groupes fonctionnels, en améliorant les forces de cohésion internes dans le brai, ne permettraient donc pas aux forces d'adhésion de prendre le dessus [2005Rocha-1].

### III.1.b. Soufre

Le soufre, autre hétéroatome présent naturellement dans un brai, est aussi un agent de réticulation déshydrogénant [1990Aggarwal] [1993Savage]. En fait, le soufre favorise seulement la condensation des molécules de la résine  $\gamma$  et donc le rendement en carbone de cette dernière et du brai qui la contient [1983Charit]. Tandis qu'une partie du soufre participe aux réactions de réticulation en ôtant l'hydrogène du brai sous la forme  $\text{H}_2\text{S}$  [1990Aggarwal], l'autre partie reste dans le brai après la pyrolyse, ce qui fait aussi augmenter le rendement en carbone du brai [1987Bourrat].

Or si de faibles teneurs en soufre améliorent la graphitabilité du brai [1993Savage], un excès de soufre (à partir de 10%<sub>m</sub>) rend aussi le carbone non graphitable [1983Charit] [1990Aggarwal]. Ce phénomène sera plus détaillé dans le chapitre 2.

Quant à l'influence du soufre sur les propriétés de mouillage des brais, elle est positive : la présence de soufre dans un brai diminue l'énergie de surface et la viscosité du brai et favorise donc le mouillage [2005Rocha-1] [2009Clausse].

### **III.2. Mélange de brais avec d'autres molécules organiques**

Des mélanges de brais avec d'autres précurseurs de carbone ont été étudiés, afin d'observer s'il existe des interactions particulières entre les molécules de chacun des précurseurs et/ou d'ajuster les propriétés du précurseur.

#### ***III.2.a. Mélanges de brais***

Le rendement en carbone de mélanges (brai de houille + brai de pétrole) varie linéairement avec les proportions relatives des brais. Cependant, le rendement en carbone mesuré pour les mélanges est toujours inférieur au rendement calculé par la loi des mélanges avec le rendement expérimental mesuré pour chacun des brais seuls [2003Perez].

Des interactions dans des mélanges des mêmes brai de houille et brai de pétrole ont été mises en évidence pendant la pyrolyse. Le taux de perte de masse maximal est obtenu à une température plus basse que dans les brais seuls. La perte de masse commence à une température différente de celle mesurée pour les deux brais seuls. Ceci indique que les mélanges se comportent comme de nouveaux brais, dont les composants interagissent entre eux, et non pas comme une juxtaposition des deux brais d'origines différentes [2004Perez].

Le développement des mésophases dans les mélanges de ces brais est aussi particulier. Dans le brai de houille, les sphères de mésophase sont petites et entourées de QI primaires. Dans le brai de pétrole, différents types de sphères de mésophase coexistent : petites, larges, coalescées. Dans les mélanges de brais, les QI primaires empêchent (tant que le brai de houille est majoritaire) ou limitent la coalescence des sphères de mésophase. Dans un mélange de brais sans les QI primaires du brai de houille, les sphères coalescent. Mais le blocage de la coalescence des sphères de mésophase n'est pas dû au comportement des seules QI primaires. En effet, l'ajout dans le brai de pétrole des QI primaires extraites du brai de houille, n'entraîne pas une limitation de la coalescence des sphères de mésophase. Il y a donc bien des interactions entre les différents composants des deux brais [2003Perez].

Il est aussi possible de mélanger deux brais de pétrole, par exemple, dont l'un a de bonnes propriétés de mouillage et l'autre a un meilleur rendement en carbone, mais ne mouille pas un lit de coke. A partir d'un seuil en proportion (25%) du premier brai, le mélange mouille le coke [2005Rocha-1].

#### ***III.2.b. Mélanges de brai et résine phénolique***

Dans le but d'augmenter le rendement en carbone des brais, grâce à des réactions de synergie avec un thermdurcissable, il a été envisagé de mélanger brai et résine phénolique. Or, le mélange d'un brai mésophasique [1998Kanno] ou de houille [1998Ueno] avec une résine phénolique a un rendement en carbone inférieur à celui du brai et même inférieur à celui attendu d'après la loi des

mélanges. Ceci est dû à l'attaque des –OH sur les groupes phénols ( $C_6H_5OH$ ) de la résine phénolique par certains atomes d'hydrogène du brai. Les groupes phénols étant responsables de la réticulation de la résine phénolique, la co-pyrolyse d'un brai et d'une résine phénolique limite la réticulation de cette dernière et limite donc le rendement en carbone du mélange.

Cette limitation de la réticulation de la résine phénolique a cependant un avantage : l'expansion volumique de la résine est limitée dans le mélange. Les interactions entre les molécules de brai et de résine phénolique élargissent aussi la plage de température d'évacuation des gaz de pyrolyse du brai mésophasique. L'expansion volumique du brai mésophasique est donc limitée aussi dans le mélange. Finalement, alors que la résine phénolique et le brai mésophasique, isolés, moussent pendant la pyrolyse, le mélange pyrolysé de ces deux précurseurs contient des pores de plus faible taille et est bien plus dense [1998Kanno].

Même si une grande partie des groupes phénols de la résine phénolique, en mélange avec le brai, est détruite, ceux qui restent participent à des réactions de réticulations qui entraînent une diminution de la taille des domaines anisotropes. Plus la proportion de résine phénolique augmente dans le mélange, plus la microtexture du résidu de pyrolyse tend vers une texture de type mosaïque à grains fins [1990Inagaki] [1998Kanno] [1998Ueno] [2006Li].

### **III.2.c. Autres additifs**

De simples molécules peuvent aussi améliorer les caractéristiques des brais : rendement en carbone, développement de la mésophase, mouillage.

Ainsi  $AlCl_3$  et  $FeCl_3$  favorisent la transformation des hydrocarbures légers en carbone et augmentent donc aussi le rendement en carbone [1983Charit] [1993Savage]. Le fer, en particulier, catalyse la formation de mésophase [1995Braun] [1996Alain-1] [1996Alain-2].

D'autres équipes de recherche ont étudié des additifs, essentiellement aliphatiques, dans le but d'améliorer le mouillage d'un brai de pétrole : le premier additif contient des fonctions esters et des dérivés phosphorés, le second des fonctions carbonyles, le troisième des dérivés soufrés. Tous améliorent le rendement en carbone du brai (le rendement le plus élevé est obtenu avec l'additif aux dérivés soufrés) et l'apparition de mésophase. En revanche, l'additif aux dérivés phosphorés limite fortement l'étendue des domaines mésophasiques [2005Rocha-2].

### **III.3. Ajout de charges carbonées**

Afin d'augmenter le rendement en carbone de la matrice, il est envisageable d'introduire des charges à très fort rendement en carbone (particules solides carbonées, telles noirs de carbone ou poudre de graphite) dans le composite. Que ce soit pour les QI primaires, les noirs de carbone, les particules de graphite, la poudre de diamant, le « rendement en carbone » avoisine 100%, ce qui est bien plus important que pour le brai. Il est bien sûr indispensable que le réseau poreux du composite à

infiltrer permette une bonne circulation des charges, que celles-ci soient réparties de façon homogène et que le brai puisse mouiller les charges afin d'avoir une matrice compacte.

Deux options sont possibles pour infiltrer les charges dans le composite : soit avant une imprégnation de brai (par APS ou IEP par exemple), soit en mélange dans le brai pendant l'imprégnation. La dernière option a un inconvénient majeur : les charges augmentent la viscosité du brai, ce qui peut réduire l'efficacité de l'imprégnation. C'est le cas du graphite [2001Dumont], mais pas des noirs de carbone [1996Menendez]. L'avantage de la première option est la grande quantité de charges que l'on peut faire pénétrer dans le composite.

Non seulement, les charges permettent d'augmenter la prise de masse lors de la densification, mais en plus, elles réduisent le moussage et donc l'expulsion du brai pendant la pyrolyse. Les noirs de carbone Ketjenblack, dont la surface spécifique est très grande, sont les plus efficaces : pour 3-5%<sub>m</sub> de Ketjenblack, le moussage est presque totalement supprimé [1997Kanno] [2001Dumont]. La présence des noirs de carbone accélère le début des réactions de pyrolyse du brai mésophasique et élargit donc la plage de température pendant laquelle a lieu le dégazage. De plus, les charges formeraient une chaîne, le long de laquelle les gaz de pyrolyse du brai mésophasique circuleraient plus facilement, jusqu'à leur évacuation du matériau [1994Kanno] [1997Kanno]. Dans le cas où elles sont infiltrées dans le composite avant l'imprégnation du brai, les noirs de carbone et les particules de graphite réduisent efficacement le volume des macroporosités. Ceci pourrait aussi limiter la formation de grosses bulles de gaz de pyrolyse et favoriser la densification de ces macroporosités par le brai [2007IHIAerpace].

Certaines charges sont plus intéressantes que d'autres en terme de gain en densité. Les noirs de carbone et QI primaires ont une densité généralement plus faible (1,8) que celle du brai graphité (2,0-2,2). Les charges de graphite sont naturellement meilleures de ce point de vue. La structure diamant du carbone a une densité encore plus élevée (3,5). La poudre de diamant est particulièrement intéressante, car pendant le traitement de graphitisation, le changement de phase diamant → graphite entraîne une dilatation. Ce phénomène pourrait compenser les porosités laissées par le brai carbonisé, mais il n'a pas été observé lors de la réalisation de composites préforme/diamant/brai [2001Dumont].

Les particules solides modifient la texture du brai. Une étude montre que, dans des brais synthétiques isotropes de naphthalène, des noirs de carbone favorisent la nucléation de la mésophasé. De la même façon que les QI primaires, les noirs de carbone limitent la croissance et la coalescence des sphères de mésophasé en se plaçant sur leur pourtour [1997Korai]. La microtexture d'un brai chargé de particules solides est généralement du type mosaïque [1996Menendez] [1997Kanno] [2001Chollon] [2001Dumont]. Il a été observé que la graphitisation d'un brai mésophasique est limitée par la présence de noirs de carbone : la distance entre les plans de graphène  $d_{002}$  est plus grande, la taille des domaines graphitiques  $L_c$  diminue [1994Kanno] [1997Kanno].

L'ajout de charges de graphite (8%<sub>m</sub>) dans un brai de houille a des effets contraires sur le développement de la mésophasé. D'une part, les particules de QI primaires n'empêchent plus la croissance et la coalescence des sphères de mésophasé, car elles semblent se regrouper à la surface des particules de graphite et non plus sur le pourtour des sphères de mésophasé. D'autre part, les particules de graphite, comme les noirs de carbone [1997Korai], limitent la mobilité des molécules, qui est nécessaire au développement de la mésophasé. Les sphères de mésophasé sont alors plus petites dans le cas des brais chargés. Dans le matériau final, les domaines anisotropes sont plus étendus dans le cas du brai seul. En ajoutant l'acide de Lewis  $FeCl_3$  intercalé dans des charges de

graphite, le taux maximum d'anisotropie est atteint. De plus, ces charges sont un substrat favorable à l'arrangement du carbone en USB (unités structurales de base), puis de mésophase [1996Alain-1] [1996Alain-2]. Les inclusions de fer dans la mésophase permettent ensuite d'obtenir des carbones activés [1996Boudou].

En ce qui concerne la densification de composites C/C haute densité à renfort 3D, IHI Aerospace a élaboré une tuyère de fusée avec un procédé sous pression atmosphérique, grâce à l'infiltration de noirs de carbone notamment. Leur procédé de densification consiste à imprégner une préforme brute avec des noirs de carbone, puis à réaliser plusieurs cycles d'imprégnation de brai et de résine, de carbonisation et de graphitisation [2007IHI Aerospace]. Le Tableau 6 montre bien que cette technique de densification hybride, sous pression atmosphérique, permet d'obtenir en moins de 10 cycles un composite bien plus dense (1,85 contre 1,65) que par densification classique sous pression atmosphérique. Quant aux propriétés mécaniques, elles sont aussi meilleures, sauf pour la résistance à la traction.

| Préforme                      | type d'élaboration       | densité apparente<br>MPa | résistance à la traction<br>MPa | résistance à la compression<br>MPa | résistance au cisaillement<br>MPa |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| brute                         | Brai, $P_{atm}$          | 1,65                     | 263                             | 110                                | 13                                |
| imprégnée de noirs de carbone | Brai + résine, $P_{atm}$ | 1,85                     | 231                             | 164                                | 24                                |

**Tableau 6 - Caractéristiques de composites C/C densifiés par diverses voies liquides brai, d'après [2007IHI Aerospace]**

## **IV. Le procédé de densification**

### **IV.1. Imprégnation**

L'imprégnation est la première étape du cycle de densification. Le brai, rendu liquide à une température supérieure à son point de ramollissement ( $100^{\circ}\text{C} < \text{SP} < 300^{\circ}\text{C}$ ), pénètre dans la préforme. L'efficacité de l'imprégnation est essentielle pour l'élaboration d'un composite C/C haute densité. Elle dépend du matériau à densifier (réseau poreux), du précurseur utilisé (point de ramollissement, viscosité), de la température, de la pression et de la durée d'imprégnation.

La porosité du matériau à densifier a une forte influence sur le rendement d'imprégnation. Une faible porosité ouverte, des pores faiblement interconnectés et fins vont limiter la pénétration du brai dans le matériau. Donc, au cours des cycles de densification successifs, comme la porosité ouverte diminue, le rendement d'imprégnation sera de plus en plus faible.

La détermination de la température d'imprégnation est le résultat d'un compromis :

- d'une part, la viscosité du brai diminue lorsque la température augmente,
- d'autre part, si la température est trop élevée, la volatilisation de molécules légères et le début des réactions de polymérisation vont contribuer à l'augmentation de la masse moléculaire moyenne du brai liquide et donc à l'augmentation de sa viscosité.

Les températures limites de la fenêtre d'imprégnation sont choisies expérimentalement telles que : la viscosité  $\eta$  du brai soit inférieure ou égale à 1 Pa.s et la perte de masse du brai soit inférieure

ou égale à 1% [2001Dumont]. Or le point de ramollissement SP du brai peut aider à déterminer la température d'imprégnation  $T_{\text{imprégnation}}$  du brai dans le matériau à densifier, par la formule empirique :  $T_{\text{imprégnation}} = \text{SP} + 100^{\circ}\text{C}$ . Le Tableau 7 confirme la validité de cette formule pour trois brais d'origines différentes.

| Brai   | Origine     | SP <sub>Mettler</sub><br>°C | T ( $\eta=1\text{Pa.s}$ )<br>°C | SP + 100°C<br>°C | T ( $\Delta m=-1\%$ )<br>°C |
|--------|-------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------|-----------------------------|
| A240   | pétrole     | 120                         | 183                             | 220              | 255                         |
| V      | houille     | 90                          | 161                             | 190              | 216                         |
| ARA24R | synthétique | 290                         | 370                             | 390              | 415                         |

**Tableau 7 - Critères de choix pour la température d'imprégnation des brais d'après [2001Dumont]**

Ces données permettent aussi de se rendre compte que le choix d'un brai mésophasique à fort rendement en carbone implique une imprégnation à une température très élevée (environ 400°C) par rapport aux brais naturels (environ 200°C). Cette caractéristique entraîne donc un surcoût dans le procédé, que les industriels doivent prendre en compte lors de la sélection du brai.

Un autre inconvénient des brais mésophasiques est la grande taille de leurs molécules : ils sont riches en résine  $\alpha$  secondaire. Ceci va rendre plus difficile l'imprégnation des pores qui deviennent de plus en plus fins au cours de la densification du composite. Dans les derniers cycles de densification, un brai mésophasique aura un rendement d'imprégnation plus faible que les brais naturels aux molécules plus petites. Néanmoins il a été démontré que, dans une préforme fibreuse brute, le brai mésophasique ARA24R imprégnait bien les porosités intra-fil [2001Dumont].

La proportion en QI primaires joue aussi un rôle important et négatif pendant l'imprégnation. Les QI primaires des brais de houille peuvent agir comme des obstacles à l'infiltration du brai au cœur du matériau, en restant bloqués à l'entrée des petits pores. En effet, il est possible d'observer après plusieurs cycles de densification d'un composite C/C unidirectionnel, que le brai infiltré au cœur du matériau est dépourvu de QI primaires [1998Granda]. D'ailleurs, les brais de houille qualifiés comme « brai d'imprégnation » (*impregnation pitch* en anglais) contiennent moins de QI primaires que ceux qualifiés de « brai de liaison » (*binder pitch* en anglais). Les brais d'imprégnation sont plutôt destinés à l'élaboration de composites C/C, tandis que les brais de liaison sont plutôt destinés à l'élaboration d'électrodes en graphite pour la purification de l'aluminium par électrolyse, par exemple.

Pour améliorer le rendement d'imprégnation, une pression de diazote peut être appliquée, après une phase sous vide. Tout d'abord, l'imprégnation sous vide permet d'évacuer les molécules volatiles du brai – qui ne seraient pas restées dans le composite pendant la carbonisation – et ainsi d'augmenter le rendement en carbone du brai infiltré dans la préforme [1999Oh]. Ensuite, l'application d'une pression de diazote, permet de faire pénétrer le brai dans des pores plus petits et améliore l'adhérence du brai sur les fibres. En effet, à densité apparente équivalente, la résistance au cisaillement interlaminaire est plus grande dans le cas composites 3D imprégnés sous 10,0 MPa que dans le cas des mêmes composites imprégnés à 0,1 MPa (pression atmosphérique) [1973Fitzer].

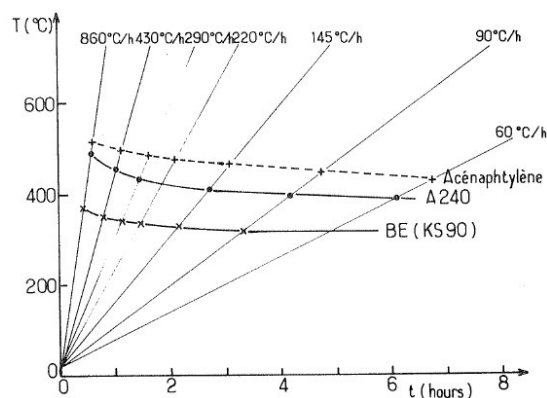
## **IV.2. Pyrolyse du matériau imprégné par un brai**

Une fois les paramètres d'imprégnation définis, il faut chercher à contrôler les effets de la pyrolyse du brai dans le matériau et de son expulsion hors du matériau. La volatilisation des molécules légères et des produits secondaires des réactions de condensation conduit à la formation de bulles de gaz. Ce phénomène produisant un « moussage » est encore accentué par l'augmentation de la viscosité du brai, pour les raisons vues au paragraphe II.4. Développement de la mésophase et carbone graphitique, p23. Les bulles de gaz peuvent s'échapper du matériau en expulsant le brai ou rester dans le composite en formant des pores. Ces deux évolutions conduisent à une diminution de la densité du matériau. Lors de la formation de mésophase, la viscosité du brai chute brutalement à l'inversion de phases, vers 460°C environ pour le brai A240 (Figure 14a, p24). Cette chute brutale de viscosité pourrait être un élément favorisant l'expulsion du brai.

### ***IV.2.a. Influence de la vitesse de montée en température***

Un premier paramètre permettant de contrôler, en partie, le moussage est la vitesse de montée en température. Le moussage est dû à la volatilisation de molécules issues du brai redevenu visqueux lors de la pyrolyse. La volatilisation des molécules légères, pendant les réactions de pyrolyse, se traduit par une perte de masse dans une analyse thermogravimétrique. Or lorsque la vitesse de chauffe d'un brai de houille augmente de 2 à 25°C/min, le taux de perte de masse maximum augmente de 0,5 à 7,5 mg/min [1983Charit]. Ceci signifie qu'à une plus grande vitesse de chauffe, le moussage est plus important sur une courte durée.

L'augmentation de la vitesse de chauffe provoque un décalage de la plage de perte de masse vers les hautes températures [1983Charit] : les réactions de condensation sont retardées à cause de l'inertie thermique. Par exemple, dans le brai A240, les sphères de mésophase de Brooks et Taylor apparaissent à 430°C pour une vitesse de chauffe valant 0,5°C/min et à 470°C pour une vitesse de 4°C/min [1999Bonnamy-1]. La Figure 17 montre d'ailleurs que plus la vitesse de montée en température est lente, plus la mésophase se forme tôt, à plus basse température [1983Kfoury]. Ce phénomène est confirmé par les expériences et les modélisations d'une autre étude : à température fixée (entre 400 et 500°C), plus la vitesse de chauffe augmente, moins il se forme de résine  $\alpha$ , c'est-à-dire de mésophase [2001Castets]. En effet, une polymérisation rapide donne des polymères moins condensés, tandis qu'une polymérisation lente permet de former des polymères condensés, totalement plans et donc une mésophase bien graphitable [1993Savage].

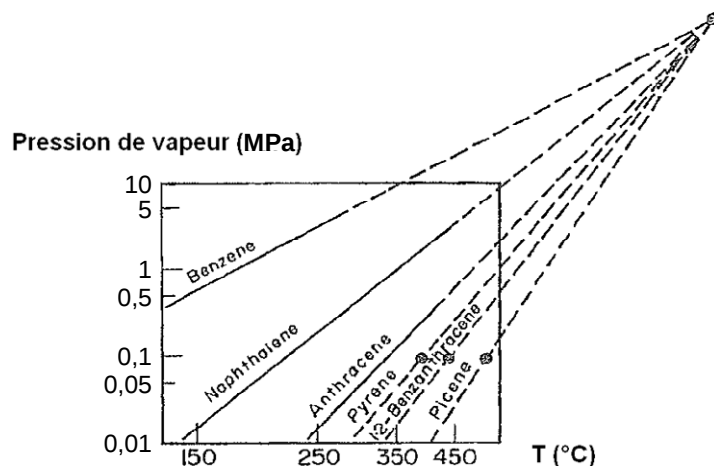


**Figure 17 - Température d'apparition de la mésophase dans le brai A240 en fonction de la vitesse de montée en température [1983Kfoury]**

La fin de la dégradation du brai est retardée par une vitesse de chauffe élevée : la perte de masse totale d'un brai de houille, est atteinte à 500°C pour une vitesse de chauffe valant 0,5°C/min et à 600°C pour une vitesse de 10°C/min [1973Fitzer]. Quant à la valeur de la perte de masse finale, elle ne varie presque pas avec la vitesse de chauffe [1973Fitzer] [1983Charit]. Le rendement en carbone du brai à 900 ou 1000°C est donc quasi-constant quelle que soit la vitesse de chauffe.

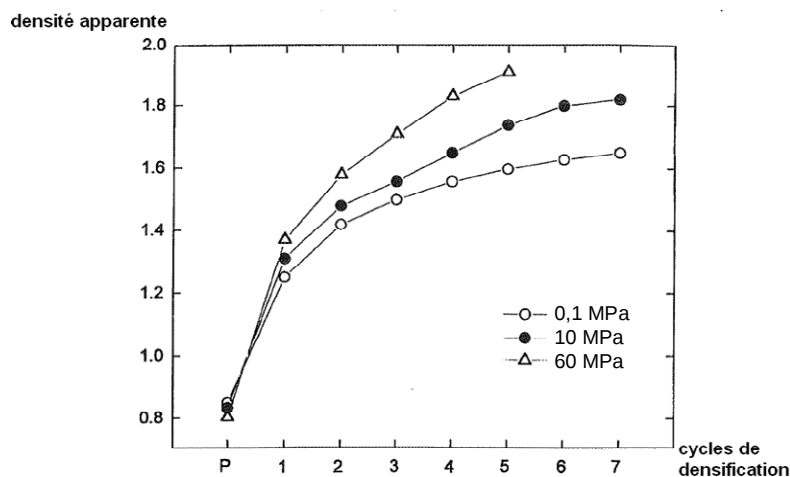
#### **IV.2.b. Influence de la pression de pyrolyse**

Appliquer une pression (de diazote généralement) lors de la pyrolyse est un moyen très efficace pour réduire le moussage et donc l'expulsion du brai hors de la préforme. D'une part, la pression réduit la taille des bulles formées par le départ de molécules volatiles et, d'autre part, elle limite le départ de molécules aromatiques volatiles si la pression de pyrolyse imposée est supérieure à la pression de vapeur de ces molécules [1973Fitzer] [1977Huttinger]. Ce dernier phénomène est limité à des pressions relativement faibles, car les pressions de vapeur de nombreuses molécules aromatiques sont inférieures à 10 MPa (Figure 18).



**Figure 18 - Pressions de vapeur de diverses molécules aromatiques en fonction de la température [1973Fitzer]**

Non seulement la pression limite la volatilisation de molécules du brai, mais en plus elle favorise les réactions de polymérisation [1973Fitzer] [1977Huttinger]. Le rendement en carbone d'un brai augmente avec la pression de pyrolyse : de 50 à 82%, pour un brai de pétrole, quand la pression de pyrolyse augmente de 0,1 à 7 MPa [1993Savage]. La réduction du moussage et l'augmentation du rendement en carbone, grâce à la pyrolyse sous pression, permettent de densifier des préformes 4D en un nombre de cycles réduit [1999Oh]. La Figure 19 montre qu'un composite C/C haute densité ( $d_{app}=1,8$ ) peut être obtenu en quatre cycles de densification sous 60 MPa, alors qu'au bout de sept cycles de densification sous 0,1 MPa, la densité apparente du composite atteint 1,65.



**Figure 19 - Evolution de la densité apparente de composites C/C 4D en fonction des cycles de densification, selon la pression de pyrolyse imposée [1999Oh]**

Comme les molécules de faible masse moléculaire restent à l'état liquide lors de pyrolyses sous pression, elles favorisent la mobilité de toutes les molécules dans la phase isotrope. Donc la croissance et la coalescence des sphères de mésophase, en suspension dans la phase isotrope, sont favorisées par une pression de pyrolyse tant que cette pression reste inférieure à 15 MPa. Au-delà la mobilité des molécules dans la phase isotrope est limitée, car la pression de pyrolyse favorise aussi la polymérisation des petites molécules, ce qui implique une augmentation de la viscosité [1977Huttinger].

La coalescence de sphères de mésophase sous pression modérée entraîne la formation de plus grandes zones anisotropes [1999Santamaria-Ramirez], mais avec de moins en moins d'orientation préférentielle. Les microstructures aiguilletées – du type 'flow anisotropy' – sont plutôt obtenues sous pression atmosphérique, lorsque les bulles étirent les zones anisotropes parallèlement aux parois des pores [1977Huttinger] [1993Savage].

De très fortes pressions de pyrolyse (200-300 MPa) empêchent la coalescence des sphères de mésophase développées dans des mélanges aromatiques [1971Marsh] [1993Savage]. Avec des pressions de pyrolyse modérées ( $0,1 \leq P \leq 15$  MPa), la distance interplanaire  $d_{002}$  varie à peine et la taille des cristallites de graphite peut augmenter légèrement [1973Fitzer] [1977Huttinger] [1991Hosomura] [1999Oh].

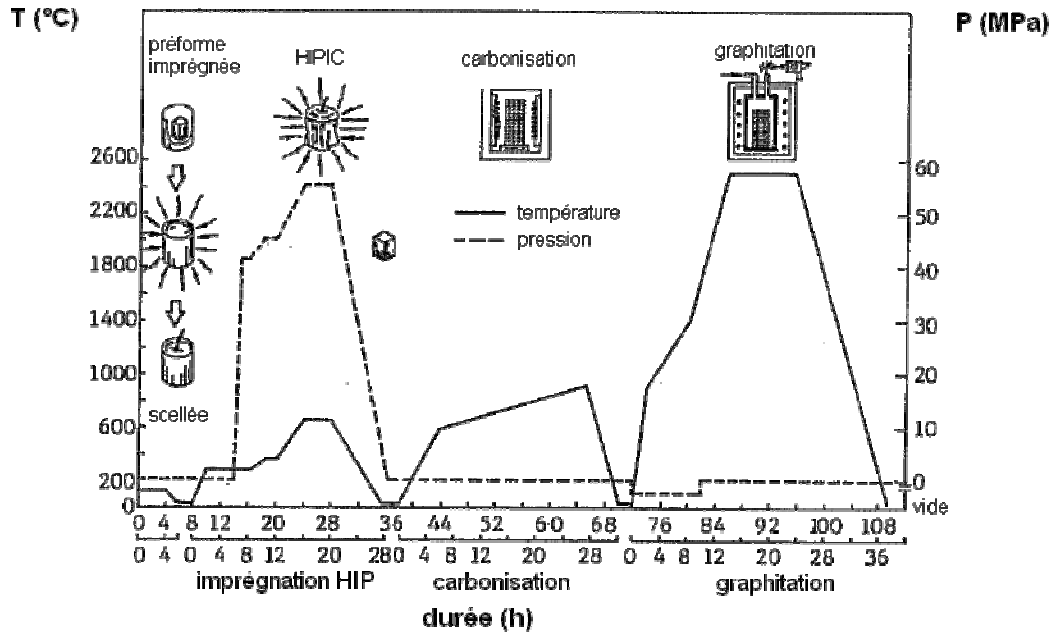


Figure 20 - Procédé de densification des composites C/C avec la technique HIPIC [1992Hsu]

En tenant compte de ces dernières observations, la pression optimale choisie pour une imprégnation et carbonisation à chaud sous pression isostatique (HIPIC pour 'hot isostatic pressure impregnation carbonization' en anglais) est de 100 MPa. C'est la technique HIPIC (Figure 20) qui est utilisée par les industriels élaborant des composites C/C haute densité. Il s'agit tout d'abord d'imprégner sous vide une texture fibreuse sèche avec du brai liquide. La préforme imprégnée de brai liquide est ensuite introduite avec un excès de brai dans un container métallique. Le tout, une fois sous vide, est soudé et placé dans le four HIP où une pression de 100 MPa est alors imposée. Le brai liquide est poussé dans les pores de la préforme et se carbonise jusqu'à 700°C environ. La pyrolyse peut durer un à trois jours. Puis le matériau pyrolysé est extrait du contenant métallique, écroûté et carbonisé jusqu'à 1000°C environ, puis graphité entre 2300 et 2800°C. Enfin, il subit plusieurs fois ce cycle d'imprégnation-pyrolyse-carbonisation-graphitisation avant d'atteindre la densité souhaitée [1993Savage].

Le Tableau 8, page suivante, récapitule les paramètres à prendre en compte lors de la densification de composite C/C par voie liquide avec des brais.

|                          |                                                | imprégnation                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | pyrolyse                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | mésophase / graphitabilité                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|--------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| caractéristiques du brai | Point de ramollissement <b>SP</b>              | $SP_{KS} + 100^{\circ}C = T_{\text{imprégnation}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|                          | (H/C) faible = <b>aromaticité</b> élevée       |  mobilité des molécules<br> viscosité du brai<br> rendement d'imprégnation                        |  rendement de pyrolyse                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|                          | présence de <b>QI</b>                          | QI primaires  viscosité<br> rendement d'imprégnation<br>QI secondaires  $T_{\text{imprégnation}}$ |  rendement en carbone                                                                                                                                                                                                                       | QI primaires  extension spatiale de la mésophase<br>QI secondaires = mésophase                                                                                                                           |
|                          | présence d' <b>oxygène</b>                     | groupes oxygénés  forces de liaison interne dans le brai<br> mouillage                                                                                                             |  moussage<br> polymérisation                                                                                                                             | forte oxydation  développement de la mésophase                                                                                                                                                           |
|                          | présence de <b>soufre</b>                      |  énergie de surface du brai<br> mouillage                                                                                                                                          | soufre  polymérisation et rendement en carbone                                                                                                                                                                                              | excès de soufre  graphitabilité                                                                                                                                                                          |
|                          | présence de <b>charges</b>                     | graphite  viscosité du brai<br> imprégnation                                                                                                                                       |  rendement de pyrolyse<br> moussage                                                                                                                      |  extension spatiale de la mésophase                                                                                                                                                                      |
| paramètres du procédé    | vitesse de <b>montée en température</b> rapide |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |  polymérisation, mais rendement de pyrolyse constant<br> moussage                                                                                      |  formation de mésophase                                                                                                                                                                                 |
|                          | <b>pression</b>                                |  rendement d'imprégnation                                                                                                                                                                                                                                         |  polymérisation<br> rétention du brai dans préforme<br> moussage | pression modérée  extension spatiale de la mésophase<br>très haute pression  coalescence des sphères de mésophase |

 = augmente

 = diminue

Tableau 8 - Influence des caractéristiques d'un brai et des paramètres du procédé sur l'évolution du brai pendant la densification

## **Conclusion**

Suite à l'étude bibliographique présentée ici, les critères apparaissant comme les plus importants pour sélectionner un brai de densification (premier travail de cette thèse) sont : le rendement en carbone et la composition chimique initiale. En effet, plus le rendement en carbone du brai est élevé, plus la densification est efficace, ***a priori***. Quant à la composition chimique initiale du brai, c'est elle qui détermine, en grande partie, l'évolution du brai au cours des traitements thermiques. Il faut être particulièrement attentif à la présence de molécules insolubles dans la quinoléine (QI), qui peuvent perturber la microstructure du brai pyrolysé. D'autres caractéristiques telles que le point de ramollissement ont été identifiées comme critères de sélection.

Il a été démontré que des pressions de pyrolyse inférieures à 10 MPa ne permettent pas de densifier rapidement une préforme. Il faut donc envisager un procédé hybride, comprenant une étape de pré-densification, facile à mettre en oeuvre et qui densifie rapidement la préforme, puis quatre cycles de densification par voie liquide avec des brais naturels isotropes (donc assez fluides pour infiltrer les porosités de faibles dimensions encore accessibles), sous pression modérée. Trois types de pré-densification sont envisagés : l'imprégnation de poudres carbonées, le dépôt de carbone par caléfaction, la densification par du brai mésophasique.

L'efficacité d'un procédé de densification hybride avec des poudres de carbone, du brai et de la résine a été confirmée. De précédentes études au LCTS présentent l'imprégnation par électrophorèse (IEP) et l'aspiration de poudre submicronique (APS) comme des procédés intéressants pour l'imprégnation de poudres carbonées en suspension.

La caléfaction est une autre pré-densification prometteuse. En effet, elle permet de densifier fortement, en quelques jours, des préformes fibreuses avec un pyrocarbone anisotrope et dense.

La dernière pré-densification retenue est en fait une densification par du brai mésophasique ARA24R. Compte tenu des contraintes liées à ses propriétés rhéologiques, il ne sera utilisé qu'à cette étape du procédé.

D'après les publications commentées ici, la densification par du brai liquide est essentiellement contrôlée par les paramètres pression et température. Ces paramètres doivent être ajustés, en particulier, au brai sélectionné. Le déroulement de la densification dépendant aussi de la texture fibreuse, il est prévisible que les rendements de densification seront différents dans les deux types de préformes utilisées ici.

Les interactions entre le carbone issu de l'étape de pré-densification (charges, carbone ex-caléfaction ou ex-brai mésophasique) et le brai isotrope, lors de la densification par voie liquide sous pression modérée, doivent être caractérisées. En effet, les propriétés macroscopiques des composites C/C seront influencées par la microstructure des matrices mixtes issues des procédés hybrides.

# Chapitre 1

## Méthodes expérimentales

|                                                                           |           |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I. Matériaux.....</b>                                                  | <b>41</b> |
| I.1. Brais.....                                                           | 41        |
| I.2. Poudres sélectionnées pour l'imprégnation des préformes.....         | 41        |
| I.3. Préformes fibreuses.....                                             | 42        |
| <b>II. Elaboration.....</b>                                               | <b>43</b> |
| II.1. Pré-densifications.....                                             | 43        |
| II.1.a. Caléfaction.....                                                  | 43        |
| II.1.b. Imprégnation-Pyrolyse de brai mésophasique ARA24R.....            | 45        |
| II.1.c. Imprégnation de poudres en suspension.....                        | 46        |
| II.2. Traitements thermiques des brais seuls.....                         | 47        |
| II.2.a. Pyrolyse et carbonisation de pastilles.....                       | 47        |
| II.2.b. Recherche de la température d'apparition de la mésophase.....     | 48        |
| II.3. Imprégnation-Pyrolyse de brai M50.....                              | 49        |
| II.4. Imprégnation-Pyrolyse d'un mélange de M50 et Ketjenblack.....       | 49        |
| II.5. Carbonisation à 1100°C.....                                         | 50        |
| II.6. Graphitisation à 2500°C.....                                        | 50        |
| <b>III. Techniques de caractérisation.....</b>                            | <b>50</b> |
| III.1. Chimique.....                                                      | 50        |
| III.2. Macroscopique.....                                                 | 52        |
| III.3. Microscopique.....                                                 | 56        |
| III.4. Microstructurale.....                                              | 57        |
| III.5. Découpe des composites Novoltex densifiés quatre fois par M50..... | 59        |



## **I. Matériaux**

### **I.1. Brais**

Trois brais isotropes (Tableau 1) ont été étudiés en parallèle, afin de sélectionner le précurseur de matrice pour les composites. Le brai A240 est issu du pétrole, c'est le brai de référence pour l'étude concernant l'évolution de la matrice. Le brai M50, plus récemment commercialisé, est un mélange des brais de pétrole A240 et A225. Le brai BX95KS est un brai de houille, choisi pour son plus haut rendement en carbone (CY).

Le brai synthétique ARA24R (Tableau 1), complètement mésophasique, a servi de précurseur pour une étape de pré-densification.

| brai          | origine     | fournisseur             | SP <sub>M</sub><br>°C | SP <sub>KS</sub><br>°C | TS<br>% | TI/QS<br>% | QI<br>% | CY<br>% |
|---------------|-------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|---------|------------|---------|---------|
| <b>A240</b>   | pétrole     | Marathon                | 114                   | /                      | 96-97   | 3          | 0,07    | 31*     |
| <b>M50</b>    | pétrole     | Marathon                | 114                   | /                      | 94      | 6          | 0,09    | 30*     |
| <b>BX95KS</b> | houille     | Rütgers Chemicals       | 113-114               | 95                     | 71-76   | 19-23      | 5-6     | 58-59** |
| <b>ARA24R</b> | synthétique | Mitsubishi Gas Chemical | 290                   | /                      | 35-40   | 10-25      | 40-50   | 83***   |

SP = point de ramollissement

\* mesuré à 600°C

\*\*\* mesuré à 1000°C

CY = rendement en carbone

\*\* mesuré à 550°C (Alcan ASTM D-4715)

**Tableau 1 - Caractéristiques des brais données par les fournisseurs**

### **I.2. Poudres sélectionnées pour l'imprégnation des préformes**

La poudre utilisée ici comme référence est le noir de carbone Luvomaxx (MT N-991, fourni par Lehmann & Voss). L'imprégnation de ces noirs de carbone dans une préforme Novoltex permet de diminuer fortement la porosité de cette dernière [2007Andréani]. Trois autres poudres carbonées ont été sélectionnées.

Plusieurs études attestent que les noirs de carbone Ketjenblack (EC-600 JD, fourni par Azko Nobel) limitent fortement le moussage du brai lors de la pyrolyse [1997Kanno] [2001Dumont]. Cette poudre en mélange avec le brai pourrait ainsi limiter l'expulsion du brai hors de la préforme, puisque cette expulsion est liée au moussage du brai pendant la pyrolyse.

L'imprégnation de particules de graphite en suspension semble encore plus intéressante, car leur densité est plus élevée que celle des noirs de carbone. L'introduction de particules de graphite (G545, fourni par Graphoil Co) a déjà été réalisée au LCTS [2001Dumont]. Il semble intéressant d'augmenter le rendement d'imprégnation en utilisant aussi des particules de graphite submicroniques (suspension aqueuse Aquadag 18%, fournie par Acheson).

### I.3. Préformes fibreuses

Les principales caractéristiques des deux types de préformes densifiées au cours de cette thèse sont reportées dans le Tableau 2. Les fibres sont issues du polyacrylonitrile (PAN). La taille des échantillons est conditionnée par le diamètre (4 cm) de l'autoclave disponible au LCTS.

| Préforme              | Géométrie des échantillons          | V(échantillon)<br>cm <sup>3</sup> | d <sub>app</sub><br>(géom) | d <sub>vraie</sub><br>(pycno) | Po<br>% |
|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|-------------------------------|---------|
| <b>3D orthogonale</b> | cubiques<br>c ≈ 15mm                | 3,38                              | 0,79                       | 1,80                          | 56      |
| <b>Novoltex</b>       | cylindriques<br>Ø ≈ 19mm - H ≈ 12mm | 3,40                              | 0,44                       | 1,76                          | 75      |

**Tableau 2 - Caractéristiques principales des préformes**

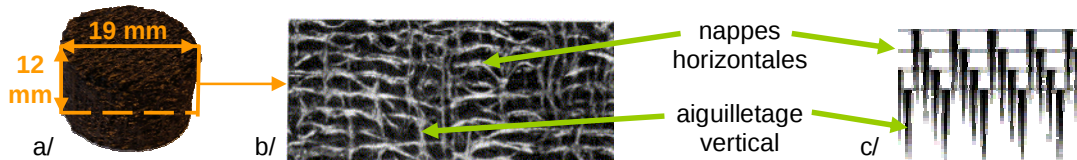
#### Préforme 3D orthogonale

L'architecture de ce renfort est obtenue par tissage de fibres ex-PAN. Les fibres y sont réparties dans les trois directions orthogonales x-y-z. Dans la préforme 3D, les fibres sont regroupées en fils denses et occupent 44% du volume de la préforme. Les macropores inter-fils sont des parallélépipèdes de plusieurs centaines de micromètres de côté. Ils sont interconnectés uniquement par leurs sommets [1998Fitzer].

La densité vraie (1,80) des fibres de la préforme 3D a été mesurée au pycnomètre à hélium. La densité apparente (0,79) de la préforme 3D brute a été calculée par pesée et mesure des dimensions d'un grand bloc 9x8x5 cm<sup>3</sup>. La porosité ouverte (56%) de ce renfort a été déduite de ces valeurs de densité. Les échantillons de préforme 3D utilisés pour les travaux de thèse ont été tronçonnés dans un grand bloc de préforme. Leur forme s'approche de celle d'un cube de 15 mm de côté.

#### Préforme aiguilletée Novoltex

Le renfort Novoltex est une préforme tridimensionnelle non tissée, utilisée pour l'élaboration des composites C/C présents dans les divergents de tuyère de la fusée Ariane 5 [2002Lacoste]. Les nappes horizontales sont constituées de fibres, dont l'orientation varie périodiquement. Ces nappes sont maintenues en une structure tridimensionnelle par un aiguilletage dans le sens z, vertical (Figure 1b et c). Les fibres sont regroupées en fils peu denses et occupent seulement 25% du volume de la préforme. Les pores de ce renfort sont ainsi grands (plusieurs centaines de micromètres) et fortement interconnectés. C'est pourquoi il est possible de l'imprégner par voie liquide avec des brais et de l'imprégner avec une suspension de poudres, même si ce renfort est adapté, à l'origine, à la densification par CVI.



**Figure 1 - Préforme Novoltex : échantillon utilisé pour les travaux de thèse (a), micrographie d'une section verticale (b) [2002Lacoste], schéma de l'architecture (c) [2002Lacoste]**

La densité vraie des fibres de cette préforme Novoltex, mesurée au pycnomètre à hélium, vaut 1,76. La densité apparente des échantillons bruts de Novoltex est de 0,44. Les échantillons (Figure 1 a) ont un diamètre de 19 mm et une hauteur de 12 mm, les nappes 2D étant parallèles à la base du cylindre.

## **II. Elaboration**

### **II.1. Pré-densifications**

#### ***II.1.a. Caléfaction***

Les préformes ont été pré-densifiées par caléfaction au centre CEA Le Ripault, dans le dispositif schématisé au paragraphe ***1.2.b. Précurseurs de carbone et procédés de densification associés*** de la synthèse bibliographique. Pour ces travaux de thèse, trois lots de préformes pré-densifiées par caléfaction ont été étudiés :

- deux lots de préformes Novoltex ont été densifiés en deux jours et sont désignés ensuite par « No + cal » ; les échantillons du premier lot ont été utilisés pour les expériences de caléfaction et les échantillons du second lot ont été utilisés pour l'étude approfondie de l'évolution de la matrice ex-caléfaction ;
- un bloc de préforme 3D densifié en deux jours, désigné ensuite par « 3D + cal lg » (pour caléfaction longue) ;
- un bloc de préforme 3D densifié en un jour (palier de deux heures à 1000-1100°C), désigné ensuite par « 3D + cal crt » (pour caléfaction courte).

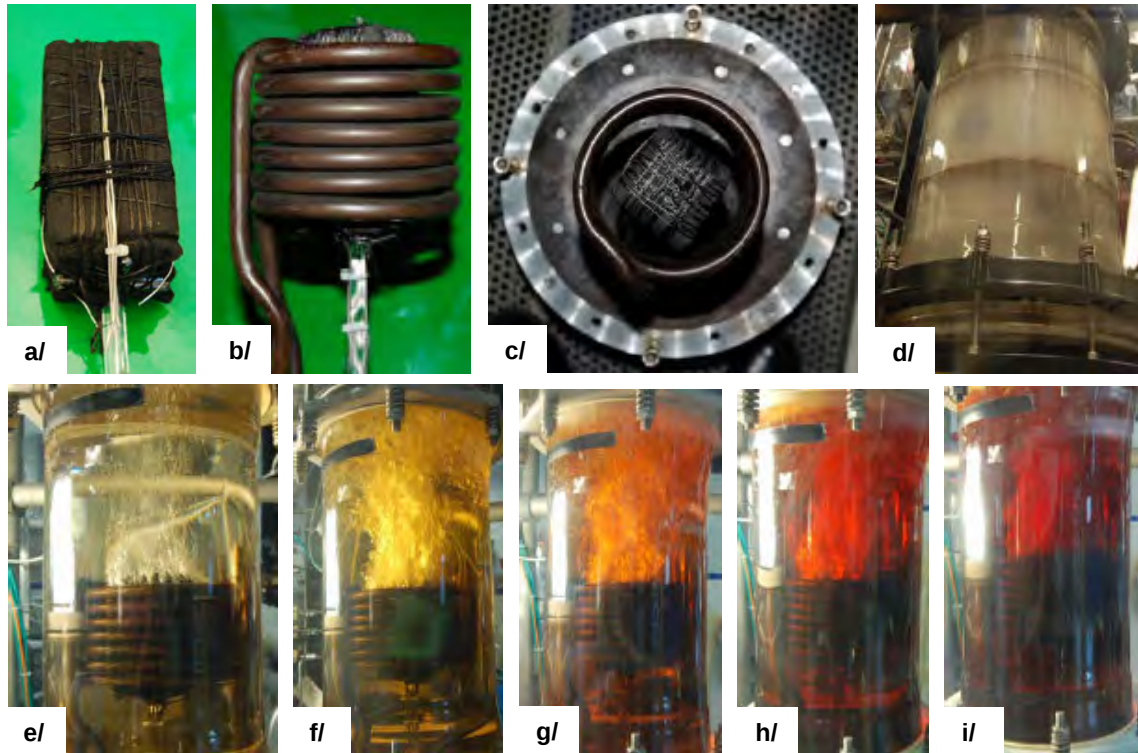
Cette dernière expérience de caléfaction, suivie au CEA et décrite ci-après, a été réalisée spécifiquement pour ces travaux de thèse. L'objectif est de consolider et non de densifier le bloc 3D + cal crt, c'est-à-dire qu'il s'agit de déposer du carbone entre les fils pour rigidifier la préforme et non de combler les porosités inter-fils.

Un bloc de préforme 3D (environ 10x10x5 cm<sup>3</sup>) est maintenu avec une tresse carbone dans un tissu carboné (Figure 2a). Des thermocouples, référencés ***Kn***, sont insérés dans la préforme, afin de suivre le déroulement de la densification (Figure 2a et Figure 3a). L'ensemble est disposé sur un trépied en verre au centre de la spire du réacteur de caléfaction (Figure 2b et c). La préforme 3D étant assez conductrice de la chaleur, elle joue le rôle du suscepteur. Le front de densification va ainsi progresser du centre du bloc vers les bords. Tant que le bloc n'est pas entièrement et complètement densifié, des gradients de densité existent.

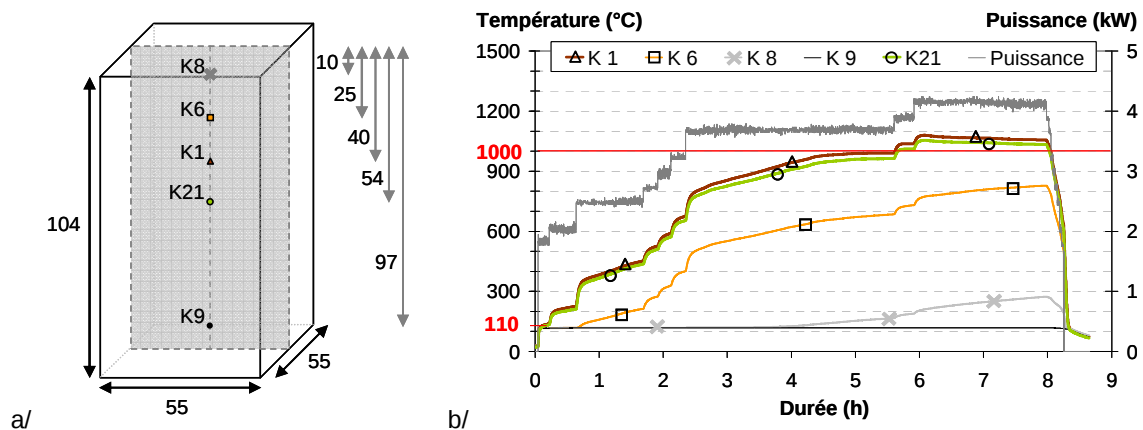
Une fois le réacteur rempli de toluène, la puissance du générateur est augmentée progressivement (Figure 3b). La puissance est régulée à partir des thermocouples mesurant la plus haute température (ici K1 et K21), c'est-à-dire dans la zone où commence la densification, soit au cœur de la préforme (Figure 3a).

