

Titre: Étude du procédé d'injection flexible pour le moulage par voie liquide de composites à matrice céramique oxyde/oxyde
Title: [Etude du procédé d'injection flexible pour le moulage par voie liquide de composites à matrice céramique oxyde/oxyde](#)

Auteur: Alessandro-Dario Scola
Author: [Alessandro-Dario Scola](#)

Date: 2018

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Scola, A.-D. (2018). Étude du procédé d'injection flexible pour le moulage par voie liquide de composites à matrice céramique oxyde/oxyde [Ph.D. thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/3683/>
Citation: [Scola, A.-D. \(2018\). Étude du procédé d'injection flexible pour le moulage par voie liquide de composites à matrice céramique oxyde/oxyde \[Ph.D. thesis, École Polytechnique de Montréal\]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/3683/](#)

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/3683/>
PolyPublie URL: [https://publications.polymtl.ca/3683/](#)

Directeurs de recherche: Sylvain Turenne, & Edu Ruiz
Advisors: [Sylvain Turenne](#), [Edu Ruiz](#)

Programme: Génie mécanique
Program: [Génie mécanique](#)

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DU PROCÉDÉ D'INJECTION FLEXIBLE POUR LE MOULAGE PAR VOIE
LIQUIDE DE COMPOSITES À MATRICE CÉRAMIQUE OXYDE/OXYDE

ALESSANDRO-DARIO SCOLA

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR
(GÉNIE MÉCANIQUE)

OCTOBRE 2018

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

ÉTUDE DU PROCÉDÉ D'INJECTION FLEXIBLE POUR LE MOULAGE PAR VOIE
LIQUIDE DE COMPOSITES À MATRICE CÉRAMIQUE OXYDE/OXYDE

présentée par : SCOLA, Alessandro-Dario

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiæ Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Mme ROSS Annie, Ph. D., présidente

M. RUIZ Eduardo-Antonio-Julian, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. TURENNE Sylvain, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. LABERGE LEBEL Louis, Ph. D., membre

M. GAUTHIER Maxime, Ph. D., membre externe

DÉDICACE

À ma conjointe Catherine et à ma fille Alicia.

À mes parents, à toute ma famille et à mes ami(e)s proches.

Pour leurs sacrifices, leur confiance, leur patience et leur amour.

Sans vous, cette aventure n'aurait jamais été possible.

Merci de m'avoir permis de réaliser mes rêves.

*À la caféine, à la taurine et au sucre
qui m'ont accompagné tout au long de la rédaction.*

*Science has not yet taught
us if madness is or is not the
sublimity of the intelligence.*

-Edgar Allan Poe-

*Science is about knowing;
engineering is about doing.*

-Henry Petroski-

*Research is what I'm doing
when I don't know what I'm doing.*

-Wernher von Braun-

REMERCIEMENTS

La remise d'une thèse de doctorat est la conclusion d'un parcours de plusieurs années ; un parcours de longue haleine qui représente aussi le carrefour entre la vie d'étudiant et de jeune professionnel. Le parcours menant à l'écriture d'une thèse est aride, rigide, empreint de règles et de conventions. Le document, découlant de ce même parcours, représente plusieurs années de recherches, des centaines d'heures de travail solitaire, des jours d'expérimentations méticuleuses en laboratoire et des mois de rédaction. Pourtant, le parcours doctoral est un parcours humain où l'étudiant a la chance de s'enrichir des expériences personnelles et professionnelles de ses collègues. Il s'agit d'un parcours extrêmement créatif, rempli de réflexions permettant de braver les multiples entraves qui séparent l'étudiant du diplôme qu'il convoite. Il s'agit aussi d'une chance exceptionnelle de contribuer à l'évolution de la science en y apportant notre contribution personnelle. Dans mon cas, en plus d'avoir bonifié ma connaissance scientifique, le parcours doctoral est l'expérience d'une vie, m'ayant permis de tisser des liens avec des personnes formidables que je tiens à remercier dans les prochaines pages.

C'est pourquoi, en premier lieu, j'aimerais remercier mon directeur de thèse, le professeur Eduardo Ruiz, d'avoir partagé sa curiosité scientifique avec moi bien avant le début de cette thèse, alors que j'étais stagiaire au sein de son groupe de recherche. Merci de m'avoir permis de travailler sur un sujet nouveau et inconnu de tous. Ton soutien, ta vision, ton dévouement ainsi que tes conseils ont contribué à la réussite de ce projet. Merci d'être resté optimiste et d'avoir réitéré ta confiance en moi quand j'avais l'impression d'être dans une impasse. Mais surtout, mille mercis de m'avoir laissé la liberté que tu m'as laissée, cela témoigne de la confiance que tu as envers tes étudiants. Je veux aussi remercier mon codirecteur, le professeur Sylvain Turenne. Merci, Sylvain, d'avoir pris le temps de m'écouter dans les meilleurs moments de ce projet, comme dans les pires. J'ai beaucoup d'admiration pour ton calme et ton approche posée en toutes circonstances. Merci pour ta disponibilité, ta sensibilité aux contextes personnels de tes étudiants et merci d'avoir enduré mon caractère au travers des dernières années.

L'ensemble du travail de recherche présenté dans ce document n'aurait pas été possible sans le soutien de Polytechnique Montréal, du Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) et de la Fondation Canadienne pour l'Innovation (FCI), qui ont permis, grâce à des bourses de recherches et diverses aides financières, de me concentrer entièrement à

l'élaboration de cette thèse au cours des dernières années. Ces remerciements s'étendent aussi au groupe Safran, ayant financé la chaire de recherche à laquelle j'étais rattaché et ayant fourni le matériel nécessaire à l'achèvement du projet de recherche.

Merci aux associés de recherche rattachés de près ou de loin à la chaire ainsi qu'à notre fidèle technicien : Catherine Billotte-Cabre, Edith-Roland Fotsing, Isabelle Ortega, Philippe Causse et Christian-Charles Martel. Catherine, merci d'avoir monté la garde en début de projet. Tu as réussi à m'inculquer ton sens de la classification et de la bureaucratique. Grâce à toi, je suis convaincu d'être l'étudiant ayant les fichiers avec la meilleure traçabilité et les meilleurs comptes rendus de l'histoire. Merci pour tout ton travail en rhéologie qui m'a permis de me concentrer sur d'autres sujets durant les dernières années. Roland, merci pour ton aide en laboratoire et merci de ne pas t'être énervé même si je t'ai rincé à la barbotine plusieurs fois. Merci pour les milliers de conseils et d'idées dispensés dans le cadre de la porte de ton bureau. Merci pour ton sens de l'humour et pour les discussions sur l'heure du dîner qui me permettaient de me changer les idées. Isabelle, merci d'être venue réaliser un projet complémentaire au mien, j'étais heureux de ne plus être le seul à salir le laboratoire et à rater des expériences! Plus sérieusement, merci pour ta bonne humeur contagieuse et ton attitude positive en tout temps. Merci, Philippe pour l'aide ponctuelle que tu m'as apportée au cours de la thèse. Nos brèves discussions dans les couloirs ont toujours été enrichissantes. Merci d'avoir partagé avec moi tes connaissances sur le procédé d'injection flexible, cela a grandement contribué à l'évolution de mes travaux. Merci de m'avoir inculqué, depuis le moment où j'étais ton stagiaire jusqu'à maintenant, ton amour des sciences et du génie. Merci pour ta disponibilité et pour tout le temps que tu m'as consacré au cours de ma thèse. Christian-Charles, hybride entre Q et MacGyver, merci pour tout! Merci pour tout le travail que tu as fait pour moi avec une qualité exceptionnelle, parfois (toujours) dans des délais impossibles afin que je reste calme. Merci d'avoir réparé les milliers de trucs que j'ai brisés avec ma maladresse légendaire. Merci pour une colonne de Darcy, deux moules, des dizaines de montages improvisés avec peu de moyens qui sont devenus extraordinaires, des dizaines de plaques et des centaines d'échantillons découpés et pour tout le reste! Merci de tes conseils techniques donnés à la volée, d'avoir réussi à contenir tes larmes quand tu voyais l'état du A-375, de ne pas avoir trop ri de certaines de mes idées farfelues et de m'avoir fait comprendre qu'un bon technicien vaut de l'or! Je suis obligé d'avoir de l'admiration pour ton travail, pour ton professionnalisme et pour toi! Je veux aussi profiter de ce paragraphe pour remercier le professeur François Trochu. François ; merci

de m'avoir donné ma première opportunité de recherche il y a plusieurs années déjà et merci pour tous les encouragements que tu m'as donnés dans les corridors chaque fois que nous nous croisions.

J'aimerais aussi remercier Michael Podgorski et Nicolas Eberling-Fux, mes ingénieurs de suivi chez Safran. Merci, Michael, d'avoir pris le temps de me présenter le sujet de thèse en détail, de m'avoir fait comprendre l'intérêt industriel de mes travaux et d'avoir suivi les premiers essais avec de la patience et de la confiance malgré de premiers résultats difficiles à obtenir. Merci, Nicolas, d'avoir assuré la continuité du suivi. Merci de m'avoir appuyé, encouragé et suivi au cours de la deuxième moitié du projet. Tu as eu la chance de voir et commenter l'évolution rapide du projet dans la dernière année et je considère que tu es un acteur important derrière mes réussites. Merci pour le suivi serré, les nombreux conseils et le partage d'idées et d'informations durant la dernière année. Merci au groupe Safran Ceramics. En particulier, merci à messieurs Éric Bouillon, Matthieu Schwartz, Ramuntxo Etchart-Salas, Éric Philippe, William Ros, Cédric Descamps, Vincent Herb ainsi qu'à madame Aurélia Clerambourg de m'avoir accueilli au sein de l'entreprise en octobre 2017 afin me permettre de réaliser une campagne d'essais mécaniques impossibles à réaliser à Polytechnique et de m'avoir partagé votre expérience sur l'univers unique et fascinant des composites à matrice céramique. Un merci à Nicolas Vernet, notre attaché Safran, qui a toujours su offrir de judicieux conseils à tous les étudiants de la chaire.

Mon expérience doctorale n'aurait pas été ce qu'elle a été sans mes fantastiques collègues, Joffrey Renaud, Cédric Pupin, Maria Benavente, Alice Courtois et Hubert Courteau-Godmaire qui ont agrémenté mes années à Polytechnique. Merci pour le bel esprit d'équipe et de solidarité que vous avez démontré, pour le soutien, la compréhension et les encouragements. Nous aurons tous survécu au parcours doctoral malgré les embûches! Merci pour tout votre humour, les sorties, les soupers, les BBQ et toutes les autres activités qui ont allégé mon quotidien. Joffrey, merci du temps que tu m'as consacré au lancement de ma thèse, cela a été très apprécié. Merci d'avoir partagé tout le travail que tu as fait sur l'injection flexible avec moi, toutes ces informations auront servi de données d'entrées à mon travail. Cédric, merci pour ton humour sans limites et pour toutes les fois où tu nous as laissés utiliser ton BBQ pour se faire un souper d'équipe beaucoup trop tard pour mon estomac de Québécois qui soupe à 18 h! Maria et Alice, merci pour les sorties organisées au cours des dernières années. Merci d'avoir été de collègues de bureau agréables et toujours partantes pour du chocolat et une petite pause-café! Merci à toi, Hubert, d'avoir été là avec ton humour, ton *longboard* et tes judicieux conseils *Matlab*. Ces dernières années auront vu se créer et se développer

une belle amitié qui, je le souhaite, durera encore longtemps. Merci d'avoir été mon garçon d'honneur lors de mon mariage, c'était un plaisir de t'avoir à mes côtés lors de ce moment particulièrement important pour moi.

J'aimerais aussi remercier, en ordre chronologique, tous les stagiaires et étudiants ayant contribué aux travaux en lien avec la thèse : Guillaume Dugast, Simon Dubois, Gabrielle Caron, Alexander Freck, Rébecca Isabelle, Crystale Vélain, Léana Rose-Picot, Viviane Aubin, Gabriel Marcil-St-Onge et, finalement, William Duby. Guillaume, toi qui a commencé ton stage six mois avant le début de mon doctorat, merci pour l'intégralité des travaux que tu m'as légués. Leur qualité fait foi de ton professionnalisme et de ton savoir-faire ainsi que de tes qualités d'ingénieurs et de pédagogue. Simon, merci d'avoir aidé à la réalisation du plus important projet de mon doctorat, cette fameuse colonne de Darcy qui nous faisait faire des cauchemars à une époque. Gabrielle, merci d'avoir géré des électrons pour moi! Tes modifications au système d'acquisition de la colonne de Darcy tiennent toujours et je t'en suis extrêmement reconnaissant. Alexander et Rébecca, merci pour le soutien apporté à l'élaboration de la colonne, vos projets respectifs ont su démontrer votre créativité scientifique remarquable. Crystale, ma stagiaire mexicano-française, merci pour ton travail, pour les mojitos et pour tous les fous rires que tu as créés dans le bureau que nous avons partagé un été. Léana, merci pour l'ensemble de tes réalisations scientifiques. Tu as fait un travail remarquable qui mérite un remerciement spécial. Merci pour tous les cinq à tard que tu as organisés, pour les soirées folles et pour «m'avoir appris à avoir du plaisir». Merci d'avoir été une hôtesse et un guide fantastique lors de mon court passage à Nantes. Viviane, merci pour l'ensemble des scripts *Matlab* que tu as produit pour le projet. Si j'avais eu à les faire, je n'aurais probablement plus de cheveux depuis bien longtemps. Merci d'avoir été là en UPIR par la suite aussi, ton travail a été fort apprécié. Crystale, Léana et Viviane, merci de m'avoir toléré alors que j'étais au bord de la panique avec la préparation de mon mariage. Merci pour les heures que vous avez passées à confectionner des décorations et des bonbonnières aussi. Merci, Gabriel pour ton travail sur la conception de la nouvelle colonne de Darcy et pour l'aide périodique que tu m'as apportée au laboratoire. Merci à toi William pour tout le travail que tu as fait sur la fabrication et la caractérisation de plaques, la dernière phase de ma thèse. Merci de m'avoir fait rire avec tes mille histoires rocambolesques de rugby, merci d'avoir gardé le sourire tout l'été et merci d'avoir été autonome et d'avoir gardé le fort durant mes longues vacances estivales.

Un énorme merci à toute la grande famille Estebanoise ; faire des voitures solaires ressemble particulièrement au processus de thèse. Dans mes huit dernières années à Polytechnique, j'ai eu la chance de côtoyer pas moins de quatre formidables équipes, de participer à six compétitions internationales, de remporter une douzaine d'honneurs individuels et d'équipe, tout ça en me perfectionnant en tant que jeune ingénieur. J'aimerais remercier les membres d'Esteban VI : Alexandre Marceau-Gozsy, André Phu-Van Nouillen, Gaël Caron, Jonathan De Belle, Marc Castanet, Marie Tardif-Drolet, Mélanie Harvey, Simon Bourgault-Côté, Simon Dufour, Simon Gingras et Yoann Arpin. Un merci spécial à ma mentor, Laurence Lebel, qui m'a permis de développer un fort leadership au sein de ce projet. J'aimerais aussi remercier les membres d'Esteban VII : Adriel Munger, Amanda Hébert, Aurélien Pierre, Charles Côté, Charles Perry, Didier Nadeau, Élyse Robin-Boulanger, Felipe Guevara, François Vachon, Gabriel Brassard, Gabrielle Caron, Isabelle Tawa, Jean-Étienne Tremblay, Manuel Ponce-Julien et Vincent Gariépy. Une autre série de mercis aux membres d'Esteban VIII et d'Esteban IX : Alexandre Pascal, Alice Breault-Germain, Cédrik Lussier, Éric Desrosiers, Gabriel Colette, Gabriel Renaud, Marie-France Bergevin, Philippe Turcotte, Quentin Chapdelaine, Renaud L'Espérance, Samarkande Lecourt, Samuel Mercère, Samuel Pilon, Samuel Tétrault-Leclerc, Sarah St-Laurent, Zozane Olgun, Tristan Poulin et Viviane Aubin. Merci, encore une fois, à Hubert Courteau-Godmaire qui est le seul à avoir participé à ces quatre véhicules avec moi et qui m'a poussé à fournir des solutions techniques de plus en plus efficaces à l'aide de ses interrogations, de ses remises en question et de ses conseils techniques. Merci aussi à Monsieur Eduardo Oliveira, le coordinateur des sociétés techniques, pour toute l'aide qu'il a fournie aux sociétés techniques. Il a su comprendre qu'il s'agit de bien plus qu'un passe-temps pour les étudiants ; il s'agit d'un complément exceptionnel à la formation obtenue à Polytechnique qui a su faire de mon un meilleur gestionnaire et ingénieur.

Merci à mes parents, ma sœur, ma famille et mes amis proches pour le soutien moral. Je n'ai pas forcément été d'humeur constante tout au long de cette aventure et votre support a été grandement apprécié. Maman, Papa, Cristina, merci de m'avoir encouragé dans toutes mes activités, aussi folles soient-elles, et de m'avoir inspiré à poursuivre mes rêves. Je suis reconnaissant que vous m'ayez soutenu émotivement et financièrement. Merci d'avoir cru en moi et de toujours avoir souhaité le meilleur pour moi. Merci d'avoir été un si bon exemple pour moi et de m'avoir donné envie de me dépasser. Merci d'avoir partagé mes joies et mes peines tout au long de ce cheminement.

Enfin, et surtout, je voudrais remercier ma meilleure amie, ma confidente, celle avec qui je compte partager le reste de mes jours, ma conjointe, Catherine. Ton soutien, tes encouragements, ta patience et ton amour étaient indéniablement le fondement de la confiance que j'avais de terminer mon projet doctoral. Merci de ta tolérance à mes changements d'humeurs, merci de m'avoir témoigné tant de dévouement et d'amour durant les douze dernières années. Merci de toujours avoir eu confiance en moi et de m'avoir permis de réaliser un projet à la hauteur de mes ambitions professionnelles malgré les implications que cela a eues sur notre vie de couple.

RÉSUMÉ

L'utilisation principale des composites à matrice céramique (CMC) dans le domaine aéronautique vise le remplacement progressif des superalliages à base de nickel dans les turbines et les arrière-corps des moteurs à réaction. L'objectif premier de ce remplacement est d'offrir à l'industrie aérospatiale de nouveaux matériaux réfractaires permettant de diminuer le coût des moteurs à réaction tout en augmentant leur température de fonctionnement. Cette augmentation de la température d'opération a pour objectif d'accroître l'efficacité globale des moteurs, ce qui se traduit par une meilleure combustion qui résulte en une diminution des émissions de CO₂ et de NO_x dans l'atmosphère. Les composites à matrice céramique ont le potentiel de remplacer les superalliages puisqu'ils offrent une combinaison unique de propriétés dans des applications à haute température, comme leur haute résistance mécanique, leur excellente tenue au fluage et leur stabilité environnementale dans des milieux agressifs.

Ces dernières années, des efforts scientifiques ont donc été déployés afin de réduire le coût élevé de mise en œuvre de ces matériaux, justifié par l'équipement et le temps de fabrication, avec comme objectif principal de les utiliser dans les moteurs à turbine. Différents processus de fabrication ont été étudiés, notamment des procédés d'injection de type *slurry cast*. Dans l'optique de fabriquer des composites à matrice organique (CMO) possédant de hautes performances mécaniques à faible coût, un procédé d'injection flexible (IF) a été développé à Polytechnique Montréal. La différence entre ce procédé d'injection et un procédé RTM classique est que le contre-moule est une membrane flexible. Ceci permet, entre autres, de réaliser une imprégnation de la pièce dans le sens de l'épaisseur en seulement quelques minutes. Depuis son invention, ce procédé a fait ses preuves, a été utilisé dans le cadre de plusieurs projets de recherche industrielle et a également été utilisé pour la fabrication de pièces de grande échelle. La présente thèse a pour but de contribuer au développement et à l'amélioration de ce procédé novateur afin de le rendre compatible à la fabrication de composites à matrice céramique de type Oxyde/Oxyde. L'un des éléments importants à développer au niveau du procédé est d'adapter l'architecture standard d'un moule d'injection flexible pour l'injection d'une suspension fortement chargée en particules de céramique oxyde à travers un tissu 3D de base oxyde afin de réaliser des fabrications de pièces possédant une géométrie simple. Ce projet présente plusieurs défis tant au niveau de la nature même de la suspension qu'au niveau des mécanismes d'imprégnation qui sont très différents des procédés utilisés pour les CMO classiques.

Le projet de recherche présenté dans ce document s'inscrit dans le processus d'amélioration et d'industrialisation du procédé d'injection flexible pour la fabrication de composites à matrice céramique avec des renforts d'alumine 3D. D'après les travaux précédents sur le procédé et d'après les résultats expérimentaux obtenus, il apparaît que l'injection flexible offre une solution pour la mise en œuvre des CMC. Les travaux de recherche présentés ici ont donc pour objectif de décrire comment se forme un CMC lors d'une mise en forme par injection flexible. Il deviendra alors possible de modifier les paramètres d'injection et de consolidation afin d'améliorer les propriétés des CMC obtenus par cette technique et ensuite d'adapter le procédé pour la fabrication de pièces à géométrie complexe. De plus, une caractérisation systématique et complète de la qualité des composites sera utilisée pour d'abord évaluer les performances du procédé en termes de taux de vide, de propriétés mécaniques et de variation d'épaisseur.

Dans un premier temps, le lien entre les paramètres physiques de fabrication et la qualité des composites obtenus a été examiné. Un dispositif instrumenté a été développé pour caractériser l'imprégnation à travers l'épaisseur des fibres céramiques par une suspension chargée de particules céramiques submicroniques. Cet instrument a été utilisé pour caractériser la perméabilité du renfort fibreux et la formation du gâteau céramique par filtration d'une suspension de particules céramiques. Des suspensions contenant différentes concentrations de particules d'alumine ont été filtrées dans différentes conditions de pression afin d'optimiser la formation du gâteau et le remplissage des renforts fibreux tout en contrôlant le niveau de porosité. En outre, un modèle mathématique basé sur la loi de Darcy a été développé dans cette étude pour prédire la vitesse de filtration et la formation du gâteau pendant l'injection en utilisant les données de perméabilité et de filtration mesurées avec le dispositif expérimental. Ce modèle mathématique permet de déterminer le temps de filtration pour réaliser un composite à matrice céramique dense.

Dans un second temps, des éprouvettes technologiques provenant d'une fabrication par IF ont été produites avec des fibres interlock 3D Nextel 610. En raison de la filtration et du compactage à travers l'épaisseur, ce processus aboutit à des composites avec une porosité résiduelle plus faible que ceux produits par les procédés traditionnels. Les composites produits par IF ont été comparés à des composites fabriqués via un processus RTM. Les deux méthodes ont été comparées pour établir si un gain de temps considérable pouvait être obtenu en utilisant une fabrication IF et si les pièces fabriquées avaient une microstructure similaire et des propriétés mécaniques similaires. Les résultats obtenus démontrent que le processus d'IF peut être modélisé en utilisant un modèle

mathématique simple. En outre, les composites produits par les deux méthodes ont donné lieu à une microstructure similaire, telle que déterminée par porométrie d'intrusion au mercure, même si le composite IF était légèrement moins poreux. Enfin, une comparaison des propriétés mécaniques résultantes des deux méthodes de fabrication a montré des pièces ayant un comportement mécanique similaire, faisant de l'IF une méthode de choix pour la fabrication de composites thermostructuraux.

ABSTRACT

The main use of Ceramic Matrix Composites (CMCs) in aeronautics is for the gradual replacement of nickel-based superalloys in turbines and jet engines. The primary objective of this replacement is to provide the aerospace industry with new refractory materials to reduce the cost of jet engines while increasing their operating temperature. This increase in operating temperature aims to enhance the overall efficiency of engines, which results in better combustion and thus causes a reduction of CO₂ and NO_x emissions in the atmosphere. Ceramic matrix composites have the potential to replace superalloys since they offer a unique combination of properties in high temperature applications, such as high mechanical strength, excellent creep resistance and environmental stability in aggressive environments.

In recent years, scientific efforts have been made to reduce the prohibitive cost of these materials, justified by required equipment and production times, with the main objective of using them in turbine engines. Different manufacturing processes have been studied, including slurry cast injection processes. To manufacture polymer matrix composites (PMC) with high performance and low cost, a flexible injection process (FIP) has been developed at Polytechnique Montréal. The difference between this injection process and a conventional RTM process is that the counter-mould is a flexible membrane. This allows among other things to achieve an impregnation of the part in the direction of the thickness within a few minutes. Since its invention, this process has been proven, has been used in several industrial research projects and has also been used for the production of large scale parts. The purpose of this thesis is to contribute to the development and improvement of this innovative process in order to make it compatible with the manufacture of all-oxide ceramic matrix composites. One of the essential elements to develop at the process level is to adapt the standard architecture of a flexible injection mould for injection of a highly charged slurry of oxide ceramic particles through a 3D oxide-based fabric to produce parts with a simple geometry. This project brings together several challenges both in terms of the nature of the suspension and of the level of impregnation mechanisms, which are very different from the conventional processes used for PMC manufacturing.

The research project presented in this document is part of the process of improvement and industrialization of the FIP for the fabrication of ceramic matrix composites with 3D alumina reinforcements. Based on previous work on the process and the obtained experimental results, it

appears that flexible injection offers a unique solution for the manufacturing of CMCs. The purpose of the research presented here is therefore to describe how a CMC is formed during PolyFlex processing. It will then be possible to modify the injection and consolidation parameters in order to improve the properties of the CMCs obtained by this technique and then to adapt the process for the manufacture of parts with complex geometries. In addition, a systematic and complete characterization of the quality of the composites will be used to determinate the process performance in terms of void content, mechanical properties and thickness variations.

First, the links between the physical parameters of manufacturing and the quality of the composites obtained were investigated. An instrumented device has been developed to characterize the impregnation through the thickness of the ceramic fibres by a slurry charged with submicron ceramic particles. This instrument was used to characterize the permeability of the fibrous reinforcement and the formation of the ceramic cake by filtration of a suspension of ceramic particles. Suspensions containing different concentrations of alumina particles were filtered under different pressure conditions to optimize cake formation and filling of the fibrous reinforcements while controlling the level of porosity. In addition, a mathematical model based on Darcy's law was developed in this study to predict the rate of filtration and cake formation during injection using the permeability and filtration data measured with the experimental setup. This mathematical model makes it possible to determine the filtration time to produce a dense ceramic matrix composite.

In a second step, technological specimens from FIP were produced using Nextel 610 3D interlock fibres. Due to through-thickness filtration and compaction, this process results in composites with a lower residual porosity than those produced by traditional methods. The composites produced by FIP were compared to composites manufactured via a RTM-like process. Both methods were compared to establish whether a considerable time saving could be achieved using FIP manufacturing and whether the manufactured parts had a similar microstructure and similar mechanical properties. The results obtained demonstrate that the FIP can be modelled using a simple mathematical law. In addition, the composites produced by both methods gave rise to a similar microstructure, as determined by mercury intrusion porometry, even though the FIP composite was slightly less porous. Finally, a comparison of the mechanical properties resulting from the two manufacturing methods showed parts with a similar mechanical behaviour, making the FIP a method of choice for the manufacture of thermostructural composites.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	X
ABSTRACT	XIII
TABLE DES MATIÈRES	XV
LISTE DES TABLEAUX.....	XIX
LISTE DES FIGURES	XX
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXVI
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	6
2.1 Composites à matrice céramique.....	6
2.1.1 Théorie sur le comportement mécanique des composites à matrice céramique	7
2.1.2 Comportement mécanique d'un CMC soumis à une traction monotone	13
2.2 Les principaux procédés de fabrication des composites à matrice céramique	17
2.2.1 Les principaux procédés et leurs limitations	17
2.2.2 Intérêt d'un nouveau procédé de fabrication	23
2.2.3 L'injection flexible <i>PolyFlex</i>	25
2.3 Intérêt de l'utilisation de renforts 3D en céramique.....	27
2.4 Filtration	29
2.4.1 La loi de Darcy	30
2.4.2 Les principes de base de la filtration	31
2.4.3 Filtration sur membrane – Cas incompressible	34
2.4.4 Filtration sur membrane – Cas compressible	36

2.4.5 Loi de blocage	39
2.4.6 Facteurs affectant la filtration	41
2.5 Séchage et frittage du composite.....	46
2.5.1 Séchage.....	46
2.5.2 Frittage	48
CHAPITRE 3 PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS	51
3.1 Problématique.....	51
3.2 Objectifs de la thèse	52
CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE	54
4.1 Matériaux	54
4.2 Développement d'une colonne de Darcy instrumentée.....	56
4.2.1 Contrôle en débit	60
4.2.2 Contrôle en pression.....	60
4.3 Fabrication de CMC Oxyde/Oxyde.....	61
4.4 Caractérisation des composites	63
4.4.1 Mesure de la porosité	63
4.4.2 Mesure des propriétés mécaniques.....	64
CHAPITRE 5 PRÉSENTATION DES ARTICLES	66
5.1 Article 1: Novel device for in situ characterization of Oxide/Oxide ceramic matrix composites fabricated by flexible injection.....	66
5.2 Article 2: New Liquid Processing of Oxide/Oxide 3D Woven Ceramic Matrix Composites	67
CHAPITRE 6 ARTICLE 1: NOVEL DEVICE FOR IN SITU CHARACTERIZATION OF OXIDE/OXIDE CERAMIC MATRIX COMPOSITES FABRICATED BY FLEXIBLE INJECTION.....	69

Abstract	69
Keywords	70
6.1 Introduction	70
6.2 Experimental	72
6.2.1 Material	72
6.2.2 Rheological analysis.....	73
6.2.3 Laboratory scale permeability, filtration and fabrication device	74
6.3 Results and discussion.....	79
6.3.1 Slurry and filtrate rheological properties	79
6.3.2 Characterization of filtration media	81
6.3.3 Growth kinetics of alumina cake.....	83
6.3.4 Formation of alumina cake through a fibrous reinforcement.....	88
Conclusion.....	96
Acknowledgements	96
CHAPITRE 7 ARTICLE 2: NEW LIQUID PROCESSING OF OXIDE/OXIDE 3D CERAMIC MATRIX COMPOSITES	98
Abstract	98
Keywords	99
7.1 Introduction	99
7.2 Experimental	102
7.2.1 Materials.....	102
7.2.2 Plate fabrication process.....	103
7.2.3 Characterization	104
7.2.4 Testing procedure.....	105
7.3 Growth kinetics of CMCs by transverse filtration	106

7.4	Results	107
7.4.1	Fabrication of oxide CMCs with 3D interlock reinforcement	107
7.4.2	Characterization and mechanical properties of processed CMCs	111
	Conclusion.....	117
	Acknowledgements	118
	CHAPITRE 8 DISCUSSION ET RECOMMANDATIONS	119
8.1	Choix des matériaux utilisés	119
8.1.1	Choix et propriétés du filtre	119
8.1.2	Suspensions d'alumine.....	124
8.1.3	Choix de la membrane flexible	126
8.2	Séchage.....	127
8.3	Appareil de caractérisation expérimentale et procédé d'injection flexible	130
	CHAPITRE 9 CONCLUSION	135
	BIBLIOGRAPHIE	138

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : Principaux procédés de fabrication des CMC ainsi que leur avantages et leur inconvénients.....	24
Tableau 2-2 : Modèles de prédiction de la perméabilité d'un lit de particules solides	30
Tableau 2-3 : Mécanismes de blocage proposés par Hermans et Bredée (Hermans & Bredée, 1936)	40
Tableau 2-4 : Valeur de l'exposant de la loi de blocage correspondant au mécanisme de blocage choisi	41
Table 6-1 : Slurry characteristics and compact properties obtained from alumina slurries with different concentrations	85
Table 6-2 : Hermia's filtration blocking mechanism and their characteristics (Grenier et al., 2008)	91
Table 7-1 : Set of experiments to study Oxyde CMC samples obtained through RTM and FIP fabrication processes	104
Table 7-2 : Pore size comparison, measured by water and mercury intrusion porometry, between FIP and RTM manufactured parts	113
Table 7-3 : Comparison of the measured mechanical properties measured in the warp direction for RTM-like and FIP methods.....	115
Table 7-4 : Comparison of the measured mechanical properties measured in the off-axis $\pm 45^\circ$ direction for RTM-like and FIP methods	117

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 : Évolution du développement de matériaux pour les parties chaudes de moteurs d'avions (Ohnabe et coll., 1999)	6
Figure 2-2 : Zone d'application typique des CMC dans des moteurs destinés à l'industrie aérospatiale (Ohnabe et coll., 1999)	7
Figure 2-3 : (a) Concepts permettant la déviation des fissures dans les CMC, (b) revêtement de la fibre formant une faible interface, (c) porosité de la matrice formant une faible interface et (d) revêtement fugitif créant une discontinuité à l'interface (Zok, F., 2006)	8
Figure 2-4 : Interaction entre une fissure et l'interphase fibre/matrice en fonction des modules de Young E (en GPa) et des ténacités Γ (en J/m^2) de la fibre et de la matrice (Zok, F. & Levi, C., 2001).	10
Figure 2-5 : Schéma de principe de la déviation de fissures pour les CMC à matrice poreuse (Ben Ramdane, 2015)	11
Figure 2-6 : Faciès de rupture d'un composite Oxyde/Oxyde sollicité en traction : (a) et (b) résidus de matrice à la surface des fibres (Levi, C., Yang, J., Dalglish, B., Zok, F., & Evans, A., 1998).	12
Figure 2-7 : Densité (en %), après une heure, de l'alumine et d'un composite alumine/alumine en fonction de la température de frittage, sous air et sous vide (Kamino et coll., 1996)	13
Figure 2-8 : Résistance à la flexion, à température ambiante et sous air, d'un composite alumine/alumine et d'un monolithe d'alumine en fonction de la température de frittage (Kamino et coll., 1996)	13
Figure 2-9 : Courbe contrainte-déformation théorique d'un composite à matrice céramique unidirectionnel sollicité en traction (Aveston et coll., 1971)	15
Figure 2-10 : Courbe contrainte-déformation réelle de composites Nextel 610 et Nextel 720 avec une matrice mullite-alumine (Simon, R., 2005)	15
Figure 2-11 : Schéma représentatif des mécanismes d'endommagement d'un CMC sous une traction. (a) Matériau après élaboration : fissures matricielles perpendiculaires au plan des fils de trame, (b) sous l'effet d'une traction, propagation des fissures existantes et apparition de	

nouvelles fissures matricielles et (c) propagation et ouverture des fissures matricielles, dont certaines traversent les torons avant d'être déviées au niveau de l'interface fibre/matrice ou complètement arrêtées (Ben Ramdane, 2015).....	15
Figure 2-12 : Cycles de chargement-déchargement sur un CMC à température ambiante (Taillet, 2014).....	17
Figure 2-13 : Schéma de principe de l'infiltration de vapeur chimique.....	19
Figure 2-14 : Schéma de principe de procédé PIP	21
Figure 2-15 : Principe de fonctionnement de l'injection flexible utilisé pour la mise en forme de CMO (Causse, 2011).....	27
Figure 2-16 : Structure de renfort 3D : cousue à gauche et interlock à droite (Gu & Zhili, 2002)	28
Figure 2-17 : Schéma de principe de la filtration en profondeur : les particules filtrées sont retenues à travers l'épaisseur d'un milieu poreux (Ripperger, Gösele, Alt, & Loewe, 2013)	31
Figure 2-18 : Trois plis de tissus (a) parfaitement empilés (sans entrelacement) et (b) intercalés entre eux (avec entrelacement) (Chohra et coll., 2006)	32
Figure 2-19 : Schéma de principe de la filtration sur membrane : les particules filtrées sont retenues au-dessus d'un filtre (Ripperger et coll., 2013).....	33
Figure 2-20 : Courbe de filtration typique où la pente permet le calcul de la résistance à l'écoulement et l'ordonnée à l'origine permet le calcul de la résistance du média poreux ...	36
Figure 2-21 : Mécanismes de déformation d'un compact de filtration : à partir d'un état initial, le compact peut se déformer de manière irréversible par (a) réarrangement ou (b) bris des particules ou de manière réversible par (c) déformation élastique (Friedmann, 1999).....	37
Figure 2-22 : Évolution de la densité relative lors du frittage d'une céramique (Bernache-Assollant & Bonnet, 2005)	49
Figure 4-1 : Vue d'assemblage de la colonne de Darcy V1 (à gauche) et zoom sur un échantillon dans l'équipement	56
Figure 4-2 : Concept de la colonne de Darcy (Vue de coupe générée par CAO)	58

Figure 4-3 : Montage expérimental complet incluant la colonne de Darcy, l'injecteur neMesys et la carte d'acquisition Base120.....	59
Figure 4-4 : Schéma de principe du fonctionnement de la colonne de Darcy	60
Figure 4-5 : Vue de coupe de l'assemblage du moule d'injection flexible adapté aux CMC.....	62
Figure 4-6 : Vue de coupe de l'assemblage du moule RTM adapté aux CMC.....	62
Figure 6-1 : Cross-section view of a typical Flexible Injection Process (FIP) mold designed for CMC parts fabrication	71
Figure 6-2 : CAD generated cross-section view of the laboratory scale filtration apparatus used in this study. This device was designed to measure the permeability of fabrics, porous filtration media and ceramic compacts as well as to reproduce Ceramic/Ceramic composites fabrication by transverse impregnation.	74
Figure 6-3 : General view of the experimental setup used in this investigation including the laboratory scale filtration device, the Cetoni neMesys© high pressure syringe pump and the Cetoni BASE120© acquisition module	75
Figure 6-4 : Cakes produced by the filtration device at a pressure of 415 kPa after (a) 1 hour, (b) 2 hours, (c) 4 hours, (d) 6 hours and (e) CMC sample produced at 415 kPa and at $V_f = 50\%$..	76
Figure 6-5 : Alumina slurry viscosity as a function of suspension concentration and of applied shear rate. The figure also denotes the upper viscosity limit for slurry impregnation of Nextel fabric. The figure demonstrates that alumina slurries show a clear shear thinning behavior at concentration higher than 33%	80
Figure 6-6 : Permeability of the hydrophobic and porous PTFE Porex© PM-0130 porous filter with regard to flow	82
Figure 6-7 : t/V vs. V curves for (a) cake filtration and for (b) composite fabrication ($V_f = 50\%$) by transverse infiltration at the same filtration parameters (slurry concentration: 33 % vol. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{vol.}$; 415 kPa pressure)	84
Figure 6-8 : Transverse permeability of the alumina cakes prior to sintering as a function of the filtration pressure and the concentration of the alumina slurry. The results seem to show no correlation between slurry concentration, filtration pressure and permeability of the cake ..	85

Figure 6-9 : Experimental thickness growth of alumina cakes compared to the kinetic growth model (Equation 6-8) at different filtration pressures: (a) 345 kPa, (b) 415 kPa and (c) 485 kPa for a cake produced with a 33 % vol. Al_2O_3 /vol. slurry	87
Figure 6-10 : Transverse permeability and porosity of the alumina cake as a function of filtration time. Bars represent the measured permeability and points indicate the average measured porosity level at given times.....	88
Figure 6-11 : Blocking mechanisms in presence for (a) cake filtration and for (b) composite fabrication ($V_f = 40\%$) by transverse infiltration at the same filtration parameters (slurry concentration: 33 % vol. Al_2O_3 /vol.; 415 kPa pressure)	91
Figure 6-12 : Comparison between experimental slopes of the t/V vs. V curves and theoretical slopes obtained from Equation 6.11 for filtrations with different fiber fractions and filtration pressures	93
Figure 6-13 : Model of the filtrate volume of a 33% slurry relative to time in comparison to experimental data for (a) $V_f = 30\%$ and 30 psi, (b) $V_f = 40\%$ and 45 psi, and (c) $V_f = 30\%$ and 60 psi	95
Figure 7-1 : Structure of a ceramic 3D interlock fabric (Schneider, J., Hello, Aboura, Benzeggagh, & Marsal, 2009)	100
Figure 7-2 : Flow chart of the fabrication cycle of oxide fiber-reinforced ceramic composite through (a) classical injection methods and (b) Flexible Injection Process	101
Figure 7-3 : Flexible Injection Process schematic. A high permeability zone is created in the mold by opening a cavity between the fibrous reinforcement and the flexible membrane (a), slurry is injected (b) before being filtered under the force exerted by the membrane (c)	102
Figure 7-4 : Oxide CMC 3D interlock fiber made by (a) RTM-like process, (b)-(c) FIP and (d) cross-section of a 5 mm thick FIP plate	108
Figure 7-5 : Experimental filtrate volumes compared to the filtration model at 380 kPa with a 33 % vol. Al_2O_3 /vol. slurry	109
Figure 7-6 : Measured time to manufacture the composite flat panels used in this study compared to the time estimated by the produced model.....	110

Figure 7-7 : Schematic of fabrication methods where red arrows represent the slurry flow and black arrows represent the filtration direction: (a) classical in-plane RTM injection, (b) RTM-like process and (c) Flexible Injection process	111
Figure 7-8 : (a) Porosity and (b) cumulated porosity as a function of the pore size distribution for Nextel610/Alumina 3D interlock fabric.....	112
Figure 7-9 : Comparison between the tensile behaviour (maximum, average, minimum) of Nextel610/Alumina composite produced through RTM and FIP for solicitation in the warp (0°) direction.....	115
Figure 7-10 : Comparison between the tensile behaviour (maximum, average, minimum) of Nextel610/Alumina composite produced through RTM and FIP for solicitation in the off-axis $\pm 45^\circ$ direction	116
Figure 8-1 : Principales configurations de particules lors de filtration à travers un filtre.....	120
Figure 8-2 : Définition de surface filtrante.....	120
Figure 8-3 : Filtrats provenant de filtrations réalisées avec un filtre <i>Porex PM-0130</i> et faites à partir d'une suspension chargée à (a) 10%, (b) 25% et (c) 40%	122
Figure 8-4 : Filtre Porex PM-0130 présentant une déformation et un endommagement de son réseau poral après une série de filtrations comme le montre le pourtour du filtre	124
Figure 8-5 : Filtration des particules d'alumine par le renfort fibreux démontrée par la présence d'une accumulation importante de particules au-dessus du renfort	125
Figure 8-6 : Déformation non uniforme et non souhaitable d'une membrane non-renforcée en cours d'injection.....	127
Figure 8-7 : Déformation uniforme et souhaitable d'une membrane non-renforcée en cours d'injection.....	127
Figure 8-8 : Visualisation du processus de fissuration lors du séchage par injection d'un gaz (Walker, 1986)	130
Figure 8-9 : Assemblage de la nouvelle colonne de Darcy	132

Figure 8-10 : Test de préformage (solution 5% Al_2O_3 /15% PVA) fait avec un renfort 3D interlock
Nextel 610 133

Figure 8-11 : Différentes configurations géométriques pouvant faire l'objet de travaux futurs sur
l'injection flexible (Causse, 2011) 134

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ACARE	Advisory Council for Aeronautics Research in Europe
CAA	Civil Aviation Authority
CFCC	Continuous Fiber Ceramic Composite
CMC	Composite à matrice céramique
CMO	Composite à matrice organique
EASA	European Aviation Safety Agency
FAA	Federal Aviation Administration
FIP	Flexible Injection Process
IATA	International Air Transport Association
IF	Injection flexible
LCM	Liquid Composite Molding
OACI	Organisation de l'aviation civile internationale
PMC	Polymer Matrix Composite
RTM	Resin Tranfert Molding
WIC	Weak Interface Composite
WMC	Weak Matrix Composite

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'aéronautique constitue un marché complexe et mondialisé qui bénéficie d'un chiffre d'affaires en constante augmentation depuis le début de la dernière décennie. L'augmentation et le développement du trafic aérien, combiné à la santé financière des compagnies aériennes, conditionnent le lancement de nouveaux programmes de développement et la commande d'avions régionaux (moins de 100 places) et commerciaux (entre 100 et 400 places). Ces nouveaux programmes profitent des améliorations marquées de chaque secteur nécessaire à la mise au point de nouveaux aéronefs et des nouvelles technologies de pointe qui ont résulté en des avancées majeures dans les domaines de l'architecture, des matériaux, de l'avionique et de la motorisation. L'ensemble de ces prouesses technologiques a permis de multiplier l'efficacité énergétique moyenne, mesurée en MJ/km, d'un facteur deux entre 1970 et 2005 pour toutes les classes d'avions commerciaux (AIE, 2009). L'augmentation constante et la variation du prix du kérèsène ont, pendant des années, été le principal enjeu poussant la recherche de technologies moins énergivores. En effet, au cours actuel, le coût du kérèsène représente entre 25 et 30% des dépenses opérationnelles des principales compagnies aériennes (Doganis, 2010), en incluant l'investissement de l'achat des flottes et de leur entretien. Cependant, avec les prévisions actuelles de progression du trafic aérien d'ici 2030, la consommation totale de kérèsène pourrait doubler si aucune action n'est entreprise pour diminuer la consommation des avions. Cette augmentation de la quantité de kérèsène survient sur une période où il est possible d'estimer une raréfaction de la ressource ce qui augmentera son prix sur les marchés et justifie alors les efforts scientifiques déployés pour augmenter l'efficacité énergétique des avions. Cette nécessité économique passe aussi par la nécessité de réduction des émissions de gaz. Bien que l'aviation civile ne représente qu'environ 2% des émissions de gaz à effet de serre à l'échelle mondiale, il est prévu que sans action concrète ces émissions croissent à un rythme semblable à celui du trafic aérien, soit de 3 à 4% par année. C'est pourquoi, en 2009, l'IATA (International Air Transport Association) et, en 2010, l'OACI (Organisation Aviation Civile Internationale) ont fixé des objectifs ambitieux aux compagnies aériennes, aux constructeurs et aux motoristes : un bilan de carbone neutre d'ici 2020 et une réduction de 50% des émissions de gaz d'ici 2050, par rapport au niveau de 2005 (Courteau, 2013). Le Conseil consultatif pour la recherche aéronautique en Europe (ACARE), via les programmes *Clean Sky* et *Clean Sky 2*, a fixé pour les avions produits à l'horizon 2020 les objectifs de réduction suivants, par rapport au niveau de 2000 : une réduction de 50% des émissions de

dioxyde de carbone (CO₂), une réduction de 80% des monoxydes d'azote (NO_x) ainsi qu'une réduction du bruit de 50% des avions en vol. Par l'entremise de ses filiales de recherches, le groupe Safran participe activement à l'atteinte de ces objectifs, principalement via le programme LEAP visant à remplacer le moteur CFM56 par une solution de remplacement plus économique énergétiquement.

La consommation de carburant étant directement liée à la masse des aéronefs, la première solution menant à une réduction notable des émissions de gaz à effet de serre est l'allègement des appareils, effectué soit par un changement de l'architecture de l'avion, soit par un changement des matériaux constituants de ce même avion. Une deuxième approche permettant d'augmenter l'efficacité énergétique est l'augmentation du rendement des turboréacteurs. Cette approche, qui a connu un succès important, compte désormais pour environ 60% de la réduction de la consommation de carburant des avions (Courteau, 2013). L'augmentation du rendement des turboréacteurs, souvent mesuré par le rapport entre la poussée et la masse, passe par une augmentation de la température des gaz produits par la combustion du kérone entrant dans la turbine. Or, les alliages de titane couramment utilisés dans les zones tièdes des moteurs sont déjà utilisés à des températures approchant leur limite d'utilisation et ne suffisent plus dans un contexte où les températures de service des moteurs augmentent. L'utilisation d'autres matériaux métalliques, notamment des alliages à base de nickel, qui ont bénéficié de beaucoup d'attention scientifique au cours des dernières années, est aussi remise en question. Bien que ces alliages supportent des températures extrêmes, leur masse volumique est limitante au niveau de la conception de turbomachines légères. Il est donc primordial que les nouveaux matériaux composant les pièces thermostructurales des réacteurs présentent une densité faible et des propriétés mécaniques se conservant dans des environnements sévères combinant des températures élevées, des pressions considérables et une atmosphère fortement oxydante. En tenant compte des exigences mécaniques et environnementales, les matériaux céramiques peuvent répondre aux besoins des motoristes cherchant à remplacer, à terme, les pièces mécaniques soumises à des températures pouvant atteindre les 1200°C.

Malgré le fait que la majorité des céramiques monolithiques possède des propriétés intrinsèques pouvant répondre aux besoins des motoristes, leur usage reste limité en raison de leur sensibilité à la présence de défauts et à leur mode de rupture fragile résultant de la propagation catastrophique de fissures. Cependant, les composites à matrice céramique (CMC) sont des matériaux intéressants

en raison de (i) leur performance mécanique à haute température comparable à celle des alliages de nickel et (ii) de leur forte ténacité en comparaison aux céramiques monolithiques. Les CMC sont moins sensibles aux défauts et ne présentent pas de mode de rupture catastrophique en raison de leur capacité à limiter la propagation rapide de fissures. Ces matériaux ont aussi une densité oscillant entre 2 et 3 g/cm³, soit 40% de la densité des superalliages de nickel. Les CMC présentant la plus grande maturité scientifique sont les composites à base de carbure de silicium (SiC/SiC) qui sont déjà présents dans plusieurs moteurs commerciaux. Cependant, malgré la robustesse de ce matériau, sa durée de vie dans des conditions fortement oxydantes demeure limitée en raison de la fragilisation rapide des renforts causée par la réaction chimique entre l'oxygène et les constituants primaires des fibres commerciales.

Les travaux menés sur la fabrication de CMC Oxyde/Oxyde cherchent principalement à émuler les procédés de fabrication typiques destinés aux composites à matrice organique ou aux céramiques. Ces travaux portent principalement sur la fabrication de composante par voie liquide, soit par l'injection ou le dépôt d'un précurseur céramique ou l'injection d'une suspension de particules céramiques dans une préforme fibreuse. Cette méthode permet la fabrication de composantes Oxyde/Oxyde qui pourront ensuite être frittées afin d'obtenir leurs propriétés mécaniques finales. Comme les fibres denses empêchent le rétrécissement du composite lors du frittage de la matrice, il en résulte une porosité résiduelle qui est bénéfique pour la ténacité du CMC. Le contrôle de la taille et de la distribution de la porosité est important afin de s'assurer qu'elle agisse favorablement par dissipation d'énergie lors de la propagation des fissures. Aussi, alors que la caractérisation des propriétés mécaniques des CMC, tels le cisaillement interlaminaires et la résistance à la traction incrémentale, commence à être publiée, les avancées sur les méthodes de fabrication des CMC sont généralement absentes de la littérature. Bien que la modélisation d'écoulements chargés soit un sujet présent dans la littérature, la modélisation macroscopique de la fabrication de composites via l'injection d'une suspension de particules de céramique ne semble avoir fait l'objet d'aucune recherche. De plus, les matériaux étudiés sont presque exclusivement des renforts bidimensionnels. Outre les travaux de Colomban et Wey (Colomban, Ph & Wey, 1997) fabriquant des composites par double infiltration, il y a peu de recherche scientifique sur la fabrication de composites à architecture tridimensionnelle. Il devient donc important de disposer d'un modèle phénoménologique permettant de suivre l'évolution de la fabrication, principalement pour

connaître l'impact de la modification des paramètres de fabrication sur la santé-matière du matériau résultant.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre des travaux du *Advanced Aerospace Composite Center* (A2C2) sur les composites 3D pour l'aérospatial financé par le groupe Safran et ses filiales, notamment Safran Ceramics et Safran Aircraft Engines. Safran Aircraft Engines est responsable de la conception de la tuyère d'éjection des gaz et du corps basse pression de la prochaine génération du moteur LEAP pour répondre aux nouvelles normes environnementales. Les CMC sont déjà utilisés dans la version actuelle de ces moteurs pour les aubes de turbine basse pression et les anneaux de turbine haute pression. Une innovation importante dans cette approche consiste à utiliser des renforts fibreux 3D pour permettre aux CMC de résister à de plus grandes charges structurelles. Le but du travail de recherche est donc de développer une compréhension du procédé de fabrication de CMC Oxyde/Oxyde par injection de barbotines dans une préforme fibreuse d'architecture 3D interlock. La méthode expérimentale qui est proposée consiste à adapter un procédé d'injection flexible qui a été développé pour la fabrication de composites à matrice organique. Une modélisation des phénomènes de filtration permet de fixer les paramètres opératoires du procédé qui pourra être étendu à large échelle pour produire des matériaux ayant des propriétés appropriées pour les applications visées.

Le Chapitre 2 comprend une revue critique de littérature sur l'élaboration de CMC par voie liquide. Une revue des principaux procédés d'élaboration est présentée afin d'introduire le procédé d'injection flexible et de présenter ses caractéristiques. Le domaine des CMC est ensuite abordé afin de mettre en évidence les défis particuliers de ce type de matériau. Finalement, l'état de l'art se termine par une revue des principales propriétés mécaniques des composites bi- et tridimensionnels. Cette section permet de cerner les besoins scientifiques actuels concernant la fabrication de CMC par voie liquide.

Le Chapitre 3 se consacre à détailler les objectifs scientifiques spécifiques de cette thèse. Quant à lui, le Chapitre 4 porte sur la description de la méthode expérimentale pour la caractérisation du processus d'infiltration de barbotine dans une préforme fibreuse, la fabrication de pièces en CMC et la caractérisation des propriétés mécaniques du produit final. Une sous-section portera spécifiquement sur la conception et la fabrication d'un appareil de mesure permettant de caractériser la perméabilité des milieux poreux.

Le Chapitre 5 présente les articles soumis dans des journaux scientifiques à comité de lecture et les met en relation avec les objectifs du projet de recherche. Le corps du travail se retrouve aux Chapitres 6 et 7. Le Chapitre 6 présente les principaux résultats obtenus à l'aide de l'appareil de caractérisation développé précédemment et présente un modèle mécanistique permettant de déterminer l'état de la filtration menant au composite fait à partir de réseaux de fibres 2D et 3D.

