

Élaboration de composites carbone/carbone denses

A. ALLEMAND - P. DAVID / CEA – Le Ripault

A. DEKEYREL - M.-A. DOURGES - R. PAILLER - A. ALLEMAND / Laboratoire des composites thermostructuraux (LCTS), UMR 5801 CNRS – Université de Bordeaux 1 – SNECMA – CEA, Pessac

Des composites carbone/carbone (C/C) haute densité ($>1,80$) ont été élaborés grâce à un procédé multi-étapes. Celui-ci consiste à pré-densifier des préformes de fibres de carbone pour atteindre une densité élevée en seulement quatre cycles d'imprégnation/pyrolyse d'un précurseur de carbone liquide (le brai). L'influence du procédé sur la densité et la conductivité thermique est discutée, en prenant en compte les caractéristiques microstructurales des matrices de carbone à l'échelle submicronique.

Les composites C/C sont capables de conserver leurs propriétés dans des conditions extrêmes. Les procédés de fabrication incluent de nombreux cycles d'imprégnation de la préforme de carbone par du brai liquide, puis de pyrolyse de cette préforme pour obtenir un matériau dense (cycles dits I/P). Ces cycles sont réalisés en autoclave sous forte pression (100 MPa), d'où un coût d'élaboration très élevé. Ce travail original porte sur la mise au point d'un procédé alliant une étape de pré-densification et quatre cycles I/P sous pression modérée (< 10 MPa) pour élaborer des composites C/C denses aux propriétés thermiques modulées [1].

Élaboration des composites

L'élaboration met en œuvre la densification de préformes de fibres de carbone, aiguilletées (structure « 2,5 D ») présentant des porosités de gammes de tailles différentes. Le brai utilisé pour les étapes d'I/P est un résidu de la distillation du pétrole, précurseur industriel classique : il produit un carbone graphitable avec un fort rendement (M50-MARATHON).

Trois méthodes de pré-densification permettent de moduler la distribution en taille du réseau poreux :

► Échantillon A : la préforme brute est imprégnée par une méthode d'aspiration d'une barbotine de poudres de carbone de taille submicronique (Luvomaxx®, de Lehmann und Voss). Les macropores sont remplis par les particules sphériques permettant de réduire et de redistribuer de manière homogène la porosité ;

► Échantillon B : la préforme brute est consolidée par un dépôt de carbone obtenu par caléfaction au CEA – Le Ripault. Ce procédé de densification rapide consiste à immerger la préforme dans du toluène et à chauffer celle-ci par induction, ce qui craque le toluène et dépose autour des fibres et des fils de la préforme du C dense [2]. Les porosités en intra-fil sont assez bien comblées mais un réseau de pores encore larges subsiste ;

► Échantillon C : la préforme brute est imprégnée par un brai de synthèse (ARA24R – MITSUBICHI) qui présente l'avantage de posséder un fort rendement en carbone graphitable, puis, après un cycle

Échantillon	Porosité ouverte mesurée par pesée dans l'eau (%)	Densité apparente	Conductivité thermique
C/C _A	12	1,85	24
C/C _B	11	1,81	26
C/C _C	12	1,81	48
C/C _D	18	1,70	52

Tableau. Porosité, densité et conductivité thermique des échantillons élaborés.

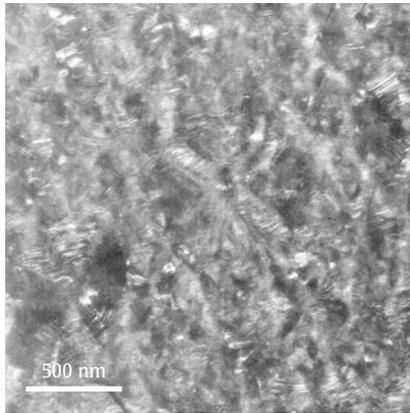


Figure 1. Matrice du composite C/C_A.