Au début du chauffage, le toluène remplissant le réacteur est incolore. A partir de 110°C, l'ébullition du toluène au contact de la préforme commence (Figure 2e). Le thermocouple K9 (Figure

3a) est très éloigné de la zone où débute la densification et n'est pas atteint par le front de densification à la fin de l'expérience. Il indique alors la température du toluène liquide pendant toute la densification (Figure 3b). Les vapeurs de précurseur, puis les aérosols formés à plus haute température, sont condensés dans le dévésiculateur (Figure 2d).



**Figure 2 - Déroulement de l'expérience de caléfaction :**  
 préforme 3D enveloppée de tissu carboné et instrumentée (a)  
 centrage de la préforme dans la spire (b et c)  
 condensation du précurseur et montée des aérosols dans le dévésiculateur pour  $T > 600^{\circ}\text{C}$  (d)  
 ébullition du toluène à  $T > 110^{\circ}\text{C}$  (e)  
 craquage du toluène à  $T > 800^{\circ}\text{C}$  (f, g, h et i)



**Figure 3 – Positionnement de quelques thermocouples dans le bloc de préforme 3D (a) ; Puissance appliquée pendant l'expérience de caléfaction et suivi de la température dans la préforme**

A partir de 800-900°C, les réactions de craquage du toluène débutent. Il se forme alors des espèces aromatiques plus lourdes que le toluène. Le liquide enrichi change de couleur et devient jaune, puis orangé et enfin marron (Figure 2f, g, h et i). Au fur et à mesure que le front de densification progresse, la porosité diminue et la conductivité thermique augmente. Ainsi la température augmente dans les parties les plus froides de la préforme, d'abord dans la zone du thermocouple K6, puis dans la zone du thermocouple K8 (Figure 3). La température est maintenue entre 1000 et 1100°C, ce qui est la plage de température correspondant au dépôt de pyrocarbone dense et graphitable [2000Beaugrand]. La durée du palier dépend de la préforme utilisée et de la densité souhaitée. Dans le cas présenté ici, au bout de deux heures, quatre thermocouples indiquent que les zones proches du cœur sont densifiées, tandis que les thermocouples les plus éloignés (comme K9) indiquent toujours la température d'ébullition du toluène. Une grande partie du bloc 3D + cal crt est alors consolidée (ou légèrement densifiée) à cet instant et l'expérience est arrêtée.

Après refroidissement, le toluène est évacué du réacteur et la préforme est séchée par induction. Les échantillons pré-densifiés par caléfaction sont ensuite soumis, au LCTS, aux traitements thermiques définis aux paragraphes **II.5. Carbonisation à 1100°C** et **II.6. Graphitisation à 2500°C**.

### II.1.b. Imprégnation-Pyrolyse de brai mésophasique ARA24R

Un échantillon de préforme est placé dans un creuset en porcelaine et recouvert d'ARA24R broyé, en excès. L'imprégnation et la pyrolyse sont réalisées dans un autoclave en suivant le protocole présenté à la Figure 4. D'après les travaux précédents sur la densification par ARA24R [2001Dumont], la température d'imprégnation a été fixée à 390°C (soit 100°C au-dessus du point de ramollissement SP Mettler) et la pyrolyse est menée sous pression modérée, avec une vitesse de montée en température faible pour limiter le moussage du brai.

Les échantillons pré-densifiés par ARA24R subissent alors les traitements thermiques définis aux paragraphes **II.5. Carbonisation à 1100°C** et **II.6. Graphitisation à 2500°C**.

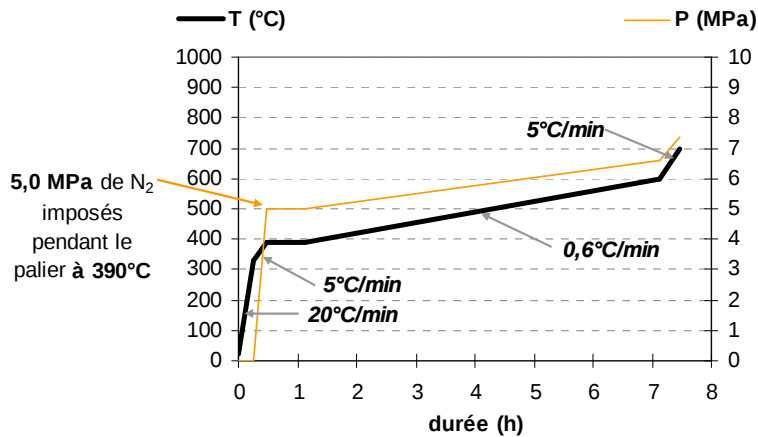


Figure 4 - Programme thermique et pression appliquée pendant l'imprégnation et la pyrolyse de préforme par du brai ARA24R

### ***II.1.c. Imprégnation de poudres en suspension***

L'imprégnation de poudres dans les préformes a été réalisée par imprégnation par électrophorèse (IEP) et par aspiration de poudres submicroniques (APS). Les dispositifs d'APS et d'IEP (dispositifs originaux présentés au paragraphe ***1.2.b. Précurseurs de carbone et procédés de densification associés*** de la synthèse bibliographique) ont dû être adaptés à la forme des échantillons utilisés pour les travaux de thèse. Pour ces deux techniques, les poudres doivent être mises en suspension.

#### **Mise en suspension**

La mise en suspension de Luvomaxx pour l'APS a été étudiée auparavant [2007Andréani] : il s'agit d'un mélange de 50%<sub>m</sub> d'eau distillée, contenant une faible quantité de dispersant Disperbyk181, et de 50%<sub>m</sub> de poudre. Cette formulation a servi de base pour la mise en suspension des autres poudres sèches, Ketjenblack et G545. Les poudres sont dispersées par l'agitation d'un barreau magnétique pendant le mélange et par sonification avant l'imprégnation d'une préforme.

#### **Imprégnation par électrophorèse (IEP)**

Le dispositif d'IEP était conçu pour la densification de tissus de 2 mm d'épaisseur : le tissu, relié par une pince crocodile à l'alimentation électrique, était l'électrode vers laquelle migraient les charges. Ici, l'électrode est une plaque métallique conductrice vissée dans un cylindre en plastique et reliée à l'alimentation électrique (Figure 5). La préforme tridimensionnelle est positionnée, elle aussi, dans le cylindre en plastique, au contact de l'électrode vers laquelle migrent les charges.

La tension de l'alimentation est fixée à 54 V, l'intensité est auto-établie lors du réglage de la tension. L'expérience dure 10 min. L'échantillon est ensuite séché plusieurs heures à 100°C, dans une étuve.

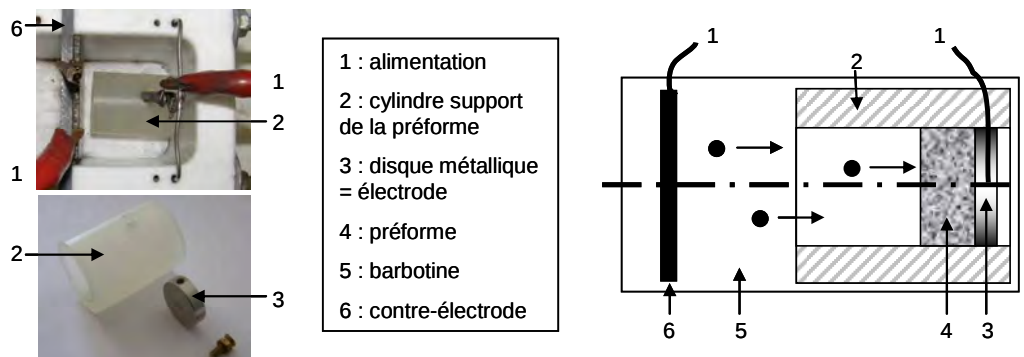


Figure 5 - Schéma du dispositif d'imprégnation par électrophorèse adapté aux échantillons de la thèse

#### **Aspiration de poudres submicroniques (APS)**

La modification du dispositif d'APS (Figure 6) a consisté en l'usinage intérieur en cône d'une pièce plastique cylindrique. Le cône se termine par l'emplacement de la préforme Novoltex et constitue le réservoir de suspension.

Lors des expériences d'APSP (APS assistée par pression), la pression de diazote au-dessus de la barbotine est fixée à 0,3 MPa et l'imprégnation dure 1h.

Lors des expériences d'APS, le seul moteur du déplacement des charges est uniquement le pompage de la barbotine sous l'échantillon et l'imprégnation dure 4h.

L'échantillon est ensuite séché plusieurs heures à 100°C, dans une étuve.

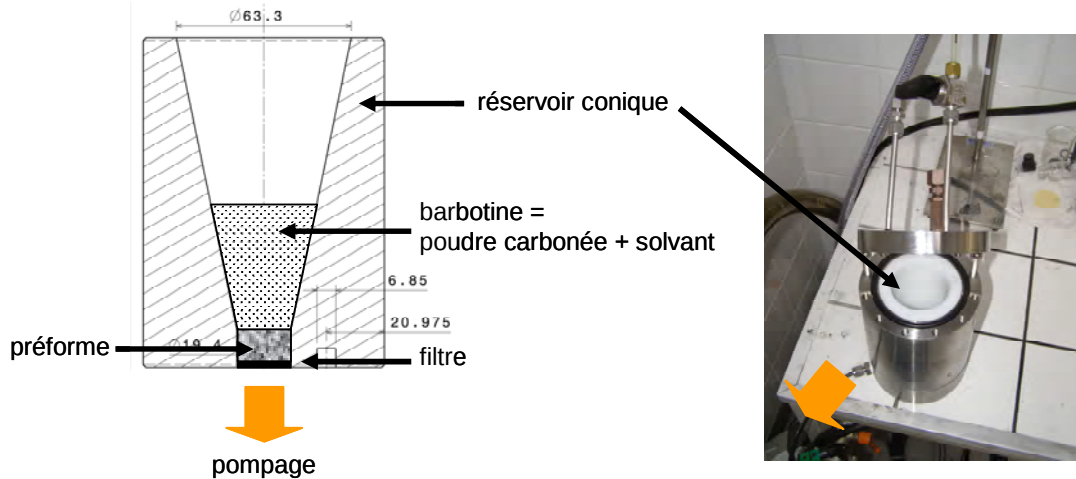


Figure 6 - Schéma du dispositif d'aspiration de poudres submicroniques adapté aux échantillons de la thèse

## **II.2. Traitements thermiques des brais seuls**

### ***II.2.a. Pyrolyse et carbonisation de pastilles***

Des pastilles d'environ 1g ont été réalisées à l'aide d'une presse, à partir des poudres de brais A240, M50 et BX95KS, préalablement broyés au pilon et mortier.

#### **Pyrolyses**

Sous pression atmosphérique, le brai se solidifie à 550°C [1999Bonnamy-1], d'où le choix de 550°C comme température finale des pyrolyses sous pression atmosphérique. Ce traitement thermique a été réalisé dans un four tubulaire, sous flux de diazote.

Des études effectuées au LCTS ont montré que le rendement en carbone des brais augmente avec la pression de pyrolyse et se stabilise à partir d'une pression initiale de pyrolyse valant 3,0 MPa [2007Dekeyrel]. Or sous pression, la perte de masse débute à une température décalée de +180°C par rapport à une pyrolyse sous pression atmosphérique (cf analyses thermogravimétriques du Chapitre 2). Les paramètres choisis pour les pyrolyses sous pression modérée sont une pression initiale de 3,0 MPa et un programme thermique décalé de +150°C par rapport au programme thermique sous pression atmosphérique (Figure 7). Ces pyrolyses non isobares ont été réalisées dans un autoclave dont la température maximale d'utilisation est de 650°C.

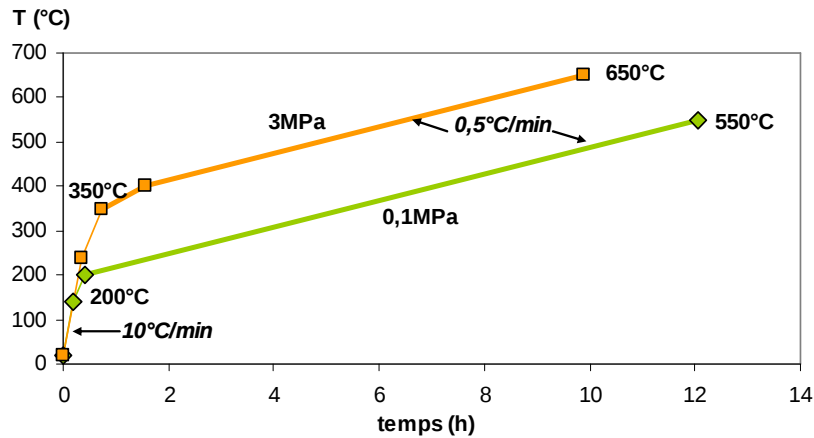


Figure 7 - Programmes thermiques des pyrolyses de pastilles sous pression atmosphérique et sous pression modérée

### Carbonisation

Quelle que soit la pression de pyrolyse appliquée, les pastilles ont ensuite subi un traitement thermique à 1000°C d'une heure, sous flux de diazote à 0,1 MPa dans un four tubulaire, puis une carbonisation à 1900°C d'une heure, sous flux d'argon à 0,1 MPa dans un four haute fréquence.

### **II.2.b. Recherche de la température d'apparition de la mésophase**

Des échantillons de poudre de brai (5 g) ont été pyrolysés à différentes températures, dans un creuset en céramique, sous pression atmosphérique de diazote en four horizontal ou sous pression modérée non isobare en autoclave. La pression initiale de pyrolyse en autoclave est de 3,0 MPa. Le programme thermique appliqué pour cette étape est présenté à la Figure 8. La température d'apparition de la mésophase  $T_{app}$  a été déterminée par l'observation en microscopie optique d'échantillons de brais traités à diverses températures. La vitesse de montée en température est de 7°C/min, mais elle est diminuée à 0,5°C/min avant la température finale, afin d'éviter un dépassement de consigne. Une fois la température finale atteinte, le chauffage est arrêté.

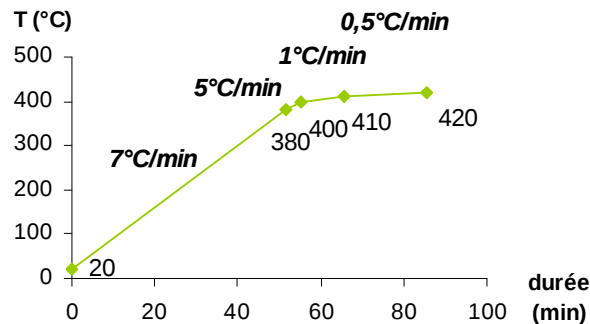


Figure 8 - Programme thermique utilisé pour déterminer la température d'apparition de la mésophase

### II.3. Imprégnation-Pyrolyse de brai M50

Les protocoles décrits dans ce paragraphe ont été appliqués pour l'étude de la matrice seule et pour l'étude de la densification de préforme par le brai M50, les échantillons étant déposés dans des creusets en céramique. Pour l'étude de la matrice seule, les échantillons ayant subi les traitements définis ci-après sont : d'une part, 10 g de poudre de brai ; d'autre part, des pastilles d'environ 1,5 g de brai M50 et de mélange Luvomaxx/M50. Pour l'étude de la densification, les préformes sont recouvertes de M50 broyé, en large excès (environ 10 g).

L'imprégnation et la pyrolyse sont réalisées dans un autoclave. L'imprégnation a lieu à 200-220°C, plage de température correspondant à l'application de la formule empirique présentée dans la synthèse bibliographique :  $T_{\text{imprégnation}} = SP + 100^{\circ}\text{C}$ , avec le point de ramollissement de M50 valant 114°C. Un palier de 40min est jugé suffisant pour imprégner correctement les échantillons utilisés pour ces travaux. Pendant la moitié du palier, l'imprégnation se fait sous vide statique. Puis, la pression de diazote est progressivement augmentée jusqu'à 5,0 MPa, afin d'améliorer la pénétration du brai liquide dans l'échantillon. Les paramètres de pression et température de pyrolyse ont été définis après l'étude de l'évolution de la matrice seule et sont récapitulés à la Figure 9. D'après la loi des gaz parfaits, dans une enceinte fermée, une pression de 3,0 MPa de diazote à température ambiante augmente jusqu'à 5,0 MPa à 200°C.

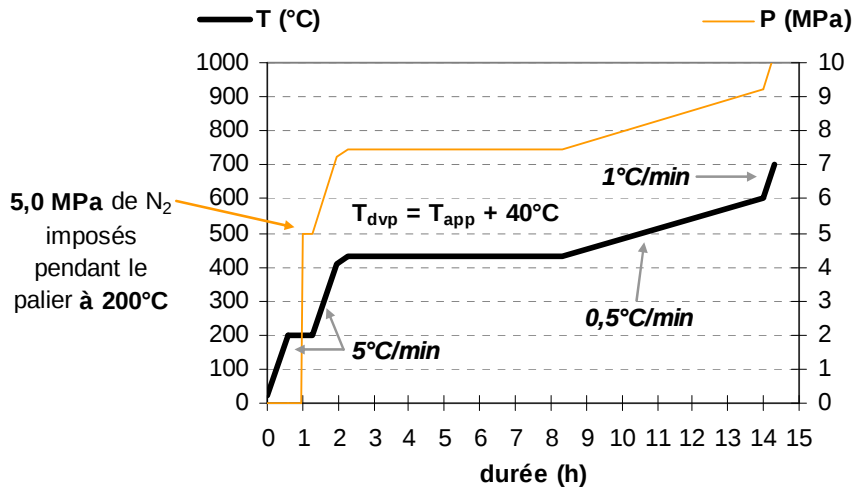


Figure 9 - Programme thermique et évolution de la pression visant à transformer le brai isotrope en brai complètement anisotrope

### II.4. Imprégnation-Pyrolyse d'un mélange de M50 et Ketjenblack

Afin d'obtenir une répartition homogène des particules de Ketjenblack dans le brai, le mélange a été réalisé en suspension. Une faible quantité de dispersant Disperbyk181 a été ajouté à un mélange d'acétone (9 g) et d'éthanol (9 g). Sous agitation magnétique, 0,75 g (soit 5%<sub>m</sub> de la masse de brai) de particules de Ketjenblack ont été ajoutés au liquide. Les particules de Ketjenblack ont été dispersées par sonification. Enfin, 15 g de brai M50 ont été ajoutés au mélange sous agitation magnétique, avant d'être dispersés par sonification. Le mélange a ensuite été séché par évaporation

des solvants sous vide, puis introduit au-dessus de la préforme dans un creuset céramique. La densification par le mélange séché a ensuite été menée avec les protocoles de densification mis au point pour M50 seul.

## **II.5. Carbonisation à 1100°C**

La carbonisation vise à évacuer les hétéroatomes de l'échantillon. Elle est menée dans un four tubulaire, sous pression atmosphérique de diazote. L'échantillon est chauffé à la vitesse de 10°C/min jusqu'à 600°C, puis à la vitesse de 5°C/min et maintenu à 1100°C pendant 5h.

Les échantillons ayant subi ce protocole de carbonisation sont : des préformes brutes, des préformes pré-densifiées par caléfaction ou par ARA24R, des échantillons de brais, des pastilles de M50 et de mélange M50/Luvomaxx, les composites densifiés par M50 ou par le mélange M50/Ketjenblack.

## **II.6. Graphitisation à 2500°C**

La graphitisation a pour but de ré-ouvrir les pores pour le cycle de densification suivant et de rendre la matrice ex-caléfaction ou ex-brai la plus dense possible. La graphitisation est menée dans un four résistif. L'échantillon est chauffé à la vitesse de 20°C/min et maintenu à 2500°C pendant 30 min, sous 0,04 MPa d'argon.

Les échantillons ayant subi ce protocole de graphitisation sont : des préformes brutes, des préformes pré-densifiées par caléfaction ou par ARA24R, des échantillons de brais, des pastilles de M50 et de mélange M50/Luvomaxx, les composites densifiés par M50 ou par le mélange M50/Ketjenblack.

# **III. Techniques de caractérisation**

## **III.1. Chimique**

### **Analyse élémentaire**

Les proportions massiques en élément carbone, hydrogène, azote, oxygène et soufre ont été déterminées au Service Central d'Analyse du CNRS, à Vernaison, par combustion ou pyrolyse par détection infrarouge ou par thermo-conductibilité thermique.

### Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres IR ont été acquis avec un spectromètre Nicolet iS10 de ThermoFischer, entre 3300 et 2650  $\text{cm}^{-1}$ , en sommant 32 scans avec une résolution de 6  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres obtenus en réflexion diffuse sont convertis avec la fonction de Kubelka-Munk. La Figure 10 est un exemple de spectre FTIR de brai brut. Les principales liaisons dans le brai, détectées par la FTIR dans la zone 3400-2600  $\text{cm}^{-1}$ , sont récapitulées dans le Tableau 3.

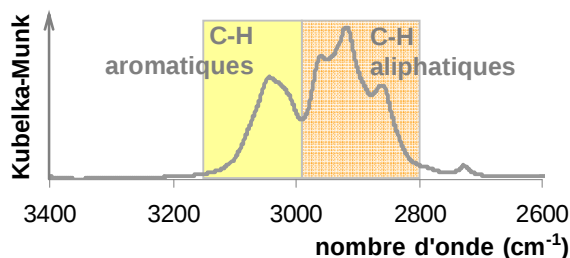


Figure 10 - Spectre FTIR du brai M50 brut

| nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) | liaison correspondante           | mouvement  |
|------------------------------------|----------------------------------|------------|
| 3050                               | C-H (aromatique)                 | élongation |
| 2963                               | C-H ( $\text{CH}_{3\text{as}}$ ) | élongation |
| 2925                               | C-H ( $\text{CH}_{2\text{as}}$ ) | élongation |
| 2854                               | C-H ( $\text{CH}_{2\text{s}}$ )  | élongation |

Tableau 3 - Principales liaisons moléculaires dans le brai, révélées par la FTIR [2008Abourriche]

L'exploitation des spectres IR permet de déterminer de façon semi-quantitative un **indice d'aromaticité**  $I_{\text{ar}}$  de l'échantillon analysé. Cet indice d'aromaticité est le rapport entre l'aire sous la courbe entre 3150 et 2990  $\text{cm}^{-1}$  (plage attribuée aux liaisons C-H aromatiques) et l'aire sous la courbe entre 3150 et 2800  $\text{cm}^{-1}$  (2990-2800  $\text{cm}^{-1}$  est la plage attribuée aux liaisons C-H aliphatiques) [2002Fanjul] :

$$I_{\text{Ar}} = \frac{A_{3150-2990}}{A_{3150-2990} + A_{2990-2800}}$$

### Analyses thermogravimétriques

Les mesures de **variation de masse** sous pression atmosphérique ont été menées dans un instrument TAG 2400 de marque Setaram. Les échantillons de 15mg ont été placés dans un creuset en platine rhodié (l'inertie thermique dans les creusets en alumine étant trop importante), sous un flux de diazote. La vitesse de montée en température est de 5°C/min. La température finale de 1000°C est maintenue pendant 1h.

Les ATG isobares, sous pression modérée ( $P = 3,5 \text{ MPa}$ ) de diazote, ont été effectuées dans le laboratoire d'application de Rubotherm (fabricant d'analyseurs thermiques) à Bochum (Allemagne). La vitesse de montée en température est de 5°C/min jusqu'à la température finale de 400°C (température et pression maximales disponibles au moment des expériences).

La température de début de pyrolyse est déterminée ici comme celle à laquelle 1% de la masse initiale a été perdu, soit  $T(\Delta m=1\%)$ . La température de fin de pyrolyse est celle à laquelle la perte de masse est inférieure de 1% à la perte de masse totale, soit  $T(\Delta m=\Delta m_{\text{totale}}-1\%)$ .

### III.2. Macroscopique

#### Pycnométrie à hélium

La **densité vraie**  $d_{vr}$  des matériaux a été mesurée avec deux appareils Micromeritics AccuPyc 1330 (dans la cuve de 35cm<sup>3</sup> pour les composites) et 1340 (dans la cuve de 1cm<sup>3</sup> pour les poudres de brais et les fibres).

Par la suite, la **porosité ouverte**  $Po$  des composites a été calculée grâce à la relation suivante :

$$Po = (d_{vr} - d_{app}) / d_{vr}$$

La **densité apparente**  $d_{app}$  (géométrique) est calculée à partir de la masse des composites et de la mesure des dimensions de l'échantillon.

Il est important de noter que la densité vraie mesurée par pycnométrie à hélium est toujours plus élevée (de 0,05-0,10) que la densité vraie mesurée par pesée hydrostatique ou par porosimétrie au mercure. Par conséquent, la porosité ouverte calculée à partir des mesures de pycnométrie à hélium est plus importante que celle mesurée par les deux autres techniques. Cette différence est surtout due aux caractéristiques du fluide utilisé pour remplir les porosités (atome d'hélium, de mercure ou molécule d'eau), mais aussi à son interaction éventuelle avec le matériau (certains carbones sont hydrophobes, par exemple).

#### Calcul de la densité vraie de la matrice dans un composite

La densité vraie d'un composite s'exprime de la manière suivante :

$$d_{vr}(CC) = \frac{m(CC)}{V_{vr}(fibres) + V_{vr}(matrice)} = \frac{m(CC)}{\frac{m(fibres)}{d_{vr}(fibres)} + \frac{m(CC) - m(fibres)}{d_{vr}(matrice)}}$$

avec  $m(CC)$  la masse du composite

$m(fibres)$  la masse de fibres dans le composite

$V_{vr}(fibres)$  le volume vrai de fibres dans le composite

$V_{vr}(matrice)$  le volume vrai de matrice dans le composite

$d_{vr}(fibres)$  le volume vrai des fibres

$d_{vr}(matrice)$  le volume vrai de la matrice dans le composite

D'où

$$d_{vr}(matrice) = \frac{m(CC) - m(fibres)}{m(CC) / d_{vr}(CC) - m(fibres) / d_{vr}(fibres)}$$

### **Calcul du rendement d'imprégnation**

L'efficacité d'une imprégnation peut être mesurée par le calcul de son rendement :

$$Rdt(I) = \frac{m(\text{brai imprégné})}{m(\text{brai pouvant occuper la porosité initiale})} \times 100$$

D'où, au i-ème cycle de densification :

$$Rdt(I)_i = \frac{m(CC \text{ imprégné})_i - m(CC)_{i-1}}{\frac{Po(CC)_{i-1}}{100} \times \text{volume}(CC) \times d_{vr}(\text{brai})_{200^\circ C}} \times 100$$

avec  $m(CC \text{ imprégné})_i$  la masse du composite après l'imprégnation i

$m(CC)_{i-1}$  la masse du composite à la fin de la densification (i-1)

$Po(CC)_{i-1}$  la porosité ouverte du composite après la densification (i-1)

$\text{volume}(CC)$  le volume du composite

$d_{vr}(\text{brai})_{200^\circ C}$  la densité du brai à 200°C

### **Calcul du rendement en carbone massique du brai dans une préforme**

Le rendement en carbone d'un brai peut être différent dans une préforme ou hors d'une préforme. La surface des fibres peut interagir avec les molécules du brai lors des réactions de condensation. Elle peut aussi faciliter l'évacuation des gaz de pyrolyse du brai. Il est donc intéressant de comparer le rendement en carbone du brai seul et le rendement en carbone du brai dans une préforme :

$$CY_m(\text{brai dans } CC) = \frac{m(\text{brai dans } CC \text{ pyrolysé})}{m(\text{brai dans } CC \text{ imprégné})}$$

D'où au i-ème cycle de densification :

$$CY_m(\text{brai dans } CC)_i = \frac{m(CC \text{ pyrolysé})_i - m(CC)_{i-1}}{m(CC \text{ imprégné})_i - m(CC)_{i-1}}$$

avec  $m(CC \text{ pyrolysé})_i$  la masse du composite après la pyrolyse i

$m(CC)_{i-1}$  la masse du composite à la fin de la densification (i-1)

$m(CC \text{ imprégné})_i$  la masse du composite après l'imprégnation i

### **Calcul du rendement en carbone volumique du brai dans une préforme**

Le précédent calcul du rendement en carbone massique du brai dans la préforme est effectué après la pyrolyse.

Dans ce paragraphe, le rendement en carbone volumique du brai dans une préforme est calculé à 2500°C, en supposant que le rendement d'imprégnation vaut 100%. Le calcul utilise les valeurs de densité apparente du composite avant et après densification :

$$d_{app}(CC)_i = d_{app}(CC)_{i-1} + \frac{Po(CC)_{i-1}}{100} \times \frac{CY_{vol}(brai\ dans\ CC)_i}{100} \times d_{vr}(brai)_{2500^\circ C}$$

avec  $d_{app}(CC)_i$  la densité apparente du composite après la densification i

$d_{app}(CC)_{i-1}$  la densité apparente du composite après la densification (i-1)

$Po(CC)_{i-1}$  la porosité ouverte du composite après la densification (i-1)

$d_{vr}(brai)_{2500^\circ C}$  la densité vraie du brai seul graphité

D'où

$$CY_{vol}(brai\ dans\ CC)_i = \frac{d_{app}(CC)_i - d_{app}(CC)_{i-1}}{\frac{Po(CC)_{i-1}}{100} \times d_{vr}(brai)_{2500^\circ C}} \times 100$$

La relation entre rendement massique et volumique est la suivante :

$$CY_m = \frac{d_{vr}(brai)_{2500^\circ C}}{d_{vr}(brai)_{brut}} \times CY_{vol}$$

avec  $d_{vr}(brai)_{brut}$  la densité vraie du brai brut

### **Calcul théorique de la densité apparente attendue après un ou plusieurs cycles de densification**

Il est possible d'évaluer l'efficacité d'un cycle de densification entier en comparant, après le cycle de densification, la densité apparente mesurée et la densité apparente théorique. La densité apparente théorique du composite après le cycle i est calculée ici en posant comme hypothèses que le brai imprègne complètement l'échantillon et qu'il n'existe pas de phénomène d'expulsion du brai lors de la pyrolyse. Au cycle i, la densité apparente du composite se calcule alors de la façon suivante :

$$d_{app}(CC)_i = d_{app}(CC)_{i-1} + \frac{Po(CC)_{i-1}}{100} \times \frac{CY_{vol}}{100} \times d_{vr}(brai)_{2500^\circ C}$$

avec  $d_{app}(CC)_{i-1}$  la densité apparente du composite après le cycle (i-1)

$Po(CC)_{i-1}$  la porosité ouverte du composite après le cycle (i-1)

$CY_{vol}$  le rendement en carbone volumique du brai

$d_{vr}(brai)_{2500^\circ C}$  la densité vraie du brai graphité seul à 2500°C

La densité apparente à chaque cycle de densification d'un composite peut être calculée uniquement à partir des caractéristiques de la préforme, en remarquant que :

$$Po(CC)_{i-1} = Po(CC)_i + Po(CC)_{i-1} \times \frac{CY_{vol}}{100}$$

D'où

$$Po(CC)_{i-1} = \frac{Po(préforme)}{100} \times \left[ 1 - \frac{CY_{vol}}{100} \right]^{i-1}$$

et

$$d_{app}(CC)_i = d_{app}(CC)_{i-1} + \frac{Po(préforme)}{100} \times \left[ 1 - \frac{CY_{vol}}{100} \right]^{i-1} \times \frac{CY_{vol}}{100} \times d_{vr}(brai)_{2500^\circ C}$$

**Porosimétrie au mercure**

La porosimétrie au mercure consiste à introduire du mercure, sous des pressions de plus en plus fortes, dans une ampoule de volume connu, contenant l'échantillon. Le volume de mercure introduit en fonction de la pression appliquée permet de calculer la densité apparente, la densité vraie, la porosité ouverte et la **distribution de taille de pores** dans l'échantillon grâce à l'équation de Washburn pour des pores cylindriques :

$$D = -(1/P)4\gamma \cos \varphi$$

avec D le diamètre des pores, P la pression appliquée,  $\gamma$  la tension de surface du mercure,  $\varphi$  l'angle de contact.

Les mesures de porosimétrie au mercure ont été réalisées avec un appareil Micromeritics Autopore IV.

**Adsorption d'azote**

Les isothermes d'adsorption à 77K ont été obtenues avec un appareil Micromeritics ASAP 2010, après un dégazage lent pendant une nuit, puis un dégazage rapide à 300°C pendant 1h. Les surfaces spécifiques ont été calculées par la méthode BET.

**Mesure de la conductivité thermique via la méthode « flash »**

La conductivité thermique K d'un matériau peut être calculée à partir de sa diffusivité thermique  $\alpha$  :

$$K = \alpha \times \rho \times C_p$$

avec  $\rho$  la masse volumique du matériau ;  $C_p$  la chaleur spécifique du matériau

Ici la chaleur spécifique est celle du carbone et les calculs ont été réalisés avec la valeur de 635 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

La diffusivité thermique a été mesurée au CEA Le Ripault par la méthode « flash » [1961Parker] à température ambiante. L'impulsion thermique en face avant de l'échantillon est assurée par une lampe flash (impulsion de 6400 J pendant 30 ms), à température ambiante, sous air ambiant. La détection en face arrière est réalisée trois fois sur un même échantillon avec un détecteur infrarouge. Les thermogrammes sont exploités grâce à un modèle développé au CEA Le Ripault, le modèle mono-couche EAD (émettant, absorbant, diffusant). Ce modèle permet de simuler le thermogramme expérimental grâce au calcul itératif d'un thermogramme théorique à partir des paramètres de l'expérience et des caractéristiques variables du matériau, dont la diffusivité thermique. Il tient compte des pertes thermiques convectives pendant la mesure et des phénomènes radiatifs dus à la porosité des échantillons. La diffusivité thermique est alors déterminée à partir de la totalité du thermogramme et non pas du seul point de demi-montée  $t_{1/2}$ . La valeur de diffusivité thermique retenue est la moyenne de trois mesures effectuées sur un même échantillon.

Les mesures ont été réalisées sur les composites à préforme Novoltex et densifiés quatre fois par M50. Le taux de porosité de ces derniers n'est pas négligeable ( $Po \geq 12\%$ ). Pour cette raison, les pions ( $\varnothing=10\text{mm}$ - $h=2\text{mm}$ ) usinés dans ces composites et utilisés pour les mesures de diffusivité

thermique, sont très diffusifs. Cette caractéristique augmente, en conséquence, l'incertitude sur les valeurs de conductivité thermique.

Compte tenu des dimensions des échantillons d'origine (Figure 1, page 42), la mesure de diffusivité thermique n'a pu être réalisée que dans le sens de l'aiguilletage.

### III.3. Microscopique

#### Microscopie optique (MO)

Les échantillons pyrolysés ont été enrobés dans une résine époxy, puis polis. Les observations ont été effectuées avec un microscope Nikon Eclipse ME600, en polariseur et analyseur croisés, avec une lame teinte sensible d'indice  $n_g$ .

La lumière polarisée permet de **distinguer les phases isotropes** et sans activité optique **des phases anisotropes** et optiquement actives. Les phases isotropes renvoient une teinte uniforme (Figure 11a), alors que les phases anisotropes renvoient des couleurs bleues, jaunes et magenta selon l'orientation moléculaire locale par rapport à la direction de polarisation de la lumière (Figure 11b et c). Lorsque l'orientation moléculaire locale correspond à la direction du polariseur ( $0^\circ$  ici), aucune couleur n'est renvoyée et la zone apparaît noire. Lorsque l'orientation moléculaire locale correspond à la direction de l'analyseur ( $90^\circ$  ici), la couleur magenta est renvoyée. Lorsque l'orientation moléculaire locale forme, avec la direction du polariseur, un angle compris entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ , la zone renvoie la couleur bleue. Lorsque l'orientation moléculaire locale forme, avec la direction du polariseur, un angle compris entre  $90^\circ$  et  $180^\circ$ , la zone renvoie la couleur jaune.

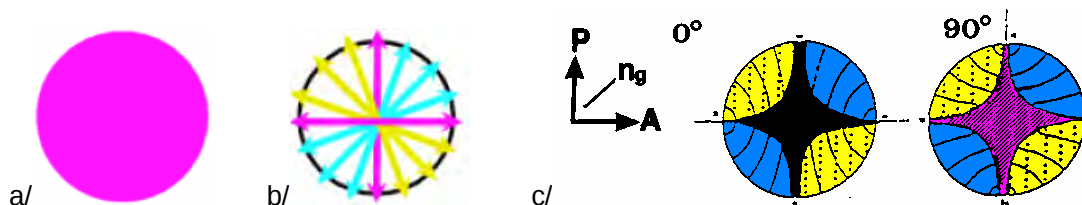


Figure 11 - Couleurs renvoyées par une phase isotrope (a), par une phase anisotrope selon l'orientation moléculaire locale représentée ici par des flèches (b) d'après [2008Cervo], par une sphère de mésophase coupée selon un méridien (c) d'après [1999Bonnamy-1]

#### Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images ont été prises avec un MEB Hitachi S4500, en mode « électrons secondaires », ce qui permet de voir le **relief du matériau** et l'**orientation des zones graphitiques**.

#### Microscopie électronique en transmission (MET)

La préparation des lames minces dépend du type d'échantillon à observer. En ce qui concerne les composites, une tranche verticale a été prélevée dans l'échantillon (cf paragraphe **III.5. Découpe des composites Novoltex densifiés quatre fois par M50**) et enrobée de résine thermodurcissable pour combler les porosités. Plusieurs lames ont été découpées dans cette tranche et amincies à  $100\ \mu\text{m}$  au papier SiC. Les échantillons de brai M50 et A240 ont été broyés au pilon et

mortier. La poudre obtenue a été déposée sur un wafer de silicium, enrobée de résine thermodurcissable, puis recouverte d'une lame de verre. Les lames ont été découpées de façon à pouvoir observer, entre le wafer et la plaque de verre, les particules de graphite sur la tranche. L'amincissement final des lames de composites et de brais a été réalisé par un faisceau d'ions.

Les images ont été prises avec un MET Philips CM30. La microscopie électronique en transmission sur les matériaux graphitiques donne diverses **informations microstructurales** :

- les modes FC (fond clair) et FCC (fond clair contrasté) révèlent l'organisation globale, les décohésions, les porosités, les interfaces entre les différents constituants d'un composite
- le mode FN (fond noir) fait apparaître les domaines contenant des plans diffractants (002 ou 11 ou 10, selon le mode choisi) ayant la même orientation par rapport au faisceau incident ; ce mode permet de déterminer la taille des domaines graphitiques
- le mode HR (haute résolution) à fort grandissement fait apparaître les franges de réseau, qui permettent de visualiser l'anisotropie et l'organisation structurales
- le mode DEAS (diffraction électronique en aire sélectionnée) permet de caractériser l'organisation du réseau carboné.

### **III.4. Microstructurale**

#### **Microspectrométrie Raman (MSR)**

Les spectres Raman ont été acquis par un microspectromètre Labram HR, de marque Jobin Yvon, avec un laser He-Ne dont la longueur d'onde vaut 632 nm. Dix zones d'acquisitions ont été choisies au hasard sur chaque échantillon enrobé et poli. Les spectres ont été enregistrés entre 720 et 1830  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Pour les échantillons traités à une température inférieure à 1100°C, un filtre a été nécessaire pour éviter l'évolution thermique du matériau sous l'effet du laser.

Dans le cas d'un matériau carboné, deux bandes principales sont observées : la bande G à 1575  $\text{cm}^{-1}$  et la bande D à 1355  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 12). La bande G correspond à un mode vibrationnel dans le cristal de graphite. La bande D est liée au caractère fini d'un matériau réel : c'est le mode vibrationnel de petits cristallites ou des bords des grands cristallites [1970Tuinstra]. Ainsi, la bande D correspond à la quantité de défauts dans le matériau par rapport au cristal infini de graphite. Il est habituel d'évaluer l'organisation d'un matériau carboné grâce la **largeur à mi-hauteur de la bande D**. Ici, la mesure de la largeur de la bande D est préférable à celle de la bande G. En effet, la bande G est confondue avec la bande D' (due aux défauts du réseau atomique et à l'élargissement de la bande G, comme la bande D) pour les matériaux traités à une température inférieure à 1100°C. Il est donc difficile de déterminer les contributions respectives (et donc les largeurs) de la bande G et de la bande D' au massif présent vers 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Pour l'étude des fibres, les spectres Raman ont été obtenus dans leur section transverse.

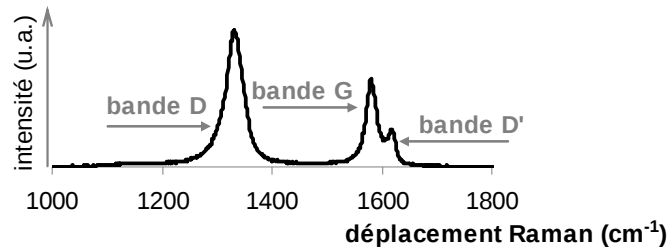


Figure 12 - Spectre Raman du brai M50 graphité

### Diffraction des rayons X (DRX)

Les matériaux ont été analysés avec un diffractomètre Siemens D5000 (source Cu, de longueur d'onde  $\lambda = 0,154056$  nm), pour  $2\theta$  variant de 10 à 67° avec un pas de 5s. Le brai traité en température a été broyé. De la poudre de silicium (5%<sub>m</sub>) a parfois été mélangée avec l'échantillon en poudre pour servir d'étalon interne lors des analyses de DRX (Figure 13). Alors la DRX permet de suivre les réarrangements conduisant à une structure graphitique, lors des traitements thermiques.

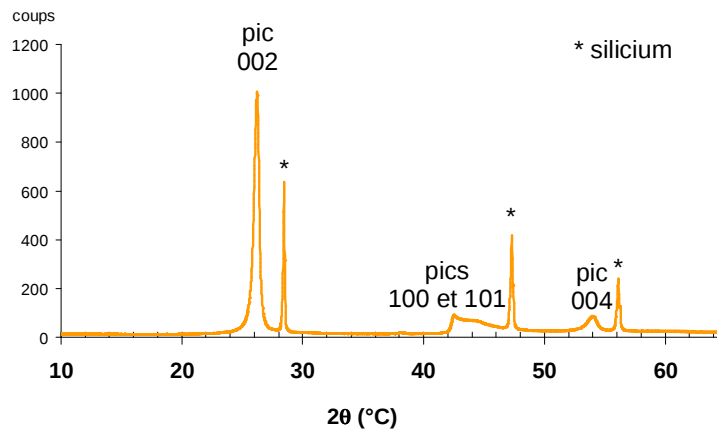


Figure 13 - Diffractogramme de la poudre de Luvomaxx traitée à 2500°C (+silicium)

La **distance interplanaire**  $d_{002}$  (entre les plans de graphène) a été déterminée, grâce à la position  $\theta_{002}$  ( $2\theta_{002} = 26,382^\circ$  d'après la fiche indexée du graphite 41-1487) du pic 002, par l'équation de Bragg :

$$d_{002} = \lambda / (2 \sin \theta_{002})$$

La **longueur de cohérence**  $L_c$  (dimension des domaines graphitiques, perpendiculairement aux couches de graphène, Figure 14) a été calculée, grâce à la largeur à mi-hauteur  $\beta_{002}$  du pic 002, par l'équation de Scherrer :

$$L_c = 0,9\lambda / (\beta_{002} \cos \theta_{002})$$

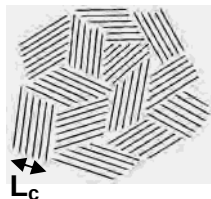
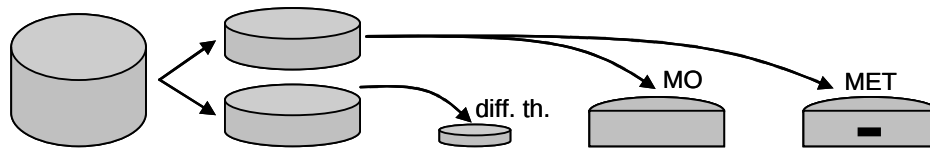


Figure 14 - Schéma représentant un noir de carbone, dont chaque ensemble de lignes parallèles est un domaine graphitique, d'après [1942Biscoe]

### **III.5. Découpe des composites Novoltex densifiés quatre fois par M50**

Les échantillons sont d'abord découpés en deux (Figure 15), parallèlement à leurs bases. Une moitié est usinée en un cylindre de 10 mm de diamètre et 2 mm de hauteur pour des mesures de diffusivité thermique à température ambiante (diff. th. sur la Figure 15). L'autre moitié est découpée verticalement selon un diamètre de la base. Un quart de l'échantillon est enrobé et poli pour les observations au MO, au MEB et les acquisitions de spectres MSR. Le quart d'échantillon enrobé permet d'observer les bords du composite, comme son cœur. Une lame mince est réalisée au cœur de la face rectangulaire de l'autre quart d'échantillon (en noir sur la Figure 15).



**Figure 15 - Découpe des composites pour caractérisations microstructurales (échelle 1)**



## Chapitre 2

### Contrôle de l'évolution de la matrice

|                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction.....</b>                                                             | <b>63</b> |
| <b>I. Caractérisation des brais bruts.....</b>                                       | <b>63</b> |
| I.1. Discussion concernant les caractéristiques données par les fournisseurs.....    | 63        |
| I.2. Caractérisations complémentaires .....                                          | 64        |
| <b>II. Influence de la pression sur le rendement en carbone .....</b>                | <b>64</b> |
| II.1. Analyses thermogravimétriques .....                                            | 64        |
| II.2. Traitements thermiques de pastilles de brai.....                               | 65        |
| II.3. Interaction du brai A240 avec une molécule organique .....                     | 67        |
| <b>III. Evolution de la texture au cours de la transformation en mésophase .....</b> | <b>68</b> |
| III.1. Détermination de la température d'apparition de la mésophase .....            | 68        |
| III.2. Développement de la mésophase.....                                            | 70        |
| III.3. Zones isotropes dans BX95KS pyrolysé et graphité .....                        | 72        |
| <b>IV. Evolution structurale .....</b>                                               | <b>73</b> |
| IV.1. Carbonisation à 1100°C.....                                                    | 73        |
| IV.2. Graphitation à 2500°C .....                                                    | 74        |
| IV.3. Gonflement du brai A240 graphité .....                                         | 76        |
| <b>V. Interaction entre les brais et les charges carbonées .....</b>                 | <b>78</b> |
| V.1. A240 et graphite .....                                                          | 78        |
| V.2. M50 et noir de carbone .....                                                    | 79        |
| <b>Conclusion .....</b>                                                              | <b>81</b> |
| <b>Annexes.....</b>                                                                  | <b>82</b> |



## **Introduction**

Le brai de pétrole A240 est une référence dans la littérature. Son faible point de ramollissement et son rendement en carbone le rendent intéressant pour le procédé de densification par voie liquide. Le carbone ex-A240 évolue à haute température vers une structure graphitique bien organisée, favorable à l'élaboration de composites C/C haute densité. Cependant il n'est plus commercialisé. La première étude expérimentale présentée dans ce mémoire vise à comparer les caractéristiques d'A240 et de deux brais isotropes plus récents, M50 et BX95KS. Le brai le plus proche d'A240 sera ainsi sélectionné pour densifier des composites par un procédé hybride.

Les trois brais sont d'abord caractérisés à l'état brut par leur composition élémentaire entre autres. Leur comportement pendant la pyrolyse est étudié, sous pression modérée en particulier. L'observation de la microstructure permet de suivre l'évolution du brai isotrope au semi-coke anisotrope, puis au carbone graphitique. Enfin, dans le cadre de la densification par un procédé hybride, la co-pyrolyse de mélanges de brai et de poudre carbonée est comparée à la pyrolyse de brai seul.

## **I. Caractérisation des brais bruts**

### **I.1. Discussion concernant les caractéristiques données par les fournisseurs**

Les brais de houille contiennent généralement une composition en molécules insolubles dans la quinoléine (QI) plus importante que les brais de pétrole [1993Savage], ce qui est vérifié ici (cf Chapitre 1) : BX95KS contient 5-6% de QI, alors que A240 et M50 contiennent moins de 1% de QI. Une formule empirique (application de la loi des mélanges) a été proposée pour déterminer le rendement en carbone à 900°C :

$$CY = QI \times 0,95 + (TI / QS) \times 0,85 + BS \times K$$

avec QI, TI/QS et KS les proportions en résines  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  du brai

$K=0,40$  dans le cas où le point de ramollissement SP est compris entre 90 et 120°C (SP déterminé par le standard ASTM D3670 ou la méthode Ring and Ball)

Les valeurs numériques de cette formule sont en fait les rendements en carbone des résines [1987Bhatia]. Le point de ramollissement des trois brais à l'étude a été déterminé par les fournisseurs grâce à la méthode Mettler. Les rendements en carbone peuvent tout de même être calculés à titre indicatif. Les valeurs numériques utilisées pour le calcul et les résultats sont reportées au Tableau 1.

| brai   | SP <sub>M</sub><br>°C | QI<br>% | TI/QS<br>% | TS<br>% | CY <sub>calculé</sub> | CY <sub>fournisseur</sub><br>% |
|--------|-----------------------|---------|------------|---------|-----------------------|--------------------------------|
| A240   | 114                   | 0,07    | 3          | 97      | 42                    | 31                             |
| M50    | 114                   | 0,09    | 6          | 94      | 43                    | 30                             |
| BX95KS | 113-114               | 5,5     | 21         | 74      | 52                    | 58-59                          |

**Tableau 1 - Caractéristiques des brais : point de ramollissement SP<sub>M</sub> ; répartition en résine  $\alpha$  (QI),  $\beta$  (TI/QS),  $\gamma$  (TS) ; rendement en carbone CY calculé et donné par le fournisseur**

L'ordre de grandeur est différent pour les valeurs calculées ici et les valeurs données par les fournisseurs. Néanmoins le classement des brais en fonction de leur rendement en carbone est le même, qu'il s'agisse des valeurs calculées ou données par les fournisseurs. D'une part, le rendement en carbone CY des deux brais de pétrole est quasi-identique. D'autre part, le rendement en carbone du brai de houille est bien supérieur aux rendements des brais de pétrole. Cet ordre est cohérent avec l'aromaticité plus élevée et le taux en QI supérieur du brai de houille.