Le Chapitre 7 présente les résultats de fabrication de plaques CMC en comparant les résultats obtenus par deux méthodes de fabrication par injection. Les pièces sont comparées par rapport à leurs propriétés mécaniques résultantes et par le temps de fabrication nécessaire à la consolidation complète du matériau matriciel.

Finalement, avant de conclure, le Chapitre 8 présente une discussion générale mettant en évidence l'apport scientifique et technique du travail accompli ainsi que des recommandations afin d'aiguiller de futurs travaux sur la fabrication de CMC à l'aide de l'injection flexible (FI).

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Composites à matrice céramique

L'utilisation des CMC dans l'industrie aéronautique a pour objectif principal le remplacement des superalliages de nickel (Inconel, Hastelloy, Stellite, etc.) dans les turbines des avions à réaction. La faible densité des CMC, combinée à leur capacité de résistance thermique élevée face aux alliages métalliques, permet d'entrevoir les bénéfices importants qu'apporteront ces nouveaux matériaux. La Figure 2-1 illustre l'évolution des températures maximales d'utilisation de divers matériaux en présentant la période d'utilisation prévue. Également, la Figure 2-1 démontre que les CMC peuvent être exposés à des températures très élevées durant une longue durée sans subir de dégradation notable, ce qui en fait des matériaux de choix pour le développement de composantes de turbine offrant une meilleure efficacité et de meilleures performances. De plus, il est alors aussi envisageable de réduire les systèmes de refroidissement des turbines à gaz et de n'importe quel moteur thermique puisqu'il est alors possible d'opérer sous la capacité thermique du matériau. Bien que l'investissement initial soit important pour mettre en place la fabrication de CMC, le retour sur l'investissement pourra devenir rapidement intéressant notamment grâce à l'augmentation de la durée de vie des composantes dans des environnements extrêmes.

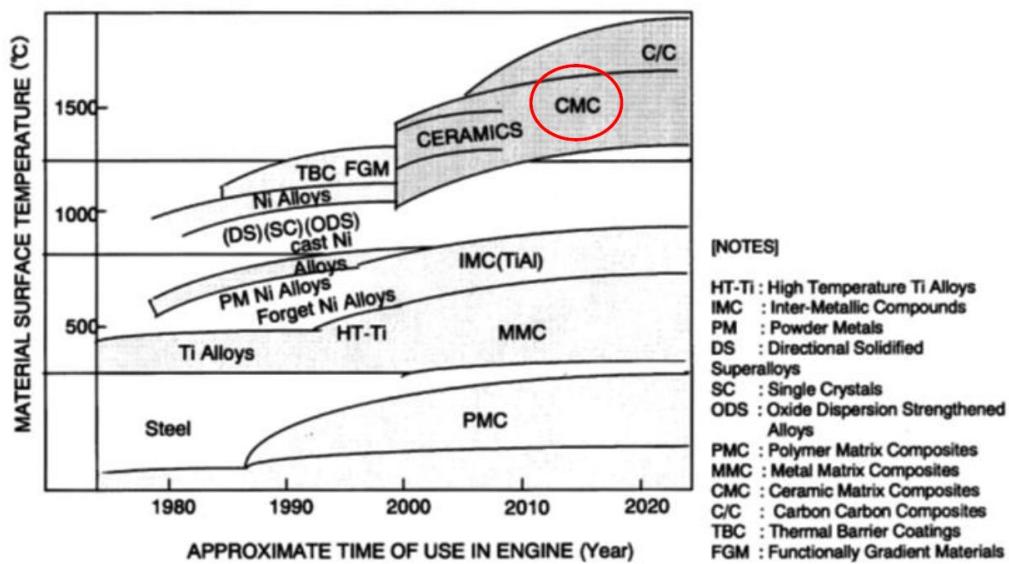


Figure 2-1 : Évolution du développement de matériaux pour les parties chaudes de moteurs d'avions (Ohnabe et coll., 1999)

Alors que la majorité des céramiques monolithiques répondent aux besoins des concepteurs de turbines et de réacteurs, leur fragilité et leur manque de ténacité les rendent inutilisables pour certaines applications structurales. En effet, la possibilité d'une rupture catastrophique sous un chargement thermique ou mécanique est inacceptable dans le domaine de l'aviation. L'introduction de fibres en céramique dans une matrice elle-même en céramique permet d'augmenter la ténacité des CMC à un niveau suffisant pour leur utilisation dans la conception de composantes structurelles (Fujita, Levi, Zok, & Jefferson, 2005) des turbines tel que montré à la Figure 2-2.

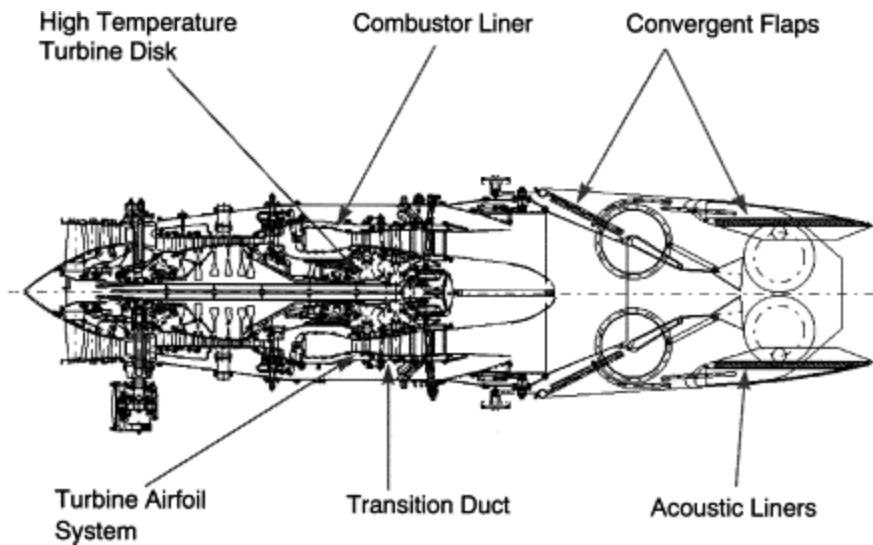


Figure 2-2 : Zone d'application typique des CMC dans des moteurs destinés à l'industrie aérospatiale (Ohnabe et coll., 1999)

2.1.1 Théorie sur le comportement mécanique des composites à matrice céramique

Il est largement reconnu au sein de la communauté scientifique que la ténacité supérieure ainsi que les propriétés mécaniques des CMC sont fortement reliées à la microstructure du composite, en particulier à l'interface entre les fibres et la matrice. Contrairement aux composites à matrice organique où la matrice et le renfort doivent avoir une force de cohésion élevée, les CMC cherchent à découpler les fibres de la matrice en ayant une interface faible dans le but de pallier les modes de ruptures fragiles du matériau. C'est cette interface faible qui permet la déviation des fissures matricielles. Elle assure qu'une fissure se propageant dans la matrice ne puisse se propager dans la

fibre et qui permet d'accroître l'énergie d'extraction des fibres de la matrice (B. Ruggles-Wrenn, Mall, Eber, & B. Harlan, 2006; Ruggles-Wrenn, M., Radzicki, A., Baek, S., & Keller, K., 2008).

Le découplage des fibres et du système matriciel créant la tolérance à l'endommagement dans les composites à matrice céramiques renforcés de fibres longues peut venir de trois approches différentes qui sont toutes présentées à la Figure 2-3. L'approche la plus commune est l'utilisation d'un élément d'interphase qui permet la déflexion des fissures et le glissement avec friction entre la fibre et l'interface de la matrice.

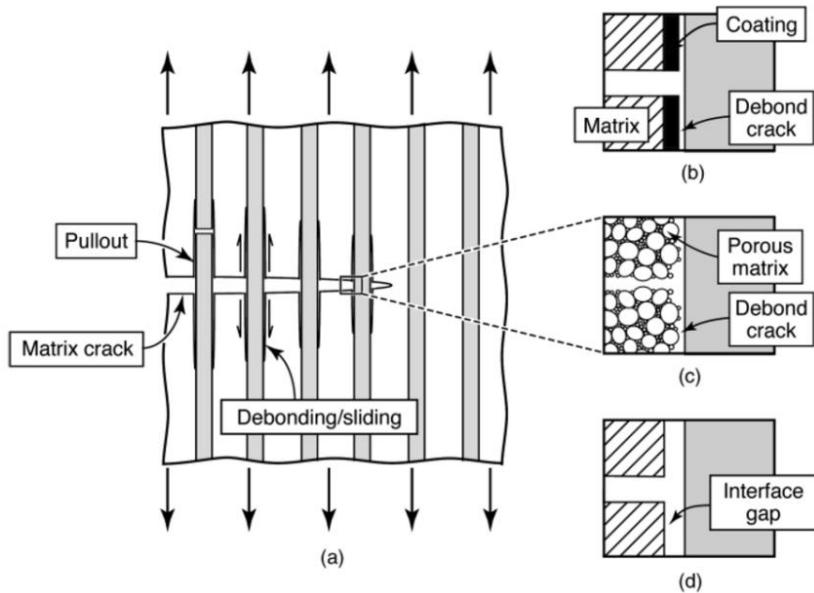


Figure 2-3 : (a) Concepts permettant la déviation des fissures dans les CMC, (b) revêtement de la fibre formant une faible interface, (c) porosité de la matrice formant une faible interface et (d) revêtement fugitif créant une discontinuité à l'interface (Zok, F., 2006)

Un mécanisme de déflexion des fissures similaire peut être obtenu en créant une matrice contenant une microporosité fine distribuée de façon homogène comme le montre la Figure 2-3c. Développé au milieu des années 1990 (Bertrand et coll., 2003), le concept de matrice poreuse permet aux fibres d'être isolées des fissures pouvant être présentes dans la matrice. Comme une fissure doit se réinitialiser dans une phase solide du matériau à un endroit présentant une zone de contraintes importantes, cela implique que les fissures ne peuvent pas se propager de manière continue à travers le matériau. Une limitation de ce type de mécanisme de déflexion est qu'il doit y avoir une compatibilité chimique entre la matrice et les fibres puisque celles-ci sont en contact direct en l'absence d'un revêtement de surface (Van Roode et coll., 2008). Il s'agit du mécanisme le plus

commun pour les composites Oxyde/Oxyde. Seul ce mécanisme sera décrit en détail dans le présent document (Section 2.1.1.1).

Un dernier mécanisme de déflexion, peu commun, existe. Il s'agit de recouvrir les fibres d'un revêtement fugitif (voir Figure 2-3d) qui disparaîtra en cours de fabrication. Un exemple typique est l'ajout d'un revêtement de carbone, sur des renforts à base d'oxyde, qui s'oxydera et disparaîtra lors du frittage final de la pièce.

La Figure 2-4 montre l'interaction entre une fissure et l'interface fibre/matrice, ainsi que les paramètres clés garantissant la déviation des fissures. Le premier paramètre est l'écart élastique ϕ entre la matrice et les fibres. Ce paramètre varie de 0, dans le cas des composites SiC/SiC, à près de 0,8, dans le cas des composites à matrice poreuse. Le second paramètre est le rapport entre la ténacité de l'interface et celle des fibres. Dans le cas des composites à matrice poreuse, qui sont les matériaux d'intérêt dans ce projet de doctorat, ce rapport est directement relié au taux de porosité de la matrice. En examinant la Figure 2-4, il est possible de remarquer qu'une augmentation de ce rapport est atteignable pour les composites courants à matrice poreuse, représentés par une ellipse grise sur la Figure 2-4, sans affecter les mécanismes de déviation de fissures. Cela laisse entendre qu'il est possible de diminuer la porosité résiduelle des CMC poreux afin d'augmenter les propriétés hors plan du composite qui sont généralement dominées par les caractéristiques de la matrice (Levi, C., Yang, Dalglish, Zok, & Evans, 2005).

Malgré la meilleure tolérance à l'endommagement des CMC générée par les mécanismes de déflexion des fissures, il est essentiel de noter que la majorité des laminés faits de tissus 2D subissent leur rupture dans les zones interlaminaires riches en matrice. Cette rupture provoque un délaminage du composite et accélère sa rupture structurelle (Ruggles-Wrenn, M. B. & Laffey, 2008).

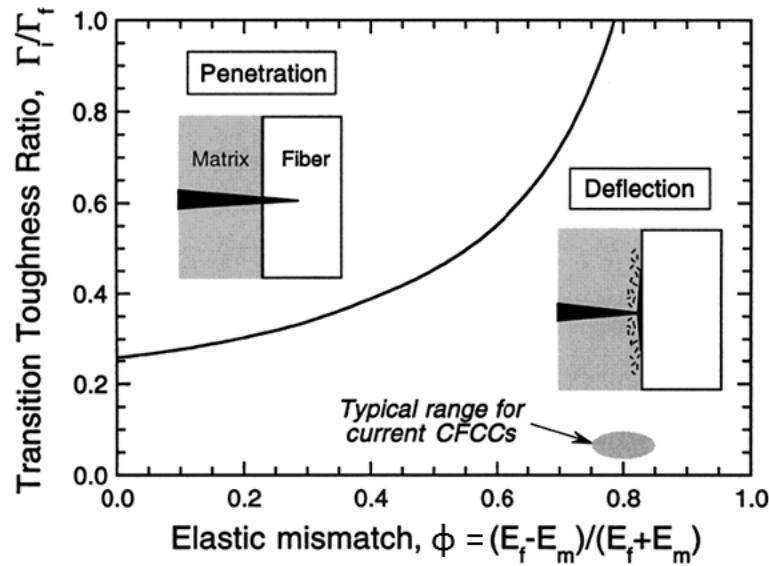


Figure 2-4 : Interaction entre une fissure et l’interphase fibre/matrice en fonction des modules de Young E (en GPa) et des ténacités Γ (en J/m²) de la fibre et de la matrice (Zok, F. & Levi, C., 2001)

2.1.1.1 CMC à matrice poreuse

La génération de composites à matrice poreuse repose sur une approche visant à générer un composite à matrice faible (Weak Matrix Composite, WMC). Cette méthode propose de contrôler la porosité résiduelle de la matrice afin de diminuer la résistance de celle-ci et d’ainsi pouvoir éviter l’application d’un revêtement de surface sur les fibres. Cette méthode est particulièrement applicable aux composites Oxyde/Oxyde puisque les méthodes de fabrication classiques de ce type de matériau laissent inévitablement un fort taux de porosité matricielle (de l’ordre de 15 à 30% du taux volumique total) à l’intérieur du renfort.

Ce modèle de microstructure de la matrice admet des interfaces fortes entre la matrice et les fibres (Keller et coll., 2014a; Lev & Argon, 1995; Ruggles-Wrenn, Marina B. et coll., 2009; Simon, R., 2005), mais permet d’obtenir un mécanisme de déviation des fissures matricielles comparable aux composites à interface faible comme le montre le schéma de la Figure 2-5. Le contrôle de la force de cohésion entre les fibres et la matrice aux points de contact se fait par le contrôle des phénomènes de frittage qui font la consolidation finale du composite. Les fissures sont déviées au niveau de l’interface fibre/matrice puisque l’énergie nécessaire à la propagation y est moindre. De plus, en raison du grand nombre de pores dans ce type de CMC, les fissures ne peuvent pas se

propager de manière continue à travers le matériau puisqu'elles doivent se réinitialiser dans une phase solide, tel que mentionné précédemment. Les porosités peuvent alors aussi arrêter la fissuration prématuée de la matrice (Bertrand et coll., 2003).

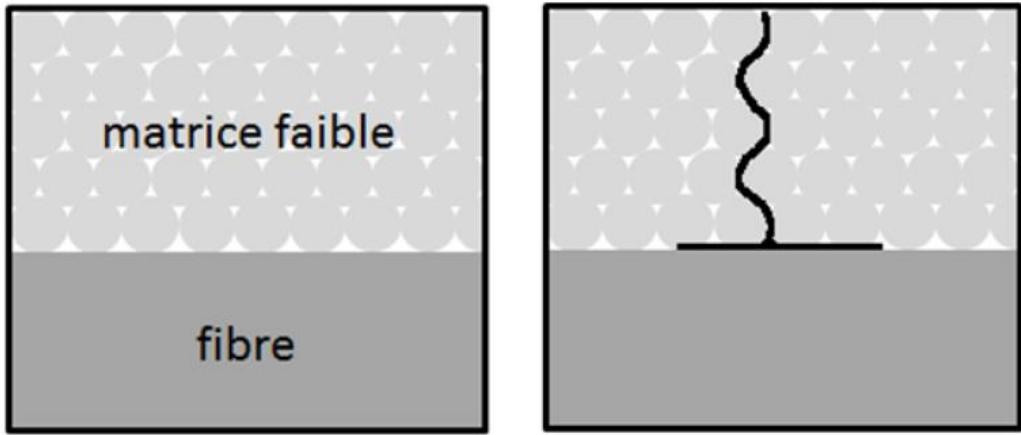


Figure 2-5 : Schéma de principe de la déviation de fissures pour les CMC à matrice poreuse (Ben Ramdane, 2015)

Lors de la déviation des fissures à l'interface, une décohésion de l'ensemble fibre/matrice survient. Cette décohésion permet la dissipation de l'énergie de fissuration en plus de permettre l'extraction des fibres de la matrice, comme dans le cas des composites à interface faible. La fabrication de composites à base d'oxyde possédant une matrice poreuse est maintenant courante, surtout puisque ce type de matériau est moins cher à produire que d'autres CMC en raison d'une procédure d'élaboration simple. La littérature sur le sujet demeure toutefois moins riche que dans le cas des composites à interface faible et le mécanisme de rupture ainsi que ses conséquences sur la santé matière du composite est encore sujet à débats. Le principal sujet de désaccord vient du comportement mécanique, parfois surprenant, des CMC Oxyde/Oxyde à matrice poreuse par rapport à ceux fabriqués avec un matériau d'interphase. Cet écart entre le comportement prévu et les mesures expérimentales semble provenir du mauvais glissement entre les fibres et la matrice lors de la décohésion (Ruggles-Wrenn, Marina B. et coll., 2009). En examinant un faciès de rupture, tel que présenté à la Figure 2-6, il est possible de voir des particules de la matrice sur les fibres montrant que la décohésion n'est pas toujours parfaite à l'interphase, surtout après des tests à température égale ou supérieure à la température de frittage initiale. Afin de régler ce problème, l'étude de composites associant une interface faible à une matrice poreuse (Haslam et coll., 2000;

Ruggles-Wrenn, Marina B. et coll., 2009) a été faite avec des résultats encourageants puisqu'il s'agit des matériaux les plus résistants à l'endommagement matriciel et les moins fragiles.

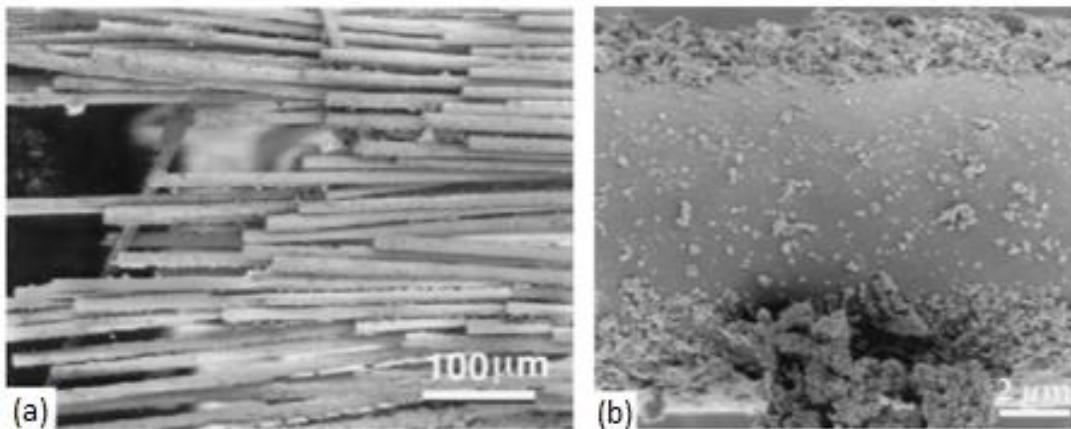


Figure 2-6 : Faciès de rupture d'un composite Oxyde/Oxyde sollicité en traction : (a) et (b) résidus de matrice à la surface des fibres (Levi, C., Yang, J., Dalgleish, B., Zok, F., & Evans, A., 1998)

Le plus grand défaut de ce type de matrice est qu'il est sensible à la température. En effet, le mécanisme d'endommagement basé sur la matrice poreuse demande un contrôle du taux et de la répartition de la porosité matricielle. Lors de l'élaboration du matériau, cette porosité est contrôlée par la température de frittage. La Figure 2-7 montre la densité relative d'une céramique monolithique et d'un CMC à base d'alumine. Si la matrice, lors de l'utilisation du composite, atteint ou dépasse la température de frittage, une densification survient ce qui tend à refermer la porosité du matériau. Cette densification diminue la tolérance à l'endommagement du composite et a tendance à le fragiliser puisque la matrice ne joue plus le rôle de déflecteur de fissures. De plus, lors du frittage, il est possible d'augmenter le nombre de fissures de retrait dans le matériau en augmentant la température d'élaboration.

La Figure 2-8 compare la résistance à la flexion d'une céramique monolithique d'alumine et d'un composite à base d'alumine selon la température d'élaboration. Si la température de frittage dépasse le 1250°C, la résistance du composite est inférieure à celle de la matrice monolithique. L'augmentation de la température de frittage augmente aussi la résistance de la matrice, mais cela semble également induire un comportement fragile au composite. Kamino et coll. (Kamino, Hirata, & Kamata, 1996) expliquent cela par l'augmentation de la force de cohésion entre la matrice et la

fibre qui prévient tous mouvements de glissement entre les deux composants. De plus, à haute température, les chercheurs supposent aussi un endommagement du renfort fibreux.

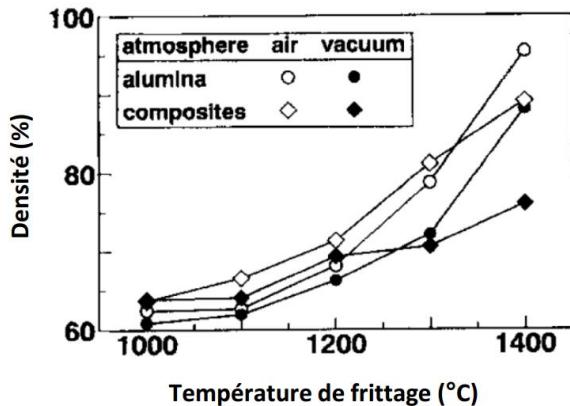


Figure 2-7 : Densité (en %), après une heure, de l'alumine et d'un composite alumine/alumine en fonction de la température de frittage, sous air et sous vide (Kamino et coll., 1996)

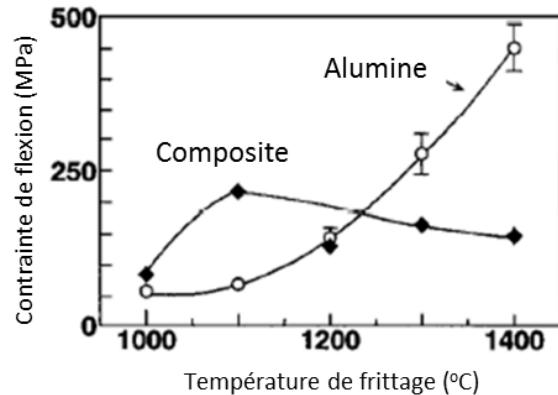


Figure 2-8 : Résistance à la flexion, à température ambiante et sous air, d'un composite alumine/alumine et d'un monolithe d'alumine en fonction de la température de frittage (Kamino et coll., 1996)

L'élaboration de composites à matrice poreuse peut sembler contradictoire. Il existe donc un besoin de contrôler et de comprendre les procédés de frittage afin d'éviter la densification excessive de la microstructure de la phase matricielle tout en cherchant à augmenter sa densité pour conserver une matrice assez rigide pour permettre le transfert des charges et donner au composite de meilleures propriétés interlaminaires. Un moyen efficace de pallier les faibles propriétés interlaminaires des CMC est l'utilisation de tissus d'alumine interlock 3D puisqu'un fil à travers l'épaisseur permet au composite d'avoir de meilleures propriétés en cisaillement et en tenue à la délamination, comme proposé par Adamur (Adanur, Sabit & Tam, C. Andrew, 1997). Ainsi, le rôle de la matrice dans les phénomènes interplis devient moins important.

2.1.2 Comportement mécanique d'un CMC soumis à une traction monotone

La Figure 2-9 montre le comportement idéal d'un CMC unidirectionnel soumis à une traction monotone, soit un des cas de chargement mécanique les plus simples. La réponse contrainte-déformation d'un CMC se compose généralement de quatre domaines distincts : (a) un premier domaine linéaire élastique, (b) un second domaine plateau correspondant à la fissuration multiple

de la matrice, (c) un domaine suivant la saturation de fissures matricielles où la charge est reprise de manière élastique par les fibres et finalement, (d) la rupture des fibres et du composite. Lors de la multifissuration matricielle (domaine b), il est supposé que les conditions interfaciales permettent la désolidarisation entre la fibre et la matrice et que les fibres puissent reprendre le chargement. La Figure 2-11 représente, de manière schématique, la multifissuration matricielle et le phénomène de désolidarisation. Il est supposé que toutes les fissures apparaissent au même niveau de contrainte, ce qui crée le plateau de la Figure 2-9 et qui explique le comportement quasi ductile des CMC qui autorise une déformation maximale plus élevée celle du matériau matriciel pur (Aveston, Cooper, & Kelly, 1971). Des courbes de tractions réelles (Figure 2-9) montrent, de manière plus ou moins prononcée, ce même plateau qui est caractérisé par une rupture de pente importante avec la première déformation élastique.

Zok et Levi (Zok, F. & Levi, C., 2001) ainsi que Levi et coll. (Levi, C. et coll., 2005) ont analysé le comportement mécanique de composites stratifiés Nextel 720/mullite-alumine et de Nextel 610/mullite-alumine dans les directions de trame et de chaîne du tissu et ont démontré que le comportement de ces composites est essentiellement linéaire comme le montre la Figure 2-10. Ils constatent la présence de quelques déformations inélastiques semblables à celles produisant un plateau lors des tests faits sur des composites SiC/C ou SiC/SiC. Selon eux, le fait que la non-linéarité ne soit pas plus prononcée est principalement dû à la matrice fortement poreuse des composites à base d'oxyde. La porosité entraîne une diminution importante de la rigidité, ce qui la rend peu résistante et entraîne une fissuration rapide de celle-ci. Il serait possible et envisageable d'augmenter la température ou la longueur du cycle de frittage afin d'obtenir une matrice de densité supérieure ayant de meilleures propriétés mécaniques. Cependant, ce traitement risque de résulter en une forte cohésion entre la fibre et la matrice ce qui entrave les phénomènes de décohésion et génère un composite ayant un comportement se rapprochant de la céramique monolithique.

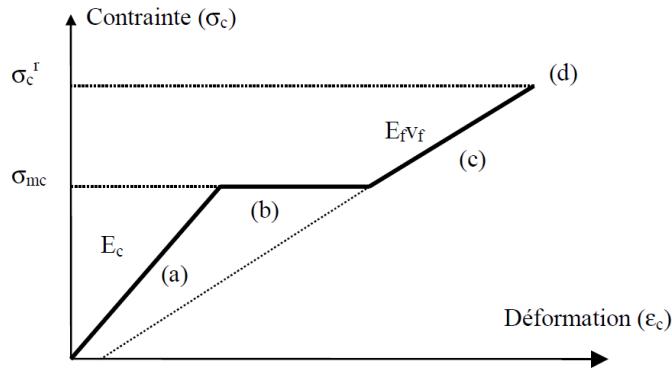


Figure 2-9 : Courbe contrainte-déformation théorique d'un composite à matrice céramique unidirectionnel sollicité en traction (Aveston et coll., 1971)

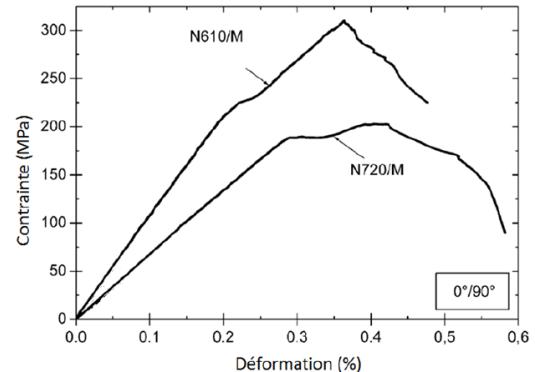


Figure 2-10 : Courbe contrainte-déformation réelle de composites Nextel 610 et Nextel 720 avec une matrice mullite-alumine (Simon, R., 2005)

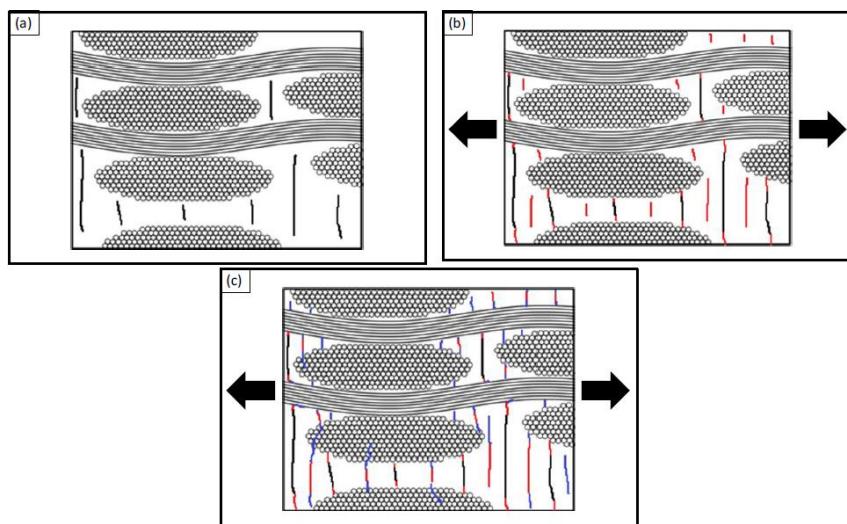


Figure 2-11 : Schéma représentatif des mécanismes d'endommagement d'un CMC sous une traction. (a) Matériau après élaboration : fissures matricielles perpendiculaires au plan des fils de trame, (b) sous l'effet d'une traction, propagation des fissures existantes et apparition de nouvelles fissures matricielles et (c) propagation et ouverture des fissures matricielles, dont certaines traversent les torons avant d'être déviées au niveau de l'interface fibre/matrice ou complètement arrêtées (Ben Ramdane, 2015)

Il est aussi démontré que le comportement mécanique des CMC est principalement lié au comportement mécanique des fibres. Cette affirmation demeure vraie dans le cas de tous les systèmes fibre/matrice communs dans l'élaboration des CMC (Ruggles-Wrenn, M. B., Radzicki, A. T., Baek, S. S., & Keller, K. A., 2008). Ainsi, comme l'apport de la matrice à la rigidité et à la résistance du composite est faible, une perte de rigidité ou de résistance par endommagement n'a pas d'effets majeurs sur le comportement global du composite. L'utilisation de la loi des mélanges permet de confirmer cette hypothèse. En effet, les meilleures matrices poreuses à base d'alumine-mullite ont un module ne dépassant pas les 25 GPa, ce qui est inférieur de plus d'un ordre de grandeur du module des fibres Nextel 610 (375 GPa). Zok et Levi (Zok, F. & Levi, C., 2001) ont aussi obtenu des éprouvettes de traction présentant une réponse linéaire-élastique. Ce phénomène est expliqué par la présence de fissures matricielles dans le matériau tel qu'élaboré résultant des étapes de fabrication qui ont pour effet de réduire la résistance de la matrice à un niveau suffisant pour qu'elle n'ait pas de contribution à la résistance du composite, ce qui donne un composite ayant une rupture d'apparence fragile.

La Figure 2-12 présente un autre comportement mécanique visible lors d'une sollicitation en chargement et déchargement à contrainte croissante sur un CMC à base d'oxyde. La présence et l'évolution de la déformation résiduelle à contrainte nulle permettent de constater la présence d'endommagement dans le composite. Cet endommagement graduel se voit aussi par l'évolution de l'hystérésis des boucles et la diminution du module de Young du matériau. Ces phénomènes sont expliqués par une combinaison de facteurs tels que la décohésion interfaciale, la fissuration matricielle et la rupture des fibres ayant des défauts (Penas, 2002).

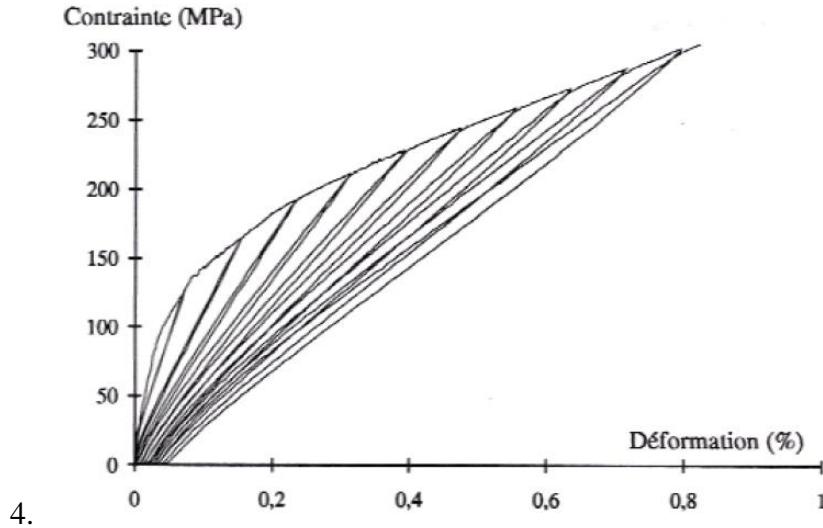


Figure 2-12 : Cycles de chargement-déchargement sur un CMC à température ambiante (Taillet, 2014)

2.2 Les principaux procédés de fabrication des composites à matrice céramique

2.2.1 Les principaux procédés et leurs limitations

Alors que les composantes monolithiques de céramique peuvent être frittées afin d'obtenir une densité volumique élevée, les options de fabrication pour les CMC restent limitées à cause de la présence des fibres. En effet, les contraintes induites par les fibres tendent à inhiber la densification de la matrice (Gundel, Taylor, & Wawner, 1994) et les températures et pressions de consolidation sont généralement limitées afin de ne pas créer l'endommagement du renfort.

La difficulté d'obtenir une matrice dense, donc peu poreuse, est amplifiée par l'utilisation de renforts tridimensionnels. Lors du frittage, la dernière étape avant l'obtention d'un CMC, un retrait volumique important survient dans la matrice suite à la fermeture des porosités dans celle-ci. Les empilements de tissus 2D fixent les dimensions d'une pièce selon deux directions principales, soit dans le sens de la chaîne et de la trame. Il demeure cependant une troisième direction principale, la direction transverse, qui permet du retrait sans générer de contraintes internes et qui permet ainsi une meilleure densification de la matrice et du composite. Les renforts 3D, quant à eux, ont une géométrie finale dictée par les dimensions de la préforme utilisée. Le seul moyen d'obtenir un composite ayant une matrice dense est alors de combler tout le vide à l'intérieur de la préforme, ce

que la majorité des procédés ne peut pas accomplir facilement (Lange, F. F., Levi, & Zok, 2000). Sinon, lors du frittage, le retrait génère des contraintes internes qui se traduisent généralement par l'apparition de fissures dans le composite final.

Les CMC peuvent être fabriqués suivant de multiples procédés dont la plupart sont dérivés de ceux utilisés pour les composites à matrice organique. Bien que les procédés courants, qui seront décrits subséquemment, permettent tous de remplir la préforme de la matrice, le remplissage homogène est toujours un défi pour la recherche (Colomban et coll., 2005; Donato et coll., 1997; Julian-Jankowiak et coll., 2016). Il est notamment difficile de remplir l'espace disponible entre les torons et la porosité résiduelle découlant du remplissage incomplet a tendance à promouvoir l'initiation de fissures, ce qui réduit la résistance à la fatigue de nombreuses composantes (Miyashita et coll., 2002).

2.2.1.1 L'infiltration de vapeur chimique (CVI)

L'infiltration et la déposition par vapeur chimique (Chemical Vapor Intrusion - CVI) est un procédé qui est fréquemment utilisé pour la mise en forme de composite SiC/SiC ou C/C (Brennan, 1990). L'utilisation de cette technique est cependant moins courante pour la mise en forme de composites Oxyde/Oxyde. Cette technique permet d'obtenir des composites ayant un faible taux de porosité, soit moins de 15% dans la matrice. Ce taux de porosité est largement inférieur au taux de porosité critique de 30% (Ben Ramdane, 2015; Zok, F. W. & Levi, C. G., 2001), soit le niveau de porosité maximal pour qu'un CMC poreux soit renforcé.

Le procédé implique l'utilisation d'une préforme, typiquement un empilement de tissus ou encore d'une préforme 3D, qui est placée dans une chambre de déposition chauffée à des températures avoisinant 1000°C. La matrice, représentée par les ronds oranges à la Figure 2-13, est ensuite déposée dans la préforme à partir d'un précurseur gazeux. Ce précurseur est généralement du $\text{AlCl}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2$ dans le cas d'une matrice de type alumine (Al_2O_3). Swihart et Catoire (Catoire & Swihart, 2002) ont démontré, lors d'une première analyse numérique, la présence de près de 32 espèces chimiques lors de la conversion du précurseur d'alumine. Le modèle cinétique proposé par les auteurs décrit bien la vitesse de déposition de l'alumine, mais ne permet cependant pas d'expliquer le procédé d'un point de vue purement analytique. La difficulté d'obtenir des modèles analytiques de la conversion rend complexe l'obtention de matrices multi-composantes, tels la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$) ou encore un mélange de grenat d'yttrium et d'alumine communément

appelé YAG ($3\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$) qui sont couramment utilisés. Cette difficulté réside dans la complexité de la formulation des précurseurs. En effet, les mécanismes de transformation des précurseurs sont encore peu connus et peu étudiés, ce qui rend la formation de précurseurs stables difficile à atteindre.

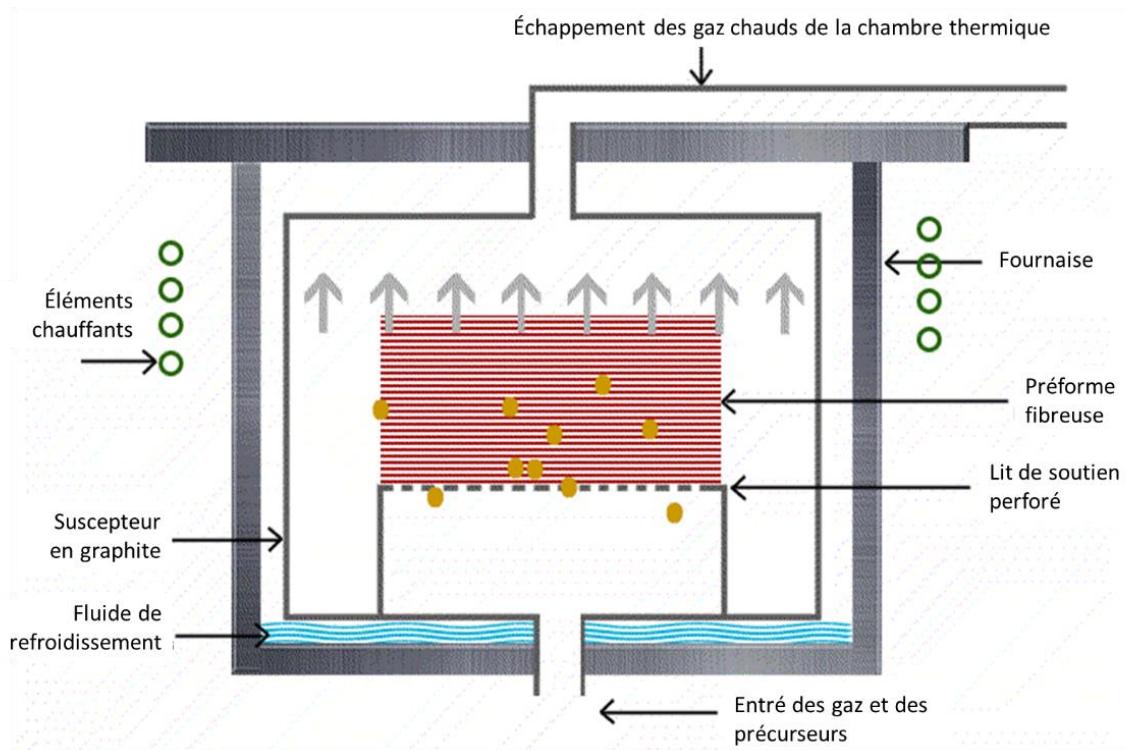


Figure 2-13 : Schéma de principe de l'infiltration de vapeur chimique

La limitation principale du procédé CVI reste toutefois l'investissement en capital requis pour la production d'une composante, principalement en raison des coûts faramineux des fours de CVI avec des suscepteurs en graphite. Le processus est lent à cause de la faible vitesse de déposition de la matrice et il est possible que la fabrication d'une seule composante prenne plusieurs semaines. Les efforts scientifiques visant à augmenter cette vitesse de déposition afin de réduire les coûts de fabrication résultent souvent en la fabrication de CMC ayant une matrice inhomogène avec une forte densification sur les surfaces externes et une densité beaucoup plus faible à cœur, aboutissant en une pièce fortement imprégnée en surface. La couche de matrice fortement densifiée sur les parois externes ralentit également encore plus le processus si une densification additionnelle pour rendre la composante plus homogène est nécessaire. En effet, puisque la couche externe fortement

densifiée diminue la perméabilité de la préforme, celle-ci devient difficile à imprégner par le précurseur gazeux.

Le procédé CVI a cependant plusieurs avantages non négligeables. Il est fréquemment utilisé pour faire la déposition de fines couches d'interphases sur des renforts. De plus, le procédé cause peu de contraintes thermiques ou mécaniques sur les renforts lors de la fabrication. Finalement, la fabrication de composantes de grandes dimensions et de géométries complexes est possible et ces composantes présentent une bonne tenue mécanique, une bonne résistance thermique en plus de posséder une bonne résistance au fluage et à l'oxydation (Chawla, 1993; Probst et coll., 1999).

2.2.1.2 L'infiltration de polymère et pyrolyse (PIP)

Le procédé d'infiltration de polymère suivi d'une pyrolyse, présenté de manière graphique à la Figure 2-14, est l'un des procédés les plus communs pour la fabrication de CMC puisqu'il résulte en un produit dense à des températures moins élevées que par d'autres procédés. De plus, l'homogénéité des produits obtenus est excellente puisqu'il est plus facile de remplir uniformément une préforme d'un liquide visqueux que d'une solution aqueuse de particules en solution (Dearn, 2015). Le procédé consiste à imprégner un renfort par un précurseur polymérique, souvent de l'Al(NO₃)₃·9H₂O dans le cas de composites à base d'alumine. Le précurseur est ensuite polymérisé à basse température avant d'être pyrolysé à des températures variant entre 800 et 1300°C. Cette deuxième étape permet au précurseur de se transformer en céramique et de former ainsi la matrice du composite. La pyrolyse est accompagnée d'une perte de masse du composite et d'un important retrait lors de la conversion du polymère en céramique se traduisant par une pièce finale de porosité élevée. Il est alors nécessaire de réaliser de nouvelles infiltrations et de nouvelles pyrolyses jusqu'à ce qu'une densification suffisante soit obtenue. De manière générale, 4 à 12 cycles de pyrolyse sont nécessaires à la formation d'un CMC de bonne qualité (Department of Defense Handbook, 2002; Lee, Fourcade, Latta, & Solomon, 2008).

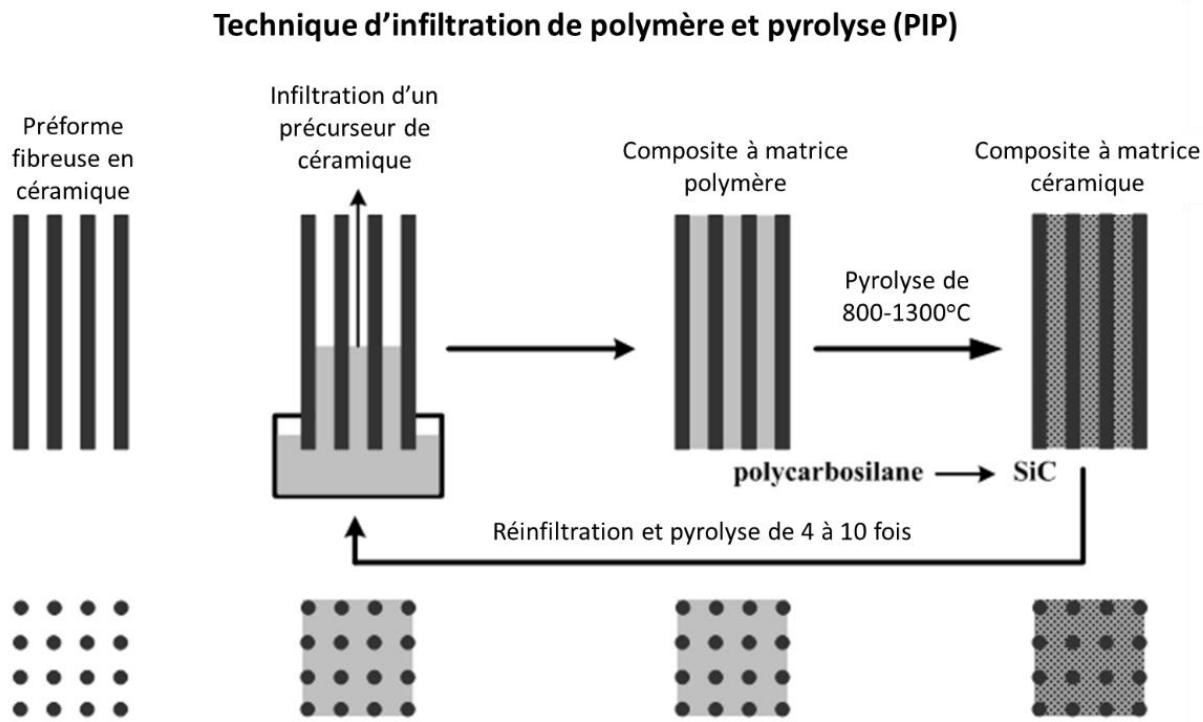


Figure 2-14 : Schéma de principe de procédé PIP

Le coût de fabrication associé au PIP est relativement faible bien qu'il y ait de nombreuses réinjections, car l'équipement nécessaire est peu coûteux et les températures d'opération sont relativement faibles (Yoshihiro, Kazunori, Tomoyuki, & Masaki, 2004). Étant donné les faibles températures, il n'y a pas non plus de dégradation du renfort et le frittage à l'interface entre la fibre et la matrice est limité, améliorant ainsi la tolérance à l'endommagement des composites obtenus. Le procédé permet également de contrôler la microstructure, la nanostructure et la composition chimique de la matrice en lui assurant une pureté élevée (Kotani, Inoue, Kohyama, Katoh, & Okamura, 2003). Cependant, même s'il est possible d'obtenir des composantes de grandes dimensions par cette méthode, le fort retrait de la matrice limite la densification de ce type de pièces. Kotani (Kotani et coll., 2003) a cependant réussi à pallier ce problème en chargeant leur précurseur de particules céramiques. Les composites résultants montraient de meilleures propriétés mécaniques, principalement dues à la diminution des porosités résiduelles. L'ajout de charge au précurseur augmente cependant sa viscosité (Naslain, R., 2004). Cette augmentation complique l'infiltration du précurseur dans le renfort et affecte notamment l'écoulement, ce qui peut s'avérer problématique dans le cas de géométries complexes.

2.2.1.3 La fabrication par tissus préimprégnés

Afin de fabriquer des composantes de formes nettes sans avoir besoin d'équipements complexes et dispendieux, une technique développée pour la fabrication des composites à matrice organique a été adaptée à la fabrication des CMC et plus particulièrement à ceux de base d'oxyde ; soit la fabrication d'un tissu préimprégné. Les tissus sont tout d'abord désensimés puis submergés dans une dispersion de particules de céramiques. Par la suite, ils sont déposés dans un moule et séchés sous vide à basse température pour éviter la distorsion thermique. Les pièces obtenues sont ensuite frittées sans contrainte afin d'obtenir le composite final (Jurf, Robert A. & Butner, Steven C., 2000).

La principale limitation de ce procédé est la difficulté d'imprégnier les tissus de manière uniforme dans l'épaisseur. Ceci limite donc l'usage de cette méthode pour la fabrication de composantes multicouches. La matrice des CMC supportant mal les chargements hors plan, les composantes ainsi fabriquées résistent mal au délaminate. De plus, le taux de fibre et le taux de porosité obtenus par cette méthode sont généralement moins élevés que ceux obtenus par d'autres méthodes de fabrication (Parlier & Ritti, 2003). Finalement, la reproductibilité des composantes est difficile à garantir, car la qualité du laminé dépend fortement des habiletés techniques du technicien le préparant.

2.2.1.4 L'infiltration de barbotine

L'infiltration de barbotine est une technique de mise en forme particulièrement utilisée sur des renforts fibreux tissés. Ce processus commence par le désensimage des renforts, c'est-à-dire par l'élimination, par pyrolyse ou par dissolution chimique, des fines couches de matière organique sur les fils du tissu servant à faciliter le tissage. Le tissu est ensuite placé dans un moule selon l'orientation souhaitée. Le moule doit être conçu de manière à éviter le mouvement du tissu lors de l'injection puisque ces mouvements peuvent engendrer des zones riches en matrice entre les plis des fibres ce qui diminue le taux volumique de fibres final et génère des inhomogénéités dans la pièce.

Avant la fermeture du moule et sa mise sous pression, la solution chargée de particules, appelée barbotine, est injectée dans le moule. La quantité de barbotine à injecter est déterminée par la densité désirée de la matrice et la fraction volumique de solide dans la dispersion. Cette dispersion est créée en mélangeant une fine poudre de céramique (alumine ou autre) dans un liquide, le plus

souvent de l'eau. Un dispersant est également ajouté à la solution aqueuse afin d'éviter que les particules ne coagulent ou sédimentent. Ce dispersant permet également de limiter la sédimentation lors l'infiltration de la barbotine au travers du renfort, ce qui entraîne des gradients de densité au travers l'épaisseur du composite. La question des gradients est particulièrement présente pour les barbotines contenant une poudre ayant une distribution de particules multimodale (Keller, Jefferson, & Kerans, 2014a). Il est également possible d'ajouter des liants à la dispersion afin de maintenir une tenue mécanique du cru après le séchage. Le moule est ensuite pressurisé afin de forcer la barbotine à passer au travers du renfort qui agit comme une masse filtrante. La matrice se densifie au fur et à mesure du passage des particules qui sont emprisonnées dans le renfort.

Une fois le processus de filtration terminé, le cru est séché puis la pièce est démoulée. Cette dernière étape est particulièrement délicate selon la pression utilisée lors de la fabrication, puisqu'un retour élastique peut survenir et provoquer des fissures dans la matrice, comme décrit par Lange et al. (Lange, F. F., Levi, & Zok, 2000). À la suite du démoulage, le composite est fritté afin d'obtenir la pièce finale qui demeure poreuse.

Afin d'augmenter la densité du composite, il est possible de faire des infiltrations successives à partir de barbotine ayant des particules en suspensions plus petites que celles précédemment injectées, ce qui est un procédé courant en raison de sa simplicité. Les premières infiltrations permettent d'augmenter rapidement la densité du composite. Cependant, au fur et à mesure des infiltrations, cet effet diminue rapidement étant donné que les canaux au travers du composite se referment, tout comme les pores localisés en surface se bouchent. Également, le composite doit avoir une porosité minimale afin que les volatils présents puissent sortir entre les injections successives. Il est donc extrêmement difficile d'obtenir un composite dense à l'aide de cette technique, mais la distribution des particules et le taux de fibre sont généralement homogènes à travers son épaisseur (Keller et coll., 2014a).

2.2.2 Intérêt d'un nouveau procédé de fabrication

Le Tableau 2-1 présente, de manière succincte, les principaux avantages et inconvénients des procédés de fabrication présentés précédemment.

Tableau 2-1 : Principaux procédés de fabrication des CMC ainsi que leur avantages et leur inconvénients

Procédé	Avantages	Inconvénients
Infiltration de vapeur chimique	<ul style="list-style-type: none"> Les dommages aux fibres sont évités grâce au traitement à une température relativement basse Production de matrice de haute pureté Excellentes propriétés mécaniques résultantes Compatible avec plusieurs types de matrices Permet la déposition d'interphase Compatible aux renforts 3D 	<ul style="list-style-type: none"> Procédé extrêmement lent Peut produire de la porosité excessive lors de la densification Coûts de production et coûts de capitalisation importants
Infiltration de polymère et pyrolyse	<ul style="list-style-type: none"> Les dommages aux fibres sont évités grâce au traitement à une température relativement basse Bon contrôle de la microstructure et de la composition de la matrice Permet la production de composantes <i>near-net shape</i> Compatible avec plusieurs types de matrices Compatible aux renforts 3D 	<ul style="list-style-type: none"> Le temps de fabrication est relativement long en raison du cycle multiple d'infiltration-pyrolyse Coût de production moyen en raison des précurseurs et du temps de production
Tissus préimprégnés	<ul style="list-style-type: none"> Coût de production faible Haute cadence de production Peu d'investissements nécessaires 	<ul style="list-style-type: none"> Produit des composites avec une forte porosité matricielle Non compatible aux renforts 3D Méthode peu répétable Demande l'entreposage des tissus au congélateur
Infiltration de barbotine	<ul style="list-style-type: none"> Faible porosité résultante Coût de production faible Compatible aux renforts 3D Bonnes propriétés mécaniques résultantes 	<ul style="list-style-type: none"> Les dommages aux fibres sont possibles lors du frittage Contrôle complexe de la microstructure de la matrice Permet seulement la production de petites composantes en raison des phénomènes capillaires gouvernant le procédé

Des méthodes présentées, seule l'infiltration de barbotine permet la production de CMC à l'aide de renforts 3D à un coût de production raisonnable. Cependant, cette méthode est limitative puisqu'elle repose principalement sur des phénomènes capillaires pour permettre la densification des renforts. Il existe alors un besoin pour de nouveaux procédés de fabrication permettant la production de composantes de grande taille renforcées à l'aide d'un renfort 3D à un coût de fabrication abordable.