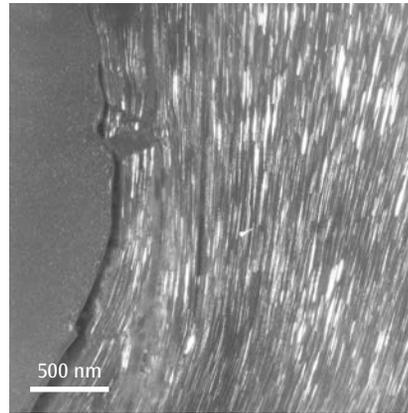


Figure 2. Matrice du composite C/C_D.

d'I/P, la préforme est imprégnée par une barbotine de poudres Luvomaxx®; les porosités en intra-fil sont comblées par le résidu de brai et le réseau de pores en inter-fils et inter-plans est redistribué de la même façon que pour l'échantillon A.

Quelle que soit l'étape de pré-densification la morphologie des réseaux poreux est favorable à une densification par un brai.

Les cycles de densification par le brai M50 sont effectués dans un autoclave en suivant un programme optimisé pour ce précurseur [1]. La première phase correspond à la mise sous vide suivie de la chauffe à 200 °C qui permet le ramollissement du brai. Ensuite, un palier de six heures est effectué à 430 °C (pression 8 MPa). Enfin, on effectue une montée jusqu'à 700 °C (pression 10 MPa). Une étape de carbonisation à 1100 °C complète la transformation permettant un gain de densité et une meilleure organisation submicronique. Une transformation finale est obtenue grâce à l'étape de graphitisation à 2500 °C. Le nombre total d'I/P pour les échantillons A, B et C est de quatre. Un échantillon, noté D, ayant seulement subi les quatre étapes d'I/P, est préparé afin d'évaluer l'intérêt de l'étape de pré-densification.

Caractéristiques des C/C

Le tableau présente les principaux résultats. Ils montrent clairement l'intérêt de la pré-densification pour obtenir des composites C/C denses (> 1,80). L'échantillon C/C_A présente la meilleure densification. Cela peut s'expliquer par la distribution de la porosité après l'étape de pré-densification, constituée de pores ouverts de faible taille (de 0,05 à 0,3 μm), contrairement aux échantillons C/C_B ou C/C_C (qui présentent deux populations de larges pores de 1 à 5 μm et de ~ 50 μm). L'imprégnation du brai dans la préforme est favorisée grâce aux forces de capillarité. L'architecture du réseau poreux est une donnée clé de l'efficacité de densification.

Nous avons déterminé la conductivité thermique de ces échantillons à partir des mesures de diffusivité thermique obtenues à l'aide d'une méthode laser flash [3]. Ainsi, les conductivités thermiques de C/C_C et C/C_D sont comparables, et supérieures à celles de C/C_A et C/C_B. L'échantillon C/C_D, de densité la plus faible, présente une conductivité thermique la plus élevée. Pour comprendre ce paradoxe il faut observer au microscope électronique à transmission (MET) les matrices. Celles de C/C_A et C/C_B sont constituées de petits domaines graphitiques arrangés aléatoirement (figure 1); à l'inverse, celles de C/C_C ou C/C_D sont constituées de larges domaines graphitiques orientés parallèlement à la surface des fibres (figure 2). Les domaines les plus larges et les mieux orientés induisent moins de résistance thermique, ce qui explique les propriétés obtenues.

Conclusion

Cette étude a montré qu'il est possible d'élaborer des composites C/C relativement denses à pression modérée. Une étape de pré-densification est nécessaire; elle permet d'orienter le choix de la conductivité thermique finale du composite.

Références

- [1] A. DEKEYREL, M.-A. DOURGES, P. WEISBECKER, R. PAILLER, A. ALLEMAND, "Characterization of carbon/carbon composites prepared by different processing routes including liquid pitch densification process", *Composites: Part A*, **49**, p. 81–88 (2013).
- [2] B. BERNARD, « Procédé de densification d'un substrat poreux par une matrice contenant du carbone », EU Patent 0 495 700 A1; 1992.
- [3] B. HAY *et al.*, "New apparatus for thermal diffusivity and specific heat measurements at very high temperature", *Int. J. Thermophys.*, **27**, p. 1803-1815 (2006).