## **I.2. Caractérisations complémentaires**

Les résultats des caractérisations réalisées dans le cadre de cette étude sont présentés au Tableau 2.

| brai          | origine | C<br>% <sub>m</sub> | H<br>% <sub>m</sub> | N<br>% <sub>m</sub> | O<br>% <sub>m</sub> | S<br>% <sub>m</sub> | (H/C) <sub>at</sub> | I <sub>ar</sub> | d <sub>vr</sub> |
|---------------|---------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|-----------------|
| <b>A240</b>   | pétrole | 91,75               | 5,67                | 0,51                | 0,38                | 2,41                | 0,74                | 0,33            | 1,24            |
| <b>M50</b>    | pétrole | 92,13               | 5,97                | 0,49                | 0,39                | 0,68                | 0,78                | 0,31            | 1,23            |
| <b>BX95KS</b> | houille | 93,01               | 4,07                | 1,21                | 0,95                | 0,56                | 0,53                | 0,55            | 1,30            |

**Tableau 2 - Caractéristiques complémentaires des brais**

Les brais bruts contiennent essentiellement du carbone et de l'hydrogène. Le rapport atomique (H/C)<sub>at</sub> est plus important pour les brais de pétrole A240 et M50 que pour le brai de houille BX95KS, ce qui est en accord avec le taux d'insolubles dans la quinoléine [1993Savage].

En ce qui concerne les autres éléments, BX95KS contient plus d'azote et d'oxygène qu'A240 et M50. A240 contient plus de soufre que les nouveaux brais M50 et BX95KS. Les teneurs en oxygène et en soufre sont importantes : ces deux éléments permettent d'avoir un bon rendement en carbone, mais limitent la graphitabilité s'ils sont en excès [1993Savage].

L'indice d'aromaticité, plus élevé dans BX95KS, avec les analyses précédentes montrant que ce brai de houille contient plus de fonctions aromatiques que les brais de pétrole A240 et M50.

Les densités vraies des deux brais de pétrole ont des valeurs très proches et inférieures à la densité vraie de BX95KS. Cet ordre est attendu, étant donné que BX95KS est un brai de houille, ayant un rapport (H/C)<sub>at</sub> et un taux en QI supérieurs.

## **II. Influence de la pression sur le rendement en carbone**

### **II.1. Analyses thermogravimétriques**

Les courbes de perte de masse sous pression atmosphérique (Figure 1) des trois brais étudiés sont quasiment superposées. Les températures de début (et de fin) de pyrolyse diffèrent de 30°C d'un brai à l'autre (Tableau 5 en annexe, p82). La plage de température correspondant à la transformation chimique est donc la même pour les trois brais étudiés, soit 200-600°C. Ces résultats

sont en accord avec la plage de transformation chimique décrite pour le brai A240 [2008Oberlin] et avec d'autres études montrant que les réactions de pyrolyse sont terminées à 600°C pour divers brais de houille ou de pétrole [1973Fitzer] [1977Huttinger] [1983Charit].

Les rendements en carbone mesurés à 600°C pour A240 et M50 valent respectivement 34% et 33%. Ces valeurs sont comparables aux rendements en carbone annoncés par le fournisseur : 31% et 30% respectivement. Dans le cas de BX95KS, l'écart entre le rendement en carbone mesuré ici à 550°C (38%) et donné par le fournisseur (58-59%) est plus important. Il peut être attribué au protocole expérimental.

Les rendements en carbone à 1000°C sont semblables : 32-33% pour les brais de pétrole et 36% pour le brai de houille. La composition initiale des brais de houille et de pétrole permet d'expliquer cette petite différence de rendement : BX95KS est plus riche en carbone.

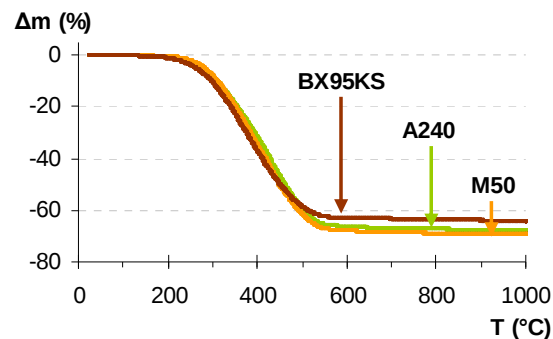


Figure 1 - Courbes de perte de masse  $\Delta m$  sous pression atmosphérique

Une pression modérée (3,5 MPa) décale le début de dégradation du brai A240 d'environ 180°C vers les hautes températures (Figure 2). A une température donnée, l'augmentation de la pression limite en effet le départ des molécules volatiles, lorsqu'elle devient supérieure à la pression de vapeur de ces molécules [1973Fitzer].

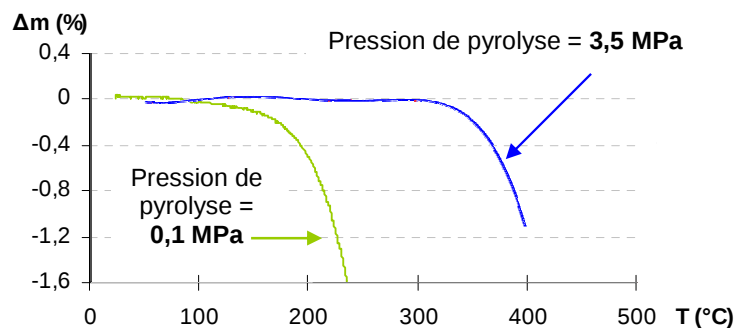
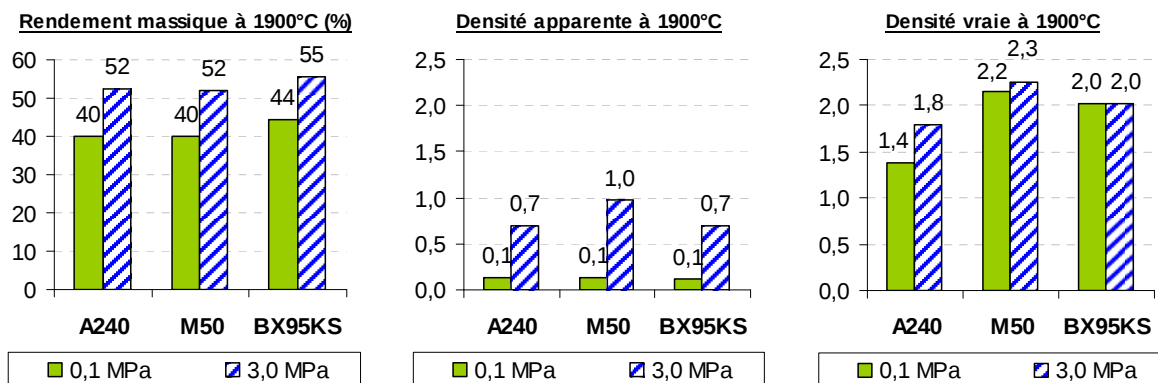


Figure 2 - Courbes de perte de masse  $\Delta m$  d'A240 sous pression atmosphérique ou modérée

## II.2. Traitements thermiques de pastilles de brai

L'influence de la pression de pyrolyse sur le rendement en carbone n'a pas pu être déterminée par ATG, la température limite de l'ATG sous pression étant trop basse. L'étude a donc été menée sur des pastilles de brai, pyrolysées dans un autoclave ou dans un four tubulaire. Les

résultats complets après ces traitements thermiques sont reportés en annexe au Tableau 6, p82. La Figure 3 récapitule les caractéristiques des pastilles de brai après leur carbonisation à 1900°C.

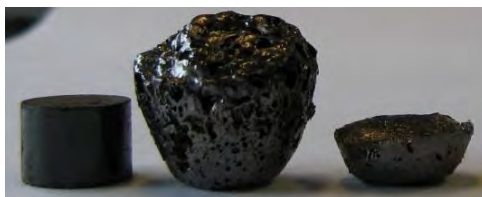


**Figure 3 - Caractéristiques des brais pyrolysés sous pression atmosphérique ou modérée après traitement à 1900°C**

Les conséquences attendues de la pyrolyse sous pression sont un rendement en carbone plus élevé et une densité apparente plus importante. En effet, la pression limite le départ des gaz de pyrolyse et favorise la polymérisation des molécules [1973Fitzer]. Dans la littérature, il est rapporté que le rendement en carbone d'un brai peut varier de 20-55% sous 0,1 MPa à 74-90% sous 10 MPa [1973Fitzer] [1991Hosomura] [1993Savage] [1995Krebs] [1999Sohda].

Les rendements massiques sont, pour les trois brais, assez proches, celui du brai de houille (44%) étant légèrement plus élevé que ceux des brais de pétrole (40%). Ceci est cohérent avec les résultats d'ATG. Par ailleurs, l'effet de masse est visible ici : le rendement obtenu à 1000°C (Tableau 6 en annexe, p82) avec une pastille de 1g est supérieur de 10% au rendement obtenu à 1000°C avec un échantillon d'ATG de 15mg.

Ici, le rendement en carbone du brai A240 passe de 40% sous pression atmosphérique à 52% sous 3 MPa. Cet écart de 12% avec la pression de pyrolyse est observé aussi pour les autres brais et montre que l'influence de la pression sur le rendement en carbone des brais est significative. En comparaison des rendements en carbone donnés dans la littérature pour une pression de 10 MPa, les valeurs présentées ici sont plutôt faibles : 52 et 55% sous une pression de pyrolyse variant de 3 MPa à température ambiante (début du traitement thermique) à 10 MPa à 700°C (fin du traitement thermique). C'est essentiellement l'effet de masse qui explique ces faibles valeurs. En effet, le rendement en carbone mesuré vaut 74% pour A240 et 72% pour M50, pour 15g de brai pyrolysé, dans un grand creuset en acier, avec la même évolution de pression.



**Figure 4 - Pastilles de brai A240 brut, pyrolysé sous pression atmosphérique, pyrolysé sous pression modérée**

L'évaluation des volumes apparents après pyrolyse est approximative : le moussage, dû à l'élimination des gaz de pyrolyse dans un milieu où la viscosité croît, a déformé les pastilles (Figure 4). Par conséquent, le calcul de la densité apparente est aussi approximatif. Les trois échantillons carbonisés à 1900°C ont un volume apparent comparable et leur densité apparente a été évaluée à 0,1.

La densité vraie des brais M50 et BX95KS se situe autour de 2,0 et s'approche donc de la densité du graphite. La densité vraie du brai A240 vaut 1,4. La même valeur a été mesurée pour une seconde pastille de brai A240, sous forme de mousse, puis sous forme de mousse broyée au pilon et au mortier. La densité vraie du brai A240 carbonisé à 1900°C est donc significativement faible. Cela nous a incité à approfondir la caractérisation du brai traité à haute température (cf paragraphe **IV.3. Gonflement du brai A240 graphité**, p76).

La pression de pyrolyse permet aussi d'augmenter la densité apparente des brais d'environ 0,5. La densité vraie des brais pyrolysés (autre que le brai A240) à 1900°C, reste égale à 2,0 environ que ce soit avec ou sans pression. Par conséquent, la porosité des brais pyrolysés à 1900°C diminue de 30% grâce au cycle sous pression. Dans le cas particulier du brai A240, la densité vraie passe de 1,4 pour une pyrolyse sous pression atmosphérique à 1,8 pour une pyrolyse sous pression modérée. L'influence de la pression sur la densité vraie du brai A240 est significative.

Finalement, cette première étude des brais seuls permet de constater que :

- au cours des traitements thermiques, le rendement en carbone et la densité apparente des deux nouveaux brais étudiés évoluent de la même façon que les caractéristiques du brai A240, que la pression de pyrolyse soit de 0,1 MPa ou de 3 MPa ;
- la densité vraie du brai A240 carbonisé à 1900°C est bien inférieure à celle attendue pour un brai carbonisé, quelle que soit la pression de pyrolyse (0,1 MPa ou 3 MPa) ;
- la pyrolyse jusqu'à 650°C avec une pression initiale de 3 MPa, permet d'augmenter le rendement en carbone et la densité apparente des brais pyrolysés.

### **II.3. Interaction du brai A240 avec une molécule organique**

Afin d'améliorer le rendement en carbone des brais, une étude de co-pyrolyse avec un polymère organique a été menée. La décomposition des fonctions esters ou anhydrides entraîne la réticulation de molécules organiques dans le brai [1997Metzinger-1] [2002Fanjul]. Pour former ce type de fonction, il est nécessaire d'avoir des fonctions oxygénées disponibles. Une étude a été menée en utilisant le poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène oxyde) (PPO) en mélange avec le brai A240. La dégradation de ce polymère au cours de la pyrolyse produit des radicaux susceptibles de favoriser une réticulation des molécules aromatiques du brai. Les résultats obtenus n'ont pas été assez significatifs pour poursuivre cette voie d'étude (cf résumé étendu de la communication au congrès Carbon 2008, à la fin de ce chapitre).

### **III. Evolution de la texture au cours de la transformation en mésophase**

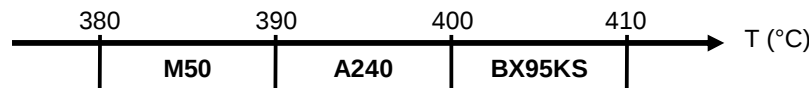
La caractérisation de la texture est un moyen efficace de suivre l'évolution de la transformation des brais isotropes en carbone graphitique. Cette étude consiste tout d'abord à déterminer la température d'apparition des sphères de mésophase. Grâce à cette donnée, un palier peut être proposé pour contrôler la transformation du brai pyrolysé en mésophase, à une température assez basse afin de limiter la perte de masse.

La littérature fournit des indications concernant la formation des sphères de mésophase dans divers brais. Dans le brai A240, sous pression atmosphérique, des sphères de mésophase apparaissent à 430°C pour une vitesse de montée en température de 0,5°C/min et à 470°C pour une vitesse de montée en température de 4°C/min [1999Bonnamy-1]. Une autre étude sur un brai de pétrole indique qu'une pression de pyrolyse de 1,0 MPa favorise la formation de mésophase continue, alors qu'une pression de pyrolyse de 0,1 MPa limite la coalescence des sphères de mésophase [1999Santamaria-Ramirez]. La pression limite le départ des espèces volatiles, ce qui favorise la mobilité de la mésophase dans la phase isotrope [1977Huttinger] [1999Santamaria-Ramirez]. Cette dernière étude révèle qu'après une pyrolyse à 445°C pendant 2h sous 1,0 MPa, il existe toujours une phase isotrope entourant les sphères de mésophase. La co-existence de mésophase et de phase isotrope est aussi constatée dans un brai de houille après une pyrolyse de 4h à 430°C [2002Fanjul].

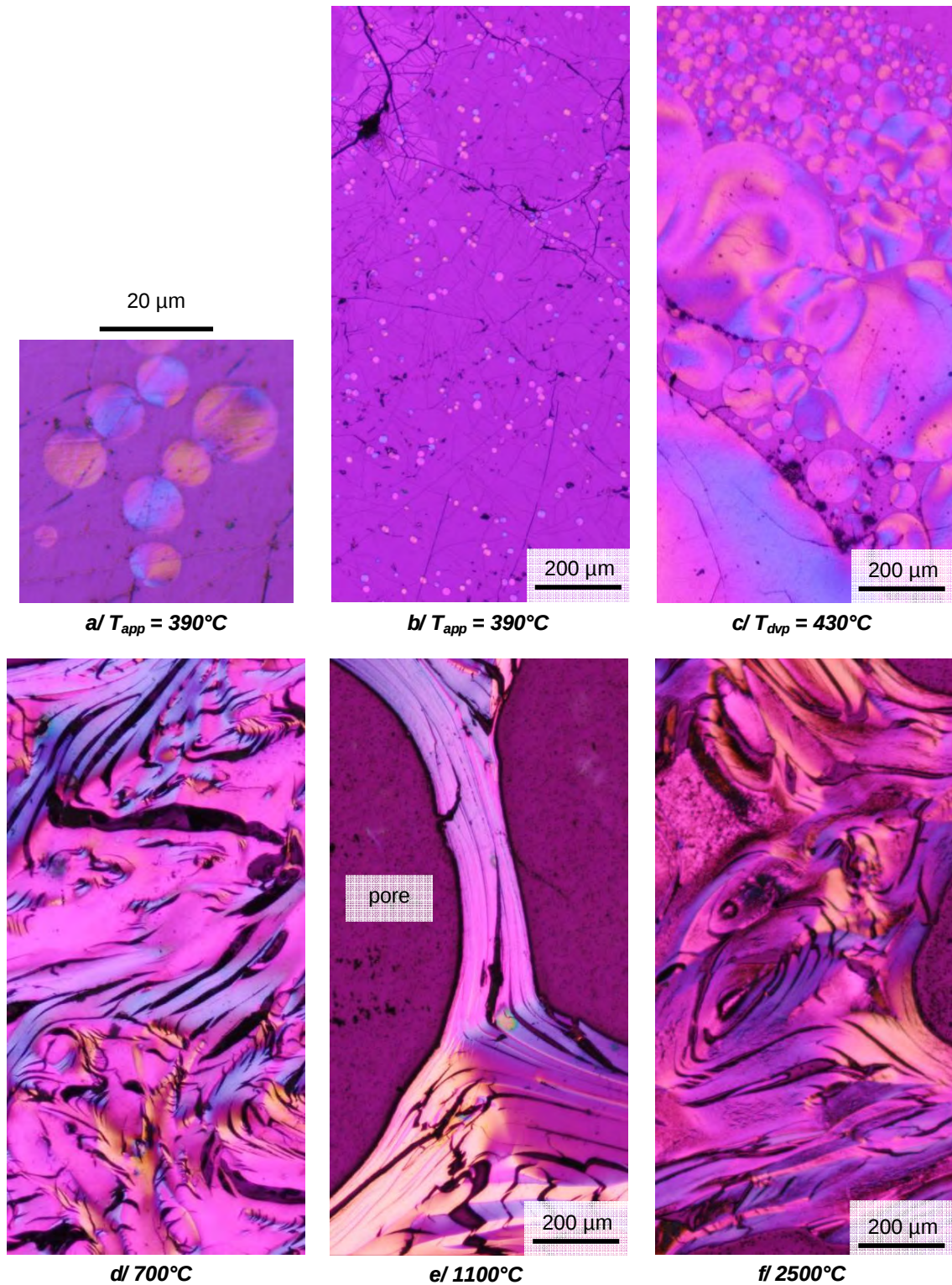
En tenant compte de ces données bibliographiques, l'apparition des sphères de mésophase, dans les brais étudiés ici, est attendue autour de 430°C. Quant à la transformation totale en mésophase, elle est attendue après un palier supérieur à 4h et à une température supérieure à la température d'apparition de la mésophase pour que la cinétique des réactions soit suffisante.

#### **III.1. Détermination de la température d'apparition de la mésophase**

L'observation révèle que A240 reste isotrope jusqu'à 390°C sous pression atmosphérique ou modérée ; M50 jusqu'à 370°C ; BX95KS jusqu'à 380°C. Que ce soit sous pression atmosphérique ou modérée, de petites sphères anisotropes apparaissent dans A240 vers 400-410°C (Figure 5) ; dans M50 vers 380-390°C ; dans BX95KS vers 390-400°C. Ces sphères anisotropes sont détectées alors qu'elles mesurent déjà 2 à 5 µm en diamètre (Figure 6 a et b). Elles sont semblables aux sphères de mésophases telles qu'elles sont décrites dans la littérature (cf schéma [1968Brooks] de la synthèse bibliographique et schéma [1999Bonnamy-1] du Chapitre 1).



**Figure 5 - Plage de températures d'apparition de la mésophase dans les brais**



**Figure 6 - Micrographies de M50 pyrolysé sous pression modérée à l'apparition des sphères de mésophase (a et b) ; après 6h de palier de développement de la mésophase (c) ; après transformation en semi-coke complètement anisotrope (d) ; après carbonisation à  $1100^{\circ}\text{C}$  (e) ; après graphitisation à  $2500^{\circ}\text{C}$  (f)**

Pour chacun des brais, l'apparition des sphères de mésophase est détectée avec 10°C d'écart entre les pyrolyses sous pression atmosphérique et celles sous pression modérée. Dans les conditions expérimentales présentées ici, une pression modérée semble avoir peu d'influence sur l'apparition des sphères de mésophase.

L'apparition de sphères de mésophase dans A240 était attendue à une température plus élevée : 430°C pour une vitesse de chauffe de 0,5°C/min [1999Bonnamy-1]. Une équipe a modélisé, en accord avec des mesures expérimentales, l'évolution des proportions en résines  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  du brai A240 traité à différentes vitesses de chauffe. Les molécules de la résine  $\alpha$  sont celles qui s'arrangent en mésophase dans le brai. Les modélisations, comme les expériences, indiquent que la proportion de résine  $\alpha$  augmente à partir de 430-450°C pour des vitesses de chauffe comprises entre 0,5 et 5°C/min [2001Castets]. Ces températures sont plus élevées que la température à laquelle les sphères de mésophase sont détectées ici dans A240. L'écart de température d'apparition de la mésophase, noté entre les données de la littérature et les résultats présentés ici, peut être dû au refroidissement (ici le refroidissement n'est pas rapide, il dépend de l'inertie thermique de l'autoclave) et/ou à la mesure de la température (le thermocouple est placé à quelques centimètres au-dessus de la surface du brai).

L'indice d'aromaticité (Figure 7) des brais bruts est différent : 0,33-0,31 pour A240-M50 et 0,55 pour BX95KS. Cet écart entre l'indice d'aromaticité des brais de pétrole et du brai de houille reste identique à l'apparition de la mésophase : 0,39-0,42 pour A240-M50 et 0,62 pour BX95KS. Cela signifie que l'indice d'aromaticité a augmenté du même ordre de grandeur (entre 0,06 et 0,11) de l'état brut à l'apparition de la mésophase. L'apparition de la mésophase ne semble donc pas dépendre de la composition du brai brut en résines  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$ , mais uniquement de l'avancement des réactions chimiques transformant les molécules aliphatiques en molécules aromatiques.

### **III.2. Développement de la mésophase**

Dans le but de décrire la transformation totale du brai isotrope en mésophase dans les meilleures conditions pour obtenir un rendement en carbone élevé et une porosité faible, la suite de l'étude des brais seuls a été menée uniquement sous pression modérée.

Pendant le traitement thermique jusqu'à 700°C, l'indice d'aromaticité augmente (Figure 7b et Tableau 8 en annexe, page 83). Ceci est illustré par l'évolution des spectres FTIR (Figure 7a) : quand la température de traitement thermique augmente, la bande des C-H aromatiques devient de plus en plus intense, comparée à la bande des C-H aliphatiques qui diminue et disparaît. Cette évolution chimique du brai correspond à la polymérisation et la condensation de ses molécules.

A 700°C, les micrographies optiques révèlent que tous les brais sont entièrement transformés en phase anisotrope (Figure 6d). L'état de semi-coke anisotrope issu de la mésophase correspond à une très forte augmentation de l'indice d'aromaticité (Figure 7b) de 0,55-0,53 à 0,87-0,88 pour A240-M50 et de 0,74 à 0,92 pour BX95KS. Ceci est cohérent avec la composition de la mésophase : des molécules fortement aromatiques dont les plans sont empilés parallèlement les uns aux autres.

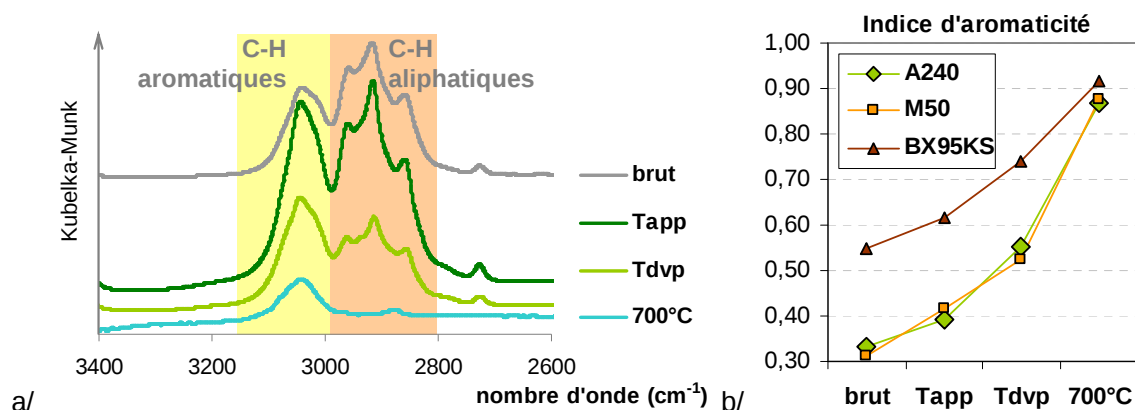


Figure 7 - Evolution du spectre FTIR de M50 (a) et des indices d'aromaticité des brais (b) jusqu'à 700°C

La condensation des molécules du brai, au cours du traitement thermique jusqu'à 700°C, se traduit par la diminution du rapport  $(H/C)_{at}$  (Tableau 7 en annexe, p82). Une relation entre les deux indicateurs de l'aromaticité du brai (par FTIR et par analyse élémentaire), a pu être mise en évidence avec un coefficient de détermination de 0,9671 (Figure 8).

L'évolution, au cours de la pyrolyse, de la densité vraie des brais a aussi pu être corrélée avec l'évolution de l'indice d'aromaticité (Figure 9). Cette relation entre densité et aromaticité se comprend bien : plus les molécules aromatiques se condensent, plus elles tendront à s'empiler les unes parallèlement aux autres, ce qui se traduit par une contraction en volume du brai, donc une densité vraie plus élevée. Le coefficient de détermination est bon, si la dernière étape de la pyrolyse à 700°C n'est pas prise en compte. Entre  $T_{dvp}$  et 700°C, les réactions de déshydrogénation concernent les hydrogènes aliphatiques, mais aussi aromatiques. Ainsi, les massifs sont moins importants, l'indice d'aromaticité est plus difficile à évaluer et son évolution n'est plus liée au phénomène de condensation, mais au phénomène de carbonisation.

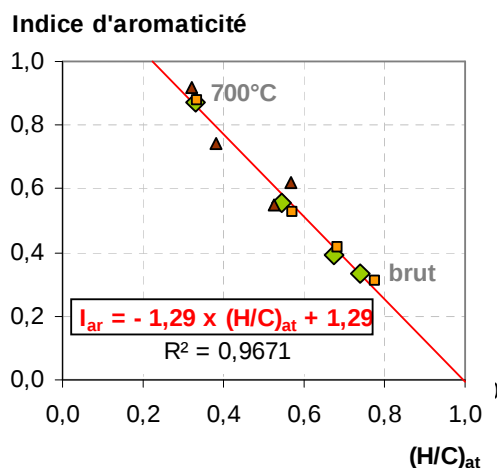


Figure 8 - Indice d'aromaticité en fonction du rapport atomique H/C pour les trois brais à différentes étapes

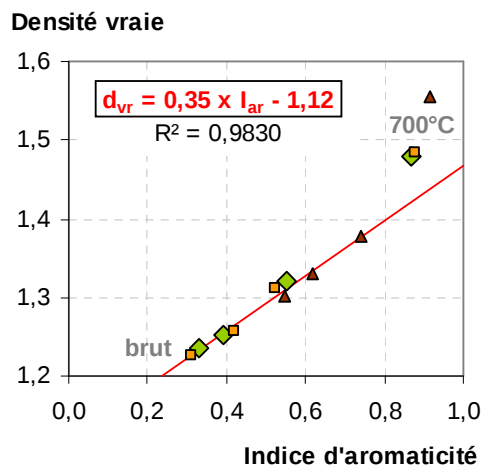


Figure 9 - Densité vraie en fonction de l'indice d'aromaticité des brais à différentes étapes

### III.3. Zones isotropes dans BX95KS pyrolysé et graphité

L'écart entre les valeurs de l'indice d'aromaticité obtenues dans le cas du brai de houille et dans le cas des brais de pétrole reste le même jusqu'à  $T_{dvp}$  (Figure 7b, Tableau 7 en annexe, p82). L'écart entre les valeurs du rapport  $(H/C)_{at}$  obtenues dans le cas du brai de houille et dans le cas des brais de pétrole est aussi conservé jusqu'à  $T_{dvp}$ . En effet, des réactions de même type ont lieu dans les trois brais, mais le brai de houille BX95KS est plus aromatique à l'état brut, d'où la constance de l'écart.

Les micrographies optiques révèlent que BX95KS, traité à  $T_{dvp}$  pendant 6h, est déjà entièrement transformé en mésophase (Figure 10a), alors qu'après le même traitement thermique, pour A240 et M50, deux phases sont toujours présentes : une phase isotrope contenant des sphères de mésophase et de la mésophase continue (Figure 6c, p69).

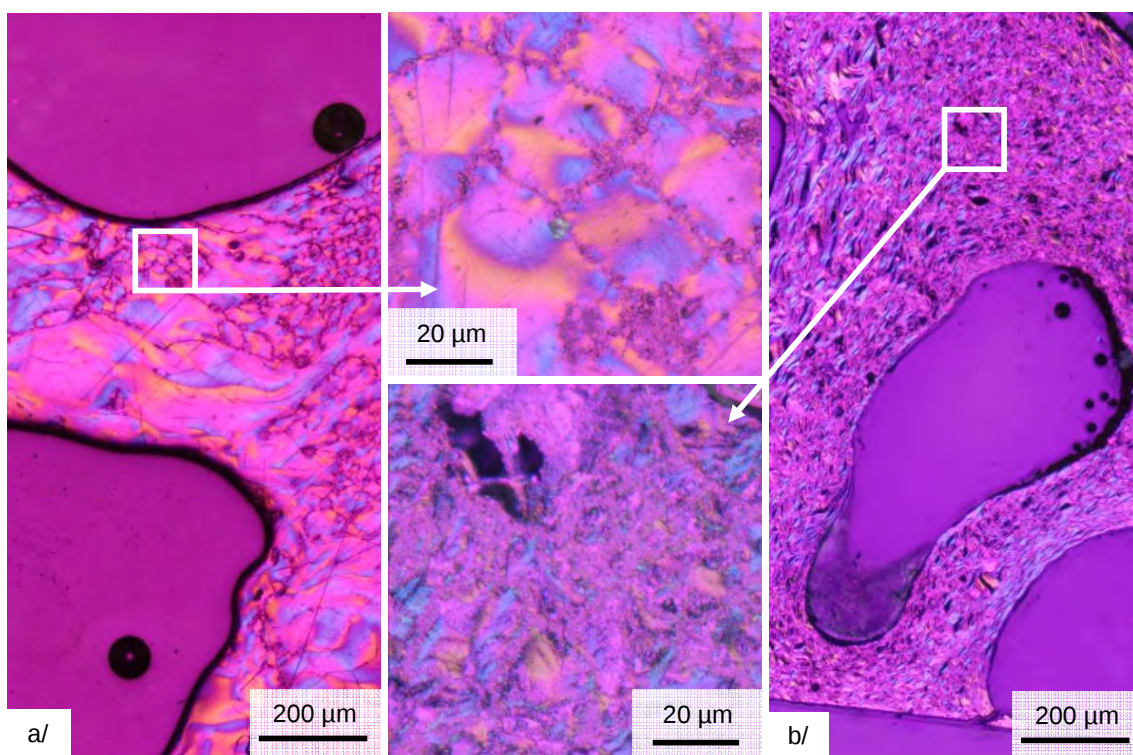


Figure 10 - BX95KS après 6h à  $T_{dvp}$  sous pression modérée (a) et après graphitisation (b)

La texture des brais entièrement transformés en mésophase, puis graphités diffère aussi. Pour les brais de pétrole, la mésophase est continue avec de grands domaines anisotropes de plusieurs centaines de micromètres de long (Figure 6d et f, p69). Pour BX95KS, les domaines anisotropes de 10-15μm forment une texture de type mosaïque (Figure 10a et b). Ces domaines sont séparés les uns des autres par des « frontières », qui sont difficiles à observer à cause de la résolution limite du microscope. Ces « frontières » apparaissent isotropes au MO et au MET en fond clair contrasté à faible grandissement (flèches sur la Figure 11a et la Figure 11b). A fort grandissement, les clichés de MET en fond clair contrasté révèlent la présence de particules isotropes, dans lesquelles les plans de graphène sont arrangés en oignon autour du centre. Ces particules isotropes sont vraisemblablement des QI primaires (particules solides), comme celles

observées sur le pourtour des sphères de mésophase dans du brai de houille [1996Alain-1] [1983Romovacek]. Ceci expliquerait pourquoi cette texture n'est pas observée dans les brais de pétrole, dépourvus de QI primaires.

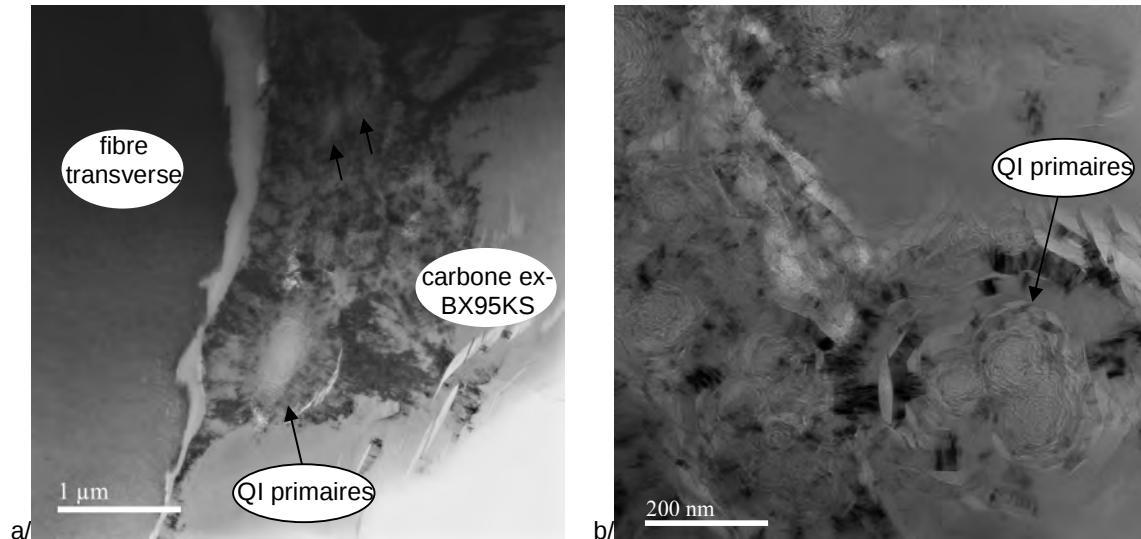


Figure 11 - Clichés en FCC d'un composite Novoltex + BX95KS graphité (MET)

## IV. Evolution structurale

### IV.1. Carbonisation à 1100°C

A 1100°C, il ne reste presque plus que du carbone dans les brais (98-99%), l'azote et le soufre étant encore détectés, mais en très faibles quantités (Tableau 7 en annexe, p82). A partir de cette étape, il n'est plus possible d'enregistrer de spectres FTIR : la teneur en hydrogène dans le matériau étant infime, l'énergie vibrationnelle des liaisons C-H encore présentes n'est plus détectée.

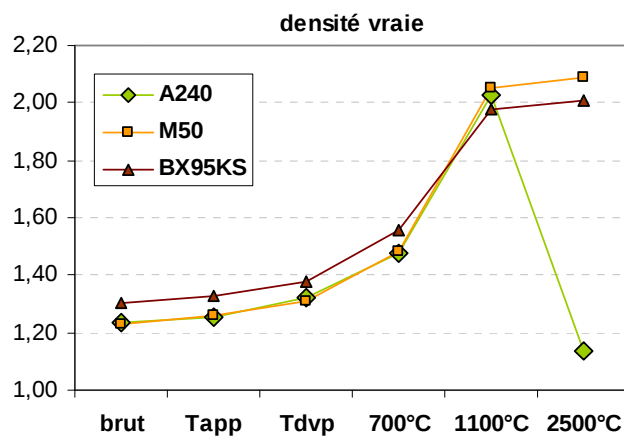


Figure 12 - Evolution de la densité vraie des brais au cours des traitements thermiques

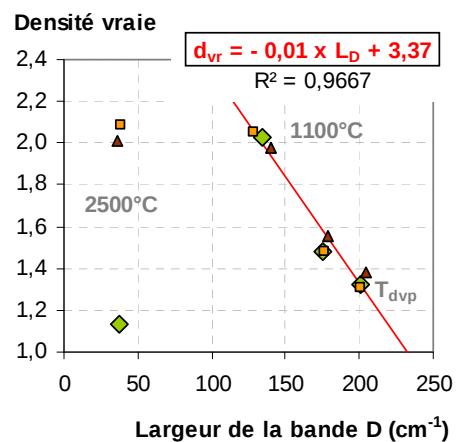


Figure 13 - Largeur de la bande D en fonction de la densité vraie des brais au cours des traitements thermiques

Comme il est attendu, la densité vraie des brais augmente avec les traitements thermiques (Figure 12 et Tableau 9 en annexe, p83). A partir de 700°C, l'augmentation de la densité vraie est liée aux ré-arrangements de la matière vers une structure graphitique. D'ailleurs, entre  $T_{dvp}$  et 1100°C, la densité vraie et la largeur de la bande des défauts (de la structure carbonée par rapport au cristal de graphite) en MSR sont reliées par une équation linéaire avec un assez bon coefficient de détermination (Figure 13).

Une autre mise en évidence de l'évolution structurale vers un carbone graphitique est obtenue par la caractérisation en MSR : les bandes D, G et D' deviennent de plus en plus étroites (Figure 14), ce qui signifie que les défauts par rapport au cristal infini de graphite sont de moins en moins nombreux. En particulier la largeur à mi-hauteur de la bande D diminue de 200-204  $\text{cm}^{-1}$  (à  $T_{dvp}$ ) à 128-140  $\text{cm}^{-1}$  (à 1100°C).

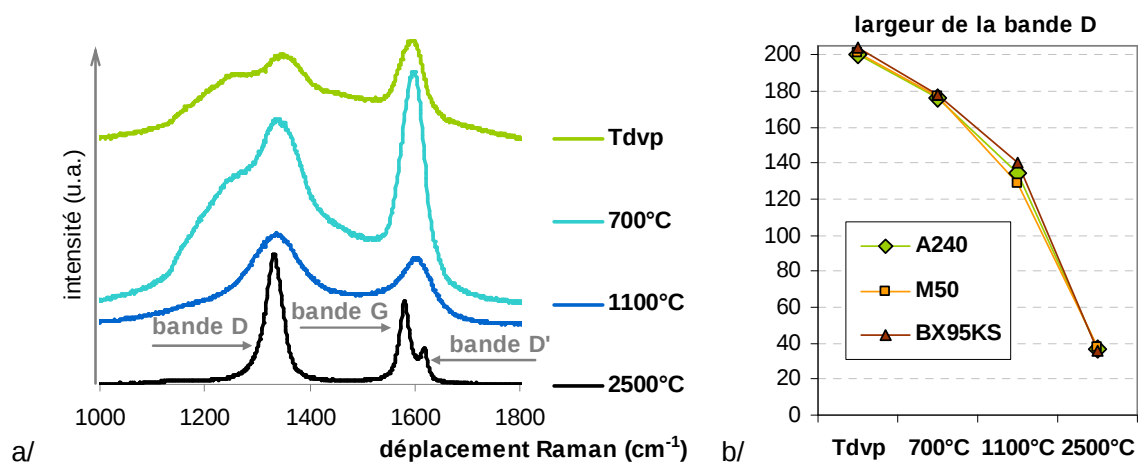


Figure 14 - Evolution des spectres MSR de M50 (a) et de la largeur à mi-hauteur de la bande D (b) de  $T_{dvp}$  à 2500°C

## IV.2. Graphitisation à 2500°C

Entre 1100 et 2500°C, les hétéroatomes résiduels (azote et soufre) sont éliminés du matériau. A 2500°C, il n'y a plus que du carbone dans les échantillons (Tableau 7 en annexe, p82).

Les paramètres DRX, distance interplanaire  $d_{002}$  et taille de cristallites  $L_c$ , sont récapitulés au Tableau 11 en annexe, p83, pour les brais traités à 1100 et 2500°C. Le traitement de graphitisation induit d'importantes modifications structurales qui sont révélées par :

- une forte diminution de la largeur à mi-hauteur de la bande D jusqu'à 30-36  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 15). Sur les spectres MSR, les bandes D, G et D' sont très étroites et les bandes G et D' sont maintenant séparées (Figure 14).

- une diminution de la distance interplanaire  $d_{002}$ , entre les feuillets de graphène, de 0,349-0,350nm à 0,337-0,339nm (Figure 15 et Figure 16). En particulier, la distance interplanaire mesurée ici (0,336 nm) dans l'A240 graphité à 2500°C est assez proche d'une valeur (0,337 nm) trouvée dans la littérature pour l'A240 graphité à 2800°C [1989Oberlin].

- une augmentation de la taille  $L_c$  des zones graphitiques, dans la direction perpendiculaire aux feuillets de graphène, de 2,3-2,5 nm à 26,7-41,3 nm (Figure 16).

Les brais carbonisés et les brais graphités sont dans deux zones distinctes du diagramme représentant la taille des cristallites en fonction de la distance interplanaire à la Figure 16. La largeur de la bande D en MSR et la distance interplanaire  $d_{002}$  en DRX sont deux indicateurs de l'ordre structural dans un matériau carboné. Leurs variations ici entre l'état de brai carbonisé et l'état de brai graphité sont fortement corrélées (Figure 15), avec un coefficient de détermination de 0,9930.

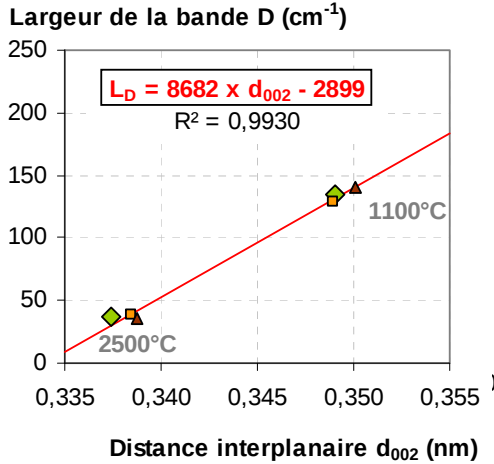


Figure 15 - Largeur de la bande D en fonction de la distance interplanaire  $d_{002}$  des brais traités à 1100°C et 2500°C

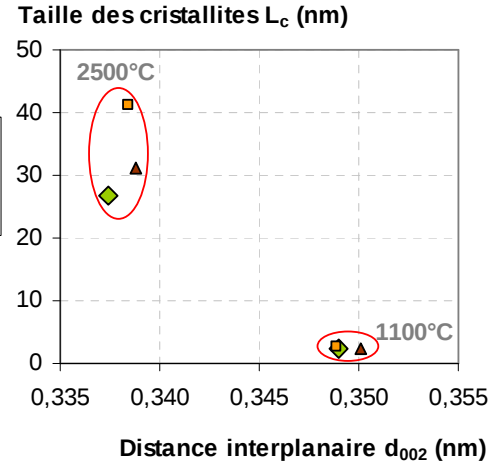


Figure 16 - Taille des cristallites  $L_c$  en fonction de la distance interplanaire  $d_{002}$  des brais traités à 1100°C et 2500°C

Les paramètres MSR et DRX mesurés sur les brais graphités sont similaires à ceux du graphite naturel (Tableau 3). Les échantillons acquièrent une structure graphitique et la densité des brais graphités augmente pour approcher celle du graphite : 2,09 pour M50 et 2,01 pour BX95KS.

|                       |                  | brais graphités | graphite                   |                 |
|-----------------------|------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|
| largeur de la bande D | cm <sup>-1</sup> | 36 - 38         | 38 - 46 <sup>1</sup>       | 1=[2009Marques] |
| $d_{002}$             | nm               | 0,337 - 0,339   | 0,337 - 0,340 <sup>1</sup> | 2=[1991CRC]     |
| $L_c$                 | nm               | 26,7 - 41,3     | 7,3 - 25,9 <sup>1</sup>    |                 |
| $d_{vr}$              |                  | 2,01 - 2,09 *   | 2,25 <sup>2</sup>          | * hors A240     |

Tableau 3 - Comparaison des caractéristiques des brais graphités et du graphite naturel

La densité moyenne mesurée sur les échantillons d'A240 chute fortement de 2,03 après le traitement à 1100°C à 1,14 après le traitement à 2500°C, alors que A240 graphité présente des caractéristiques microstructurales proches de celles du graphite (distance  $d_{002}$  entre les plans de graphène, longueur de cohérence  $L_c$  perpendiculairement aux plans de graphène, largeur à mi-hauteur de la bande D). Ceci confirme le résultat obtenu après le traitement à 1900°C. Une caractérisation approfondie du brai traité à 2500°C a été effectuée afin de mieux comprendre ce phénomène.

### IV.3. Gonflement du brai A240 graphité

Les échantillons de brai A240 et de brai M50 traités à 2500°C ont été observés au MEB, afin de comparer leur morphologie. Le brai M50 traité à 2500°C est organisé en plaquettes de graphite (Figure 17a et b). Cette microstructure graphitique correspond bien aux résultats obtenus en DRX, en MSR et en pycnométrie. De même, le brai A240 semble être constitué de domaines graphitiques, mais il présente aussi de longues fissures parallèles de plusieurs dizaines de micromètres (Figure 17c et d). Ces fissures sont constituées de pores de forme lenticulaire dont la longueur est comprise entre 1 et 15  $\mu\text{m}$  (Figure 17d).

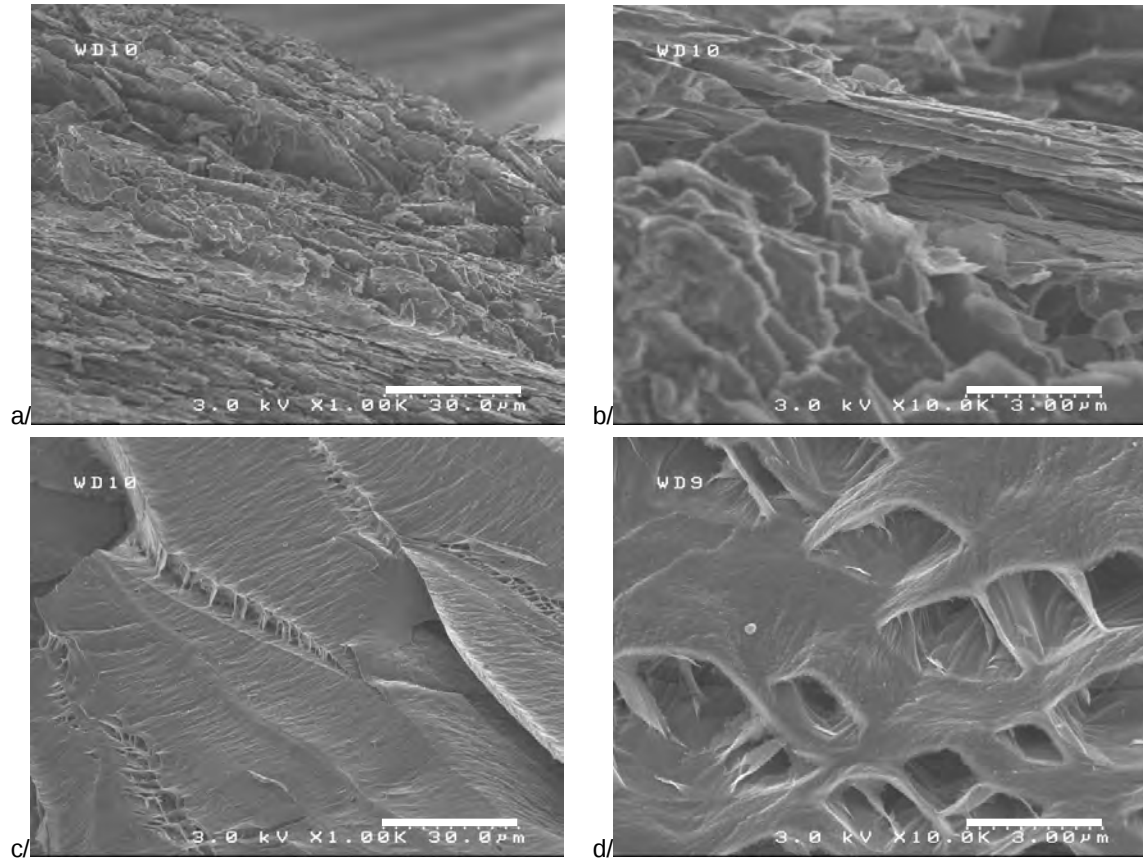


Figure 17 - M50 (a et b) et A240 (c et d) traités à 2500°C (MEB)

Les mêmes échantillons d'A240 et de M50 graphités ont été observés au MET. M50 graphité comporte des zones graphitiques denses et étendues (Figure 18a), quelques pores lenticulaires sont visibles dans certaines zones graphitiques (Figure 18b). Les pores lenticulaires de M50 graphité ont une longueur inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , une largeur inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$  et l'épaisseur des zones graphitiques entre deux pores est majoritairement de l'ordre du micromètre et mesure au moins 300 nm. A240 graphité ressemble à une mousse (Figure 19) dont les pores lenticulaires omniprésents ont une longueur de 1 à 2  $\mu\text{m}$ , une largeur de 0,2 à 0,5  $\mu\text{m}$  et dont les zones graphitiques entre deux pores ont une faible épaisseur de 100 à 300 nm.