2.2.3 L'injection flexible *PolyFlex*

L'injection flexible *PolyFlex* est une technique de mise en forme brevetée (Ruiz & Trochu, 2011) à l'École Polytechnique de Montréal et dont le développement repose désormais sur de nombreuses maîtrises et thèses depuis les dix dernières années. L'injection flexible est un procédé de type LCM (Liquid Composite Molding) qui a été développé dans l'objectif de produire, à haute cadence et à faible coût, des pièces composites avec de hautes performances mécaniques. Ce procédé est conçu de manière à avoir les mêmes avantages et à pallier aux désavantages du RTM (Resin Transfert Molding) et du C-RTM (Compressive Resin Transfert Molding), en associant la rapidité de fabrication du C-RTM avec la simplicité et le coût d'utilisation des procédés à paroi flexible. L'utilisation d'une membrane flexible permet d'une part une déformation contrôlée d'une paroi du moule, à l'image du C-RTM et permet d'appliquer une pression de compaction uniforme en tout point sur la pièce.

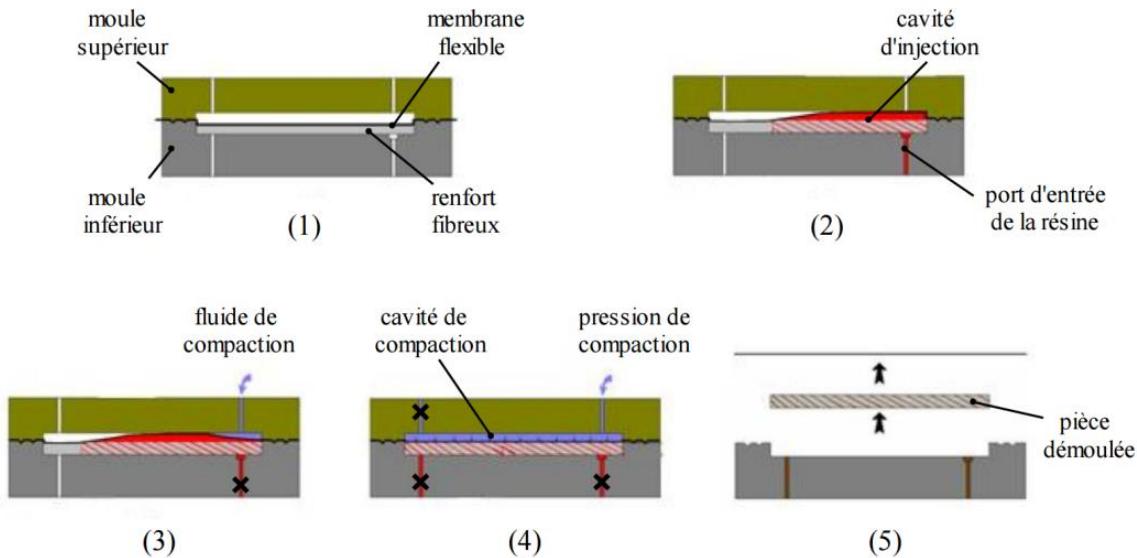
La principale limite du procédé RTM est que l'imprégnation des renforts avec la résine se fait de manière longitudinale, ce qui implique des temps d'injection longs pour des pièces de grandes dimensions et à haut taux volumique de fibres. Le procédé C-RTM permet quant à lui une modification de l'épaisseur de la cavité d'injection tout en conservant l'étanchéité du moule ; résolvant une partie du problème d'imprégnation du RTM. La résine est injectée à haut débit dans une zone sans renfort au-dessus de la préforme et le moule est par la suite fermé de manière à obtenir l'épaisseur de pièce souhaitée. Le phénomène d'imprégnation se fait donc au travers de l'épaisseur, ce qui est plus rapide, car l'épaisseur de la pièce est, de manière générale, faible vis-à-vis de sa longueur caractéristique. Cette solution requiert cependant de l'outillage coûteux, comme des presses surdimensionnées, et est difficilement applicable aux pièces de géométrie complexe où la pression de compaction doit être appliquée suivant plus d'un axe. L'injection flexible *PolyFlex* a donc l'avantage d'offrir une méthode de fabrication simple et moins coûteuse que les techniques de mise en forme concurrentes.

2.2.3.1 Principe de fonctionnement

L'originalité de l'injection flexible repose sur la membrane flexible qui permet une déformation contrôlée d'une des parois du moule lors de la fabrication (voir Figure 2-15). Cette membrane sépare le moule en deux cavités étanches, soit la cavité inférieure (cavité d'injection) ou repose le renfort fibreux et la cavité supérieure (cavité de compaction) qui permet de contenir un fluide

pouvant appliquer une pression sur la membrane afin de la déformer. Les étapes typiques de fabrication illustrées à la Figure 2-15 sont les suivantes.

1. Drapage et fermeture du moule : La préforme est déposée dans la cavité d'injection du moule inférieur, puis la membrane est déposée sur le moule inférieur et l'assemblage est ensuite fermé à l'aide du moule supérieur (voir Figure 2-15). À l'aide d'une pompe à vide, l'air présent dans les cavités (moule et chambre de compaction) est évacué. Il est important de s'assurer que le renfort ne soit pas en contact avec la membrane lorsque cette dernière est relevée contre la paroi de la cavité supérieure de la chambre de compaction. Ceci permet de garantir un espace suffisant au-dessus du renfort pour l'injection qui suit et permet de s'assurer que la pièce ne présentera pas de défaut causé par un croisement de fluide entre la résine et le fluide de compaction.
2. Injection : La résine thermodurcissable est injectée dans la cavité d'injection. Afin d'obtenir les temps d'injection les plus courts possible, l'écoulement de la résine doit se faire dans l'espace libre compris entre la préforme et la membrane relevée.
3. Compaction : Après l'injection du volume de résine désiré, le port d'entrée de résine est fermé et le fluide de compaction est introduit dans la cavité de compaction à la pression souhaitée. Ce fluide remplit la cavité de compaction, ce qui provoque la déformation de la membrane qui vient alors appliquer une pression de compaction sur le renfort et permet ainsi une imprégnation dans le sens transversal.
4. Cuisson : Tous les événements sont fermés et la pression de compaction est maintenue durant la polymérisation de la résine.
5. Démoulage : Lorsque le cycle de cuisson est terminé, le fluide de compaction est évacué de la cavité de compaction du moule par une mise sous vide. Le moule peut alors être ouvert et la pièce finale est démoulée.



2.3 Intérêt de l'utilisation de renforts 3D en céramique

Dans le cadre de ce projet de thèse, des renforts 3D fournis par le partenaire industriel seront étudiés. Bien que ce type de renfort existe depuis plusieurs années, ceux-ci sont assez rarement utilisés dans l'industrie pour les raisons suivantes (Yang, J. Y., Weaver, Zok, & Mack, 2009):

1. La rigidité élevée des fibres céramiques rend le tissage complexe et difficile. Bien que ce problème puisse être surmonté par une attention particulière au design de l'architecture fibreuse, il s'agit d'une limite connue.
2. Quand ces préformes sont utilisées avec une technique de mise en forme par infiltration de barbotine, le retrait du cru lors du séchage s'accompagne d'une fissuration de la matrice qui est impossible à réparer même par des imprégnations successives. Ces fissures ont un impact sur les propriétés mécaniques dominées par la matrice (le cisaillement interlaminair, par exemple) et dans le cas d'un chargement thermique, ces fissures peuvent créer des gradients thermiques qui peuvent produire des dommages additionnels à la matrice.

3. Ce type d'architecture est particulièrement difficile à remplir et les propriétés de la matrice sont toujours plus faibles que celles de la céramique monolithique équivalente ce qui rend difficile l'atteinte des propriétés mécaniques maximales de la matrice.

Il existe cependant des avantages aux tissus 3D par rapport aux tissus 2D, tel que résumé par Mouritz et coll. (Mouritz, Bannister, Falzon, & Leong, 1999). Le principal avantage des tissées 3D est la facilité de fabrication de préforme rendant ainsi le drapage beaucoup plus simple. Les auteurs expliquent que cette étape est particulièrement dispendieuse en termes de main d'œuvre, et ce peu importe le procédé. Aussi, les empilements de tissus 2D sont principalement limités par leurs propriétés à travers l'épaisseur et entre les couches (délamination, résistance à l'impact). Par opposition, les tissus 3D ont l'avantage d'être moins sensibles à la délamination, d'avoir une meilleure tenue à l'impact et de pouvoir être fabriqués aux dimensions du moule, ce qui élimine les longues périodes nécessaires au drapage.

La majorité des tissus 2D de céramique a une architecture de type satin, définie par un fil de chaîne flottant sur un minimum de quatre fils de trame, ou vice-versa. Ce patron de tissage limite la déformation des torons une fois tissés et est celui choisi par 3M pour ses tissus Nextel. Plusieurs patrons de tissage 3D existent toutefois. Dans le cadre des tissages avec de la fibre céramique, seuls deux patrons sont communs sur le marché ; ils sont présentés à la Figure 2-16. La structure cousue est constituée d'un empilement de tissés 2D qui sont maintenues entre eux par un fil hors plan, généralement constitué du même matériau que les fils de trame et de chaîne. La structure interlock est différente puisqu'elle n'utilise pas de troisième fils. Le fil de chaîne est utilisé afin de créer le maintien de la préforme puisqu'il s'entrelace entre les fils de trame sur différentes couches.

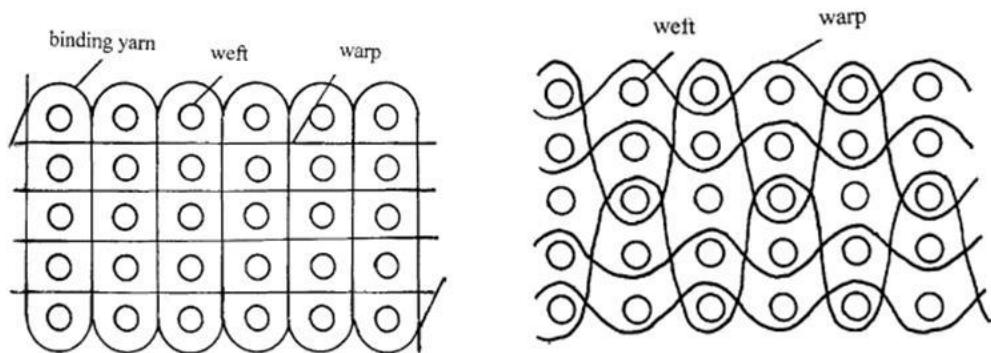


Figure 2-16 : Structure de renfort 3D : cousue à gauche et interlock à droite (Gu & Zhili, 2002)

Au-delà des avantages mentionnés précédemment, les tissées 3D offrent généralement de meilleures propriétés en flexion et en cisaillement tel que décrit dans les travaux d'Adanur et Tam (Adanur, Sabit & Tam, C. Andrew, 1997). Une modification des mécanismes de rupture explique cette amélioration du comportement mécanique. Après la rupture d'un fil, le chargement est partiellement récupéré par la friction entre le fil et la matrice ; ce phénomène est important dans les tissus interlocks à cause de la tortuosité des fils et leur entrelacement.

2.4 Filtration

La fabrication de CMC par une méthode d'injection de barbotine repose sur la capacité à effectuer, en moule, la séparation de la phase liquide de la phase solide de la barbotine injectée à l'aide d'une membrane filtrante. L'écoulement de fluide à travers un matériau poreux a été longuement étudié durant les dernières décennies puisque de nombreux procédés et applications s'y rattachent. De ce fait, les domaines d'expertise ayant étudié ce type d'écoulement sont variés, passant de l'industrie chimique et agroalimentaire à la structure des sols.

Dans le domaine des céramiques techniques, l'écoulement dans un milieu poreux est rencontré lors des procédés de mise en forme par filtration. Les particules en suspension sont récupérées sur un média filtrant qui laisse passer le fluide de manière à récupérer un cru, lequel sera par la suite fritté afin d'obtenir une pièce céramique.

L'analyse de l'écoulement au travers du milieu poreux demande tout d'abord une caractérisation de celui-ci. Un milieu poreux est caractérisé par le fait qu'une portion de son volume est constitué de vides appelés pores. Les matériaux poreux et perméables sont donc composés de pores interconnectés formant un réseau complexe au travers duquel un fluide peut circuler. La porosité d'un milieu poreux représente la fraction du volume de vide sur le volume total du milieu poreux.

Il est important de distinguer les porosités ouvertes ou interconnectées des porosités fermées et non interconnectées. Il est évident que ce second type de porosités ne participera pas à l'écoulement, mais peut affecter la résistance mécanique du milieu poreux. Lowell (Lowell & Shields, 2013) décrit plusieurs méthodes de détermination de la porosité, tant ouverte que fermée. La porosité permet de déterminer le taux de vide dans un volume, mais ne donne aucune idée de la taille des pores ou de leur distribution, ce qui affecte grandement l'écoulement puisque la taille des pores définit la surface de ceux-ci et donc la perméabilité du milieu poreux.

2.4.1 La loi de Darcy

La loi de Darcy (Darcy, 1856) est souvent utilisée pour décrire le passage d'un fluide au travers d'un matériau poreux. Cette loi met en relation la perte de charge ΔP à travers le matériau à la viscosité μ , au débit q d'écoulement, à l'épaisseur Δx du milieu poreux, à l'aire spécifique de passage A ainsi qu'à la perméabilité k du milieu poreux. Cette loi s'écrit de la manière suivante :

$$\Delta P = \frac{\mu q \Delta x}{A k} \quad (2.1)$$

La mesure de la perméabilité k peut être effectuée de manière expérimentale en contrôlant les autres paramètres de l'équation. De nombreux chercheurs ont pu ainsi caractériser l'écoulement de fluides incompressible au travers de milieux poreux. Plusieurs chercheurs ont essayé de déterminer des équations empiriques décrivant la perméabilité de milieux poreux constitués de particules sphériques indéformables dans un empilement compact. Les équations les plus citées dans la littérature se trouvent au Tableau 2-2 et dépendent de la porosité du milieu ε_v , du diamètre des particules d_p et de la surface spécifique des particules S_v . Le modèle de Rumpf et Gupte (Colomban, P. & Gouadec, 2005b) est souvent préféré à celui de Kozeny et Carman (Levi, C. et coll., 2005) puisqu'il ne repose pas sur une constante déterminée de manière empirique.

Tableau 2-2 : Modèles de prédiction de la perméabilité d'un lit de particules solides

Auteur	Modèle de perméabilité
Rumpf et Gupte (Rumpf & Gupte, 1971)	$k = \frac{d_p^2 \varepsilon_v^{5.5}}{5.6}$
Kozeny et Carman (Carman, 1938)	$k = \frac{\varepsilon_v^3}{K S_v^2 (1 - \varepsilon_v)^2}$ où K est une constante variant de 4 à 5

La loi de Darcy est souvent utilisée en filtration et est à la base de la théorie classique de la filtration. Il est possible d'utiliser la loi de Darcy lors des filtrations si les hypothèses suivantes sont vérifiées :

- L'écoulement est laminaire.
- Les particules à filtrer sont réparties de manière homogène dans la suspension.
- Le fluide a des propriétés newtoniennes.

- Le gâteau résultant de la filtration est incompressible et a des propriétés constantes à travers son épaisseur.

Alors que l'écoulement lors d'une filtration est presque toujours laminaire et qu'il est possible d'obtenir une dispersion stable des particules, la majorité des suspensions fortement chargées ont un comportement non newtonien. Aussi, une certaine compressibilité existe dans presque tous les crus résultant d'une filtration. Il est donc essentiel de tenir compte de ces phénomènes lors de l'utilisation des équations de filtration.

2.4.2 Les principes de base de la filtration

La filtration peut être séparée en deux catégories majeures : la filtration en profondeur et la filtration sur membrane. Le premier mécanisme, la filtration en profondeur, décrit comment des particules peuvent se déposer dans l'épaisseur de matériaux poreux. Le second mécanisme, la filtration sur membrane, décrit la déposition des particules sur la surface externe du filtre. Ces deux mécanismes de filtration sont aussi présents lors de fabrications de CMC par voie liquide. Par le fait même, ils seront décrits et analysés dans cette section.

2.4.2.1 Filtration en profondeur

La filtration en profondeur, illustrée sur la Figure 2-17, est un mode de filtration caractérisé par la rétention de particules dans l'épaisseur du milieu filtrant, une préforme fibreuse, dans le cas de la fabrication de CMC par voie liquide. Cette accumulation de particules, retenues mécaniquement ou chimiquement, modifie la géométrie des pores et ainsi l'écoulement du fluide à travers l'épaisseur de la préforme.

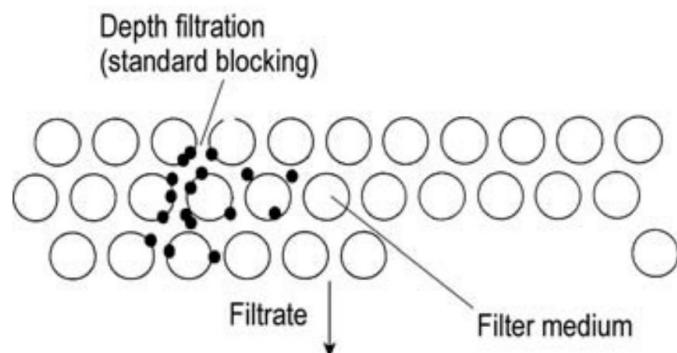


Figure 2-17 : Schéma de principe de la filtration en profondeur : les particules filtrées sont retenues à travers l'épaisseur d'un milieu poreux (Ripperger, Gösele, Alt, & Loewe, 2013)

Lefevre et coll. (Lefevre, Comas-Cardona, Binétruy, & Krawczak, 2007) ont proposé un modèle mathématique d'écoulement pour les matrices fortement chargées à travers un renfort fibreux. Ils expliquent deux comportements différents. Le premier est une forte diminution du volume occupé par les particules suivant la longueur d'une composante, car il y aurait une forte rétention des particules dans les premiers instants de la filtration. Le second comportement est une forte augmentation de la viscosité du fluide chargé puisque la viscosité est dépendante de la taille des particules. Lorsque les particules de plus grande taille restent emprisonnées dans le renfort, la taille moyenne des particules restantes en suspension diminue. Généralement, la viscosité d'une suspension augmentant avec la réduction du diamètre moyen des particules, cela entraîne une augmentation de la viscosité qui peut rendre le remplissage de la préforme plus difficile.

Chohra et coll. (Chohra, Advani, Gokce, & Yarlagadda, 2006) ont pour leur part étudié la filtration en profondeur de particules d'alumine à travers un empilement de tissés 2D. Ils concluent que la rétention est directement proportionnelle au rapport entre le diamètre des fibres et le diamètre moyen des particules à filtrer. Lorsque ce rapport augmente, la distribution des particules à travers l'épaisseur est plus constante, ce qui fait un meilleur CMC. Cependant, même si la quantité de particules retenues est équivalente sur chaque pli, l'efficacité des renforts fibreux comme filtre est négligeable puisque la grosseur des pores entre les torons est beaucoup plus grande que la taille moyenne des fibres. La filtration et la rétention s'effectuent donc entre les fils des torons, ce qui implique que la taille des particules doit être assez fine pour y pénétrer. Ces chercheurs ont également étudié l'impact de l'entrelacement (nesting) des tissés 2D sur la filtration, puisque ce phénomène a tendance à fermer les mésopores de l'architecture fibreuse comme le montre la Figure 2-18. Ils concluent que l'entrelacement est la cause principale des gradients de concentration de particules dans l'épaisseur.

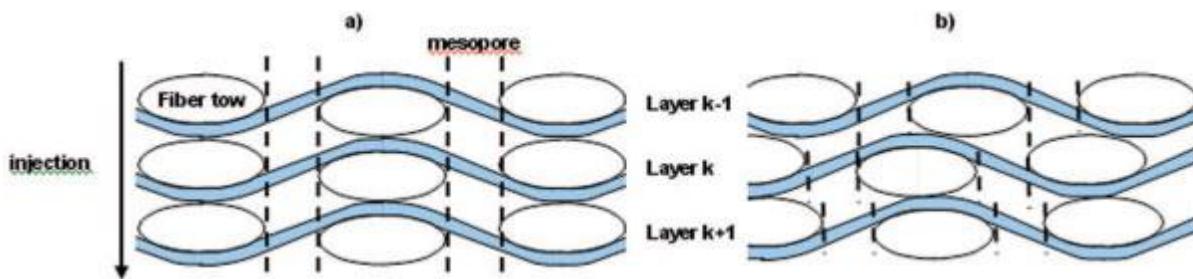


Figure 2-18 : Trois plis de tissus (a) parfaitement empilés (sans entrelacement) et (b) intercalés entre eux (avec entrelacement) (Chohra et coll., 2006)

Herzig et coll. (Herzig, Leclerc, & Goff, 1970) proposent une équation pour estimer la rétention de particules dans un milieu fibreux s'écrivant :

$$F(\sigma) = (1 + a\sigma) \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_{max}}\right)^q \quad (2.2)$$

où a et q sont des constantes et σ est la rétention, soit la fraction volumique de particules retenues dans le volume du filtre. À partir de cette équation, il est possible de créer une équation empirique pour le calcul de la rétention des particules dans le temps et ainsi la modification du volume des pores disponibles pour le transport de fluide.

2.4.2.2 Filtration sur membrane

La filtration sur membrane (Figure 2-19) est le type de filtration le plus étudié dans la littérature scientifique et aussi le plus utilisé en industrie. Dans ce mode de filtration, les particules sont retenues par une membrane qui laisse s'écouler le fluide. Les particules qui s'accumulent commencent elles aussi à agir en média filtrant qui est appelé gâteau. Le processus de formation de ce gâteau est particulièrement intéressant, car il concerne la matrice mouillant les fibres lors de fabrications par injection liquide.

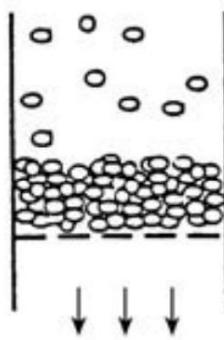


Figure 2-19 : Schéma de principe de la filtration sur membrane : les particules filtrées sont retenues au-dessus d'un filtre (Ripperger et coll., 2013)

Afin de mieux décrire ce type de filtration, une modification de l'équation initiale de Darcy a été faite par Ruth (Ruth, 1946). Dans ces équations (Équations 2.3 à 2.5), Ruth démontre que la résistance à l'écoulement à travers le gâteau est directement proportionnelle à la quantité de particules déposées si la porosité est assumée constante :

$$\frac{dP}{d\omega} = \mu\alpha q \quad (2.3)$$

où α est la résistance spécifique à l'écoulement du gâteau et est relié à la porosité ε , à la masse volumique du solide filtré ρ_s et à la perméabilité du gâteau k . Il ajoute aussi la notion de masse de solide déposée par unité d'aire ω . Cette notion est liée à l'épaisseur du gâteau par l'Équation 2.5.

$$\alpha = \frac{1}{\rho_s(1 - \varepsilon)k} \quad (2.4)$$

$$d\omega = \rho_s(1 - \varepsilon)dx \quad (2.5)$$

Sperry (Sperry, D. R., 1916) propose l'Équation 2.6 qui est désormais appelée l'équation classique de la filtration. Cette équation relie le débit de sortie du filtrat dV/dt à la perte de charge de l'écoulement ΔP , à la viscosité μ , à la résistance spécifique du gâteau α et à la résistance à l'écoulement de la membrane filtrante R_m .

$$q = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu(\alpha\omega + R_m)} \quad (2.6)$$

La résistance de la membrane filtrante est égale à l'inverse de sa perméabilité. Et cette dernière devient rapidement négligeable face au terme $\alpha\omega$ qui croît rapidement avec la formation du gâteau.

L'équation de Sperry repose cependant sur de fortes hypothèses. Elle assume que la perte de charge de la membrane est une constante, ce qui implique qu'il n'y a pas pénétration de particules dans son épaisseur. Elle assume aussi que le gâteau a une porosité constante et que la perméabilité est indépendante du temps. Finalement, l'équation est valide seulement si le débit de liquide entrant à travers une face du gâteau est égal à la décharge de liquide par la face opposée, ce qui n'est pas forcément vérifié pour les dispersions fortement chargées et pour les gâteaux compressibles.

2.4.3 Filtration sur membrane – Cas incompressible

Le cas incompressible est le cas le plus simple de la filtration sur support. Ce cas assume que les propriétés du gâteau sont totalement indépendantes du temps. En tenant compte du principe de la conservation de masse du système global, il est possible de montrer que le paramètre ω est directement proportionnel au volume de filtrat V par l'Équation 2.7 :

$$\omega A = cV \quad (2.7)$$

où c est la concentration massique effective de la dispersion calculée par l'Équation 2.8 et 2.9 à partir de la fraction massique de particules dans la dispersion s et du rapport de la masse du gâteau humide sur sa masse sèche.

$$c = \frac{s\rho_s}{1-ms} \text{ et } m = 1 + \frac{\varepsilon\rho}{(1-\varepsilon)\rho_s} \quad (2.8 \text{ et } 2.9)$$

En combinant les Équations 2.5 et 2.6 et en réarrangeant les termes, l'équation classique de la filtration (Équation 2.10) est obtenue :

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\alpha\mu c}{A^2\Delta P} V + \frac{\mu R_m}{A\Delta P} \quad (2.10)$$

Pour les filtrations à débit constant, dV/dt est une constante et l'Équation 2.10 peut facilement être intégrée et réarrangée afin d'obtenir l'Équation 2.11 qui permet de calculer la perte de charge à travers le gâteau et le média filtrant en fonction du temps et du volume de filtrat.

$$\Delta P = \left(\frac{\alpha\mu c V}{A^2 t} \right) V + \frac{\mu R_m}{A} \frac{V}{t} \quad (2.11)$$

De manière similaire, pour une filtration à pression constante, l'Équation 2.10 peut être intégrée sur les intervalles entre $t(0,t)$ et $V(0,V)$ afin d'obtenir l'Équation 2.12.

$$\frac{t}{V} = \frac{\alpha\mu c}{2A^2\Delta P} V + \frac{\mu R_m}{A\Delta P} \quad (2.12)$$

L'Équation 2.12 permet de déterminer expérimentalement les valeurs de α et de R_m en faisant l'acquisition de V et t durant une filtration. En effet, en produisant un graphique de t/V en fonction de V comme le montre la Figure 2-20, il est possible de déduire α en fonction de la pente $m_{t/V}$ de la courbe et R_m à partir de l'ordonnée à l'origine du graphique $c_{t/V}$ en utilisant les Équations 2.13 et 2.14.

Ces équations sont toutes communément utilisées pour des calculs de filtration. En pratique, les filtrations à débit constant sont plus rares que celles à pression constante simplement parce qu'une

pompe ne peut pas augmenter sa pression de fonctionnement de manière infinie pour assurer un débit constant. Il est alors plus facile d'opérer à perte de charge constante.

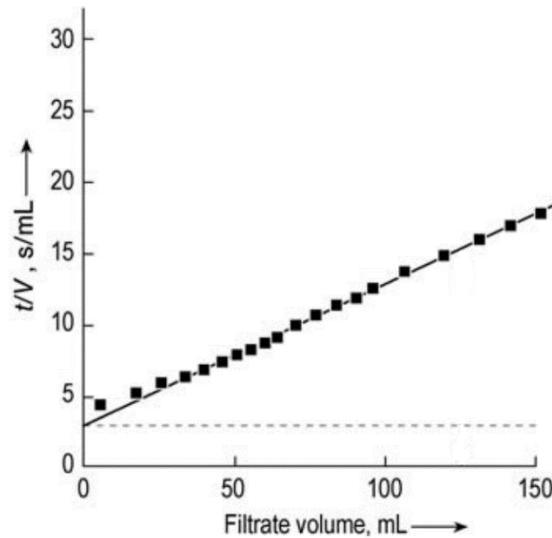


Figure 2-20 : Courbe de filtration typique où la pente permet le calcul de la résistance à l'écoulement et l'ordonnée à l'origine permet le calcul de la résistance du média poreux

$$\alpha = m_{t/V} \left(\frac{2A^2 \Delta P}{\mu c} \right) \quad (2.13)$$

$$R_m = \frac{c_{t/V} A \Delta P}{\mu} \quad (2.14)$$

Les équations présentées négligent toutes la présence d'eau dans le gâteau en fin de filtration. Cependant, cette quantité peut devenir importante pour les dispersions fortement concentrées et faire varier la valeur du paramètre c de plus de 15% pour les concentrations volumiques de 50% (Tiller, F., Crump, & Ville, 1979).

2.4.4 Filtration sur membrane – Cas compressible

La pression de filtration affecte la filtration sur membrane. L'effet voulu d'augmenter le débit de sortie du filtrat en augmentant la pression est seulement obtenu lorsque le perméat est incompressible. Avec des gâteaux compressibles, l'augmentation de la pression de filtration tend

à augmenter faiblement le débit de filtrat. Il existe même certains matériaux qui possèdent une pression critique au-dessus de laquelle l'augmentation de pression entraîne une diminution du débit du fluide filtré.

La Figure 2-21 montre de manière schématique les divers mécanismes de déformation d'un gâteau qui sont considérés lors de l'analyse de la compressibilité des gâteaux. Sous une pression de filtration, le lit de particules peut subir un réarrangement ou encore certaines particules peuvent se rompre. Ces deux modes de compactations sont irréversibles. Il est également possible d'obtenir une déformation réversible et élastique des particules. Lors de filtrations réalisées avec une dispersion d'alumine aux pressions d'injections flexibles typiques, soit de 30 à 110 psi, il est difficile de concevoir la déformation élastique des particules et leur bris. Cela permet de poser l'hypothèse que seul le réarrangement des particules peut causer de la compressibilité dans le cas étudié.

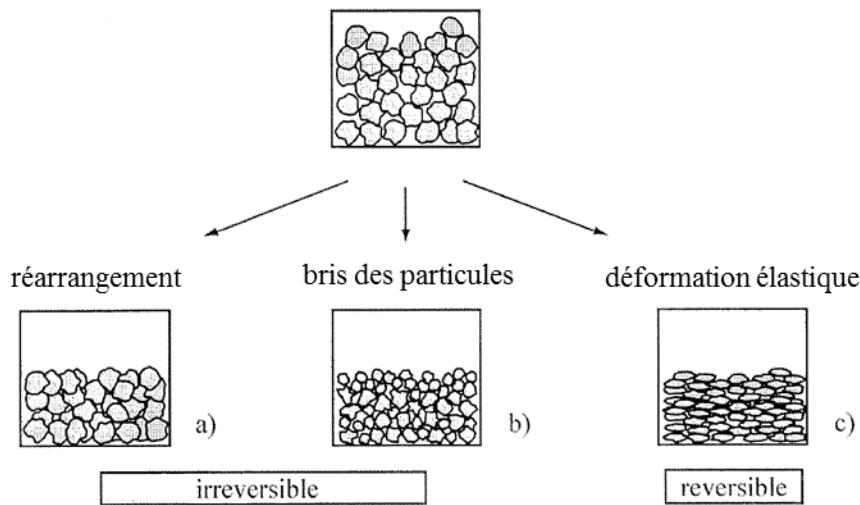


Figure 2-21 : Mécanismes de déformation d'un compact de filtration : à partir d'un état initial, le compact peut se déformer de manière irréversible par (a) réarrangement ou (b) bris des particules ou de manière réversible par (c) déformation élastique (Friedmann, 1999)

Ruth (Ruth, 1946) est le premier auteur à proposer une équation reliant la pression et la perméabilité d'un gâteau compressible. Il démontre que la résistance moyenne du gâteau lors de la filtration peut être décrite de manière empirique par une loi de puissance (Équation 2.15) où l'exposant n est une mesure de la compressibilité :

$$\bar{\alpha} = \alpha_0 + \alpha'(\Delta P)^n \quad (2.15)$$

où α' et n sont des constantes déterminées de manière empirique, ΔP est la pression de filtration et α_0 est la résistance à l'écoulement initial du gâteau, c'est-à-dire celle calculée aux premiers instants, soit quand la pression appliquée est nulle.

Tiller et Huang (Tiller, F. M. & Huang, 1961) proposent une autre loi de puissance (Équation 2.16) pour caractériser la porosité moyenne obtenue dans le cas d'une filtration avec un gâteau compressible.

$$(1 - \bar{\varepsilon}) = (1 - \varepsilon_0) \left(\frac{p}{p_0} \right)^\beta \quad (2.16)$$

où ε_0 est la porosité moyenne lors d'une filtration à pression p_0 et β est un paramètre empirique variant généralement de 0 à 0.25.

En combinant les Équations 2.5, 2.15 et 2.16 et après intégration, il est possible d'obtenir les Équations 2.17 et 2.18. L'Équation 2.17 prédit la perte de charge lors d'une filtration à débit q constant tandis que l'Équation 2.18 prédit le temps nécessaire pour recueillir un volume de filtrat à pression constante.

$$\Delta P = \left(\frac{\mu \bar{\alpha} \alpha_0 (1 - n) \Delta P^n q^2}{A^2} \right) t + \frac{\mu R_m q}{A} \quad (2.17)$$

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu \bar{\alpha} \alpha_0 (1 - n) \Delta P^n V}{2 A^2 \Delta P} + \frac{\mu R_m}{A \Delta P} \quad (2.18)$$

où les symboles ont tous leur appellation usuelle.

Plusieurs autres équations de filtration ont été proposées dans la littérature. Tiller (Tiller, F. M. & Cooper, 1962) considère que les lois de puissances estimant la porosité moyenne et la résistance à l'écoulement moyenne sont erronées lorsque la pression est très faible et il propose des corrections pour tenir en compte ce phénomène. Tiller modifie aussi la définition de la résistance à l'écoulement α afin de tenir compte de la concentration initiale de la dispersion en ajoutant un facteur correctif à l'équation. Bockstal (Bockstal, Fouarge, Hermia, & Rahier, 1985) propose une

équation de filtration permettant de tenir compte de l'effet sédimentation sur l'évolution de la résistance à l'écoulement lors d'une filtration à pression constante. Ces filtrations, ayant généralement un faible débit, peuvent durer plusieurs heures. Si la suspension n'est pas stable, la résistance à l'écoulement peut être modifiée à cause des particules se déposant sur le gâteau plus rapidement que prévu à cause de cette même sédimentation. Ces résultats sont cependant rarement utilisés pour des calculs de filtration à l'échelle industrielle puisqu'ils compliquent les calculs et reposent sur plusieurs valeurs empiriques devant être calculées pour chaque matériau à filtrer.

Finalement, la majorité de ces résultats provient de tests faits avec une cellule de perméabilité-compaction (C-P cell). Wakeman (Wakeman, 1978) a noté que ces essais ne montrent jamais l'effet de la concentration de la dispersion sur la porosité ou la résistance à l'écoulement alors que cet élément est déjà documenté. Cet effet pourrait être dû à la friction latérale lors de la filtration, au temps nécessaire pour obtenir une valeur stable ou encore aux changements des caractéristiques du gâteau dans le temps. L'auteur propose alors de développer des moyens de caractérisation de la compressibilité ne requérant pas ce type d'appareil et qui permettraient d'avoir des informations sur la formation et la structure des gâteaux.

2.4.5 Loi de blocage

Lors de la filtration sur membrane, il est supposé que de fines particules peuvent pénétrer cette même membrane et causer une variation de la géométrie des pores aboutissant en une perméabilité qui varie en fonction du temps et du niveau de blocage des pores. En 1936, Hermans et Bredée (Hermans & Bredée, 1936) proposent quatre lois de blocage d'un milieu poreux représentant chacun des quatre mécanismes de blocage qu'ils ont observés. Ces lois de blocage sont présentées au Tableau 2-3. Les mécanismes sont décrits comme suit par les auteurs :

1. Blocage complet : Les particules pénètrent les capillaires du filtre et le saturent, ce qui bloque complètement l'écoulement de fluide.
2. Blocage intermédiaire : La vitesse du blocage se situe entre le blocage standard et la filtration sur gâteau.
3. Blocage standard : Les particules pénètrent dans le filtre et adhèrent graduellement aux parois des capillaires ce qui réduit leur diamètre avec le temps. L'écoulement demeure toutefois possible.

4. Filtration sur gâteau : Un gâteau poreux se forme sur le filtre et il n'y a pas de pénétration de particules dans le média filtrant.

Tableau 2-3 : Mécanismes de blocage proposés par Hermans et Bredée (Hermans & Bredée, 1936)

Mécanisme	Équation
Blocage complet	$K_b V = Q_0 (1 - e^{-K_b t})$
Blocage intermédiaire	$K_i t = \frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0}$
Blocage standard	$\frac{K_s t}{2} = \frac{t}{V} - \frac{1}{Q_0}$
Filtration sur gâteau	$\frac{K_c V}{2} = \frac{t}{V} - \frac{1}{Q_0}$

Les constantes K_b , K_i , K_s et K_c sont définies par Hermia (Hermia, J., 1982) et sont toutes fonctions de Q_0 , le débit initial de la filtration faite à pression constante. Hermia a aussi réécrit toutes ces équations afin qu'elles soient valables pour les fluides ayant un comportement non newtonien et a travaillé à produire une définition mathématique non empirique du blocage standard.

Les lois de blocages sont généralement décrites par une seule équation (Équation 2.19) qui revient fréquemment dans la littérature (He, Yi et coll., 2009; Purkait, Bhattacharya, & De, 2005; You, S.-H. & Tsai, Y.-T., 2010):

$$\frac{d^2 t}{d v^2} = K \left(\frac{dt}{dv} \right)^m \quad (2.19)$$

où K est une constante et $m = 2, 1.5, 1$ ou 0 . La valeur de l'exposant correspond au mécanisme de blocage du milieu poreux. Le Tableau 2-4 présente les valeurs de l'exposant m couramment utilisées pour la description de différents mécanismes de blocage.

Tableau 2-4 : Valeur de l'exposant de la loi de blocage correspondant au mécanisme de blocage choisi

Mécanisme	Valeur de l'exposant m
Filtration sur gâteau	0
Blocage intermédiaire	1
Blocage standard	1,5
Blocage complet	2

Hwang et coll. (Hwang, K.-J., Liao, C.-Y., & Tung, K.-L., 2007) décrivent également des conditions expérimentales où l'exposant de filtration tend vers $m = 0,5$ sous diverses pressions. Ils notent que le moment où l'exposant $m = 0,5$ est distinctif et presque toujours suivi d'une période de filtration par gâteau. Ce phénomène semble seulement survenir lorsque le diamètre moyen des pores du filtre est légèrement supérieur au diamètre moyen des particules devant être filtrées. Cette déviation des valeurs typiques semble s'expliquer par la concurrence entre deux mécanismes de blocages : la formation d'un gâteau et le blocage complet. Le phénomène semble aussi être sensible à la vitesse de filtration puisqu'il repose sur la vitesse de déposition des particules dans les premiers instants de la filtration.

À la suite de ces travaux, plusieurs équipes de chercheurs ont travaillé à améliorer l'équation de blocage afin de tenir compte de la possibilité que plusieurs types de blocage surviennent simultanément. Les premiers modèles (Hermans & Bredée, 1936; Hermia, J., 1982) empiriques combinent les mécanismes de filtration afin de mieux expliquer la diminution de la vitesse de filtration à pression constante en additionnant les effets de chaque mode en présence. Bolton et son équipe (Bolton, LaCasse, & Kuriyel, 2006) proposent un modèle analytique combinant de manière simultanée tous les mécanismes de blocage et Chellam et Xu (Chellam, S. & Xu, W., 2006) généralisent cette équation afin qu'elle fonctionne pour des matériaux compressibles.

2.4.6 Facteurs affectant la filtration

L'équation générale de la filtration présentée ci-dessous est généralement acceptée par l'industrie et par le monde académique (Ripperger et coll., 2013) :

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu(\alpha\omega_c + R_m)} \quad (2.20)$$

L'analyse de cette équation permet de voir que certains paramètres de procédé (pression, concentration, débit, nature du perméat) peuvent affecter la filtration. Ces paramètres et leur influence ont été étudiés en détail afin de produire de nouveaux modèles pouvant tenir compte de la compressibilité des gâteaux ou de la variation de leurs propriétés (porosité, résistance à l'écoulement, perméabilité) à travers l'épaisseur. Les principaux paramètres affectant la filtration sont détaillés dans cette section.

2.4.6.1 Effet de la pression de filtration

L'effet de la pression sur la filtration et sur l'écoulement dans un milieu poreux est l'un des premiers paramètres à avoir été étudié et son impact sur le comportement des filtrations est reconnu. Wakeman (Wakeman, Sabri, & Tarleton, 1991) a démontré, par des travaux sur la filtration de suspensions d'anatase que la vitesse de filtration augmente avec l'augmentation de la pression. Cependant, cette augmentation de la vitesse de filtration ne croît pas de manière linéaire et finit par diminuer. Pour des matériaux hautement incompressibles, les essais suggèrent qu'il existe une pression critique à partir de laquelle l'augmentation de la pression n'affecte plus la vitesse de l'écoulement. Ce phénomène observé est expliqué par le fait qu'il existe probablement une pression à laquelle le gâteau atteint une structure d'équilibre.

L'augmentation de la hauteur du gâteau en fonction du temps et de la pression est aussi observée pour tous les matériaux connus en raison de la croissance plus rapide du gâteau. Pour les matériaux incompressibles, Wakeman a démontré que la porosité des gâteaux obtenus est indépendante de la pression de filtration. Pour les matériaux compressibles, une variation de la porosité plus ou moins importante peut être mesurée à travers l'épaisseur du gâteau. Également, la pression a souvent un impact sur la porosité des crus étant donné qu'elle favorise le réarrangement des particules vers un gâteau compacté encore plus dense.

Wakeman (Wakeman, Thuraisingham, & Tarleton, 1989) réalise aussi que la résistance à l'écoulement des médias filtrants augmente avec la pression lors de certains travaux qu'il a réalisés sur des filtrations de calcite. Ce phénomène peut être causé par la pénétration de particules dans l'épaisseur du média ou par la compression de ce dernier. La compression du média de filtration

tend à le rendre plus compact et diminuer le diamètre de ses pores, d'où une diminution de sa perméabilité. Afin de séparer les deux phénomènes, il est possible de faire des tests de porométrie sur le média filtrant avant et après une filtration afin de vérifier le blocage des pores lors d'une filtration typique. Il est aussi possible de vérifier la présence de blocage des pores en mesurant l'augmentation de masse du média filtrant suite à une filtration.

Sur un autre ordre d'idée, Wroński (Wroński, Biń, & Laskowski, 1976) a remarqué que l'ordonnée à l'origine des courbes temps/volume (t/V) vs. volume (V) des sulfites de zinc et de dispersions de sels est négative, ce qui empêche le calcul de la résistance du média. Tiller (Tiller, F. M. & Cooper, 1960) observe aussi ce comportement avec des solutions de talc ou de latex. Wronski attribue ce phénomène à une région non linéaire de la courbe en début de filtration. Initialement, l'épaisseur du gâteau est faible et la pression hydraulique à l'interface gâteau/média filtrant est supposée significative vis-à-vis la pression de filtration. Cette pression d'interface diminue progressivement avec l'augmentation de la résistance spécifique du gâteau. Tiller explique plutôt ce phénomène en l'attribuant à une variation de la résistance spécifique du gâteau et de la porosité de celui-ci durant la période non linéaire. Les deux chercheurs décident donc de ne pas considérer l'ordonnée à l'origine de leurs courbes et de plutôt analyser la région linéaire de celles-ci. La résistance à l'écoulement du média est plutôt caractérisée par une mesure de perméabilité sous l'écoulement d'un fluide non chargé.

2.4.6.2 Effet de la concentration initiale d'une suspension

L'augmentation du taux de charge de la barbotine s'accompagne généralement d'une diminution du débit du filtrat et d'une augmentation de l'épaisseur du gâteau par unité de temps. Un plus grand nombre de particules arrivent au filtre pour un temps donné et la résistance à l'écoulement est donc plus importante, d'où la diminution du débit de filtrat. Pour les matériaux incompressibles, le taux de charge n'affecte pas la porosité du gâteau obtenu. Cependant, dans le cas des matériaux compressibles, la résistance à l'écoulement des gâteaux peut diminuer avec l'augmentation du taux de charge. Shirato (Shirato, M., Sambuichi, Kato, & Aragaki, 1969) attribue cet effet à une plus grande variation de la vitesse du fluide à travers l'épaisseur du gâteau, influençant la pression hydraulique, la porosité ainsi que la résistance spécifique à l'écoulement.

Heertjes (Heertjes, 1964) note que l'augmentation du taux de charge se solde en une structure plus ouverte du gâteau à l'interface avec le milieu filtrant. Cette structure est caractérisée par la

formation de ponts entre les particules réduisant la pénétration des particules dans l'épaisseur du milieu filtrant. Cet effet peut s'expliquer par l'arrivée de nombreuses particules à l'interface dans un intervalle de temps plus faible, ce qui laisse moins de temps aux particules de se réarranger et de créer une structure compacte et dense.

2.4.6.3 Effet du débit sur la filtration

Le débit de filtration affecte la filtration en modifiant le temps nécessaire à son déroulement. Pour les matériaux compressibles, une diminution de la porosité est généralement liée à une diminution du débit alors que le débit n'affecte pas la porosité des gâteaux incompressibles.

Rietema (Rietema, 1953), Baird (Baird & Perry, 1967) et Sorenson (Sorensen, Christensen, & Bruus, 1995) ont tous constaté des déviations importantes du comportement linéaire de courbes temps/volume=f(volume) et ce avec plusieurs matériaux différents, tels que le polychlorure de vinyle (Rietema), les fibres de cellulose (Baird) et des solides provenant de la filtration des eaux usées (Sorenson). Dans le cas des filtrations à débit constant, leurs observations visuelles portent à penser que certains matériaux sédimentent rapidement. Ceci arrive à faible débit de filtration, où la dispersion a le temps de sédimenter. Une couche de fluide surnageant est visible et la fin de la filtration est plutôt caractérisée par le passage de ce fluide sans particule à travers un gâteau déjà formé. Les recherches de Sorenson, portant sur la filtration des déchets solides contenus dans les eaux usées, associent les déviations aux petites particules qui peuvent plus aisément se déplacer dans les pores du gâteau. La migration de ces particules tendrait soit à augmenter la résistance à l'écoulement en bloquant des pores, soit la diminuer en favorisant l'apparition de canaux qui laissent un passage non obstrué au fluide.

Dans le cas des filtrations à pression constante, le débit diminue continuellement comme attendu par la loi de Darcy étant donné que l'épaisseur du gâteau augmente. Les déviations de la courbe de filtration ont été expliquées par Rietema puis reprises par Baird, lesquelles supposent que la structure initiale du gâteau est stable à cause du fort débit initial, mais que le gâteau peut subir un effondrement lorsque le débit diminue. Lors de l'effondrement, la porosité du gâteau et sa perméabilité diminuent rapidement et le débit du filtrat diminue également ce qui cause une déviation de la courbe de filtration typique. Rietema surnomme ce phénomène le « Retarded Packing Compressibility » (RPC). Le facteur de forme et les forces d'attraction entre les particules semblent contribuer à ce phénomène, mais aucune preuve scientifique n'existe à ce jour pour

valider cette hypothèse. Wakeman (Wakeman, 1981) déduit que l'effondrement des gâteaux indique que l'hypothèse voulant que les particules soient en contact est invalide ce qui est confirmé par de précédents travaux (Tiller, FM & Leu, 1980) qui démontrent que les particules d'un gâteau ne sont pas toujours en contact entre elles. Shirato (Shirato, Mompei, Aragaki, Ichimura, & Ootsuji, 1971; Shirato, M., Aragaki, & Iritani, 1980) est cependant en désaccord avec le RPC argumentant que ce phénomène est probablement causé par la présence d'électrodes servant à mesurer la porosité dans les cellules de filtration. En effet, il suppose que ces électrodes empêchent la formation normale du gâteau en limitant sa compaction et précise que le phénomène n'apparaît jamais sans celles-ci.

2.4.6.4 Effet de la taille des particules

La taille des particules de même que la qualité de la dispersion sont fortement liées telles que le démontrent les recherches de Hlavacek (Hlavacek & Remy, 1995). Il devient alors difficile de séparer les deux phénomènes puisque la qualité d'une dispersion est directement proportionnelle à la taille des particules la composant.

Tien (Tien, Bai, & Ramarao, 1997) a étudié l'impact des particules inférieures à un micron sur la filtration dans le renfort. La présence de ces particules cause des zones peu homogènes dans la structure du gâteau étant donné leur passage à travers les pores mêmes du gâteau. Les particules plus fines encore en suspension se déplaceraient donc au travers l'épaisseur du gâteau plutôt que de se déposer au-dessus. Cela entraîne une variation locale et temporelle de la perméabilité du gâteau, et ce, même avec des matériaux incompressibles comme remarqué par Cain (Cain, 1990). Ingmanson (Ingmanson, 1953) a noté que la résistance spécifique à l'écoulement des gâteaux augmente avec la diminution de la taille des particules et attribue ce phénomène au mouvement des particules fines à travers le gâteau.

Tiller et Khatib (Tiller, Frank M. & Khatib, 1984) ont décrit la porosité du cru en fonction du diamètre moyen des particules à filtrer. Pour des particules de grande taille ($> 10 \mu\text{m}$), la porosité du cru est fortement influencée par la forme des particules. Avec la diminution de la taille moyenne des particules, la surface spécifique de celles-ci augmente et les forces d'attraction entre les particules deviennent plus importantes. Le résultat est la formation de structures comportant un taux de vide élevé à cause de la floculation et de l'agrégation des particules. Cet effet n'est cependant pas présent lorsque la dispersion est stable et que les particules ne floculent pas.

2.5 Séchage et frittage du composite

À la fin de la filtration de la barbotine à travers l'épaisseur du renfort et sur le média poreux, le cru obtenu est constitué majoritairement de fibres, de particules d'alumines et d'un fluide contenant des additifs tel un liant qui permet de manipuler le cru entre la sortie du moule et son frittage.

Le séchage et le frittage des céramiques sont des processus importants dans l'industrie de la fabrication de ce type de matériau. Ces étapes affectent la qualité du produit, le temps de production et les dimensions finales des pièces. L'optimisation du temps de séchage est donc nécessaire à l'amélioration des techniques de fabrication par injection notamment parce que les changements volumiques lors de cette opération causent des contraintes internes qui doivent être minimisées. Afin d'accélérer le séchage, un différentiel de pression peut être appliqué de part et d'autre du cru de céramique afin d'augmenter le débit volumique d'humidité sortant en fonction du temps. Cette pression peut toutefois affecter le composite s'il y a une déformation plastique des particules composant la matrice ou si les particules subissent un réarrangement sous l'effet de cette contrainte.

2.5.1 Séchage

Le séchage des CMC et des céramiques en général est un processus complexe qui met en interaction trois phénomènes distincts : l'évaporation, le retrait et l'écoulement de fluide par les pores du matériau (Bentz & Hansen, 2000). Un fluide s'écoule généralement à travers un média poreux sous l'influence d'un gradient de pression. En même temps, ce gradient de pression induit des déformations sur la structure du réseau de particules et une dilatation des pores à travers lesquels se déplace ce fluide (Chotard, Smith, & Quet, 2007).

Le séchage se déroule en deux phases distinctes qui sont analysés dans la littérature : une période à taux constant où la vitesse d'évaporation est presque constante et une période à taux variable où la vitesse d'évaporation diminue en fonction du temps et de la quantité de fluide demeurant dans le gâteau de filtration. La théorie développée par Scherer (Scherer, 1989) est généralement utilisée pour décrire le comportement des gâteaux lors du séchage.

Lors de la première période de séchage, caractérisée par un taux d'évaporation constant, la théorie prédit la création d'une surface sèche et un étirement du liquide afin d'aller tenter de recouvrir la région sèche. Une tension est alors développée dans le liquide et cette force est contrebalancée par une compression du solide et le ménisque du fluide reste alors en surface, mais son rayon décroît

continuellement avec l'avancement de l'évaporation. La densité apparente du gâteau augmente alors puisque les particules se compactent et le solide devient plus rigide. À un moment donné, les particules commencent à être en contact ou entourées d'un mince film de fluide et le retrait devient alors impossible.

Au début de la deuxième étape du séchage, l'évaporation du fluide se poursuit et le ménisque du fluide tend à entrer dans la pièce ; le taux d'évaporation chute alors abruptement. Durant les premiers instants de cette phase, le fluide peut encore se déplacer vers la surface et s'évapore encore par celle-ci. À la fin de cette période, le fluide restant dans la pièce est totalement isolé et est retiré de manière prédominante par la diffusion de la vapeur. Capela et coll. (Capela et coll., 2016) ont démontré que la porosité du milieu affecte grandement le début de cette phase puisqu'elle affecte la perméabilité du gâteau et donc son habileté à laisser passer un écoulement de fluide. Il est aussi démontré qu'il faut une pression de consolidation minimale afin d'affecter la vitesse du séchage. Il est donc possible d'obtenir un séchage optimal en trouvant cette pression et en l'appliquant lors du procédé.