Le broyage et la préparation de lames minces d'A240 graphité et de M50 graphité ont été réalisés de la même façon. Il est donc peu probable que la préparation des lames minces soit à l'origine de la morphologie si particulière d'A240.

Si cette forte porosité est aussi présente dans A240 graphité sous forme de porosité fermée, cela pourrait expliquer la faible densité du brai A240 traité à 2500°C.

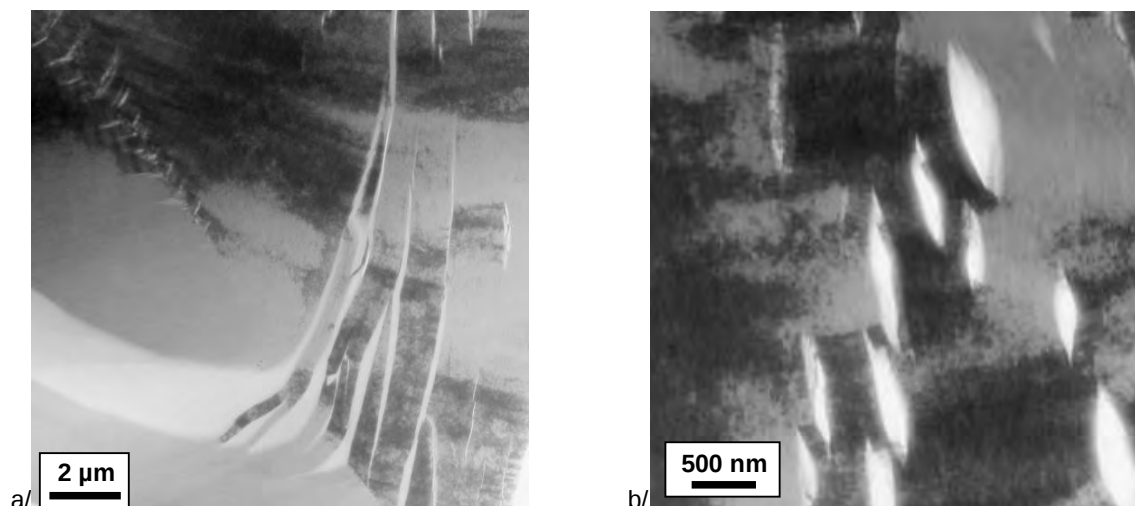


Figure 18 - M50 observé au MET en fond clair

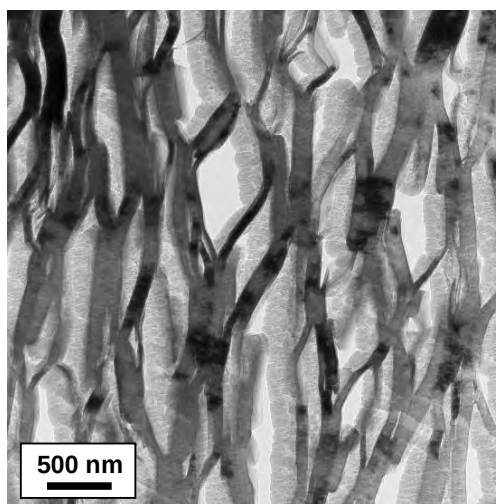


Figure 19 - A240 observé au MET en fond clair

Les analyses élémentaires de brai A240 (Tableau 2, page 64) montrent qu'à l'état initial, la teneur en soufre (2,41%<sub>m</sub>) dans ce brai est bien plus élevée que dans les brais M50 (0,68%<sub>m</sub>) et BX95KS (0,56%<sub>m</sub>). C'est la seule différence mise en évidence entre les brais bruts A240 et M50-BX95KS.

Aucune publication ne traite précisément de la graphitation d'A240. Cependant, les descriptions et les explications de l'influence du soufre sur la graphitation d'autres matériaux carbonés, laissent penser que ce sont les réactions de transformation liées à la présence de cet élément, en quantité supérieure dans A240 par rapport aux deux autres brais, qui confèrent cette morphologie particulière et cette faible densité au résidu de graphitation de A240. La présence de soufre dans le brai peut améliorer le rendement en carbone, mais en trop grande quantité, elle peut limiter la graphitation du carbone [1993Savage]. Des analyses DRX in situ lors de la graphitation de brais contenant 0,4 à 1,7% de soufre ont montré que la graphitation était catalysée par le soufre entre 1400 et 2000°C [1976Fitzer]. Cependant il est rapporté que, lors de la graphitation de coke pour

l'élaboration d'électrodes, deux phénomènes opposés ont lieu : la contraction du carbone et le gonflement du matériau [1989Fujimoto]. La contraction du carbone est due à la réorganisation du carbone en graphite et se traduit par la diminution de la distance interplanaire  $d_{002}$ , mesurée par DRX. Le gonflement des coques de brai est dû à l'expansion et au départ des gaz soufrés et se traduit par une augmentation de la micro- et de la mésoporosité, ainsi que par une augmentation du volume extérieur de l'échantillon [1992Weishauptova].

## **V. Interaction entre les brais et les charges carbonées**

Dans le cadre du contrôle de l'évolution de la matrice, il est déjà possible d'étudier des mélanges de poudres et de brai, hors de toute préforme. Cette étude vise à faciliter l'interprétation des résultats obtenus avec les composites pré-densifiés par imprégnation de poudres, puis densifiés par du brai isotrope.

La poudre de graphite est, a priori, la charge la plus intéressante pour augmenter la densité d'une préforme par imprégnation. C'est pourquoi, une première étude de matrice hybride, utilisant le mélange A240+G545, a été menée. Ces constituants ont été choisis car le brai A240 est un matériau de référence et car la poudre G545 a l'avantage d'être sèche, alors que la poudre d'Aquadag 18% est déjà en suspension et probablement entourée de tensioactifs.

La seconde étude de matrice hybride concerne le mélange M50+Luvomaxx. M50 a été sélectionné en tant que remplaçant a priori du brai A240, puisque M50 est un brai de pétrole, élaboré à partir du brai A240. Quant aux particules de Luvomaxx, elles sont efficaces pour remplir fortement la porosité des préformes d'après des travaux effectués précédemment au LCTS.

### **V.1. A240 et graphite**

Cette étude est détaillée dans le résumé étendu de la communication au congrès Carbon 2008, à la fin de ce chapitre. Deux types de pastilles ont été réalisées à partir de la poudre d'A240 et d'un mélange réalisé au mortier de la poudre d'A240 (60%<sub>m</sub>) et de la poudre de graphite G545 (40%<sub>m</sub>). Après pyrolyse sous pression atmosphérique et carbonisation à 1900°C, le rendement en carbone du mélange A240+graphite est plus élevé que celui d'A240 seul, comme prévu par la loi des mélanges. La présence de graphite dans le brai limite fortement le phénomène de moussage pendant la pyrolyse et le phénomène de gonflement pendant la carbonisation. Ainsi la densité apparente de la pastille de mélange est plus élevée que celle du brai seul et la densité vraie du mélange carbonisé est proche de celle du graphite, alors que dans la pastille de brai seul, le départ de molécules soufrées pendant la carbonisation réduit la densité vraie de la pastille. L'application d'une pression modérée de pyrolyse permet d'augmenter légèrement le rendement en carbone du mélange, mais n'influence ni sa densité apparente ni sa densité vraie après carbonisation.

## V.2. M50 et noir de carbone

Les charges carbonées sont constituées presque exclusivement de carbone, d'où l'intérêt d'en infiltrer une quantité importante dans les préformes. Le rendement en carbone à 2500°C du noir de carbone Luvomaxx a été mesuré à 99%. Une particularité de ce noir de carbone est l'aptitude de sa structure à se contracter à haute température. Sa densité vraie augmente de 1,90 (état brut) à 2,14 (traité à 2500°C). La ré-organisation structurale de la poudre de Luvomaxx est attestée par la caractérisation en DRX des échantillons bruts et traités. Le diffractogramme de Luvomaxx à l'état brut correspond à un diffractogramme de carbone isotrope, avec des pics très larges (Figure 20). Le diffractogramme de Luvomaxx traité à 2500°C correspond à un carbone graphitique à l'échelle des particules étudiées, avec des pics étroits et intenses coïncidant avec les pics de diffraction du graphite.

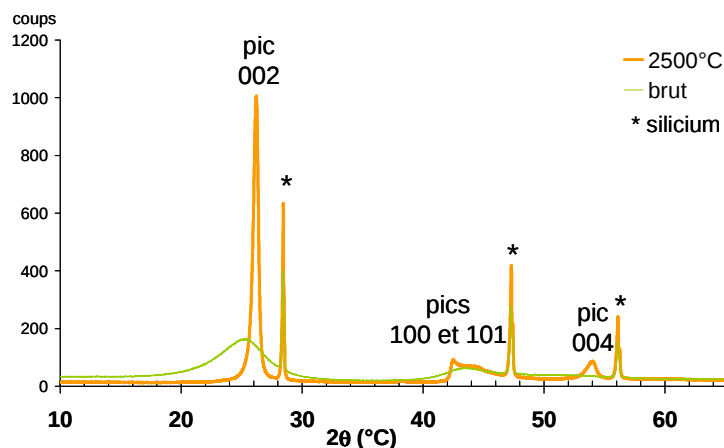


Figure 20 - Diffractogrammes de la poudre de Luvomaxx brute et traitée à 2500°C

Les proportions du mélange Luvomaxx + M50 ont été définies à partir d'une étude préalable. Trois composites ont été élaborés à partir d'une préforme Novoltex, infiltrée de Luvomaxx par APS et densifiée une fois par M50 (cf Chapitre 4). Les proportions de Luvomaxx et de M50 (à l'état brut) dans ces composites sont en moyenne : 74%<sub>m</sub> de Luvomaxx et 26%<sub>m</sub> de M50. La pastille de mélange étudiée a donc été réalisée en mélangeant dans un mortier les deux poudres dans ces proportions.

Pendant les traitements thermiques, la pastille de M50 s'est déformée. Une fois graphitée, elle contient de nombreux pores (Figure 21), formés lors de l'évacuation des gaz de pyrolyse. La pastille de mélange Luvomaxx + M50 graphitée a conservé sa forme cylindrique, comme c'était le cas pour la pastille A240 + G545 du paragraphe précédent.



Figure 21 - Pastille brute de M50, pastille graphitée de mélange Luvomaxx + M50, pastille graphitée de M50 (de gauche à droite)

Dans les conditions expérimentales de cette étude, le rendement en carbone de Luvomaxx est de 99% et celui de M50 est de 45% (Tableau 4). Le rendement en carbone attendu, calculé à partir de la loi des mélanges, est de 85%, ce qui est presque le rendement en carbone mesuré expérimentalement (87%). La quantité de brai étant assez faible dans le mélange, la libération de gaz de pyrolyse est faible et ces gaz sont probablement évacués vers la surface de l'échantillon en suivant les particules, comme expliqué au paragraphe précédent. De ce fait, la porosité est bien plus faible dans le mélange (37%) que dans le brai seul (49%). Le rendement en carbone plus élevé et la porosité plus faible dans le mélange se traduisent aussi par une densité apparente plus élevée pour le mélange graphité.

| Matériau                            |        | $d_{app}$ | $d_{vr}$ | Po<br>% | CY<br>% | $d_{002}$<br>nm | $L_c$<br>nm | $FWHM_D$<br>$cm^{-1}$ |
|-------------------------------------|--------|-----------|----------|---------|---------|-----------------|-------------|-----------------------|
| Luvomaxx                            | brut   | /         | 1,90     | /       | /       | /               | /           | 150                   |
|                                     | 2500°C | /         | 2,14     | /       | 99      | 0,340           | 18,07       | /                     |
| M50                                 | brut   | 1,17      | 1,30     | 10      | /       | /               | /           | /                     |
|                                     | 2500°C | 1,06      | 2,09     | 49      | 45      | 0,338           | 41,28       | 38                    |
| Luvo + M50                          | brut   | 1,19      | 1,71     | 30      | /       | /               | /           | /                     |
| 74% <sub>m</sub> + 26% <sub>m</sub> | 2500°C | 1,29      | 2,06     | 37      | 87      | 0,341           | 16,36       | 32                    |

**Tableau 4 - Caractérisations de la poudre de Luvomaxx, d'une pastille de M50, d'une pastille de mélange Luvomaxx + M50**

Quant à l'organisation structurale du carbone dans les deux pastilles graphitées, les résultats de DRX indiquent que la distance interplanaire  $d_{002}$  est plus faible et la taille des domaines graphitiques  $L_c$  est plus grande dans le cas du brai seul. Les largeurs à mi-hauteur de la bande D  $FWHM_D$  en MSR indiquent plutôt qu'il y a moins de défauts de structure par rapport au graphite dans le mélange que dans le brai seul. Cette analyse va à l'encontre de l'analyse DRX. Il faut garder à l'esprit que l'échelle de la MSR est différente de celle de la DRX. Ainsi, dans un matériau polycristallin, de nombreux défauts (aux bords des cristallites) sont détectés en MSR, mais pas en DRX si le réseau atomique au sein des cristallites est bien organisé. Dans le cas du carbone, la MSR est très sensible aux défauts dans les plans de graphène. Dans le brai seul, l'orientation des cristallites varie peu sur de grandes distances, tandis que dans le mélange, les plans de graphène du brai s'organisent en rosace autour des particules de Luvomaxx et changent donc radicalement de direction sur de petites distances. De ce fait, l'analyse MSR indique un plus grand nombre de défauts dans le mélange que dans le brai. Le polissage des échantillons, nécessaire pour la MSR, influe sur les résultats. Dans le brai seul, les plans des zones graphitiques sont empilés les uns parallèlement aux autres sur plusieurs centaines de micromètres. Dans le mélange, l'orientation des cristallites varie sur une longueur de quelques micromètres. Ainsi, les zones graphitiques issues du brai seul sont peut-être plus détériorées par délaminage au cours du polissage que celles issues du mélange.

## **Conclusion**

Les caractérisations des brais bruts indiquent que les deux brais de pétrole sont très proches, en termes de composition élémentaire (sauf pour le soufre) et composition en résine  $\gamma$ , d'indice d'aromaticité, de rendement en carbone et de densité vraie. Par contre, le brai de houille BX95KS se distingue par la présence de QI primaires, un rapport  $(H/C)_{at}$  plus faible, ainsi que des valeurs plus élevées pour l'indice d'aromaticité et la densité vraie. Le rendement en carbone, la densité vraie et l'évolution microstructurale des brais dépendent effectivement de leur composition.

L'évolution complète des trois brais, depuis leur état brut jusqu'à leur état graphité, a été suivie par diverses caractérisations physiques, chimiques et structurales, ce qui n'est habituellement fait que partiellement selon les résultats de la littérature. Cette étude importante a permis de confirmer la forte corrélation entre certaines caractéristiques du brai. Ainsi pour évaluer l'état d'un brai, il suffit de réaliser l'une ou l'autre des techniques de caractérisation, dont le lien d'équivalence a été mis en évidence dans ce mémoire.

Des sphères de mésophase apparaissent, dans la phase isotrope des brais, entre 370 et 410°C. Dans les expériences décrites ici, une pression de pyrolyse modérée n'a pas d'influence notoire sur la température d'apparition de la mésophase, mais elle permet d'améliorer le rendement en carbone et de limiter la porosité ouverte du résidu carboné.

Des conditions de pyrolyse sous pression modérée ont été proposées pour transformer intégralement le brai isotrope en mésophase. Le développement de la mésophase est accompagné d'une augmentation de l'indice d'aromaticité et d'un arrangement structural des plans aromatiques parallèlement les uns aux autres.

BX95KS est plus aromatique et contient plus de QI primaires que A240-M50. Il reste plus aromatique que les deux autres brais jusqu'au traitement thermique de développement de la mésophase ( $T_{dvp}$ ). La transformation complète en mésophase a lieu plus tôt dans BX95KS. Les domaines mésophasiques y sont bien plus petits que dans les brais de pétrole. Ils sont entourés de particules solides isotropes qui sont vraisemblablement des QI primaires.

Pendant la carbonisation, les hétéroatomes sont évacués des échantillons, la structure carbonée s'organise et devient plus dense.

Pour tous les brais, après le traitement de graphitisation, les paramètres DRX et Raman ont des valeurs proches de celles du graphite naturel. La densité vraie des brais M50 et BX95KS est presque aussi élevée que celle du graphite. Une structure graphitique a été développée dans ces trois différents brais, par un procédé comprenant une pyrolyse sous pression modérée ( $P < 10$  MPa). A240 n'étant plus commercialisé et BX95KS graphité ayant une microstructure différente de celle d'A240 graphité, c'est le brai M50 qui a été sélectionné pour élaborer des composites C/C.

## Annexes

| brai          | perte de masse |     |   |     | $\Delta m_{\text{totale}}$<br>% |
|---------------|----------------|-----|---|-----|---------------------------------|
|               |                | °C  |   | °C  |                                 |
| <b>A240</b>   | de             | 219 | à | 590 | 67                              |
| <b>M50</b>    | de             | 227 | à | 567 | 68                              |
| <b>BX95KS</b> | de             | 199 | à | 559 | 64                              |

Tableau 5 - Températures caractéristiques de la dégradation et perte de masse totale

| Brai                     | THT subi | m<br>g | V<br>cm <sup>3</sup> | d <sub>app</sub> (géom) | d <sub>vraie</sub> (pycno) | Po<br>% | CY<br>% |
|--------------------------|----------|--------|----------------------|-------------------------|----------------------------|---------|---------|
| <b>A240</b><br>0,1 MPa   | brute    | 1,26   | 1,10                 | 1,1                     | 1,3                        | 11      |         |
|                          | 1000°C   | 0,55   | 4,09                 | 0,1                     | 2,0                        | 93      | 43      |
|                          | 1900°C   | 0,50   | 4,09                 | 0,1                     | 1,4                        | 90      | 40      |
| <b>M50</b><br>0,1 MPa    | brute    | 1,07   | 0,93                 | 1,1                     | 1,3                        | 10      |         |
|                          | 1000°C   | 0,44   | 3,37                 | 0,1                     | 2,0                        | 94      | 41      |
|                          | 1900°C   | 0,43   | 3,37                 | 0,1                     | 2,2                        | 94      | 40      |
| <b>BX95KS</b><br>0,1 MPa | brute    | 1,39   | 1,16                 | 1,2                     | 1,4                        | 12      |         |
|                          | 1000°C   | 0,63   | 5,77                 | 0,1                     | 1,9                        | 94      | 45      |
|                          | 1900°C   | 0,62   | 5,77                 | 0,1                     | 2,0                        | 95      | 44      |
| <b>A240</b><br>3,0 MPa   | brute    | 1,41   | 1,24                 | 1,1                     | 1,3                        | 11      |         |
|                          | 1000°C   | 0,78   | 1,06                 | 0,7                     | 2,1                        | 64      | 55      |
|                          | 1900°C   | 0,74   | 1,06                 | 0,7                     | 1,8                        | 61      | 52      |
| <b>M50</b><br>3,0 MPa    | brute    | 1,33   | 1,16                 | 1,1                     | 1,3                        | 10      |         |
|                          | 1000°C   | 0,70   | 0,71                 | 1,0                     | 2,0                        | 51      | 53      |
|                          | 1900°C   | 0,69   | 0,71                 | 1,0                     | 2,3                        | 57      | 52      |
| <b>BX95KS</b><br>3,0 MPa | brute    | 1,37   | 1,16                 | 1,2                     | 1,3                        | 12      |         |
|                          | 1000°C   | 0,78   | 1,09                 | 0,7                     | 1,9                        | 63      | 57      |
|                          | 1900°C   | 0,76   | 1,09                 | 0,7                     | 2,0                        | 65      | 55      |

Tableau 6 - Evolution des pastilles après pyrolyse sous pression atmosphérique ou modérée, puis carbonisation à 1900°C

| TTT<br>°C              | A240    |         |         |         |                     | M50     |         |         |         |                     | BX95KS  |         |         |         |                     |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------------------|
|                        | C<br>%m | N<br>%m | O<br>%m | S<br>%m | (H/C) <sub>at</sub> | C<br>%m | N<br>%m | O<br>%m | S<br>%m | (H/C) <sub>at</sub> | C<br>%m | N<br>%m | O<br>%m | S<br>%m | (H/C) <sub>at</sub> |
| <b>brut</b>            | 91,75   | 0,51    | 0,38    | 2,41    | 0,74                | 92,13   | 0,49    | 0,39    | 0,68    | 0,78                | 93,01   | 1,21    | 0,95    | 0,56    | 0,53                |
| <b>T<sub>app</sub></b> | 92,00   | 0,60    | 0,25    | 2,54    | 0,68                | 93,44   | 0,47    | 0,27    | 0,66    | 0,68                | 92,53   | 1,23    | 0,73    | 0,54    | 0,57                |
| <b>T<sub>dvp</sub></b> | 93,33   | 0,42    | 0,56    | 2,37    | 0,54                | 94,10   | 0,43    | <0,40   | 0,61    | 0,57                | 93,57   | 1,23    | 0,49    | 0,62    | 0,38                |
| <b>700</b>             | 93,29   | 0,46    | 0,60    | 1,46    | 0,33                | 95,15   | 0,59    | 0,65    | 0,54    | 0,34                | 93,40   | 1,16    | 5,11    | 0,36    | 0,32                |
| <b>1100</b>            | 98,16   | 0,34    | <0,30   | 1,92    | 0,00                | 99,41   | 0,45    | <0,30   | 0,54    | 0,00                | 98,73   | 0,98    | <0,30   | 0,37    | 0,00                |
| <b>2500</b>            | 100,40  | 0,38    | <0,30   | <0,30   | 0,00                | 99,28   | <0,10   | <0,30   | <0,20   | 0,00                | 99,72   | <0,10   | <0,30   | <0,20   | 0,00                |

Tableau 7 - Evolution de la composition des brais au cours des traitements thermiques  
(source : SCA du CNRS Vernaison)

| TTT              | Indice d'aromaticité |      |        |
|------------------|----------------------|------|--------|
|                  | A240                 | M50  | BX95KS |
| brut             | 0,33                 | 0,31 | 0,55   |
| T <sub>app</sub> | 0,39                 | 0,42 | 0,62   |
| T <sub>dvp</sub> | 0,55                 | 0,53 | 0,74   |
| 700°C            | 0,87                 | 0,88 | 0,92   |

Tableau 8 - Evolution des indices d'aromaticité des brais (FTIR) jusqu'à 700°C

| TTT              | densité vraie |      |        |
|------------------|---------------|------|--------|
|                  | A240          | M50  | BX95KS |
| brut             | 1,24          | 1,23 | 1,30   |
| T <sub>app</sub> | 1,25          | 1,26 | 1,33   |
| T <sub>dvp</sub> | 1,32          | 1,31 | 1,38   |
| 700°C            | 1,48          | 1,48 | 1,55   |
| 1100°C           | 2,03          | 2,05 | 1,98   |
| 2500°C           | 1,14          | 2,09 | 2,01   |

Tableau 9 - Evolution de la densité vraie des brais au cours des traitements thermiques

| TTT              | Largeur à mi-hauteur de la bande D |     |        |
|------------------|------------------------------------|-----|--------|
|                  | A240                               | M50 | BX95KS |
| T <sub>dvp</sub> | 200                                | 201 | 204    |
| 700°C            | 176                                | 177 | 178    |
| 1100°C           | 134                                | 128 | 140    |
| 2500°C           | 37                                 | 38  | 36     |

Tableau 10 - Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande D (MSR) de T<sub>dvp</sub> à 2500°C

| TTT<br>°C | A240             |                | M50              |                | BX95KS           |                |
|-----------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|
|           | d <sub>002</sub> | L <sub>c</sub> | d <sub>002</sub> | L <sub>c</sub> | d <sub>002</sub> | L <sub>c</sub> |
|           | nm               | nm             | nm               | nm             | nm               | nm             |
| 1100      | 0,349            | 2,49           | 0,349            | 2,56           | 0,350            | 2,32           |
| 2500      | 0,337            | 26,67          | 0,338            | 41,28          | 0,339            | 31,22          |

Tableau 11 - Evolution entre 1100 et 2500°C de la distance interplanaire d<sub>002</sub> et de la taille des cristalliques L<sub>c</sub> dans les brais



## A HYBRID PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF HIGH DENSITY CARBON/CARBON COMPOSITES USING MODERATE PRESSURE

*A. Dekeyrel<sup>1</sup>, M.-A. Dourges<sup>1</sup>, R. Pailler<sup>1</sup>, N. Ténèze<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *University of Bordeaux, Laboratoire des Composites Thermostructuraux, UMR 5801 (CNRS-CEA-Safran-UBI), 3 allée de La Boétie, 33600 Pessac – France*

<sup>2</sup> *CEA, Centre du Ripault, 37260 Monts – France*

### Abstract

For some spatial applications, high density is an essential quality for Carbon/Carbon (C/C) composites. The technique of Hot Isostatic Pressing developed for producing C/C is a long and expensive process. Thus densification by impregnation of molten pitch plus additives as carbonaceous components, under moderate pressure (less than 10 MPa), may be an attractive alternative.

The positive effects of additives on pitch pyrolysis have already been examined under atmospheric pressure. The purpose of this study is to compare the behaviour of pitch with additives like carbon blacks or organic compounds, during the pyrolysis under pressure and then during the graphitization.

Influence of moderate pressure on pitch pyrolysis is studied up to 3.0 MPa, at room temperature (pressure applied at the beginning of the heat-treatment). Increase of carbon yield and decrease of porosity are observed.

Pressed pellets of graphite and pitch powders blend, carbonized under atmospheric pressure, show lower volume expand than pitch pellets. The pitch foaming is restricted by the presence of the graphite powder.

So it seems interesting to combine both the graphite powder and the carbonization pressure effects, to get a more compact matrix, with a greater carbon yield.

### Introduction

Carbon/Carbon (C/C) composites have high thermal conductivity, high thermal stability and retain their mechanical properties at elevated temperatures. Therefore they are suitable for aeronautics as rocket nozzle, atmospheric reentry parts and for other high temperature applications as brake-disks, components of nuclear reactors.

High density is an essential characteristic of C/C components. But high density C/C composites are usually produced by high isostatic pressure process. This is an expensive and slow densification route. The objective of this study is to improve the densification by liquid pitch impregnation and pyrolysis under moderate pressure, with only a few cycles of densification.

This paper deals with the formation of carbonaceous matrices from pitch precursors and with the role played by different parameters: pyrolysis pressure, carbonaceous powder and/or organic precursor additives.

### Experimental

#### Raw material

Ashland 240 (A240) is an usual petroleum pitch from Marathon-Ashland. Its characteristics are given in Table 1. A240 is rich in carbon (92%<sub>wt</sub>), with a low content of oxygen (<0.3%<sub>wt</sub>) but nearly 2%<sub>wt</sub> of sulfur. This elemental composition is relevant because oxygen can either reduce the foaming or limit the development of mesophases during pyrolysis [1], whereas sulfur reduces the carbon yield and the graphitization of pitch [1,2]. On the contrary, quinoline insolubles improve the carbon yield but limit the development of mesophase [1,3]. But A240 is nearly free of quinoline insolubles (0.2%<sub>wt</sub>).

**Table 1.** Characteristics of raw petroleum pitch A240

| Elemental analysis, % (by mass) |      |     |      |      |                  | Solubility, % (by mass) |                 | SP (Mettler) <sup>4</sup><br>°C |
|---------------------------------|------|-----|------|------|------------------|-------------------------|-----------------|---------------------------------|
| C                               | H    | S   | N    | O    | H/C <sup>1</sup> | BI <sup>2</sup>         | QI <sup>3</sup> |                                 |
| 92.7                            | 5.23 | 1.9 | 0.32 | <0.3 | 0.68             | 7                       | 0.2             | 120                             |

<sup>1</sup> atomic ratio

<sup>2</sup> benzene insolubles

<sup>3</sup> quinoline insolubles

<sup>4</sup> Softening Point

The organic additive chosen in this study is poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO). This is a polymeric precursor of carbon membranes [4]. It seems to be interesting for two essential characteristics: it

contains phenyl rings and oxygen atoms (Figure 1). Now phenyl rings may guarantee a quite good carbon yield and may favour pile arrangement of aromatic chains. As to oxygen atoms, they may react with pitch's molecules and enhance the carbon yield too, as an oxidative treatment does [5]. Therefore A240 pitch and PPO (ratio 8-2) were reduced to a powder blend with pestle and mortar.

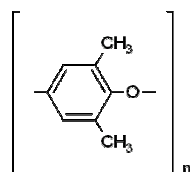


Figure 1. PPO's formula

The more interesting carbonaceous particles as pitch additive seem to be graphite ones. Here the graphite powder is made of synthetic graphite particles, G545 produced by Graphoil Co. The mean size of those particles is 2  $\mu\text{m}$ . Again A240 pitch and graphite powder (ratio 6-4) were reduced to a powder blend with pestle and mortar.

### Pyrolysis treatments

The influence of pressure on carbon yield was carried out on pitch samples weighing about 2.5 g. Samples were, at first, heat-treated in a closed autoclave, filled at 20°C with  $\text{N}_2$  at different pressures, until 650°C and at 5°C.min<sup>-1</sup>. The atmosphere in the autoclave changes, because pyrolysis gases are evolved from the pitch and because the temperature increase implies a pressure increase. The autoclave is conceived in order to stand up to 650°C and 10.0 MPa. Now the pressure increases from 3.0 MPa at 20°C to 9.0 MPa at 650°C approximately. Then the end of the pyrolysis is carried out in an horizontal furnace, under inert gas flow ( $\text{N}_2$ ) at atmospheric pressure, until 1000°C and this temperature is maintained for one hour.

The other heat-treatments were carried out on pellets weighing 1 g for the A240 and the A240+graphite parts. For the A240+PPO part, samples correspond to 5 g of A240; 5 g of A240 and 1.26 g of PPO (ratio 8-2); 1.16 g of PPO.

Pyrolysis under atmospheric pressure was carried out in the horizontal furnace, under inert gas flow ( $\text{N}_2$ ), until 1000°C, at 0.5°C.min<sup>-1</sup> between 200 and 550°C.

Pyrolysis under pressure was carried out in the closed autoclave, filled at 20°C with  $\text{N}_2$  at 3.0 MPa. The heating rate is 1°C.min<sup>-1</sup> between 350 and 400°C and 0.5°C.min<sup>-1</sup> between 400 and 650°C.

Most of the samples were heat-treated in another furnace at 1900°C during one hour.

### Methods of characterization

Carbon yield of carbonized samples is determined by weighing the sample before and after the heat treatments.

A vertically sectioned part of coke lumps is embedded and polished. Then pore distribution can be qualitatively compared, microstructure and mesophases can be observed by optical microscopy.

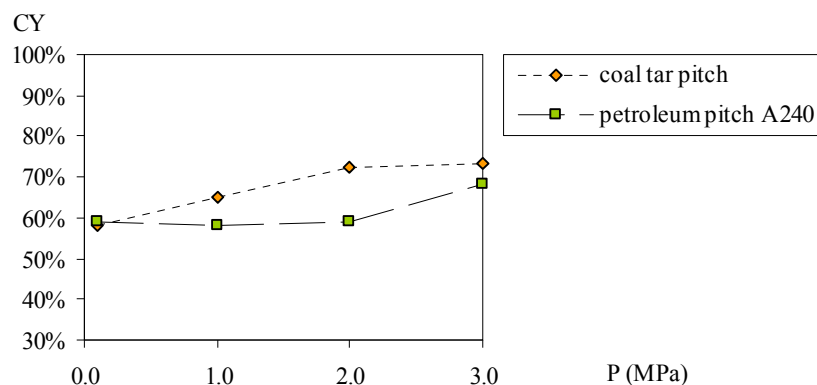
True density of the coke lumps is measured using helium pycnometry.

Thermogravimetric analyses were carried out using a TAG instrument Setsys 16/18 from Setaram. Each powder sample (15 mg) was put in a Pt/Rh crucible and heat-treated at 1000°C for an hour, under inert gas flow ( $\text{N}_2$ ) at atmospheric pressure. The heating rate was 5°C.min<sup>-1</sup>.

## Results and discussion

### Influence of pressure on pyrolysis of A240

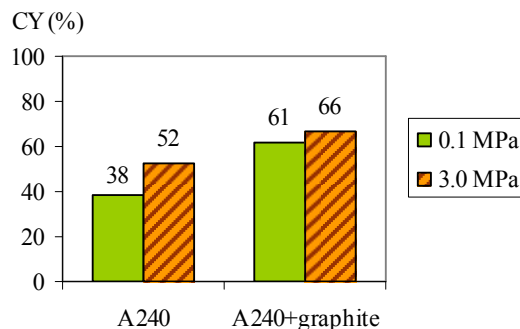
The results of the first part of this study on A240 samples are presented on Figure 2. For the coal tar pitch, carbon yield increases from 60% to 72% when the initial pressure increases from 0.1 MPa to 2.0 MPa. Then carbon yield of this coal tar pitch does not significantly increase when the initial pressure increases from 2.0 to 3.0 MPa. As for the A240 pitch, carbon yield is quite constant when initial pressure increases from 0.1 to 2.0 MPa. Then it increases from 58% to 68% when initial pressure increases from 2.0 to 3.0 MPa. So, this first part shows that carbon yield increases with pyrolysis pressure and gets a threshold. It also shows that initial pressure for pyrolysis of A240 should be 3.0 MPa in our experimental condition, in order to increase carbon yield.



**Figure 2.** Influence of pyrolysis pressure on the carbon yield of a coal tar pitch and a petroleum pitch, heat-treated at 1000°C for an hour

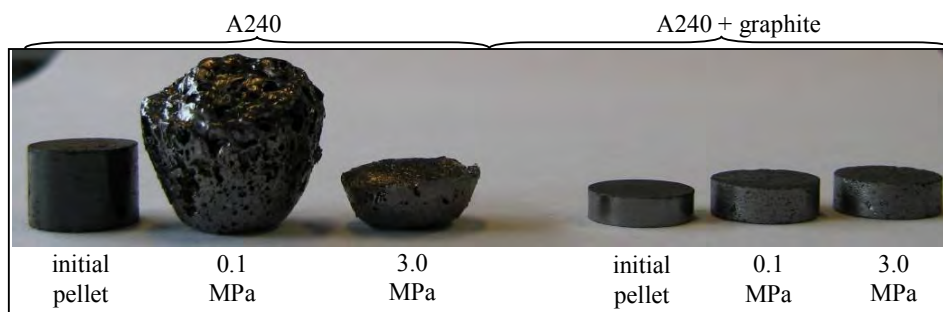
The following study concerns pellets of A240, weighing ca. 1 g, subjected to a pyrolysis under 0.1 MPa or 3.0 MPa, then heat-treated at 1000°C and 1900°C for one hour. The comparison with pellets of A240+graphite blend is developed in a following part.

On Figure 3, the influence of pyrolysis pressure on carbon yield is confirmed: the carbon yield increases from 38% to 52% as the pressure increases from 0.1 MPa to 3.0 MPa. Those values of carbon yield are different from the values of the first study, because the weight of the samples changed from 2.5 g in the primary study to 1 g in this one. Anyway, carbon yield increases with pyrolysis pressure. In fact, pressure restricts the release of volatile molecules from the pitch and favors interactions between pitch molecules, i.e. polymerization and condensation.



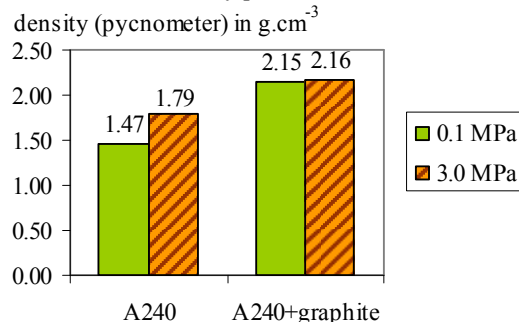
**Figure 3.** Carbon yield of A240 and A240+graphite blend after a pyrolysis under 0.1 MPa or under 3.0 MPa and after a heat-treatment at 1900°C for an hour

The bulk of the A240 coke lumps depends on the pyrolysis pressure too as shown on Figure 4. In fact, the coke lump bulk obtained with a pyrolysis pressure at 3.0 MPa is four times smaller than the coke lump bulk obtained under 0.1 MPa. That means that pyrolysis pressure decreases the bulk density of the coke obtained with A240. Indeed the greater the pressure is, the smaller the pores are and the less swelling there is.



**Figure 4.** Coke lumps obtained by a pyrolysis under 0.1 MPa or under 3.0 MPa, heat-treated at 1900°C for an hour

The true density of the A240 coke lumps is reported on Figure 5. It reveals that true density increases from 1.5 to 1.8 g.cm<sup>-3</sup>, when pyrolysis pressure increases from 0.1 to 3.0 MPa. That can be explained by the enhancement of polymerization and condensation by pressure.



**Figure 5.** True density of A240 and A240+graphite blend after a pyrolysis under 0.1 MPa or under 3.0 MPa and after a heat-treatment at 1900°C for an hour

#### *Pyrolysis of pitch and carbonaceous powder blend*

Now this part refers to 'A240+graphite' of the Figure 3, Figure 4 and Figure 5. Like the pellets of A240, the pellets of A240+graphite blend (ratio 6-4) were pyrolyzed, under 0.1 or 3.0 MPa, and carbonized at 1900°C.

First, concerning the process with pyrolysis under 0.1 MPa, the carbon yield expected for the A240+graphite blend is 63%. Actually the measured carbon yield is 61% (Figure 3). This difference is not very significant, however it can be assumed that no synergetic interactions between A240 and graphite enhance the carbon yield of the blend. Yet A240+graphite blend is more interesting as a matrix precursor than A240 alone, in the matter of carbon yield.

It should be noticed that A240+graphite pellet keeps its pellet shape, unlike A240 pellet that foams during pyrolysis (Figure 4). The bulk of A240+graphite pellet increases just slightly during the heat-treatments, whereas the bulk of A240 pellet gets at least three times bigger. This is quite relevant, because it implies that A240+graphite blend is more interesting as a matrix precursor than A240 alone, in the matter of bulk density.

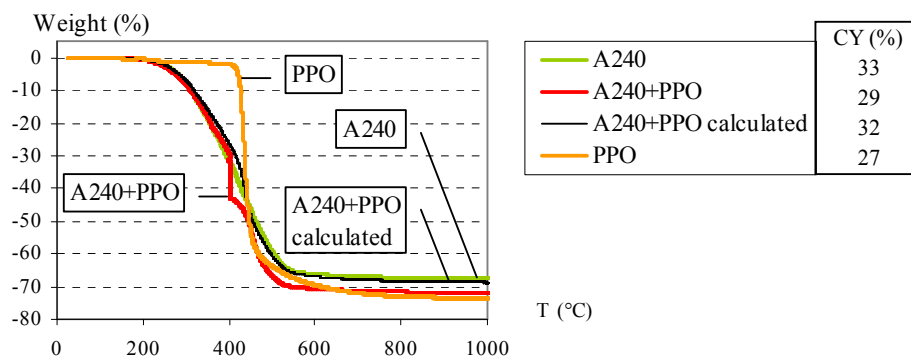
The true density of carbonized A240+graphite (2.2 g.cm<sup>-3</sup>) is also higher than the true density of carbonized A240 (1.5 g.cm<sup>-3</sup>), as shown on Figure 5.

Finally it seems that, for A240+graphite blend, the process with pyrolysis under 3.0 MPa does not lead to very much different results in comparison to the ones obtained with a pyrolysis under 0.1 MPa. In fact, the carbon yield of A240+graphite increases from 61 to 66%, while the carbon yield of A240 increases from 38 to 52% (Figure 3). The bulk of carbonized pellets is quite the same and their true density is equal, whether pressure is applied or not during the pyrolysis.

#### *Pyrolysis of pitch and organic precursor of carbon blend*

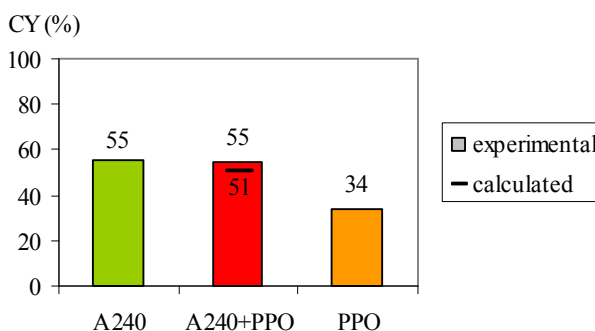
The TG curves (Figure 6) of A240 and PPO show that A240 loses weight between 200 and 500°C and that PPO loses weight principally between 400 and 500°C. That means chemical reactions of both pyrolyses happen on a common temperature range and so molecules from each compound can interact. In order to lengthen the period of common pyrolysis reactions, the TG analysis of A240+PPO blend (ratio 8-2) is carried out with a temperature stage at 400°C for 30 minutes.

Nevertheless the carbon yield of the A240+PPO blend is 29%, i.e. less than the expected carbon yield (32%) that is calculated by adding proportionally the respective carbon yields of A240 (33%) and PPO (27%). So those experiments reveal no interactions between molecules of A240 and of PPO at atmospheric pressure and no raise of the carbon yield.



**Figure 6.** TG curve of A240, A240+PPO blend, PPO and calculated TG curve of A240+PPO blend

However pyrolysis under pressure (initial pressure = 3.0 MPa) have been carried out on samples containing 5 g of A240; 5 g of A240 + 1.26 g of PPO (ratio 8-2); 1.16 g of PPO. The respective carbon yields after a heat-treatment at 1000°C for one hour, can be read on Figure 7. As the carbon yield of A240 is 55% and the carbon yield of PPO is 34%, the expected carbon yield of A240+PPO blend is 51%. But the experimental carbon yield of the A240+PPO blend reaches 55%, 4% more. This probably reveals there reactions occur between the molecules of A240 and PPO, because pressure could enhance contact between molecules.



**Figure 7.** Carbon yield of A240 and A240+PPO blend after a pyrolysis under 3.0 MPa and after a heat-treatment at 1900°C for an hour

### Conclusions

A process containing a pyrolysis under moderate pressure enhances the carbon yield of the petroleum pitch A240 from 38% with a pyrolysis under 0.1 MPa to 52% with a pyrolysis under 3.0 MPa. Moreover other characteristics are significantly improved by the pressurized process: foaming is limited, so bulk density is higher and true density increases too. In fact, pressure restricts the release of volatile molecules from the pitch and favors interactions between pitch molecules, i.e. polymerization and condensation.

In order to enhance the chemical reactions during the pyrolysis, organic compounds might be used as pitch additive, if they contain aromatic rings or oxygen functions. For example, co-pyrolysis of A240 and PPO under 3.0 MPa leads to an improved carbon yield (55%, whereas only 51% were expected).

Blending graphite powder with A240 pitch permits to control the swelling of resulting coke at 0.1 or 3.0 MPa. No significant increase of carbon yield can be obtained with pyrolysis pressure of 3.0 MPa versus atmospheric conditions. However in the presence of graphite powder, a better carbon yield (61%) is reached, as expected.

### Acknowledgements

The authors are grateful to CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) and CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) for the financial support in this work. They wish to thank J.C. Cavalier from SPS (Snecma Propulsion Solide) for valuable discussions and S. Couthures from CNRS for help with the equipment installation.

### References

- 1) G. Savage, *Carbon-Carbon Composites*, eds Chapman & Hall, London (1993), pp 157-181
- 2) V.G. Rocha, C. Blanco, R. Santamaria, E.I. Diestre, R. Menendez, M. Granda, *Pitch/coke wetting behaviour*, Fuel 84 (2005) 1550-1556
- 3) H. Marsh, C.S. Latham, E.M. Gray, *The structure and behaviour of QI material in pitch*, Carbon 23 (1985) 555-570
- 4) HJ. Lee, M. Yoshimune, H. Suda, K. Haraya, *Gas permeation properties of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) derived carbon membranes prepared on a tubular ceramic support*, Journal of Membrane Science 279 (2006) 372-379
- 5) V. Liedtke, K.J. Hüttinger, *Mesophase pitches as matrix precursor of carbon fiber reinforced carbon : II. Stabilization of mesophase pitch matrix by oxygen treatment*, Carbon 34 n°9 (1996) 1067-1079

## Chapitre 3

### Densification d'une préforme 3D orthogonale

|                                                                                                         |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Introduction.....</b>                                                                                | <b>93</b>  |
| <b>I. Evolution de la préforme 3D .....</b>                                                             | <b>93</b>  |
| I.1. En fonction de la température de traitement .....                                                  | 93         |
| I.2. Lors de sa mise en œuvre .....                                                                     | 94         |
| I.2.a. Maintien de l'architecture fibreuse pendant la découpe .....                                     | 94         |
| I.2.b. Maintien de l'architecture fibreuse pendant la densification par brai.....                       | 94         |
| <b>II. Caractérisation des préformes ayant subi la caléfaction.....</b>                                 | <b>95</b>  |
| II.1. Evolution du bloc pré-densifié par une caléfaction longue .....                                   | 95         |
| II.2. Observations microstructurales au MET .....                                                       | 96         |
| II.3. Comparaison des échantillons 3D+ caléfaction longue ou rapide .....                               | 99         |
| <b>III. Densification de préformes 3D .....</b>                                                         | <b>100</b> |
| III.1. Evolution théorique de la densité apparente des composites .....                                 | 100        |
| III.2. Imprégnation par A240 et pyrolyse d'une préforme 3D brute.....                                   | 102        |
| III.3. Densification par M50 de préformes 3D pré-densifiées .....                                       | 103        |
| III.3.a. Imprégnation .....                                                                             | 103        |
| III.3.b. Pyrolyse, carbonisation et graphitation.....                                                   | 104        |
| III.3.c. Discussion.....                                                                                | 105        |
| III.4. Densification de préformes 3D pré-densifiées par des mélanges de M50 et<br>poudre carbonée ..... | 105        |
| <b>Conclusion .....</b>                                                                                 | <b>107</b> |
| <b>Annexes.....</b>                                                                                     | <b>109</b> |



## **Introduction**

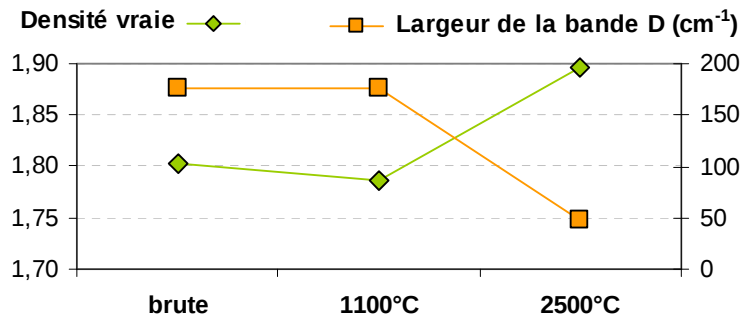
Ce chapitre concerne la densification hybride de la préforme 3D. Le choix de ce renfort est basé sur les bonnes propriétés mécaniques qu'il confère au composite final. La préforme 3D est classiquement densifiée avec du brai isotrope liquide par le procédé HIPIC, sous des pressions de pyrolyse d'environ 100 MPa. L'étude bibliographique a mis en évidence l'intérêt d'élaborer des composites C/C haute densité par des procédés hybrides originaux, lorsque la pression de pyrolyse est limitée à 10 MPa.

Dans un premier temps, les évolutions de la préforme 3D sont suivies en termes de microstructure et de structure fibreuse. Les préformes pré-densifiées par caléfaction sont ensuite caractérisées. Finalement divers procédés de densification hybride de la préforme 3D sont présentés et étudiés.

## **I. Evolution de la préforme 3D**

### **I.1. En fonction de la température de traitement**

Le but ici est de caractériser la préforme brute et son évolution au cours des traitements thermiques qu'elle subira lors des différentes phases de carbonisation et de graphitisation des composites. Les évolutions, à chaque étape, de la densité vraie et de la quantité de défauts structuraux par rapport au cristal de graphite permettent de déterminer le comportement des fibres en termes de retrait et de texture. La Figure 1 présente l'évolution de la densité des fibres et de l'organisation du carbone, via la largeur à mi-hauteur de la bande D en MSR. Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le Tableau 6 en annexe, p109.



**Figure 1 - Densité vraie et largeur à mi-hauteur de la bande D (MSR) pour les fibres issues de la préforme 3D, à l'état brut, carbonisé à 1100°C, graphité à 2500°C**

La carbonisation à 1100°C n'entraîne pas de variation significative de la densité vraie, ni de la largeur à mi-hauteur de la bande D du spectre Raman (Figure 1). Les fibres ex-PAN subissent un traitement de carbonisation lors de leur élaboration. D'après les résultats présentés ici, ce traitement a donc vraisemblablement lieu à une température supérieure ou égale à 1100°C.

Après le traitement à 2500°C, la densité vraie augmente de 0,10 et la largeur de la bande D diminue fortement de 175 à 48 cm<sup>-1</sup>. La diminution de la largeur à mi-hauteur de la bande D du

spectre Raman traduit une diminution de la quantité de défauts par rapport à la structure du graphite. Cette réorganisation structurale entraîne une contraction du matériau, d'où l'augmentation de densité des fibres pendant le traitement de graphitisation. Il faut garder à l'esprit que si les fibres se contractent lors de la graphitisation d'un composite, cela pourrait entraîner une diminution du diamètre moyen des fibres et donc l'apparition d'une décohésion fibre / matrice.

## **I.2. Lors de sa mise en œuvre**

### ***I.2.a. Maintien de l'architecture fibreuse pendant la découpe***

Les fils de la préforme 3D ne sont pas entrelacés ; ils sont rectilignes, juxtaposés les uns aux autres. Ainsi la tenue de cette architecture non densifiée est faible. Au cœur d'un bloc ( $9 \times 8 \times 5 \text{ cm}^3$ ) de préforme 3D, l'architecture fibreuse est conservée, mais les fils des faces s'arrachent rapidement. La manipulation d'un échantillon de  $15 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$  (dimensions adaptées à la densification dans l'autoclave du laboratoire) ne permet pas de conserver l'architecture spécifique de cette préforme 3D.

Afin de tronçonner en plusieurs échantillons un bloc de préforme 3D, ce dernier a été imprégné de résine « fugitive ». Cette résine de PMMA (polyméthacrylate de méthyle) imprègne la préforme lorsqu'elle est liquide et fige l'architecture fibreuse lorsqu'elle se solidifie par évaporation du solvant (acétone). Alors il est possible de tronçonner le bloc rigidifié pour obtenir des échantillons de taille adéquate dont l'architecture est conservée.

Une ATG réalisée sur la résine de PMMA indique que sa dégradation sous air est maximale à  $280^\circ\text{C}$ . A cette température, le carbone est stable. Il est alors possible de supprimer la résine de PMMA de la préforme carbonée par un traitement thermique à  $280^\circ\text{C}$ . Une expérience a montré que la résine de PMMA, rigidifiant un échantillon de préforme 3D, peut être complètement dégradée en une nuit dans un four à  $280^\circ\text{C}$ .

### ***I.2.b. Maintien de l'architecture fibreuse pendant la densification par brai***

Un premier composite a été réalisé par une imprégnation, dans une préforme 3D, de brai A240 en excès pendant 30 min à  $200^\circ\text{C}$ , puis une pyrolyse jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ , le tout dans un four tubulaire sous flux de diazote à 0,1 MPa. Le composite obtenu est complètement déformé et a épousé la forme du creuset en porcelaine, l'architecture fibreuse orthogonale est perdue.

Les diverses expériences de densification, menées sur des échantillons de taille  $15 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$ , ont permis de constater que :

- pendant l'imprégnation, le brai liquide disperse les fils et désorganise la préforme ;
- pendant la carbonisation, l'évacuation des gaz de pyrolyse alors que le brai est visqueux génère le phénomène de moussage, ce qui détruit aussi l'architecture fibreuse ;
- une fois le brai solidifié, la géométrie du composite ne varie plus.

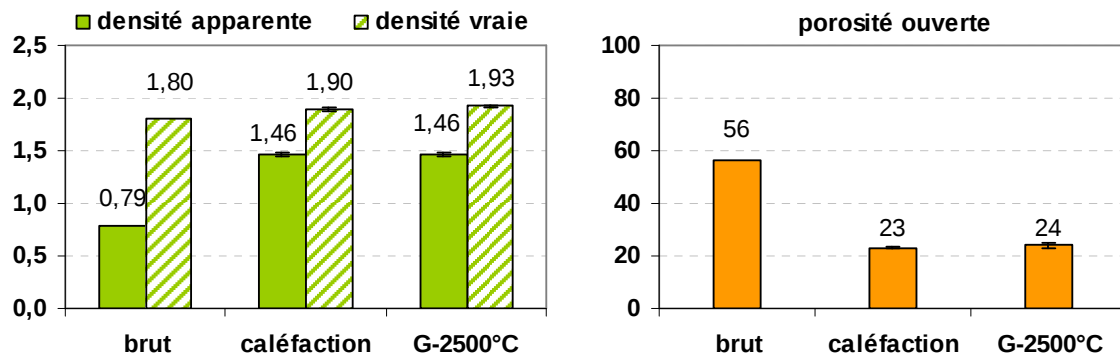
Il faut donc maintenir la préforme dans un moule tant que le brai est liquide ou plastique, soit pendant l'imprégnation et la pyrolyse. Idéalement, il faudrait densifier un grand bloc de préforme 3D dans un moule et écroûter les bords du composite obtenu, puisqu'en surface de l'échantillon, des fils ont pu se désorganiser. Il n'est pas possible de mettre en pratique ce protocole dans le cadre de la thèse, l'autoclave disponible étant un cylindre de 4 cm de diamètre. Une expérience de densification a néanmoins été menée à l'échelle des échantillons utilisés dans l'autoclave (**III.2. Imprégnation par A240 et pyrolyse d'une préforme 3D brute**). Un moule en papyex, plaqué contre l'échantillon par une tresse en fibres de carbone, a permis de maintenir la préforme pendant l'imprégnation de brai et pendant la pyrolyse. Des déformations sont néanmoins visibles sur les bords de l'échantillon. Ce protocole contraignant a donc été abandonné.

L'alternative choisie ici pour la densification des échantillons consiste à rigidifier la préforme 3D par caléfaction. Un bloc de préforme 3D pré-densifié par caléfaction, le bloc 3D + cal lg, a d'abord été élaboré. Cependant le dépôt de caléfaction y est important : la densité apparente a augmenté de 0,79 à 1,46. Ainsi la répartition, la taille et la morphologie de la porosité sont bien différentes de celles de la préforme 3D brute. La consolidation par caléfaction, envisagée ici, consiste uniquement à déposer du carbone entre les fils pour qu'ils restent « soudés » les uns avec les autres, tout en conservant une porosité semblable à celle de la préforme 3D brute. C'est pourquoi une autre expérience de caléfaction sur un bloc de préforme 3D a été spécifiquement demandée pour ces travaux de thèse et observée au CEA Le Ripault.

## **II. Caractérisation des préformes ayant subi la caléfaction**

### **II.1. Evolution du bloc pré-densifié par une caléfaction longue**

Les caractéristiques de ces échantillons prélevés dans le bloc 3D + cal lg sont reportées au Tableau 7 en annexe, p109.



**Figure 2 - Caractéristiques des composites 3D + caléfaction longue (moyenne sur quatre échantillons) à l'état brut (préforme seule), pré-densifiés par caléfaction, traités à 2500°C**

La pré-densification par caléfaction en deux jours à 1000°C a permis de doubler la densité apparente des échantillons et de réduire de moitié la porosité ouverte (Figure 2). La densité vraie des préformes pré-densifiées vaut 1,90 et celle des fibres vaut 1,80 à cette étape (Figure 1, p93). La

densité vraie de la matrice de caléfaction, dans chaque échantillon, est déduite de ces deux valeurs grâce à la formule énoncée au Chapitre 1 :

$$d_{vr}(matrice) = \frac{m(CC) - m(fibres)}{m(CC)/d_{vr}(CC) - m(fibres)/d_{vr}(fibres)}$$

En moyenne, la densité vraie de la matrice de caléfaction dans la préforme 3D est de 2,02. A titre de comparaison, la densité vraie du brai M50 carbonisé à 1100°C vaut 2,05.

Le traitement à 2500°C modifie légèrement les caractéristiques des échantillons 3D + cal lg. La densité apparente reste la même (1,46). La densité vraie des échantillons augmente légèrement (1,93) et la densité vraie des fibres vaut 1,90 à cette étape (Figure 1, p93). La densité vraie de la matrice de caléfaction graphitée est ainsi évaluée à 1,97 après application de la formule précédente. Le traitement de graphitisation entraîne donc une diminution de la densité vraie de la matrice de caléfaction de 2,02 à 1,97. Cette évolution inattendue de la densité vraie de la matrice de caléfaction est commentée au paragraphe suivant. L'augmentation de la porosité ouverte après graphitisation des échantillons 3D + cal lg est peu importante (1% seulement). Elle se traduit, sur les analyses de porosimétrie au mercure (Figure 3), par l'augmentation de la taille moyenne des pores de 13 à 26 µm (flèche horizontale).

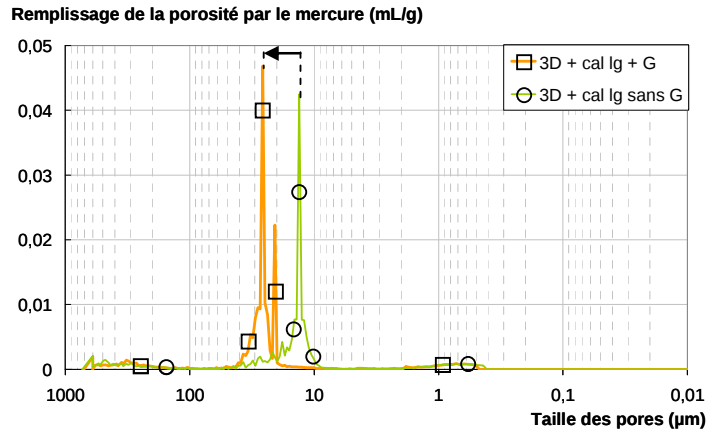


Figure 3 - Distribution de taille des pores dans les préformes 3D + caléfaction longue, avant et après traitement à 2500°C

## II.2. Observations microstructurales au MET

Les clichés de MET à faible grandissement d'un échantillon 3D + cal lg (Figure 4), permettent de constater qu'une décohésion est majoritairement présente entre la fibre et le carbone ex-caléfaction et qu'il subsiste des porosités au sein des fils. Sur les clichés en fond clair contrasté à un grandissement supérieur (Figure 5a), deux textures sont visibles dans l'épaisseur du carbone ex-caléfaction. Les clichés en fond noir C002 (Figure 5b) et C10 révèlent que, près de la fibre et sur une épaisseur d'environ 200 nm, les domaines graphitiques sont plus étendus que dans le reste de l'épaisseur du dépôt. Les clichés de DEAS confirment cette observation : près de la fibre, le carbone ex-caléfaction présente une structure graphitique (Figure 5d) et loin de la fibre de grands arcs apparaissent (Figure 5e), indiquant la faible taille des domaines graphitiques. L'angle d'ouverture OA

des arcs de DEAS dans le carbone faiblement anisotrope vaut en moyenne  $85^\circ$ , ce qui indique une très forte désorientation des domaines graphitiques. Les clichés en franges de réseau montrent des franges bien rectilignes près de la fibre (Figure 5f) et désorganisées plus loin de la fibre (Figure 5g).

Cette hétérogénéité en texture du dépôt de caléfaction a été observée dans une préforme Novoltex dans un travail précédent [2000Beaugrand] et expliquée de la manière suivante : à la surface des fibres, les sites actifs sont très nombreux et ce sont les hydrocarbures légers qui participent au dépôt de pyrocarbone, d'où une texture bien organisée de type laminaire rugueux. Loin des fibres, les sites actifs se raréfient et des hydrocarbures lourds peuvent alors se former en phase gazeuse et participer au dépôt de pyrocarbone faiblement organisé, de type laminaire lisse.

La classification des pyrocarbones (laminaire rugueux, régénéré, lisse ou sombre) précédemment établie au LCTS [2004Vallerot] est basée sur des caractérisations obtenues au MSR ou au MET sur des pyrocarbones non graphités. Ici, l'échantillon observé est graphité. Dans ce cas, il n'est pas possible d'utiliser la classification des pyrocarbones. Le carbone graphitique près de la fibre sera donc défini ici comme « hautement anisotrope » (HA) ou graphitique et le carbone désorganisé loin de la fibre comme « faiblement anisotrope » (FA).

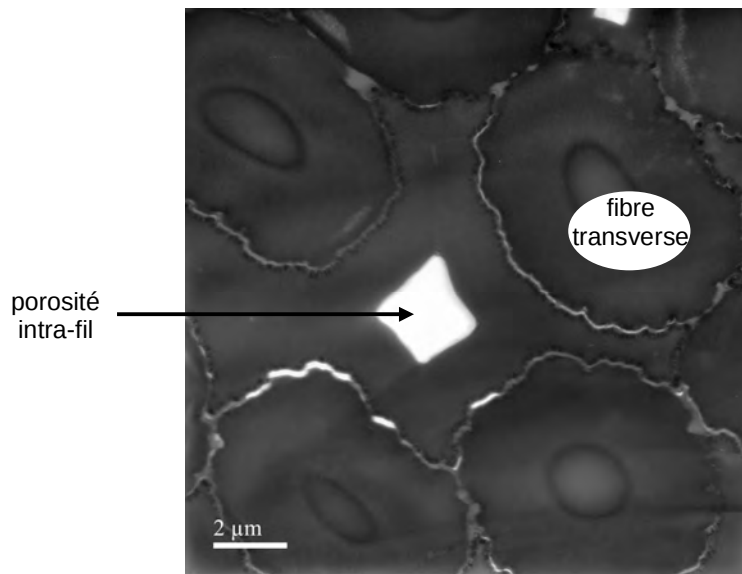
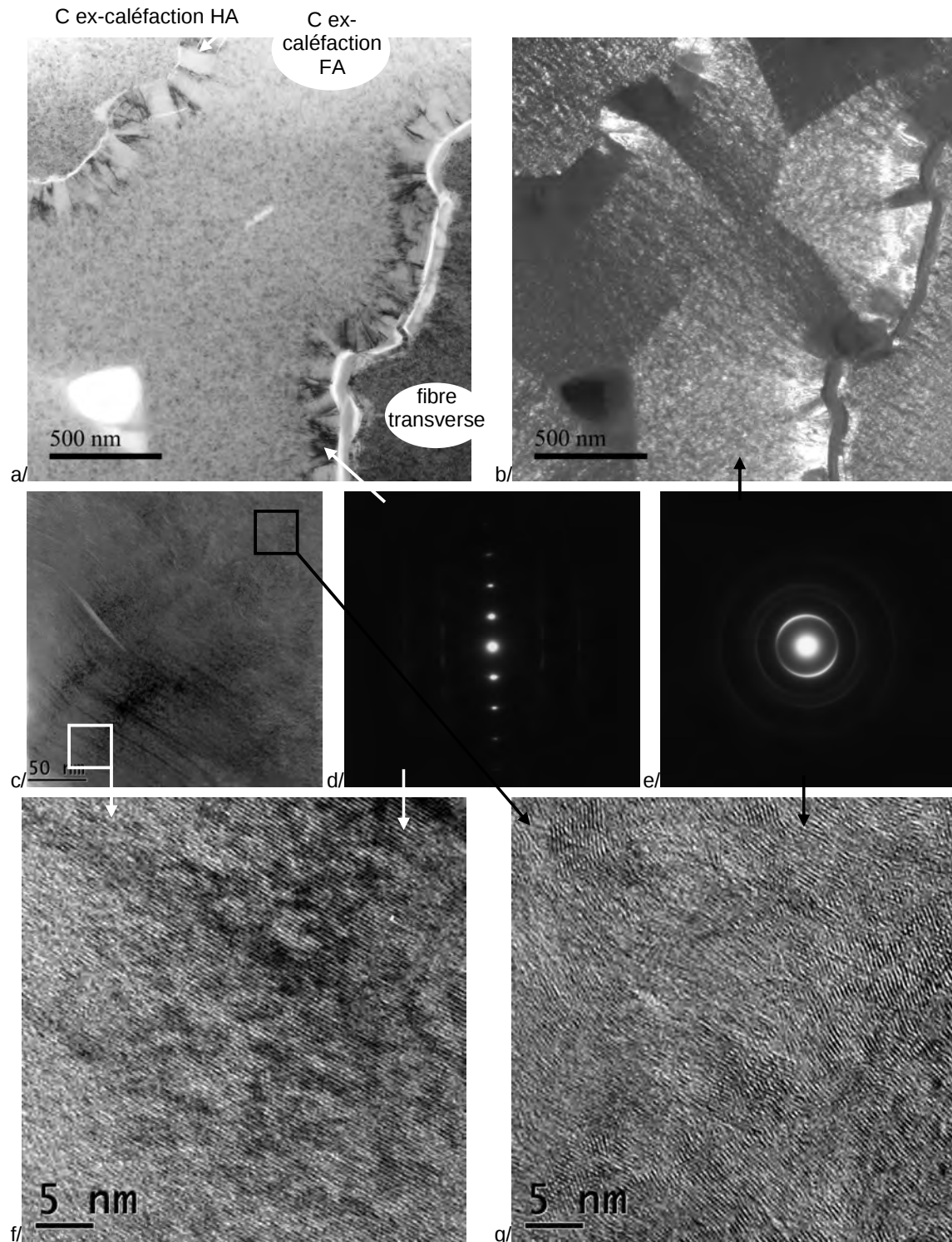


Figure 4 - Echantillon 3D + caléfaction longue en FC à faible grandissement (MET)



**Figure 5 - Microstructure d'un échantillon 3D + caléfaction longue (MET) :**  
 matrice de carbone ex-caléfaction entre deux fibres en FCC et FN C002 (a et b)  
 clichés en franges de réseau de la zone de transition texturale dans le carbone ex-caléfaction (c, f, g)  
 clichés de DEAS du carbone ex-caléfaction graphitique (d),  
 clichés de DEAS du carbone ex-caléfaction faiblement anisotrope (e)

### II.3. Comparaison des échantillons 3D+ caléfaction longue ou rapide

Les caractéristiques des échantillons prélevés dans les blocs de préforme 3D pré-densifiés par caléfaction et traités à 2500°C sont reportées à la Figure 6.

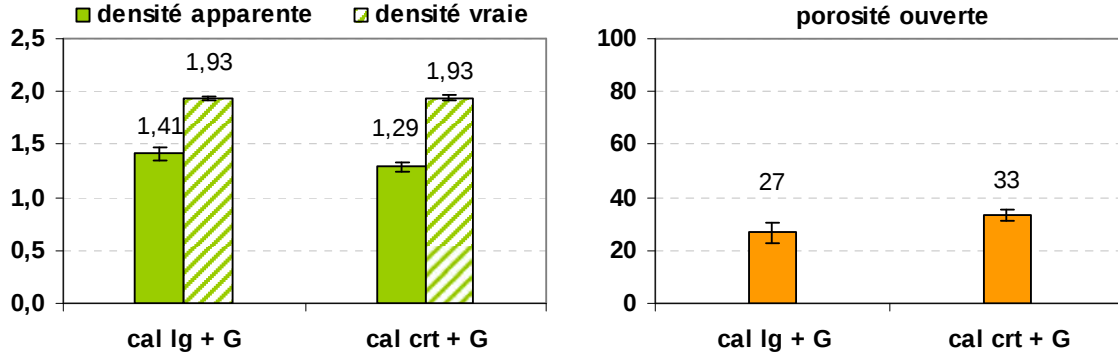


Figure 6 - Caractéristiques des composites 3D + caléfaction longue et courte, traités à 2500°C

Les variations de densité apparente et de porosité entre les échantillons d'un même bloc ne sont pas négligeables. Les 11 échantillons prélevés dans le bloc 3D + cal lg ont une densité apparente variant de 1,34 à 1,48 et une porosité ouverte variant de 23 à 31%. Les 8 échantillons prélevés dans le bloc 3D + cal crt ont une densité apparente variant de 1,24 à 1,34 et une porosité ouverte variant de 31 à 35%. D'après ces caractéristiques, le bloc 3D + cal crt est moins dense que le bloc 3D + cal lg, mais sa porosité est beaucoup plus faible que celle de la préforme 3D brute (56%). L'expérience effectuée en vue d'une consolidation a amené à densifier le bloc de façon plus importante que prévu.

La densité vraie moyenne des échantillons vaut 1,93 dans les deux blocs. Le calcul de la densité vraie de la matrice de caléfaction graphitée donne le même résultat dans les échantillons du bloc 3D + cal crt (1,98) et dans les échantillons du bloc 3D + cal lg (1,97). La diminution inattendue de la densité vraie de la matrice de caléfaction après graphitation, est ainsi confirmée. La largeur de la bande D des spectres MSR dans un échantillon 3D + cal crt non graphité est de  $154 \text{ cm}^{-1}$  et elle vaut  $44 \text{ cm}^{-1}$  dans un échantillon 3D + cal crt graphité. Les défauts de structure sont donc moins nombreux dans la matrice de caléfaction après graphitation. La diminution de la densité vraie de la matrice de caléfaction après graphitation est alors probablement due à l'apparition de porosité fermée pendant le réarrangement du réseau carboné, associée à un gonflement de l'ensemble.

Quant à la porosité des échantillons 3D + cal crt, des pores de  $0,04 \mu\text{m}$  apparaissent après la graphitation, les tailles moyennes de pores augmentent de  $1,5$  à  $3 \mu\text{m}$ , de  $10$  à  $60 \mu\text{m}$  et de  $30$  à  $130 \mu\text{m}$ . La distribution de taille de pores diffère de celle des échantillons 3D + cal lg. Les échantillons de 3D + cal lg contiennent une seule population de pores dont la taille vaut quelques dizaines de micromètres.

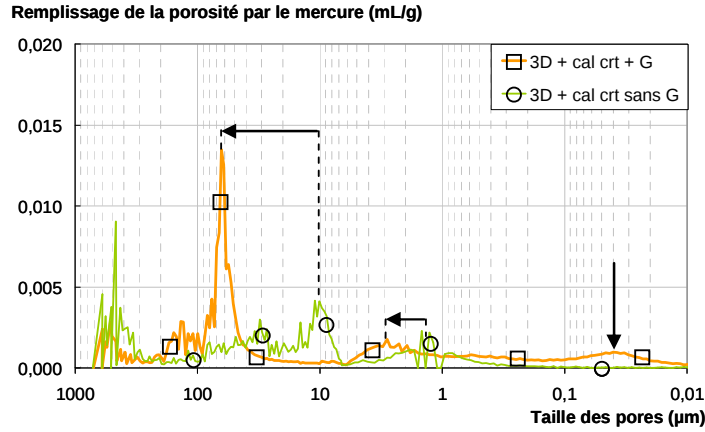


Figure 7 - Distribution de taille des pores dans les préformes 3D + caléfaction courte, avant et après traitement à 2500°C

### III. Densification de préformes 3D

#### III.1. Evolution théorique de la densité apparente des composites

Les échantillons de préforme pré-densifiée par caléfaction ont été sélectionnés selon leur densité apparente : 1,25 (densité la plus faible dans le bloc 3D + cal crt) et 1,34 (densité la plus faible dans le bloc 3D + cal lg). Les caractéristiques des échantillons à densifier par M50 sont présentées à la Figure 8.

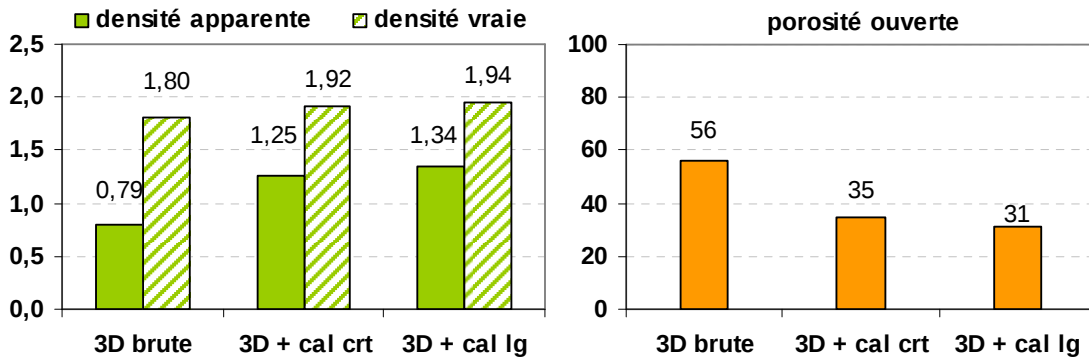


Figure 8 - Caractéristiques des différents types de préforme 3D avant densification par M50

La densité apparente attendue du composite à chaque cycle peut être calculée, en faisant l'hypothèse que le rendement d'imprégnation vaut 100% et que le brai se transforme complètement dans la préforme pendant la pyrolyse. La densité apparente maximale qu'un composite peut atteindre en fonction de ses caractéristiques initiales et du nombre de cycles de densification, est calculée grâce à la formule suivante, démontrée au Chapitre 1 :

$$d_{app}(CC)_i = d_{app}(CC)_{i-1} + \frac{Po(\text{préforme})}{100} \times \left[ 1 - \frac{CY_{vol}}{100} \right]^{i-1} \times \frac{CY_{vol}}{100} \times d_{vr}(\text{brai})_{2500^\circ C}$$

avec  $d_{vr}(\text{brai})_{2500^\circ C} = 2,09$  la densité de M50 seul, graphité à 2500°C

Po(préforme) et  $d_{app}(CC)_0$  issues de la Figure 8 selon l'échantillon concerné

Dans le cas de la préforme 3D, aucun composite n'a pu être élaboré par densification avec M50, sans modifier l'architecture fibreuse de la préforme 3D. Alors il n'est pas possible de calculer le rendement en carbone volumique  $CY_{vol}$  du brai dans la préforme 3D brute. Le rendement en carbone volumique du brai est calculé ici à partir du rendement en carbone massique  $CY_m$ , mesuré pour 15g de brai M50 sans préforme.

Le rendement en carbone volumique à 2500°C de M50 est calculé d'après la formule :

$$CY_m = \frac{d_{vr}(brai)_{2500^\circ C}}{d_{vr}(brai)_{brut}} \times CY_{vol}$$

avec  $d_{vr}(brai)_{brut} = 1,23$  la densité vraie de M50 brut

$CY_m = 68\%$  le rendement en carbone massique de M50 graphité à 2500°C

Ainsi le rendement en carbone volumique à 2500°C de M50, utilisé pour les calculs théoriques de densité apparente dans ce chapitre, est de 40% .

L'évolution de la densité apparente théorique du composite 3D-M50 est présentée à la Figure 9. D'après les calculs, la densité apparente des composites est supérieure à 1,80 à partir de quatre cycles de densification par M50 pour la préforme 3D brute et à partir de trois cycles pour les préformes pré-densifiées par caléfaction. La densité apparente finale, calculée, des composites vaut 1,96 à partir de la préforme 3D brute ; 1,98 à partir de la préforme 3D + cal crt ; 1,99 à partir de la préforme 3D + cal lg. D'après les calculs, une forte pré-densification par caléfaction permettrait d'atteindre une densité apparente plus élevée aux premiers cycles de densification, mais n'influencerait pas la densité apparente finale après une dizaine de cycles.

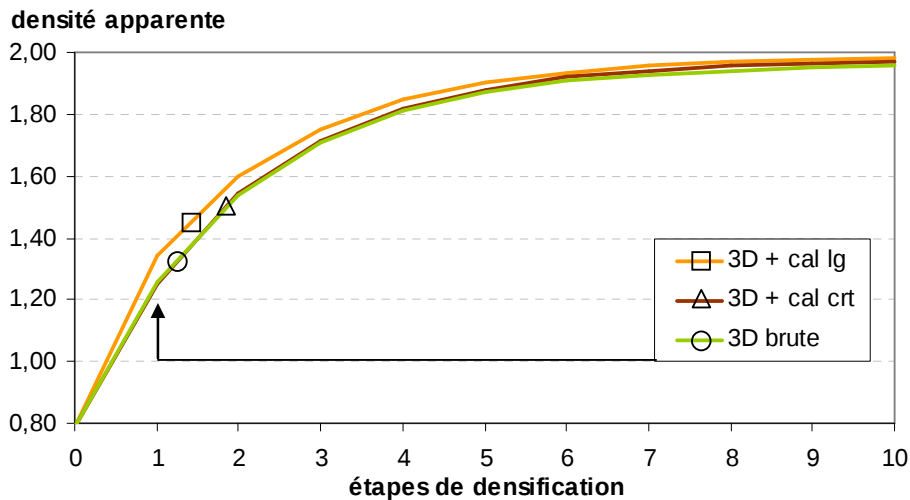


Figure 9 - Calcul de la densité apparente atteinte après chaque cycle de densification de la préforme 3D, si l'efficacité de la densification est maximale

### III.2. Imprégnation par A240 et pyrolyse d'une préforme 3D brute

Les caractéristiques de l'échantillon de préforme 3D brute (maintenu dans un moule en papyex grâce à une tresse en fibres de carbone), imprégné de brai puis pyrolysé à 1000°C sous pression atmosphérique, sont reportées au Tableau 1.

| Traitement<br>subi                                           | d <sub>app</sub><br>(géom) | d <sub>vr</sub><br>(pycno) | Po<br>% |
|--------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------|
| 3D brute                                                     | 0,79                       | 1,80                       | 56      |
| Imprégnation d'A240 sous vide puis 0,1 MPa de N <sub>2</sub> | 1,20                       | 1,57                       | 23      |
| Pyrolyse à 1000°C sous 0,1 MPa de N <sub>2</sub>             | 0,97                       | 2,03                       | 52      |

**Tableau 1 - Densification d'un échantillon de préforme 3D par A240 sous pression atmosphérique**

Après imprégnation, la porosité ouverte du composite est de 23%. Cette valeur élevée indique que l'imprégnation de la préforme 3D n'a pas été efficace. Le rendement d'imprégnation est calculé ici grâce à la formule suivante, décrite au Chapitre 1 :

$$Rdt(I)_i = \frac{m(CC \text{ imprégné})_i - m(CC)_{i-1}}{\frac{Po(CC)_{i-1}}{100} \times volume(CC) \times d_{vr}(brai)_{200^\circ C}} \times 100 = 69\%$$

avec  $d_{vr}(brai)_{200^\circ C} = 1,27$  la densité d'A240 à 200°C

La valeur du rendement d'imprégnation est faible et confirme ainsi que le brai n'a pas imprégné tous les pores de la préforme brute, le protocole de cette unique densification d'une préforme 3D brute n'ayant pas été optimisé.

Après la pyrolyse à 1000°C, la porosité ouverte du composite (52%) est légèrement plus faible que celle de la préforme (56%). Pour caractériser l'efficacité de cette étape, le rendement en carbone du brai dans la préforme est calculé grâce à la formule suivante, décrite au Chapitre 1 :

$$CY_m(brai \text{ dans } CC)_i = \frac{m(CC \text{ pyrolysé})_i - m(CC)_{i-1}}{m(CC \text{ imprégné})_i - m(CC)_{i-1}}$$

Le rendement en carbone du brai dans la préforme vaut ici 30%. Or le rendement en carbone à 1000°C sous pression atmosphérique d'une pastille de 1g d'A240 vaut 43%. Cette différence de rendement est attribuée à l'expulsion du brai hors de la préforme lors de la pyrolyse. La densification d'une préforme 3D brute n'est donc pas efficace sous pression atmosphérique.

Les expériences présentées par la suite concernent des densifications par M50, sous pression modérée pour améliorer l'imprégnation du brai dans la préforme et limiter le phénomène d'expulsion du brai pendant la pyrolyse. Le protocole de densification d'une préforme 3D brute étant contraignant et entraînant tout de même une légère déformation de l'architecture fibreuse, les densifications suivantes sont réalisées sur des préformes pré-densifiées par caléfaction.

### III.3. Densification par M50 de préformes 3D pré-densifiées

#### III.3.a. Imprégnation

Dans les préformes 3D pré-densifiées, la morphologie du réseau poreux est très différente de celle existant dans la préforme brute : la densification par caléfaction réduit la taille des pores et crée vraisemblablement des pores fermés. Les calculs de rendement d'imprégnation font intervenir la porosité ouverte du composite avant l'imprégnation de brai. La porosité ouverte mesurée par pesée hydrostatique est plus appropriée dans le cadre de ces calculs que celle qui a été déterminée grâce à la pycnométrie à l'hélium. En effet, une molécule d'eau est plus représentative d'une molécule de brai, en volume, qu'un atome d'hélium. Deux valeurs de rendements d'imprégnation sont reportées dans le Tableau 2 :  $Rdt_{pycno}(I)$  est calculé avec la valeur de porosité mesurée par pycnométrie à l'hélium,  $Rdt_{hydro}(I)$  avec celle de porosité mesurée par pesée hydrostatique, la densité vraie de M50 à 200°C étant 1,26. Quel que soit type de rendement considéré, les interprétations tirées des comparaisons entre deux échantillons sont les mêmes. Les valeurs absolues  $Rdt_{hydro}(I)$  sont plus représentatives des valeurs de rendement d'imprégnation habituellement notées dans la littérature, ce sont donc ces valeurs qui sont commentées.

L'imprégnation sous pression modérée des échantillons pré-densifiés à 1,25 (F et J du Tableau 2) est bonne, d'après les valeurs de rendement d'imprégnation calculées à partir de la densité hydrostatique (94 et 99%). Dans le cas des échantillons pré-densifiés à 1,34 (I et H du Tableau 2), le rendement d'imprégnation sous pression atmosphérique est du même ordre de grandeur que le rendement d'imprégnation sous pression modérée. Les valeurs de ces rendements d'imprégnation, calculés dans les échantillons pré-densifiés à 1,34, sont inférieures d'environ 10% aux valeurs des rendements d'imprégnation calculés dans les échantillons pré-densifiés à 1,25 (F et J du Tableau 2). Ceci montre que l'imprégnation dans les échantillons de préforme 3D trop fortement pré-densifiés est moins efficace.

| échantillon | Traitement<br>subi               | $d_{app}$<br>(géom) | $d_{vr}$<br>(pycno) | $Po_{pycno}$<br>% | $Rdt_{pycno}(I)$<br>% | $Po_{hydro}$<br>% | $Rdt_{hydro}(I)$<br>% |
|-------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
| I           | brut                             | 0,79                | 1,80                | 56                |                       |                   |                       |
|             | caléfaction + graphitisation     | 1,33                | 1,94                | 31                |                       | 26                |                       |
|             | Imprégnation de M50 sous 0,1 MPa | 1,61                | 1,73                | 7                 | 72                    | 2                 | 87 ± 2                |
| H           | brut                             | 0,79                | 1,80                | 56                |                       |                   |                       |
|             | caléfaction + graphitisation     | 1,34                | 1,94                | 31                |                       | 26                |                       |
|             | Imprégnation de M50 sous 5 MPa   | 1,64                | 1,75                | 6                 | 70                    | 1                 | 83 ± 2                |
| F           | brut                             | 0,79                | 1,80                | 56                |                       |                   |                       |
|             | caléfaction + graphitisation     | 1,24                | 1,91                | 35                |                       | 30                |                       |
|             | Imprégnation de M50 sous 5 MPa   | 1,57                | 1,66                | 5                 | 86                    | 2                 | 99 ± 2                |
| J           | brut                             | 0,79                | 1,80                | 56                |                       |                   |                       |
|             | caléfaction + graphitisation     | 1,25                | 1,93                | 35                |                       | 30                |                       |
|             | Imprégnation de M50 sous 5 MPa   | 1,59                | 1,71                | 7                 | 79                    | /                 | 94 ± 2                |

**Tableau 2 - Caractéristiques et rendement d'imprégnation de divers échantillons 3D pré-densifiés par caléfaction, puis imprégnés par M50**

### III.3.b. Pyrolyse, carbonisation et graphitisation

Le rendement massique en carbone de M50 pyrolysé vaut 15% dans l'échantillon J de 3D + cal crt (Tableau 3), 71% dans un échantillon de préforme Novoltex (chapitre suivant) et 68% en l'absence de préforme (chapitre 2). Le rendement en carbone du brai seul est du même ordre de grandeur que celui du brai dans le renfort Novoltex et quatre à cinq fois plus élevé que celui du brai dans un échantillon de 3D + cal crt. Cela signifie que, lors de la pyrolyse, l'expulsion du brai hors de la préforme 3D pré-densifiée par caléfaction est très importante. Dans le renfort Novoltex, le brai n'est pas expulsé hors de l'échantillon.

| échantillon | Traitement<br>subi            | $d_{app}$<br>(géom) | $d_{vr}$<br>(pycno) | Po<br>% | Po <sub>hydro</sub><br>% | Rdt <sub>hydro</sub> (l)<br>% | CY (brai dans CC)<br>% |
|-------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|---------|--------------------------|-------------------------------|------------------------|
| J           | brut                          | 0,79                | 1,80                | 56      |                          |                               |                        |
|             | caléfaction + graphitisation  | 1,25                | 1,93                | 35      | 30                       |                               |                        |
|             | Imprégnation de M50 sous 5MPa | 1,59                | 1,71                | 7       |                          | 94 ± 2                        |                        |
|             | Pyrolyse sous 5MPa -> 700°C   | 1,26                | 1,83                | 31      | 26                       |                               | 15                     |

**Tableau 3 - Caractéristiques, rendements d'imprégnation et de pyrolyse d'un échantillon 3D pré-densifié par caléfaction, imprégné par M50 et pyrolysé à 700°C**

Le rendement en carbone du brai étant très faible dans une préforme 3D, la densification du renfort 3D sous pression modérée donne des résultats médiocres en ce qui concerne la densité apparente du composite final (Tableau 4). Deux échantillons ont été densifiés par M50 en deux cycles. L'échantillon E est pré-densifié à 1,34. L'échantillon M est pré-densifié à 1,03 et n'a pas subi de traitement de graphitisation après caléfaction. La densité apparente,  $d_{app}$ (calc), de chacun des échantillons a été calculée à chaque cycle à partir des caractéristiques mesurées expérimentalement à l'étape précédente.

Le rapport entre la densité apparente expérimentale et la densité apparente théoriquement attendue vaut 86 et 88% pour l'échantillon E. Ce rapport est faible. La densité apparente du composite augmente d'ailleurs très peu : de 1,34 après pré-densification à 1,38 après la première densification par M50 et à 1,41 après la seconde densification par M50. La densification par M50, sous pression modérée, de préforme 3D pré-densifiée par caléfaction est un procédé peu efficace, notamment pour atteindre de hautes densités telles que 1,8.

Des résultats identiques ont été obtenus avec le brai A240 (dont la teneur en soufre favorise pourtant la réticulation) et avec le brai ARA24R (dont le rendement en carbone est élevé).

Quant aux résultats obtenus avec l'échantillon M, il n'est possible de comparer densité théorique et densité expérimentale qu'à la seconde densification par M50. En effet, la préforme pré-densifiée par caléfaction n'est pas traitée à 2500°C avant la première densification par M50. La densité du dépôt de caléfaction varie donc pendant la phase de graphitisation de M50. En ce qui concerne la seconde densification par M50, le rapport entre densité expérimentale et densité calculée est encore plus faible (83%) que pour l'échantillon E. L'expulsion du brai est plus importante dans un composite de faible densité apparente (1,06) que dans un composite plus dense (1,38).

| échantillon | Traitement<br>subi           | d <sub>app</sub><br>(géom) | d <sub>vr</sub><br>(pycno) | Po<br>% | d <sub>app</sub><br>(calc) | d <sub>app</sub> (géom)/d <sub>app</sub> (calc)<br>% |
|-------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------|----------------------------|------------------------------------------------------|
| E           | brut                         | 0,79                       | 1,80                       | 56      |                            |                                                      |
|             | caléfaction + graphitisation | 1,34                       | 1,92                       | 30      |                            |                                                      |
|             | 1° IPCG M50                  | 1,38                       | 1,92                       | 28      | 1,59                       | 86                                                   |
|             | 2° IPCG M50                  | 1,41                       | 2,00                       | 29      | 1,61                       | 88                                                   |
| M           | brut                         | 0,79                       | 1,80                       | 56      |                            |                                                      |
|             | caléfaction                  | 1,03                       | 1,82                       | 43      |                            |                                                      |
|             | 1° IPCG M50                  | 1,06                       | 1,97                       | 46      | /                          | /                                                    |
|             | 2° IPCG M50                  | 1,19                       | 1,95                       | 39      | 1,44                       | 83                                                   |

Tableau 4 - Caractéristiques de deux échantillons 3D + caléfaction, densifiés deux fois par M50

### III.3.c. Discussion

Il est reconnu que les pores de l'architecture 3D orthogonale sont faiblement interconnectés les uns avec les autres et uniquement par leurs sommets [1998Fitzer]. Ceci explique bien les difficultés rencontrées pour densifier ces préformes.

L'imprégnation de brai liquide est satisfaisante dans les préformes 3D faiblement pré-densifiées et incomplète dans les préformes 3D fortement pré-densifiées. Ce qui pénalise le procédé de densification des préformes 3D par du brai liquide n'est cependant pas l'étape d'imprégnation, mais l'étape de pyrolyse. L'expulsion du brai hors de la préforme 3D, pendant la pyrolyse, est probablement liée non seulement à la faible interconnexion des pores, mais aussi à leur morphologie. Les pores de la préforme 3D orthogonale sont des parallélépipèdes de plusieurs centaines de micromètres de côté. Pendant la pyrolyse, le brai s'enrichit en molécules aromatiques et devient très visqueux. Il est possible que les gaz, bloqués par le brai, s'accumulent dans ces grands pores, d'autant plus que l'interconnexion des pores est faible. A partir d'une valeur seuil, la pression de gaz de pyrolyse dans les pores est vraisemblablement si élevée que les gaz sont soudainement évacués avec force et repoussent le brai jusqu'à leur évacuation à la surface de l'échantillon. La pression de pyrolyse utilisée ici n'est pas suffisante pour s'opposer à l'expulsion du brai.

### III.4. Densification de préformes 3D pré-densifiées par des mélanges de M50 et poudre carbonée

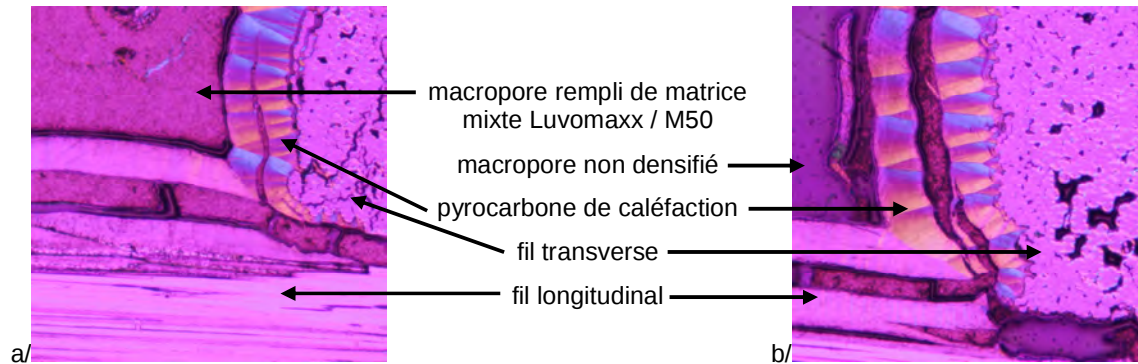
Le problème qu'il faut résoudre en priorité pour améliorer la densification de préforme 3D par le brai est l'expulsion du brai pendant la pyrolyse. Dans le cadre de cette thèse, il n'est pas possible d'appliquer une forte pression de pyrolyse. D'autres solutions ont alors été proposées : par exemple faciliter l'évacuation des gaz de pyrolyse, ou bien réduire la taille des macropores dans lesquels s'accumulent les gaz de pyrolyse. L'introduction de poudres carbonées dans le brai pourrait permettre d'atteindre ces objectifs. Les pastilles de mélange A240 + graphite G545 et de mélange M50 + Luvomaxx ne se transforment pas en mousse, alors que c'est le cas pour les pastilles de brai seul (Chapitre 2). Les gaz de pyrolyse pourraient être évacués hors de l'échantillon en circulant à la surface des particules carbonées dispersées dans le brai [1994Kanno] [1997Kanno].

Les noirs de carbone Ketjenblack (KB) en particulier ont une surface spécifique très importante [1997Kanno] [2002Carmier] et sont efficaces dès 5%<sub>m</sub> pour limiter le moussage des brais [1997Kanno] [2001Dumont]. L'échantillon Q (Tableau 5) est issu du bloc 3D + cal Ig et sa densité apparente vaut 1,45. Sa densification par le mélange M50 + Ketjenblack permet d'augmenter la densité apparente de 0,02 seulement. Le rapport entre densité expérimentale (1,47) et densité calculée (1,68) est de 88%, soit du même ordre de grandeur que les rapports obtenus pour la densification par M50 seul (échantillon E du Tableau 4). L'ajout de Ketjenblack n'est pas suffisant ici pour réduire l'expulsion du brai pendant la pyrolyse.

| échantillon | Traitement<br>subi         | d <sub>app</sub><br>(géom) | d <sub>vr</sub><br>(pycno) | Po<br>% | d <sub>app</sub><br>(calc) | d <sub>app</sub> (géom)/d <sub>app</sub> (calc)<br>% |
|-------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------|----------------------------|------------------------------------------------------|
| O           | brut                       | 0,79                       | 1,80                       | 56      |                            |                                                      |
|             | caléfaction + graphitation | 1,34                       | 1,97                       | 32      |                            |                                                      |
|             | APS Luvomaxx               | 1,45                       | 1,95                       | 26      |                            |                                                      |
|             | IPCG M50                   | 1,50                       | 1,98                       | 24      | 1,66                       | 90                                                   |
| Q           | brut                       | 0,79                       | 1,80                       | 56      |                            |                                                      |
|             | caléfaction + graphitation | 1,45                       | 1,93                       | 25      |                            |                                                      |
|             | IPCG M50-KB                | 1,47                       | 1,95                       | 24      | 1,68                       | 88                                                   |

**Tableau 5 - Caractéristiques des échantillons 3D pré-densifiés par caléfaction, puis densifiés par M50 en présence de poudre carbonée**

L'aspiration de poudres submicroniques (APS) de noir de carbone Luvomaxx permet de remplir fortement la porosité de la préforme Novoltex [2007Andreani]. Une imprégnation de particules de Luvomaxx en suspension pourrait diminuer la taille des macroposités et faciliter l'évacuation des gaz de pyrolyse à la surface de ces particules jusqu'à la surface du composite. La densité de l'échantillon O (Tableau 5) augmente de 1,34 après pré-densification à 1,45 après APS de Luvomaxx, sa porosité ouverte diminue de 32 à 26%. Ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus par une et même deux densifications avec M50 (échantillon E du Tableau 5). La densification par M50 de l'échantillon O imprégné de Luvomaxx augmente sa densité apparente à 1,50 et réduit sa porosité à 24%. Le rapport entre la densité expérimentale et la densité calculée est de 90%. C'est le meilleur résultat obtenu pour la densification de préforme 3D par M50 sous pression modérée.



**Figure 10 - Echantillon O = 3D + caléfaction + Luvomaxx + M50 :**

a/ octet du haut rempli de matrice mixte Luvomaxx / M50 ;

b/ octet du cœur contenant de la matrice mixte Luvomaxx / M50 dans les fissures

L'observation microscopique d'une coupe de cet échantillon révèle que les particules de Luvomaxx sont réparties de façon hétérogène (Figure 10). Les pores des faces supérieures et latérales de l'échantillon (par rapport à sa position dans le dispositif d'APS) sont complètement remplis

de particules de Luvomaxx et de carbone ex-brai M50. Le cœur de l'échantillon contient très peu de particules de Luvomaxx, ces dernières sont situées dans les petites porosités du matériau, c'est-à-dire dans les décohésions de la matrice ex-caléfaction et entre des fils voisins allant dans des directions différentes. La taille des particules de Luvomaxx est vraisemblablement trop importante pour que la poudre remplisse, de façon homogène, les macroporosités d'un échantillon de préforme 3D pré-densifié par caléfaction.

## **Conclusion**

Plusieurs difficultés ont été rencontrées lors de cette étude concernant la densification sous pression modérée d'une préforme 3D orthogonale.

Tout d'abord, cette architecture fibreuse n'est pas adaptée à la manipulation d'échantillons de petite taille convenant aux expériences de laboratoire. Des solutions ont été adoptées pour limiter la désorganisation des fils à l'échelle des échantillons. La rigidification par imprégnation et séchage de résine fugitive PMMA a permis la découpe d'échantillons dans un grand volume de préforme. Quant au maintien de l'architecture fibreuse pendant la densification, deux méthodes ont été proposées. Le protocole choisi consiste à figer l'architecture avec une pré-densification par caléfaction, puis à densifier les échantillons par du brai.

L'efficacité de la densification de préforme 3D par du brai liquide est limitée par le phénomène d'expulsion du brai hors de la préforme pendant la pyrolyse et, dans le cas d'une préforme fortement pré-densifiée par caléfaction, par une imprégnation incomplète. Ainsi chaque cycle de densification par M50 n'apporte qu'un faible gain en densité apparente par rapport à la valeur attendue.

Pour améliorer la densification de la préforme 3D sous pression modérée, il faut surtout limiter l'expulsion du brai hors de la préforme. Le procédé HIPIC, utilisé par les industriels pour densifier la préforme 3D, permet de s'affranchir des problèmes rencontrés. En effet, une forte pression (100 MPa) pousse le brai à mieux imprégner la préforme et limite le volume des gaz de pyrolyse qui expulsent le brai hors de la préforme. Sous pression modérée, l'expulsion du brai hors de la préforme peut être limitée par : la maîtrise de l'évacuation des gaz de pyrolyse et/ou la réduction de volume des macropores.

L'ajout de noirs de carbone Ketjenblack (devant limiter le moussage) à la poudre de brai n'a pas permis d'augmenter le gain en densité apparente. En revanche, la co-pyrolyse de M50 avec les noirs de carbone Luvomaxx (devant limiter le moussage et créer des chemins de diffusion des gaz de pyrolyse) est plus efficace que la pyrolyse de M50 seul. L'inconvénient du composite obtenu est son inhomogénéité : les particules de Luvomaxx sont infiltrées seulement dans les bords de l'échantillon. Des particules de plus petite taille pourraient permettre d'imprégner la préforme à cœur et de façon homogène et d'obtenir ainsi de meilleurs résultats.

**Perspectives envisageables pour la densification des préformes 3D**

Le volume des macropores pourrait être réduit réalisant un cycle de densification par un précurseur thermodurcissable seul ou en mélange avec le brai. Contrairement au brai qui reste plastique pendant la pyrolyse et peut être expulsé hors de la préforme, la résine phénolique, par exemple, se solidifie pendant la pyrolyse. Le résidu carboné ex-résine phénolique pourrait ainsi fractionner les macropores. Les gaz de pyrolyse du brai pourraient circuler à la surface du résidu carboné vers les bords de l'échantillon sans s'accumuler au sein de la préforme.

Une vitesse de montée en température très lente pourrait favoriser la diffusion des gaz de pyrolyse dans le brai par rapport à leur production et limiter ainsi l'expulsion du brai hors de la préforme.