La fin de la première phase et le début de la seconde sont les périodes les plus critiques du cycle de séchage puisque les forces compressives sont plus élevées dans la zone humide au centre du gâteau en opposition aux régions périphériques. Le matériau est alors soumis à un gradient de déformation lié au gradient de contrainte présent dans le gâteau. Ce phénomène tend à augmenter la tension du fluide et donc la contraction du cru. Si la vitesse d'évaporation est élevée, il est possible que la tension de surface du fluide γ_{LV} atteigne sa valeur maximale ce qui entraîne une contrainte σ_x à la surface du cru, exprimée par :

$$\sigma_x = \frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{r} \quad (2.23)$$

où γ_{LV} est la tension de surface du liquide, θ est l'angle de contact et r est le rayon typique d'un pore. Même si les contraintes produites sont faibles, il est important de noter que les crus ont généralement une faible tenue mécanique, cette tenue est proportionnelle à la quantité de liant, et qu'il est facile de produire de la fissuration lors du séchage.

Durant la première phase de séchage, le gradient de pression ∇p est donné par l'équation suivante :

$$\dot{V}_E = \frac{k}{\mu_L} \nabla p \quad (2.24)$$

où \dot{V}_E est la variation de la vitesse d'évaporation, k la perméabilité du milieu et μ_L la viscosité du liquide dans le compact. L'augmentation de la vitesse d'évaporation, en maintenant le gradient de pression faible, passe par l'augmentation de K et la réduction de la viscosité. L'augmentation de K est à peu près proportionnelle au carré de la taille des particules. Cependant, l'augmentation de la taille des particules peut nuire à la densification durant le frittage, ce qui n'est pas souhaitable (Rahaman, 2003). Il est alors plus commode de diminuer la viscosité en augmentant la température de séchage dans un environnement humide pour obtenir une pièce de bonne qualité. L'augmentation de la température diminue la viscosité, mais augmente aussi le différentiel de pression dans la pièce. Cependant, l'environnement humide diminue cette tendance en gardant le différentiel d'humidité dans la pièce plus faible entre le cœur et la surface. Il semble donc exister un taux d'humidité et une température optimisant le séchage et limitant la probabilité d'une apparition de fissure.

2.5.2 Frittage

Le frittage est l'étape finale de la production d'un CMC Oxyde/Oxyde. Cette étape permet la transformation d'une pièce compacte composée de particules indépendantes tenant grâce à un liant de base polymère en un matériau homogène. En imposant au cru un traitement thermique avec des paramètres précis, les grains, dans un premier temps, subissent une coalescence par la diffusion des atomes. D'autres modifications importantes se produisent lors des étapes initiales du frittage comme la dégradation du liant, la décomposition de celui-ci et des changements de phases de la matrice dans certains cas. Ce dernier point peut être évité dans le cas des composites purs d'alumine alpha si la température de frittage demeure inférieure à 1840°C. Lors du procédé, l'augmentation de la taille des grains provoque la fermeture des porosités ouvertes et puis des porosités fermées si le frittage se prolonge (voir Figure 2-22). L'objectif du frittage est de densifier la pièce et résulte dans un retrait de la pièce, plus ou moins conséquent, qui peut entraîner une déformation de la pièce causée par la présence de contraintes résiduelles. La densification permet cependant l'augmentation des propriétés mécaniques des CMC. Le frittage étant un processus reposant sur la diffusion atomique, il est généralement conduit à des températures variant entre 70 et 85% de la

température de fusion des particules céramiques composant la matrice afin d'assurer une mobilité suffisante des atomes.

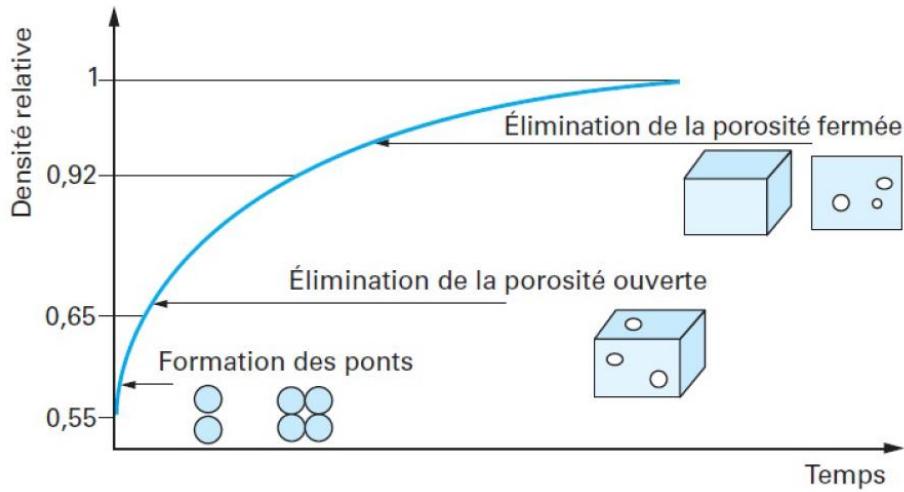


Figure 2-22 : Évolution de la densité relative lors du frittage d'une céramique (Bernache-Assollant & Bonnet, 2005)

La dégradation du liant est aussi une partie intégrante du frittage et est largement étudiée dans la littérature scientifique. Cette étape implique l'augmentation de la température du composite au-delà de la température de dégradation du liant polymère, permettant sa volatilisation et sa disparition du composite (Thomas, Guerbois, Russell, & Briscoe, 2001). Gilman et coll. (Gilman, VanderHart, & Kashiwagi, 1995) ont démontré que la vitesse de dégradation de l'alcool polyvinyle (PVA) dicte quel mécanisme de dégradation se déclenche. Dearn (Dearn, 2015) a utilisé ces observations pour les lier à la qualité du composite final. En augmentant rapidement la température au-dessus de la température de décomposition du PVA, la dégradation de celui-ci se fait par l'élimination de ses chaînes latérales ce qui permet un dégagement rapide d'eau. Le mélange eau-PVA, a tendance à mousser avec la température, ce qui tend à causer de larges pores dans la matrice. Les traitements de frittage contiennent donc généralement un palier en température avant d'atteindre la température maximale de frittage pour limiter ces effets indésirables.

De manière générale, la température de frittage est limitée par la stabilité thermique du renfort utilisé dans la fabrication. Les renforts Nextel 720 ont une résistance à la température allant jusqu'à 1200°C, ce qui en fait le renfort oxyde le plus résistant disponible commercialement. Le frittage est généralement fait sans maintien des composantes afin d'éviter que la pression exercée n'endommage les renforts. Cependant, lorsque les distorsions thermiques causées par le procédé

sont trop importantes, ce qui arrive souvent dans le cas de plaques minces, des moules de frittage en graphite sont généralement utilisés (Department of Defense Handbook, 2002).

Il semble aussi que l'utilisation de matrice poreuse est limitée par les caractéristiques des courbes de frittage des matériaux utilisés. À haute température, la matrice continue de se densifier par frittage. Elle devient alors de plus en plus rigide et finit par perdre sa capacité à dévier les fissures autour des fibres. Des matrices à base d'alumine-mullite ont été développées afin de contrer ce problème en augmentant la stabilité thermique des CMC. Levi et coll. (Levi, C. G., Zok, Yang, Mattoni, & Löfvander, 1999) ont développé une matrice bimodale composée de particules d'alumine ($\sim 0.2 \mu\text{m}$) et de mullite ($\sim 0.1 \mu\text{m}$). La mullite a tendance à réduire le retrait puisqu'elle est peu frittable et permet le maintien d'une structure poreuse. L'alumine, qui se fritte plus rapidement, procure de la résistance à la matrice et cimente les particules de mullite de manière homogène à travers la matrice (Kingdon, Davis, & Thackeray, 1991; Miyayama, Koumoto, & Yanagida, 1991).

CHAPITRE 3 PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS

3.1 Problématique

Bien que l'industrie aérospatiale bénéficie déjà largement des développements récents faits sur les composites à matrice céramique, plusieurs travaux de recherche mettent actuellement l'accent sur la diminution des coûts et l'augmentation de la résistance à la fatigue. Le besoin constant d'augmenter les températures de fonctionnement des turbines à gaz et des moteurs à réaction, justifié par l'augmentation de leur efficacité et la diminution de polluants rejetés, motive le remplacement des superalliages de nickel au sein des parties chaudes des moteurs et turbines par des matériaux plus légers et plus résistants à la température, comme les CMC.

Malgré tout, l'utilisation des CMC reste marginale, principalement à cause de la difficulté et du coût de mise en forme de ce type de matériau. Les techniques d'infiltration par voie gazeuse, nécessitant un investissement en capital important et des coûts de production astronomiques, se font remplacer par des méthodes d'injection par voie liquide. Ces méthodes, souvent dérivées et adaptées de techniques d'injection créées pour les CMO, permettent l'obtention de CMC de manière plus économique et également la création de géométries plus complexes. Cependant, la majorité des techniques d'injection ne parviennent pas à garantir une distribution homogène des particules de céramique sur la longueur totale d'imprégnation du renfort, ce qui entraîne des zones riches en matériau matriciel qui affaiblissent le composite ou en des zones sèches. De plus, les techniques d'injection classiques ne sont également pas toutes adaptées à l'utilisation de tissus multicouches 3D. Cela pousse les manufacturiers à utiliser des tissus préimprégnés qui possèdent une faible tenue au délamination et l'utilisation de ces tissus permet difficilement le contrôle du taux volumique de fibre (V_f) et du pourcentage de porosité dans la matrice. Ces deux éléments sont essentiels car ils contrôlent les mécanismes de rupture des composites à matrice faible (WMC), ainsi que leur contrainte ultime et leur module de Young (Koch, Tushev, & Grathwohl, 2008). Les fabrications à partir de tissus préimprégnés sont aussi difficilement répétables et les pièces résultantes sont rarement uniformes en raison de la difficulté d'obtenir des tissus imprégnés à partir de tissus secs à l'aide des méthodes de production actuelles (Tanimoto, 1999).

Le design de méthodes d'injection maîtrisables et à faible coût est encore une problématique industrielle importante limitant l'utilisation des CMC puisque la majorité des procédés actuels

reposent sur l'injection multiple d'une pièce, ce qui mène à des taux d'occupation des équipements trop élevés pour permettre la fabrication de masse. Aussi, il y a peu de littérature portant sur l'influence de la couverture textile et du V_f sur l'imprégnation sur des tissus multicouches et, bien que l'influence des paramètres d'injection sur la qualité du composite soit connue, les paramètres de couplage entre la matrice, le tissu et le cycle d'injection sont encore peu étudiés dans la littérature scientifique. De plus, l'injection transverse et la compaction après injection des CMC, qui sont les principaux attraits de l'injection flexible, sont tout aussi peu traitées.

3.2 Objectifs de la thèse

Le cœur du travail de recherche présenté dans la thèse porte sur l'adaptation du procédé d'injection flexible, développé originalement pour les composites à matrice polymère, à la fabrication de composites à matrice céramique. Le développement des étapes du procédé sera appliqué à l'injection de barbotine céramique à l'intérieur de renforts fibreux 2D et interlocks 3D pour éventuellement permettre la production de pièces de géométries complexes. Le but visé par cette approche novatrice est de produire des spécimens dont les propriétés sont en tout point semblables à celles de pièces produites par d'autres procédés déjà employés chez Safran Aircraft Engines. Cette orientation du projet se traduit en deux objectifs principaux:

- 1) Comprendre les phénomènes physiques entrant en jeu lors de la fabrication par injection flexible afin d'améliorer le procédé et, à plus long terme, fournir des données d'entrée pour des travaux ultérieurs de simulation du procédé.
- 2) Produire une éprouvette technologique montrant la fonctionnalité de l'injection flexible pour la fabrication de pièces composites à matrice céramique à base d'oxyde et permettant la caractérisation des propriétés mécaniques résultantes par des travaux sur plaque.

L'atteinte de ces objectifs passe par l'amélioration du procédé afin d'obtenir des pièces aux propriétés répétables et par la compréhension des phénomènes physiques liés à l'injection. Plus spécifiquement, la thèse se divise en quatre objectifs spécifiques interdépendants:

- 1) Caractériser l'impact de l'architecture fibreuse des renforts et des propriétés rhéologiques de la barbotine sur la cinétique d'infiltration.
- 2) Déterminer l'impact des paramètres de fabrication sur les propriétés des CMC et sur la distribution des porosités dans la matrice.

- 3) Concevoir un moule d'injection flexible adapté à la fabrication de composites à matrice céramique.
- 4) Évaluer l'impact des caractéristiques microstructurales (microfissures, porosité) sur les propriétés mécaniques des plaques de CMC après frittage.

CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Les travaux ayant pour objectif de démontrer la possibilité d'adapter le procédé d'injection flexible pour réaliser la fabrication de composantes en CMC ont débuté en septembre 2012, à Polytechnique Montréal. Ces travaux préliminaires ont permis de démontrer qu'il était possible d'obtenir un CMC possédant une bonne santé-matière en une seule injection à partir d'un moule d'injection flexible à la suite de certaines modifications du procédé. Dès les premiers essais de fabrication, il est devenu apparent que le succès du procédé passe par la compréhension des phénomènes physiques reliés à l'imprégnation de particules dans une préforme fibreuse. Bien que les premiers résultats furent encourageants, la mise en place d'un modèle de cinétique de filtration est devenue primordiale à la suite d'essais où le renfort fibreux n'était pas complètement imprégné ou que le composite était resté en moule trop longtemps pour adhérer au filtre rendant le démoulage impossible. L'objectif premier du modèle est de déterminer le temps minimum nécessaire à l'imprégnation totale d'une pièce et à sa consolidation à la suite de son séchage.

Un équipement, nommé colonne de Darcy, a été développé pour permettre l'étude scientifique de la filtration de barbotines céramiques. Cet équipement a été utilisé afin de caractériser les matériaux utilisés dans le cadre de la thèse. En associant ces résultats à une étude rhéologique des suspensions d'alumine, un modèle d'écoulement transverse a été développé au cours de la thèse. Dans un second temps, à l'aide de la compréhension acquise à l'aide de la colonne de Darcy, un moule d'injection flexible amélioré a été développé. Ce moule, en plus de permettre la réalisation d'éprouvettes technologiques, a permis de renforcer la compréhension entourant le procédé de fabrication et d'établir de nouvelles stratégies d'injection propres aux CMC pour entrevoir les besoins d'outillages futurs pour la réalisation de géométries complexes.

4.1 Matériaux

Deux types de renfort bidirectionnel d'alumine Nextel 610 et Nextel 720 (3M, St-Paul, MN) tissée en satin 8×8 ont été utilisés pour les tests préliminaires faits sur le procédé et pour la production d'un modèle mathématique représentant l'écoulement diphasique filtré. Deux renforts 3D interlocks, tissés à partir de fibres Nextel 610, possédant une architecture unique de type propriétaire ont aussi été utilisés. Les renforts utilisés possédaient des épaisseurs moyennes définies à 3,5 et 5,0 mm à une fraction volumique de fibres de 40%, ce qui représente la cible pour les pièces

fabriquées lors de cette thèse. Des plaques ayant une fraction volumique de fibres plus élevée, soit 50 et 60%, ont également été produites. Pour la fabrication de plaques, les renforts interlocks ont été disposés dans la direction 0/90° pour tester les propriétés de la fibre et dans la direction $\pm 45^\circ$ pour évaluer les propriétés de la matrice. L'ensemble des renforts utilisés a été, avant leur utilisation, nettoyé à la chaleur pour éliminer l'ensimage à base de PVA utilisé pour faciliter la manipulation et le tissage des renforts. Cette étape a été réalisée en brûlant le liant organique sous une atmosphère normale pendant une heure à 600°C.

Toutes les suspensions utilisées dans le cadre de cette thèse étaient constituées d'une poudre submicronique d'alumine α -Al₂O₃ (SM8, Baikovski, France) ayant un diamètre moyen de 0,3 μm et une surface spécifique BET de 10 m^2/g . La poudre présente une densité apparente de 0,8 g/cm^3 et une densité après tassement de 1,1 g/cm^3 . De l'acide nitrique a été utilisé comme dispersant et une solution d'alcool polyvinyle (PVA) dilué dans de l'eau déionisée a servi de liant. Les suspensions ont été préparées en utilisant de l'eau déionisée, 0,17% massique de HNO₃ et de l'alumine α -Al₂O₃ en concentration solide variable. Les suspensions utilisées pour la thèse contenaient entre 10 et 40% en volume de particules d'alumine. La poudre a été incorporée à l'eau acidifiée en utilisant une agitation magnétique durant une heure, suivie par une désagglomération dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes. La solution de PVA a ensuite été ajoutée, dans une quantité de 6% en poids de la teneur en solides de la suspension, en utilisant une agitation magnétique.

Des filtres inertes chimiquement et à cellules ouvertes (Porex PM-0130, Porex Corporation, Fairburn, GA), faits de particules de PTFE frittées, ont été utilisés. Ces filtres poreux ont une taille de pores de 1-2 μm , tel que déterminée par la méthode du point de bulle, et une porosité d'environ 30%. Le matériau constituant le filtre présente des caractéristiques hydrophobes entraînant une pression d'intrusion de l'eau de 103 à 207 kPa. Les filtres utilisés tout au long de la thèse avaient une épaisseur de 3 mm et ne présentaient pas de déformations importantes lors d'un chargement en compression ni de fluage dans la plage de pression utilisée pour les expériences d'infiltration (0-515 kPa).

4.2 Développement d'une colonne de Darcy instrumentée

Les huit premiers mois de la thèse ont été dédiés à la conception et à la fabrication d'un équipement permettant l'étude de la filtration de la barbotine et de l'injection flexible puisqu'aucun équipement de filtration de haute précision pouvant reproduire une fabrication de CMC n'existe. Un concept d'équipement de filtration a été développé en 2014 et est présenté à la Figure 4-1. Constitué d'un long tube en polycarbonate et de deux cylindres usinés, le montage permet de mesurer la vitesse de filtration d'un fluide, présent dans le tube de polycarbonate, et mis sous pression à l'aide d'air comprimé injecté par un connecteur placé sur la partie supérieure du montage. Le fluide traverse ainsi la membrane qui se trouve dans la partie inférieure du montage. Il est possible également de tirer le vide au niveau de la sortie de fluide, selon le mode de filtration. La vitesse d'écoulement du fluide, au sens de Darcy (débit/surface), est déterminée en mesurant la quantité de filtrat recueillie au cours d'une période donnée. L'hypothèse que le débit est constant entre deux intervalles de temps est donc posée en première approximation et la précision des résultats est fortement dépendante de l'intervalle choisi par l'expérimentateur.

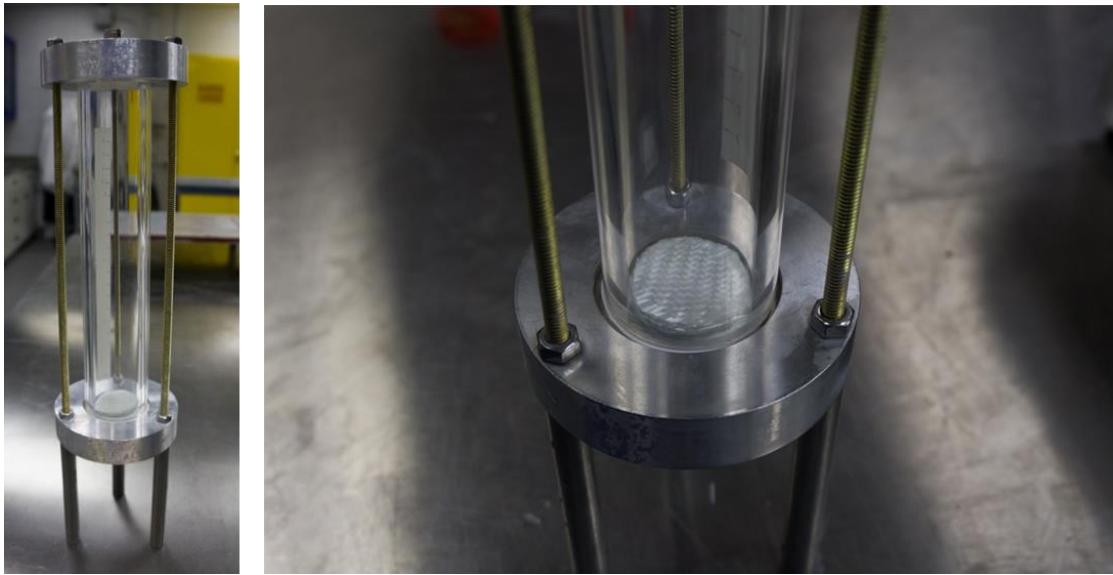


Figure 4-1 : Vue d'assemblage de la colonne de Darcy V1 (à gauche) et zoom sur un échantillon dans l'équipement

Ce montage préliminaire a permis de valider certains phénomènes, comme la perméabilité approximative du milieu poreux, mais comporte plusieurs lacunes le rendant peu pratique pour la réalisation de travaux scientifiques. Le problème le plus important est la difficulté d'évaluer la

quantité de fluide filtré en fonction du temps de manière précise et répétable. De plus, les renforts, lorsqu'installés dans le montage, ne sont pas retenus et ont tendance à se déplacer ce qui rend la consolidation d'un composite difficile. C'est pour cette raison qu'un nouvel équipement scientifique nommé colonne de Darcy instrumentée a été développé. L'équipement répond alors aux besoins scientifiques de la thèse qui sont la reproduction de fabrication par injection flexible à petite échelle, l'étude de la perméabilité des matériaux, l'étude de l'imprégnation de la fibre ainsi que l'étude de l'écoulement et de la filtration de la barbotine. Les données recueillies permettront ensuite de développer un modèle mathématique décrivant la filtration de la barbotine.

La Figure 4-2 montre le schéma, généré par CAO, d'une vue de coupe de la colonne de Darcy V3r2. Cette colonne est entièrement fabriquée en acier inoxydable afin de pouvoir être utilisée en milieu corrosif et acide sans recourir à des traitements de surface complexes. L'aluminium n'a pas été sélectionné comme matériau en raison de la conception de l'instrument; l'aluminium est susceptible au grippage et les diverses pièces de l'équipement se vissent les unes dans les autres, ce qui peut occasionner des problèmes d'assemblage. Le grippage peut aussi survenir, de façon moins extrême, pour des pièces en acier inoxydable et le choix de différents alliages est donc critique. Par souci de clarté, le dessin omet certains joints toriques ainsi que les filets et les taraudages des pièces usinées. À la Figure 4-2, le renfort fibreux est posé sur un matériau poreux avant d'être inséré dans le porte-échantillon. Le renfort fibreux est maintenu sur sa périphérie afin d'éviter tout mouvement et tout décollement du matériau poreux lors de l'injection. Le matériau poreux est, quant à lui, retenu par une dent fermant les pores du matériau sur sa circonférence afin de promouvoir un écoulement à travers l'épaisseur uniquement. Le tout est ensuite maintenu en place par la grille drainante, servant à faciliter l'évacuation du fluide à travers l'épaisseur du milieu poreux, se vissant dans le porte-échantillon.

Le porte-échantillon se visse à la colonne constituée essentiellement d'un piston. Le piston contient un port d'injection, un port d'évent (non représenté) et un capteur de pression pour l'obtention de la pression de l'écoulement en tout temps. Une bague en HDPE assure la tenue coaxiale de la tige du piston (non représentée) avec la colonne lors des expériences. Un joint rotule (non représenté) a aussi été ajouté au cours du projet à l'interface entre le piston et la tige afin de corriger le jeu causé par les défauts de coaxialité qui peuvent être présents dans l'assemblage.

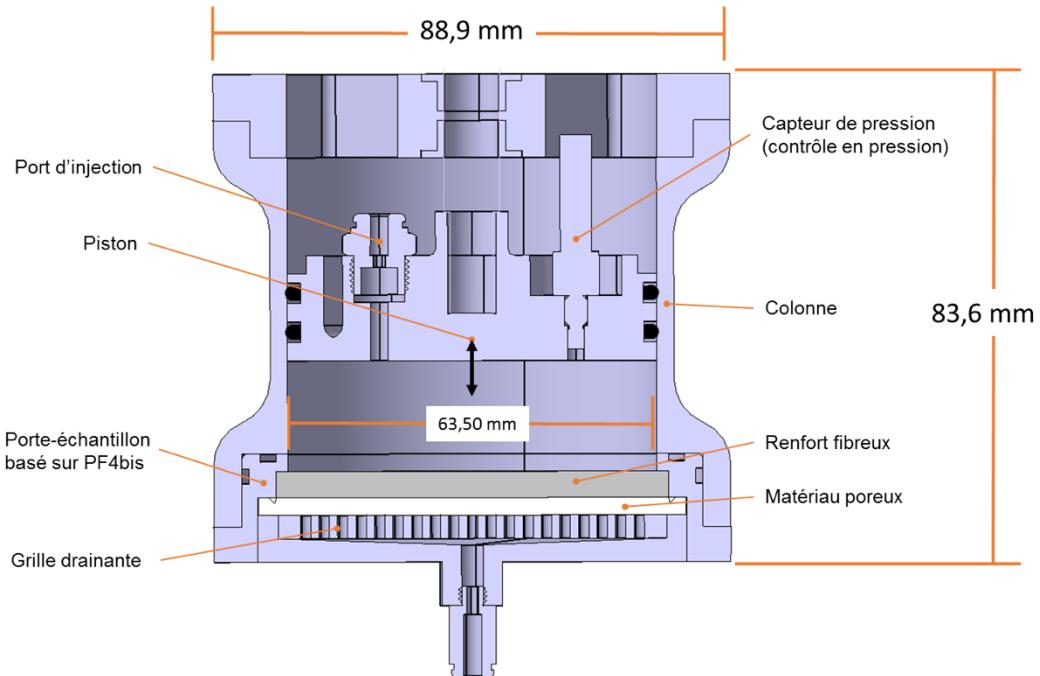


Figure 4-2 : Concept de la colonne de Darcy (Vue de coupe générée par CAO)

La colonne est ensuite montée sur un pousse-seringue, conçu pour l'étude de la micro fluidique de haute précision (neMesys High Pressure Seringe Pump, Cetoni, Allemagne) qui est lui-même combiné à une carte d'acquisition dédiée (Base 120, Cetoni, Allemagne). Le pousse-seringue peut exercer une force de 2600 N sur le fluide, ce qui correspond à 100 psi en tenant compte de l'aire du piston. L'injecteur neMesys a été choisi en raison de sa précision ($\pm 0,002$ mL) et de sa capacité à offrir une gamme de débit passant du microlitre au millilitre par seconde. Ce type de précision aurait été impossible à obtenir en utilisant une machine d'essai de traction conventionnelle. De plus, le système d'acquisition et de contrôle embarqué offrait des avantages comme la possibilité de créer des scripts pour la gestion des expériences ou la compatibilité avec le logiciel Matlab et LabView. Le système, tel qu'utilisé, est représenté à la Figure 4-3.

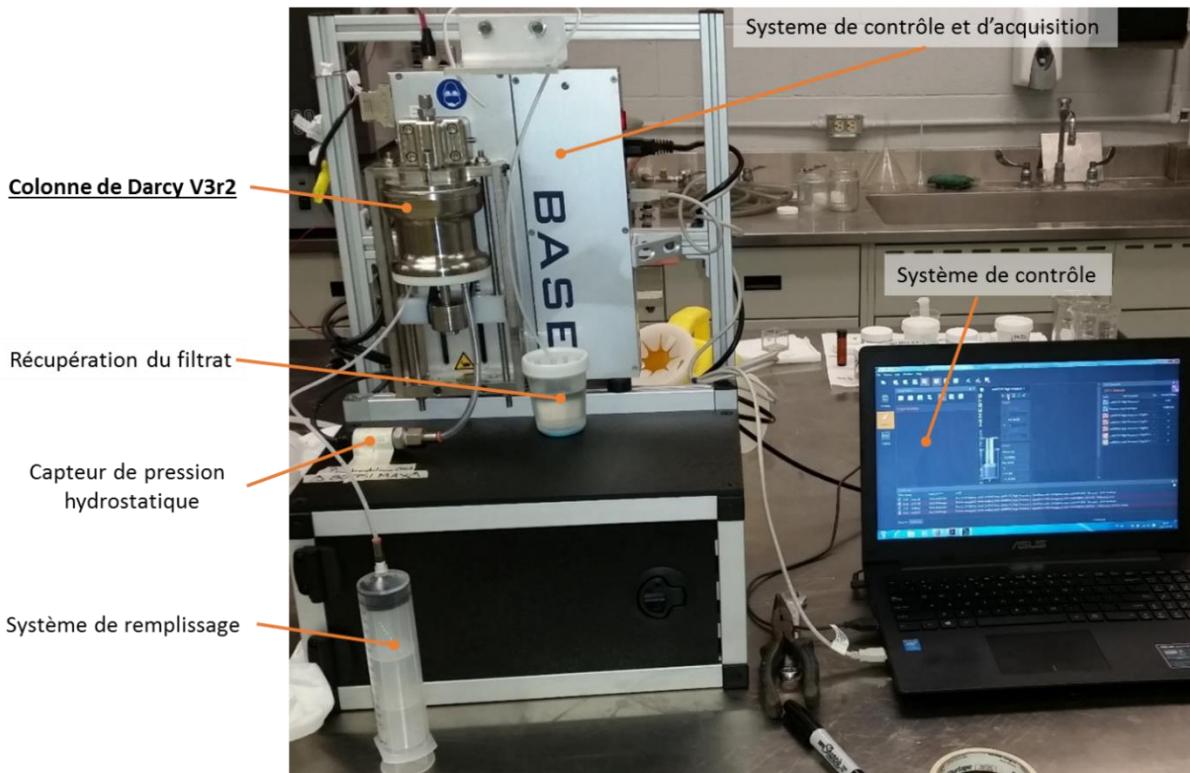


Figure 4-3 : Montage expérimental complet incluant la colonne de Darcy, l'injecteur neMesys et la carte d'acquisition Base120

La Figure 4-4 présente un schéma de principe du fonctionnement de la colonne de Darcy V3r2. Il faut noter que les fibres ne sont pas représentées dans le schéma par souci de clarté. À un temps initial donné, un fluide chargé d'alumine est injecté dans la colonne entre le piston et le matériau poreux. L'écoulement est alors déclenché par le mouvement vertical vers le bas du piston. Ainsi, les particules sont progressivement poussées vers le fond de la colonne où elles sont retenues par une membrane filtrante. Cette accumulation de particules permet la formation d'un gâteau de filtration qui sera la matrice finale du composite. Lors de l'imprégnation, le différentiel de pression de l'écoulement est mesuré afin de pouvoir déterminer les caractéristiques de l'écoulement. Le piston peut, par la suite, exercer une force de compaction sur le gâteau lors de son séchage pour simuler l'effet de la membrane présente en injection flexible ou celui de la fermeture du moule en C-RTM.

Il est également possible d'utiliser la colonne avec un fluide non chargé pour faire des tests de perméabilité et comparer des membranes et des renforts entre eux. Finalement, la colonne de Darcy peut être montée entre les plateaux de compressions d'une machine d'essai mécanique ce qui offre

un plan de mitigation en cas d'éventuelles pannes de l'injecteur neMesys qui pourraient causer un ralentissement des travaux scientifiques.

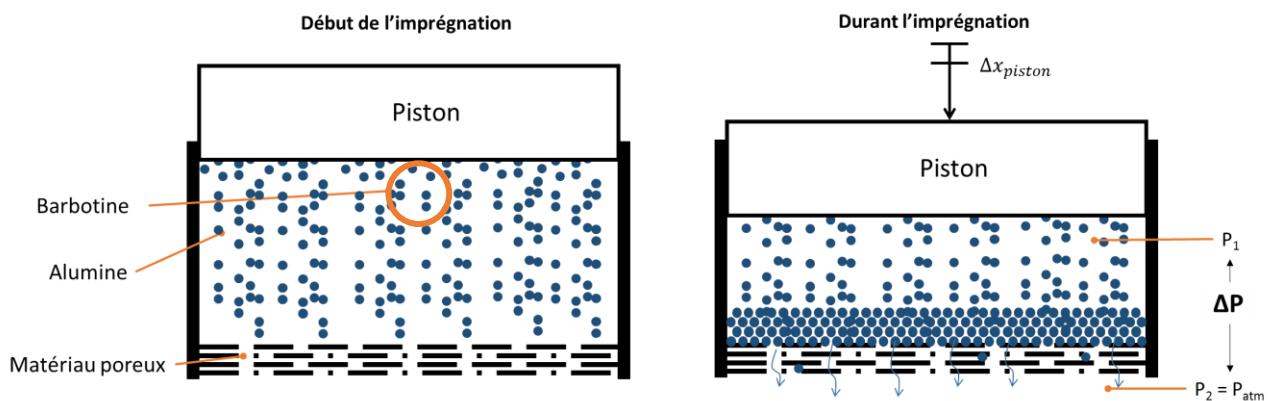


Figure 4-4 : Schéma de principe du fonctionnement de la colonne de Darcy

4.2.1 Contrôle en débit

L'injecteur utilisé de la colonne de Darcy V3r2 est muni d'un logiciel de contrôle fourni par le fabricant de la machine. Il est donc possible de faire des expériences de perméabilité en modifiant le débit d'injection tout en mesurant la pression de l'écoulement à l'aide d'un capteur externe. L'injecteur a dû subir des modifications du fait qu'il n'était pas assez rigide pour accueillir le cylindre de la colonne de Darcy qui était plus gros que prévu. Avant ces modifications faites pour changer le support de la colonne de Darcy, l'injecteur avait une précision sur le volume injecté de $\pm 0,002$ mL et pouvait offrir un débit variant entre 0,003 mL/s et 22,2 mL/s. La calibration réalisée à la suite de ces modifications a permis d'avoir une précision de la machine d'environ $\pm 0,003$ mL, ce qui n'a donc pas affecté la précision de l'injecteur de manière significative.

4.2.2 Contrôle en pression

La fabrication par injection flexible se déroule sous pression constante et la colonne de Darcy doit pouvoir simuler une injection dans ces conditions. Le contrôleur de l'injecteur permet, par le biais d'un capteur de pression externe, d'asservir le débit de filtration afin d'obtenir une pression de filtration constante. Une boucle de contrôle proportionnelle-intégrale (PI) a été conçue afin d'exercer un contrôle en pression. Ce correcteur a été mis en œuvre et testé pour des pressions de filtration variant entre 30 et 90 psi. Il produit actuellement un contrôle ayant une erreur variant de $\pm 0,5$ psi par rapport à la consigne. De plus, le contrôleur est programmé de manière à ne jamais

avoir de dépassement de la consigne lors de la montée en pression. Les résultats préliminaires semblent montrer que les paramètres de contrôle utilisés, trouvés par une méthode de Ziegler-Nichols, fonctionnent bien pour toute la gamme de pression utilisée ainsi que pour toutes les concentrations de barbotine testées.

4.3 Fabrication de CMC Oxyde/Oxyde

Au cours de cette étude, une trentaine de plaques faites en CMC ont été produites afin de mieux comprendre et contrôler le processus d'injection flexible. Une comparaison des pièces CMC fabriquées par le procédé d'injection flexible a été faite avec des composantes issus d'un processus de type RTM. Le concept de l'injection flexible repose sur une membrane transmettant une pression hydrostatique à un fluide chargé de particules afin de générer son écoulement de manière transverse à travers un renfort fibreux. Le procédé RTM utilise, quant à lui, une pression d'injection pour entraîner les particules dans le renfort. Cela résulte en un écoulement mixte (plan et transverse) qui est théoriquement moins avantageux pour la production rapide de CMC. Des échantillons de plaques plates en CMC interlock 3D ont été produits dans différentes conditions de moulage afin de réaliser une caractérisation complète des matériaux. Le temps de consolidation entre les deux procédés de moulage a été comparé et la qualité de moulage obtenue a été évaluée.

Pour les deux procédés, les renforts fibreux sont d'abord désensimés à l'aide d'un cycle de pyrolyse. Puis, les renforts sont mis en moule au-dessus d'un filtre. Les moules RTM et d'injection flexible (FIP) comprenaient tous deux un système de préformage utilisé pour contrôler la fraction volumétrique des fibres du renfort pendant la phase d'injection. Ce système est composé d'une plaque trouée (40% d'aire ouverte) permettant l'écoulement du fluide, mais assez rigide pour ne pas se déformer sous l'effort de décompaction du renfort fibreux. Ce système de retenue évite également les mouvements indésirables des renforts et du filtre pendant les étapes d'injection et de séchage.

L'intérêt et la nécessité de préformer les renforts fibreux en carbone lors de fabrications par injection flexible ont été étudiés par Joffrey Renaud (Renaud, 2016) dans le cadre d'une thèse portant sur l'injection flexible de pièces de grande taille. Une solution de préformage repose sur l'utilisation d'un tissage 3D qui combine plusieurs méthodes de mise en forme de textiles (tissage, couture, tressage, tricotage, etc.) afin de produire une préforme possédant les dimensions finales

voulues (Mouritz et coll., 1999). En raison des limitations techniques actuelles lors de la production de tissus interlock d'alumine, causées par le diamètre des fibres commerciales leur conférant une importante rigidité et par la fragilité des fibres, la production de préforme à haut taux de fibre n'est pas encore possible.

Une solution de préformage mécanique a alors été mise en place dans les moules fabriqués dans le cadre de la thèse comme le montrent les Figures 4-5 et 4-6, tant pour la fabrication par injection flexible que pour la fabrication par RTM. La grille supérieure montrée sur la Figure 4-5 permet de retenir le renfort en plus de le compacter lors de la fermeture du moule. La modification de l'épaisseur finale du composite se fait par l'ajout d'une cale entre les parties supérieure et inférieure du moule et par le changement de la membrane d'étanchéité. L'aire ouverte de ce type de plaque étant grande, soit au moins 40%, la grille n'affecte pas l'écoulement de manière importante en raison de sa grande perméabilité.

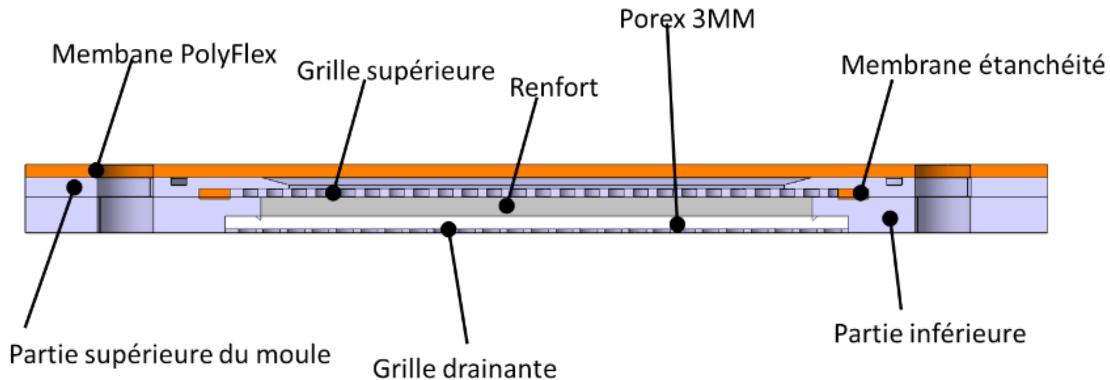


Figure 4-5 : Vue de coupe de l'assemblage du moule d'injection flexible adapté aux CMC

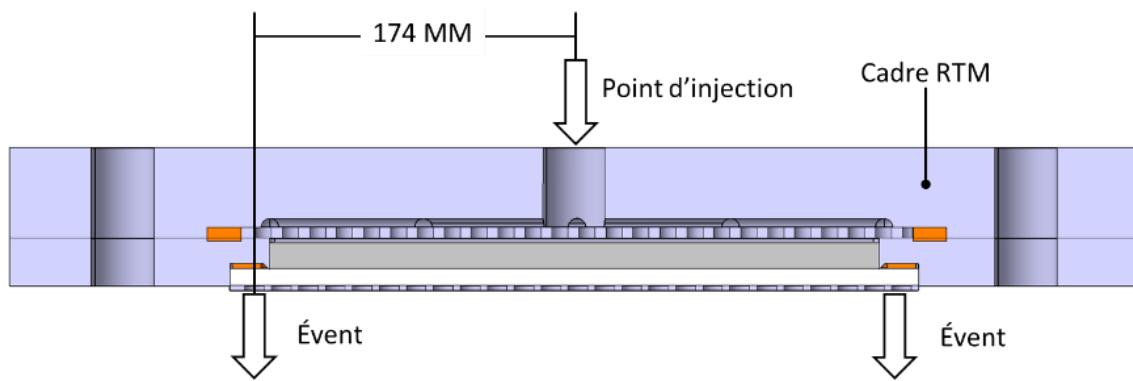


Figure 4-6 : Vue de coupe de l'assemblage du moule RTM adapté aux CMC

La grille de préformage a été choisie, parmi les plaques perforées standards, en fonction de sa capacité à ne pas subir de déflexion sous la charge transmise par le renfort tentant de se décompacter. Un calcul en éléments fini a été effectué sur une multitude de plaques standards afin de trouver un compromis entre l'épaisseur de la plaque, son pourcentage d'aire ouverte et sa déflexion maximale.

Les fabrications ont ensuite été réalisées sous une pression constante de 380 ou 515 kPa. La filtration a été stoppée lorsque le volume approprié de suspension a été injecté dans le cas des fabrications de RTM ou lorsque la quantité calculée de filtrat a été obtenue dans les fabrications de FIP. Pour faciliter le processus de filtration et la collecte du filtrat, du vide a été appliqué sous le filtre dans toutes les fabrications. La phase d'injection est terminée lorsqu'une quantité calculée de fluide a été filtrée pour créer un composite. Après la phase d'injection, le moule reste sous pression pendant 90 minutes. Cette étape permet un séchage initial du composite et permet la coagulation initiale des particules de céramique dans un réseau PVA. La pièce est ensuite démoulée et est mise à sécher pendant 12 heures, à la température ambiante et dans une atmosphère normale. Les plaques de CMC ont finalement été frittées à 1200°C pendant 15 minutes, libres et sous atmosphère normale pour obtenir les propriétés mécaniques finales et la microstructure désirée.

4.4 Caractérisation des composites

Les plaques produites par injection flexible et par RTM ont été caractérisées afin d'établir la qualité relative entre les échantillons obtenus par les deux méthodes de fabrication. Cette caractérisation passe, dans un premier temps, par une mesure de la porosité post-frittage obtenue sur les échantillons. Dans un second temps, une caractérisation mécanique du matériau est effectuée dans deux directions principales du composite afin de comparer les propriétés mécaniques obtenues à l'aide des deux moyens de fabrication.

4.4.1 Mesure de la porosité

La porosité globale des échantillons a été mesurée en utilisant une méthode basée sur la poussée d'Archimède, conformément à la norme ASTM B962. Cette méthode permet de mesurer le volume des pores ouverts avec des cols supérieurs à 0,5 nm, soit la largeur d'une molécule d'eau. Des échantillons de $40 \times 40 \times$ épaisseur (mm³) ont été utilisés. Afin d'éliminer l'humidité pouvant se retrouver dans les échantillons, ceux-ci ont d'abord été séchés dans un four à 95°C durant douze

heures avant leur pesée initiale. Les échantillons ont ensuite été placés dans une cloche à vide pour éliminer l'air des porosités avant d'être immersés dans de l'eau pour une seconde pesée. Les échantillons ont ensuite été retirés du liquide et essuyés avec un chiffon humide pour éliminer tout excès d'eau sur la surface de l'échantillon avant une troisième mesure du poids. L'utilisation d'un chiffon humide limite l'aspiration d'eau de l'échantillon par un phénomène de capillarité. La porosité de chaque échantillon a été mesurée trois fois pour augmenter la robustesse de la mesure. L'erreur de mesure de cette méthode est généralement de l'ordre de $\pm 1\%$ de la teneur en porosité de l'échantillon. Comme cette méthode ne fournit qu'une valeur globale de la porosité, un porosimètre à intrusion de mercure Autopore IV 9500 (Micromeritics, Norcross, GA) a été utilisé pour obtenir des informations sur la taille et la distribution des pores. L'équipement disponible permet la mesure de pores allant de 0,3 nm à 400 μm . Des échantillons composites mesurant $10 \times 20 \times$ épaisseur (mm^3) ont été découpés au jet d'eau, nettoyés à l'ultrason, séchés et placés sous vide dans le porosimètre à mercure. En supposant que les pores soient cylindriques, l'équation de Washburn a été utilisée pour relier la pression appliquée au col des pores au diamètre de ceux-ci. Il est assumé que la tension superficielle du mercure est de $0,485 \text{ Nm}^{-1}$ et que l'angle de mouillage peut être fixé à 130° . Il est nécessaire de supposer que les pores sont cylindriques, ce qui est rarement le cas dans les milieux frittés. Cependant, cette méthode permet de séparer et de classer efficacement les grands pores (zones non imprégnées et fissures de retrait) de la porosité fine de la matrice.

4.4.2 Mesure des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques dans le plan des CMC interlock 3D ont été étudiées en utilisant un chargement monoaxial et monotone dans le sens chaîne et dans la direction $\pm 45^\circ$ des échantillons produits. L'ondulation des fils de trame étant supérieure à celle des fils de chaîne, une caractérisation complète des propriétés mécaniques du composite aurait nécessité la sollicitation mécanique d'échantillons dans le sens trame afin de déterminer la résistance du composite dans sa seconde direction principale. Le choix de ne pas tester cette direction a été fait puisque ces résultats ne contribueraient pas à la comparaison des plaques produites entre les deux méthodes de fabrication proposées. Des échantillons de traction de forme *Dog Bone*, ayant une section réduite de $18 \times 40 \times$ épaisseur (mm^3), ont été découpés au jet d'eau à partir des plaques de composites. Les

surfaces des échantillons ont été polies avec un grain 1200 pour éliminer les fissures superficielles résultant de la coupe des éprouvettes.

Tous les essais ont été effectués dans un environnement de laboratoire en utilisant une machine d'essai hydraulique MTS-370 (Eden Prairie, MN) équipée de mâchoires hydrauliques pour maintenir l'échantillon pendant le chargement mécanique et une cellule de force d'une capacité maximale de 25 kN pour mesurer la force appliquée. Les essais ont été effectués avec un déplacement imposé à une vitesse de 0,1 mm / min. Lors d'essais de traction sur des composites Oxyde/Oxyde, les éprouvettes ont tendance à s'endommager et à rompre à l'intérieur des mors. Afin d'appliquer un couple de serrage suffisant pour éviter le glissement des éprouvettes dans les mors, une mince feuille d'aluminium recuit est utilisée en guise de talon. L'aluminium recuit est assez ductile afin d'épouser la forme de l'éprouvette sans générer d'endommagement et il permet une transmission homogène des efforts de serrage sur toute la surface de l'éprouvette contenue dans les mors. Tous les essais ont été instrumentés avec un extensomètre à lame Instron (Norwood, MA) avec une longueur de calibre de 25 mm positionné sur la section réduite de l'échantillon pour mesurer la déformation axiale.

Pour vérifier la validité des tests, six échantillons ont été instrumentés pour s'assurer que l'extensomètre ne glisse pas sur les échantillons et que l'endommagement initial débute dans la section utile plutôt que dans les mors. Un système de mesure de corrélation d'images numérique Vic-3D (Irmo, SC) couplé au logiciel d'analyse d'images Aramis (GOM, Widen, Suisse) a été utilisé pour mesurer le champ de déformation d'un côté de la zone utile. Cette méthode permet la comparaison entre une image de référence, prise avant la sollicitation mécanique, et des images enregistrées successivement lors de la sollicitation et ne nécessite que l'application d'un mouchetis sur la zone observée. La précision du système utilisé est de 0,02% pour les mesures de déformation. Les résultats peuvent ensuite être comparés aux résultats obtenus à l'aide de l'extensomètre. Deux capteurs d'émission acoustique (Nano-30, Princeton, NJ) connectés au logiciel de contrôle non destructif et de surveillance MISTRAS (Euro-Physical Acoustic, Sucy-en-Brie, France) ont également été utilisés. Bien que les résultats obtenus à l'aide de ces capteurs ne soient pas analysés dans ce document, les capteurs ont permis de valider que la première source d'émission acoustique (provenant généralement de la fissuration de la matrice) a lieu dans la section utile des éprouvettes de traction plutôt que dans les mors.

CHAPITRE 5 PRÉSENTATION DES ARTICLES

Au cours de cette thèse, deux articles scientifiques ont été rédigés et soumis pour publication. Chacun des deux articles répond à un des deux objectifs globaux du projet. Le premier article, présenté au Chapitre 6, traite de l'obtention d'une équation de filtration transverse produisant un composite à matrice céramique ainsi que de la mesure des paramètres physiques propres au système étudié à l'aide d'un instrument de mesure et de caractérisation développé au cours de la thèse. Cet article répond à l'objectif qui consiste à améliorer la compréhension des phénomènes physiques entrant en jeu lors de la fabrication par injection flexible afin d'améliorer le procédé. Le second article, présenté au Chapitre 7, aborde la fabrication de plaques à l'aide de l'injection flexible et par une méthode s'apparentant au RTM afin de comparer les résultats obtenus par les deux méthodes. Cet article répond au second objectif relié à la production d'éprouvettes technologiques afin de montrer la fonctionnalité du procédé d'injection flexible pour la fabrication de pièces composites à matrice céramique à base d'oxyde ainsi que de permettre la mesure de leurs propriétés mécaniques. Il est essentiel de noter que l'étude faite dans le premier article a été conduite sur des renforts bidimensionnels avec un tissage de type satin $n \times n$ alors que les travaux du second article ont été effectués sur des renforts tridimensionnels interlocks. Il aurait été idéal d'utiliser le même type de renfort pour la réalisation de tous les travaux, cependant des contraintes matérielles et financières ont justifié ce choix. Il a tout de même été validé que les tendances obtenues dans le premier article sont applicables aux renforts tridimensionnels utilisés ultérieurement. Les deux sections suivantes introduisent les articles et permettent de mettre l'emphase sur leur pertinence en vue de répondre aux objectifs de ce projet de doctorat.

5.1 Article 1: Novel device for *in situ* characterization of Oxide/Oxide ceramic matrix composites fabricated by flexible injection

Cet article porte sur la caractérisation expérimentale de la cinétique du premier stade de mise en forme des composites à matrice céramique par imprégnation transverse de renforts fibreux. L'article présente, dans un premier temps, un appareil de caractérisation et de fabrication de composites à matrice céramique servant à fournir une compréhension physique des phénomènes d'imprégnation et des données d'entrées essentielles à la modélisation du procédé. Dans cet article, la croissance du dépôt d'alumine a été caractérisée en fonction de la pression de filtration, de la

concentration initiale des dispersions d'alumine injectées et du temps d'injection. Les pressions et les concentrations ont été choisies en fonction des paramètres utilisés pour la fabrication de composites à matrice céramique avec d'autres procédés.

L'article a été soumis au *Journal of the American Ceramic Society* le 7 mai 2018. Depuis maintenant 100 ans, ce journal publie de la recherche originale sur la science des matériaux céramiques et se concentre, plus spécifiquement, sur le traitement des poudres et sur la fabrication par voie colloïdale. Une partie importante du journal est consacrée à la mise en forme des céramiques et un certain nombre de publications de ce journal porte sur la mise en forme des composites à matrice céramique, ce qui en fait un choix adapté à la publication du premier article. Une version abrégée des conclusions de l'article a aussi été présentée, sous la forme d'une affiche, à la 10^{ème} conférence internationale sur les matériaux poreux (Interpore 2018) qui a eu lieu à La Nouvelle-Orléans du 14 au 17 mai 2018.

La totalité de la rédaction de l'article a été faite par le premier auteur alors que les coauteurs ont apporté leur expertise respective lors de l'exploitation des résultats expérimentaux. La mise en place de la colonne de Darcy et l'automatisation du traitement des données acquises a été faite avec l'aide d'Edith-Roland Fotsing et Viviane Aubin. Les essais de croissance des gâteaux d'alumine ont été réalisés par Léana Rose-Picot et les données rhéologiques des dispersions d'alumine ont été fournies par Catherine Billotte. L'intégralité des autres essais a été réalisée par le premier auteur.

5.2 Article 2: New Liquid Processing of Oxide/Oxide 3D Woven Ceramic Matrix Composites

Cet article porte sur une nouvelle méthode de traitement appelée l'injection flexible qui a été développée pour la fabrication de composites à base d'oxydes renforcés avec des fibres interlocks 3D Nextel 610. Ces composites ont été comparés à ceux fabriqués via un processus RTM pour établir si un gain de temps considérable pouvait être obtenu en utilisant une fabrication par injection flexible et si les pièces fabriquées avaient une microstructure similaire et des propriétés mécaniques semblables. Les résultats obtenus démontrent que le processus FIP peut être modélisé à l'aide d'un modèle mathématique simple. En outre, les composites produits par les deux méthodes ont donné lieu à une microstructure similaire, telle que déterminée par porosimétrie d'intrusion au mercure, même si les échantillons de composite résultant de l'injection flexible étaient légèrement moins poreux. Enfin, une comparaison des propriétés mécaniques résultant des deux méthodes de

fabrication a montré des pièces ayant un comportement mécanique similaire, faisant de l'injection flexible une méthode de choix pour la fabrication de composites thermostructuraux.

L'article a été soumis à *Composite Part A : Applied Science and Manufacturing* le 11 juillet 2018. Le journal publie régulièrement des articles portant sur le lien entre de nouveaux procédés de mise en forme et les caractéristiques des pièces produites, ce qui rend ce journal adapté à la publication de cet article.