## Annexes

| Traitement subi | $d_{app}$ | $d_{vr}$ | Po % | $FWHM_D$ $cm^{-1}$ |
|-----------------|-----------|----------|------|--------------------|
| <b>brute</b>    | 0,79      | 1,80     | 56   | 175                |
| <b>1100°C</b>   |           | 1,79     |      | 176                |
| <b>2500°C</b>   |           | 1,90     |      | 48                 |

$FWHM_D$  = largeur à mi-hauteur de la bande D (MSR)

Tableau 6 - Caractéristiques de la préforme 3D, brute, traitée à 1100°C et à 2500°C

| Traitement subi           | Echantillon    | $d_{app}$<br>géom | $d_{vr}$<br>pyc He | Po (%)<br>géom + pyc He | $d_{vr}$ (caléfaction)<br>géom + pyc He |
|---------------------------|----------------|-------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------------------------|
| <b>3D brute</b>           | <b>moyenne</b> | <b>0,79</b>       | <b>1,80</b>        | <b>56</b>               | <b>/</b>                                |
| <b>caléfaction longue</b> | 03-3           | 1,45              | 1,89               | 23                      | 2,01                                    |
|                           | 03-4           | 1,48              | 1,91               | 23                      | 2,06                                    |
|                           | 03-5           | 1,46              | 1,88               | 23                      | 1,99                                    |
|                           | 03-6           | 1,47              | 1,90               | 23                      | 2,04                                    |
|                           | <b>moyenne</b> | <b>1,46</b>       | <b>1,90</b>        | <b>23</b>               | <b>2,02</b>                             |
| <b>graphitisation</b>     | 03-3           | 1,45              | 1,93               | 25                      | 1,97                                    |
|                           | 03-4           | 1,48              | 1,92               | 23                      | 1,94                                    |
|                           | 03-5           | 1,45              | 1,93               | 25                      | 1,98                                    |
|                           | 03-6           | 1,46              | 1,93               | 25                      | 1,98                                    |
|                           | <b>moyenne</b> | <b>1,46</b>       | <b>1,93</b>        | <b>24</b>               | <b>1,97</b>                             |

Tableau 7 - Caractéristiques des échantillons de 3D pré-densifiés par une caléfaction longue, puis graphités

(géom = mesure géométrique ; poro Hg = porosimétrie au mercure ; pyc He = pycnométrie à hélium)



## Chapitre 4

### Densification de préformes aiguilletées

|                                                                          |            |
|--------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Introduction.....</b>                                                 | <b>113</b> |
| <b>I. Pré-densifications.....</b>                                        | <b>113</b> |
| I.1. Préforme Novoltex .....                                             | 113        |
| I.2. Pré-densification par du brai mésophasique .....                    | 114        |
| I.3. Imprégnation de poudres en suspension .....                         | 115        |
| I.3.a. Caractérisation des poudres carbonées.....                        | 115        |
| I.3.b. Mise en suspension des poudres .....                              | 116        |
| I.3.c. Imprégnation des poudres en suspension.....                       | 116        |
| I.4. Pré-densification par caléfaction .....                             | 118        |
| I.5. Comparaison des échantillons pré-densifiés.....                     | 119        |
| <b>II. Densifications par le brai M50 .....</b>                          | <b>121</b> |
| II.1. Etude de la densification des différents composites.....           | 121        |
| II.1.a. Evolution théorique de la densité apparente des composites ..... | 121        |
| II.1.b. Suivi expérimental de la densité apparente des composites .....  | 123        |
| II.2. Etude de la microstructure des composites .....                    | 126        |
| II.2.a. Préforme Novoltex + M50.....                                     | 126        |
| II.2.b. Préforme Novoltex + Luvomaxx + M50 .....                         | 129        |
| II.2.c. Préforme Novoltex + ARA24R + Luvomaxx + M50 .....                | 132        |
| II.2.d. Préforme Novoltex + caléfaction + M50 .....                      | 135        |
| II.3. Conductivité thermique des composites élaborés.....                | 140        |
| <b>Conclusion .....</b>                                                  | <b>141</b> |
| <b>Annexes.....</b>                                                      | <b>143</b> |



## **Introduction**

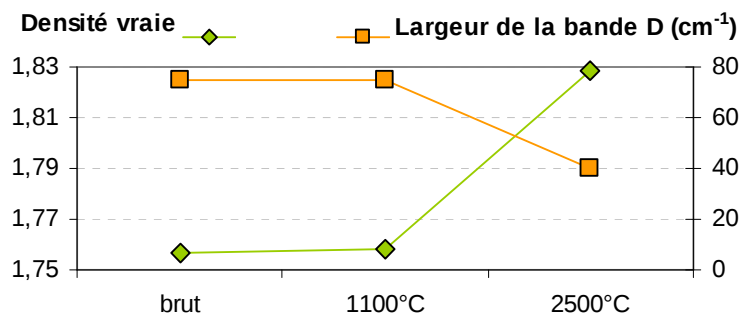
Ce chapitre concerne la densification hybride des préformes aiguilletées Novoltex. Trois techniques de pré-densification ont été choisies : caléfaction (voie gazeuse), imprégnation de brai mésophasique (voie liquide), imprégnation de poudres par IEP ou APS (voie solide). Chacune des techniques de pré-densification a été évaluée en fonction des caractéristiques de la préforme pré-densifiée obtenue. Le protocole le plus efficace pour densifier les préformes par des poudres a été sélectionné à la suite de nombreuses expériences explicitées dans la suite. Quatre cycles de densification par le brai isotrope M50 sous pression modérée ont été menés sur trois préformes Novoltex pré-densifiées et sur une préforme Novoltex brute.

Dans ce chapitre, l'évolution des préformes Novoltex en fonction de la température de traitement est caractérisée. L'intérêt des pré-densifications des préformes est ensuite discuté. Enfin la densification des préformes pré-densifiées, en quatre cycles par du brai liquide, est décrite et les composites issus des procédés hybrides innovants sont comparés au simple composite Novoltex + M50.

## **I. Pré-densifications**

### **I.1. Préforme Novoltex**

L'évolution, en fonction de la température, des caractéristiques de la préforme Novoltex est la même que pour la préforme 3D. La densité des fibres et la quantité de défauts structuraux, révélée par la largeur à mi-hauteur de la bande D, ne varient pas significativement entre l'état brut et après le traitement à 1100°C (Figure 1). Par contre, la densité augmente et la quantité de défauts de structure diminue après le traitement à 2500°C. Les fibres ont vraisemblablement été traitées, pendant leur élaboration, à une température comprise entre 1100 et 2500°C. Ici, le traitement à 2500°C entraîne une diminution de la quantité de défauts structuraux, par rapport au réseau graphitique, dans la section transverse des fibres. Cette réorganisation structurale en domaines graphitiques, se traduit par un retrait volumique et donc une augmentation de la densité vraie. Les valeurs des résultats de pycnométrie et de MSR sont récapitulées en annexe (Tableau 4, p143).



**Figure 1 - Densité vraie et largeur à mi-hauteur de la bande D des spectres MSR pour les fibres issues de préformes Novoltex à l'état brut, carbonisé à 1100°C et graphité à 2500°C**

## I.2. Pré-densification par du brai mésophasique

Huit préformes Novoltex ont été pré-densifiées par ARA24R. Les moyennes de densité apparente, densité vraie et porosité des composites Novoltex + ARA24R avant imprégnation, après carbonisation à 1100°C et après graphitisation à 2500°C sont récapitulées à la Figure 2. La dispersion des mesures est assez faible ( $\pm 0,03$  pour la densité et  $\pm 0,8\%$  pour la porosité).

Le composite Novoltex + ARA24R carbonisé à 1100°C a des caractéristiques très proches de celles du composite Novoltex + ARA24R élaboré par M. Dumont et carbonisé à 1400°C ( $d_{app} = 1,13$  ;  $d_{vr} = 1,97$  ;  $Po = 42\%$ ) [2001Dumont]. Le composite graphité Novoltex + ARA24R est encore assez poreux (47%), puisque seulement 37% de la porosité du renfort Novoltex est comblée. Pendant la graphitisation du composite Novoltex + ARA24R, sa densité apparente ne varie presque pas (de 1,13 à 1,12) et sa densité vraie augmente (de 1,96 à 2,11), ce qui implique une augmentation de la porosité ouverte du matériau (de 42 à 47%). L'augmentation de la densité vraie du composite est due à l'augmentation de la densité vraie des fibres et de la matrice ex-ARA24R.

La densité vraie de la matrice ex-ARA24R à 1100°C (2,10) et à 2500°C (2,31) est calculée à partir la densité vraie des composites, grâce à la formule démontrée au chapitre 1 :

$$d_{vr}(matrice) = \frac{m(CC) - m(fibres)}{m(CC)/d_{vr}(CC) - m(fibres)/d_{vr}(fibres)}$$

Cette évolution est due à la graphitisation et se traduit par un retrait de la matrice et donc une ouverture des pores formés lors de la pyrolyse. Il est évident que la densité vraie de la matrice ex-ARA24R graphitée, supérieure à la densité vraie du graphite (environ 2,2) est surévaluée, pour les mêmes raisons que dans le cas de la caléfaction. L'analyse de la distribution de taille de pores dans le composite Novoltex + ARA24R graphité indique qu'il y a deux populations de pores dont la taille est centrée sur 2 et 60  $\mu m$ .

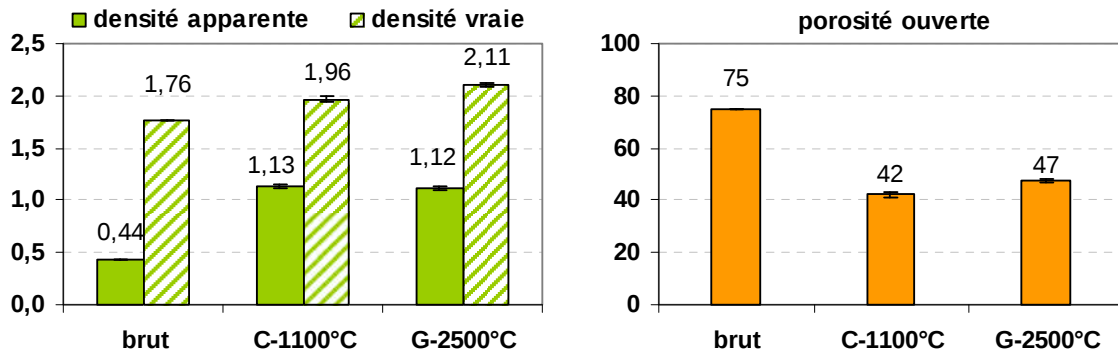


Figure 2 - Caractéristiques des composites Novoltex + ARA24R à l'état brut (préforme seule), carbonisé et graphité

### 1.3. Imprégnation de poudres en suspension

#### 1.3.a. Caractérisation des poudres carbonées

Les quatre poudres pré-sélectionnées (cf chapitre 1) sont caractérisées (Tableau 1) afin de prévoir et de comprendre l'efficacité de l'imprégnation de ces poudres. Aquadag 18% étant une suspension commerciale de poudre de graphite (18%*m*), elle a été séchée à 110°C, broyée, puis traitée à 1000°C sous diazote avant toute caractérisation.

| poudre<br>nom<br>fournisseur  | noir de carbone<br><b>Luvomaxx</b> MT N-991<br>Lehmann & Voss | noir de carbone<br><b>Ketjenblack</b> EC-600 JD<br>Azko Nobel | graphite<br><b>G545</b><br>Graphoil Co                | graphite<br><b>Aquadag 18%</b><br>Acheson                                     |
|-------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| <b>MEB</b>                    | particules sphériques<br>0,2 < Ø < 0,6 µm                     | particules sphériques<br>agglomérées<br>Ø ≈ 500 nm            | particules lamellaires<br>5 < L < 10 µm<br>e ≈ 1-2 µm | particules lamellaires<br>dimensions < dim(G545)<br>présence de C isotrope? * |
| <b>DRX</b>                    | pic large, faible, bruité<br>autour de 2θ = 25°               | pic large, faible, bruité<br>autour de 2θ = 25°               | pics fins<br>à 2θ = 26,5° - 54,5°                     | pics assez fins *<br>à 2θ = 26,5° - 44,5° - 54,5°                             |
| <b>Pycnomètre</b>             | densité = 1,90                                                | densité = 2,13                                                | densité = 2,28                                        | densité = 2,20 *                                                              |
| <b>BET</b><br>aire spécifique | 8 m²/g                                                        | 150 m²/g                                                      | 7 m²/g                                                | /                                                                             |

\* sur suspension séchée 2 jours à 110°C, puis broyée et traitée à 1000°C sous azote

**Tableau 1 - Caractéristiques des poudres carbonées**

Les diffractogrammes, obtenus par DRX, des noirs de carbone sont bruités et présentent un pic large à la position du pic 002 du graphite, ce qui indique que le carbone est très peu organisé. Les pics sur les diffractogrammes de G545 et d'Aquadag 18% séché et traité à 1000°C sont fins et correspondent à une structure graphitique. Les densités vraies mesurées sont celles attendues pour Luvomaxx (1,90), G545 (2,28) et Aquadag 18% (2,20), compte tenu de leurs structures carbonées respectives. La densité vraie mesurée de Ketjenblack (2,13) correspond plutôt à une densité de poudre de graphite (environ 2,2) qu'à une densité de noir de carbone (environ 1,8). Dans la littérature, la densité vraie des noirs de carbone Ketjenblack est mesurée à 1,99 et 2,11 dans [1997Kanno] ; à 1,92 dans [2002Carmier]. Cette forte densité pour un noir de carbone, mesurée ici à 2,13, est probablement due à la morphologie de Ketjenblack : il s'agit de particules microporeuses, dont la surface spécifique est très grande. La densité des particules de Ketjenblack est déterminée par pycnométrie à l'hélium, dans les limites que cette technique impose.

Les techniques retenues ici pour l'imprégnation de poudres en suspension, sont l'aspiration de poudres submicroniques (APS) et l'imprégnation par électrophorèse (IEP). Pour ces deux techniques, il est préférable d'utiliser des particules sphériques dont le diamètre est inférieur au micromètre (afin de favoriser la mobilité des particules dans les porosités intra-fils et inter-fils et par conséquent de favoriser le remplissage de la préforme). D'après les observations au MEB, les noirs de carbone Luvomaxx et Ketjenblack remplissent ces critères, alors que les particules de graphite sont sous forme de plaquettes de dimensions variables. Il est prévisible que les suspensions de particules de graphite, dont la longueur est de l'ordre de plusieurs micromètre, imprèneront moins efficacement les préformes fibreuses que les suspensions de noirs de carbone.

Pour réaliser une APS ou une IEP, il est nécessaire de mettre les poudres sèches (Luvomaxx, Ketjenblack, G545) en suspension, grâce à un agent dispersant. Or la quantité de dispersant nécessaire à la mise en suspension dépend en partie de la surface spécifique des particules. La surface spécifique mesurée pour les particules de Luvomaxx ou G545 est 15 fois inférieure à la

surface spécifique mesurée ici pour les particules de Ketjenblack. Ainsi il sera **a priori** plus difficile de disperser les particules de Ketjenblack dans une suspension que les particules de Luvomaxx ou de G545.

### ***1.3.b. Mise en suspension des poudres***

Les propriétés recherchées pour une suspension destinée à l'APS ou l'IEP sont : la stabilité (la poudre ne doit pas sédimenter), l'homogénéité (les particules ne doivent pas former d'agglomérats), une forte concentration (pour l'IEP seulement, afin d'optimiser le rendement d'imprégnation).

Les formulations réalisées sur la base de la formulation de la suspension de Luvomaxx  $S_L$ , ont été ramenées à 50 mL de solvant et sont présentées dans le Tableau 2. La fraction de poudres, utilisée pour des suspensions contenant la même quantité de dispersant, ne respecte pas une proportionnalité stricte vis-à-vis de la surface spécifique des poudres. Néanmoins l'influence de la surface spécifique des particules sur la formulation est évidente. Il est difficile de mettre en suspension la poudre de Ketjenblack dans l'eau. L'éthanol favorisant la dispersion de ce noir de carbone microporeux dans l'eau [2008Lefevre], la mise en suspension de Ketjenblack a été réalisée dans un solvant de 50%<sub>m</sub> d'eau distillée et 50%<sub>m</sub> d'éthanol (suspension  $S_{K1}$ ). Malgré cela, la masse de Ketjenblack mise en suspension est bien inférieure à la masse de Luvomaxx : à partir de 7%<sub>m</sub> de Ketjenblack dans la suspension (suspension  $S_{K2}$ ), de grands agglomérats de particules se forment et la suspension n'est plus fluide. La suspension  $S_G$  contient 9%<sub>m</sub> de particules de graphite G545. Il est possible qu'une suspension plus concentrée en graphite G545 soit réalisable, mais 5 g de particules de graphite correspondent à un volume supérieur au volume poreux des échantillons de Novoltex, la suspension  $S_G$  a donc été jugée suffisamment concentrée pour l'APS.

| Poudre      | Suspension | m(poudre)<br>g | m(eau)<br>g | m(éthanol)<br>g | m(BYK 181)<br>g | stabilité /<br>homogénéité |
|-------------|------------|----------------|-------------|-----------------|-----------------|----------------------------|
| Luvomaxx    | $S_L$      | 50             | 50          | /               | 1,3             | +                          |
| Ketjenblack | $S_{K1}$   | 2,5            | 25          | 25              | 1,3             | +                          |
| Ketjenblack | $S_{K2}$   | 3,5            | 25          | 25              | 1,3             | -                          |
| G545        | $S_G$      | 5              | 50          | /               | 1,3             | +                          |

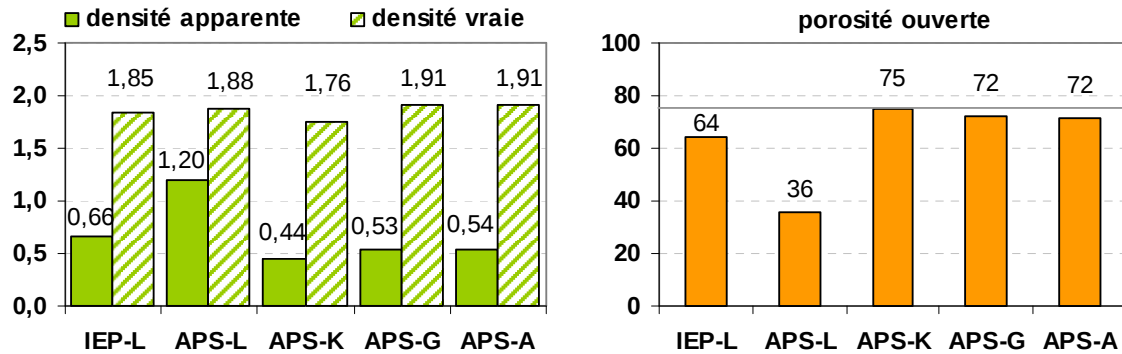
**Tableau 2 - Mise en suspension des poudres**

### ***1.3.c. Imprégnation des poudres en suspension***

Dans ce paragraphe, les expériences d'APS sont assistées par pression. Les caractéristiques des préformes Novoltex imprégnées de charges sont reportées dans les histogrammes de la Figure 3.

L'efficacité des techniques d'IEP et d'APSP est comparée ici pour l'imprégnation de Luvomaxx, puisque c'est la suspension qui est assez concentrée en charges pour l'IEP. La quantité de particules de Luvomaxx imprégnées dans la préforme Novoltex est plus importante avec la

technique d'APSP (densité apparente de 1,20 et porosité de 36%) qu'avec l'IEP (densité apparente de 0,66 et porosité de 64%). L'imprégnation par IEP de G545 et d'Aquadag 18% est du même ordre en terme de prise de masse, donc de densité apparente. L'IEP n'est pas adaptée à la densification de préformes épaisses, d'après ces trois résultats obtenus avec cette technique, dans la configuration schématisée au paragraphe **II.1.c. Imprégnation de poudres en suspension** du chapitre 1.



**Figure 3 - Caractéristiques des préformes Novoltex infiltrées de poudres avant et après traitement à 2500°C** (L=Luvomaxx ; K=Ketjenblack ; G=G545 ; A=Aquadag 18% ; ligne continue = porosité du renfort Novoltex)

L'imprégnation de Ketjenblack par APSP n'a pas entraîné de prise de masse et les caractéristiques finales de l'échantillon sont celles de la préforme Novoltex brute. Les expériences de caractérisation de la poudre de Ketjenblack laissent supposer que les particules submicroniques sont associées en agglomérats (Tableau 1, p115). Ces derniers ont été observés en MEB dans la poudre sèche et les mesures au granulomètre ne permettent de mesurer que la taille des agglomérats (de l'ordre de quelques dizaines de micromètres) dans la suspension de Ketjenblack. Une dispersion de la poudre par sonification ne permet pas de détruire ces gros agglomérats. Ils restent donc probablement à la surface de la nappe supérieure de l'échantillon de Novoltex, étant trop larges pour passer entre les fils.

L'imprégnation de poudres de graphite par APSP permet d'augmenter légèrement la densité apparente (de 0,44 à 0,53-0,54), la densité vraie (de 1,76 à 1,91) et de réduire un peu la porosité (de 75 à 72%), quelle que soit la suspension utilisée. La taille des particules, plus grande dans la suspension de G545 que dans la suspension Aquadag 18%, n'a pas d'influence ici sur le rendement d'imprégnation d'une préforme Novoltex. La longueur des plaquettes de graphite est de l'ordre du micromètre, dans le cas des poudres de G545 et d'Aquadag 18%. Cette dimension limite vraisemblablement le passage des particules de graphite à travers la nappe supérieure de l'échantillon de Novoltex. Afin d'augmenter la quantité de poudre de graphite infiltrée, il faudrait disposer le renfort Novoltex tel que les nappes 2D soient parallèles à l'écoulement de la barbotine. Avec cette disposition, un renfort similaire (nappes 2D aiguilletées, de densité apparente 0,4 et avec une porosité de 77%) a été mieux infiltré par le graphite G545 (densité apparente finale de 0,78 avec une porosité finale de 60%) [2001Dumont]. Ces résultats avec le graphite restent tout de même moins intéressants que les résultats obtenus avec le noir de carbone Luvomaxx.

Après une heure d'aspiration de poudres submicroniques de Luvomaxx assistée par pression, la densité apparente de l'échantillon a fortement augmenté (de 0,44 à 1,20) et sa porosité a fortement diminué (de 75 à 36%). La densité vraie de la préforme pré-densifiée par Luvomaxx a légèrement augmenté (1,88), mais est cependant moins élevée que celle des échantillons pré-densifiés par du graphite (1,91). Or les noirs de carbone Luvomaxx sont graphitables (cf chapitre 2) et leur densité

vraie augmente jusqu'à 2,14 après traitement à 2500°C. Le traitement de graphitation du composite pré-densifié par Luvomaxx, après la première imprégnation de M50, va entraîner une augmentation de la densité vraie du Luvomaxx. Ainsi la pré-densification par les noirs de carbone Luvomaxx ne représente pas un phénomène pénalisant vis-à-vis de l'obtention d'un composite C/C haute densité.

#### 1.4. Pré-densification par caléfaction

Les caractéristiques de plusieurs échantillons Novoltex + caléfaction disponibles pour l'étude sont reportées en Figure 4 et détaillées au Tableau 5 (en annexe, p143) pour le premier lot et au Tableau 6 (en annexe, p143) pour le second lot. La densité apparente et la porosité ouverte varient de façon significative d'un échantillon Novoltex + caléfaction à l'autre ( $\pm 0,05$  en densité apparente et  $\pm 2\%$  en porosité ouverte pour le premier lot). De façon générale, le procédé de caléfaction permet de densifier fortement la préforme Novoltex, dont la porosité ouverte diminue de 75 à moins de 25%.

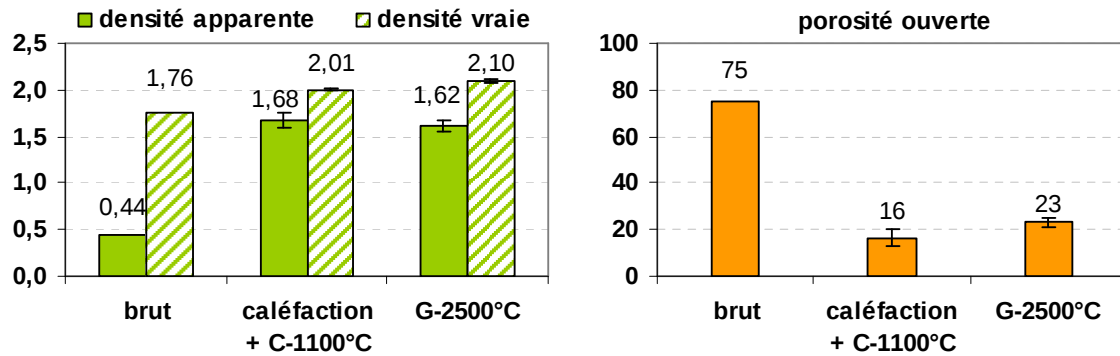


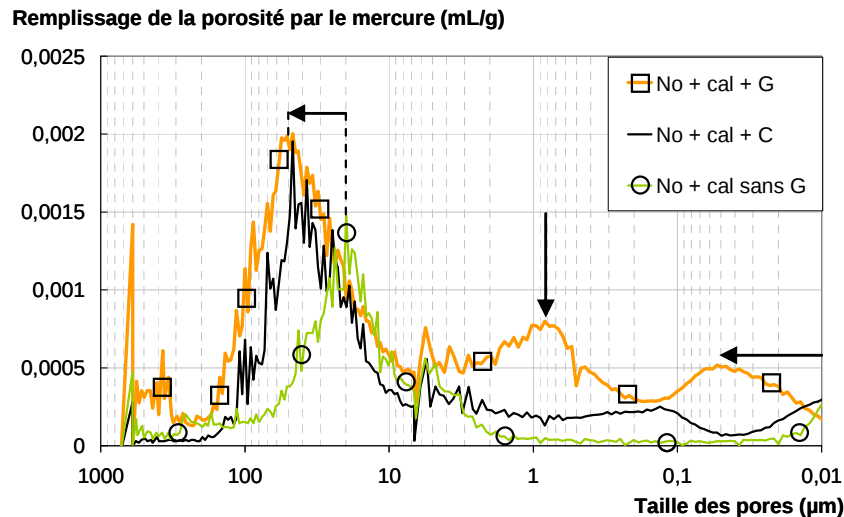
Figure 4 - Caractéristiques des composites Novoltex + caléfaction du premier lot (moyenne sur trois échantillons)

L'étude approfondie de l'évolution de la matrice de caléfaction a été réalisée sur les échantillons du second lot. La densité vraie des composites permet d'évaluer la densité vraie de la matrice ex-caléfaction graphitée ou non, grâce à la formule rappelée au paragraphe 1.2. **Pré-densification par du brai mésophasique** de ce chapitre. D'après ces calculs (Tableau 6 en annexe, p143), la densité vraie de la matrice ex-caléfaction augmente d'environ 0,10 après carbonisation, puis à nouveau d'environ 0,10 après graphitation. Ceci révèle un réarrangement du réseau carboné vers une structure graphitique. La valeur de la matrice ex-caléfaction graphitée (2,21) est sans doute surévaluée à cause des mesures de pycnométrie à hélium, comme cela a été expliqué au Chapitre 2.

La matrice ex-caléfaction graphitée comble 70% de la porosité ouverte de la préforme brute, ce qui se traduit par une forte augmentation de la densité apparente de 0,44 à 1,62 (échantillon No + cal 2).

Les distributions de taille de pores, obtenues par porosimétrie au mercure (Figure 5), permettent de vérifier si le traitement à 2500°C a ouvert les pores des composites No + cal. Avant tout traitement thermique (courbe verte à cercles), la taille de la majorité des pores est d'environ 20  $\mu\text{m}$ , une population minoritaire de très petits pores (taille < 0,01  $\mu\text{m}$ ) existe aussi. Les mesures de la porosité ouverte donnent 9% par porosimétrie au mercure. Pendant les traitements thermiques à

1100°C (courbe noire), puis à 2500°C (courbe orange à carrés), une nouvelle population de pores à la taille moyenne de 0,8 µm apparaît (flèche verticale sur la Figure 5) ; la taille moyenne des populations de pores déjà existantes augmente (à 0,05 µm pour l'une et de 20 à 50 µm pour l'autre, flèches horizontales sur la Figure 5) ; la porosité ouverte augmente d'environ 10 % (Tableau 6 en annexe, p143). Les traitements thermiques jusqu'à 2500°C permettent d'agrandir effectivement les canaux poreux, ce qui devrait faciliter une densification ultérieure par imprégnation de brai liquide.



**Figure 5 - Distribution en taille des pores dans les échantillons Novoltex + caléfaction du second lot, avant et après traitements à 1100°C et 2500°C**

### I.5. Comparaison des échantillons pré-densifiés

Suite aux différentes expériences de pré-densification, quatre échantillons ont été sélectionnés pour l'élaboration de composites C/C, en quatre cycles de densification par du brai isotrope, sous pression de pyrolyse modérée ( $P \leq 10$  MPa) :

- la préforme, notée « brut », est une préforme Novoltex brute. Le composite C/C ainsi élaboré sera la référence pour l'étude des procédés hybrides.
- la préforme cal-G est une préforme Novoltex pré-densifiée par caléfaction, puis graphitée.
- la préforme ARA-luvo est une préforme Novoltex pré-densifiée par du brai mésophasique ARA24R, puis par le noir de carbone Luvomaxx. Après un cycle de densification par ARA24R, la porosité encore importante (47% de porosité ouverte), d'où la possibilité et la nécessité de compléter la pré-densification par une imprégnation de Luvomaxx par APS.
- la préforme luvo est une préforme Novoltex uniquement pré-densifiée avec les noirs de carbone Luvomaxx, en quatre heures d'APS, afin d'infiltrer une quantité maximale de particules.

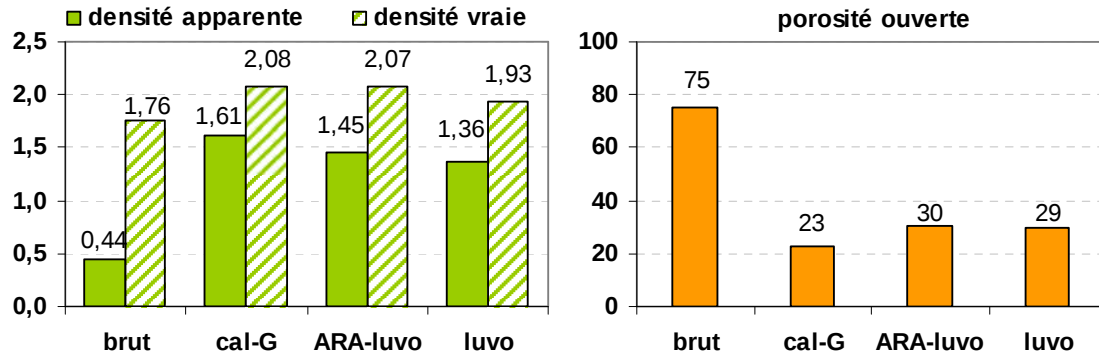


Figure 6 - Caractéristiques des préformes à densifier avec du brai liquide en quatre cycles

Les densités et la porosité des quatre échantillons sont comparées dans les histogrammes de la Figure 6. Le gain en densité apparente, grâce aux différentes pré-densifications, est très important. La pré-densification par caléfaction permet d'obtenir les meilleurs résultats en densité (apparente = 1,61 ; vraie = 2,08), ce qui se traduit par une porosité résiduelle plus faible que dans les autres échantillons. La densité apparente atteinte par la double pré-densification ARA-luvo est évidemment plus élevée (1,45) que celle obtenue uniquement par imprégnation de Luvomaxx (1,36). Le brai ARA24R, s'organisant en carbone graphitique au cours des traitements thermiques, confère aussi à la préforme ARA-luvo une densité vraie plus importante (2,07 contre 1,93) que le noir de carbone isotrope Luvomaxx. En ne considérant que la porosité résiduelle à combler, la pré-densification la plus prometteuse pour l'obtention par procédé hybride d'un composite C/C haute densité, est la caléfaction.

La distribution de taille de pores est plus favorable à une bonne imprégnation dans la préforme cal-G, car ils sont de grande taille (autour de 50  $\mu\text{m}$ ) par rapport à ceux des préformes ARA-luvo et luvo (Figure 7). Dans la préforme ARA-luvo, le volume poreux est réparti entre des pores mesurant 0,12  $\mu\text{m}$  et des pores mesurant 1,8  $\mu\text{m}$ . Dans la préforme luvo, la taille moyenne des pores est de 0,12  $\mu\text{m}$  pour la quasi-totalité du volume poreux.

Remplissage par le mercure de la porosité des Novoltex pré-densifiées (mL/g)

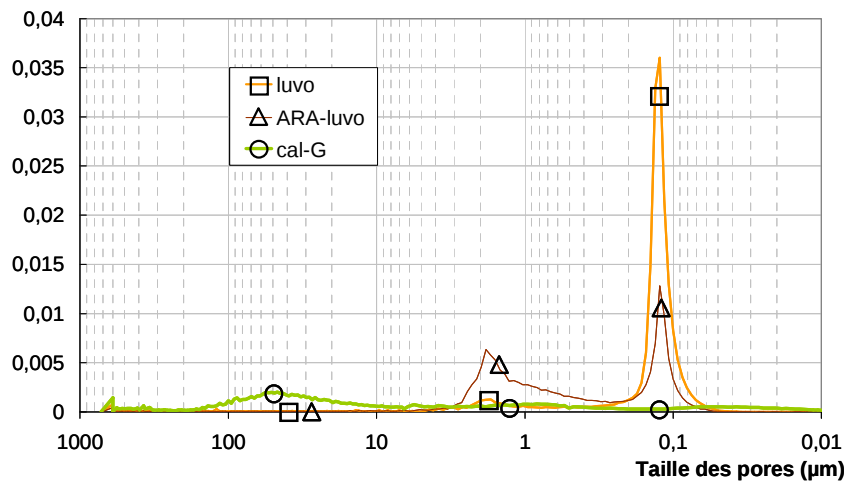


Figure 7 - Distribution de taille des pores dans les préformes pré-densifiées

## II. Densifications par le brai M50

### II.1. Etude de la densification des différents composites

L'étude de la transformation de M50 en matériau graphitique fournit des éléments (rendement en carbone, densité vraie finale) qui permettent de prévoir par le calcul la densification des différentes préformes étudiées. Le calcul de la densité apparente théoriquement atteinte pour chacun des composites a deux objectifs :

- d'une part, dans le paragraphe **II.1.a. Evolution théorique de la densité apparente des composites**, de déterminer la densité limite théorique de chacun des composites ;
- d'autre part, dans le paragraphe **II.1.b. Suivi expérimental de la densité apparente des composites**, de comparer la densité attendue et la densité mesurée, à chaque cycle de densification par M50, l'écart entre les deux valeurs révélant une imprégnation incomplète et/ou une expulsion du brai lors de la pyrolyse.

#### II.1.a. Evolution théorique de la densité apparente des composites

La densité limite théorique est calculée grâce à la formule démontrée au chapitre 1, en supposant que l'imprégnation est complète et que le brai n'est pas expulsé hors de la préforme pendant la pyrolyse :

$$d_{app}(CC)_i = d_{app}(CC)_{i-1} + \frac{Po(préforme)}{100} \times \left[ 1 - \frac{CY_{vol}}{100} \right]^{i-1} \times \frac{CY_{vol}}{100} \times d_{vr}(brai)_{2500^\circ C}$$

avec  $d_{app}(CC)_0 = d_{app}(préforme)$  et  $Po(préforme)$  la densité apparente et la porosité ouverte de la préforme brute ou pré-densifiée, selon le composite considéré

$CY_{vol}$  le rendement en carbone volumique du brai M50

$d_{vr}(brai)_{2500^\circ C} = 2,09$  la densité vraie du brai M50 graphité seul à 2500°C

Les caractéristiques des préformes sont reportées au Tableau 7 en annexe, p144. Pour les calculs de densité des composites contenant des particules de Luvomaxx, les caractéristiques de la préforme pré-densifiée ne peuvent pas être utilisées telles quelles. En effet, après la pré-densification, les particules de Luvomaxx ont une structure de noirs de carbone et après la première densification par M50, les particules de Luvomaxx sont graphitées. La différence de densité vraie entre ces deux états est de +0,24 (cf paragraphe **V.2. M50 et noir de carbone** du chapitre 2). Ainsi, pour le composite No-luvo-M50 et pour le composite No-ARA-luvo-M50, les calculs de densité sont réalisés à partir des caractéristiques du composite densifié une fois par M50, donc après la première graphitisation.

Le rendement en carbone volumique du brai M50 seul,  $CY_{vol}$  (M50 seul) = 40%, a été calculé au chapitre 3. Néanmoins, le rendement en carbone d'un brai dans une préforme peut être différent. Pour calculer le rendement volumique du brai dans une préforme Novoltex brute, il suffit d'utiliser la

formule précédente avec les résultats du premier cycle de densification du composite de référence No-M50 :

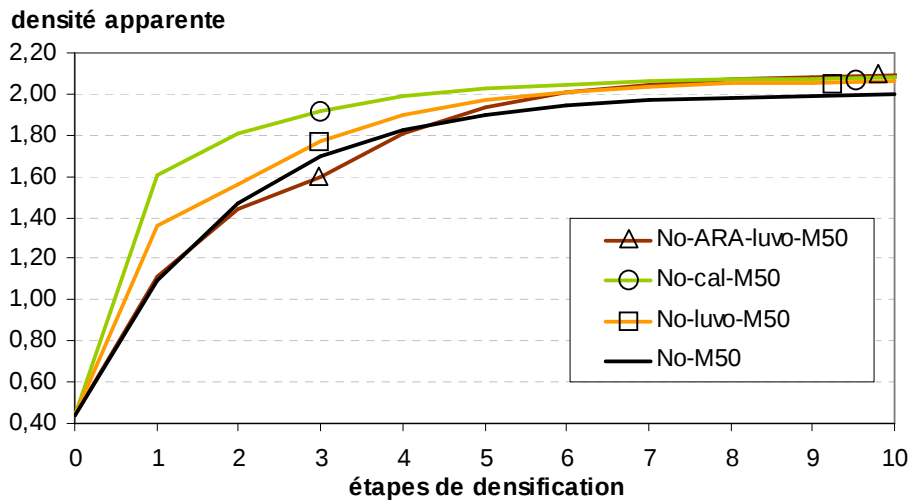
$$d_{app}(No-M50)_1 = d_{app}(No) + \frac{Po(No)}{100} \times 1 \times \frac{CY_{vol}}{100} \times d_{vr}(M50)_{2500^\circ C}$$

$$D'où CY_{vol}(brai dans CC) = \frac{d_{app}(No-M50)_1 - d_{app}(No)}{\frac{Po(No)}{100} \times d_{vr}(M50)_{2500^\circ C}} \times 100 = 42\%$$

avec  $d_{app}(No-M50)_1 = 1,09$  ;  $d_{app}(No) = 0,44$  ;  $Po(No) = 75\%$  ;  $d_{vr}(M50)_{2500^\circ C} = 2,09$

Il y a peu d'écart (2%) entre les deux valeurs de rendement en carbone de M50, qu'il soit pyrolysé seul ou dans une préforme. Il est logique de considérer le rendement en carbone du brai dans une préforme pour le calcul de la densité apparente d'un composite, théoriquement atteinte après chaque cycle de densification par M50. Alors 42%<sub>vol</sub> est la valeur de rendement en carbone de M50 utilisée pour ces calculs.

Les résultats de ces calculs de densité apparente sont présentés à la Figure 8. Les « étapes de densification » sont soit une pré-densification, soit un cycle de densification par M50. Ainsi, la première densification par M50 correspond à l'étape 1 pour le composite No-M50 ; à l'étape 2 pour les composites No-cal-M50 et No-luvo-M50 ; à l'étape 3 pour le composite No-ARA-luvo-M50.



**Figure 8 - Calcul théorique de la densité apparente atteinte après chaque cycle de densification, selon la préforme utilisée**

Les densités apparentes de l'étape 1 ne sont pas issues de calcul, mais de mesures. A l'étape 1, les composites sont ordonnés par densité croissante de la façon suivante :

$$d_{app}(No-ARA) \approx d_{app}(No-M50) < d_{app}(No-luvo) < d_{app}(No-cal)$$

Ce classement montre bien l'intérêt d'une pré-densification hybride pour gagner en densité apparente : la pré-densification par caléfaction ou par APS de Luvomaxx permet d'atteindre une plus forte densité apparente qu'une densification par voie liquide brai, même si ce brai est mésophasique. D'après les calculs, la densité de 1,80 est atteinte au premier cycle de densification par M50 pour le composite No-cal-M50 et pour le composite No-ARA-luvo ; à partir du second cycle pour le composite No-luvo-M50 ; à partir du quatrième cycle pour le composite No-M50.

A partir de l'étape 5, la densité du composite non pré-densifié reste la plus faible. Les courbes de densité apparente tendent vers une asymptote, visible aux dernières étapes (Figure 8). Les composites sont ordonnés selon leur densité apparente limite de la façon suivante :

$$d_{app}(\text{No-M50}) < d_{app}(\text{No-luvo-M50}) \approx d_{app}(\text{No-cal-M50}) < d_{app}(\text{No-ARA-luvo-M50})$$

2,00                      2,07                      2,08                      2,11

Ce classement final confirme l'intérêt *a priori* de la pré-densification pour atteindre une densité apparente maximale en un nombre de cycles limité.

### ***II.1.b. Suivi expérimental de la densité apparente des composites***

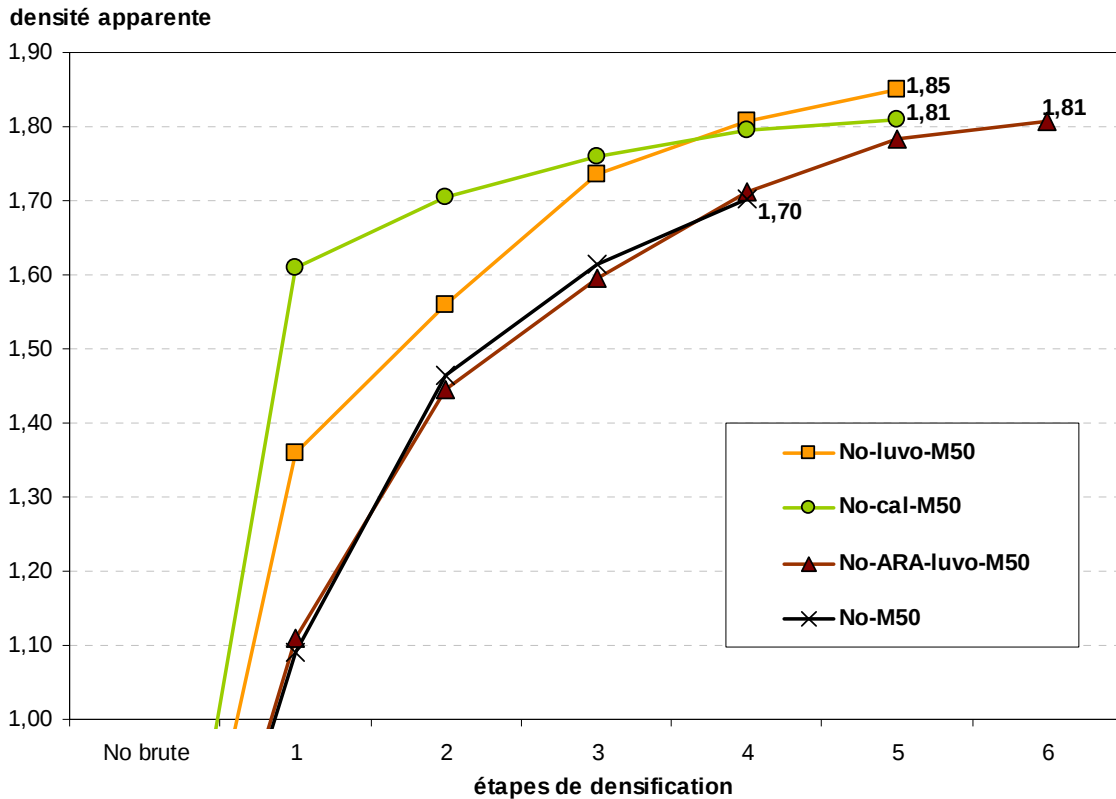
Les caractéristiques (densité apparente, densité vraie, porosité ouverte) des composites élaborés sont mesurées expérimentalement à chaque cycle de densification. La densité apparente théorique est calculée pour chaque cycle de densification à partir des valeurs de densité apparente et porosité ouverte, mesurées expérimentalement au cycle précédent. Les résultats expérimentaux et calculés sont récapitulés au Tableau 7 en annexe, page 144. L'évolution des densités apparentes calculées et expérimentales est présentée à la Figure 9.

Les mesures expérimentales de densité apparente (reportées à la Figure 9), après quatre cycles de densification par M50, permettent de classer les composites dans l'ordre suivant :

$$d_{app}(\text{No-M50}) < d_{app}(\text{No-ARA-luvo-M50}) \approx d_{app}(\text{No-cal-M50}) < d_{app}(\text{No-luvo-M50})$$

Les courbes de densité expérimentale de No-M50 et de No-ARA-luvo-M50 (Figure 9) sont superposées. Cela indique qu'à étapes de densification égales, le protocole avec pré-densification par ARA24R + Luvomaxx ne présente aucun avantage (gain de densité ou réduction du nombre de cycles) par rapport au protocole sans pré-densification. La courbe de densité expérimentale du composite No-ARA-luvo-M50 tend vers une asymptote dès l'étape 6. D'autres cycles de densification par M50 des composites No-M50 et No-ARA-luvo-M50, ne permettraient probablement pas d'augmenter significativement la densité apparente au-delà de 1,81.

A chaque étape de pré-densification, les densités expérimentales des composites No-luvo-M50 et No-cal-M50 sont supérieures à la densité expérimentale du composite non pré-densifié (Figure 9). L'intérêt des pré-densifications par caléfaction et APS de Luvomaxx est donc expérimentalement confirmé. La courbe de densité apparente du composite No-cal-M50 tend rapidement vers une asymptote. La prolongation des cycles de densification par M50 n'apporterait vraisemblablement aucun gain en densité apparente. En revanche, la densité apparente du composite No-luvo-M50 croît fortement jusqu'au quatrième cycle de densification par M50. Si d'autres cycles de densification étaient menés sur ce composite, sa densité apparente augmenterait probablement de façon significative.



**Figure 9 - Densité apparente mesurée au cours de la densification des composites**

L'efficacité des cycles de densification par M50 peut être jugée de deux façons : soit en comparant l'écart entre densité apparente mesurée et densité apparente calculée, soit en comparant le volume occupé de carbone ex-brai apporté à chaque cycle.

Aux 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> cycles de densification par M50, le rapport entre densité expérimentale et densité calculée (Tableau 7 en annexe, page 144) le plus faible (93%) correspond au composite non pré-densifié No-M50. Pour les composites No-ARA-luvo-M50 et No-cal-M50, le rapport entre densité expérimentale et densité calculée reste quasi-constant (94-95%) à chaque cycle de densification par M50. C'est la densité apparente du composite No-luvo-M50 qui s'écarte le moins de sa valeur calculée : le rapport des deux valeurs vaut 96% aux 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> cycles de densification par M50. Cela signifie que la densification par M50 est moins efficace que prévu dans les composites No-M50, No-cal-M50 et No-ARA-luvo-M50. Cette perte de rendement de densification peut être due à une imprégnation incomplète, à une expulsion du brai lors de la pyrolyse à cause de l'évacuation des gaz de pyrolyse et/ou à l'existence de porosité que le brai ne peut pas atteindre. Cette dernière hypothèse semble la plus probable.

Les proportions en volume de chacun des constituants du composite final (fibre, carbone de pré-densification, carbone ex-M50, porosité ouverte) sont présentées à la Figure 10. En ce qui concerne les composites pré-densifiés, les gains en volume à chaque densification par M50 sont de 4%-2%-2%-1% pour No-cal-M50, de 6%-4%-4%-1% pour No-ARA-luvo-M50 ; ce sont des gains plus faibles que ceux qui sont observés pour No-luvo-M50 (5%-7%-4%-2%). A taux de porosité ouverte égal, un cycle de densification est plus efficace dans No-luvo-M50 que dans tous les autres composites. A 25% de porosité ouverte, par exemple, le gain de M50 en volume est de 7% pour No-

luvo-M50 ; de 4% pour No-cal-M50 et No-ARA-luvo-M50 ; de 3% pour No-M50. Pour comparer plus finement les différents matériaux, un cycle de densification supplémentaire de composite No-M50 aurait été intéressant. Toutefois il est possible d'extrapoler les résultats à partir des données présentées ici. En effet, en considérant qu'un cycle de densification supplémentaire aurait apporté au mieux un gain de 3% en volume, la porosité après 5 cycles de densifications par M50 serait de 18%, ce qui reste la plus forte valeur de porosité des matériaux étudiés ici.

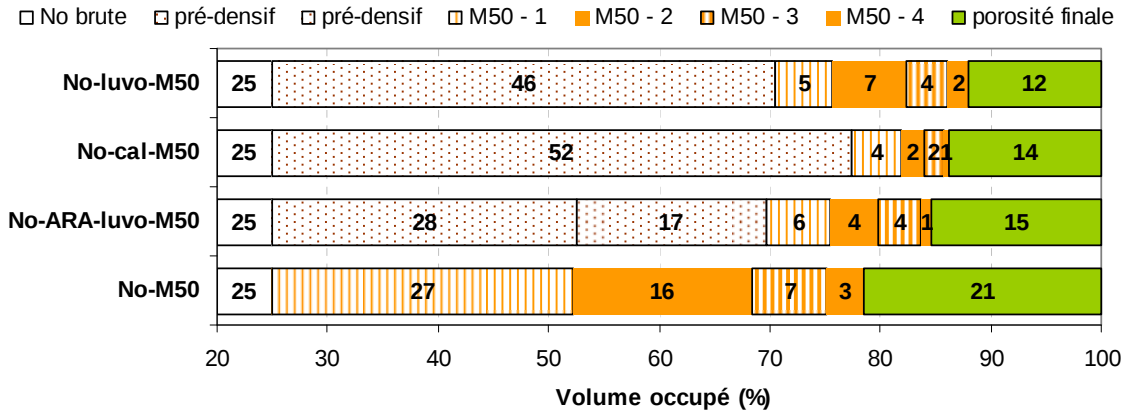


Figure 10 - Proportion de volume occupé par les différents constituants de chaque composite

Ainsi la pré-densification par APS de Luvomaxx permet non seulement d'atteindre une plus grande densité apparente (1,85) et une plus faible porosité ouverte (12%), mais elle permet aussi de conserver un bon rendement de densification par M50 pendant les quatre cycles de densification par M50.

Afin de comprendre la densification de chacun des composites, il est nécessaire d'en étudier la microstructure et d'observer notamment : la taille et la morphologie des pores, les interfaces entre les divers constituants de chaque composite et la pénétration du brai au coeur du matériau.

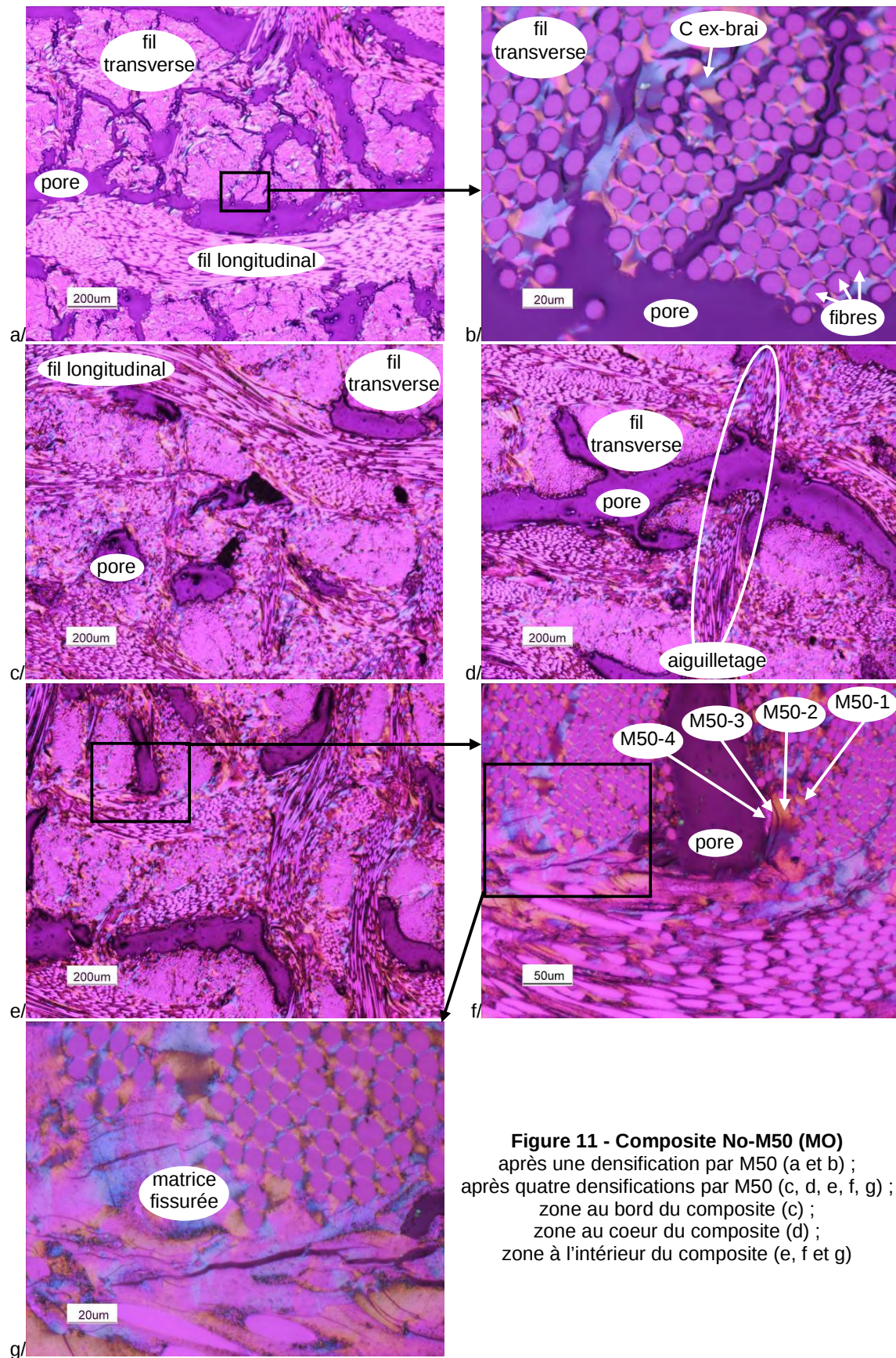
## **II.2. Etude de la microstructure des composites**

### ***II.2.a. Préforme Novoltex + M50***

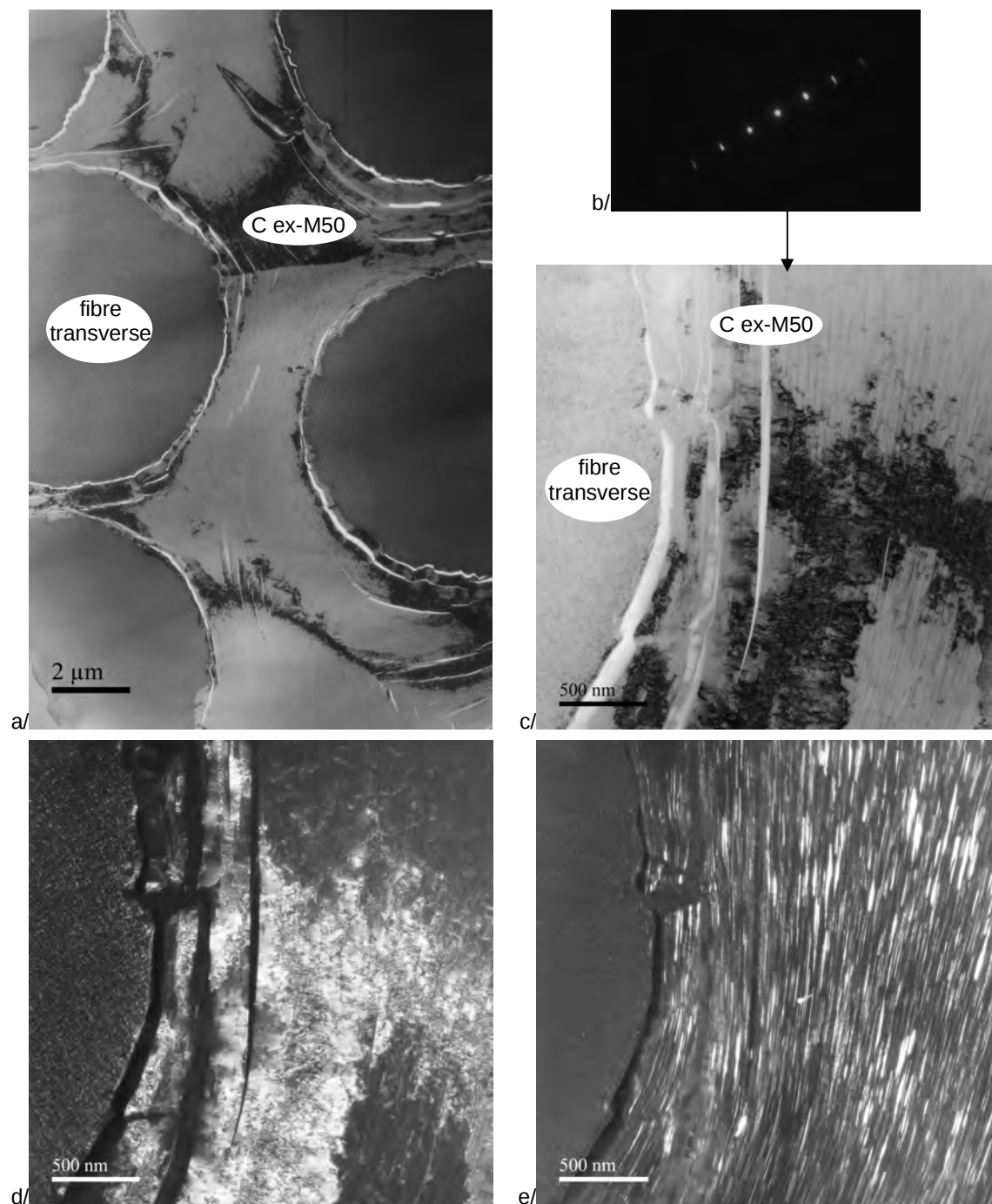
Le premier cycle de densification par M50 permet de combler la majorité de la porosité intra-fil (Figure 11a et b). Il est parfois possible de distinguer les différentes couches de brai déposées à chaque cycle (Figure 11f), car elles sont séparées les unes des autres par une fissure. Ces fissures suivent l'orientation locale de la matrice, ce sont des fentes de retrait, apparues lors de la graphitisation et dues à la contraction du réseau carboné. A partir du second cycle, les macroporosités inter-fils commencent à se remplir de brai. Puis l'épaisseur de la matrice introduite est plus faible à chaque cycle, ce qui est confirmé par un remplissage de la porosité de moins en moins important (16, puis 7 et enfin 3%<sub>vol</sub> d'après la Figure 10, page 125). À plus fort grandissement, la matrice apparaît comme micro-fissurée (Figure 11g, Figure 12a et c).

L'observation au MO de diverses zones du composite No-M50 (densifié quatre fois) révèle que la porosité est essentiellement constituée de macropores (Figure 11c, d et e), les pores intra-fil étant peu nombreux (Figure 11f et g, Figure 12a). Entre les nappes, les pores ont une épaisseur d'environ 200 µm. Dans le sens des nappes, les pores au bord du composite ont une longueur généralement inférieure à 1 µm (Figure 11c), alors que les pores du cœur sont très interconnectés et ont des tailles de quelques micromètres (Figure 11d). Il est probable qu'au fur et à mesure des cycles, la densification soit de plus en plus difficile, les pores d'entrée étant petits et peu ouverts sur la forte porosité restant à cœur. Ceci est confirmé par la densité apparente mesurée de l'échantillon, qui est de plus en plus faible par rapport à la densité apparente calculée (cf ***II.1.b. Suivi expérimental de la densité apparente des composites***, page 123). La densité apparente limite obtenue par ce procédé classique (1,70) est ainsi bien inférieure à la valeur de 2,00 prévue par les calculs.

Le cliché de DEAS (Figure 12b) révèle que la matrice de M50 a une structure fortement graphitique. D'après les clichés en fond noir C002 (Figure 12d) et C11 (Figure 12e), les domaines graphitiques mesurent quelques nanomètres de largeur et plusieurs centaines de nanomètres de longueur et sont préférentiellement orientés parallèlement à la surface des fibres.



**Figure 11 - Composite No-M50 (MO)**  
 après une densification par M50 (a et b) ;  
 après quatre densifications par M50 (c, d, e, f, g) ;  
 zone au bord du composite (c) ;  
 zone au coeur du composite (d) ;  
 zone à l'intérieur du composite (e, f et g)



**Figure 12 - Composite No-M50, après quatre densifications par M50 (MET)**

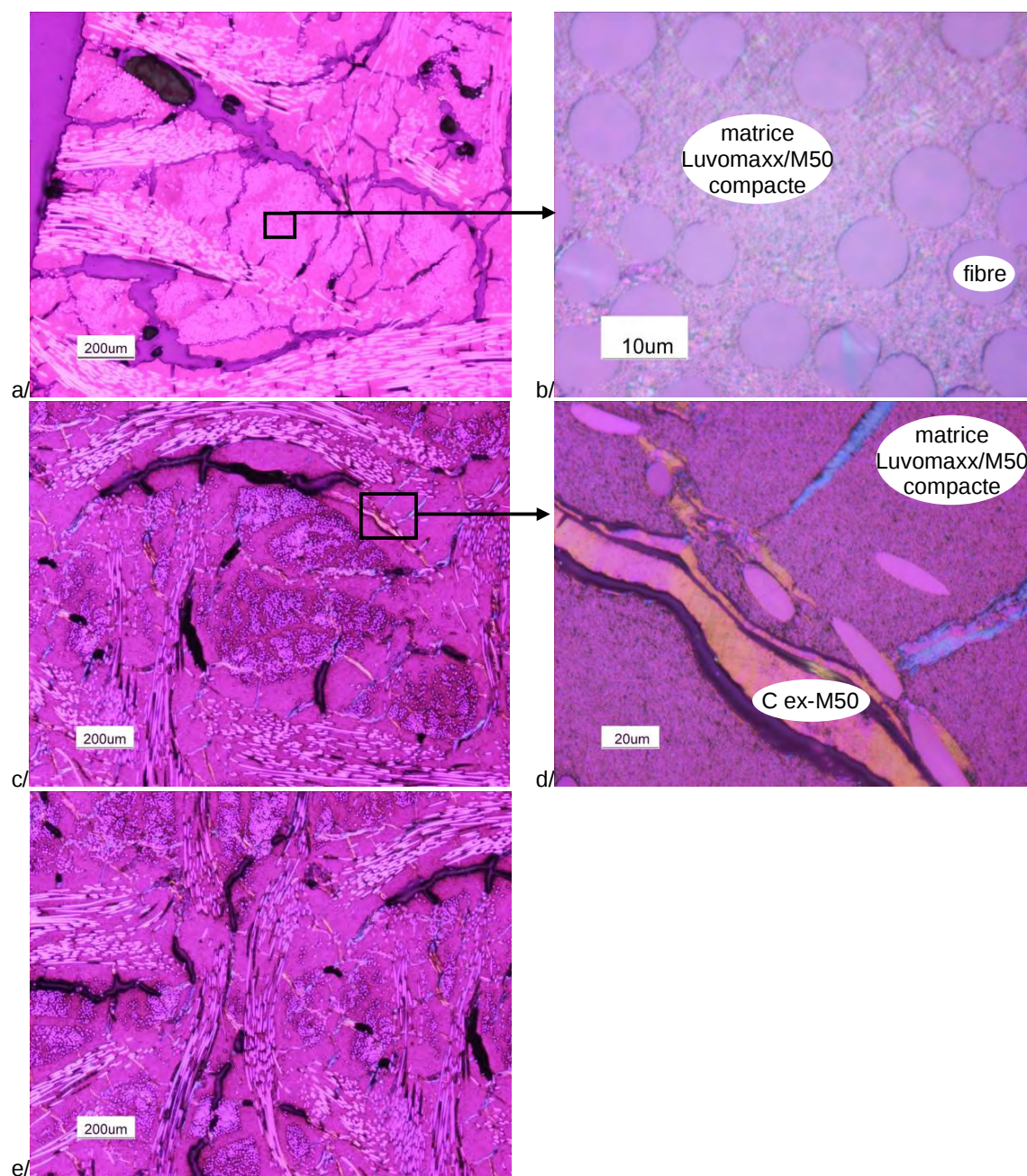
zones intra-fil en FCC (a) ;  
 DEAS de la matrice M50 graphitée (b) ;  
 fibre transverse et matrice en FCC (c), FN C002 (d), en FN C11 (e) ;

### **II.2.b. Préforme Novoltex + Luvomaxx + M50**

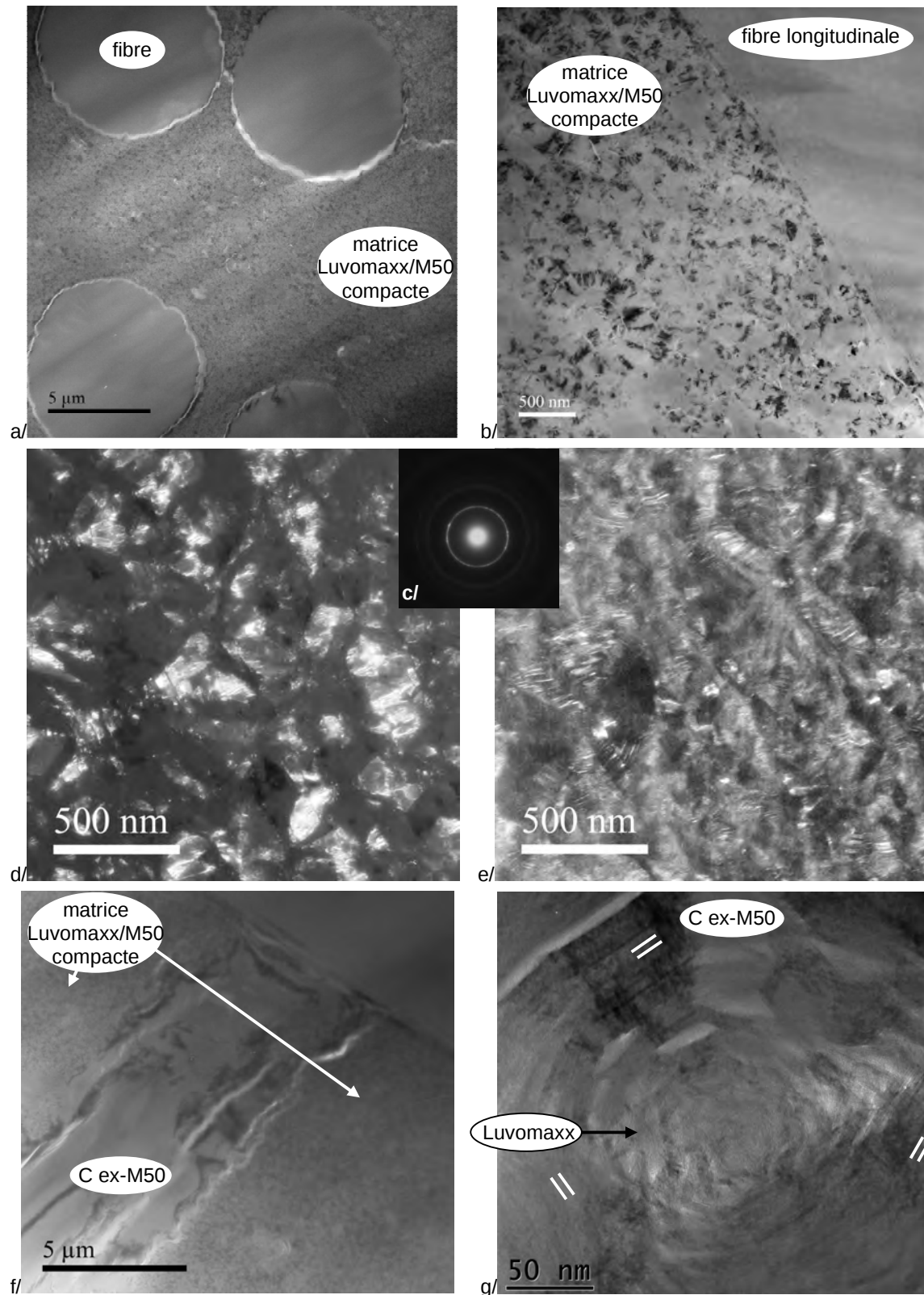
D'après l'observation de la matrice, les particules de Luvomaxx sont réparties de façon homogène non seulement au cœur et aux bords du composite, mais aussi dans la porosité intra-fil et dans la porosité inter-fils. A la première imprégnation de M50, le brai mouille bien les particules de Luvomaxx dans les fils et autour des fils (Figure 13a et b). Les clichés en fond noir C11 (Figure 14e) et en franges de réseau (Figure 14g) de la matrice mixte montrent que le carbone ex-brai est organisé en sphéroïde autour des particules de noirs de carbone isotrope. La matrice Luvomaxx / M50 apparaît alors isotrope à l'échelle du micromètre, c'est-à-dire sur les clichés de MO. La taille des domaines graphitiques est plutôt faible d'après les clichés en fond noir C002 et C11 (Figure 14d et e). L'interprétation du cliché de DEAS confirme ces observations : la matrice n'a pas d'orientation locale préférentielle, elle est constituée de très petits domaines graphitiques. La faible quantité de brai introduit dans la préforme par rapport à la quantité de charges isotropes ( $18\%_{vol}$  contre  $46\%_{vol}$  d'après la Figure 10, page 125) limite vraisemblablement l'apparition de fentes de retrait pendant la graphitisation. Ainsi la matrice mixte ainsi formée est compacte (Figure 14a, b et g) et, par endroits, la liaison fibre / matrice reste bonne sans décohésion apparente (Figure 14b).

De grandes fissures apparaissent à la première graphitisation du composite, lorsque le matériau se contracte et gagne en densité (Figure 13a). La longueur de ces fissures est de l'ordre du diamètre d'un fil, leur épaisseur est d'environ  $10\ \mu m$ . Elles sont interconnectées les unes avec les autres et avec les macroporosités entre les nappes. La faible épaisseur et la forte interconnexion des fissures favorisent leur densification à partir du second cycle d'imprégnation de M50. Ceci est bien visible dans tout le composite No-luvo-M50 (Figure 13c, d et e, Figure 14f) : les fissures de la matrice mixte Luvomaxx/M50, qui apparaît isotrope à l'échelle du micromètre, sont comblées par du carbone ex-brai anisotrope.

Plusieurs clichés de MO du composite No-luvo-M50 (densifié quatre fois), pris au cœur et aux bords, révèlent une faible densité en porosité intra-fil, avec des tailles de pores inter-fils comparables au cœur et aux bords de l'échantillon (Figure 13c et d). La porosité est répartie de façon homogène au cœur et aux bords du composite. Il n'y a vraisemblablement pas de gradient de densité au sein du composite. Les pores inter-fils sont plus petits que ceux observés dans le composite No-M50 : ils mesurent moins de  $100\ \mu m$  entre les nappes et dans le sens des nappes, ils mesurent moins d'un millimètre. A cette échelle, la densification est plus importante dans No-luvo-M50 que dans No-M50. Ces observations sont confirmées par les valeurs de densité apparente ( $1,85$  dans No-luvo-M50 et  $1,70$  dans No-M50) et de porosité ( $12\%$  dans No-luvo-M50 et  $21\%$  dans No-M50).



**Figure 13 - Composite No-luvo-M50 (MO)**  
 après une densification par M50 (a, b) ;  
 après quatre densifications par M50 (c, d, e) ;  
 zone au coeur du composite (c et d) ;  
 zone au bord du composite (e)



**Figure 14 - Composite No-luvo-M50, après quatre densifications par M50 (MET)**

différentes zones en FCC (a, b, f) ;

DEAS de la matrice mixte Luvomaxx / M50 (c) ;

matrice mixte en FN C002 (d) et en FN C11 (e) ;

cliché en frange de réseau d'une particule de Luvomaxx entourée de M50 (g)

### **II.2.c. Préforme Novoltex + ARA24R + Luvomaxx + M50**

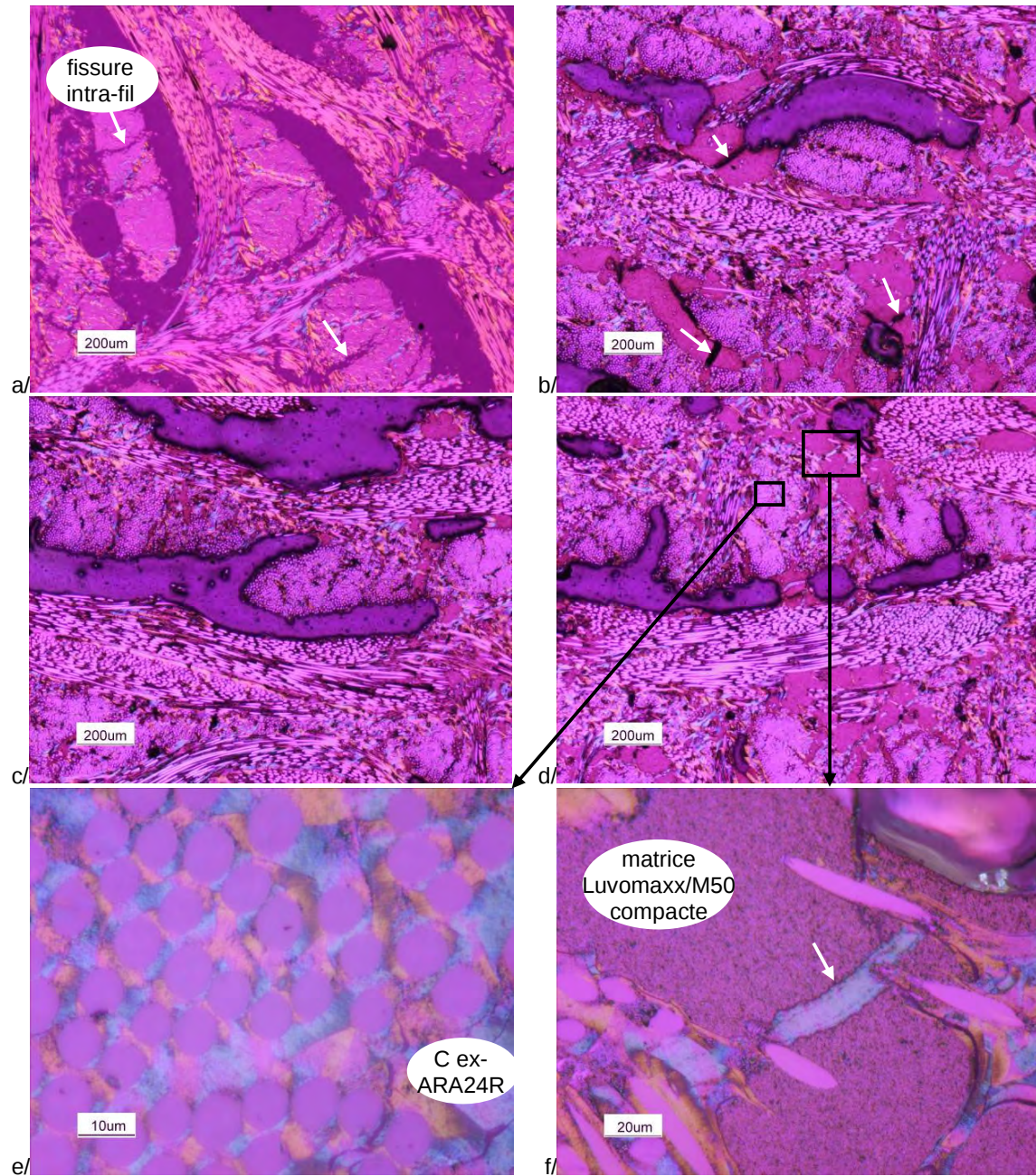
La porosité intra-fil est comblée, en grande partie, à la première étape de pré-densification par ARA24R (Figure 15a et e, Figure 16). L'observation au MET révèle la grande organisation de la matrice ex-ARA24R. Les clichés de DEAS (Figure 17d) correspondent à une structure fortement graphitique. Les clichés en fond noir C11 (Figure 17e) montrent que les domaines graphitiques mesurent plusieurs centaines de nanomètres de long. Les clichés en franges de réseau (Figure 17f) révèlent un empilement bien rectiligne des plans de graphène.

De larges décohésions fibre/matrice ex-ARA24R sont observées, suite au traitement de graphitisation (Figure 16). Ces porosités autour des fibres, larges d'environ 1  $\mu\text{m}$ , sont ensuite comblées par les particules de Luvomaxx, puis par le brai M50 (Figure 17a et b), ce qui démontre l'efficacité du procédé de densification hybride alliant Luvomaxx et M50. La matrice Luvomaxx / M50 présente la même microstructure dans No-ARA-luvo-M50 que dans No-luvo-M50. La couleur uniformément rose observée au MO (Figure 15f) et les cercles du cliché de DEAS (Figure 17c) indiquent l'isotropie à l'échelle du micromètre. La petite taille des domaines graphitiques est visible sur les clichés en fond noir.

Les fentes de retrait de la matrice intra-fil ex-ARA24R ou de la matrice inter-fils mixte Luvomaxx / M50, signalées par des flèches blanches (Figure 15a, b et f), mesurent une centaine de micromètres de long et une vingtaine de micromètres de large. Dans No-ARA-luvo-M50 (densifié quatre fois), il reste encore de nombreuses fentes de retrait qui sont autant de petits pores intra-fil et inter-fils, alors que dans No-luvo-M50, la majorité des fentes de retrait sont comblées par du carbone anisotrope ex-M50.

Quant aux macropores au cœur du composite No-ARA-luvo-M50 (Figure 15c), ils sont comparables en taille à ceux du composite No-M50 : leur épaisseur est d'environ 200  $\mu\text{m}$  et leur longueur est supérieure à 1 mm. Sur les bords du composite (Figure 15b), la taille des macropores est réduite. La matrice mixte Luvomaxx / M50 (isotrope à l'échelle du MO) remplit mieux les porosités intra-fils au bord qu'à cœur du composite. Ceci est probablement dû à la pré-densification par ARA24R : les fils pré-densifiés des nappes sont moins perméables à l'imprégnation de Luvomaxx que les fils de la préforme brute du composite No-luvo-M50.

Les préformes pré-densifiées No-ARA-luvo et No-luvo ont le même taux de porosité (30 et 29% respectivement). Cependant les pores sont répartis de façon hétérogène entre le bord et le cœur dans le cas de No-ARA-luvo et de façon homogène dans le cas de No-luvo. Les pores sont plus accessibles par le brai liquide dans le cas de No-luvo-M50, car ils sont très fortement connectés les uns aux autres. Ces deux morphologies expliquent pourquoi, à chaque densification par M50, la densité apparente de No-ARA-luvo-M50 s'éloigne plus de la densité apparente calculée et pourquoi la porosité finale de No-ARA-luvo-M50 est plus grande (15%) que celle de No-luvo-M50 (12%).



**Figure 15 - Composite No-ARA-luvo-M50 (MO)**  
 après la pré-densification par ARA24R (a) ;  
 après les quatre densifications par M50 (b, c, d, e, f) ;  
 zone au bord du composite (b) ;  
 zone au coeur du composite (c) ;  
 zone à l'intérieur du composite (d, e, f)

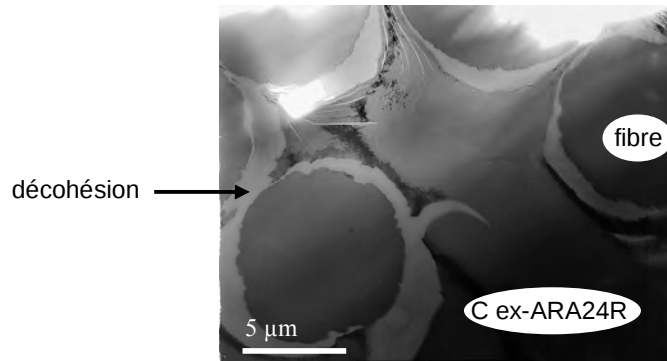


Figure 16 - Cliché en FC d'une préforme Novoltex pré-densifiée par ARA24R (MET)

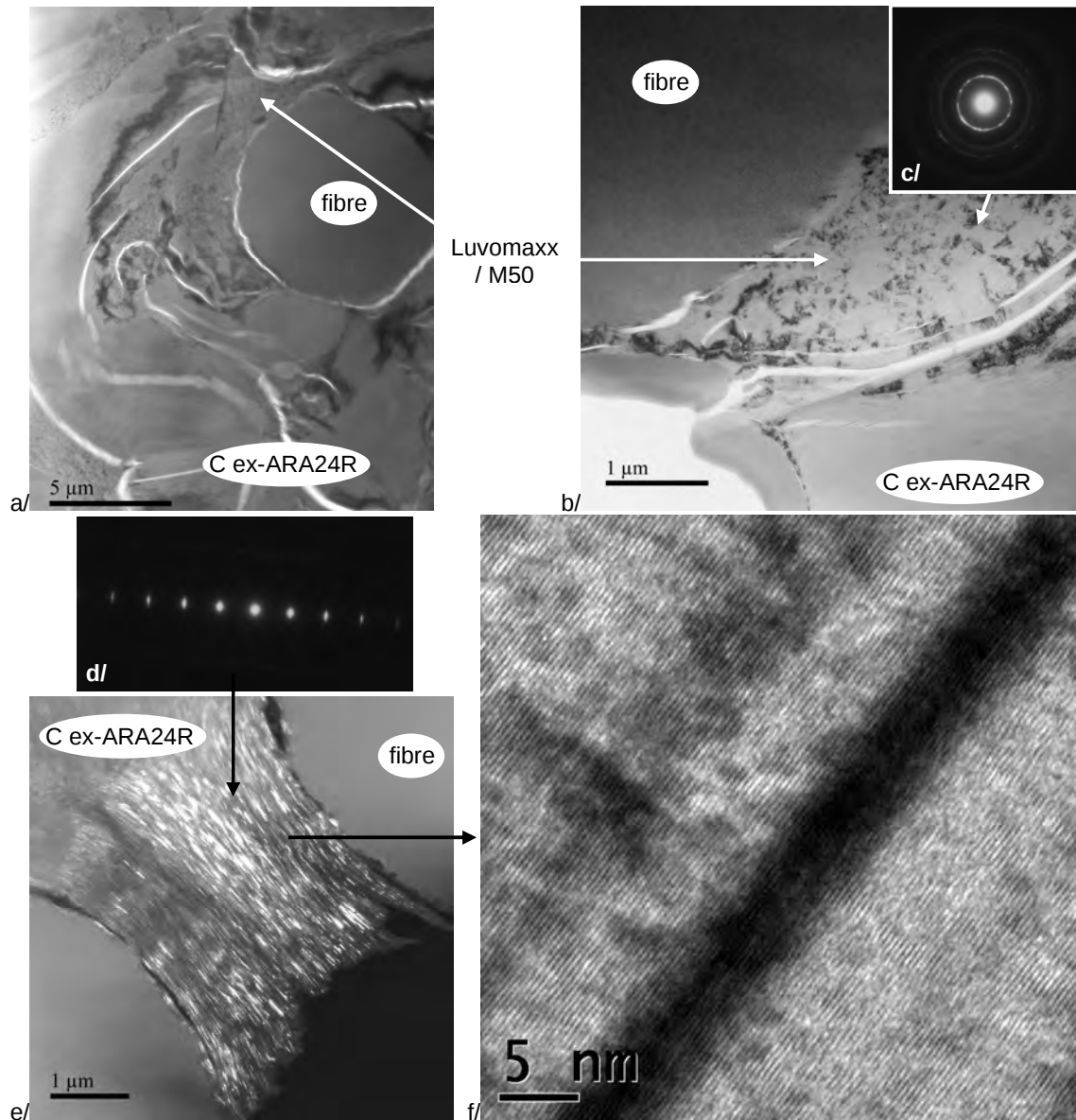


Figure 17 - Composite No-ARA-luvo-M50, après quatre densifications par M50 (MET)

fibre et matrice mixte en FC (a) et en FCC (b) ;  
clichés de DEAS de la matrice Luvomaxx/M50 (c) et de la matrice ex-ARA24R (d) ;  
matrice ex-ARA24R entre deux fibres en FN C11 (e) ;  
cliché en franges de réseau de la matrice ex-ARA24R (f)

### **II.2.d. Préforme Novoltex + caléfaction + M50**

Le dépôt de caléfaction autour des fils est continu (aucune fissure radiale observée) et mesure jusqu'à 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Figure 18c, d et f), ce qui est bien supérieur à l'épaisseur de carbone ex-brai issu d'un cycle de densification par M50. Ce constat est en accord avec la porosité de la préforme pré-densifiée No-cal qui est plus faible (23%) que celle du composite No-M50 (48%).

Dans un même échantillon, le dépôt de caléfaction autour des fibres est hétérogène en épaisseur. Par exemple, l'épaisseur du dépôt de caléfaction est d'environ 1  $\mu\text{m}$  sur la Figure 19a et elle est supérieure à 5  $\mu\text{m}$  sur la Figure 19b. Le principe de densification par caléfaction (croissance de la matrice à partir des fibres) entraîne la formation de nombreuses porosités intra-fil. Le MO permet d'observer des porosités intra-fil (Figure 18a, b et c), ayant une épaisseur de quelques micromètres et une longueur inférieure à la taille d'un fil, soit 200  $\mu\text{m}$ . Les porosités intra-fil visibles à l'échelle du MET (Figure 19a) sont plus petites : elles mesurent quelques micromètres de côté.

La texture du dépôt de caléfaction a été étudiée sur deux lames minces (Figure 19 et Figure 20) provenant de deux échantillons (l'un densifié quatre fois par M50, l'autre densifié une fois par M50) issus du même barreau cylindrique No-cal graphité. Le dépôt de caléfaction dans les préformes Novoltex, comme dans les préformes 3D, est hétérogène en texture. Ici encore les échantillons ont été graphités et il n'est pas correct de classer les textures de carbone ex-caléfaction parmi les familles de pyrocarbone établies au cours de travaux précédents [2004Vallerot]. Les clichés en fond noir C002 (Figure 19c et Figure 20d) et C10 révèlent que les domaines graphitiques près de la fibre mesurent plusieurs centaines de nanomètres en longueur et en largeur, alors que, loin de la fibres, ils mesurent moins de 100  $\mu\text{m}$  de large et quelques dizaines de nanomètres de long. Quant aux clichés en franges de réseau, ils montrent clairement que la matrice loin de la fibre (Figure 19f et Figure 20e) est faiblement orientée par rapport à la matrice proche de la fibre (Figure 19d et Figure 20g). Pour les raisons évoquées au paragraphe **II.2. Observations microstructurales au MET** du chapitre 3 et d'après les clichés de DEAS, le carbone ex-caléfaction est graphitique près de la fibre (Figure 19e, Figure 20h) et faiblement anisotrope loin de la fibre (Figure 19g, Figure 20f). L'angle d'ouverture OA des arcs de DEAS pour le carbone faiblement anisotrope vaut en moyenne 60° dans la préforme Novoltex. Dans la préforme 3D, l'angle d'ouverture moyen vaut 85°. Le carbone faiblement anisotrope est donc mieux orienté dans la préforme Novoltex que dans la préforme 3D.

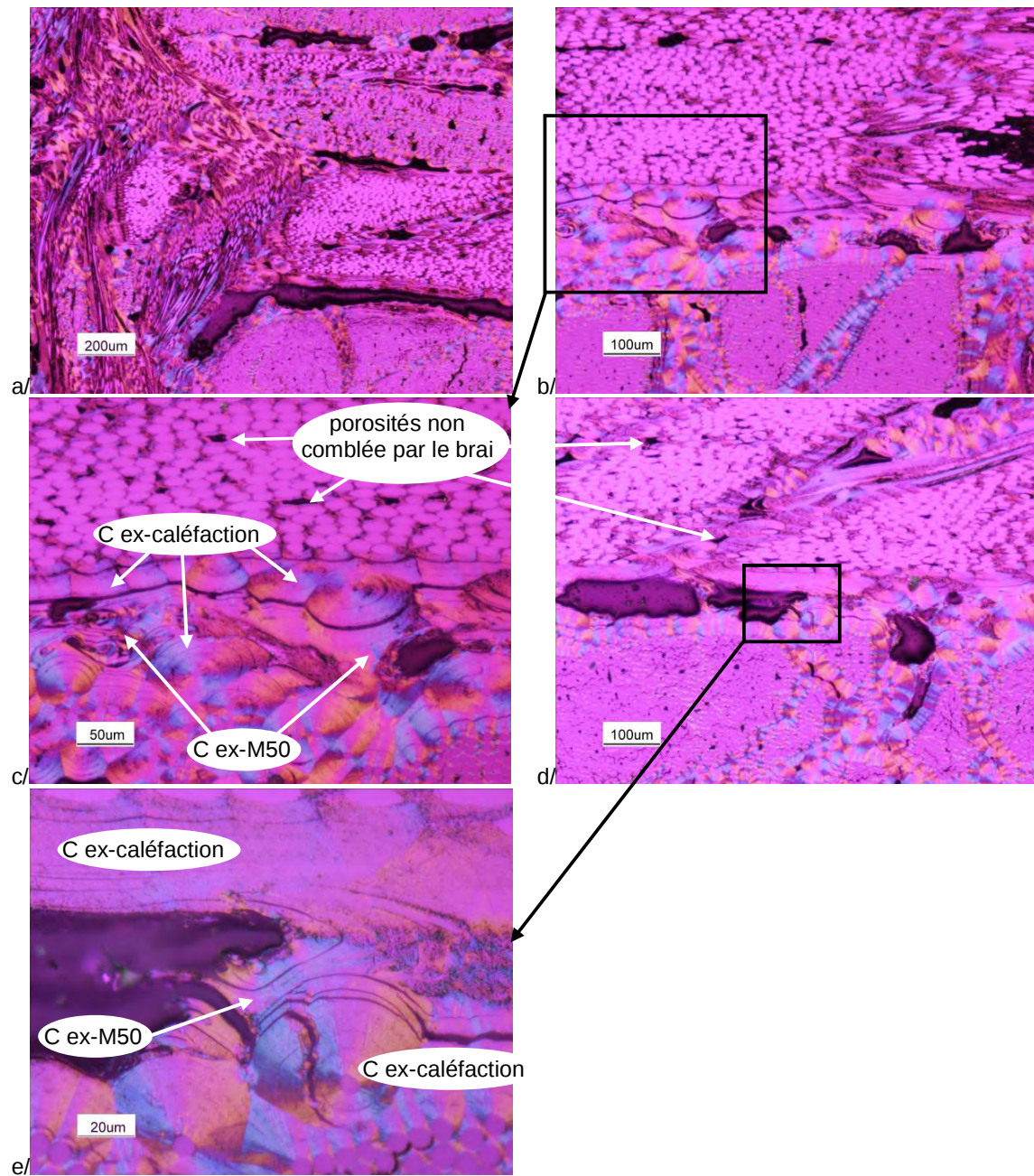
Les observations au MET présentées ici montrent que, dans un même échantillon, l'épaisseur relative du carbone graphitique et du carbone faiblement anisotrope varie selon la zone observée. Sur les clichés de la Figure 19, la matrice est essentiellement graphitique et l'épaisseur de la matrice faiblement anisotrope est de 200 nm environ. Sur les clichés de la Figure 20, c'est la matrice graphitique qui a une épaisseur de 200-300 nm et le reste du dépôt est faiblement anisotrope. Les spectres de MSR obtenus sur les deux échantillons graphités correspondent à une structure graphitique. La bande D est étroite : la largeur à mi-hauteur vaut 40  $\text{cm}^{-1}$  en moyenne pour la matrice graphitique et 46  $\text{cm}^{-1}$  en moyenne pour la matrice faiblement anisotrope. Les deux textures de carbone ex-caléfaction sont donc graphitées.

De nombreuses fentes de retrait, dues à la graphitation du pyrocarbone de caléfaction, sont visibles sur les clichés de MET. Au MO, une décohésion de l'ordre du micromètre est systématiquement observée entre le carbone ex-caléfaction et le carbone ex-brai (Figure 18b, c et e). Des deux côtés de la décohésion, l'orientation du carbone est la même (la même couleur est renvoyée) : des molécules du brai liquide s'organisent de telle façon que leurs plans aromatiques

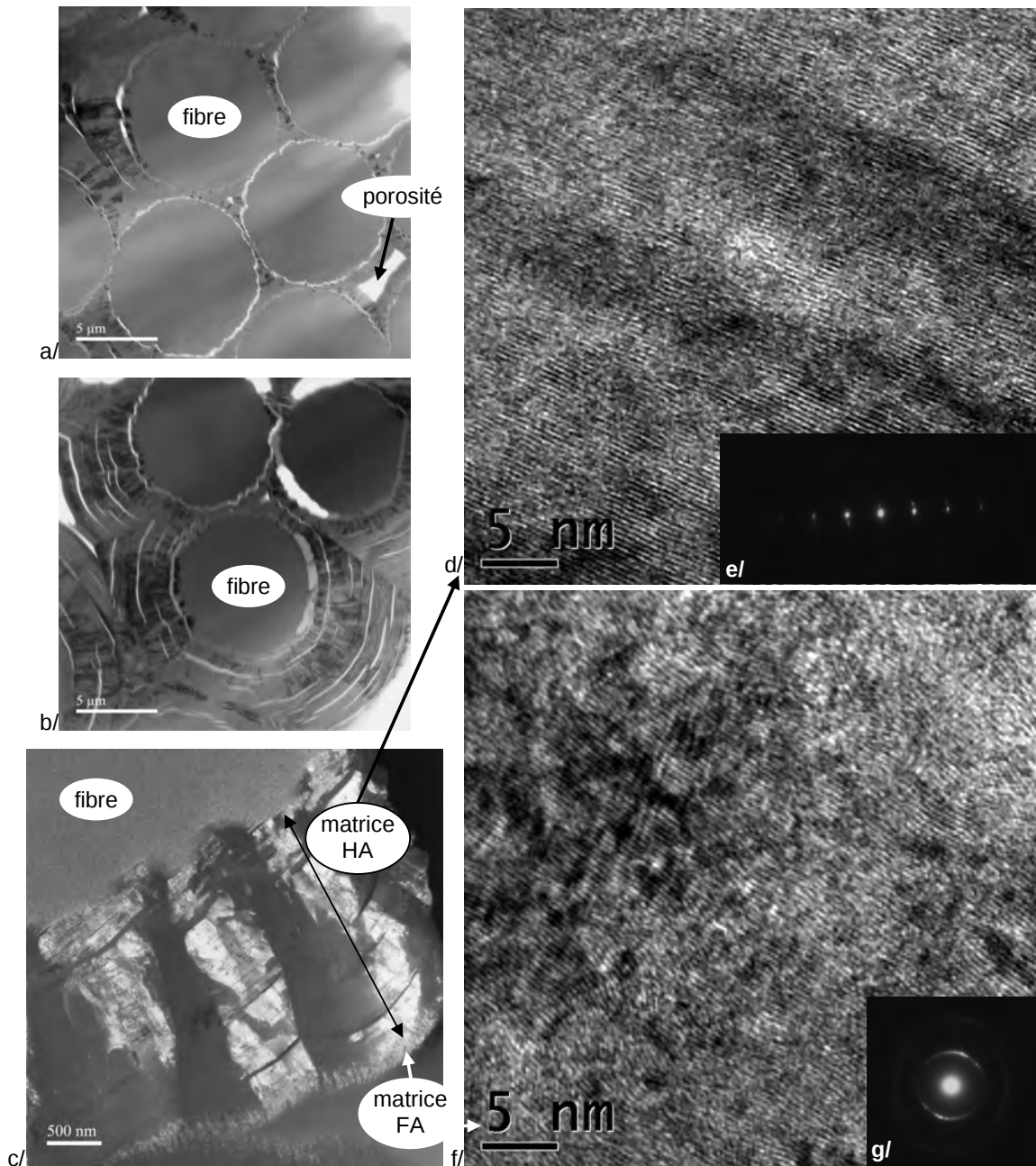
soient parallèles aux plans graphitiques du carbone ex-caléfaction. La décohésion observée est probablement une fente de retrait du carbone ex-M50 pendant la graphitisation.

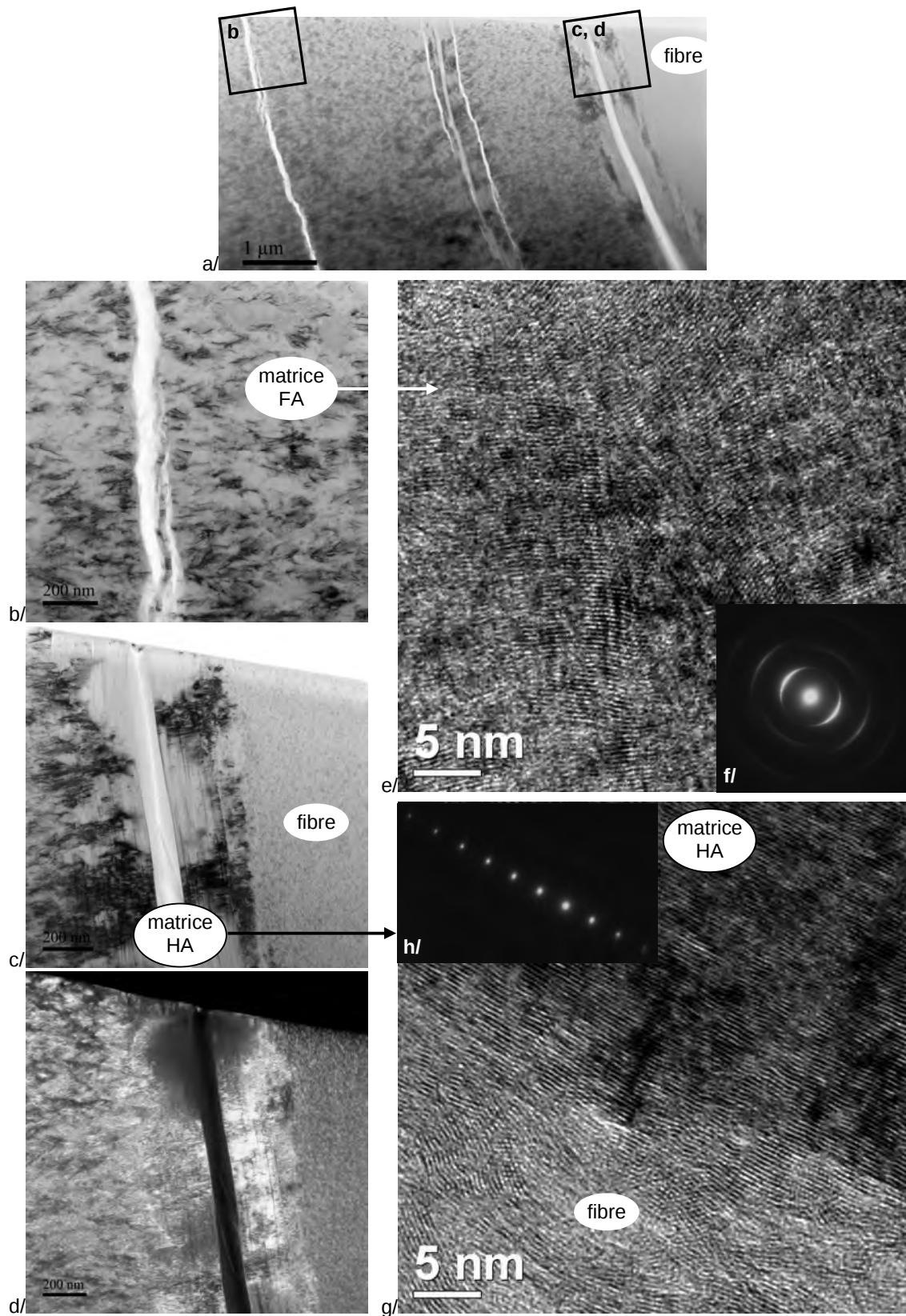
La répartition de la porosité est assez homogène entre le cœur et les bords du composite No-cal-M50 (Figure 18a et b). Les macropores entre les nappes ont une épaisseur d'environ 100  $\mu\text{m}$  et une longueur comprise entre 100  $\mu\text{m}$  et 1 mm. La densification des macropores par M50 est moins importante dans les pores dont l'épaisseur est supérieure à 50  $\mu\text{m}$ .