La rédaction de l'article a été faite, en totalité, par le premier auteur alors que les coauteurs ont participé au traitement des résultats expérimentaux. La conception de l'outillage et la fabrication des plaques nécessaires à l'étude ont été réalisées par le premier auteur avec l'aide ponctuelle d'Edith-Roland Fotsing et de William Duby. Les essais de caractérisation de la porosité et les essais mécaniques ont été réalisés chez *Safran Ceramics* en raison de l'indisponibilité de l'équipement nécessaire à Polytechnique Montréal tandis que la compilation et l'analyse des résultats ont été faites par le premier auteur.

CHAPITRE 6 ARTICLE 1: NOVEL DEVICE FOR IN SITU CHARACTERIZATION OF OXIDE/OXIDE CERAMIC MATRIX COMPOSITES FABRICATED BY FLEXIBLE INJECTION

Alessandro Scola^{a,*}, Michaël Podgorski^b, Nicolas Eberling-Fux^c, Sylvain Turenne^a, Edu Ruiz^a

^a NSERC-Safran Chair on 3D Composites for Aerospace, Polytechnique Montréal, Department of Mechanical Engineering, C.P. 6079, Station Centre-Ville, Montréal, QC H3C 3A7, Canada (a.scola@polymtl.ca, sylvain.turenne@polymtl.ca, edu.ruiz@polymtl.ca)

^b SAFRAN TECH, 78356 Magny-Les-Hameaux, France. (michael.podgorski@safrangroup.com)

^c SAFRAN Ceramics, 33185 Le Haillan, France. (nicolas.eberling-fux@safrangroup.com)

* Corresponding author: a.scola@polymtl.ca

Submitted to *Journal of the American Ceramic Society* (07/05/2018)

Abstract

In this work, a new manufacturing process of CMC by liquid molding was studied. An instrumented device has been developed to characterize the through-thickness impregnation of ceramic fibers by a slurry charged with sub-micron ceramic particles. This instrument was used to characterize the permeability of the fibrous reinforcement and the formation of the ceramic cake by filtration of a ceramic particle suspension. Slurries containing different concentrations (10, 25, 33 and 40 %vol.) of mono-dispersed alumina particles were filtered under different pressure conditions (345, 415, 485 kPa) to optimize the cake formation and filling of fibrous reinforcements while controlling the porosity level. Ceramic cakes exhibited an average permeability of $1.0 \cdot 10^{-17}$ m² while the manufactured all-oxide composites resulted in a permeability of $0.6 \cdot 10^{-17}$ m². Furthermore, a mathematical model based on Darcy's law was developed in this study to predict the rate of filtering and cake formation during injection using the permeability and filtration data measured with the experimental device. This mathematical model allows to determine the filtration time to produce a dense ceramic composite with an accuracy of $\pm 15\%$, which corresponds to an error of less than 0.1 mm on the thickness of formed CMC.

Keywords

Ceramic-matrix composites (CMCs), Permeability, Liquid Composite Molding

6.1 Introduction

Near net shape Oxide/Oxide CMC parts are generally produced by draping several layers made of refractory fibers in a mold, each ply being impregnated beforehand by a slurry loaded with oxide particles. The resulting fibrous preform is then compacted, using a counter-mold or a vacuum bag and dried under vacuum pressure and low temperature. The compact is then sintered, free-standing, in order to form a refractory oxide matrix around the fibrous preform to obtain an Oxide/Oxide composite part (Jurf, R. A. & Butner, S. C., 2000). However, this manufacturing technique can only achieve parts having a small thickness and composed of a two-dimensional fibrous reinforcement. It also leads to parts having a low fiber fraction and a high void content compared to other manufacturing processes (Parlier & Ritti, 2003). The mechanical properties of ceramic composites obtained by hand lamination exhibit low mechanical resistance to delamination and out-of-plane stress.

Production of three-dimensional fibrous textures (Benavente, Marcin, Courtois, Lévesque, & Ruiz, 2017), obtained by weaving between continuous warp and weft threads, increases the mechanical strength of the material, in particular, its resistance to delamination. On the other hand, such fibrous texture, whose thickness can reach several millimeters, can only be infiltrated by liquid molding using a pressure gradient, similar to RTM injection molding or submicron powder suction (*Aspiration de Poudre Submicronique/APS*) (Colomban, P., Parlier, & Wey, 1995). Such processes make it possible for highly concentrated slurries to infiltrate thick CMC parts (Keller, Jefferson, & Kerans, 2014b). However, these liquid processes present certain disadvantages in the context of the production of CMCs. Submicron suction methods make it difficult to precisely control the amount of matrix infiltrated in the preform, the surface finish of the part and the impregnation of a thicker fibrous texture with complex geometry. Complex geometries may be fabricated through a RTM like process, but it remains complicated as it may not be possible to reach a sufficient pressure gradient throughout the mold length to obtain a proper impregnation of the preform. These processes can impregnate a fibrous texture with a slurry, nevertheless, they require a step of elimination of the liquid medium of the slurry (evacuation and/or evaporation) prior to a final

sintering of the CMC. This additional step leads to higher complexity and an increase of the fabrication time, especially due to the low content of ceramic particles in the slurry to maintain a low viscosity, thus allowing a homogeneous injection of the fibrous preform.

There is still a need for a fast and reliable process to manufacture CMCs by liquid molding with a higher level of control and much faster processing. The Flexible Injection Process (FIP), as shown in Figure 6-1, is a new slurry infiltration molding process currently under development at Polytechnique Montréal (Billotte, Droz, et al., 2017; Podgorski et al., 2016).

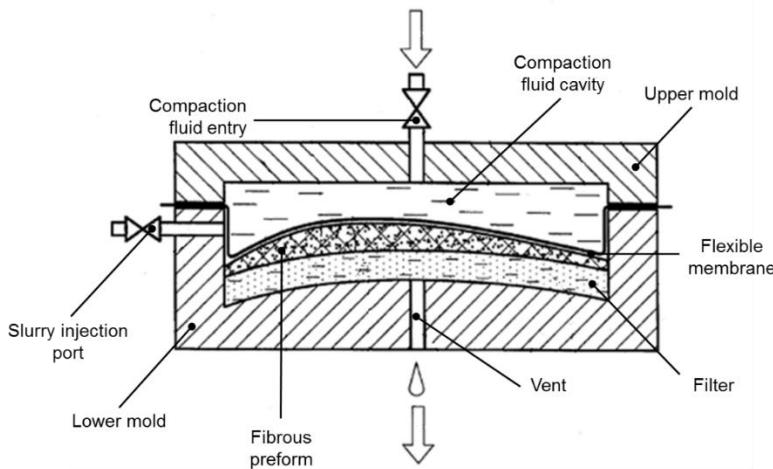


Figure 6-1 : Cross-section view of a typical Flexible Injection Process (FIP) mold designed for CMC parts fabrication

This method uses a deformable membrane to speed up the filling compared to classical CMC fabrication methods. As the fabrication starts, a vacuum pressure is applied to the compaction fluid cavity, thus lifting the membrane up to the upper mold. A well-dispersed ceramic slurry is then injected under pressure between the flexible membrane and the fibrous reinforcement. Once the injection is finished, a pressurized fluid is injected in the compaction cavity, deforming the flexible membrane and applying a pressure on the slurry to force its infiltration into the fibrous preform and evacuate the liquid of the slurry through the filter. The fabricated green body can then be dried and sintered to obtain a near-net shape part. FIP presents three major advantages when compared to traditional liquid processing methods. Firstly, the flexible membrane ensures a homogeneous consolidation pressure throughout the surface of the part promoting the composite formation through the thickness of the fibrous preform. This through-thickness impregnation and filtration of the slurry is much faster than traditional in-plane infiltration occurring in RTM. FIP molding tools

can easily conform to any large and complex shaped part, and even very thick components can be molded. FIP takes advantage of the small dimension of the thickness compared to the surface of the part, which results in lower particle retention by the preform than in-plane injection. This prevents the modification of the permeability of the preform through time due to clusters of ceramic particles accumulating around fibers.

The first modern filtration characterisation device was developed by Grace (Grace, 1953). Considerable efforts have since been made to improve the precision of filtration measurement apparatus. Using modern electronic and computer control, Tarleton (Tarleton & Hancock, 1997) developed a mechatronic filtration apparatus. Another example of filtration apparatus was developed at the National University of Singapore (Teoh, Tan, & Tien, 2002) and serves as a compression-permeability cell as well as a filtration chamber. However, those apparatus are not conceived to measure the low permeabilities associated with ceramic particle deposits, the relatively small volume of filtrate produced using highly concentrated slurries and are not designed to withhold fibrous reinforcements. While filtration of ceramic particles during pressure infiltration has been widely studied, to the authors' knowledge, no published work has yet attempted to assess the kinematics of liquid impregnation and filtration occurring at the same time. Furthermore, no laboratory equipment is available to characterize the impact of process parameters on the quality of a CMC produced by using liquid processes such as FIP. The present paper presents a novel device developed to characterize the manufacturing of Oxide/Oxide CMCs fabricated by Flexible Injection Process. For that purpose, ceramic matrix material and composite samples were produced under different processing conditions to carry out a comprehensive material characterization. The behavior of the filter material and of the fibrous reinforcement was also assessed in this study. Molded ceramic matrix materials and composites were studied to evaluate their properties and molding quality. To widen the scope of the investigation, a phenomenological mathematical model is proposed in this work to relate fabrication parameters with final properties of the molded CMCs.

6.2 Experimental

6.2.1 Material

All suspensions used in this work were made of α -Al₂O₃ powder (SM8, Baikowski, France) having a BET specific surface area of 10 m²/g and an average particle size of 0.3 μ m. The powder exhibits

a bulk density of 0.8 g/cm³ and a tap density of 1.1 g/cm³. Nitric acid with a concentration of 69 wt% was used as a dispersant and a solution of polyvinyl alcohol (PVA) and plasticizer diluted in deionized water (35 wt%, 1.08 g/cm³ at 23°C) served as a binder. Suspensions were prepared using deionized water, 0.17 wt% of HNO₃ and α -Al₂O₃ in varying solid concentrations. The suspensions used for this study contained 10, 25, 33 and 40 vol% of alumina particles with the 33 vol% concentration being used as a reference. The powder was incorporated using magnetic stirring for one hour followed by deagglomeration in an ultrasonic bath for 10 minutes. PVA was then added using magnetic stirring in an amount of 6 wt% of the solid content of the slurry.

Chemically inert, open-celled porous filters made of sintered PTFE particles (Porex PM-0130, Porex Corporation, Fairburn, GA) were used as filters. These porous filters have a pore size of 1-2 μ m as determined by the bubble point method and a porosity of 30%. The material exhibits hydrophobic characteristics resulting in a water intrusion pressure of 103-207 kPa. Porous filters used throughout the experimental study had a thickness of 3 mm and did not exhibit a compressive behavior in the pressure range used for the infiltration experiments (0-483 kPa).

The fiber reinforcement was made by using a stack of commercially available 1500 denier 8 HSW Nextel 610 DF-11 fabric (3M, St-Paul, MN). Volumetric fiber fraction between 30% (9 plies) and 50% (14 plies) were studied. Each ply was laid out in the 0/90° direction. Fibers, prior to processing, need to be heat cleaned to remove the PVA sizing used to assist handling. This step is carried out by burning the organic binder under a normal atmosphere for an hour at 600°C. The reinforcement areal weight ranges from 360 to 380 g/m², the fiber theoretical density being of 3.9 g/cm³.

6.2.2 Rheological analysis

For all slurries, rheological measurements were made with a MCR501 rheometer from Anton-Paar with concentric cylinders geometry (27 mm bob diameter, 1.17 mm gap). Before carrying out the flow measurements, suspensions were subjected to a pre-shear of 10 s⁻¹ for 5 minutes followed by equilibration for 5 minutes. Flow measurements were done out in an upward shear rate sweep (0.1-1000 s⁻¹) followed by the same measurements in the downward sweep. The above measurements were repeated thrice, with different slurries to verify the reproducibility of the results. The viscosity of the resulting filtered slurry was measured using the double gap geometry (25.7 mm diameter, 0.45 mm gap). Steady shear experiments have been carried out by running loops from 0.1 to 1000 s⁻¹ and back down to 0.1 s⁻¹.

6.2.3 Laboratory scale permeability, filtration and fabrication device

The material characteristics and the filtration kinematics of the alumina particles were experimentally studied using a dedicated instrument developed in this work. The filtration apparatus, as shown in Figure 6-2, allows precise control of the filtration flow, pressure and volume of injected fluid. The instrument was conceived to allow the production of ceramic matrix material and CMC samples that can be further characterized by microscopy and/or tomography. As shown in Figure 6-2, a fibrous reinforcement is placed on a porous filter before being inserted into the sample holder.

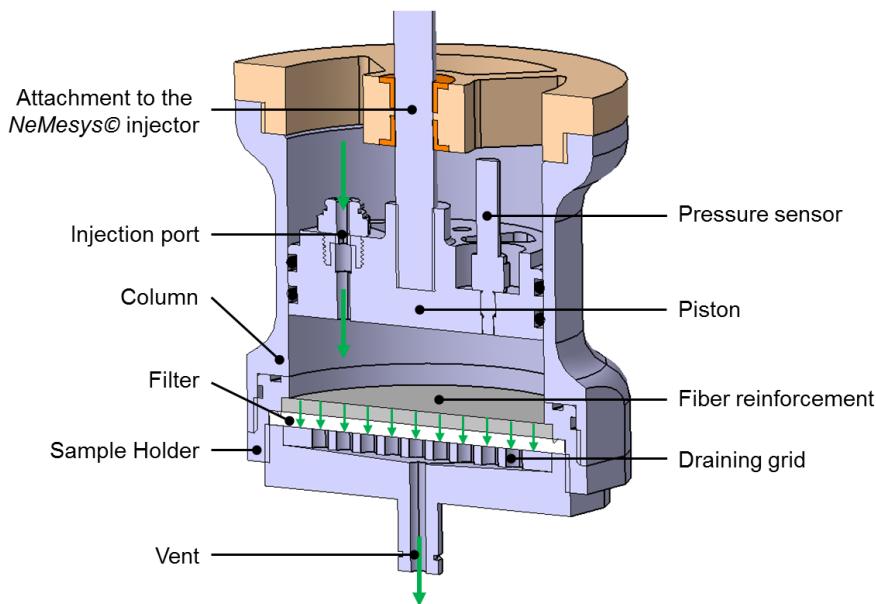


Figure 6-2 : CAD generated cross-section view of the laboratory scale filtration apparatus used in this study. This device was designed to measure the permeability of fabrics, porous filtration media and ceramic compacts as well as to reproduce Ceramic/Ceramic composites fabrication by transverse impregnation.

The fibrous reinforcement is maintained from its periphery in order to prevent any movement relative to the filter during the injection. The reinforcement and filter are then held in place by the draining grid (not shown), used to facilitate the evacuation of the fluid through the thickness of the porous medium. The sample holder assembly is screwed to the column that also contains a piston acting as a fluid pusher. The piston contains an injection port, a vent port (not shown) and a pressure sensor to measure the flow pressure during processing. A HDPE ring ensures the coaxial alignment of the piston rod with the column during the experiments. The column is then mounted on a high

pressure-high precision syringe pump from Cetoni neMesys (see Figure 6-3), which is itself combined with a dedicated acquisition card (Cetoni Base 120). The syringe pump can exert a force of 2600 N on the piston rod, which corresponds to a pressure of 690 kPa taking into account the area of the piston. The injector has an accuracy of ± 0.002 mL on the injected volume and can provide a flow rate varying from 0.003 to 22.2 mL/s.

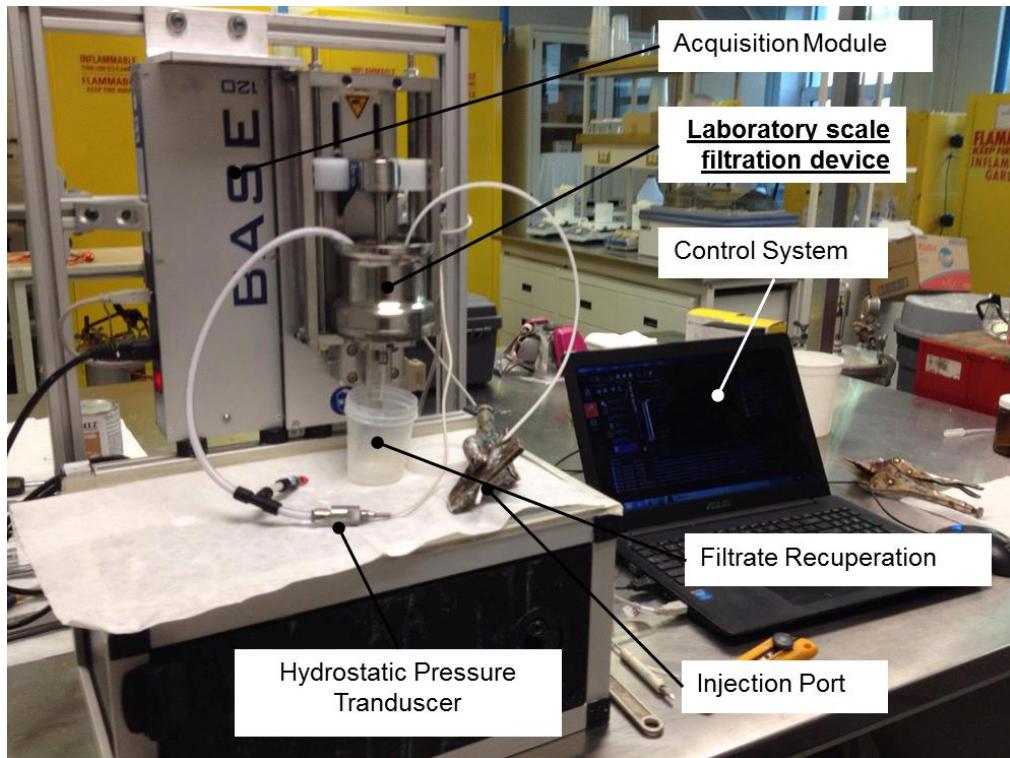


Figure 6-3 : General view of the experimental setup used in this investigation including the laboratory scale filtration device, the Cetoni neMesys© high pressure syringe pump and the Cetoni BASE120© acquisition module

A well dispersed ceramic slurry is injected into the column between the piston and the porous material through a flexible hose connected to the injection port. Entrapped air is removed via a vent on the piston head. The flow is triggered by the vertical movement of the piston towards the bottom of the column. The particles in the slurry are gradually pushed towards the bottom of the column where they are retained by the porous filter. This accumulation of particles over the filter allows the formation of a ceramic cake, which will represent the final matrix of the manufactured composite material. Figure 6-4 shows samples of ceramic cakes produced using different consolidation times, and of a CMC produced with the same filtration device.

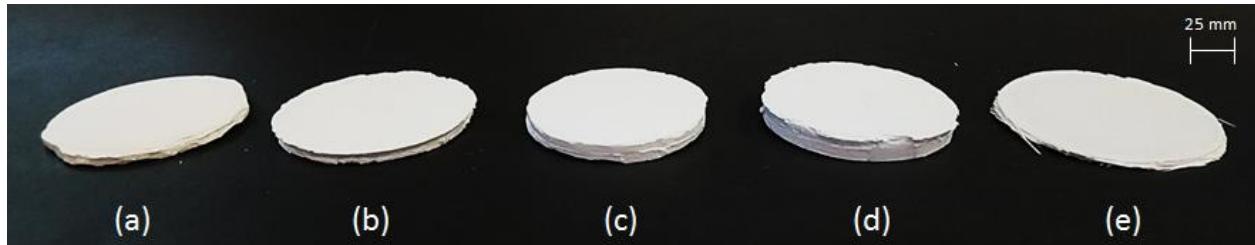


Figure 6-4 : Cakes produced by the filtration device at a pressure of 415 kPa after (a) 1 hour, (b) 2 hours, (c) 4 hours, (d) 6 hours and (e) CMC sample produced at 415 kPa and at $V_f = 50\%$

During the filtration process, the pressure drop between the exit of the filter and the piston cavity is measured in order to study the characteristics of the flow. A catch pot is connected to the vent at the exit of the cylinder to collect the filtrate for further analysis. Vacuum pressure can be applied through the catch pot to help evacuate the filtrate. It is also possible to use the column with an uncharged fluid to perform permeability tests and compare porous filters with different pore-cell structures. The injector controller allows, via an external pressure sensor, to control the filtration rate at constant filtration pressure. A proportional-integral-differential (PID) control loop has been designed to provide pressure control in the range of 207 to 621 kPa. The PID controller produces an error of less than 5 kPa from the set point.

6.2.3.1 Through-thickness permeability and particle retention

The laboratory scale filtration device was used in this work to assess the through-thickness permeability and retention of the porous filter and of the fibrous reinforcement. A solution of deionized water, acid and PVA (1 mPa.s) mimicking the liquid phase of a 33 vol% slurry was used to test the porous filter permeability while a calibrated 50 mPa.s silicone oil was used to test the fibrous reinforcement. The characterization of particle retention in the fibrous media caused by in-depth filtration was carried out using a 33 vol% slurry. The Newtonian behavior of the test fluids was verified using a Couette rheometer (Billotte, C., Fotsing, E. R., & Ruiz, E., 2017b). The impact of temperature on the fluid viscosity μ (Pa·s) was also measured to provide a correction, if necessary, for permeability measurements. For each permeability experiment, injections were successively carried out at different flow rates q (m^3/s) in order to record the stabilized pressure drop ΔP (Pa) through the specimen of thickness z (m) and area A (m^2). After plotting the flow rate as a function of the pressure drop, a linear regression allows the calculation of the permeability K_{zz} (m^2) using Darcy's law as follows:

$$K_{zz} = \frac{q \cdot \mu \cdot z}{A \cdot \Delta P} \quad (6.1)$$

A total of 85 measurements were carried out on the Porex porous filter (5 samples tested at 17 flow rates ranging from 0.005 to 0.200 mL/s) and 27 measurements were made on the fibrous media (3 samples tested at each fiber fraction of 42.5, 47.5 and 52.5% for 5 flow rates ranging from 20 to 100 mL/s).

For the retention tests, an injection of 100 mL of slurry was carried out at a constant pressure of 345 kPa. A fibrous reinforcement sample was placed in the filtration device without a porous filter to measure in-depth filtration of the fibers. After removing the sample from the column, it was air dried, the surface buildup removed and the mass variation was recorded to evaluate the through-thickness retention of slurry particles. A total of 5 tests on the porous filter and 5 tests on a fiber reinforcement at 50% fiber fraction were made to determine the impact of the particle retention phenomena.

6.2.3.2 Filtration without fiber reinforcement

A set of experiments was conducted to characterize the formation and properties of the matrix material from the slurries described in section 6.1 under different filtration conditions without the presence of fibers. Slurries were injected in the laboratory scale filtration device, a pressure was applied on the fluid via the piston to start the filtration process and the device was activated to record the position of the piston as a function of time. Four different slurries with volumetric fraction of ceramic particles ranging from 10 to 40 vol. % were tested under different filtration pressures (345, 415, 485 kPa). The filtrations were stopped after a predetermined amount of time ranging between 30 minutes and 10 hours. The ceramic cake produced was then removed from the device and dried under a temperature of 95°C for twelve hours to remove water from the sample without affecting the PVA binder and without generating drying cracks. The thickness of the sample and its mass were measured to obtain a geometrical value of porosity level prior to sintering.

Transverse permeability of the matrix material was obtained by measuring the swept volume of the piston V (m^3) as a function of time t (s), the viscosity of the filtrate μ (Pa.s), the filtration pressure ΔP (Pa) and by plotting t/V vs. V in the linear form of the classic filtration equation as follows (Ruth, 1946; Sperry, D., 1916) :

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu\alpha W}{2\Delta PA^2} V + \frac{\mu R_s}{\Delta PA} \quad (6.2)$$

where A (m^2) is the filtration area, W (kg/m^3) is the parameter that links the mass of deposited particles to the unit volume of filtrate, α (m/kg) is the specific resistance of the cake layers and R_s (m) is the flow resistance of the porous filter. Parameters α and R_s are used to define the ease of fluid permeation, respectively in the deposited cake and in the filter, during solid/liquid separation processes. The value of α can be related to the permeability of the matrix material (also referred as cake) K_c (m^2) by using Equation 6.3, where ε is the porosity of the cake and ρ_s (kg/m^3) is the density of the filtered material. Meanwhile the value of R_s can be related to the permeability of the porous filter K_s using Equation 6.4 where z_s (m) is the thickness of the filter.

$$K_c = [\alpha \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s]^{-1} \quad (6.3)$$

$$K_s = R_s \cdot z_s \quad (6.4)$$

To assess the values of α and R_s , a linear best-fit of the t/V vs. V plot (see Equation 6.2) is proposed. The slope of the linear regression allows the calculation of the parameter α while the intercept can be used to assess the value of R_s and relate it to the permeability of the porous filter. The y -axis intercept of the linear regression is, in practice, rarely used to measure R_s as the measured value is often negative because the flow is not fully developed in the first instances of the filtration (Tiller, F. M. & Cooper, 1960; Wroński et al., 1976). This measure is generally assessed using a classic through-thickness permeability measurement.

The samples produced to obtain t/V vs. V plots were later used to study the impact of the slurry on the permeability, porosity and growth of the cake with regards to time and filtration conditions. The filtrate obtained from these experiments was also used to determine the rheological behavior of the collected fluid to assess if particles were totally filtered by the porous filter and if some of the binder could flow through the same porous filter.

6.2.3.3 Filtration with fiber reinforcement

A set of experiments was conducted with the aim of studying the impact of a fibrous reinforcement on the deposition of the ceramic particles. Studying the fluid behaviour of the slurry, the filtration of the ceramic particles and formation of the CMC are the main objectives of the present work. A

series of fabric samples with fiber volume fractions of 32, 39 and 43% (respectively 8, 11 and 14 fabric plies) were used in combination with 25, 33 and 40 vol% alumina slurries and filtration pressures of 205, 310 and 415 kPa. A perforated metal sheet was placed in the filtration instrument of Figure 6-2 above the fiber reinforcement to ensure a proper compaction and thickness of the fabric. A sheet of PTFE coated fiberglass peel-ply was inserted between the perforated metal sheet and the fabric to ensure proper demoulding. Slurry was injected in the cavity and filtration was left running under pressure to allow proper impregnation of the voids in the fabric. Samples were dried and their mass and thickness measured to allow calculation of the porosity of the composite. The filtration data obtained (time, filtrate volume and filtration pressure) was analysed to study the transverse permeability of the fibrous reinforcement and to investigate the effect of the presence of fibers on the filtration kinetics of ceramic particles.

6.3 Results and discussion

6.3.1 Slurry and filtrate rheological properties

It has been demonstrated that rheological properties of slurries strongly affect the infiltration process of ceramic particles through fabric strands (Colomban, P. & Gouadec, 2005a; Julian-Jankowiak, Valle, & Parlier, 2016; Levi, C. G. et al., 1998). For particles to properly infiltrate the fibrous reinforcement, they must exhibit an evenly distributed and non-aggregated state in the liquid suspension. This homogeneous distribution of particles promotes the growth of CMCs with fine pores and minimal shrinkage cracks during the sintering process (Franks & Gan, 2007; Tomaszik, Schilling, Jankowiak, & Kim, 2003). Billotte et al. (Billotte, Fotsing, et al., 2017) studied the flow behavior of multiple Al_2O_3 suspensions to provide data to improve processing of CMCs by flexible injection. They also demonstrated that the slurries made according to the process mentioned in Section 6.1 remained dispersed and showed no sedimentation through time.

Figure 6-5 shows the steady-state viscosity of slurries as a function of suspension concentration and applied shear rate. Suspensions with concentrations of alumina particles ranging from 10 to 52.5 vol% were tested. The results show a non-linear increase in the viscosity when the alumina concentration increases. The viscosity of the suspensions between 10 and 33 vol% of alumina is impacted by shear rate. However, the degree of the non-Newtonian behavior in this concentration

range does not appear significant in the studied fabrication process and the range of shear rates where this behavior is observed corresponds to typical values used for injection of CMCs.

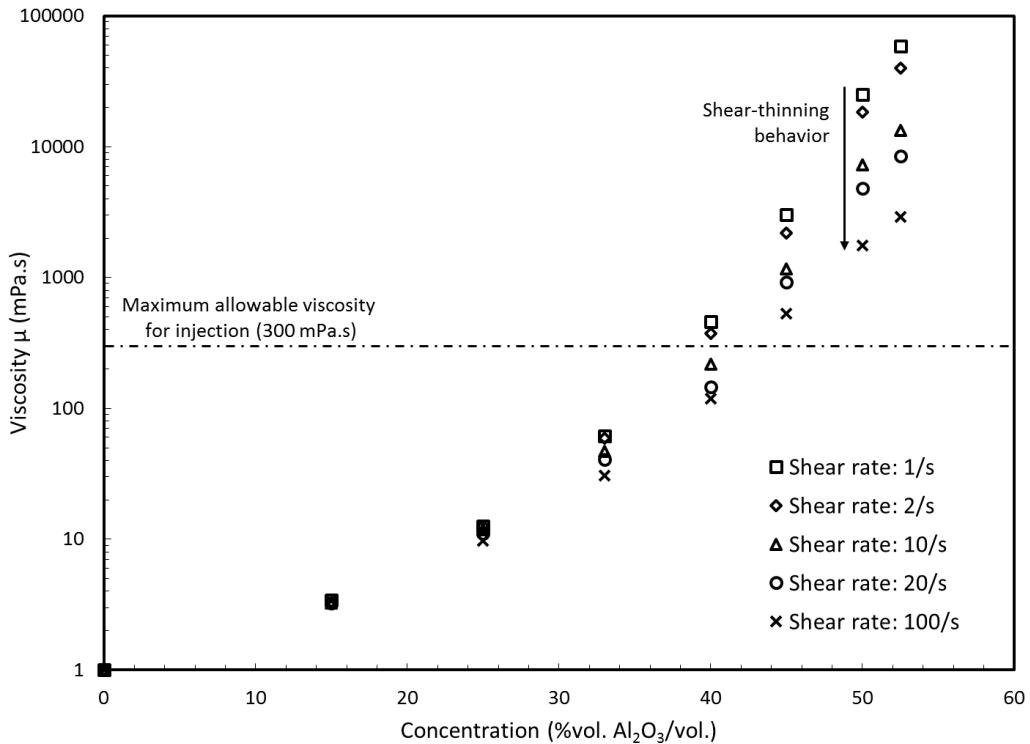


Figure 6-5 : Alumina slurry viscosity as a function of suspension concentration and of applied shear rate. The figure also denotes the upper viscosity limit for slurry impregnation of Nextel fabric. The figure demonstrates that alumina slurries show a clear shear thinning behavior at concentration higher than 33%

Furthermore, experimental results show that slurries with stable quasi-Newtonian behaviors and low viscosities facilitate the injection process and seem to result in better fiber impregnation (Colomban & Gouadec, 2005; Parlier, Ritti, & Jankowiak, 2011). Suspensions with a concentration higher than 40 vol% show a strong shear-thinning behavior due to particle-to-particle interaction. Moreover, the range of viscosities related to this behavior is higher than the typical maximum allowable viscosity for liquid composite molding (LCM) processes. Nevertheless, the 40 vol% suspension will be tested for injection as it presents an industrial advantage as less fluid must be filtered to obtain a part, making the process theoretically faster (Tarleton & Willmer, 1997), although the viscosity of the slurry is an important parameter as it partly dictates the evolution of the flow. It is assumed in this study that during filtration, ceramic particles accumulate in layers

and that the new particles reaching the alumina cake do not migrate through the thickness of the cake. It is therefore key to measure the viscosity of the filtrate exiting the porous filter. The viscosity of this filtrate can be used in Darcy's equation to model the fluid flow through the cake and through the porous filter. Viscosity measurements of filtrates were first obtained from a solution containing acidified water and an organic binder (PVA) that mimics the expected experimental filtrates. It was experimentally validated that the filtrate collected after a CMC injection had a viscosity similar in magnitude to the acidified water containing a binder. It was also noticed that a certain quantity of binder passes through the porous filter during the filtration process. However, the cake retains enough binder to maintain its mechanical integrity when unmolded. Suspension parameters, filtrate viscosity and cake properties obtained from slurries with different concentrations of alumina are summarized in Table 6-1. The results indicate an increase of the carrying fluid density and the filtrate viscosity with higher concentrations of alumina in suspension caused by a linear increase of the binder content in the solutions. Slurry mass concentration s (kg/kg) and average moisture level m are calculated using the dry mass M_s (kg) of particles, the density of the carrier fluid ρ (kg/m³), the volume V_{cf} (m³) of carrying fluid, the typical porosity ε of produced cakes and the density ρ_s (kg/m³) of the particles:

$$s = \frac{M_s}{(\rho \cdot V_{cf} + M_s)} \quad (6.5)$$

$$m = 1 + \frac{\varepsilon \cdot \rho}{(1 - \varepsilon) \cdot \rho_s}$$

6.3.2 Characterization of filtration media

Water permeability tests were performed on the Porex PM-0130 porous filter as presented in Figure 6-6. It is observed that the permeability of the PM-0130 varies significantly with flow rates typical of slurry cast processes. It was assumed that this is mainly caused by the deformation of the pores under liquid pressure. By increasing the flow rate, the liquid pressure also increases which, in turn, increases the deformation of the pores of the filter. This phenomenon causes the increase of permeability with flow rate as seen in Figure 6-6. The change of slope occurring at a flow rate of 0.625 mL/s was attributed to the highly hydrophobic nature of the PTFE material of the porous filter. In fact, Porex PM-0130 has a water intrusion pressure of 105 kPa, which means that a not

fully developed flow should occur below this pressure due to the surface tension and pore size of PTFE.

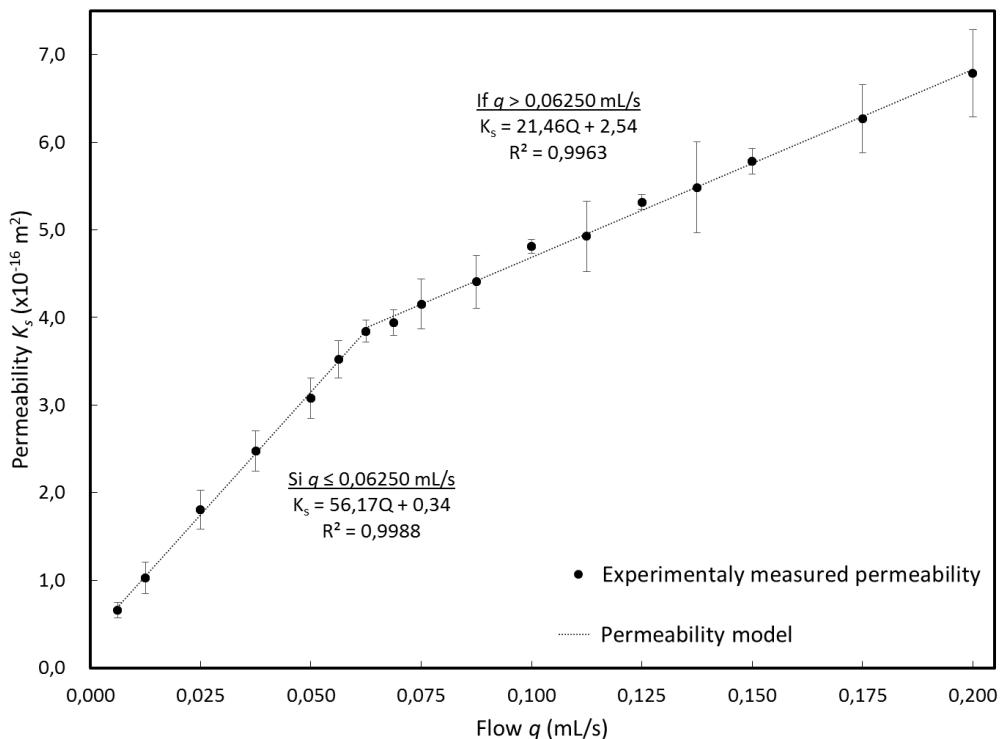


Figure 6-6 : Permeability of the hydrophobic and porous PTFE Porex® PM-0130 porous filter with regard to flow

Retention of ceramic particles through the thickness of the porous filter was also studied at different filtration pressures. A certain amount of particles remain in the thickness of the Porex filter observable as mass gain after filtration. This gain in mass was subsequently converted into a percentage of pores blocked by ceramic particles. Knowing the density of alumina and the void content of the Porex PM-0130 porous filter, it was possible to find the volume of alumina retained and divide that measured volume by the pore volume of a sample. Data from the worst case scenario showed a blockage of 1% of the pores of the tested porous filter. These samples did not, however, exhibit a modification of transverse permeability in subsequent tests indicating that this particle retention had a negligible effect on the filtration process.

In a process of filtration through a porous filter, the accumulation of alumina particles over the porous filter produces a cake that acts as a filter media itself. During filtration, the pressure drop across the filter quickly becomes negligible when compared to that across the deposited cake itself.

Since the permeability of the porous filter only acts at the beginning of the filtration process, it was considered in this study that its permeability has a constant value during the filtration process. The permeability value was calculated for each filtration trial from the initial flow rate of the slurry at the injection pressure. This approximation can be sustained if the pressure drop caused by the porous filter is equivalent or lower to the pressure drop caused by a particle deposit whose thickness is below 5% of the final thickness of the cake. Therefore, the effect of the porous filter on the fluid flow can be neglected when compared to the effect of the cake formation.

6.3.3 Growth kinetics of alumina cake

The cake filtration kinematics depend on the fluid motion through the voids created by the particle deposit forming the cake. Navier-Stokes equation coupled with Phillips diffusivity model may be used to obtain information on the filtrate flow in the porous topology created by ceramic particles and the movement of the particles relative to the flow (Dugois, Vincent, Lasseux, Arquis, & Descamps, 2015). However this mathematical approach remains impractical as the characterization and computational efforts needed in practice are too intensive for the purpose of this analysis. In order to simplify the mathematical approach to model the filtrate flow, it is hypothesized that the slurry and filtrate flow follow Darcy's law since particle movements within the cake are neglected. A practical limit in the application of Darcy's law is the use of a proper expression to convert a local porosity level into a permeability. Common permeability expressions account for differences of up to two orders of magnitude in their results for a same level of porosity and the validation of the most suitable model is not easy to apply (Tien, 2002).

The permeability of alumina cakes was measured experimentally by converting the slope of the linearized filtration curves t/V vs V presented in Figure 6-7. Figure 6-7 shows raw experimental data obtained using the laboratory scale experimental device. The first section of the curve, which appears as a flat section, corresponds to a constant flow injection that is used to reach the programmed target pressure for the experiment and is neglected from the analysis. That constant flow injection also allows the closing of mechanical backslash in the assembly and the release of entrapped air within the column. It was verified that no cake was forming during that period. The second linear section corresponds to a constant pressure filtration and is the part of the curve that is analysed in this work. Variations among experimental results may be caused by the variability

of particle size distribution and the variability of filtration/deposition processes. At similar porosity levels, permeability variation is mainly caused by pore geometry and distribution.

The compaction of powders and the spatial arrangement of particles in cake filtration are complex phenomena governed by relative roundness of particles (German, R. M., 1992) and the quality of the slurry dispersion (Lange, F. F. & Kellett, 1989a). The results given in Table 6-1 show that the measured porosity of dense alumina cake samples prior to sintering is almost independent of slurry concentration and filtration pressure.

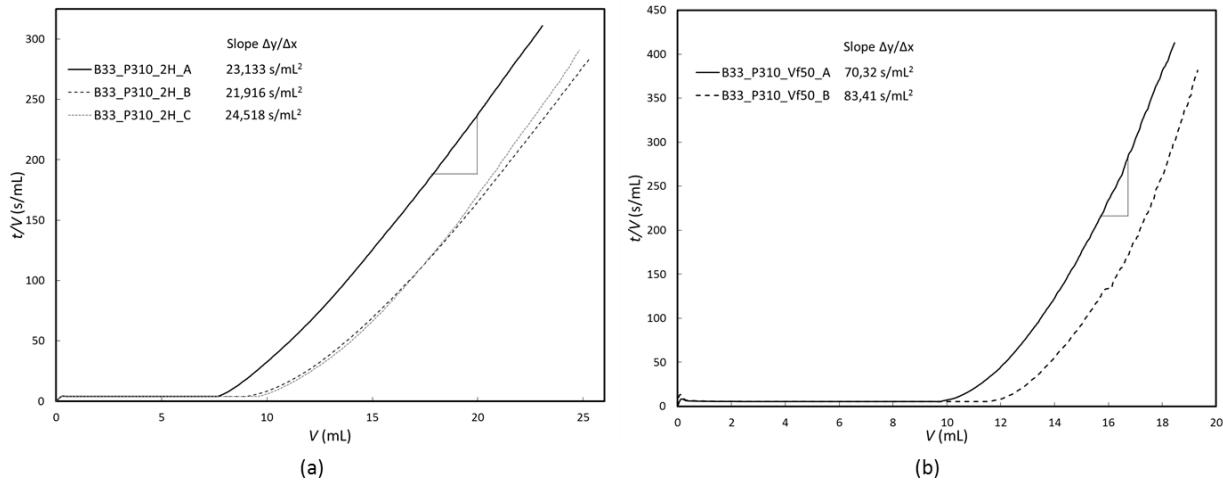


Figure 6-7 : t/V vs. V curves for (a) cake filtration and for (b) composite fabrication ($V_f = 50\%$) by transverse infiltration at the same filtration parameters (slurry concentration: 33 %vol. Al_2O_3 /vol.; 415 kPa pressure)

The results indicate that the slurries are well-dispersed since the formation of aggregates would have strongly impacted the compaction behavior of particles. In fact, a poorly dispersed slurry would have exhibited a slope sensitivity to pressure. An increment of filtration pressure tends to break aggregates and thus results in lower cake porosity (Lange, F.F. & Miller, 1987). In this study, the resulting permeability of the cakes is mostly constant as shown in Figure 6-8, therefore it is assumed that the pore network created by ceramic particles does not vary with filtration parameters. In comparison to the experimental results, the estimated permeability of an alumina compact, as estimated using Kozeny-Carman's law (Carman, 1938) and Akanni-Evans' tortuosity model for random and homogeneous isotropic sphere packings (Akanni, Evans, & Abramson, 1987), result in a value of $1.320 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$.

Table 6-1 : Slurry characteristics and compact properties obtained from alumina slurries with different concentrations

	Concentration [%vol. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{vol.}$]			
	10	25	33	40
Carrying fluid density ρ [kg/m ³]	1003.8	1007.5	1009.9	1012.3
Filtrate viscosity μ [mPa.s]	1.17 ± 0.02	1.99 ± 0.08	2.15 ± 0.09	2.85 ± 0.15
Mass concentration s [kg/kg]	0.2967	0.5464	0.6324	0.6920
Average porosity of the cake ε [-]	0.38 ± 0.01	0.39 ± 0.02	0.37 ± 0.02	0.37 ± 0.02
Average moisture level m [-]	1.16 ± 0.01	1.16 ± 0.01	1.16 ± 0.01	1.16 ± 0.01

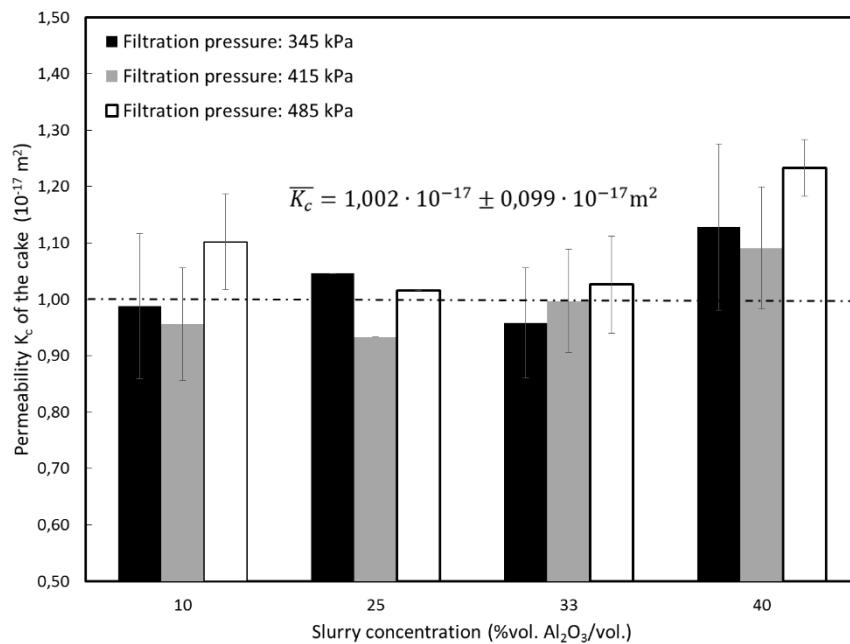


Figure 6-8 : Transverse permeability of the alumina cakes prior to sintering as a function of the filtration pressure and the concentration of the alumina slurry. The results seem to show no correlation between slurry concentration, filtration pressure and permeability of the cake

The variability between experiments at different filtration pressures is lower than the variability of tests for different slurry concentrations at the same pressure, as shown by error bars. A slight deviation from the mean permeability value is observed on filtrations made with slurries loaded at 40 vol%. This behavior can be explained by the non-Newtonian behavior of the slurry (see Figure 6-5), which implies that Darcy's law reaches its limits. The cakes produced with this particular slurry concentration are similar to those obtained for other conditions, but their formation kinetics are harder to predict using the proposed mathematical method.

Cake samples produced in this work were also used to study deposition kinetics of alumina particles which create the composite matrix material. By equalling the two expressions predicting the dried mass of a cake M (kg) (Equation 6.6) and rearranging Equation 6.2, one obtains:

$$M = W \cdot V \quad (6.6)$$

$$M = A \cdot \Delta z \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s$$

$$V(t) = A \left[\sqrt{\left(\frac{R_s}{\alpha W} \right)^2 + \frac{2\Delta P}{\mu \alpha W} t} - \frac{R_s}{\alpha W} \right] \quad (6.7)$$

$$\Delta z(t) = \frac{WV(t)}{A(1 - \varepsilon)\rho_s} \quad (6.8)$$

where W (kg/m³) is the mass of deposited particles per volume of filtrate, V (m³) is the volume of collected filtrate, A (m²) is the filtration surface area, Δz (m) is the thickness of the cake, ε (unitless) is the average porosity of the cake, ρ_s (kg/m³) is the density of the filtered solid, R_s (m) is the filter specific resistance, α (kg/m) is the cake specific resistance, ΔP (Pa) is the filtration pressure, μ (Pa.s) is the filtrate viscosity and t (s) the elapsed time since the beginning of the filtration process.

Figure 6-9 shows results of cake thickness growth as a function of time and compares the experimental data to the proposed model of Equations 6.7 and 6.8. Error bars on Figure 6-9 represent a 95% confidence interval on the thickness calculated using the uncertainties on the measurement of the specific resistance α , the porosity ε and the viscosity of the filtrate μ . Each data point on the graphs represents a filtration experiment stopped at the given time to measure its thickness. The results show a good correlation between the experimental data and mathematical model for times up to two hours.

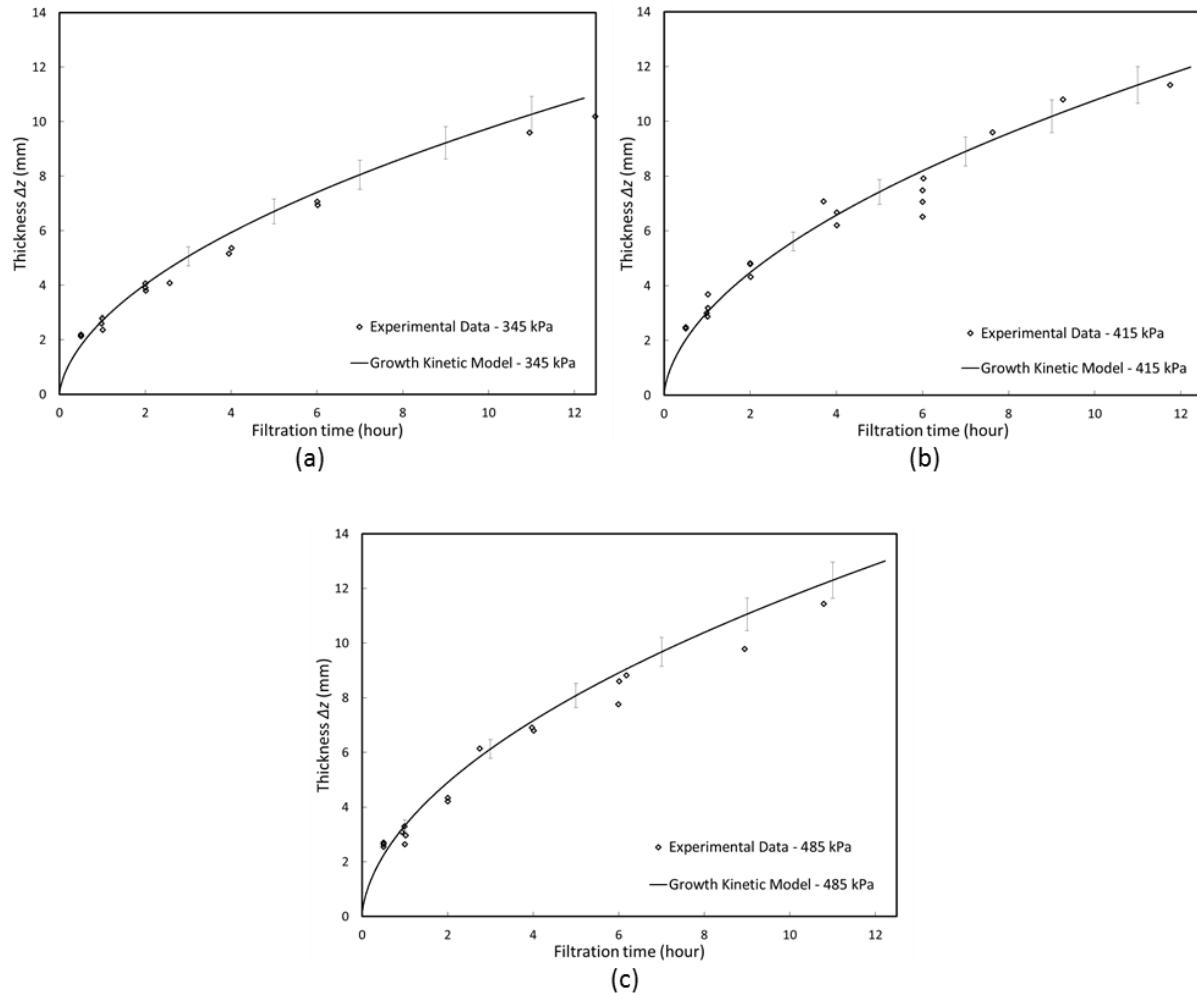


Figure 6-9 : Experimental thickness growth of alumina cakes compared to the kinetic growth model (Equation 6-8) at different filtration pressures: (a) 345 kPa, (b) 415 kPa and (c) 485 kPa for a cake produced with a 33 % vol. Al_2O_3 /vol. slurry

For longer times, the model may tend to slightly overestimate the thickness of the cake. An explanation of this phenomena can be the migration of fine particles through the thickness of the cake. The filtration theory assumes that particles are deposited on a filtration media, layer upon layer, to form a cake. However, the finer particles in the slurry can be carried along with the filtrate and migrate through the cake and fill the pores within the ceramic compact. These fine particles can clog pores thereby reducing the cake permeability without affecting its overall porosity. This, in turns, affects the growth rate of the cake. Figure 6-10 shows permeability and porosity of ceramic cakes as a function of filtration time. The decrease in transverse permeability tends to validate the hypothesis of fine particle's migration.

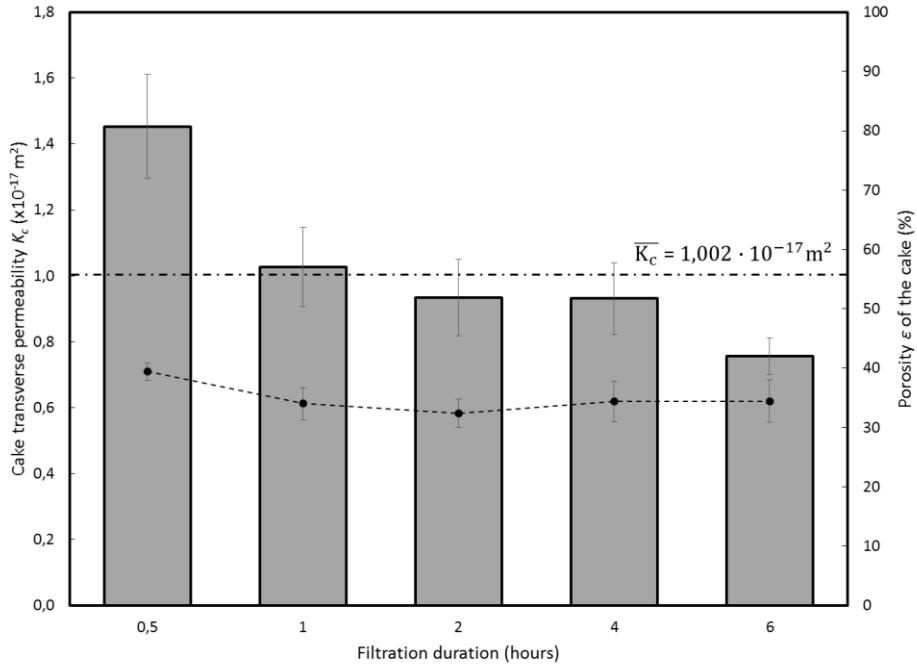


Figure 6-10 : Transverse permeability and porosity of the alumina cake as a function of filtration time. Bars represent the measured permeability and points indicate the average measured porosity level at given times

6.3.4 Formation of alumina cake through a fibrous reinforcement

6.3.4.1 Fibrous reinforcement characterization and filtration kinetic

Using the laboratory scale filtration device, the permeability of the fibrous reinforcement was evaluated using a test fluid. Permeability of the fibrous reinforcement K_{fiber} was modeled by the power law $K_{fiber} = 10^{-7} \cdot V_f^{-1.88}$ that has been verified for all volumetric fiber fractions tested this work. The transverse permeability then results in a permeability of $6.4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ for a fiber volume fraction of 50%. This permeability is five and six orders of magnitude higher than those of the filter and of the cake respectively. The fibers were then tested for particle retention using a highly loaded alumina slurry but without the porous filter, so that particle retention will only be caused by the presence of fibers. Visual examination of the fibers after filtration experiments seemed to indicate the presence of a small quantity of particles between the fiber strands. Retained particles may result in a variation of pore geometry resulting in a modification of cake permeability that will vary with time and pore blocking level. It was, however, not possible to measure a change in permeability in the fibrous reinforcement. Hence it is assumed that the particles mainly flow through the mesopores

of the fibrous architecture and that the particles do not accumulate in those specific regions, and therefore do not modify the geometry of the pores in these regions. Similar observations were published by Chohra et al.(Chohra et al., 2006) who studied the in-depth filtration of alumina particles through a stack of 2D woven fabrics and concluded that the retention is directly proportional to the ratio between the diameter of the fibers and the average diameter of the particles to be filtered. Typical CMC fabrication methods favor the use of fine particles having a submicronic diameter as the small diameter particles allow for better compaction and finer porosity in the matrix resulting in better properties of the final CMC as demonstrated by the research of Levi et al. (Levi, C. G. et al., 1998). The effectiveness of the fibrous reinforcements as a filter is negligible since the typical spacing between the individual fibers is much greater than the average particle size. It is therefore possible to assume that, at first, the permeability of the fibers and their presence during the manufacture of the composite is negligible and their only contribution to the filtration phenomena is a modification of the available volume the matrix can fill during the filtration process.

This hypothesis was validated by using different laws of blocking mechanisms of porous media as described by Hermans and Bredée (Hermans & Bredée, 1936). The linear form of these blocking laws, developed later by Hermia (Hermia, J, 1966), is presented in Table 6-2. Mechanisms are described by the authors as follows:

1. Cake filtration: A porous cake forms on the filter media and there is no penetration of particles into the filter media.
2. Intermediate blocking: The blocking speed is between standard blocking and cake filtration.
3. Standard Blocking: Particles penetrate the filter medium and gradually adhere to the capillary walls, reducing their diameter over time. However, the flow remains possible.
4. Complete blocking: The particles penetrate the capillaries of the porous medium and saturate it, which completely blocks the flow of fluid through it.

Hermia (Hermia, J, 1966) rewrote blocking laws to make them described by a single equation (Equation 6.9) which frequently recurs in the literature (He, Y. et al., 2009; Purkait et al., 2005; You, S. H. & Tsai, Y. T., 2010) :

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (6.9)$$

where k is a constant and $n = 2, 1.5, 1$ or 0 . The value of the n exponent corresponds to the blocking mechanism of the porous medium as shown in Table 2. Other exponent values (Hwang, K. J., Liao, C. Y., & Tung, K. L., 2007) and more complex formulations of this equation (Bolton et al., 2006; Chellam, S. & Xu, W. D., 2006) considering non-linear phenomena have been also proposed, but they are beyond the scope of the present work. It is then assumed that, in cases where the value of n found experimentally does not correspond to those given in Table 6-2, the filtration mechanism is more complex than the models derived from Equation 6.9. While the value of n allows the identification of the filtration mechanism, the determination of k enables the quantification of the identified mechanism. However, Grenier and al. (Grenier, Meireles, Aimar, & Carvin, 2008) have demonstrated that the value of parameter k is greatly influenced by the time step used in the differentiation of the data and that, accordingly, the equation is best used to identify the filtration mechanism rather than to quantify the filtration mechanism.

Figure 6-11 shows Hermia's law being applied to (a) filtrations of a cake without fibers and to (b) filtrations in the presence of fibrous reinforcement resulting in a composite. In the first case, when the cake is produced without fibers, the graph of the experimental data can be split into two different regions. The slope in the first region being much higher than two, no well identified filtration mechanism can describe the filtration process. This short period is followed by a longer period where the filtration mechanism is dominated by cake filtration as the slope in this region approaches zero. As duration of the first step (40 seconds) is negligible when compared to the whole duration of filtration (90 minutes), it is assumed that cake filtration is the leading mechanism controlling the filtration kinetics. When a fibrous reinforcement is present during the filtration process, a secondary filtration mechanism occurs as identified in Figure 6-11(b) by a slope $n = 2$. This corresponds to a short period of time where the filtration behaviour is dominated by pore blockage of the fibrous architecture. The build-up of a ceramic particle deposit over the porous filter and through the fibrous reinforcement dominates the initial filtration process over 1 minute, while cake porosity dominates the filtration process for the remainder of the fabrication process which may last several hours. Thus, it is considered that retention of particles within the fibrous reinforcement is negligible.

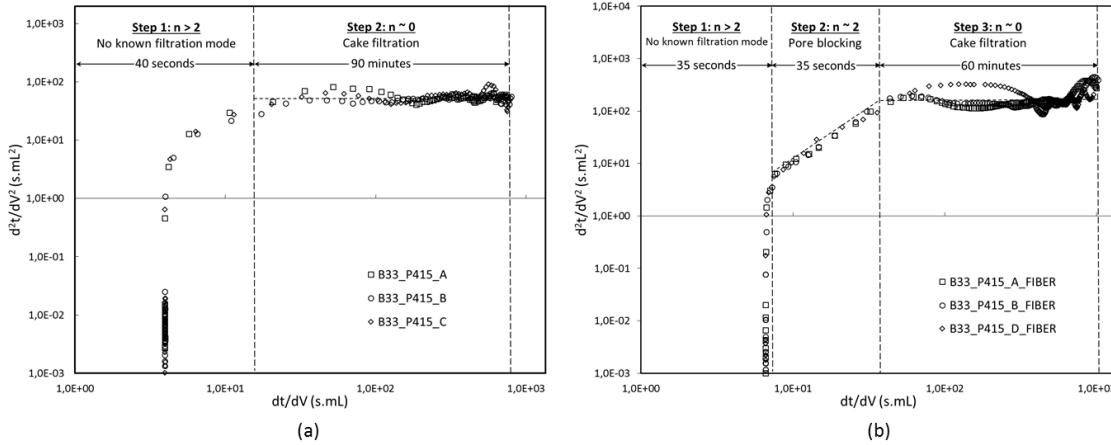


Figure 6-11 : Blocking mechanisms in presence for (a) cake filtration and for (b) composite fabrication ($V_f = 40\%$) by transverse infiltration at the same filtration parameters (slurry concentration: 33 %vol. Al_2O_3 /vol.; 415 kPa pressure)

Table 6-2 : Hermia's filtration blocking mechanism and their characteristics (Grenier et al., 2008)

Filtration mechanism	n	Linear form	Physical concept
Cake filtration	0	$\frac{dt}{dV} = \frac{1}{q} = f(V)$	Formation of a compact from surface deposition
Intermediate blocking	1	$\frac{dt}{dV} = \frac{1}{q} = f(t)$	Pore blocking combined with surface deposition
Standard blocking	1.5	$\left(\frac{dt}{dV}\right)^{1/2} = \sqrt{q} = f(V)$	Pore constriction
Complete blocking	2	$\frac{dV}{dt} = q = f(V)$	Pore blocking by particles

6.3.4.2 CMC formation by transverse filtration

As the presence of fibers do not modify the filtration mechanism of the alumina particles, the parameters defining the slope of linear Equation 6.2 and Equation 6.7 have been rewritten to

consider the effect of the modification of the projected vertical area on which the filtration occurs using the factor $(1-V_f)$ as proposed in (Garcia-Cordovilla, Louis, & Narciso, 1999; Michaud, V. & Mortensen, 2001; Michaud, V. J. & Mortensen, 1992). It has been hypothesised, for this particular case study, that V_f is also equal to the average surface fraction of the reinforcement. From this assumption, it is possible to obtain:

$$K_{Ox/Ox} = [\alpha_{Ox/Ox} \cdot [1 - \varepsilon(1 - V_f)] \cdot \rho_s]^{-1} \quad (6.10)$$

$$\frac{t/V}{V} = \frac{\mu \cdot \alpha_{Ox/Ox} \cdot W}{2 \cdot \Delta P \cdot [(1 - V_f) \cdot A]^2} \quad (6.11)$$

where $K_{Ox/Ox}$ (m^2) is the Oxide/Oxide composite permeability, $\alpha_{Ox/Ox}$ (kg/m) is the specific resistance of the composite, $(t/V)/V$ (s/m^6) the slope of the linear regression described by Equation 6.2 and all other symbols have their usual meaning.

If the porosity of the matrix is not affected by the presence of fibers, an increase in the fiber volume fraction decreases the space that can be occupied by the porous matrix and this results in a decrease of the porosity of the composite sample. A reduced porosity translates to a lower permeability of the material. However, in this study, the composite transverse permeability is independent of the fiber fraction in the composite. The measured permeability $K_{Ox/Ox}$ of the CMC material was around $0.60 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$. The presence of fibers is known to inhibit a dense formation of the matrix as it becomes more difficult to get the ceramic particles into the reinforcement, especially in the intra-tow space. This also causes pore geometry to change between a CMC and a cake composed of pure matrix material. Both phenomena result in an increased permeability and counteract the effect of porosity reduction with higher fiber volume fractions.

Measured permeability $K_{Ox/Ox}$ was used to calculate the filtration curve t/V vs. V predicted slope $(t/V)/V$ (Equation 6.10 for different filtration parameters tested with slurry having 33% vol. Al_2O_3 /vol.). Figure 6-12 shows a comparison between theoretical slopes calculated with Equation 6.11 and experimental results for B33 filtrations. This comparison results in a good agreement, within 10%, between experimental observations and the proposed mathematical model. The error bars in theoretical values come from the quadratic error propagation on measured parameters.

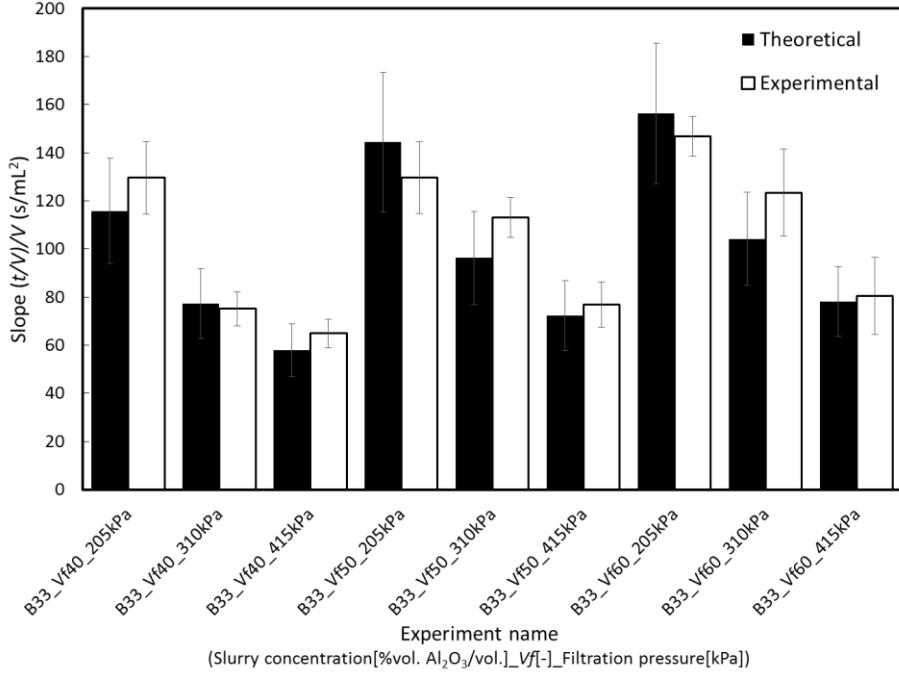


Figure 6-12 : Comparison between experimental slopes of the t/V vs. V curves and theoretical slopes obtained from Equation 6.11 for filtrations with different fiber fractions and filtration pressures

6.3.4.3 Modelling of the CMC filtration process

During the filtration of CMCs by transverse infiltration, the overall pressure drop ΔP equals the sum of the pressure drop across the fibrous reinforcement ΔP_{fiber} , the porous filter ΔP_m and through the formed composite $\Delta P_{ox/ox}$ (see Equation 6.12). Since the amount of filtrate leaving the system must be equal to the volume swept by the piston of the experimental filtration device, the outflow is directly proportional to the speed of the piston. Both of these findings are summarized below.

$$\Delta P = \Delta P_{fiber} + \Delta P_m + \Delta P_{ox/ox} \quad (6.12)$$

$$q = q_{fiber} = q_m = q_{ox/ox}$$

A flow equation for a number of porous media in series can be obtained by serializing Darcy's law as proposed in Equation 6.13. This flow equation relates the flow rate of the system containing three porous media q (m^3/s) to the pressure drop within the fibrous reinforcement ΔP_{fiber} (Pa), the filtration pressure ΔP (Pa), the filtration transversal area A (m^2), the viscosity of the filtrate μ (Pa.s), the Newtonian viscosity of the slurry μ_{slurry} (Pa.s) and the fiber volume fraction V_f . Flow Equation

6.13 also requires the physical parameters of the porous materials, the permeability of the fibrous reinforcement K_{fiber} (m^2), of the filter K_s (m^2) and of the formed composite $K_{Ox/Ox}$ (m^2) as well as the material thicknesses z_{fiber} , z_s and $\Delta z_{Ox/Ox}$ (m) respectively. This equation is applicable during constant pressure filtrations, where ΔP is assumed constant. It may also be applied to constant flow rate filtrations by rearranging the terms.

$$q(t_i) = \frac{A \cdot \Delta P_{fiber}}{\left(\frac{\mu_{slurry}(z_{fiber} - \Delta z(t_i)_{Ox/Ox})}{K_{fiber}} \right)} + \left[\left(\frac{\mu \cdot z_s}{K_s} \right) + \left(\frac{\mu \cdot \Delta z(t_i)_{Ox/Ox}}{K_{Ox/Ox}} \right) \right] \quad (6.13)$$

The first term in Equation 6.13 is related to the permeability characteristics of the fibrous reinforcement. This term cancels out quickly during filtration as the pressure drop ΔP_{fiber} becomes negligible compared to the filtration pressure ΔP , this occurs because the permeability of the fibrous reinforcement is six to seven orders of magnitude higher than those of cake and porous filter. The second term in Equation 13 varies temporally because of the increase in thickness of the CMC $\Delta z(t_i)_{Ox/Ox}$. This thickness increase is assumed to be linear since the sedimentation of the suspension was neglected in this work. It is then assumed that the increase in cake thickness follows Equation 6.14, which is a modification of Equation 6.8 in order to take into account the volume occupied by the fibrous reinforcement ($1-V_f$).

$$\Delta z(t)_{Ox/Ox} = \frac{V(t)W}{A \cdot (1 - V_f) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s} \quad (6.14)$$

Using $q(0) = 0$ and $\Delta z(0)_{Ox/Ox} = 0$ as boundary conditions, the filtrate volume for an interval Δt can be obtained as shown in Equation 15.

$$V(t) = \sum_{i=0}^n q(t_i) \cdot \Delta t \quad (6.15)$$

The above equations were used to compare the analytical model with experiments carried out on the test column at different filtration parameters. Figure 6-13 compares experimental filtrate volumes as a function of time with model predictions.

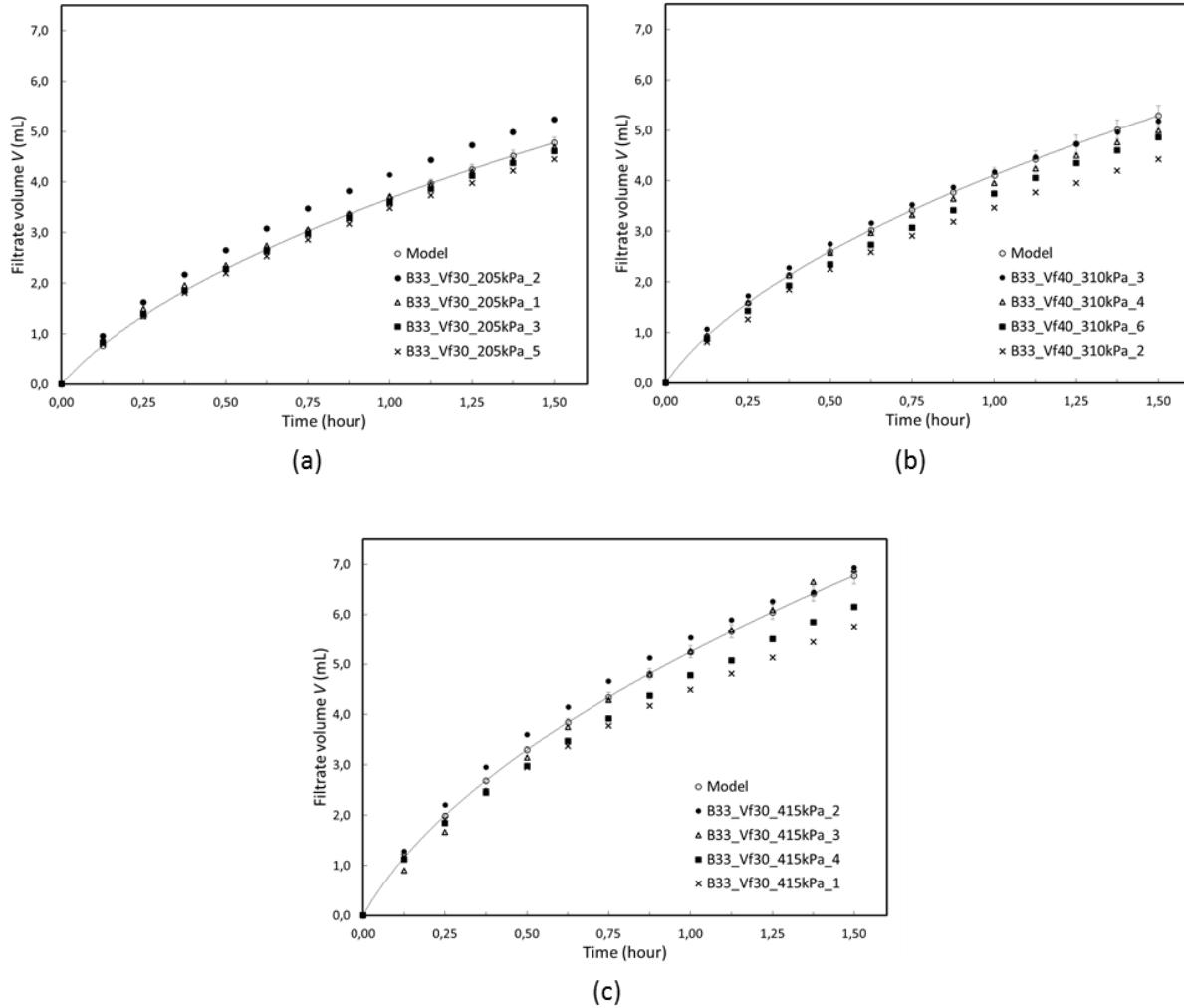


Figure 6-13 : Model of the filtrate volume of a 33% slurry relative to time in comparison to experimental data for (a) $V_f = 30\%$ and 30 psi, (b) $V_f = 40\%$ and 45 psi, and (c) $V_f = 30\%$ and 60 psi

The proposed mathematical model is in good agreement with experiments, specifically when the filtrate volume variation per unit of time is calculated. However, experimental curves show some variability due to the nature of the experiments and the difficulty to detect the initial filtration in a closed chamber. A manual approximation was made for every filtration experiment, which may influence the scattering of experimental results observed in Figure 6-13. As the proposed equations can predict the filtrate volume, it can also be used to estimate the time necessary to create a composite of precise thickness. The model only accounts for the formation of the composite during filtration, not the time necessary for drying it. This is a necessary secondary step prior to part unmolding and sintering.

Conclusion

Different alumina suspensions and cake formations have been studied in this work to obtain their respective flow and filtration characteristics as well porosity and permeabilities. To study the processing of CMC by filtration, a custom device for in-situ through-thickness manufacturing process characterisation of ceramic matrix composites was developed. The following main findings were devised from these experiments:

1. The studied slurry formulation results in a dense and stable cake after filtering. The methodology used to obtain the slurry impedes the formation of aggregates and the sedimentation phenomenon. However, particle size distribution seems to allow fine particle migration which results in compact permeabilities that slightly vary with time.
2. The permeability of all materials in the FIP process has been experimentally assessed and mathematically modeled. The permeability of the alumina cake was measured at $1.002 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ while the permeability of the all-oxide composite was measured at $0.6 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$. It has been shown that the permeability of the fibrous reinforcement ($6.4 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$) does not affect the kinetics of particle filtration.
3. The permeability of the cake within the CMC material dictates the filtration speed as it is the least permeable element in the process. Its permeability appears to be constant with regards to the fiber volume fraction when measured in a range between 30 and 50%.
4. A transverse filtration model has been derived from Darcy's law to predict the evolution of filtrate volume and porosity with respect to time with an accuracy of $\pm 15\%$, which corresponds to an error of less than 0.1 mm on the thickness of formed CMCs.

Current research efforts focus on deploying these mathematical equations to predict the flow behaviour in flat CMC panels molded with the FIP process studied in this work.

Acknowledgements

The authors wish to thank the Safran Group and the Canada Research Chair program for funding this investigation and the construction of the experimental device used in this study. Safran Group is also thanked for providing all the materials used for the experiments. The contributions of the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC), of the *Fonds Québécois pour la Recherche sur la Nature et les Technologies* (FQRNT), of the Canada Foundation for

Innovation (CFI) and of the *Ministère de l'Éducation et de l'Enseignement supérieur du Québec (MEES)* to the infrastructure and expenses of the composite laboratory are also gratefully acknowledged. The authors also acknowledge the contribution of Viviane Aubin, Catherine Billotte-Cabre, Edith-Roland Fotsing, William Ros and Léana Rose-Picot for their support in the present work.

CHAPITRE 7 ARTICLE 2: NEW LIQUID PROCESSING OF OXIDE/OXIDE 3D CERAMIC MATRIX COMPOSITES

Alessandro Scola^{a,*}, Nicolas Eberling-Fux^b, Sylvain Turenne^a, Edu Ruiz^a

^a NSERC-Safran Chair on 3D Composites for Aerospace, Polytechnique Montréal, Department of Mechanical Engineering, C.P. 6079, Station Centre-Ville, Montréal, QC H3C 3A7, Canada (a.scola@polymtl.ca, sylvain.turenne@polymtl.ca, edu.ruiz@polymtl.ca)

^b SAFRAN Ceramics, 33185 Le Haillan, France. (nicolas.eberling-fux@safrangroup.com)

* Corresponding author: a.scola@polymtl.ca

Submitted in *Composite Part A: Applied Science and Manufacturing* (11/07/2018)

Abstract

In this work, a novel process named Flexible Injection Process (FIP) was developed to manufacture oxide/oxide composites reinforced with 3D interlock fibers. This process uses a flexible membrane to apply pressure to promote transverse impregnation of the fibrous reinforcement by a slurry charged with sub-micron ceramic particles. Due to the through-thickness filtration and compaction, FIP process is much faster than typical in-plane impregnation and results in composites with lower residual porosity than those produced by traditional processes. In this study, a mathematical modeling of the impregnation in FIP was developed and compared to experimental infiltration experiments. Furthermore, CMCs produced by FIP were compared to composites manufactured via an RTM-like process. The two molding processes were compared to determine if the different flow behaviours have an impact on material densification, porosity formation, mechanical properties and manufacturing time. CMCs produced by both methods resulted in similar microstructures, as determined by mercury intrusion porometry, even if FIP composites were marginally less porous. Finally, a comparison of mechanical properties resulting from the two manufacturing methods has shown a similar behavior. Thus, the main advantages of FIP molding was identified to be the shorter cycle time and the robustness of the impregnation compared to RTM-like processes.

Keywords

A Ceramic matrix composite (CMC), A 3-Dimensional reinforcement, E Liquid Composite Molding, Flexible Injection Process

7.1 Introduction

The International Civil Aviation Organization (ICAO), through their CORSIA (Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation) program, has set ambitious targets aiming to mitigate greenhouse gas emissions resulting from air transportation. The first solution leading to a significant reduction of CO₂ and NO_x emissions is the lightening of aircraft components. Polymer matrix composite materials (PMC) are already widely used in new-generation aircraft primary structures, as these materials are up to two times lighter than aluminum alloys while having higher specific strength and stiffness. However, PMC performances are limited by the allowable service temperature of their matrices (Mangalgiri, 2005). Ongoing research into high service temperatures polymer-matrix systems has yet to lead to materials that can be used in aero-engines where service temperature can reach 1500°C (Pilato & Michno, 2010). SiC/SiC ceramic matrix composites (CMC) have been proposed for applications at temperatures exceeding 1400°C, but questions on their service life have arisen since these materials are susceptible to oxidative embrittlement (Jones, Henager, Lewinsohn, & Windisch, 2000; Steyer, Zok, & Walls, 1998). This resulted in a growing scientific interest on oxide CMCs for high temperature applications ranging from gas turbine engines (Beesley, 1997; Holmquist et al., 1997; Razzell, Molliex, Holmquist, & Sudre, 1998) to thermal shields (McMahon, 2008) as these composites can be used in oxidising environments and at temperatures up to 1100°C. This maximum temperature is currently limited by the commercially available fibrous reinforcements that are prone to embrittlement, but current fiber development aims at oxide fibers with higher service temperatures (Pfeifer et al., 2016).

Actual research efforts on oxide CMCs are conducted to enhance their manufacturing processes. Research has been conducted to create oxide/oxide prepreg fabrics (Levi, Carlos G., Yang, Dalgleish, Zok, & Evans, 1998; Levi, C. G., Zok, Yang, Mattoni, & Löfvander, 1999; Tanimoto, 1999). Parts fabricated with prepreg fabrics generally have a matrix rich region between plies. This region composed of oxide matrix cannot withstand out-of-plane loads and generally results in poor mechanical properties of the composite due to crack propagation ending in delamination of the

composite. An effective way to overcome the low interlaminar properties of CMCs is the use of 3D interlocked fibrous reinforcements (see Figure 7-1) since strands going through the thickness allow the composite to have better shear and delamination resistance (Adanur & Tam, 1997). In a liquid infiltration process (see Figure 7-2a), a fibrous preform is placed over a filter in a closed and rigid cavity and a slurry is injected under pressure. Ceramic particles in the slurry stream into the preform and build up on into the fibrous preform and unto a filter placed into the mold to retain the ceramic particles. The creation of a ceramic composite requires the subsequent drying of the impregnated fabric and successive injection of the slurry to densify the matrix, thus reducing the porosity content.

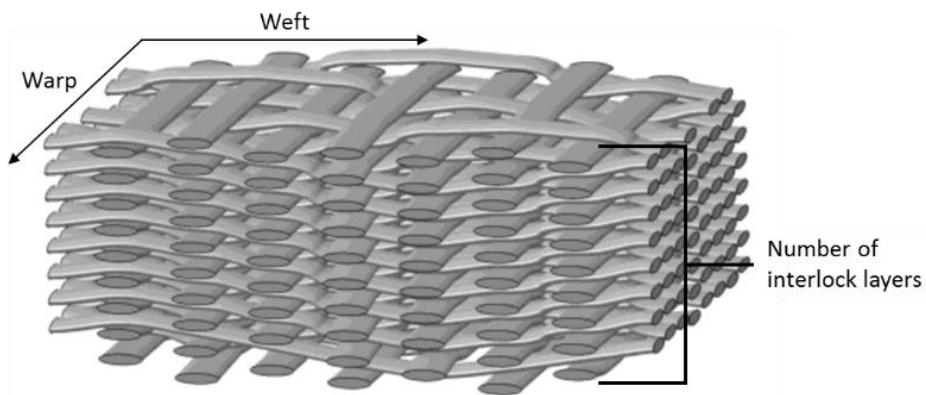


Figure 7-1 : Structure of a ceramic 3D interlock fabric (Schneider, J., Hello, Aboura, Benzeggagh, & Marsal, 2009)

In recent years, Polytechnique Montréal and Safran Group developed a new fabrication method, named Flexible Injection Process (FIP), to manufacture complex-shaped CMCs by liquid molding with a high level of control over porosity formation (Billotte et al., 2017; Podgorski et al., 2016). The FIP method, illustrated in Figure 7-3, aims at reducing molding time by producing a fully densified composite in a single injection. The process uses a deformable membrane to promote transverse impregnation and speed up filling as compared to classical CMC fabrication methods. As seen in Figure 7-3a, vacuum is applied to the compaction fluid cavity, thus lifting the membrane up to the upper mold. A well-dispersed ceramic slurry is then injected under pressure between the flexible membrane and the fibrous reinforcement as shown in Figure 7-3b. Once the injection is finished, a pressurized fluid is injected in the compaction cavity, deforming the flexible membrane and applying pressure on the slurry to force its infiltration into the fibrous preform. Through this action, the membrane also evacuates the liquid content of the slurry through the filter (Figure 7-

3c). The fabricated CMC can then be dried and sintered to obtain a near-net shape part. FIP presents three major advantages when compared to traditional liquid injection processes. First, the flexible membrane ensures a homogeneous consolidation pressure throughout the surface of the part, promoting the composite formation through the thickness of the fibrous preform. This through-thickness impregnation and filtration of the slurry is much faster than traditional in-plane infiltration occurring in RTM-like processes. FIP molding tools can easily conform to any large and complex shaped part, and even very thick components can be molded since the slurry flows on top of the reinforcement prior to impregnation. FIP takes advantage of the small dimension of the thickness compared to the surface of the part which results in lower particle retention by the preform than in-plane injection. This prevents the modification of the permeability of the preform through time due to clusters of ceramic particles accumulating around fibers.

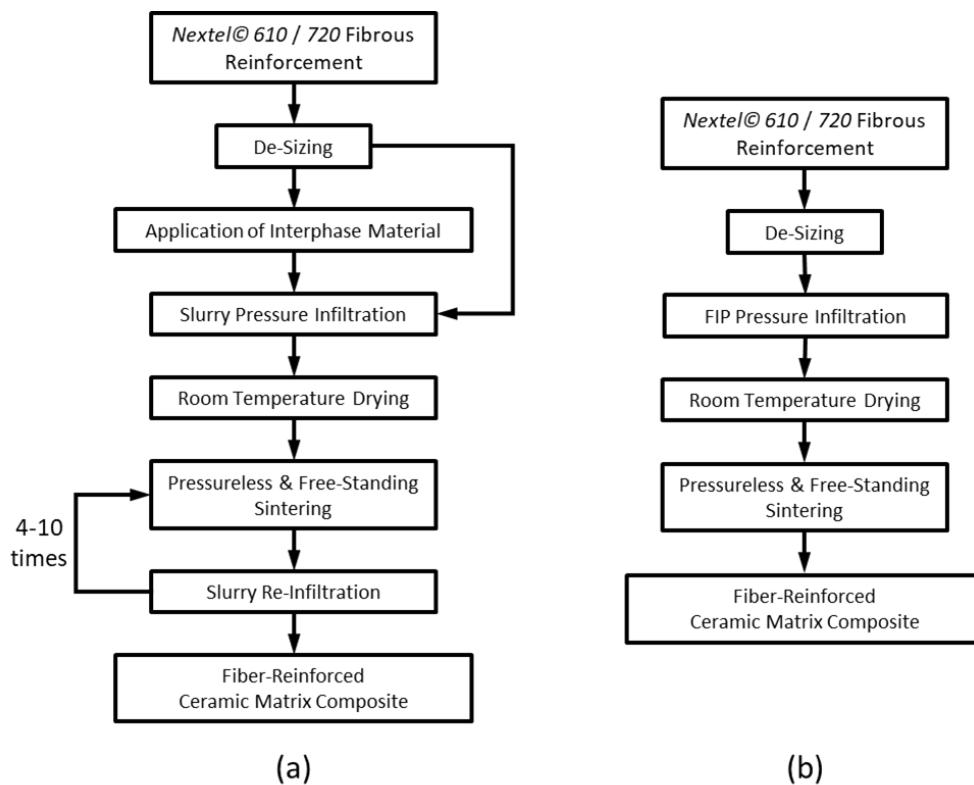


Figure 7-2 : Flow chart of the fabrication cycle of oxide fiber-reinforced ceramic composite through (a) classical injection methods and (b) Flexible Injection Process

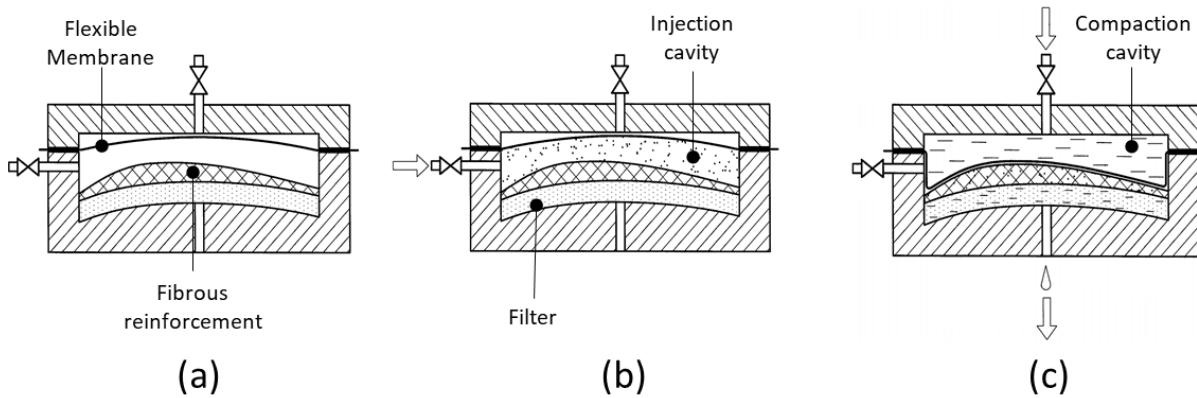


Figure 7-3 : Flexible Injection Process schematic. A high permeability zone is created in the mold by opening a cavity between the fibrous reinforcement and the flexible membrane (a), slurry is injected (b) before being filtered under the force exerted by the membrane (c)

This study focuses on analyzing FIP used to produce flat panels of CMC in order to provide a better understanding and control of the process. The paper presents a comparison of CMC parts manufactured through the Flexible Injection Process and a RTM-like process. 3D interlock reinforced CMC flat plate samples were produced under different processing conditions to carry out a comprehensive material characterization. The consolidation time between both molding processes was compared and the resulting molding quality was assessed. Mechanical analyses of the parts produced by FIP were compared to those made by the RTM and to those published in the literature, whenever possible.

7.2 Experimental

7.2.1 Materials

The 3D interlock reinforcement used in this work is composed of Nextel 610 (3M, St-Paul, MN) and has a proprietary weaving architecture. The reinforcements, once injected, resulted in panels of a thickness averaging 3.5 mm, which corresponds to a fiber volume fraction of 40%. Parts with higher fiber volume fractions (50 and 60%) were also produced, but are not presented in this work. Fiber reinforcements were either laid out in 0/90° direction to test fiber properties or in ±45° direction to assess out of axis properties. Prior to processing, fibers must be heat cleaned to remove the PVA sizing used to assist weaving and handling. This step is carried out by burning the organic binder under normal atmosphere for an hour at 600°C.

All suspensions used in this work were made of submicron α -Al₂O₃ powder having a BET specific surface area of 10 m²/g. The powder exhibits an apparent density of 0.8 g/cm³ and a tap density of 1.1 g/cm³. Nitric acid was used as a dispersant and a solution of polyvinyl alcohol (PVA) and plasticizer diluted in deionized water served as a binder. Suspensions were prepared using deionized water, 0.17 wt. % of HNO₃ and α -Al₂O₃ in varying solid concentrations. The suspensions used for this study contained 25 and 33 vol.% of alumina particles. The powder was incorporated using magnetic stirring for one hour followed by deagglomeration in an ultrasonic bath for 10 minutes. PVA was then added using magnetic stirring at an amount of 6 wt. % of the solid content of the suspension.

Chemically inert, open-cell porous filters (Figure 7-3b) made of sintered PTFE particles were used to filter the alumina particles in the FIP. These porous filters have a pore size of 1-2 μ m as determined by the bubble point method and a porosity of 30%. The material exhibits hydrophobic characteristics resulting in a water intrusion pressure of 103-207 kPa. Porous filters used throughout the experimental study had a thickness of 3 mm and did not exhibit a measurable compressive behavior in the pressure range used for the infiltration experiments (0-515 kPa).

For all suspensions, rheological measurements were carried out with a MCR501 rheometer from Anton-Paar with concentric cylinders geometry (27 mm bob diameter, 1.17 mm gap). Before carrying out the flow measurements, suspensions were subjected to a pre-shear rate of 10 s⁻¹ for 5 minutes followed by equilibration for 5 minutes. Flow measurements were obtained after imposing an upward shear rate scan (0.1-1000 s⁻¹) followed by the same measurements in the downward scan. The above measurements were repeated thrice with different slurries to verify the reproducibility of the results. It was also noted that PVA was not totally filtered and was present in the filtrate. Thus, during the injection phase, the filtrate produced from the slurry filtration was collected and its viscosity was measured using the double gap geometry (25.7 mm bob diameter, 0.45 mm gap). Steady shear experiments have been carried out by running shear rate loops from 0.1 to 1000 s⁻¹ and back down to 0.1 s⁻¹ to obtain the viscosity of the filtrate.

7.2.2 Plate fabrication process

Heat-cleaned fibrous reinforcements were used to fabricate flat panels by RTM-like and FIP processes. RTM and FIP molds both included a retaining system used to control the volumetric fiber fraction of the reinforcement during the injection phase. The retaining system also avoids

undesirable movements of the reinforcements and filter during the injection and compaction stages. Fabrication trials were made under a constant pressure of 380 or 515 kPa. The filtration was stopped when the appropriate volume of slurry was injected in case of RTM fabrications or when the calculated quantity of filtrate was obtained in FIP manufacturing. To help the filtration process and the collection of filtrate, vacuum was applied underneath the filter in all fabrications. The injection phase is terminated when a calculated amount of fluid has been filtered to create a composite. Following the injection phase, the mold remains pressurized for 90 minutes. This step allows an initial drying of the composite and the initial coagulation of the ceramic particles in a PVA network. The part is then unmolded and set aside to dry for 12 hours, free standing at room temperature and in normal atmosphere. The CMC plates were finally sintered at 1200°C for 15 minutes, free standing and under normal atmosphere to obtain final mechanical properties and microstructure. Table 7-1 details the fabrication parameters used for the production of flat panels characterized in this study.

Table 7-1 : Set of experiments to study Oxyde CMC samples obtained through RTM and FIP fabrication processes

Sample	Fabrication method	Slurry concentration [% vol. Al ₂ O ₃ /vol.]	Injection pressure [kPa]	Fiber orientation
RTM_B25_515kPa	RTM	25	515	[0/90]
FIP_B25_515kPa	Flexible Injection	25	515	[0/90]
RTM_B33_380kPa	RTM	33	380	[0/90]
FIP_B33_380kPa	Flexible Injection	33	380	[0/90]
RTM_B33_515kPa	RTM	33	515	[0/90]
FIP_B33_515kPa	Flexible Injection	33	515	[0/90]
RTM_B33_380kPa_45DEG	RTM	33	515	[±45]
FIP_B33_380kPa_45DEG	Flexible Injection	33	515	[±45]

7.2.3 Characterization

Archimedes' buoyancy method, following ASTM B962, was used in order to measure the porous content of fabricated samples. This method allows the measurement of the volume of open pores, with pore necks bigger than 0.5 nm. To avoid moisture in the samples, they were first dried in an oven at 95°C for twelve hours before being weighed. Samples were then placed in a vacuum bell to remove air from the porosities before being immersed in water for a second weighing. Samples were then removed from the water bath and wiped with a wet cloth to remove any excess water on

the sample surface prior to a third weight measurement. The use of a wet cloth inhibits the suction of water from the sample by capillarity phenomenon. The porosity of each sample was measured thrice to further increase the robustness of the measure. Measurement error of this method is generally in the order of $\pm 1\%$ of the porosity content of the sample. As this method only provides a global porosity content, an Autopore IV 9500 (Micromeritics, Norcross, GA) mercury intrusion porosimeter was used to obtain information on pore size and distribution. The available equipment allows measurement of pores ranging from 0.3 nm to 400 μm . Composite samples measuring 10 x 20 x thickness (mm^3) were waterjet cut, dried and placed under vacuum in the mercury porosimeter. Assuming pores are cylindrical, Washburn's equation was used to relate applied pressure to the pore access neck where the surface tension of mercury is assumed to be 0.485 Nm^{-1} and the wetting angle was set to 130° . It is required to hypothesize that pores are cylindrical, which is rarely the case in sintered media. However, this method allows to effectively separate and classify the large pores (non-impregnated zones and sintering shrinkage cracks) from the matrix fine porosity. Both porosity measurement methods are compared in this work.

7.2.4 Testing procedure

In-plane mechanical properties of 3D interlock CMCs were studied using uniaxial monotonic loading in the warp direction and in the $\pm 45^\circ$ direction. Dog bone tensile samples, having a reduced section of 18 x 40 x thickness (mm^3) were waterjet cut from the produced composite plates. The surfaces of the samples were polished using a 1200 grit to removed superficial cracks that could have resulted from the cutting of the test specimens. All tests were conducted in laboratory air environment using a MTS-370 (Eden Prairie, MN) hydraulic testing machine equipped with hydraulic jaws to hold the specimen during the mechanical loading and a force cell with a maximum capacity of 25 kN to measure the applied force. The tests were carried out with an imposed displacement using a speed of 0.1 mm/min. All the tests were instrumented with an INSTRON (Norwood, MA) knife extensometer with a gauge length of 25 mm positioned on the reduced section of the test sample to measure axial deformation. To verify the validity of the tests, six samples were instrumented to insure the extensometer did not slip on the samples. A Vic-3D (Irmo, SC) digital image correlation measurement system coupled with the image analysis software Aramis (GOM, Widen, Switzerland) was used to measure the deformation field on one side of the useful area. Two acoustic emission sensors (Nano-30, Princeton, NJ) connected to the non-

destructive testing and monitoring software MISTRAS (Euro-Physical Acoustic, Sucy-en-Brie, France) were also used.

7.3 Growth kinetics of CMCs by transverse filtration

The cake filtration kinematics depend on the fluid motion through the voids created by the particle deposit forming the cake. The Navier-Stokes equation may be used to obtain information on the filtrate flow in the porous topology created by ceramic particles and to account for the movement of the particles relative to the flow. However, this mathematical approach remains unpractical as the characterization and computational efforts needed in practice are too intensive for this work. It can be assumed that the flow follows Darcy's law if particle movements within the cake are neglected to simplify the mathematical approach of the filtrate flow modelling. A flow equation for several porous media in series can be obtained by serializing Darcy's law as proposed in Equation 7.1 (Scola et al., 2018). This flow equation relates the filtrate flow rate q (m^3/s) of a system containing two porous media, namely the filter and the green body, to the filtration pressure ΔP (Pa). Using flow Equation 7.1 requires the knowledge of three physical parameters: viscosity of the filtrate μ (Pa.s) as well as the respective permeabilities of the filter K_s (m^2) and of the formed green body $K_{Ox/Ox}$ (m^2). The filtration transversal area A (m^2), the fiber volume fraction V_f (-), the filter and green body thicknesses, z_s and $\Delta z_{Ox/Ox}$ (m) respectively, also need to be assessed. This equation is applicable during a filtration where ΔP is assumed constant. It may also be applied to constant flow rate filtration by rearranging the terms. Values of all parameters were measured using a novel device emulating and characterizing properties of transverse infiltration fabrication. More details are given in (Scola et al., 2018).

$$q(t_i) = \frac{A \cdot (1 - V_f) \cdot \Delta P}{\left[\left(\frac{\mu \cdot z_s}{K_s} \right) + \left(\frac{\mu \cdot \Delta z(t_i)_{Ox/Ox}}{K_{Ox/Ox}} \right) \right]} \quad (7.1)$$

Equation 7.1 neglects the pressure drop caused by the fibrous reinforcement ΔP_{fiber} . A previous investigation (Scola et al., 2018) concluded that the pressure drop ΔP_{fiber} always remains negligible compared to the filtration pressure ΔP used in liquid injection processes. This occurs because the permeability of the fibrous reinforcement is six to seven orders of magnitude higher than those of green body and of the filter.

The green body thickness $\Delta z(t_i)_{Ox/Ox}$ increases with time and is the only non-constant term of Equation 7.1. The thickness increase is assumed to be linear since speed of particle deposition varies proportionally with regards to time and since sedimentation of particles is neglected. The thickness increase of the green body $\Delta z(t_i)_{Ox/Ox}$ is represented by Equation 7.2, where $(1-V_f)$ represents the fraction of the volume that can be occupied by the matrix, W (kg/m^3) represents the mass of deposited particles per volume of filtrate, A (m^2) is the filter surface, ε (-) is the typical matrix porosity and ρ_s (kg/m^3) is the density of the filtered particles. The parameter $V(t)$ (m^3) corresponds to the amount of collected filtrate at any given time t (s). Equation 7.2 also allows the determination of the degree of completion of a green body by measuring amount of filtrate retrieved from an injection mold.

$$\Delta z(t)_{Ox/Ox} = \frac{V(t)W}{A \cdot (1 - V_f) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s} \quad (7.2)$$

The collected filtrate volume $V(t)$ for an interval Δt can be obtained by Equation 7.3. Assuming a condition of no flow prior to the start of the process and assuming no green body is present at that time, $q(0) = 0$ and $\Delta z(0)_{Ox/Ox} = 0$ are used as initial conditions for calculation purposes.

$$V(t) = \sum_{i=0}^n q(t_i) \cdot \Delta t \quad (7.3)$$

The evolution of the filtration process can be described with the three proposed equations. Initial flow is calculated using Equation 7.1 with initial conditions listed above and choosing a time step Δt . Flow over the time step is assumed to be constant for calculation purposes. Equation 7.3 is then used to calculate the amount of filtrate produced over that period. Using the volume of collected filtrate in Equation 7.2 provides a new green body thickness which is used to calculate a new flow rate over another time step. Iterations are made until all the fluid is filtered.

7.4 Results

7.4.1 Fabrication of oxide CMCs with 3D interlock reinforcement

Flat CMC panels composed of one layer of 3D interlock woven fabric were inspected prior to characterization to detect flaws. Figure 7-4a to 7-4c show plates produced by RTM and FIP,

respectively. They exhibit a similar surface finish and both methods allowed to produce composites with similar in-plane tolerances of ± 1.0 mm. RTM-like fabrications resulted in plates averaging a thickness of $3.565 \pm .107$ mm while FIP fabrications produced plates with an average thickness of $3.462 \pm .110$ mm, which result in fiber volume fractions of $41.7 \pm 1.1\%$ and $43.4 \pm 1.3\%$ respectively.

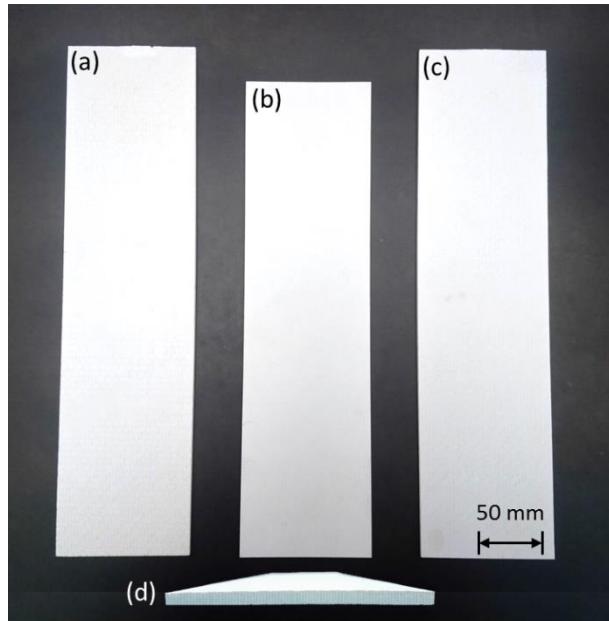


Figure 7-4 : Oxide CMC 3D interlock fiber made by (a) RTM-like process, (b)-(c) FIP and (d) cross-section of a 5 mm thick FIP plate

The equation set presented in Section 7.3 was used to compare the analytical model with experiments carried out to manufacture the samples listed in Table 7-1. Figure 7-5 shows a comparison between experimental filtrate volumes as a function of time for plates manufactured with the RTM-like process and the model predictions, under a 380 kPa filtration pressure using a slurry with 33 % vol. alumina particles in suspension. The proposed mathematical model is in good agreement with experiments. Experimental curve shows some variability due to the nature of the experiments and the difficulty to detect the initial filtration instant in a closed chamber. The mold cavity was filled at the beginning of each experiment using a RTM injector connected to the mold through a flexible PVC line. Filtration was assumed to start when the injector delivered a volume of slurry equal to the volume of the cavity and of the line. The line being changed between each experiment, its volume may have changed slightly between experiments. Therefore, an

approximation of the instant when the filtration began was made for every experiment and this may have influenced some of the scattering of experimental results observed in Figure 7-5.

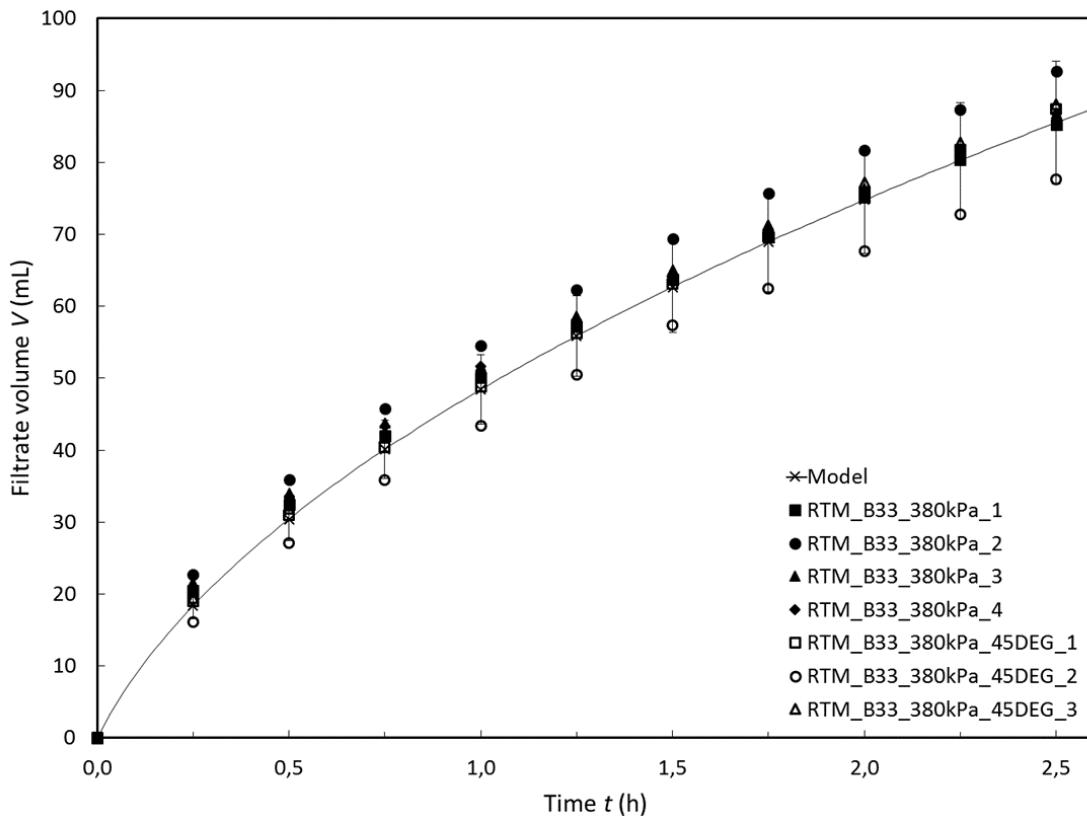


Figure 7-5 : Experimental filtrate volumes compared to the filtration model at 380 kPa with a 33 % vol. Al_2O_3 /vol. slurry

As the proposed equations can predict the filtrate volume, it can also estimate the time required to create a green body of a defined thickness. The model only accounts for the formation of the green body during filtration, not the time necessary for drying it. Figure 7-6 compares fabrication times of parts produced by RTM and by FIP to the model proposed for infiltration (Scola et al., 2018). The FIP experimental infiltration times are in good agreement with the proposed model, moreover the fabrication times are marginally shorter for the FIP process than for RTM-like conditions. This difference may be explained by the unique design of FIP molds. Figure 7-7a shows a classical RTM radial convergent injection which may be used for CMC production. This method results in high consolidation times as ceramic particles need to travel a long in-plane distance through a porous media that filters particles, progressively lowering its permeability. The same phenomenon occurs in RTM-like injections (Figure 7-7b). Even if the molds benefit from a transverse impregnation,

particles need to fill the void between injection channels built in the mold thus leaving in-plane injection in the process. FIP minimizes in-plane flows as the membrane exerts a uniform pressure on the slurry, thus resulting in a transverse infiltration of the media which is faster since it is the direction minimizing the infiltration distance. This method is particularly advantageous when producing thick oxide CMCs, as shown in Figure 7-4d.