Les porosités intra-fil ne semblent pas contenir de carbone ex-brai. Il est possible que le dépôt continu de caléfaction autour des fils soit une barrière à l'imprégnation du brai dans les fils. Dans une certaine mesure, ce dépôt peut aussi limiter l'accès du brai à des porosités inter-fils. Ceci explique pourquoi, au cours des densifications par M50, la densité apparente du composite s'éloigne de plus en plus de la densité apparente calculée.



**Figure 18 - Composite No-cal-M50 (MO)**  
 après quatre densifications par M50 (a, b, c, d, e) ;  
 zone au cœur du composite (a) ;  
 zone au bord du composite (b, c) ;  
 zone à l'intérieur du composite (d, e)





**Figure 20 - Composite No-cal-M50, après une densification par M50 (MET)**  
 fibre et matrice en FC (a), FCC (b, c) et FN C002 (d) ;  
 carbone ex-caléfaction faiblement anisotrope en franges de réseau (e) et en DEAS (f) ;  
 carbone ex-caléfaction hautement anisotrope en franges de réseau (g) et en DEAS (h)

### II.3. Conductivité thermique des composites élaborés

La conductivité thermique des composites est déterminée à partir des mesures de diffusivité thermique, dans le sens de l'aiguilletage, à température ambiante. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 3.

| composite              | masse volumique<br>$\text{kg.m}^{-3}$ | diffusivité thermique<br>$\times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ | conductivité thermique<br>$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| <b>No-M50</b>          | 1701                                  | 4,84 $\pm$ 0,48                                                     | 52,3 $\pm$ 5,2                                            |
| <b>No-ARA-luvo-M50</b> | 1806                                  | 4,22 $\pm$ 0,42                                                     | 48,4 $\pm$ 4,8                                            |
| <b>No-luvo-M50</b>     | 1850                                  | 2,05 $\pm$ 0,21                                                     | 24,1 $\pm$ 2,4                                            |
| <b>No-cal-M50</b>      | 1809                                  | 2,30 $\pm$ 0,23                                                     | 26,4 $\pm$ 2,6                                            |

**Tableau 3 - Conductivité thermique mesurée dans le sens de l'aiguilletage et autres caractéristiques des composites élaborés**

Dans un composite C/C élaboré par voie liquide avec des brais, la conductivité thermique est fortement liée à la microstructure de la matrice déposée autour des fibres qui sont dans le sens du flux de chaleur [1998Fitzer]. La conductivité thermique du composite de référence No-M50 vaut 52  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cette valeur est de l'ordre de grandeur des conductivités thermiques rapportées dans la littérature pour des composites C/C élaborés à partir d'une préforme Novoltex. La conductivité thermique d'un matériau SepCarb® Novoltex® classique, élaboré par CVI jusqu'à une densité de 1,75, est d'environ 40  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [2002Lacoste]. La conductivité thermique d'une préforme Novoltex densifiée par le brai mésophasique ARA24R jusqu'à une densité de 1,75 vaut 68  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  après un traitement à 2540°C pendant 15 min [2001Dumont].

Dans un matériau carboné, la conductivité thermique déterminée à température ambiante, augmente avec le degré de graphitisation ; elle dépend de l'orientation des plans de graphène et de la taille des domaines graphitiques  $L_a$  [1998Fitzer]. 54% du volume du composite No-M50 est occupé par la matrice ex-brai. Les caractérisations de cette matrice au chapitre 2 ont démontré que cette dernière est bien organisée en domaines graphitiques de grande taille. La matrice ex-M50 autour des fibres est orientée de telle façon que les plans de graphène sont parallèles à la surface des fibres (Figure 11, page 1 et Figure 12, page 128). Ainsi les plans de graphène autour des fibres aiguilletées sont orientés dans la direction du flux de chaleur. Cette microstructure confère au composite une conductivité thermique relativement élevée.

Dans le composite No-ARA-luvo-M50, 28% du volume du composite correspond à la matrice ex-ARA24R imprégnée pendant la pré-densification, avant l'imprégnation de Luvomaxx. Les plans de graphène ex-ARA24R autour des fibres sont parallèles à la surface de ces dernières (Figure 15e, page 133 et Figure 17g, page 134) et donc orientés dans la direction du flux de chaleur. L'observation au MET de la microstructure du carbone ex-ARA24R révèle un haut degré de graphitisation et des plans de graphène mesurant plusieurs centaines de nanomètres de long (Figure 17h et i, page 134). La conductivité thermique du composite No-ARA-luvo-M50 est légèrement inférieure à celle du No-M50, qui est pourtant moins dense. Cet écart est dû à la présence de charges de Luvomaxx non seulement dans la matrice inter-fils, mais aussi dans la matrice intra-fil (jusque dans les espaces entre les fibres et le carbone ex-ARA24R). Ces particules isotropes de noir de carbone limitent l'organisation graphitique, à l'échelle microscopique, du carbone ex-M50 imprégné après elles.

La conductivité thermique du composite No-luvo-M50 est deux fois plus faible que celle du composite de référence. Les observations au microscope optique en lumière polarisée révèlent qu'à cette échelle (dizaine de micromètres), la matrice Luvomaxx / M50 apparaît globalement isotrope, dans les porosités inter-fils comme dans les porosités intra-fil (Figure 13, page 130). Les charges de Luvomaxx sont présentes dans le carbone ex-brai entre les fibres de l'aiguilletage et entre les nappes horizontales. Les observations au MET permettent de constater que les plans de graphène ex-brai forment des sphéroïdes autour des particules de Luvomaxx (Figure 14h, page 131). Ainsi les domaines graphitiques dans la matrice Luvomaxx / M50 ont une longueur inférieure à 100 nm (Figure 14f, page 131) et ils n'ont pas d'orientation privilégiée dans le composite. Ceci explique la faible conductivité thermique du matériau.

Quant à la conductivité thermique du composite No-cal-M50, elle est du même ordre de grandeur que celle du composite No-luvo-M50, soit deux fois plus faible que celle du composite No-M50. Or le composite No-cal-M50 est plus dense que le composite No-M50. C'est donc la microstructure du composite No-cal-M50 qui fait chuter sa conductivité thermique et ce, pour deux raisons. Dans le paragraphe **II.2. Etude de la microstructure des composites**, l'hétérogénéité en texture du pyrocarbone de caléfaction a été mise en évidence : dans un même échantillon cylindrique, le pyrocarbone de type LR et le pyrocarbone de type LL co-existent en proportion différente selon la zone observée. Il est donc possible que le pion cylindrique, sur lequel ont été effectuées les mesures de diffusivité thermique, contienne une certaine proportion de pyrocarbone désorganisé, de type LL, ce qui limiterait en conséquence la conductivité thermique. Les observations au MO et au MET révèlent une importante fissuration du matériau, qui peut aussi être en partie responsable de la médiocre conductivité thermique de l'échantillon. Autour des fils, la décohésion entre pyrocarbone de caléfaction et carbone ex-M50 est systématiquement visible (Figure 18c et e, page 137). Le pyrocarbone de caléfaction lui-même comporte de multiples fissures dans son épaisseur (Figure 19c, d et g, page 138). Les fissures les plus longues suivent les nappes horizontales de la préforme aiguilletée et sont donc perpendiculaires au flux thermique traversant le pion cylindrique pendant la mesure.

## **Conclusion**

Trois techniques de pré-densification différentes ont été considérées pour densifier des préformes aiguilletées.

L'imprégnation de poudres a été particulièrement étudiée par deux méthodes. Les expériences d'imprégnation par électrophorèse ont montré la limite de cette technique pour la densification de préforme tri-dimensionnelles. Dans la configuration présentée au chapitre 1, la préforme joue le rôle d'électrode. Les charges s'accumulent vraisemblablement à la surface de la préforme sans en imprégner l'intérieur. Cette méthode n'a pas été retenue, pourtant il est possible que de meilleurs résultats seraient obtenus si la préforme jouait le rôle d'un filtre à particules et non plus d'une électrode. L'aspiration de poudres submicroniques a donné de meilleurs résultats que l'IEP, en particulier avec les noirs de carbone Luvomaxx qui ont été sélectionnés pour la suite des travaux.

La caractérisation des préformes pré-densifiées révèle que les techniques de pré-densification (imprégnation de brai mésophasique ARA24R, caléfaction, APS de noirs de carbone Luvomaxx) étudiées permettent d'atteindre une densité plus élevée qu'un cycle de densification par M50. La pré-

densification la plus efficace est la caléfaction. La pré-densification par ARA24R a été doublée d'une APS de Luvomaxx afin d'atteindre un taux de densification comparable à celui obtenu par caléfaction et APS.

Quatre composites hybrides ont été élaborés : Novoltex-M50 ; Novoltex-Luvomaxx-M50 ; Novoltex-ARA24R-Luvomaxx-M50 ; Novoltex-caléfaction-M50. D'après des calculs basés sur l'efficacité maximale de densification, les trois composites pré-densifiés doivent atteindre, en quatre cycles de densification par M50, une densité apparente supérieure à 1,95 et une porosité inférieure à 10%. Expérimentalement, les trois composites pré-densifiés ont atteint une densité supérieure à 1,80 en quatre cycles de densification par le brai M50. Le composite le plus dense est Novoltex-Luvomaxx-M50 : sa densité apparente vaut 1,85 et sa porosité vaut 12%. C'est avec ce matériau que la densité apparente expérimentale, atteinte après chaque cycle de densification par M50, est la plus proche de la densité apparente calculée en considérant que l'imprégnation de brai est complète et que le brai imprégné se transforme dans la préforme. Les composites pré-densifiés atteignent toujours une densité supérieure et une porosité inférieure à celles du composite non pré-densifié, montrant ainsi la nécessité de réaliser une étape de pré-densification lorsque la pression de pyrolyse du brai est modérée.

Le protocole de densification utilisé influence directement la texture de la matrice des composites. Les matrices de Novoltex-M50 et Novoltex-caléfaction-M50 sont anisotropes à l'échelle du microscope optique. La matrice de Novoltex-Luvomaxx-M50 est isotrope à cette échelle. La matrice de Novoltex-ARA24R-M50 est anisotrope dans les fils (brai ARA24R) et isotrope autour des fils (mélange Luvomaxx / M50). Les propriétés macroscopiques des composites dépendent en partie de la microstructure de la matrice. Ainsi, la conductivité thermique de Novoltex-M50 est plus élevée que celle de Novoltex-Luvomaxx-M50, elle vaut presque le double. La conductivité thermique de Novoltex-ARA24R-M50 est légèrement inférieure à celle de Novoltex-M50.

## Annexes

| TT     | d <sub>vraie</sub> | Largeur de la bande D<br>cm <sup>-1</sup> |
|--------|--------------------|-------------------------------------------|
| brut   | 1,76               | 75                                        |
| 1100°C | 1,76               | 75                                        |
| 2500°C | 1,83               | 40                                        |

Tableau 4 - Densité vraie et largeur à mi-hauteur de la bande D des spectres Raman pour les fibres constitutives de préformes Novoltex à l'état brut, carbonisé à 1100°C et graphité à 2500°C

| Traitement subi                            | Echantillon | d <sub>app</sub><br>géom | d <sub>vr</sub><br>pyc He | Po (%)<br>géom + pyc He | d <sub>vr</sub> (caléfaction)<br>géom + pyc He |
|--------------------------------------------|-------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------------------------------|
| Novoltex brute                             | moyenne     | 0,44                     | 1,76                      | 75                      | /                                              |
| caléfaction +<br>carbonisation<br>à 1100°C | 11          | 1,58                     | 1,99                      | 21                      | 2,10                                           |
|                                            | 12          | 1,70                     | 2,02                      | 16                      | 2,13                                           |
|                                            | 13          | 1,75                     | 2,01                      | 13                      | 2,11                                           |
|                                            | moyenne     | <b>1,68</b>              | <b>2,01</b>               | <b>16</b>               | <b>2,11</b>                                    |
| graphitisation<br>à 2500°C                 | 11          | 1,55                     | 2,07                      | 25                      | 2,19                                           |
|                                            | 12          | 1,64                     | 2,11                      | 22                      | 2,24                                           |
|                                            | 13          | 1,67                     | 2,12                      | 21                      | 2,25                                           |
|                                            | moyenne     | <b>1,62</b>              | <b>2,10</b>               | <b>23</b>               | <b>2,23</b>                                    |

Tableau 5 - Caractéristiques des échantillons Novoltex pré-densifiés par caléfaction et traités à 1100°C, puis à 2500°C

| Echantillon | Traitement subi | d <sub>app</sub> |             | d <sub>vr</sub> |             | Po (%)           |           | d <sub>vr</sub> (caléfaction)<br>géom + pyc He |
|-------------|-----------------|------------------|-------------|-----------------|-------------|------------------|-----------|------------------------------------------------|
|             |                 | géom             | poro Hg     | pyc He          | poro Hg     | géom +<br>pyc He | poro Hg   |                                                |
| No + cal 1  | brut            | 0,44             |             | 1,76            |             | 75               |           |                                                |
|             | caléfaction     | <b>1,72</b>      | <b>1,72</b> | <b>1,95</b>     | <b>1,90</b> | <b>12</b>        | <b>9</b>  | <b>2,03</b>                                    |
| No + cal 4  | brut            | 0,44             |             | 1,76            |             | 75               |           |                                                |
|             | caléfaction     | 1,69             |             | 1,96            |             | 14               |           | 2,04                                           |
|             | <b>1100°C</b>   | <b>1,66</b>      | <b>1,71</b> | <b>1,93</b>     | <b>1,96</b> | <b>14</b>        | <b>13</b> | <b>2,12</b>                                    |
| No + cal 2  | brut            | 0,44             |             | 1,76            |             | 75               |           |                                                |
|             | caléfaction     | 1,71             |             | 1,96            |             | 13               |           | 2,04                                           |
|             | 1100°C          | 1,69             |             | 2,01            |             | 16               |           | 2,12                                           |
|             | <b>2500°C</b>   | <b>1,62</b>      | <b>1,63</b> | <b>2,10</b>     | <b>2,07</b> | <b>23</b>        | <b>21</b> | <b>2,21</b>                                    |

Tableau 6 - Caractéristiques des échantillons Novoltex pré-densifiés par caléfaction, puis traités à 1100°C et 2500°C

(géom = mesure géométrique ; poro Hg = porosimétrie au mercure ; pyc He = pycnométrie à hélium)

|                 | Traitement<br>subi       | d <sub>app</sub><br>(géom) | d <sub>vr</sub><br>(pycno) | Po<br>%   | d <sub>app</sub><br>(calc) | d <sub>app</sub> (géom)/d <sub>app</sub> (calc)<br>% |
|-----------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------|----------------------------|------------------------------------------------------|
| No-M50          | Novoltex brute           | 0,44                       | 1,76                       | 75        | 0,44                       |                                                      |
|                 | pas de pré-densification | 0,44                       | 1,76                       | 75        | 0,44                       |                                                      |
|                 | 1° IPCG M50              | 1,09                       | 2,09                       | 48        | 1,09                       |                                                      |
|                 | 2° IPCG M50              | 1,46                       | 2,14                       | 32        | 1,51                       | 97                                                   |
|                 | 3° IPCG M50              | 1,61                       | 2,15                       | 25        | 1,74                       | 93                                                   |
|                 | 4° IPCG M50              | <b>1,70</b>                | <b>2,17</b>                | <b>21</b> | 1,83                       | 93                                                   |
| No-ARA-luvo-M50 | Novoltex brute           | 0,44                       | 1,76                       | 75        | 0,44                       |                                                      |
|                 | IPCG ARA24R              | 1,11                       | 2,11                       | 47        | 1,11                       |                                                      |
|                 | APS Luvomaxx             | 1,45                       | 2,07                       | 30        | 1,45                       |                                                      |
|                 | 1° IPCG M50              | 1,60                       | 2,11                       | 24        | 1,60                       |                                                      |
|                 | 2° IPCG M50              | 1,71                       | 2,15                       | 20        | 1,81                       | 95                                                   |
|                 | 3° IPCG M50              | 1,78                       | 2,13                       | 16        | 1,89                       | 94                                                   |
|                 | 4° IPCG M50              | <b>1,81</b>                | <b>2,13</b>                | <b>15</b> | 1,93                       | 94                                                   |
| No-cal-M50      | Novoltex brute           | 0,44                       | 1,76                       | 75        | 0,44                       |                                                      |
|                 | caléfaction + G          | 1,61                       | 2,08                       | 23        | 1,61                       |                                                      |
|                 | 1° IPCG M50              | 1,71                       | 2,08                       | 18        | 1,81                       | 94                                                   |
|                 | 2° IPCG M50              | 1,76                       | 2,10                       | 16        | 1,86                       | 94                                                   |
|                 | 3° IPCG M50              | 1,80                       | 2,09                       | 14        | 1,90                       | 95                                                   |
|                 | 4° IPCG M50              | <b>1,81</b>                | <b>2,10</b>                | <b>14</b> | 1,92                       | 94                                                   |
| No-luvo-M50     | Novoltex brute           | 0,44                       | 1,76                       | 75        | 0,44                       |                                                      |
|                 | APS Luvomaxx             | 1,36                       | 1,93                       | 29        | 1,36                       |                                                      |
|                 | 1° IPCG M50              | 1,56                       | 2,06                       | 24        | 1,56                       |                                                      |
|                 | 2° IPCG M50              | 1,74                       | 2,11                       | 18        | 1,77                       | 98                                                   |
|                 | 3° IPCG M50              | 1,81                       | 2,10                       | 14        | 1,89                       | 96                                                   |
|                 | 4° IPCG M50              | <b>1,85</b>                | <b>2,10</b>                | <b>12</b> | 1,93                       | 96                                                   |

Tableau 7 - Densités et porosité des composites élaborés

## Conclusions et perspectives

La finalité de ce travail de thèse est de proposer un procédé d'élaboration rapide de composites C/C haute densité, en se limitant à des pressions modérées pour la densification par un brai liquide. Pour cela, il a été nécessaire de sélectionner un brai adéquat ; de caractériser et comprendre l'évolution de sa microstructure ; d'évaluer l'effet d'une pression modérée de pyrolyse sur l'augmentation du rendement de densification ; de proposer des procédés hybrides de densification en vue d'obtenir un procédé le plus efficace possible ; de suivre et comprendre le comportement du brai lors de sa transformation dans diverses préformes pré-densifiées ou non ; et enfin de caractériser les composites obtenus.

La première partie de ce mémoire présente la transformation en carbone graphitique de trois brais, préalablement sélectionnés pour la densification. L'étude approfondie de l'évolution des brais a permis d'établir des corrélations simples entre les diverses caractérisations effectuées. Par exemple, l'avancement des réactions de pyrolyse sous pression modérée peut être caractérisé par l'évolution de l'indice d'aromaticité. Ce dernier peut être calculé directement d'après les analyses de FTIR, simples à mettre en œuvre, ou indirectement d'après la valeur du rapport  $(H/C)_{at}$  ou de la densité vraie des brais, via les relations établies entre ces caractéristiques.

La microstructure de la matrice influence fortement les propriétés macroscopiques d'un composite C/C. Les données recueillies lors de ces travaux illustrent la relation entre la composition chimique initiale des brais et la microstructure obtenue après graphitisation. Bien que les réactions de pyrolyse soient du même type et aient lieu sur la même plage de température pour les brais étudiés, trois organisations microstructurales différentes sont obtenues. Le soufre, en quantité non négligeable dans le brai A240, entraîne un gonflement du résidu carboné pendant la graphitisation, ce qui se traduit par une faible densité due à la création de nombreux pores fermés. Les insolubles dans la quinoléine (QI) primaires, présents dans le brai BX95KS, sont des particules isotropes qui forment des agrégats linéaires et segmentent la structure graphitique du résidu carboné. Actuellement une nouvelle gamme de brais de houille est en cours de développement ; ces brais contiennent très peu de QI primaires et conservent un rendement en carbone plus élevé que celui des brais de pétrole. Ils pourraient être de bons candidats pour la densification de composites C/C haute densité.

D'après les caractérisations microstructurales à diverses échelles des brais graphités, le résidu carboné issu du brai M50 est dense et contient de grands domaines graphitiques. C'est pourquoi le brai M50 a été sélectionné pour l'élaboration sous pression modérée des composites C/C de cette thèse.

Les approches calculatoires et les résultats expérimentaux, obtenus pour les composites densifiés uniquement par le brai M50, montrent que ces derniers atteignent une densité apparente inférieure à celle des composites issus des procédés hybrides originaux mis au point, au cours des premiers cycles de densification. En revanche, la densité apparente finale, prévue par le calcul après une dizaine de cycles de densification sous pression modérée par le brai M50, est semblable pour les composites à préforme pré-densifiée et à préforme brute.

Ce travail de thèse a porté sur la densification de deux types de préformes, 3D orthogonale ou aiguilletée, qui ont été pré-densifiées ou non. Ainsi la densification sous pression modérée, par le brai M50, a été menée dans différents réseaux poreux.

La manipulation de la préforme 3D orthogonale s'est avérée particulièrement délicate à l'échelle des échantillons utilisés dans ces travaux de thèse. Deux solutions ont été proposées pour éviter la déformation de cette architecture fibreuse : la densification d'une préforme brute dans un moule ou la consolidation par un dépôt de pyrocarbone. Cette dernière voie a été privilégiée puisqu'elle revient à étudier la densification par un procédé hybride avec une première étape de caléfaction, puis des cycles d'imprégnation de brai M50.

Dans les préformes 3D orthogonales comme dans les préformes aiguilletées, le pyrocarbone déposé par caléfaction est hétérogène en texture. Cette dernière est graphitique (ou hautement anisotrope) près de la fibre et faiblement anisotrope loin de la fibre. Le carbone ex-caléfaction faiblement anisotrope dans la préforme 3D est plus désorganisé que celui qui a été déposé dans les préformes Novoltex. L'épaisseur relative des deux textures varie au sein d'un même échantillon. L'hétérogénéité en texture du pyrocarbone obtenu par caléfaction avait déjà été constatée auparavant sur les préformes aiguilletées et interprétée. En revanche, l'étude après graphitisation des composites densifiés par caléfaction n'avait jamais fait l'objet de publications. Après un traitement à haute température (2500°C), les composites densifiés par caléfaction évoluent différemment dans les deux types de préformes. La porosité ouverte augmente de quelques pourcents dans les composites à préforme aiguilletée et elle ne varie presque pas dans les composites à préforme 3D orthogonale. Il est probable que le retrait de la matrice de pyrocarbone, dû aux réarrangements structuraux à haute température, se traduise par une augmentation de la porosité ouverte dans le premier cas et par une augmentation de la porosité fermée dans le second cas.

L'influence de l'architecture fibreuse sur la densification a été constatée non seulement pour le procédé de caléfaction, mais aussi pour la densification par du brai. Les gains en densité après un cycle de densification par M50 sous pression modérée, sont bien plus faibles dans les préformes 3D orthogonales que dans les préformes aiguilletées. En effet, le réseau poreux des préformes 3D orthogonales, constitué de grands pores (quelques dizaines de micromètres) cubiques faiblement interconnectés, limite la circulation des fluides et, par conséquent, l'imprégnation de brai liquide et la diffusion des gaz de pyrolyse. Les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse indiquent que la difficulté principale à résoudre est le maintien du brai dans la préforme 3D orthogonale, pendant la pyrolyse. Les expériences menées sur des pastilles de brai ont démontré qu'une pression modérée d'une part et que la présence de charges carbonées d'autre part limitent la porosité du résidu carboné. Alors des particules de noirs de carbone ont été introduites dans la préforme 3D, dans le but de favoriser la diffusion des gaz de pyrolyse hors de la préforme et de fractionner le volumes des pores. Une légère amélioration de la densification par M50 a pu être notée dans une préforme contenant des particules de Luvomaxx. L'efficacité de ce procédé hybride est peut-être limitée à cause de la répartition hétérogène des particules, introduites par aspiration de poudres submicroniques. Une amélioration du procédé pourrait encore être obtenue en imprégnant la préforme du mélange M50 / Luvomaxx en une seule étape. Il est aussi envisageable de déplacer l'équilibre diffusion / production de gaz de pyrolyse vers la diffusion en appliquant une vitesse de chauffage très lente pendant la pyrolyse. Une autre option pour densifier les préformes 3D par voie liquide sous pression modérée est d'utiliser un mélange brai / résine therm durcissable. Le mélange devrait avoir un rendement en carbone supérieur à celui de la résine seule et se transformer en partie dans le composite, en fractionnant le volume des pores.

Le réseau poreux des préformes aiguilletées est constitué de pores fortement interconnectés et de faible épaisseur, la densification y est plus efficace que dans les préformes 3D orthogonales. Ainsi des composites C/C de densité apparente supérieure à 1,80 ont été élaborés, grâce à des procédés hybrides rapides sous pression modérée.

Le procédé le plus efficace en terme de densité consiste en une aspiration de poudres submicroniques (noirs de carbone Luvomaxx), suivi de quatre cycles de densification par le brai M50 liquide sous une pression inférieure à 10 MPa. L'efficacité de ce procédé est due à plusieurs phénomènes : les particules de Luvomaxx en suspension imprègnent fortement la préforme (50% de la porosité est alors comblée) ; le mouillage des particules par le brai M50 est excellent ; la présence de Luvomaxx améliore même la cohésion fibre / matrice ; les nombreuses fissures dues à la graphitisation du premier cycle de densification par M50 sont facilement comblées par le brai M50 aux cycles de densification suivants.

Les procédés hybrides réalisés ici sur des préformes aiguilletées conduisent à l'obtention de matrices mixtes et de composites C/C aux microstructures différentes, en termes de liaison fibre / matrice et d'anisotropie. Les mesures de diffusivité thermique révèlent à quel point ces microstructures variées modifient une propriété macroscopique des composites. L'isotropie de la matrice Luvomaxx / M50 à l'échelle microscopique et l'importante fissuration matricielle du composite No-cal-M50 confèrent aux composites C/C correspondants une faible conductivité thermique à température ambiante par rapport à celle qui a été mesurée sur les composites C/C essentiellement densifiés par du brai. Il est prévisible que la conductivité thermique à haute température n'évoluera pas de la même façon dans les quatre composites étudiés ici. D'autres propriétés des composites dépendent fortement de leur microstructure. Le choix du procédé de densification sous pression modérée nécessite des caractérisations supplémentaires, notamment mécaniques sur des composites de plus grande taille.



## Références bibliographiques

*Ordre chronologique, puis alphabétique*

- [1942Biscoe] J. Biscoe, B.E. Warren, An X-ray study of carbon black, *Journal of applied physics* 13 (1942) 364-371
- [1961Parker] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott, Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity, *Journal of Applied Physics* 32 (1961) 1679-1684
- [1968Brooks] J.D. Brooks, G.H. Taylor, The formation of some graphitizing carbons, *Chemistry and physics of carbon*, vol 4, eds P.L. Walker (1968) 243
- [1970Tuinstra] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *The journal of chemical physics* 53 (1970) 1126-1130
- [1971Marsh] H. Marsh, F. Dachille, J. Melvin, P.L.Walker Jr., The carbonisation of anthracene and biphenyl under pressures of 300 MNm (3 kbar), *Carbon* 9 (1971) 159-164, IN1-IN5, 165-177
- [1973Fitzer] E. Fitzer, B. Terwiesch, The pyrolysis of pitch and the baking of pitch bonded carbon/carbon composites under nitrogen pressure up to 100 bar, *Carbon* 11 (1973) 570-574
- [1976Fitzer] E. Fitzer, S. Weisenburger, Evidence of catalytic effect of sulphur on graphitization between 1400 and 2000°C, *Carbon* 14 (1976) 195-198
- [1977Hüttinger] K.J. Hüttinger, U. Rosenblatt, Pressure effects on the yield and on the microstructure formation in the pyrolysis of coal tar and petroleum pitches, *Carbon* 15 (1977) 69-74
- [1978Tillmanns] H. Tillmanns, G. Pietzka, H. Pauls, Influence of the quinoline-insoluble matter in pitch on carbonization behaviour and structure of pitch coke, *Fuel* 57 (1978) 171-173
- [1981Houdayer] M. Houdayer, J. Spitz, D. Tran Van, Process for the densification of a porous structure, brevet français n°8122163 (1981), US patent n°4472454 (1984)
- [1982Forrest] M. Forrest, H. Marsh, Theoretical and experimental approaches to the carbonization of coal and coal blends, *Coal and coal products* (ed Fuller E.L.), American Chemical Society symposium series, vol. 205 (1982) 1-25
- [1983Charit] I. Charit, H. Harel, S. Fischer, G. Marom, Thermogravimetric characterization of the suitability of various pitches as matrices for carbon-carbon composites, *Thermochimica Acta* 62 (1983) 237-248
- [1983Kfoury] F. Kfoury, Etude des mésophases carbonées issues de brais d'acénaphthylène et de brais industriels, Thèse CRPP, université de Bordeaux 1 (1983)
- [1983Romovacek] G.R. Romovacek, J.P. McCullough, A.J. Perrotta, Formation of mesophase in coal tar pitches. Influence of pyrolytic carbon particles, *Fuel* 62 (1983) 1236-1238
- [1984Adams] D. Adams, D.F. Williams, The responses of bones to carbon-carbon composites, *Biomaterials* 5 (1984) 59-64
- [1984Oberlin] A. Oberlin, J. Goma, J. Rouzaud, Techniques d'étude des structures et textures (microtextures) des matériaux carbonés, *Journal de chimie physique* 81 (1984) 701-710
- [1987Bourrat] X. Bourrat, A. Oberlin, J.C. Escalier, Sulphur behaviour during asphalt heat-treatment, *Fuel* 66 (1987) 542-550
- [1989Fujimoto] K. Fujimoto, I. Mochida, Y. Todo, T. Oyama, R. Yamashita, H. Marsh, Mechanism of puffing and the role of puffing inhibitors in the graphitization of electrodes from needle cokes, *Carbon* 27 (1989) 909-917
- [1989Oberlin] A. Oberlin et al., Pitch-based carbon fibers, *Carbon Fibers third edition* (1989) 125-159
- [1990Aggarwal] R.K. Aggarwal, G. Bhatia, O.P. Bahl, Development of performing pitch for carbon-carbon composites from coal-based precursors, *Journal of materials science* 25 (1990) 4604-4606
- [1990Inagaki] M. Inagaki, T. Ibuki, K. Kobayashi, M. Sakai, Interaction between pitch and phenol resin during pressure carbonization, *Carbon* 28 (1990) 559-564

- [1991CRC] Handbook of physics and chemistry, CRC (1991) 71th edition
- [1991Hosomura] T. Hosomura, H. Okamoto, Effect of pressure carbonization in the C-C composite process, Materials Science and Engineering A143 (1991) 223-229
- [1992Weishauptová] Z. Weishauptová, J. Medek, Z. Vaverková, A change in the porous structure of coke between 1540°C and 2880°C, Carbon 30 (1992) 1055-1062
- [1992Hsu] S.E. Hsu, C.I. Chen, S.T. Chou, 3D C/C processing with high gas pressure, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 251
- [1993Savage] G. Savage, Thermoplastic matrix precursors, Carbon-Carbon Composites, eds Chapman & Hall (1993) 157-181
- [1993Yanagisawa] K. Yanagisawa, T. Suzuki, Carbonization of oxidized mesophase pitches originating from petroleum and coal tar, Fuel 72 (1993) 25-30
- [1994Bhatia] G. Bhatia, R.K. Aggarwal, N. Punjabi, O.P. Bahl, Formation of mesophase spherules in low-QI coal tar pitches and development of monolithic carbons therefrom, Journal of materials science 29 (1994) 4757-4763
- [1994Kanno] K. Kanno, K.E. Yoon, J.J. Fernandez, I. Mochida, F. Fortin, Y. Korai, Effects of carbon blacks addition on the carbonization of mesophase pitch, Carbon 32 (1994) 801-807
- [1995Braun] M. Braun, J. Kramer, K.J. Hüttinger, Kinetics of mesophase formation in a stirred tank reactor and properties of the products - VI. Catalysis by iron benzoate and naphthoate, Carbon 33 (1995) 1359-1367
- [1996Alain-1] E. Alain, D. Begin, G. Furdin, J.F. Mareche, Effect of graphite or FeCl<sub>3</sub>-graphite intercalation compounds on the mesophase developpement in coal tar pitch, Carbon 34 (1996) 931-938
- [1996Alain-2] E. Alain, D. Begin, G. Furdin, J.F. Mareche, SEM observations of mesophase spherule formation during the pyrolysis of coal tar pitch in the presence of FeCl<sub>3</sub>-graphite, Carbon 34 (1996) 682-685
- [1996Boudou] J.P. Boudou, G. Djéga Mariadassou, D. Begin, E. Alain, J.F. Marêché, G. Furdin, T. Siemieniewska, A. Albiniak, Activated carbone from mixtures of coal pitch and FeCl<sub>3</sub>-graphite intercalated compounds, J. Phys. Chem Solids 57 (1996) 753-759
- [1996Liedtke-2] V. Liedtke, K.J. Hüttinger, Mesophase pitches as matrix precursor of carbon fiber reinforced carbon : II. Stabilization of mesophase pitch matrix by oxygen treatment, Carbon 34 (1996) 1067-1079
- [1996Menendez] R. Menéndez, J. J. Fernández, J. Bermejo, V. Cebolla, I. Mochida, Y. Korai, The role of carbon black/coal-tar pitch interactions in the early stage of carbonization, Carbon 34 (1996) 895-902
- [1997Blazewicz] S. Blazewicz, J. Chlopek, A. Litak, C. Wajler, E. Staskow, Experimental study of mechanical properties of composite carbon screw, Biomaterials 18 (1997) 437-439
- [1997Bruneton-1] E. Bruneton, B. Narcy, A. Oberlin, Carbon-carbon composites prepared by a rapid densification process I: Synthesis and physico-chemical data, Carbon 35 (1997) 1593-1598
- [1997Kanno] K. Kanno, J. J. Fernandez, F. Fortin, Y. Korai, I. Mochida, Modifications to carbonization of mesophase pitch by addition of carbon blacks, Carbon 35 (1997) 1627-1637
- [1997Korai] Y. Korai, Y.-G. Wang, S.-H. Yoon, S. Ishida, I. Mochida, Y. Nakagawa, Y. Matsumura, Effects of carbon black addition on preparation of meso-carbon microbeads , Carbon 35 (1997) 875-884
- [1997Metzinger-1] T. Metzinger, K.J. Hüttinger, Investigation on the cross-linking of the binder pitch matrix of carbon bodies with molecular oxygen - Part I. Chemistry of reactions between pitch and oxygen, Carbon 35 (1997) 885-892
- [1997Monthieux] M. Monthieux, Structure, texture et comportement thermique des solides polyaromatiques, Le carbone dans tous ses états, P. Bernier, S. Lefrant, eds Gordon and Breach Science Publisher (1997) 127-178

- [1998Fitzer] E. Fitzer, L.M. Manocha, Carbon fiber architecture, Carbon reinforcements and carbon/carbon composites, eds Springer (1998) 82-96
- [1998Granda] M. Granda, J.W. Patrick, A. Walker, E. Casal, J. Bermejo, R. Menendez, Densification of unidirectional C/C composites by melted pitch impregnation, Carbon 36 (1998) 943-952
- [1998Kanno] K. Kanno, N. Koike, Y. Korai, I. Mochida, Densification of carbons prepared from mesophase pitch and phenolic resin blend, Carbon 36 (1998) 869-874
- [1998Ueno] I. Ueno, H. Morotomi, Elucidation of carbonization mechanism of pitch/phenolic resin mixture and control of the resultant carbon properties, Carbon 36 (1998) 475
- [1999Bonnamy-1] S. Bonnamy, Carbonization of various precursors. Effect of heating rate. Part I: Optical microscopy studies, Carbon 37 (1999) 1691-1705
- [1999Oh] I.S. Oh, J.I. Kim, J.K. Kim, K.W. Kim, H.J. Joo, Effects of pressure on the pore formation of carbon/carbon composites during carbonization, Journal of materials science 34 (1999) 4585-4595
- [1999Oshida] K. Oshida, M. Endo, S. Bonnamy, A novel morphology in an anisotropic pitch originated by thermal treatment, Carbon 1999 international congress, proceedings (1999)
- [1999Santamaria-Ramirez] R. Santamaría-Ramírez, E. Romero-Palazón, C. Gómez-de-Salazar, F. Rodríguez-Reinoso, S. Martínez-Saez, M. Martínez-Escandell, H. Marsh, Influence of pressure variations on the formation and development of mesophase in a petroleum residue, Carbon 37 (1999) 445-455
- [1999Sohda] Y. Sohda, M. Shinagawa, M. Ishii, Effect of carbonization pressure on carbon yield in a unit volume, Composites: Part A 30 (1999) 503-506
- [2000Beaugrand] S. Beaugrand, Etude du procédé de densification rapide par caléfaction pour l'élaboration de composites carbone-carbone, Thèse CEA/CRMD, université d'Orléans (2000)
- [2000Langlais] F. Langlais, 4.20 - Chemical Vapor Infiltration Processing of Ceramic Matrix Composites, Comprehensive Composite Materials, volume 4 (2000) 611-644
- [2000Mochida] I. Mochida, Y. Korai, C.-H. Ku, F. Watanabe, Y. Sakai, Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch, Carbon 38 (2000) 305-328
- [2000Py] X. Py, E. Daguerre, Pitch pyrolysis kinetics: isothermal heat treatment experiments and model, Fuel 79 (2000) 591-598
- [2001Castets] K. Castets, E. Daguerre, X. Py, Pitches pyrolysis kinetics: non-isothermal heat treatments, experiments and model, Fuel 80 (2001) 2075-2083
- [2001Chollon] G. Chollon, O. Siron, J. Takahashi, H. Yamauchi, K. Maeda, K. Kosaka, Microstructure and mechanical properties of coal tar pitch-based 2D-C/C composites with a filler addition, Carbon 39 (2001) 2065-2075
- [2001Dumont] M. Dumont, Composites C/C 3D densifiés par imprégnation / carbonisation de brai mésophasique, Thèse LCTS, université de Bordeaux 1 (2001)
- [2002Beaugrand] S. Beaugrand, P. David, E. Bruneton, S. Bonnamy, Densification rapide de composites carbone-carbone par caléfaction, Matériaux 2002
- [2002Carmier] D. Carmier, C. Vix-Guterl, J. Lahaye, Porosity of the cathode during the discharge of SOCl<sub>2</sub>/Li batteries: Influence of the porous morphology of the carbons used, Journal of Power Sources 103 (2002) 237-244
- [2002Fanjul] F. Fanjul, M. Granda, R. Santamaría, R. Menéndez, On the chemistry of the oxidative stabilization and carbonization of carbonaceous mesophase, Fuel 81 (2002) 2061-2070
- [2002Lacoste] M. Lacoste, A. Lacombe, P. Joyez, R. A. Ellis, J. C. Lee, F. M. Payne, Carbon/Carbon extendible Nozzles, Acta Astronautica 50 (2002) 357-367
- [2002Oberlin] A. Oberlin, Pyrocarbons Carbon 40 (2002) 7-24
- [2003Nemoz] G. Nemoz, Textures textiles tridimensionnelles, Techniques de l'Ingénieur AM5122 (2003)

- [2003Perez] M. Pérez, M. Granda, R. Santamaría, R. Menéndez, Preventing mesophase growth in petroleum pitches by the addition of coal-tar pitch, *Carbon* 41 (2003) 1854-1857
- [2004Baudry] P. Baudry, Etude du résidu carboné et de la liaison fibre/matrice lors de la pyrolyse de composites carbone/phénolique, Thèse LCTS, université de Bordeaux 1 (2004)
- [2004Perez] M. Perez, M. Granda, R. Santamaria, T. Morgan, R. Menendez, A thermoanalytical study of the co-pyrolysis of coal-tar pitch and petroleum pitch, *Fuel* 83 (2004) 1257-1265
- [2004Vallerot] J.-M. Vallerot, Matrice de pyrocarbone : propriétés, structure et anisotropie optique, Thèse LCTS, université de Bordeaux 1 (2004)
- [2005Fathollahi-1] B. Fathollahi, P.C. Chau, J.L. White, Integrated mesophase injection and in situ transformation in fabrication of high-density carbon-carbon composites: Part I. Injection process, *Carbon* 43 (2005) 125-133
- [2005Mitteau] R. Mitteau, Matériaux pour divertors avancés, Deuxième atelier CNRS-CEA sur les matériaux pour les composants face au plasma des réacteurs de fusion (2005)
- [2005Rocha-1] V.G. Rocha, C. Blanco, R. Santamaria, E.I. Diestre, R. Menendez, M. Granda, Pitch/coke wetting behaviour, *Fuel* 84 (2005) 1550-1556
- [2005Rocha-2] V.G. Rocha, M. Granda, R. Santamaria, C. Blanco, E.I. Diestre, R. Menendez, Pyrolysis of pitches modified with different additives, *Journal of analytical and applied pyrolysis* 73 (2005) 276-283
- [2006Bille] M. Bille, Etude de la densification de composites C/C par des brais mésophasiques, Rapport interne LCTS (2006)
- [2006Bourrat] X. Bourrat, J.-M. Vallerot, F. Langlais, G.L. Vignoles, La croissance des pyrocarbones, *L'actualité chimique* 295-296 (2006) 1-5
- [2006David] P. David, D. Rovillain, F. Malon, P. Delhaes, A. Derre, M. Trinquescoste, Methods for calefaction densification of a porous structure, US Patent n°6994886 (2006)
- [2006Eberling-Fux] N. Eberling-Fux, Matériaux composites à matrice nanostructurée dans le système Si-B-C-X, Thèse LCTS, université de Bordeaux 1 (2006)
- [2006Lee] H.J. Lee, M. Yoshimune, H. Suda, K. Haraya, Gas permeation properties of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) derived carbon membranes prepared on a tubular ceramic support, *Journal of Membrane Science* 279 (2006) 372-379
- [2006Li] T. Li, X. Liu, C. Wang, H. Wang, Structural characteristics of mesophase spheres prepared from coal tar pitch modified by phenolic resin, *Chinese J. Chem. Eng.* 14(5) 660-664 (2006)
- [2007Andréani] A.-S. Andréani, Rapport interne LCTS (2007)
- [2007Dekeyrel] A. Dekeyrel, M.-P. Kovacs, M.-A. Dourges, R. Pailler, Mise au point d'un procédé rapide de matériaux composites C/C haute densité, Journées Scientifiques du GFEC, poster (2007)
- [2007IHI Aerospace] IHI Aerospace Co., Ltd, C/C composite for solid propellant rockets, Carbon-carbon composites technical exchange (C3TEX 2007)
- [2007Placide] M. Placide, Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium, Thèse LCTS, université de Bordeaux 1 (2007)
- [2008Abourriche] A. Abourriche, A. Adil, M. Oumam, H. Hannache, R. Pailler, R. Naslain, M. Birot and J.-P. Pillot, New pitches with very significant maturation degree obtained by supercritical extraction of Moroccan oil shales, *The Journal of Supercritical Fluids* 47 (2008) 195-199
- [2008Bonnamy] S. Bonnamy, A. Oberlin, Carbon material carbonization in plastic phase, Carbon'08 international congress, extended abstract (2008)
- [2008Cervo] E.G. Cervo, M.C. Thies, Controlling the Oligomeric Composition of Carbon-Fiber Precursors by Dense-Gas Extraction, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1416-1422
- [2008Dupupet] G. Dupupet, Techniques de l'ingénieur AM5134 (2008)
- [2008Lefevre] M. Lefèvre, J.-P. Dodelet, Fe-based electrocatalysts made with microporous pristine carbon black supports for the reduction of oxygen in PEM fuel cells, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 8269-8276

[2008Oberlin] A. Oberlin, S. Bonnamy, Carbonization and graphitization (diffracting and imaging techniques), Carbon'08 international congress, tutorial lecture (2008)

[2009Clausse] V. Clausse, T. Bastien, S. Hoppe, J.F. Maréché, V. Fierro, A. Celzard, Investigation of pitch-sulfur mixtures used as binder in the preparation of black ceramicsMaterials, Chemistry and Physics 116 (2009) 619-630

[2009Marques] M. Marques, I. Suárez-Ruiz, D. Flores, A. Guedes, S. Rodrigues, Correlation between optical, chemical and micro-structural parameters of high-rank coals and graphite, International Journal of Coal Geology 77 (2009) 377-382





## **Mise au point d'un procédé d'élaboration rapide de composites Carbone/Carbone haute densité**

### **Résumé**

Les composites Carbone/Carbone haute densité sont généralement obtenus par voie gazeuse ou liquide (sous une pression de pyrolyse de 100 MPa), suivant des procédés contraignants. L'imprégnation de préformes fibreuses par des brais liquéfiés, sous une pression limitée à 10 MPa, permettrait de réduire certaines contraintes d'élaboration à condition de trouver des procédés pour améliorer les rendements de densification. La solution proposée dans le cadre de cette thèse est d'augmenter fortement la densité en une première étape, grâce à des techniques de densification moins classiques.

Une étude bibliographique approfondie a permis de déterminer les caractéristiques importantes des brais, les différents paramètres influençant les densifications par voie liquide et des techniques de pré-densification. La cohérence entre les résultats de plusieurs techniques de caractérisation des brais, est mise en évidence lors du suivi expérimental de l'évolution de divers brais vers un carbone graphitique, sous pression modérée. Cette étude expérimentale concernant les précurseurs de matrice aboutit à la sélection d'un brai remplaçant au brai de référence A240 et au choix des paramètres du protocole de pyrolyse sous pression modérée. L'influence du réseau poreux de la préforme sur le comportement du brai pendant la densification est soulignée en comparant les rendements de densification dans une préforme 3D orthogonale et dans une préforme aiguilletée. L'intérêt des densifications mixtes (avec caléfaction, imprégnation de poudres ou de brai mésophasique) est jugé par rapport à la densité et à la microstructure des composites obtenus. Les procédés originaux de densification hybride réalisés sur les préformes aiguilletées se révèlent efficaces, puisqu'une densité apparente supérieure à 1,80 et une porosité inférieure à 15% est atteinte après quatre cycles de densification par du brai isotrope. Des mesures thermiques sur les composites C/C obtenus illustrent la relation entre microstructure et conductivité thermique. Il semble ainsi possible de moduler les propriétés macroscopiques des composites C/C grâce à l'utilisation de procédés permettant d'élaborer des composites C/C à matrices carbonées mixtes.

### **Mots-clés**

Composite, Carbone/Carbone, 3D, densification, procédé hybride, caléfaction, noirs de carbone, brai, pyrolyse, pression modérée, graphitisation, microstructure, conductivité thermique

## **Manufacturing process for high density Carbon/Carbon composites using moderate pressure**

### **Summary**

High density Carbon/Carbon composites are usually prepared by chemical vapor impregnation or by liquid pitch impregnation under high pressure (100 MPa). As these processes are complex and costly, an alternative moderate pressure ( $P < 10$  MPa) impregnation process may be attractive, provided the densification yield is strongly improved. This doctoral work proposes an original process, including a pre-densification step, which leads to a significant increase of the C/C composite final density.

Essential characteristics of pitches, various parameters influencing liquid pitch densification and processes for the pre-densification step are determined from bibliographical study. Consistent changes of the different physico-chemical characteristics are observed throughout the evolution of pitches to graphitic carbon, under moderate pressure. This experimental study on matrix precursors leads to the selection of a particular pitch as substitute of A240 pitch and to the determination of a specific pyrolysis procedure under moderate pressure. Influence of porous network in preforms on the pitch behaviour during densification is outlined by the comparison of densification yields in both an orthogonal 3D preform and a needled preform. Hybrid densification processes (with film-boiling process, powder impregnation, mesophasic pitch impregnation) are evaluated through the final density and the microstructure of elaborated composites. High density C/C composites, with an apparent density higher than  $1.80 \text{ g.cm}^{-3}$  and an open porosity lower than 15%, have been prepared from a pre-densified needled preform, after four densification cycles with liquid isotropic pitch, under moderate pressure. Thermal properties measurements on these C/C composites confirm the strong relationship between microstructure and thermal conductivity. It seems possible to tailor the macroscopic properties of C/C composites, thanks to hybrid carbonaceous matrices.

### **Keywords**

Composite, Carbon/Carbon, 3D, densification, hybrid process, film-boiling process, carbon blacks, pitch, pyrolysis, moderate pressure, graphitization, microstructure, thermal conductivity