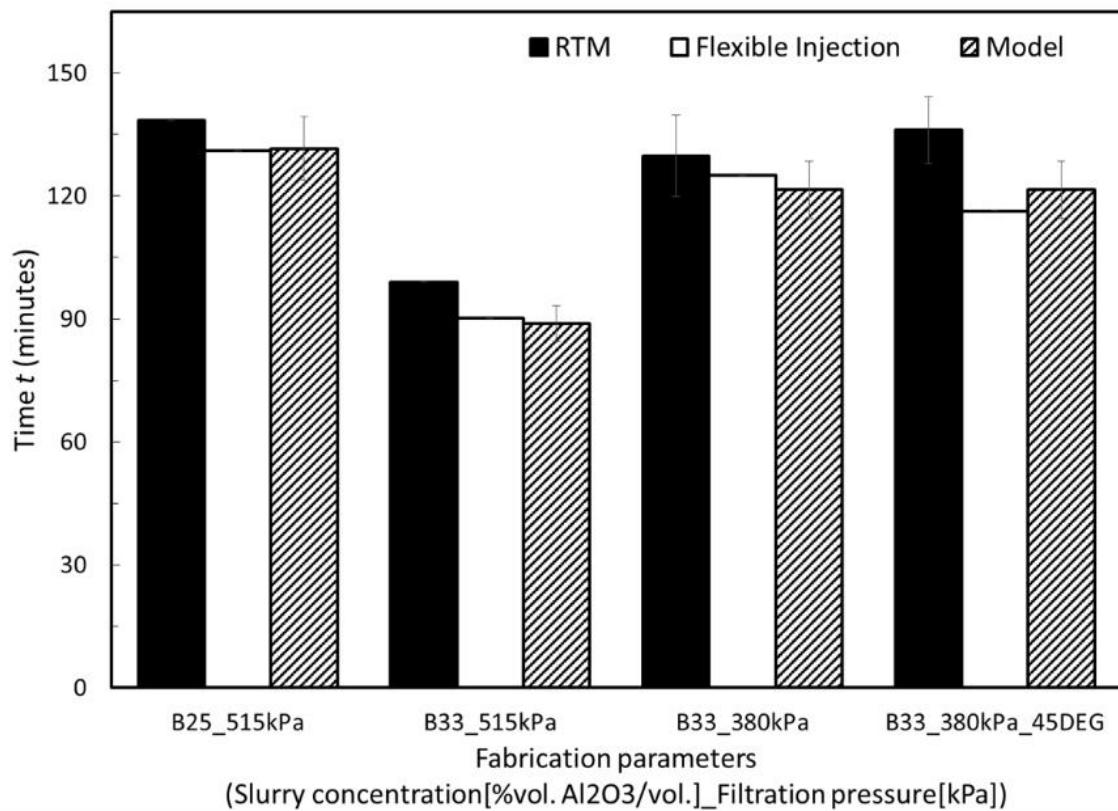


Figure 7-6 : Measured time to manufacture the composite flat panels used in this study compared to the time estimated by the produced model

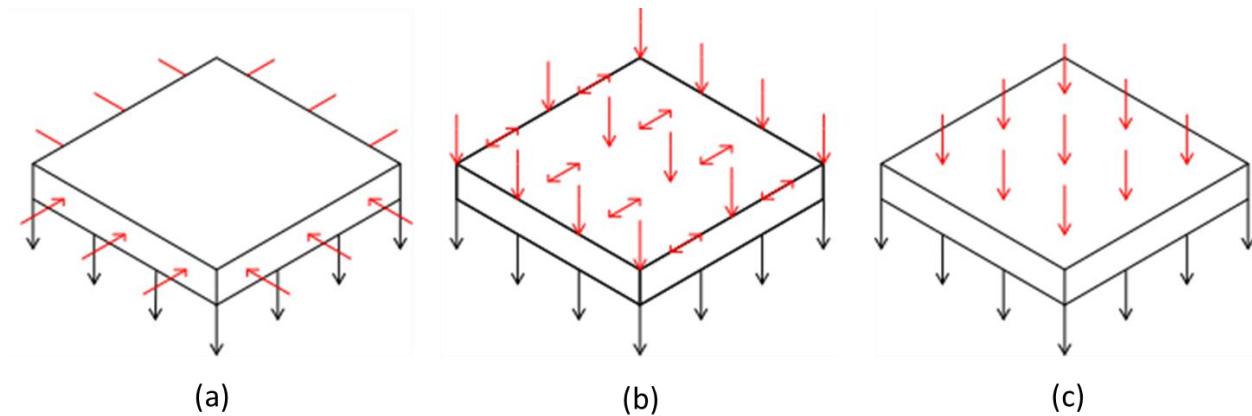


Figure 7-7 : Schematic of fabrication methods where red arrows represent the slurry flow and black arrows represent the filtration direction: (a) classical in-plane RTM injection, (b) RTM-like process and (c) Flexible Injection process

7.4.2 Characterization and mechanical properties of processed CMCs

7.4.2.1 Porosity and pore distribution

Oxide CMCs achieve satisfactory performance and damage tolerance if the individual particles composing the matrix network are well-bound together and if the residual porosity of the composite is between 20 to 35%. This amount of porosity is achieved for a matrix porosity level in the 30 to 40% range (Levi, Carlos G. et al., 1998; Mattoni, Yang, Levi, & Zok, 2001; Zok & Levi, 2001). Further reduction of the porosity results in a diminution of tensile strength and a loss of the damage tolerant behaviour of the composite (Mattoni et al., 2001). The microporosity of oxide CMCs results in a unique microstructure that enables crack deflection mechanisms resulting in a damage tolerant behavior. On the other hand, a higher composite porosity due to poor impregnation of the fibrous reinforcement leads to large macropores, resulting in composites with low mechanical strength, which are unable to support off-axis and interlaminar stresses.

Figure 7-8 shows the porosity and cumulated porosity distributions by pore diameter, in samples produced by RTM-like and FIP. Distributions are similar from one process to the other and between samples produced by a given method. It is possible to identify two categories of pores by correlating results to SEM observations: micropores, as defined by the International Union of Pure and Applied Chemistry, with diameters less than $0.1 \mu\text{m}$ that create the desired microstructure of the composite and macropores with diameters greater than $0.1 \mu\text{m}$ that correspond mainly to cracks

resulting from the sintering process, which are unavoidable to obtain the composite. The distribution of the microporosity is centered around $0.06\text{ }\mu\text{m}$ and corresponds to about 80% of the total pore volume. The remainder of composite void is composed of pores ranging from 0.1 to $400\text{ }\mu\text{m}$. For pores larger than $400\text{ }\mu\text{m}$, the limit of the mercury intrusion porosimeter is reached; this explains the upper bound limit of the measurements on the graphs. The global porosity content of the samples was assessed for both manufacturing methods using mercury porosimetry and water weighing. All results are summarized in Table 7-2. Both measurement methods result in a similar porosity content of $\sim 24\%$. Porosity measured in water appears as a suitable porosity content measure. Although the samples used for mercury porosimetry are much smaller than the representative elemental volume of the fibrous reinforcement, the measured global porosity level appears to be representative of the porosity level of the tested material.

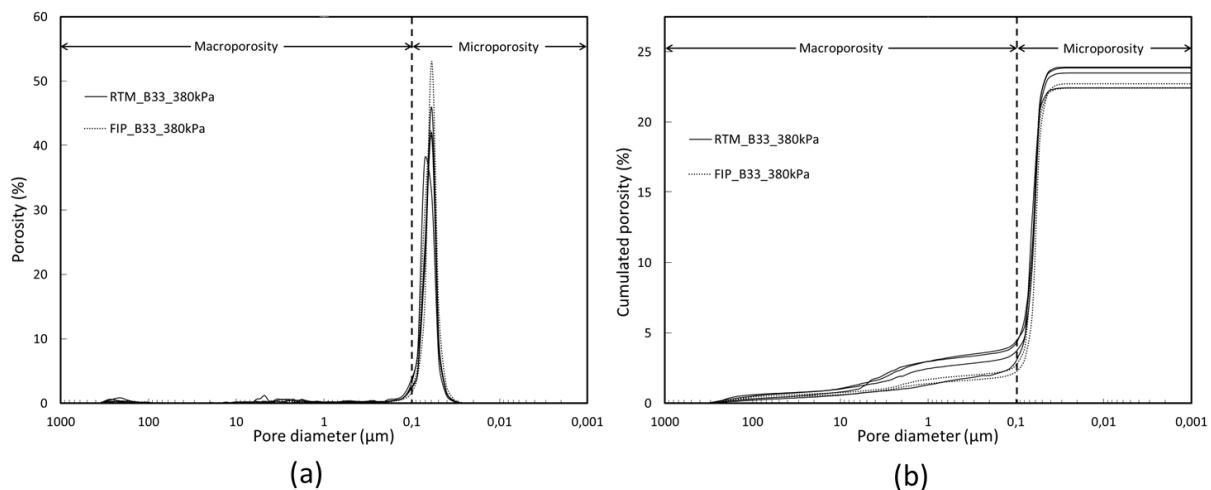


Figure 7-8 : (a) Porosity and (b) cumulated porosity as a function of the pore size distribution for Nextel610/Alumina 3D interlock fabric

Table 7-2 : Pore size comparison, measured by water and mercury intrusion porometry, between FIP and RTM manufactured parts

Sample	ASTM B962 porosity (%)		MI porosity (%)	
	ϕ_{ASTM}	$t_{95\%}(\phi_{ASTM})$	ϕ_{MI}	$t_{95\%}(\phi_{MI})$
RTM_B33 (5 panels ; 5 samples)	25.5	0.5	23.4	0.7
FIP_B33 (3 panels ; 3 samples)	24.3	1.3	22.6	0.5

Results also tend to suggest the amount of porosity obtained through FIP is marginally smaller than of samples manufacture through RTM. As seen in Section 7.1., FIP eases the manufacturing of CMCs through a transverse impregnation of the fibrous reinforcement and this may explain these results as a uniform filtration pressure creates a more homogenous material. As validated through microtomography, most macropores detected are cracks generated during the sintering process and small dry zones in the mesh rather than large spherical pores, meaning the material was damaged during the process and not fully densified. Using a voxel size of $0.5 \mu\text{m}$ and image correlation, intra mesh porosity and sintering cracks account for $7.5 \pm 1.4\%$ and $3.6 \pm 0.7\%$ of the global composite porosity, respectively. Macroporosity, on the other hand, accounts for $1.0 \pm 0.4\%$ of the global composite porosity. The difficulty in obtaining a matrix without that sort of damage is amplified by the use of three-dimensional reinforcements. During sintering, a large volumetric shrinkage occurs in the matrix following the closure of the porosities. Stacks of 2D fabrics fix the dimensions of a part in two main directions, namely the warp and weft directions. However, a third main direction remains, the transverse direction, which allows shrinkage without the generation of internal stresses and the closing of certain small pores. On the other hand, 3D reinforcements have a final geometry dictated by the dimensions of the fibrous preform. During sintering, the shrinkage generates internal stresses as the transverse shrinkage is limited by the presence of the interlock weave. The presence of reinforcement in the transverse direction may then result in the appearance of sintering cracks in the final composite that are acceptable only if they are not detrimental to the mechanical behavior of the composite and if they do not counteract the benefits of a 3D interlock reinforcement.

7.4.2.2 Tensile behavior in the warp (0°) direction

The composites produced by FIP exhibit nearly linear stress/strain curves (shown on Figure 7-9). This behavior up to failure is common to all-oxide composites (B. Ruggles-Wrenn, Mall, Eber, & B. Harlan, 2006; Ruggles-Wrenn, Musil, Mall, & Keller, 2005; Zawada, Hay, Lee, & Staehler, 2003; Zok & Levi, 2001). A closer look at the mechanical response makes it possible to distinguish three areas on the tensile curves. A first linear domain, which correspond to the elastic domain of the composite, is visible on all curves. As opposed to organic matrix composites, testing standards for CMCs do not give indications on how to measure Young's modulus. Therefore, Young's modulus of the composite was measured by using a linear regression passing through the origin and being a best-fit of the measured data up to a strain of 0.02%. That strain was selected as all samples tested exhibited a linear behavior in the domain selected. The end of the elastic domain corresponds to the damage threshold of the material. At that point, the propagation of pre-existing cracks caused by the elaboration process or fiber/matrix decohesion occurs which results in irreversible damage to the matrix. The stress and strain at the damage threshold deduced from the tensile curves are 46 ± 7 MPa and 0.04 ± 0.01 %, respectively. From that moment, a second quasi-linear domain appears on the tensile curves. In this domain, damages in the matrix accumulate reducing the stiffness of the composite and thus decreasing the slope on the stress-strain graph. A second deflexion of the curve, at the end of the second domain, marks a second threshold of damage in the material and the beginning of a third domain in the tensile curves. That second deflection may not be seen on every test sample. It is hypothesised that the slope modification is caused by the first damage of the fibers that start breaking under the mechanical loading.

The average values of ultimate tensile stress, elongation at rupture and Young's modulus for both composite manufacturing methods under tensile load are reported in Table 7-3. Their mechanical responses for both processing methods are almost identical, which seems to indicate that both methods produced similar composites. The mechanical properties measured on FIP composites are, at least, equivalent to the ones measured on all-oxide composites, reinforced with Nextel 610 fibers, reported in the scientific literature (B. Ruggles-Wrenn et al., 2006; Heathcote, Gong, Yang, Ramamurty, & Zok, 1999; Mattoni et al., 2001). However, CMCs described in the literature do not exhibit exactly the same porosity distribution and fiber volume fraction. Moreover, these CMCs are produced using different processes than those featured in this study, thus making the comparison difficult.

Table 7-3 : Comparison of the measured mechanical properties measured in the warp direction for RTM-like and FIP methods

Sample	Young's Modulus (GPa)		Ultimate Strength (MPa)		Strain at rupture (%)	
	E	$t_{95\%}(E)$	σ_{\max}	$t_{95\%}(\sigma_{\max})$	ε_{\max}	$t_{95\%}(\varepsilon_{\max})$
RTM_B33 (3 panels ; 7 samples)	94.5	5.9	243.7	4.5	0.38	0.02
FIP_B33 (2 panels ; 5 samples)	94.5	6.8	240.2	13.5	0.38	0.03

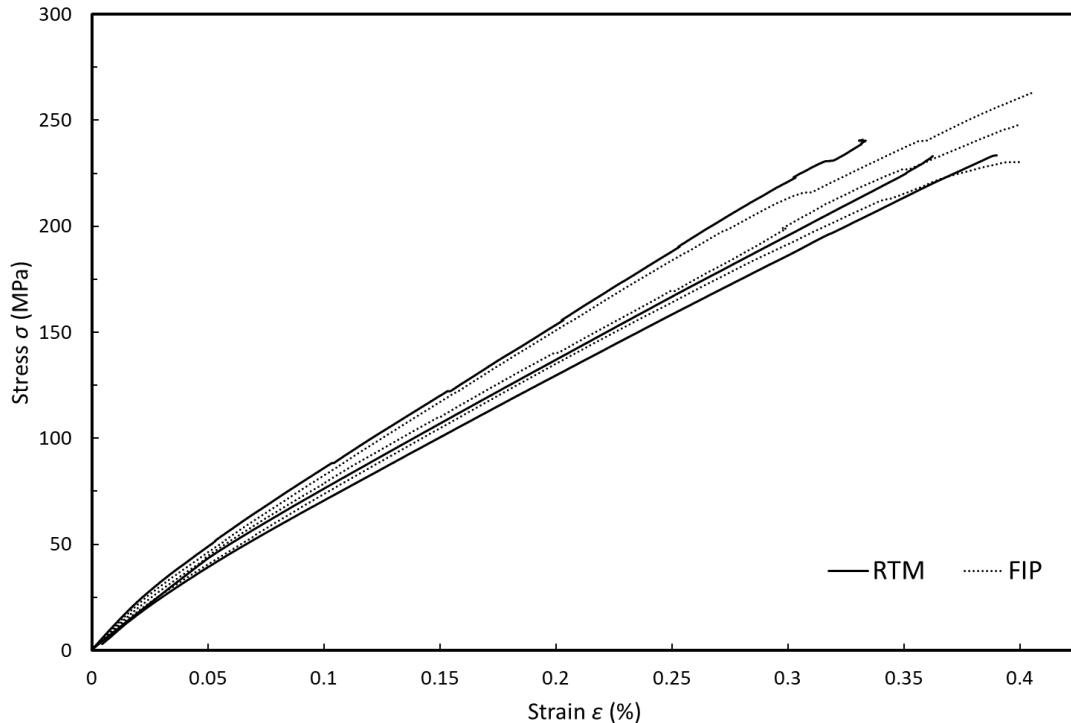


Figure 7-9 : Comparison between the tensile behaviour (maximum, average, minimum) of Nextel610/Alumina composite produced through RTM and FIP for solicitation in the warp (0°) direction

7.4.2.3 Tensile behavior in the off-axis $\pm 45^\circ$ direction

Off-axis composite stress-strain curves under monotonic tensile loading are shown in Figure 7-10. In the $\pm 45^\circ$ direction, the mechanical response of the tested specimens features two domains: a first linear segment that represents the elastic region of the material and a curved second segment. As expected for composites, the measured Young's modulus and ultimate tensile strength in this

direction are lower than in the warp direction while the material exhibits a greater inelastic strain as reported in Table 7-4. Once again, parameters resulting from both studied fabrication process are similar, which is coherent as both methods produce similar microstructures. Damage tolerance in all-oxide CMCs is obtained through a weak matrix method which implies that the matrix is the first element to be damaged during loading and causes the loss of elasticity in the material. Thus, similar microstructures should lead to similar mechanical responses. The measured damage threshold in the $\pm 45^\circ$ direction is 35 ± 8 MPa, which makes it nearly identical to the one in the warp direction considering the scattering of the estimated thresholds. This result validates that the first damage measured in the composite occurs in the matrix and that the threshold should remain the same regardless of the loading direction.

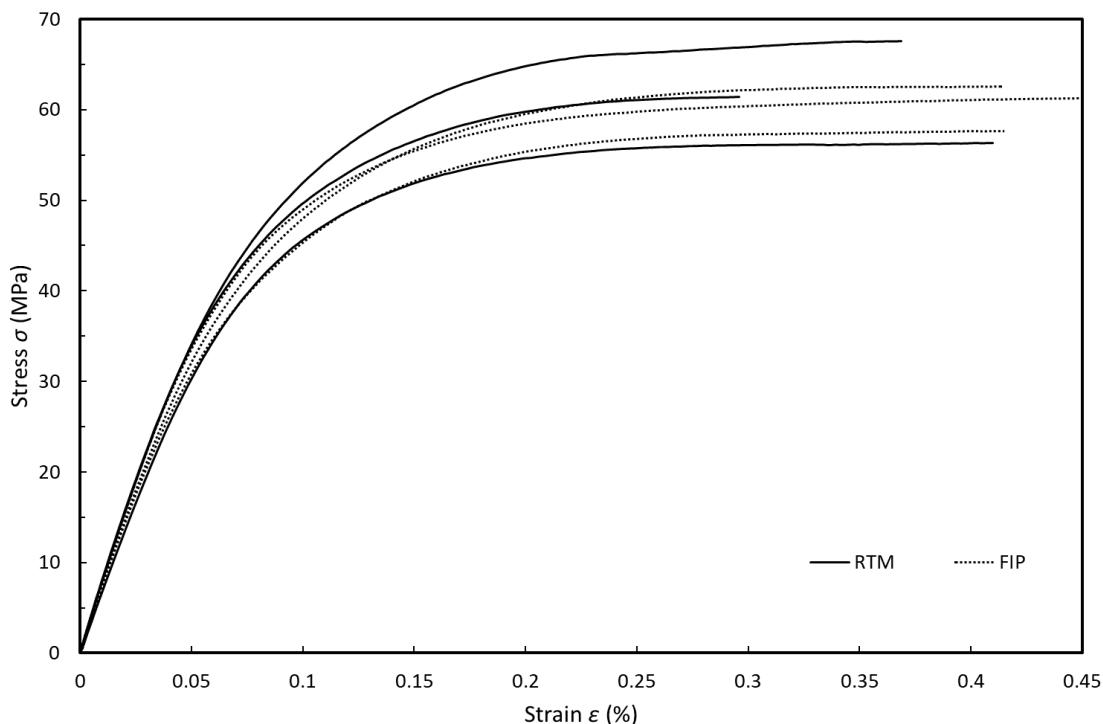


Figure 7-10 : Comparison between the tensile behaviour (maximum, average, minimum) of Nextel610/Alumina composite produced through RTM and FIP for solicitation in the off-axis $\pm 45^\circ$ direction

Table 7-4 : Comparison of the measured mechanical properties measured in the off-axis $\pm 45^\circ$ direction for RTM-like and FIP methods

Sample	Young's Modulus (GPa)		Ultimate Strength (MPa)		Strain at rupture (%)	
	E_{45}	$t_{95\%}(E_{45})$	σ_{\max}	$t_{95\%}(\sigma_{\max})$	ϵ_{\max}	$t_{95\%}(\epsilon_{\max})$
RTM_B33_45DEG (2 panels ; 12 samples)	70.6	2.4	57.4	3.0	0.33	0.06
FIP_B33_45DEG (1 panel ; 6 samples)	71.0	2.8	57.1	3.6	0.35	0.08

Conclusion

In this work, ceramic matrix composite flat panels were produced using two single injection processing methods. A well-known RTM-like process and a novel process named Flexible Injection Process were compared to assess the properties of parts made with the newer processing method and incorporating a 3D interlock oxide reinforcement. First, the manufacturing times of the flat panels were compared amongst themselves and were also compared to the time predicted by a model derived in a previous study. In a later stage, composites produced by the two manufacturing methods were characterized and tested to validate that FIP method produces thermostructural parts that are at least equivalent to those already being processed by other conventional methods. The following main findings resulted from these experiments:

1. Even by using a RTM-like mold that facilitates the impregnation of the fiber by promoting the injection in the transverse direction, the FIP process is marginally faster. The model proposed for slurry infiltration in the fiber preform shows a better fit with the FIP process. It was also noted that, while the RTM mold optimization process was easy for the flat panel geometry used in this work, such optimization remains difficult for complex parts, making tooling production a challenge. FIP tooling does not require any major modifications to produce near-net-shape and larger parts with a complex geometry.
2. The microstructures of fabricated composites, as assessed by mercury intrusion porosimetry, were similar for both fabrication methods. The similar porous matrix network makes FIP a viable process for manufacturing CMCs.
3. Tested samples produced by RTM and FIP had identical mechanical behaviors, resulting in a Young's modulus of 94.5 ± 6.4 GPa and a ultimate strength of about 240 MPa, at a fiber

volume fraction of 40%. These results correlate with the expected mechanical results obtained for all-oxide composites.

Research efforts are now focused on creating multi-scale mathematical models to predict the 3D flow behavior in complex shape parts molded with the FIP process.

Acknowledgements

The authors wish to thank the Safran Group and the Canada Research Chair program for funding this investigation and the fabrication of a first FIP mold dedicated to CMC processing. Safran Group is also thanked for providing all the material used for the experiments. The contributions of the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC), of the *Fonds Québécois pour la Recherche sur la Nature et les Technologies* (FQRNT), of the Canada Foundation for Innovation (CFI) and of the *Ministère de l'Éducation et de l'Enseignement Supérieur du Québec (MEES)* to the infrastructure and expenses of the composite laboratory are also gratefully acknowledged. The authors also kindly acknowledge the contribution of Edith-Roland Fotsing, William Duby, Vincent Herb and William Ros for their support in the present work.

CHAPITRE 8 DISCUSSION ET RECOMMANDATIONS

Le présent chapitre est divisé en trois sections distinctes où seront présentés commentaires et recommandations suite à la finalisation du projet de thèse présenté dans ce document. La première section aborde les matériaux utilisés au cours de la thèse en supposant que l'injection flexible sera utilisée pour la production de composantes de grandes dimensions et possédant une géométrie complexe. La seconde section abordera l'étape du séchage du composite qui est essentielle à l'obtention d'un matériau présentant une bonne santé matière dans un temps raisonnable sur le plan industriel. La troisième et dernière section aborde l'utilisation de l'appareil de caractérisation expérimentale et de l'injection flexible dans un contexte industriel pour la production de pièces plus complexes.

8.1 Choix des matériaux utilisés

8.1.1 Choix et propriétés du filtre

La filtration, lors du processus de fabrication de composites à matrice céramique, vise à séparer les particules d'alumine d'un fluide porteur acide comportant aussi un polymère dissous. Le processus de filtration se produit grâce à l'imposition d'une pression transmembranaire (différentiel de pression de part et d'autre du filtre) qui provient de la gravité, d'une mise sous pression du fluide dans une enceinte étanche et d'une dépression en sortie.

Lors d'une filtration sur membrane, aussi nommée filtration sur gâteau, les particules peuvent créer différents réseaux lors de leur contact avec le filtre. Le réseau créé dépend principalement de la taille et de la forme des pores, de la taille et de la forme des particules et de la vitesse des particules entrant en contact avec le filtre. Cette vitesse est, quant à elle, dictée par la perméabilité du filtre ainsi que par la pression transmembranaire. Trois principaux réseaux peuvent être envisagés (voir Figure 8-1) :

- a) Le diamètre moyen des particules est supérieur à la taille moyenne des pores et les particules sont donc efficacement retenues. Cependant, le diamètre des pores étant réduit, la faible perméabilité du filtre entraîne généralement des temps de filtration longs.
- b) Le diamètre des particules est similaire au diamètre moyen des pores. Les pores sont alors susceptibles de s'obstruer causant ainsi l'arrêt de la filtration puisque le fluide n'arrive plus

à être évacué de manière efficace. Cette situation est, en pratique, peu fréquente en raison des problèmes de filtration qu'elle peut entraîner.

c) Le diamètre des particules est faible devant le diamètre moyen des pores du filtre. Dans cette situation, il existe deux cas de figure. Si la suspension à filtrer est faiblement chargée, les particules peuvent facilement traverser les pores sans être retenues, ce qui implique qu'il n'y a pas de filtration. Cependant, dans le cas d'une suspension fortement chargée, un phénomène d'encombrement est visible. Les particules forment alors des ponts au niveau du filtre ce qui empêche le passage subséquent d'autres particules, sans empêcher cependant l'évacuation du fluide à travers le réseau poral créé par l'agglomération de particules. Cette situation est celle présente lors de la filtration de particules pour la fabrication de composites par injection flexible.

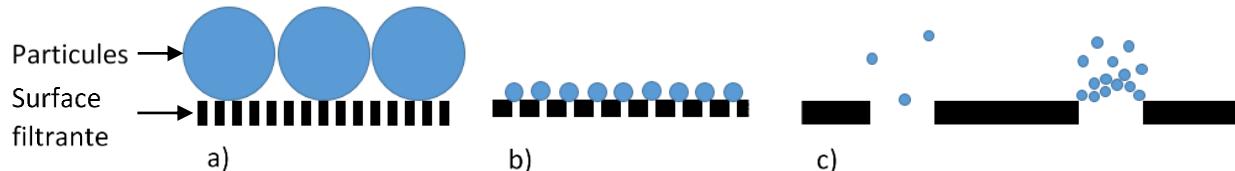


Figure 8-1 : Principales configurations de particules lors de filtration à travers un filtre

Il a aussi été démontré que le filtre n'intervient qu'en début de filtration. Lorsque le phénomène de pontage est terminé, les nouvelles particules filtrées ne sont plus en contact avec le filtre, mais avec les particules déjà accumulées dans le gâteau qui a une perméabilité inférieure à celle du filtre comme l'illustre la Figure 8-2. Il est alors évident que le filtre n'intervient que lors des premiers instants de filtration et que le gâteau prend ensuite le relai en agissant comme un filtre naturel.

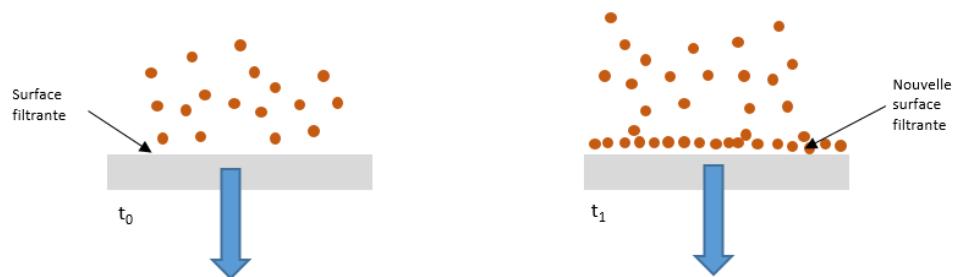


Figure 8-2 : Définition de surface filtrante

Ainsi, un filtre optimal pour la fabrication de CMC doit répondre à deux besoins principaux : il doit retenir les particules de céramique et il doit permettre l'évacuation rapide du fluide porteur. Tel que mentionné dans les Chapitres 4, 6 et 7, la membrane filtrante retenue pour le projet est le *Porex PM-0130*. Cette membrane répond parfaitement au premier besoin comme le démontre la Figure 8-3. Il est, en effet, impossible de retrouver des particules dans le filtrat suite à des mesures en rhéologie et en analyse granulométrique. Cependant, une piste d'amélioration demeure quant à la vitesse d'évacuation du fluide. Le filtre possédant un comportement hydrophobe, il est nécessaire de déployer une pression transmembranaire pour initier le mouvement du fluide et son évacuation. Cela peut rapidement devenir problématique surtout en fin de filtration lorsque tout le fluide a été filtré. À ce moment, la membrane entre en contact avec le composite et n'exerce plus de pression sur le fluide. Seule la dépression causée par le vide participe à la génération d'une pression transmembranaire, mais la pression de vide est plus faible que la pression d'intrusion d'eau dans le filtre. L'ensemble des pores reste alors engorgé d'eau ce qui ralentit le processus de séchage. Ce phénomène sera abordé en de plus amples détails dans la section suivante. De plus, le ratio du diamètre des pores vis-à-vis le diamètre des particules se situe présentement aux alentours de trois. Aucune étude de sensibilité n'a cependant été effectuée pour mesurer l'impact d'une modification de ce ratio sur la vitesse d'écoulement du fluide. L'augmentation de ce ratio entraînerait aussi une augmentation importante de la perméabilité du filtre et ainsi de la vitesse initiale du processus. L'augmentation de la taille des pores du filtre pourrait aussi permettre un séchage plus rapide puisque cette augmentation entraîne une diminution de la pression d'intrusion de l'eau dans les filtres hydrophobes. Ainsi, une dépression d'une atmosphère pourrait être suffisante pour maintenir un mouvement du fluide présent dans les pores du composite. Des tests préliminaires ont été effectués avec un filtre (*Porex PM-0530*) présentant un ratio de seize (16). Alors qu'un grand nombre de particules semblent traverser le filtre lors des premiers instants de la filtration, les particules semblent pouvoir former des ponts (voir Figure 8-1c) après un certain temps afin de laisser s'écouler le fluide porteur sans entraîner de nouvelles particules. Connaissant l'existence de filtres de porosité intermédiaire, il est possible de s'imaginer améliorer le rendement du processus par un choix de filtre plus judicieux.

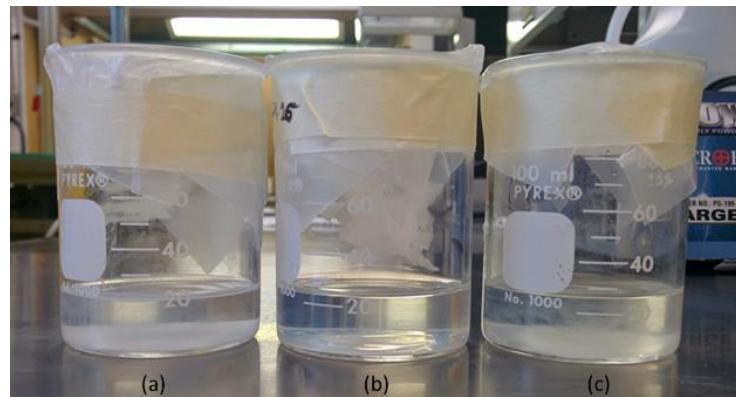


Figure 8-3 : Filtrats provenant de filtrations réalisées avec un filtre *Porex PM-0130* et faites à partir d'une suspension chargée à (a) 10%, (b) 25% et (c) 40%

Le filtre retenu pour cette thèse présente un autre défi technologique important. Le filtre demeure difficile à mettre en forme en raison de son épaisseur et de son importante rigidité. Il demeure réaliste de l'utiliser pour des pièces présentant une seule courbure, mais il est impossible de concevoir son utilisation pour des pièces à doubles courbures qui sont fréquentes dans la conception des moteurs actuels. À l'heure actuelle, le manufacturier ne propose pas de filtre ayant une largeur supérieure à 300 mm dans son catalogue. Bien que les membranes à base de PTFE puissent être soudées ensemble pour augmenter leur largeur, des tests préliminaires n'ont pas démontré que cette opération est viable pour les procédés de mise en forme de composites. La porosité des filtres aux alentours de la soudure est fortement diminuée et le fini de surface est lui aussi affecté, ce qui risque de rendre la filtration complexe dans ces zones et de laisser des marques visibles sur la surface de la pièce. La conception de filtres pour des pièces complexes demeure un facteur limitant, peu importe le procédé utilisé. Plusieurs pistes d'amélioration seraient envisageables pour contrer cette limitation. Il est, dans un premier temps, possible de changer la configuration du filtre (matériau, épaisseur, porosité, taille de pores, dimensions maximales, etc.) afin d'obtenir un filtre plus facilement utilisable dans le contexte de production de matériaux composites par voie liquide. Il demeure toutefois que le nouveau filtre doit répondre à l'ensemble des autres besoins des concepteurs et il doit aussi pouvoir être maintenu en position dans les moules ce qui complexifie la conception d'outillage. Une amélioration possible serait envisageable par la conception de contre-moules poreux permettant l'élimination de la nécessité d'un filtre dans l'assemblage du moule. Cette méthode est déjà utilisée dans les procédés *slurry cast* pour les métiers de la céramique traditionnelle. Une barbotine est alors versée dans un moule en plâtre qui permet la filtration et

l'élimination d'eau par les parois du moule. Bien qu'il apparaisse évident qu'il n'est pas envisageable d'utiliser des moules de plâtre pour la fabrication de composantes aéronautiques, certains systèmes de résines poreuses existent pour la fabrication de moules. Il demeure cependant difficile d'utiliser ces systèmes de résine en milieu industriel en raison de leur forte toxicité et de la difficulté à les entretenir. Il est aussi possible d'entrevoir que la résolution de cette problématique passe par une meilleure compréhension des phénomènes physiques liés à la filtration. Pour l'instant, l'intégralité du renfort fibreux repose sur la surface filtrante. C'est ce point particulier qui génère les problématiques de mise en forme du filtre. En étudiant davantage les mécanismes de filtration, il serait possible de déterminer si cette approche est la bonne ou s'il est possible de réduire l'aire de filtration du moule en conservant une consolidation totale de la pièce résultante.

Aussi, le filtre sélectionné présente un comportement viscoélastique qui implique le fluage du matériau au cours de la filtration ce qui peut avoir un impact sur les tolérances géométriques de la pièce produite et qui peut, dans certains cas, affecter l'étanchéité du moule. Il a aussi été démontré que le filtre peut présenter des déformations permanentes à la suite d'une série de filtrations (Figure 8-4). Ces déformations sont causées par l'effort nécessaire à la fermeture du moule et à la compaction locale du filtre pour éviter les écoulements plans dans celui-ci. Ces déformations entraînent un endommagement du réseau poral du filtre et changent fortement sa perméabilité locale. Alors que ce phénomène n'a pas été dommageable pour la fabrication de plaques au cours de la thèse, l'insertion d'une grille drainante avec des trous de plus faible diamètre ou l'usinage d'un système de drainage dans le moule permettrait d'éliminer la déformation plastique du filtre puisque ce phénomène pourrait avoir des conséquences néfastes sur la fabrication de pièces ayant une géométrie plus complexe. Il sera aussi nécessaire dans des travaux futurs de modifier le système de fermeture des moules d'injection flexible afin de limiter la déformation du filtre et son mouvement lors du serrage. Cette opération serait possible en utilisant différents moyens de fermeture sur le moule plutôt qu'un seul ensemble de vis devant assurer la compaction des joints d'étanchéité de la membrane flexible et du filtre.



Figure 8-4 : Filtre Porex PM-0130 présentant une déformation et un endommagement de son réseau poral après une série de filtrations comme le montre le pourtour du filtre

8.1.2 Suspensions d'alumine

Un travail de recherche important a été réalisé par l'associée de recherche Catherine Billotte sur la stabilité des suspensions d'alumine optimisées pour les processus d'injection. Les suspensions utilisées actuellement sont stables et produisent une matrice dense et de porosité contrôlée. Un essai de sédimentation mené sur 7 jours n'a pas démontré un changement de viscosité du surnageant ce qui permet de conclure que la sédimentation n'affecte pas les suspensions utilisées. De plus, il n'y a pas d'effet d'agglomération de particules, même lorsque la suspension n'est pas maintenue sous agitation mécanique. Ceci est confirmé expérimentalement par l'absence de changement important dans la viscosité des suspensions. Ces résultats rendent les suspensions utilisées particulièrement intéressantes pour l'injection.

Les travaux de Catherine Billotte (Billotte, C., Fotsing, E.-R., & Ruiz, E., 2017) concluent aussi que la solution de PVA utilisée comme liant dans les barbotines est, lorsqu'en solution, partiellement responsable de la stabilité des suspensions d'alumine puisque les longues chaînes du polymère permettent un encombrement stérique repoussant les particules d'alumine les unes des autres. Il est conclu qu'il est possible de réduire la quantité de PVA à 3% de la masse de particules en suspension tout en conservant une suspension stable. Cette conclusion n'est cependant pas applicable à la fabrication de composites. Lors des fabrications, une partie du PVA en solution n'est pas retenue par le filtre actuel et se retrouve alors filtrée et évacuée par le filtre. Le PVA restant permet de lier temporairement les particules d'oxyde entre la sortie du moule et le frittage de la pièce. Une diminution de la concentration de PVA cause une décompaction importante de la pièce en sortie de moule à cause du retour élastique, ce qui conduit à un endommagement de sa

microstructure. Il est alors recommandé de maintenir une quantité de PVA supérieure au minimum permettant la stabilité de la suspension d'alumine afin de s'assurer qu'une partie du liant puisse rester dans la pièce pour assurer sa stabilité géométrique préfrittage.

Au cours de ce projet de thèse, un facteur d'originalité est la production de pièces à partir de suspensions fortement chargées. L'augmentation du taux de charge se traduit, en contexte industriel, en une diminution de la quantité de fluide porteur injecté. Il y a donc moins de fluide à filtrer ce qui rend l'opération, en théorie, plus rapide et plus efficace. Bien que d'autres travaux devront être faits pour appuyer cette conclusion, il semble que l'augmentation du taux de charge puisse ralentir la filtration et même empêcher la production d'un composite. Lorsqu'une suspension fortement chargée est filtrée, un phénomène de filtration parasite peut arriver tel que montré à la Figure 8-5. Les particules ne s'accumulent pas à l'intérieur du milieu fibreux, mais bien au-dessus de celui-ci. Ce phénomène n'a été aperçu que sur les filtrations faites avec des suspensions à plus de 25% de charge volumique. Il est supposé qu'à de fortes concentrations volumiques, la quantité de particules arrivant rapidement au niveau du renfort fibreux est suffisante pour créer un effet de pontage (Figure 8-1c) pour ainsi créer une accumulation de particules sur le renfort. Il est possible de supposer que cet effet puisse être contrebalancé en diminuant la pression de filtration, ce qui réduirait le débit initial des particules. Cette affirmation n'a cependant pas été validée par des essais expérimentaux mettant en évidence le couplage débit - concentration pouvant causer cette situation. Il est donc possible d'imaginer qu'il existe un schéma d'injection optimal qui fournirait un couple de vitesse d'injection et de concentration volumique produisant une consolidation plus rapide que les solutions actuelles.

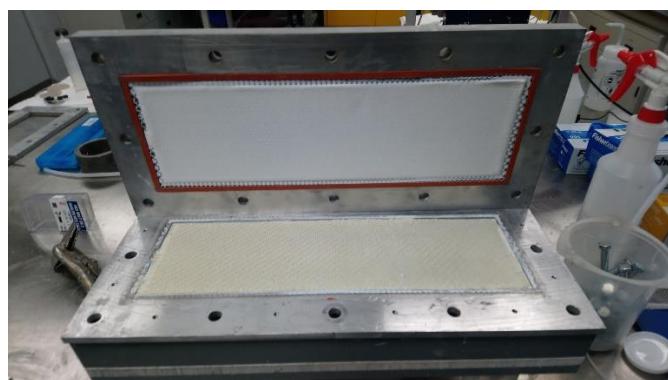


Figure 8-5 : Filtration des particules d'alumine par le renfort fibreux démontrée par la présence d'une accumulation importante de particules au-dessus du renfort

Il a aussi été mentionné à plusieurs reprises que la tolérance à l'endommagement des composites à matrice céramique provient de leur matrice poreuse. Il est donc important de créer une matrice suffisamment faible pour permettre la déviation des fissures tout en restant assez rigide pour reprendre certains chargements hors plan. Un moyen d'améliorer la résistance des matrices est de réduire leur porosité sans augmenter leur cohésion avec le renfort. Il serait donc inefficace d'augmenter le temps de frittage. Cependant, un moyen efficace serait d'utiliser des suspensions bimodales où de petites particules peuvent remplir les espaces laissés par les particules de plus gros diamètre. L'injection de ce type de suspension pourrait aisément se faire à l'aide de l'injection flexible si l'augmentation de la résistance de la matrice devient un besoin.

8.1.3 Choix de la membrane flexible

Au cours de la campagne expérimentale sur le moule d'injection flexible, deux types de membranes flexibles ont été utilisés : une membrane de silicium renforcée similaire à celle utilisée pour l'injection flexible avec des résines organiques et une membrane de silicium non-renforcée. La membrane de silicium non-renforcée a été choisie en raison de son aspect translucide qui permettait de voir la progression du front de barbotine lors de l'injection et d'observer visuellement la filtration. Elle a aussi permis de constater que l'utilisation d'une membrane plus rigide améliore le processus de fabrication puisque celle-ci se déforme de manière plus uniforme et plus prévisible (voir Figure 8-6 et Figure 8-7) à tous coups. Les Figures 8-6 et 8-7 démontrent la déformation d'une membrane non renforcée lors de deux fabrications distinctes. Bien qu'il s'agisse de la même membrane, le patron de déformation varie entre les expériences ce qui n'assure pas une force de compaction adéquate de manière répétable. La membrane renforcée applique, quant à elle, une pression plus constante sur la barbotine à filtrer et ultimement sur le composite final. Lors de l'assemblage du moule, la membrane doit être mise sous tension et la membrane renforcée est plus tolérante aux écarts de tension locaux dans les boulons qui peuvent être générés lors de la fermeture du moule et la déformation demeure uniforme et moins aléatoire ce qui résulte en une meilleure santé matière.



Figure 8-6 : Déformation non uniforme et non souhaitable d'une membrane non-renforcée en cours d'injection



Figure 8-7 : Déformation uniforme et souhaitable d'une membrane non-renforcée en cours d'injection

L'interrogation la plus fréquente sur le procédé d'injection flexible concerne la durée de vie des membranes flexibles. La durée de vie des membranes utilisées pour la mise en forme de composites à matrice céramique est déjà considérée plus longue que celle des membranes utilisées avec des composites à matrice organiques puisque celle-ci n'a pas à supporter un cycle thermique nécessaire à la cuisson des résines. Il est toutefois noté que la membrane renforcée a mieux réagi en environnement acide et abrasif puisqu'elle ne présentait aucun signe d'usure après plus d'une dizaine d'injections alors qu'il était possible d'observer la présence de fissuration sur la membrane non-renforcée probablement causée par l'endommagement due à la forte acidité de la solution à filtrer. De plus, d'autres projets de recherche (Causse, 2011; Daqoune, 2007; Ferreira-Benevides, 2011; Renaud, 2016; Shebib-Loiselle, 2013) ont mis en évidence la possibilité de créer des membranes renforcées de grande dimension sans avoir de limite géométrique.

8.2 Séchage

L'étape la plus longue de la production de CMC par voie liquide est l'étape de séchage. Comme mentionné précédemment, au moment où la membrane entre en contact avec le composite, le fluide ne perçoit plus que la dépression produite en sortie de moule, ce qui n'est pas suffisant pour l'extraire du réseau poral du composite. Il est donc possible d'assumer qu'en fin de filtration l'intégralité des pores est gorgée d'eau. Il est, à ce moment, impossible d'ouvrir le moule puisque

le liant servant à maintenir la géométrie du composite est encore dissous dans la solution aqueuse engorgeant les pores du composite. L'ouverture du moule à ce moment résulterait en une décompaction du composite sous forme de retour élastique de la préforme. Il est donc essentiel de sécher le composite au maximum avant de le sortir du moule de façon à ce que son taux d'humidité se rapproche de sa saturation irréductible. Cette saturation correspond à une quantité de liquide qui est présente dans des domaines isolés du réseau poral et qu'il est impossible de sortir par une action mécanique. Le liant est alors sec et retient le composite lors du processus de démoulage.

Un moyen de réduire la saturation en eau d'un milieu poreux est le *deliquoring*. Un gaz est alors poussé dans le milieu poreux afin de déplacer mécaniquement l'eau présente dans les pores. Le liquide est déplacé d'un pore lorsque la pression du gaz dépasse une valeur minimale nommée pression d'entrée capillaire P_{ce} pour une restriction de pore de diamètre $d_{pore,neck}$. Une augmentation de la pression déplacera alors le liquide de pores de plus en plus fins tout en réduisant l'humidité de la pièce jusqu'à la saturation irréductible du matériau.

La pression d'entrée capillaire peut être calculée à l'aide de l'équation de Young-Laplace (Équation 8.1) où γ est la tension de surface entre les deux fluides et $\cos \theta$ est l'angle de contact entre le solide et le fluide mouillant.

$$P_{ce} = \frac{4\gamma \cos \theta}{d_{pore,neck}} \quad (8.1)$$

En assumant, de manière conservative, un angle de contact $\cos \theta = 1$ et une tension de surface de 50 nN/m, il est nécessaire d'appliquer une pression supérieure à 32 atm pour vider les micropores du composite ($d_{pore,neck} = 0,06 \mu\text{m}$). Une pression de 4 atm, qui s'apparente aux pressions de filtration typiques, permet de vider les pores de diamètre supérieur à 48 μm , ce qui représente moins de 10% de la porosité. Évidemment, ce modèle présume un milieu poral ressemblant à une plaque ayant des pores cylindriques alors que le milieu poral réel est plus complexe, ce qui peut expliquer que le séchage mécanique réalisé par l'injection d'un gaz pressurisé améliore fortement le temps de séchage en moule. Il est alors reconnu que le séchage des composites à base d'oxyde doit se faire de manière thermique, ce qui peut réduire la teneur en eau du composite à zéro si le débit d'air chaud est maintenu assez longtemps. Cependant, le couplage des deux méthodes demeure optimal puisque les effets thermiques sont généralement faibles vis-à-vis des effets mécaniques puisque seule une faible masse d'air arrive à s'écouler dans le milieu poreux ce qui rend le procédé long et

coûteux. Il demeure toutefois important d'obtenir un composite sec avant le frittage puisque la présence d'eau lors d'un cycle thermique représente un risque lors de son l'évaporation. En effet, il y a un risque que la transformation du liquide en gaz produise des bulles qui peuvent affecter la microstructure du composite de manière locale.

Lors d'un séchage mécanique fait par l'injection de gaz, il est fréquent de voir l'apparition de fissures dans la phase matricielle du composite si celui-ci n'est pas densifié de manière adéquate. Ces fissures représentent un problème à deux niveaux. Premièrement, lors de l'apparition de fissures, le séchage mécanique devient à toute fin pratique inutile. En effet, le gaz s'écoulera de manière préférentielle à travers la fissure puisqu'il s'agit du trajet offrant le moins de résistance et cela ralentira de manière considérable le séchage. Deuxièmement, l'apparition de fissures en phase matricielle représente un endommagement du matériau en phase de fabrication. Ces fissures qui ne disparaîtront pas lors du frittage deviendront alors des zones faibles dans le matériau final. Le mécanisme de génération de fissure est représenté à la Figure 8-8.

Lors de la filtration, les forces visqueuses produites par l'écoulement de liquide créent la compression du gâteau. En début de filtration, seule la couche de gâteau en contact avec le filtre perçoit l'intégralité de la pression de filtration exercée alors que le haut du gâteau ne perçoit pas d'efforts mécaniques. Lorsque la filtration se termine, la surface du liquide atteint la surface du gâteau (Figure 8-8). Avant la pénétration d'un gaz dans le réseau capillaire du gâteau, la pression d'entrée doit être atteinte. Avant l'atteinte de ce seuil, la tension de surface du liquide applique alors une pression qui agit comme une membrane élastique appliquant une pression constante sur le gâteau. Tant que la pression d'entrée n'est pas atteinte, le gâteau est soumis à une compression uniaxiale qui peut, dans certaines situations, diminuer son épaisseur sans générer de fissures. Dès que la pression du gaz dépasse la pression d'intrusion capillaire, le gaz pénètre les capillaires possédant les plus gros diamètres et le gaz applique une force compressive latérale sur le composite. Cette compression latérale, causée par les forces capillaires, peut résulter en l'apparition de fissures. L'apparition de fissures semble être reliée à la résistance à la compression latérale à la suite d'une consolidation uniaxiale. Il demeure que les mécanismes de formation de fissures ne sont pas encore complètement compris et les motifs multiples de fissuration ne peuvent pas encore être expliqués. Le seul moyen reconnu pour limiter l'apparition de fissures lors du séchage demeure la compaction totale du gâteau (Walker, 1986) à la suite à de sa fabrication ce qui est facilement réalisable à l'aide de la membrane flexible utilisée dans le procédé d'injection flexible. Il est alors

important de s'assurer de maintenir une pression de consolidation mécanique suffisante à la fin de la filtration afin de s'assurer que le composite soit bien formé et stable avant de procéder à un séchage mécanique. Le temps de maintien sous membrane est encore à l'étude, mais des durées de quatre à six heures ont permis l'obtention de composites sans fissure de séchage.

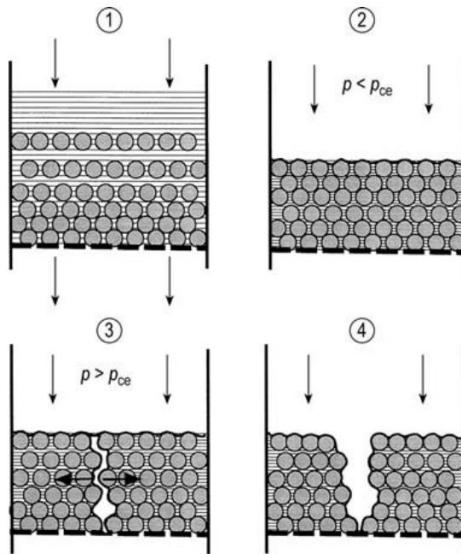


Figure 8-8 : Visualisation du processus de fissuration lors du séchage par injection d'un gaz
(Walker, 1986)

8.3 Appareil de caractérisation expérimentale et procédé d'injection flexible

La méthode de caractérisation élaborée au cours de la thèse ainsi que l'appareil de caractérisation expérimentale ont permis le développement d'un modèle de croissance du gâteau d'alumine à travers un renfort ainsi que la caractérisation de tous les matériaux nécessaires à la fabrication en utilisant une faible quantité de matière première. Ces travaux fournissent les premières données d'entrées pour de futurs travaux de simulation nécessaires à la conception d'outillage complexe pour la réalisation de composantes possédant des géométries également complexes. Bien que la simulation des procédés de filtration à l'échelle micro et méso soit possible à l'aide de logiciel comme FilterDict (Math2Market, Allemagne), celle-ci est coûteuse en temps de calcul. En effet, ce type de logiciel simule le procédé en suivant la trajectoire de particules à travers la structure tridimensionnelle de milieux filtrants. Ces simulations permettent de tenir compte de l'interception de particules, de l'inertie d'impact, des mouvements Brownien et des effets électrostatiques. Elles

restent limitées à des géométries simples et peuvent nécessiter plusieurs jours de calculs pour modéliser le remplissage d'une préforme puisque l'écoulement doit sans cesse être recalculé. Il n'existe pas, à ce jour, un logiciel commercial permettant la simulation macroscopique de l'injection à la manière de PAM-RTM (ESI Group, France) pour les composites à matrice céramique. Les travaux de la thèse permettent cependant de fournir les premières données d'entrées pour ce type de simulation à l'échelle macroscopique.

Il a aussi été démontré, dans des travaux complémentaires, que la méthode de caractérisation développée au cours de la thèse pouvait être utilisée pour d'autres systèmes de composites à matrice céramique. Un système à base d'une céramique non-oxyde a été testé avec succès en utilisant la colonne de Darcy développée dans cette thèse doctorale. Bien que fondamentalement différents, les deux systèmes matriciels (oxyde et non-oxyde) semblent être compatibles avec la méthode d'injection flexible pour la mise en forme de CMC densifié en une seule injection.

Le succès scientifique de la première itération de la colonne de Darcy a conduit à la réalisation d'une seconde version de cet outil de caractérisation (voir Figure 8-9). Réalisée de manière conjointe avec la firme externe, cette deuxième version permettra la caractérisation du tenseur de perméabilité du composite et l'évaluation de la rétention sur trois axes à l'aide de modules interchangeables. La nouvelle conception permettra aussi une diminution importante du temps mort entre chaque test. Il est possible de croire que ce nouveau système pourra permettre la caractérisation d'un nouveau système renfort/filtre environ deux fois plus vite qu'avec la première cellule de Darcy.

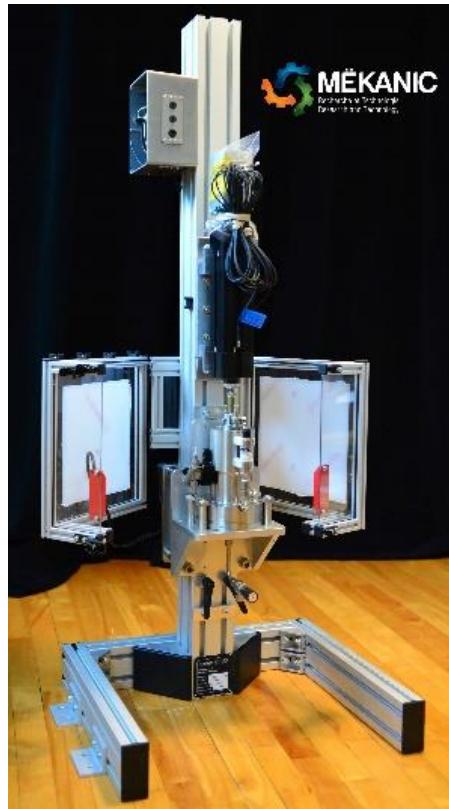


Figure 8-9 : Assemblage de la nouvelle colonne de Darcy

Afin de transformer l'injection flexible en procédé intéressant pour la fabrication de composantes de grandes dimensions et de géométries complexes, des travaux seront nécessaires afin de développer une stratégie de préformage optimale pour les renforts à base d'oxyde. La nécessité du préformage pour la réalisation de composantes à l'aide de l'injection flexible ne fait plus de doutes (Causse, 2011; Renaud, 2016). L'obtention d'une stratégie de préformage optimale demeure toutefois un travail complexe comme le témoigne la thèse de Joffrey Renaud. La solution retenue pour le maintien en épaisseur du renfort à l'aide d'une grille de préformage s'exporte difficilement pour d'autres géométries, même si elles restent simples. Des pistes de solutions ont toutefois été examinées au cours de la thèse comme le démontre la Figure 8-10. À l'aide d'un renfort interlock présentant un taux volumique de fibre de 30% suite à son tissage, une préforme possédant un taux de 45% a été produite. La fabrication de la préforme suit un protocole simple en deux étapes. Premièrement, le renfort fibreux subit la pulvérisation d'une barbotine faiblement chargée (5%vol.) comportant une importante quantité de liant (15%vol.) sur les faces du renfort fibreux et est ensuite compacté à une épaisseur voulue dans une presse hydraulique ayant des plateaux chauffants pour évaporer la phase liquide de la solution de préformage. Puis, la préforme est retirée de la presse

hydraulique pour être installée dans l'appareil de mesure de la décompaction. Lors du test de décompaction, la préforme est d'abord maintenue sous une charge constante de 40 N pour 2000 s afin de déterminer son comportement viscoélastique. Puis, en maintenant la compaction, une barbotine est injectée (à $t = 2000$ s) avec comme objectif de déterminer si la préforme se décompactera. Les résultats obtenus montrent que la préforme subit une légère décompaction (le taux de fibre diminue d'environ 1%), mais ne revient jamais à son taux de fibre naturel. Ce résultat permet de croire qu'il est possible d'établir une méthode de préformage pour les renforts à base d'alumine pour la suite des travaux sur l'injection flexible. Il sera cependant nécessaire de démontrer que le préformage ne modifie pas les caractéristiques de filtration du milieu fibreux en ralentissant le passage des particules ou en bloquant la filtration. Il faudrait aussi démontrer que le PVA servant de liant ne cause pas de pores importants à la suite du frittage des composites obtenus avant de déclarer que la solution de préformage est intéressante pour le système étudié.

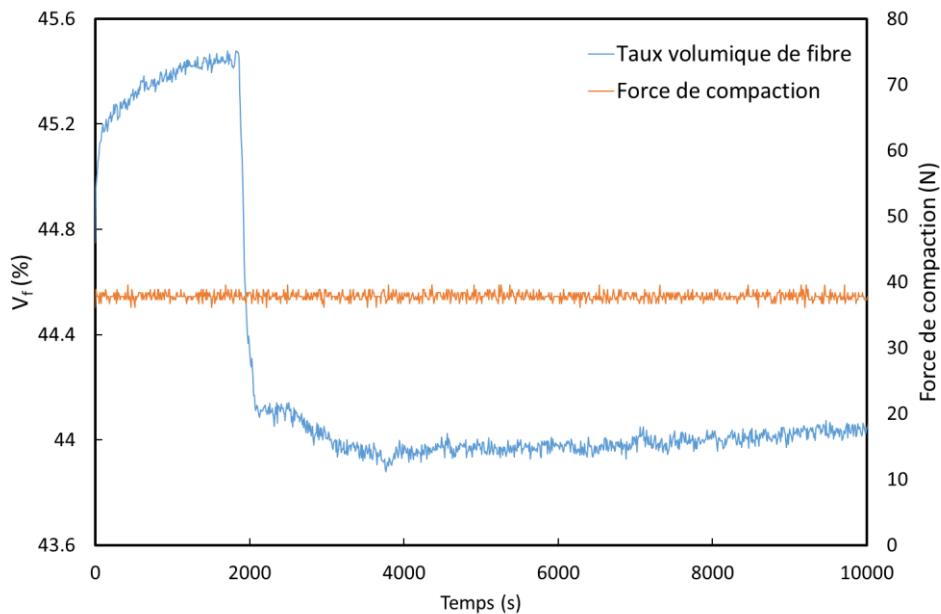


Figure 8-10 : Test de préformage (solution 5% Al_2O_3 /15% PVA) fait avec un renfort 3D interlock
Nextel 610

Les résultats obtenus au cours de cette thèse portaient sur la fabrication de plaques d'épaisseur constante avec des renforts 3D interlock. Alors qu'il a été démontré que l'injection flexible permet la fabrication de composantes de composites à matrice polymère présentant des angles droits, des changements d'épaisseur et des nervures, certains cas géométriques doivent être étudiés pour la fabrication de pièces complexes en CMC. Alors que les situations présentées à la Figure 8-11 ont

été réalisées avec des matrices organiques en adaptant la forme et la rigidité des membranes en conséquence, ces géométries méritent une attention particulière dans de futurs travaux portant sur la fabrication des CMC. Les raidisseurs en T sont courants dans des applications structurales en raison de l'augmentation de la rigidité des composantes. Cette forme ne semble toutefois pas adaptée, et même défavorable, à l'injection flexible. La conception du système de filtration et de la membrane semblent complexes puisque la fabrication ne semble réalisable que si la nervure est maintenue par deux filtres ce qui rend la consolidation plus ardue. Ce type de géométrie mérite, dès lors, une étude plus approfondie. Les géométries possédant des variations d'épaisseurs devront aussi être étudiées afin de pouvoir fabriquer des moules permettant la réalisation de ce type de pièces en garantissant une répartition homogène des particules céramiques dans la préforme.

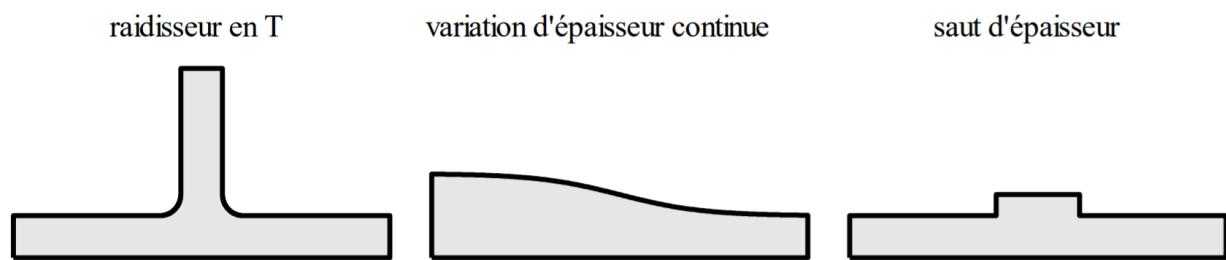


Figure 8-11 : Différentes configurations géométriques pouvant faire l'objet de travaux futurs sur l'injection flexible (Causse, 2011)

CHAPITRE 9 CONCLUSION

L'objectif premier de ce projet de recherche était de démontrer que le procédé d'injection flexible (IF) est une méthode de fabrication qui peut être adaptée à la production de composites à matrice céramique dans un contexte industriel. L'originalité de la technique, développée pour la fabrication de composites à matrice organique, réside dans l'utilisation d'une membrane flexible permettant l'imposition d'une déformation contrôlée du moule créé par l'injection d'un fluide de compaction. Cette méthode se démarque par sa vitesse puisque l'IF permet de réaliser l'imprégnation transverse plutôt que longitudinale des renforts fibreux. Des travaux de développements précédents ont permis de démontrer le potentiel de l'injection flexible, en termes de rapidité d'injection et de qualité d'imprégnation, sur des composites hautes performances à matrice organique. Au cours de cette thèse, l'injection flexible a été utilisée, pour une première fois, afin de produire un composite à matrice céramique possédant une géométrie simple. Il a été démontré que cette nouvelle méthode de production des composites à matrice céramique est un procédé robuste qui pourrait, à terme, permettre la fabrication de composantes aéronautiques réfractaires.

Pour mener à bien ce projet, l'étape préliminaire a consisté à développer un appareil de caractérisation expérimentale des phénomènes physiques de l'imprégnation transverse. Cet appareil, ou cellule de Darcy, a permis de reproduire la cinétique de fabrication propre à l'injection flexible. De plus, cet appareil a permis de mettre en valeur les perméabilités hors plan des divers éléments requis pour la fabrication et a permis de caractériser les mécanismes de blocage prépondérant lors de l'infiltration de particules d'alumine dans un renfort. Cette analyse a permis de faire un lien direct entre les conditions de fabrication, la qualité des pièces et le temps de consolidation nécessaire. Un modèle de filtration a ainsi été proposé afin d'estimer le temps d'injection nécessaire à l'obtention d'une pièce d'épaisseur constante. Grâce à une sélection adéquate des paramètres d'injection, des échantillons sans défaut apparent et à un taux volumique de fibre représentatif ainsi que des pièces ont pu être fabriqués et analysés afin d'obtenir une première démonstration des bénéfices possibles de l'injection flexible pour l'obtention de CMC. Cette partie de la thèse a fait l'objet d'une publication scientifique soumise au *Journal of the American Ceramic Society*. Le modèle unidimensionnel proposé dans cette thèse néglige la perméabilité du renfort fibreux et traite celui-ci comme un volume à l'intérieur de la cavité du moule, ce qui est une première dans la littérature scientifique portant sur les CMC. Il a été démontré

que le renfort fibreux ne modifie pas la cinétique de déposition des particules. Il modifie toutefois la perméabilité du matériau obtenu puisque le réseau poral d'un composite est totalement différent du réseau poral d'un échantillon monolithique. Cette modification à la perméabilité résultante a été mesurée expérimentalement afin de fournir des données d'entrées fiables au modèle mathématique. Ce modèle macroscopique et unidimensionnel est un premier pas vers l'obtention d'un modèle d'écoulement et de rétention tridimensionnelle nécessaire à la production d'un code de simulation du procédé à l'échelle macroscopique. Il s'agit aussi d'un préalable à l'obtention d'un modèle mésoscopique pouvant prédire l'apparition des fissures de retrait produites lors du séchage et du frittage.

Dans un second temps, le modèle mathématique produit a été confronté à la fabrication d'une pièce plane de plus grande dimension utilisant un renfort de tissage interlock 3D. L'injection flexible a aussi été confrontée à une autre méthode d'injection produisant déjà des composantes aérospatiales de grande qualité, soit l'injection de type RTM. Les deux méthodes ont ainsi pu être comparées en fonction du temps d'injection nécessaire et de la qualité des pièces produites, comme déterminé par des tests de porométrie au mercure et des tests de caractérisation des propriétés mécaniques. Il a été constaté que l'injection flexible permet de réduire le temps de mise en forme par rapport à l'injection de type RTM, malgré l'utilisation d'un moule RTM optimisé qui pourrait difficilement être mis en place pour des composantes de géométrie plus complexe ce qui rend le procédé plus rapide que ce qu'il ne le serait sur des géométries complexes. Il a été noté que les moules d'injection flexible ne nécessitent pas de modifications majeures pour produire des composantes de grande taille contrairement aux moules de type RTM qui nécessitent la production de moules complexes. De plus, l'injection transverse produite par la méthode d'injection flexible permet l'obtention d'un niveau de porosité contrôlé pour toutes les conditions d'injection testées et plus faible que celui produit par d'autres méthodes. L'injection flexible présente aussi d'autres avantages par rapport à d'autres méthodes de production de CMC par voie liquide tels : le contrôle du taux d'introduction de la matrice dans la préforme fibreuse possible par le contrôle de la déformation de la membrane, la possibilité d'obtenir un état de surface ne nécessitant aucun usinage subséquent et le maintien d'une pression sur le composite lors du processus de séchage, ce qui limite le retour élastique des CMC qui est visible lorsque la pression de filtration est retirée du moule. Puis, une autre étape de la seconde phase du projet a cherché à quantifier les propriétés mécaniques résultantes des échantillons technologiques obtenus par les deux méthodes de fabrication employées. Il a été

démontré que, dans l'intervalle des paramètres testés, la méthode de fabrication n'a pas d'influence significative sur la réponse mécanique des pièces si l'imprégnation de celles-ci est complète et que le réseau poral ne présente pas de défauts importants. Les échantillons obtenus par les deux méthodes de fabrication possèdent un module de Young de 94.5 ± 6.4 GPa et une contrainte ultime de 240 MPa à un taux de fibre de 40%, ce qui représente des résultats normaux et cohérents pour des composites à base d'oxyde. Cette partie de l'étude a fait l'objet d'un second article scientifique soumis au *Journal of the American Ceramic Society*.

En conclusion, le projet a permis de démontrer que l'injection flexible ne possède pas de limitation intrinsèque pour la fabrication de composites à matrice céramique. Il a aussi permis de fournir une contribution scientifique concernant la caractérisation des phénomènes physiques présents lors de l'élaboration de matériaux à matrice céramique produits à l'aide de l'imprégnation transverse. Il a également été possible de faire la caractérisation des matériaux utilisés pour la production de composites à matrice céramique possédant un renfort tridimensionnel à l'aide d'un appareil dédié produit pour les besoins de l'étude scientifique présentée dans cette thèse. Le travail est alors une première étape de développement vers l'application de ce nouveau procédé à des composantes de géométries complexes et de taille réelle. D'un point de vue industriel, la thèse a conduit à l'élaboration d'une méthode de caractérisation des procédés de mise en forme par voie liquide des composites à matrice céramique. La méthode employée et décrite dans ce document peut être réutilisée pour la caractérisation de la mise en forme d'autres matériaux céramiques. L'utilisation de l'injection flexible pour la fabrication de composantes aéronautiques en céramique passe toutefois par des études complémentaires sur deux sujets distincts. Le premier concerne l'obtention d'un tenseur de perméabilité complet en caractérisant la perméabilité des renforts fibreux dans le plan et en caractérisant la rétention des particules d'alumine lors d'une injection longitudinale. Le second concerne l'obtention d'une méthode de préformage afin d'assurer le maintien du taux de fibre de la préforme durant l'injection afin d'éviter la décompaction de celle-ci. Ces deux axes de recherche sont nécessaires à la mise en œuvre de fabrication de géométries complexes à l'aide de l'injection flexible. Cependant, les travaux de développement futurs bénéficieront des solutions technologiques proposées et des recommandations émises dans cette thèse.

BIBLIOGRAPHIE

3M Ceramic Textiles and Composites. (2004). Nextel TM Ceramic Textiles Technical Notebook.

Adanur, S., & Tam, C. A. (1997). On-machine interlocking of 3D laminate structures for composites. *Composites Part B: Engineering*, 28(5), 497-506. doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(96\)00084-4](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(96)00084-4)

AIE. (2009). *Transport Energy and CO2 : Moving towards Sustainability*: OECD Publishing.

Aranda, S., Klunker, F., & Ziegmann, G. (2011). *Influence of the binding system on the compaction behavior of NCF carbon fibre reinforcements*.

Aveston, J., Cooper, G., & Kelly, A. (1971). *Single and multiple fracture: The properties of fiber composites*. Communication présentée à The Properties of Fibre Composites, Guildford, U.K (p. pp. 15-26).

Baird, R. L., & Perry, M. G. (1967). The distribution of porosity in filter cakes. *Filtr. Sep.*, 4 471-476.

Beesley, C. P. (1997). The application of CMCs in high integrity gas turbine engines. *Cmmc 96 - Proceedings of the First International Conference on Ceramic and Metal Matrix Composites, Pts 1 and 2*, 127-3 165-174. doi: DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.127-131.165

Ben Ramdane, C. (2015). *Étude et modélisation du comportement mécanique de CMC Oxyde/Oxyde*. (Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, Bordeaux, France).

Benavente, M., Marcin, L., Courtois, A., Lévesque, M., & Ruiz, E. (2017). Viscoelastic distortion in asymmetric plates during post curing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 103 122-130. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.09.017>

Bentz, D. P., & Hansen, K. K. (2000). Preliminary observations of water movement in cement pastes during curing using X-ray absorption. *Cement and Concrete Research*, 30(7), 1157-1168. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00273-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00273-8)

Bernache-Assollant, D., & Bonnet, J.-P. (2005). Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide. *Techniques de l'ingénieur Fabrication additive - Impression 3D, base documentaire : TIB633DUO*(ref. article : af6620). Tiré de <https://www.techniques->

ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/fabrication-additive-impression-3d-42633210/frittage-aspects-physico-chimiques-af6620/

Bertrand, S., Michalet, T., Giraud, A., Parlier, M., Bataille, A., Duclos, R., & Crampon, J. (2003). Processing, microstructure and mechanical strength of reaction-bonded Al₂O₃ ceramics. *Ceramics International*, 29(7), 735-744. doi: [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00225-0](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00225-0)

Bickerton, S., Buntain, M. J., & Somashekar, A. A. (2003). The viscoelastic compression behavior of liquid composite molding preforms. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34(5), 431-444. doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00088-5](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00088-5)

Billotte C, Droz N, Liais L, Podgorski M, Ruiz E, Turenne S. Procédé de fabrication d'une préforme fibreuse chargée de particules céramiques réfractaires. France; WO 2016102839 A1, 2017.

Billotte, C., Fotsing, E.-R., & Ruiz, E. (2017). Optimization of Alumina Slurry for Oxide-Oxide Ceramic Composites Manufactured by Injection Molding. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2017 9. doi: 10.1155/2017/2748070

Bockstal, F., Fouarge, L., Hermia, J., & Rahier, G. (1985). *Constant pressure cake filtration with simultaneous sedimentation* (vol. 22).

Bolton, G., LaCasse, D., & Kuriyel, R. (2006). Combined models of membrane fouling: Development and application to microfiltration and ultrafiltration of biological fluids. *Journal of Membrane Science*, 277(1), 75-84. doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.12.053>

Brennan, J. J. (1990). Interfacial studies of chemical-vapor-infiltrated ceramic matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 126(1), 203-223. doi: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(90\)90126-N](https://doi.org/10.1016/0921-5093(90)90126-N)

Cain, C. W. (1990). Putting the Principles to Work Filter-Cake Filtration. *Chemical Engineering*, 97(8), 72.

Capela, P., Faria, L., Junior, C., Carvalho, L., Guedes, A., Pereira, M., & Soares, D. (2016). Study and Optimization of the Drying Process of a Ceramic Abrasive Composite. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 13(2), 308-315. doi: [doi:10.1111/ijac.12455](https://doi.org/10.1111/ijac.12455)

Carman, P. C. (1938). Fundamental Principles of Industrial Filtration. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 16 168-188

Catoire, L., & Swihart, M. T. (2002). High-Temperature Kinetics of AlCl₃ Decomposition in the Presence of Additives for Chemical Vapor Deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(5), C261-C267. doi: 10.1149/1.1467366

Causse, P. (2011). *Développement et analyse du procédé d'injection flexible pour la mise en forme de pièces composites fortement courbées* (Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Qc.).

Chawla, K. K. (1993). Processing of ceramic matrix composites. Dans *Ceramic Matrix Composites* (p. 126-161). Boston, MA: Springer US.

Chawla, K. K., Liu, H., Janczak-Rusch, J., & Sambasivan, S. (2000). Microstructure and properties of monazite (LaPO₄) coated saphikon fiber/alumina matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(5), 551-559. doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00253-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00253-8)

Chellam, S., & Xu, W. D. (2006). Blocking laws analysis of dead-end constant flux microfiltration of compressible cakes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301(1), 248-257. doi: 10.1016/j.jcis.2006.04.064

Chen, Z.-R., Ye, L., & Kruckenberg, T. (2006). A micromechanical compaction model for woven fabric preforms. Part I: Single layer. *Composites Science and Technology*, 66(16), 3254-3262. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.07.028>

Chohra, M., Advani, S. G., Gokce, A., & Yarlagadda, S. (2006). Modeling of filtration through multiple layers of dual scale fibrous porous media. *Polymer Composites*, 27(5), 570-581. doi: Doi 10.1002/Pc.20228

Chotard, T., Smith, A., & Quet, A. (2007). Characterisation of liquid transfer processes and water adsorption mechanism on a porous ceramic by acoustic emission means. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2), 457-462. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.171>

Colomban, P., & Gouadec, G. (2005). The ideal ceramic-fibre/oxide-matrix composite: How to reconcile antagonist physical and chemical requirements? *Annales De Chimie-Science Des Materiaux*, 30(6), 673-688. doi: DOI 10.3166/acsm.30.673-688

Colomban, P., Parlier, M., & Wey, M. (1995). *Brevet*.

Colomban, P., & Wey, M. (1997). Sol-gel control of matrix net-shape sintering in 3D fibre reinforced ceramic matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 17(12), 1475-1483. doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)89406-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)89406-X)

Correia, N. C., Robitaille, F., Long, A. C., Rudd, C. D., Šimáček, P., & Advani, S. G. (2005). Analysis of the vacuum infusion moulding process: I. Analytical formulation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(12), 1645-1656. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.03.019>

Courteau, R. (2013). *Les perspectives d'évolution de l'aviation civile à l'horizon 2040 : préserver l'avance de la France et de l'Europe*. France:

Daqoune, T. (2007). *Analyse expérimentale sur des renforts tissés d'un procédé d'injection flexible pour la fabrication rapide des composites*. (Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Qc.).

Darcy, H. (1856). *Les fontaines publiques de la ville de Dijon: exposition et application*: Victor Dalmont.

Davis, J. B., Marshall, D. B., & Morgan, P. E. D. (1999). Oxide Composites of Al₂O₃ and LaPO₄. *Journal of the European Ceramic Society*, 19(13), 2421-2426. doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00112-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00112-0)

Davis, J. B., Marshall, D. B., & Morgan, P. E. D. (2000). Monazite-containing oxide/oxide composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(5), 583-587. doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00256-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00256-3)

De Luycker, E., Morestin, F., Boisse, P., & Marsal, D. (2009). Simulation of 3D interlock composite preforming. *Composite Structures*, 88(4), 615-623. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2008.06.005>

Dearn, S. C. (2015). *Development of a Novel Oxyde/Oxyde Ceramic Matrix Composite for High Temperature Structural Applications*. (Thèse de doctorat, University of Birmingham, Birmingham, Royaume-Uni).

Department of Defense Handbook. (2002). Composite Materials Handbook-17 Volume 5—Ceramic Matrix Composites. Dans *Advances in High Temperature Ceramic Matrix Composites and Materials for Sustainable Development; Ceramic Transactions, Volume CCLXIII*.

DiCarlo, J. A. (1994). Creep limitations of current polycrystalline ceramic fibers. *Composites Science and Technology*, 51(2), 213-222. doi: [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(94\)90191-0](https://doi.org/10.1016/0266-3538(94)90191-0)

DiCarlo, J. A., & Yun, H. M. (1995). Issues for Creep and Rupture Evaluation of Ceramic Fibers. Dans R. C. Bradt, C. A. Brookes & J. L. Routbort (Édit.), *Plastic Deformation of Ceramics* (p. 619-630). Boston, MA: Springer US.

Doganis, R. (2010). *Flying Off Course: Airline Economics and Marketing*: Routledge.

Donato, A., Nannetti, C. A., Ortona, A., Borsella, E., Botti, S., Casadio, S., . . . Masci, A. (1997). *Brevet*.

Faber, K. T. (1997). CERAMIC COMPOSITE INTERFACES:Properties and Design. *Annual Review of Materials Science*, 27(1), 499-524. doi: 10.1146/annurev.matsci.27.1.499

Fennelly, T. J., & Reed, J. S. (1972). Compression Permeability of Al₂O₃ Cakes Formed by Pressure Slip Casting. *Journal of the American Ceramic Society*, 55(8), 381-383. doi: doi:10.1111/j.1151-2916.1972.tb11317.x

Ferreira-Benevides, A. (2011). *Fabrication d'une pièce composite axisymétrique 3D à haut taux de fibre et à haute température par le procédé PolyFlex*. (Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Qc.).

Franks, G. V., & Gan, Y. (2007). Charging behavior at the alumina-water interface and implications for ceramic processing. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(11), 3373-3388. doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.02013.x

Friedmann, T. (1999). *Flow of non-Newtonian Fluids through Compressible Porous Media in Centrifugal Filtration Processing*. (Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Suisse).

Fujita, H., Levi, C. G., Zok, F. W., & Jefferson, G. (2005). Controlling Mechanical Properties of Porous Mullite/Alumina Mixtures Via Precursor-Derived Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(2), 367-375. doi: doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00061.x

Garcia-Cordovilla, C., Louis, E., & Narciso, J. (1999). Pressure infiltration of packed ceramic particulates by liquid metals. *Acta Materialia*, 47(18), 4461-4479. doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00318-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00318-3)

Ge, R. (1991). *New powder compaction equation* (vol. 27).

Ge, R. (1995). A new equation for powder compaction. *Powder Metall. Sci. Technol.*, 6 20-24.

German, R. M. (1989). *Particle Packing Characteristics*: Metal Powder Industries Federation.

German, R. M. (1992). The Prediction of Packing and Sintering Density for Bimodal Powder Mixtures. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 1992, Vol 3* 1-15. Tiré de <Go to ISI>://WOS:A1992BX45X00001

Gilman, J., VanderHart, D., & Kashiwagi, T. (1995). Thermal Decomposition Chemistry of Poly(vinyl alcohol). *Fire and Polymers II* 161-185. doi: 10.1021/bk-1995-0599.ch011

Giraud, I. (2011). *Élaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables : Influence sur le comportement mécanique des composites PEEK / Fibres de carbone*. (Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, France).

Gonczy, S. (2013). *Testing of ceramic matrix composites : Challenges, tools, pitfalls and opportunities*. Communication présentée à Material Science & Technology 2013, Montréal, Québec, Canada. Tiré de https://www.astm.org/COMMIT/CMC_TestingMST-PRO.pdf

Govignon, Q., Bickerton, S., & Kelly, P. A. (2010). Simulation of the reinforcement compaction and resin flow during the complete resin infusion process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(1), 45-57. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.07.007>

Grace, H. P. (1953). Resistance and Compressibility of Filter Cake. *Chemical Engineering Progress*(49), 303-318.

Grenier, A., Meireles, M., Aimar, P., & Carvin, P. (2008). Analysing flux decline in dead-end filtration. *Chemical Engineering Research & Design*, 86(11A), 1281-1293. doi: 10.1016/j.cherd.2008.06.005

Gu, H., & Zhili, Z. (2002). Tensile behavior of 3D woven composites by using different fabric structures. *Materials & Design*, 23(7), 671-674. doi: [https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(02\)00053-5](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(02)00053-5)

Gundel, D. B., Taylor, P. J., & Wawner, F. E. (1994). Fabrication of thin oxide coatings on ceramic fibres by a sol-gel technique. *Journal of Materials Science*, 29(7), 1795-1800. doi: 10.1007/bf00351298

Haslam, J. J., Berroth, K. E., & Lange, F. F. (2000). Processing and properties of an all-oxide composite with a porous matrix. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(5), 607-618. doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00259-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00259-9)

He, Y., Li, G.-M., Wang, H., Jiang, Z.-W., Zhao, J.-F., Su, H.-X., & Huang, Q.-Y. (2009). Experimental study on the rejection of salt and dye with cellulose acetate nanofiltration membrane. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40(3), 289-295. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2008.08.008>

Heathcote, J. A., Gong, X. Y., Yang, J. Y., Ramamurty, U., & Zok, F. W. (1999). In-Plane Mechanical Properties of an All-Oxide Ceramic Composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(10), 2721-2730. doi: doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02148.x

Heckel, R. W. (1961). Density-pressure relationship in powder compaction. *Trans Met Soc AIME*, 221 671-675.

Heertjes, P. (1964). Filtration. *Trans IChemE*, 42 T266-T274.

Hermans, P. H., & Bredée, H. L. (1936). Principles of the Mathematical Treatment of Constant-Pressure Filtration. *J. Soc. Chem. Ind.*, 55 1-4. Tiré de <https://ci.nii.ac.jp/naid/10025306781/en/>

Hermia, J. (1966). Etude analytique des lois de filtration à pression constante. *Rev. Univ. Mines*, 2(5).

Hermia, J. (1982). *Constant Pressure Blocking Filtration Laws-Application to Power-Law Non-Newtonian Fluids* (vol. 60).

Herzig, J. P., Leclerc, D. M., & Goff, P. L. (1970). Flow of Suspensions through Porous Media—Application to Deep Filtration. *Industrial & Engineering Chemistry*, 62(5), 8-35. doi: 10.1021/ie50725a003

Hlavacek, M., & Remy, J. F. (1995). Simple Relationships among Zeta Potential, Particle Size Distribution, and Cake Specific Resistance for Colloid Suspensions Coagulated with Ferric Chloride. *Separation Science and Technology*, 30(4), 549-563. doi: 10.1080/01496399508225609

Holmquist, M., Lundberg, R., Razzell, T., Sudre, O., Molliex, L., & Adlerborn, J. (1997). *Development of ultra high temperature ceramic composites for gas turbine combustors*. Communication présentée à ASME 1997 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition (p. V004T013A018-V004T013A018).

Holmquist, M., Lundberg, R., Sudre, O., Razzell, A. G., Molliex, L., Benoit, J., & Adlerborn, J. (2000). Alumina/alumina composite with a porous zirconia interphase —Processing, properties and component testing. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(5), 599-606. doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00258-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00258-7)

Hwang, K.-J., Liao, C.-Y., & Tung, K.-L. (2007). Analysis of particle fouling during microfiltration by use of blocking models. *Journal of Membrane Science*, 287(2), 287-293. doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.004>

Industrial Perforators Association. (1993). *Designers, Specifiers And Buyers Handbook For Perforated Metals*. Milwaukee, WI: IPA.

Ingmanson, W. (1953). Filtration resistance of compressible materials. *Chemical Engineering Progress*, 49(11), 577-584.

Jones, R. H., Henager, C. H., Lewinsohn, C. A., & Windisch, C. F. (2000). Stress-Corrosion Cracking of Silicon Carbide Fiber/Silicon Carbide Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(8), 1999-2005. doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01503.x

Joubaud, L., Achim, V., & Trochu, F. (2005). Numerical simulation of resin infusion and reinforcement consolidation under flexible cover. *Polymer Composites*, 26(4), 417-427. doi: doi:10.1002/pc.20069

Julian-Jankowiak, A., Valle, R., & Parlier, M. (2016). Potential of innovative ceramics for turbine applications. *Materials at High Temperatures*, 33(4-5), 578-585. doi: 10.1080/09603409.2016.1166686

Jurf, R. A., & Butner, S. C. (2000). Advances in oxide-oxide CMC. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the Asme*, 122(2), 202-205. doi: Doi 10.1115/1.483195

Kamino, Y., Hirata, Y., & Kamata, S. (1996). Preparation and mechanical properties of long alumina fiber/alumina matrix composites. *Materials Letters*, 28(1), 161-164. doi: [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(96\)00051-1](https://doi.org/10.1016/0167-577X(96)00051-1)

Kawakita, K., & Lüdde, K.-H. (1971). Some considerations on powder compression equations. *Powder Technology*, 4(2), 61-68. doi: [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(71\)80001-3](https://doi.org/10.1016/0032-5910(71)80001-3)

Keller, K. A., Jefferson, G., & Kerans, R. J. (2014b). Oxide–Oxide Composites. Dans *Ceramic Matrix Composites* (p. 236-272); John Wiley & Sons, Inc.

Kingdon, A. I., Davis, R. F., & Thackeray, M. M. (1991). Engineering properties of multicomponent and multiphase oxides. Dans A. international (Édit.), *Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses* (p. 758–774). Metals City, OH: ASM international.

Koch, D., Tushtev, K., & Grathwohl, G. (2008). Ceramic fiber composites: Experimental analysis and modeling of mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 68(5), 1165-1172. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.06.029>

Kotani, M., Inoue, T., Kohyama, A., Katoh, Y., & Okamura, K. (2003). Effect of SiC particle dispersion on microstructure and mechanical properties of polymer-derived SiC/SiC composite. *Materials Science and Engineering: A*, 357(1), 376-385. doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00206-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00206-5)

Kruckenberg, T., Ye, L., & Paton, R. (2008). Static and vibration compaction and microstructure analysis on plain-woven textile fabrics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(3), 488-502. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.12.003>

Lange, F. F., & Kellett, B. J. (1989b). Thermodynamics of Densification: II, Grain Growth in Porous Compacts and Relation to Densification. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(5), 735-741. doi: doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06209.x

Lange, F. F., Levi, C. G., & Zok, F. W. (2000). 4.14 - Processing Fiber Reinforced Ceramics with Porous Matrices A2 - Kelly, Anthony. Dans C. Zweben (Édit.), *Comprehensive Composite Materials* (p. 427-447). Oxford: Pergamon.

Lange, F. F., & Miller, K. T. (1987). Pressure filtration: consolidation kinetics and mechanics. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66(10), 1498-1504.

Lee, S. G., Fourcade, J., Latta, R., & Solomon, A. A. (2008). Polymer impregnation and pyrolysis process development for improving thermal conductivity of SiCp/SiC-PIP matrix fabrication. *Fusion Engineering and Design*, 83(5), 713-719. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2008.04.008>

Lefevre, D., Comas-Cardona, S., Binétruy, C., & Krawczak, P. (2007). Modelling the flow of particle-filled resin through a fibrous preform in liquid composite molding technologies. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(10), 2154-2163. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.06.008>

Lev, L. C., & Argon, A. S. (1995). Oxide-fiber-oxide-matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 195 251-261. doi: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)06524-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)06524-1)

Levi, C., Yang, J., Dalgleish, B., Zok, F., & Evans, A. (1998). Processing and Performance of an All-Oxide Ceramic Composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(8), 2077-2086. doi: doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02590.x

Levi, C. G., Zok, F. W., Yang, J. Y., Mattoni, M., & Löfvander, J. P. A. (1999). *Microstructural Design of Stable Porous Matrices for All-Oxide Ceramic Composites* (vol. 90).

Lewis, M. H., Tye, A., Butler, E., & Al-Dawery, I. (1998). Oxide CMCs; Novel Fibres, Coatings and Fabrication Procedures. Dans T. A. C. Society (Édit.), *24th Annual Conference on*

Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1.

Lowell, S., & Shields, J. E. (2013). *Powder surface area and porosity* (vol. 2): Springer Science & Business Media.

Mangalgi, P. D. (2005). Polymer-matrix composites for high-temperature applications. *Defence Science Journal*, 55(2), 175-193. doi: DOI 10.14429/dsj.55.1980

Mattoni, M., Yang, J., Levi, C., & Zok, F. (2001). Effects of Matrix Porosity on the Mechanical Properties of a Porous-Matrix, All-Oxide Ceramic Composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(11), 2594-2602. doi: doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb01059.x

McMahon, T. J. (2008). Advanced Hot Gas Filter Development. Dans *24th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings* (p. 47-56): John Wiley & Sons, Inc.

Michaud, V., & Mortensen, A. (2001). Infiltration processing of fibre reinforced composites: governing phenomena. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 32(8), 981-996. doi: Doi 10.1016/S1359-835X(01)00015-X

Michaud, V. J., & Mortensen, A. (1992). Infiltration of fiber preforms by a binary. *Metallurgical Transactions A*, 23(8), 2263-2280. doi: 10.1007/bf02646020

Miyashita, Y., Kanda, K., Zhu, S., Mutoh, Y., Mizuno, M., & McEvily, A. J. (2002). Observations of fatigue damage process in SiC/SiC composites at room and elevated temperatures. *International Journal of Fatigue*, 24(2), 241-248. doi: [https://doi.org/10.1016/S0142-1123\(01\)00078-0](https://doi.org/10.1016/S0142-1123(01)00078-0)

Miyayama, M., Koumoto, K., & Yanagida, H. (1991). Engineering properties of single oxides. Dans A. international (Édit.), *Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses* (p. 748-757). Metals City, OH: ASM international.

Mouritz, A. P., Bannister, M. K., Falzon, P. J., & Leong, K. H. (1999). Review of applications for advanced three-dimensional fibre textile composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 30(12), 1445-1461. doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00034-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00034-2)

Naslain, R. (2004). Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview. *Composites Science and Technology*, 64(2), 155-170. doi: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00230-6](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00230-6)

Naslain, R., Pailler, R., & Lamon, J. (2010). Single- and Multilayered Interphases in SiC/SiC Composites Exposed to Severe Environmental Conditions: An Overview. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 7(3), 263-275. doi: doi:10.1111/j.1744-7402.2009.02424.x

National Research Council. (1998). *Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for the Twenty-First Century*. Washington, DC: The National Academies Press.

Ohnabe, H., Masaki, S., Onozuka, M., Miyahara, K., & Sasa, T. (1999). Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 30(4), 489-496. doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00139-0](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00139-0)

Parlier, M., & Ritti, M. H. (2003). State of the art and perspectives for oxide/oxide composites. *Aerospace Science and Technology*, 7(3), 211-221. doi: [https://doi.org/10.1016/S1270-9638\(02\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S1270-9638(02)00015-9)

Parthasarathy, T., Folsom, C., & Zawada, L. (1998). Combined Effects of Exposure to Salt (NaCl) Water and Oxidation on the Strength of Uncoated and BN-Coated Nicalon™ Fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(7), 1812-1818. doi: doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02551.x

Penas, O. (2002). *Étude des composites SiC/SiBC à matrice multiséquencée en fatigue cyclique à hautes températures sous air*. (Université de Bordeaux, Bordeaux, France).

Pfeifer, S., Demirci, P., Duran, R., Stolpmann, H., Renfftlen, A., Nemrava, S., . . . Buchmeiser, M. R. (2016). Synthesis of zirconia toughened alumina (ZTA) fibers for high performance materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(3), 725-731. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.028>

Pilato, L. A., & Michno, M. J. (2010). *Advanced Composite Materials*: Springer Berlin Heidelberg.

Podgorski M, Dambrine B, Molliex L, Billotte C, Ruiz E, Turenne S. Procédé de fabrication d'une pièce réfractaire en matériau composite. France; WO 2016102837 A1, 2016.

Potluri, P., & Sagar, T. V. (2008). Compaction modelling of textile preforms for composite structures. *Composite Structures*, 86(1), 177-185. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2008.03.019>

Probst, K. J., Besmann, T. M., Stinton, D. P., Lowden, R. A., Anderson, T. J., & Starr, T. L. (1999). Recent advances in forced-flow, thermal-gradient CVI for refractory composites. *Surface and Coatings Technology*, 120-121 250-258. doi: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00459-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00459-4)

Purkait, M. K., Bhattacharya, P. K., & De, S. (2005). Membrane filtration of leather plant effluent: Flux decline mechanism. *Journal of Membrane Science*, 258(1), 85-96. doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.02.029>

Pysher, D., Goretta, K., Hodder, R., & Tressler, R. (1989). Strengths of Ceramic Fibers at Elevated Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(2), 284-288. doi: [doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06115.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06115.x)

Rahaman, M. N. (2003). *Rahaman, M.N.* (2e^e éd.). New-York, EUA: Marcel-Decker.

Razzell, A. G., Molliex, L., Holmquist, M., & Sudre, O. (1998). *Oxide/oxide ceramic matrix composites in gas turbine combustors*. Communication présentée à ASME 1998 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition (p. V005T013A001-V005T013A001).

Renaud, J. (2016). *Préformage de tissus 3D interlock de carbone pour la fabrication de composites en injection flexible*. (Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Qc.).

Rietema, K. (1953). Stabilizing effects in compressible filter cakes. *Chemical Engineering Science*, 2(2), 88-94. doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(53\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(53)80015-1)

Ripperger, S., Gösele, W., Alt, C., & Loewe, T. (2013). Filtration, 1. Fundamentals. Dans Wiley (Édit.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

Ruggles-Wrenn, M. B., & Laffey, P. D. (2008). Creep behavior in interlaminar shear of NextelTM720/alumina ceramic composite at elevated temperature in air and in steam. *Composites Science and Technology*, 68(10), 2260-2266. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.04.009>

Ruggles-Wrenn, M. B., Musil, S. S., Mall, S., & Keller, K. A. (2005). Creep Behavior of Nextel™ 610/Monazite/Alumina Composite at Elevated Temperatures. (42347), 155-162. doi: 10.1115/IMECE2005-81993

Ruggles-Wrenn, M. B., Radzicki, A. T., Baek, S. S., & Keller, K. A. (2008). Effect of loading rate on the monotonic tensile behavior and tensile strength of an oxide–oxide ceramic composite at 1200°C. *Materials Science and Engineering: A*, 492(1), 88-94. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.03.006>

Ruggles-Wrenn, M. B., Siegert, G. T., & Baek, S. S. (2008). Creep behavior of Nextel (TM) 720/alumina ceramic composite with +/- 45 degrees fiber orientation at 1200 degrees C. *Composites Science and Technology*, 68(6), 1588-1595. doi: 10.1016/j.compscitech.2007.07.012

Ruggles-Wrenn, M. B., Yeleser, T., Fair, G. E., & Davis, J. B. (2009). Effects of Steam Environment on Creep Behavior of Nextel™610/Monazite/Alumina Composite at 1,100°C. *Applied Composite Materials*, 16(6), 379-392. doi: 10.1007/s10443-009-9105-7

Ruiz, E., & Trochu, F. (2011). *Brevet Canada n°*.

Rumpf, H. C. H., & Gupte, A. R. (1971). Einflüsse der Porosität und Korngrößenverteilung im Widerstandsgesetz der Porenströmung. *Chemie Ingenieur Technik*, 43(6), 367-375. doi: doi:10.1002/cite.330430610

Ruth, B. F. (1946). Correlating Filtration Theory with Industrial Practice. *Industrial & Engineering Chemistry*, 38(6), 564-571. doi: 10.1021/ie50438a010

Saunders, R. A., Lekakou, C., & Bader, M. G. (1999). Compression in the processing of polymer composites 1. A mechanical and microstructural study for different glass fabrics and resins. *Composites Science and Technology*, 59(7), 983-993. doi: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(98\)00137-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(98)00137-7)

Scherer, G. W. (1989). Drying gels VII. Diffusion during drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 107(2), 135-148. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(89\)90454-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90454-7)

Schneider, J., Hello, G., Aboura, Z., Benzeggagh, M., & Marsal, D. (2009). *A meso-fe voxel model of an interlock woven composite*. Communication présentée à Proceeding of the international conference in composite materials 17th (ICCM17), Edinburgh, Scotland.

Scola, A., Podgorski, M., Eberling-Fux, N., Turenne, S., & Ruiz, E. (2018). Novel Device For In Situ Characterization of Oxide/Oxide Ceramic Matrix Composites Fabricated by Flexible Injection. Manuscript submitted for publication.

Scott, G. D. (1960). Packing of Spheres: Packing of Equal Spheres. *Nature*, 188 908. doi: 10.1038/188908a0

Shebib-Loiselle, V. (2013). *Fabrication par injection flexible de pièces composites de forme conique pour des applications aérospatiales*. (École Polytechnique de Montréal, Montréal, Qc.).

Shih, C.-H., & Lee, L. J. (2001). Tackification of Textile Fiber Preforms in Resin Transfer Molding. *Journal of Composite Materials*, 35(21), 1954-1981. doi: 10.1177/002199801772661452

Shih, C. H., Liu, Q., & Lee, L. J. (2001). Vacuum-assisted resin transfer molding using tackified fiber preforms. *Polymer Composites*, 22(6), 721-729. doi: doi:10.1002/pc.10574

Shirato, M., Aragaki, T., Ichimura, K., & Ootsuji, N. (1971). POROSITY VARIATION IN FILTER CAKE UNDER CONSTANT-PRESSURE FILTRATION. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 4(2), 172-177. doi: 10.1252/jcej.4.172

Shirato, M., Aragaki, T., & Iritani, E. (1980). Analysis of constant pressure filtration of power-law non-Newtonian fluids. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 13(1), 61-66.

Shirato, M., Sambuichi, M., Kato, H., & Aragaki, T. (1969). Internal flow mechanism in filter cakes. *AIChE Journal*, 15(3), 405-409. doi: doi:10.1002/aic.690150320

Simon, R. (2005). Progress in Processing and Performance of Porous-Matrix Oxide/Oxide Composites. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2(2), 141-149. doi: doi:10.1111/j.1744-7402.2005.02016.x

Sorensen, P. B., Christensen, J. R., & Bruus, J. H. (1995). Effect of Small Scale Solids Migration in Filter Cakes during Filtration of Wastewater Solids Suspensions. *Water Environment Research*, 67(1), 25-32. Tiré de <http://www.jstor.org/stable/25044515>

Sperry, D. (1916). The principles of filtration. *Metallurgical and Chemical Engineering*, 15(4), 198-203.

Steyer, T. E., Zok, F. W., & Walls, D. P. (1998). Stress Rupture of an Enhanced Nicalon/Silicon Carbide Composite at Intermediate Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(8), 2140-2146. doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02598.x

Taillet, B. (2014). *Procédés alternatifs pour l'élaboration de matériaux composites à matrice céramique*. (Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, Bordeaux, France).

Takeda, M. (1997). *Current status and future directions of Nippon Carbon Company's fiber technology*. Communication présentée à Committee on Advanced Fibers for High-Temperature Ceramic Composites, Cocoa Beach, Florida.

Tanimoto, T. (1999). Continuous-fibre CMC fabrication using pre-impregnated sheets. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 30(4), 583-586. doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00153-5](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00153-5)

Tarleton, E. S., & Hancock, D. L. (1997). Using Mechatronics for the Interpretation and Modelling of the Pressure Filter Cycle. *Chemical Engineering Research and Design*, 75(3), 298-308. doi: <https://doi.org/10.1205/026387697523750>

Tarleton, E. S., & Willmer, S. A. (1997). The effects of scale and process parameters in cake filtration. *Chemical Engineering Research & Design*, 75(A5), 497-507. doi: Doi 10.1205/026387697524001

Teoh, S. K., Tan, R. B. H., & Tien, C. (2002). Correlation of C-P cell and filtration test data using a new test cell. *Separation and Purification Technology*, 29(2), 131-139. doi: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00069-2](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00069-2)

Terzaghi, K. (1951). *Theoretical soil mechanics*: Chapman And Hall, Limited.; London.

Thomas, P. S., Guerbois, J.-P., Russell, G. F., & Briscoe, B. J. (2001). FTIR Study of the Thermal Degradation of Poly(vinyl Alcohol). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64(2), 501-508. doi: 10.1023/a:1011578514047

Tien, C., Bai, R., & Ramarao, B. (1997). *Analysis of Cake Growth in Cake Filtration: Effect of Fine Particle Retention* (vol. 43).

Tiller, F., Crump, J. C., & Ville, F. (1979). *Filtration theory in its historical perspective, a revised approach with surprises*. Communication présentée à The Second World Filtration Congress, London, UK.

Tiller, F., & Leu, W. (1980). Basic data fitting in filtration. *J. Chin. Inst. Chem. Eng*, 11(61), 61-70.

Tiller, F. M., & Cooper, H. (1962). The role of porosity in filtration: Part V. Porosity variation in filter cakes. *AIChE Journal*, 8(4), 445-449. doi: doi:10.1002/aic.690080405

Tiller, F. M., & Cooper, H. R. (1960). The role of porosity in filtration: IV. Constant pressure filtration. *AIChE Journal*, 6(4), 595-601. doi: doi:10.1002/aic.690060418

Tiller, F. M., & Huang, C. J. (1961). FILTRATION EQUIPMENT - Theory. *Industrial & Engineering Chemistry*, 53(7), 529-537. doi: 10.1021/ie50619a021

Tiller, F. M., & Khatib, Z. (1984). The theory of sediment volumes of compressible, particulate structures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 100(1), 55-67. doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(84\)90411-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(84)90411-9)

Toll, S. (1998). Packing mechanics of fiber reinforcements. *Polymer Engineering & Science*, 38(8), 1337-1350. doi: doi:10.1002/pen.10304

Tomasik, P., Schilling, C. H., Jankowiak, R., & Kim, J. C. (2003). The role of organic dispersants in aqueous alumina suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(6), 913-919. doi: Pii S0955-2219(02)00204-2

Tressler, R. E., & DiCarlo, J. A. (1993). High temperature mechanical properties of advanced ceramic. Dans R. Naslain, Lamon, J. & Doumeingts, D. (Édit.), *High Temperature Ceramic Matrix Composites* (p. 33-49). Cambridge, U.K.: Woodhead Publishing.

Van Roode, M., Price, J., Otsuka, J., Szweda, A., More, K., & Sun, J. (2008). 25,000-Hour Hybrid Oxide CMC Field Test Summary. (43116), 289-296. doi: 10.1115/GT2008-51379

Vernet, N., & Trochu, F. (2016). Analysis and modeling of 3D Interlock fabric compaction behavior. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 80 182-193. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.024>

Wakeman, R. J. (1978). *A Numerical Integration of the Differential Equations Describing the Formation and Flow in Compressible Filter Cakes* (vol. 56).

Wakeman, R. J. (1981). *THICKENING AND FILTRATION: A REVIEW AND EVALUATION OF RECENT RESEARCH* (vol. 59).

Wakeman, R. J., Sabri, M. N., & Tarleton, E. S. (1991). Factors affecting the formation and properties of wet compacts. *Powder Technology*, 65(1), 283-292. doi: [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(91\)80191-K](https://doi.org/10.1016/0032-5910(91)80191-K)

Wakeman, R. J., Thuraisingham, S. T., & Tarleton, E. S. (1989). *Colloid science in solid/liquid separation technology: Is it important?* (vol. 26).

Walker, J. (1986). Cracks in a surface look intricately random but actually develop rather systematically. *Scientific American*, 225(4), 204-209.

Wilson, D. M. (1997). Statistical tensile strength of Nextel™ 610 and Nextel™ 720 fibres. *Journal of Materials Science*, 32(10), 2535-2542.

Wilson, D. M., & Visser, L. R. (2001). High performance oxide fibers for metal and ceramic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32(8), 1143-1153. doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00176-7)

Wroński, S. K., Biń, A. K., & Laskowski, L. K. (1976). Anomalous behaviour during the initial stage of constant pressure filtration. *The Chemical Engineering Journal*, 12(2), 143-147. doi: [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(76\)87007-4](https://doi.org/10.1016/0300-9467(76)87007-4)

Yang, J., Xiao, J., Zeng, J., Jiang, D., & Peng, C. (2012). Compaction Behavior and Part Thickness Variation in Vacuum Infusion Molding Process. *Applied Composite Materials*, 19(3), 443-458. doi: 10.1007/s10443-011-9217-8

Yang, J. Y., Weaver, J. H., Zok, F. W., & Mack, J. (2009). Processing of Oxide Composites with Three-Dimensional Fiber Architectures. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(5), 1087-1092. doi: doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03036.x

Yoshihiro, H., Kazunori, H., Tomoyuki, M., & Masaki, S. (2004). Preparation of Silicon-Titanium-Carbon-Oxygen Fabric/ Mullite Filler/Polytitanocarbosilane Laminates by Polymer

Impregnation and Pyrolysis Method. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(6), 996-1001. doi: doi:10.1111/j.1551-2916.2004.00996.x

You, S. H., & Tsai, Y. T. (2010). Using intermittent ozonation to remove fouling of ultrafiltration membrane in effluent recovery during TFT-LCD manufacturing. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41(1), 98-104. doi: 10.1016/j.jtice.2009.05.013

Young, W.-B. (1995). Compacting pressure and cure cycle for processing of thick composite laminates. *Composites Science and Technology*, 54(3), 299-306. doi: [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(95\)00067-4](https://doi.org/10.1016/0266-3538(95)00067-4)

Yun, H. M., & DiCarlo, J. A. (1996). Time/temperature dependent tensile strength of SiC and Al₂O₃-based fibers. Dans N. P. B. J. P. Singh (Édit.), *Advances in Ceramic-Matrix Composites III* (vol. 74, p. 17-25). Westerville, Ohio: American Ceramic Society.

Yun, H. M., Goldsby, J. C., & DiCarlo, J. A. (1995). Environmental effects on tensile creep and stress rupture properties of advanced SiC fibers. Dans A. G. E. R. Naslain (Édit.), *High-Temperature Ceramic-Matrix Composites II : Manufacturing and Materials Development* (vol. 58, p. 331-336). Westerville, Ohio: American Ceramic Society.

Zawada, L. P., Hay, R. S., Lee, S. S., & Staehler, J. (2003). Characterization and High-Temperature Mechanical Behavior of an Oxide/Oxide Composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(6), 981-990. doi: doi:10.1111/j.1551-2916.2003.tb03406.x

Zok, F., & Levi, C. (2001). Mechanical Properties of Porous-Matrix Ceramic Composites. *Advanced Engineering Materials*, 3(1-2), 15-23. doi: doi:10.1002/1527-2648(200101)3:1/2<15::AID-ADEM15>3.0.CO;2-A

Zok, F. W. (2006). Developments in Oxide Fiber Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(11), 3309-3324. doi: doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01342.x