

Céramiques sur orbite

Le laboratoire mixte CNRS-sep, à Bordeaux, met au point des matériaux composites originaux.

Quel matériau utiliser pour réaliser les tuyères de fusées, portées à des températures atteignant 3 000 degrés ? Les métaux fondent à ces températures, et ils ont l'inconvénient d'être lourds. Seuls résistent les céramiques, les graphites et les composites carbone-carbone, que l'on obtient en faisant passer du méthane entre des fibres de carbone, dans un four : la décomposition du gaz, dans les porosités, dépose du carbone qui forme une matrice où sont alors noyées les fibres.

La Société Européenne de Propulsion (sep) étudiait ces questions depuis longtemps, souvent en collaboration avec des équipes du CNRS. Toutefois la découverte fortuite de céramiques d'un type nouveau bouleversa tant le secteur des matériaux, qu'il fallut renforcer ces collaborations. C'est ainsi qu'est née l'Unité mixte de Bordeaux.

L'idée fondatrice date de plus de 20 ans : des ingénieurs de la sep et le Laboratoire CNRS de chimie du solide, à Bordeaux, proposèrent d'améliorer les composites carbone-carbone en y introduisant des céramiques. Le remplacement du méthane par un gaz plus complexe, contenant du silicium, permit de déposer du carbure de silicium... et d'observer un comportement mécanique étrange : les nouveaux composites ne cassaient pas net et se fissuraient sans casser. Le concept de composites à matrice céramique fut breveté.

À cette époque, un industriel japonais présenta une nouvelle fibre de carbure de silicium, la *Nicalon*, assez fine pour être mise en forme facilement. Aussitôt, les chimistes de Bordeaux et les ingénieurs de la sep réalisèrent des céramiques de carbure de silicium dans une matrice de carbure de silicium. Alors que les céramiques sont réputées pour leur quasi-indéformabilité, les ingénieurs et chercheurs bordelais mesurèrent des déformations atteignant un pour cent ! La nouvelle famille de céramiques avait une tenue mécanique tout à fait remarquable et imprévue.

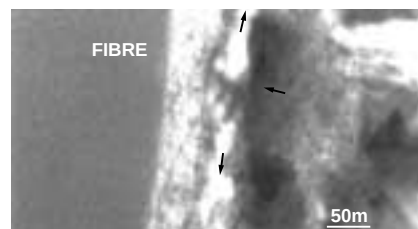
Que faire d'un tel matériau ? *Snecma*, maison mère de la sep, imagina de les employer pour les volets de sortie des moteurs M88 du *Rafale*. Puis, pour le programme *Hermès* d'avion spatial, les ingénieurs de la Société *Dassault* avaient besoin de protections thermiques, galbées, durables, minces. La sep proposa les composites céramique-céramique, de sorte que, quand on refit l'avant-projet avec ces nouveaux matériaux, la masse de l'engin avait diminué de 15 pour cent ; les épaisseurs étaient réduites, et les formes étaient affinées. Le programme *Hermès* accéléra la mise au point du matériau : moins de dix ans s'écoulèrent entre le premier centimètre cube obtenu en laboratoire et la première grande pièce produite dans des conditions industrielles.

La sep paria sur l'avenir industriel du matériau sur le marché mondial et confia aux équipes de Bordeaux la mission de conforter les bases scientifiques, afin de faciliter la production. C'est alors que la direction générale de la sep rencontra le CNRS, afin de proposer une collaboration à long terme. Le concept d'unité mixte de recherche, juste sorti de la fonderie administrative, convenait parfaitement. Le laboratoire fut fondé, et Roger Naslain et Pierre Lamicq, directeur de la recherche de la sep, furent chargés de préparer un démarrage en septembre 1987. Nous fêtons l'anniversaire de cette création.

HARMONIE ET TRAVAIL

Après ses débuts enthousiastes, le laboratoire de Bordeaux rencontra des conditions difficiles : une des propriétés espérées des composites céramique-céramique, la longévité, se révéla moins satisfaisante qu'on l'avait espéré. En outre, le programme *Hermès* fut arrêté, supprimant l'utilisation la plus prestigieuse.

En revanche, on découvrit que les composites carbone-carbone, que l'on utilisait classiquement dans les moteurs fusées et les freins d'avion, avaient de nouveaux atouts, principalement pour les



La déviation des fissures le long des fibres d'un composite céramique-céramique (en haut) multiplie les obstacles et défragilise le matériau (en bas).

freins de trains ou d'automobiles. Cependant ils devaient être améliorés. Pourrait-on les pousser à des limites inégalées ?

Les méthodes d'observation et d'essais mises au point pour les composites céramique-céramique s'appliquaient : elles furent immédiatement adaptées. La recherche obtint des résultats importants ; le laboratoire mixte se reconvertit partiellement sur les composites carbone-carbone. Avec ses 45 chercheurs, dont 15 permanents du CNRS, de l'Université de Bordeaux I et de la sep, le laboratoire mixte CNRS-sep poursuit ces études. La mission est claire : il s'agit de créer et de comprendre des matériaux composites à base de carbone et de céramiques résistant bien à la chaleur.

Plusieurs dispositions assurent le transfert continu des connaissances (d'abord à la sep) : chaque thèse est suivie par un ingénieur, et les travaux sont périodiquement discutés. Comme le développement des composites serait ralenti par la mise sous cloche des équipes de recherche, P. Lamicq et R. Naslain se sont accordés sur une politique très ouverte, avec une large publication des résultats, l'invitation de chercheurs étrangers, qui apportent de nouvelles stimulations. Cette attitude ouverte donne confiance aux hommes du laboratoire et se révèle positive pour la sep, au total. Tout le système est fondé sur la réactivité de la structure. ■



De la structure imaginée au produit industriel

La compréhension de mécanismes universels à partir d'un problème posé par l'industrie ouvre la voie aux perfectionnements.

Les acteurs de la recherche scientifique et industrielle renouent le dialogue entre Aristote et Platon. Faut-il, comme le chercheur aristotélicien, rechercher la nouveauté dans l'observation de formations naturelles? Doit-on se fonder, s'interroge le chercheur platonicien, sur les conceptions idéales qu'élabore notre cerveau, pour imaginer des structures novatrices? Pour ce qui est des matières plastiques, les inventions résultent plus aujourd'hui des réflexions platoniciennes. La demande industrielle est aristotélicienne : elle est fondée sur les propriétés souhaitées de la matière. La conception, dans l'Unité mixte CNRS-Elf Atochem, est d'essence platonicienne.

Après tout, les matières plastiques modernes, inspirées de la nature, ont été confectionnées par l'homme ; depuis la découverte de la première matière plastique entièrement synthétique, la bakélite, par Baekeland en 1910, les nouveaux produits plastiques ont été le fruit de l'imagination humaine.

Ce succès se prolonge aujourd'hui, à la fois dans les quantités de matière

produites et dans les types de structures élaborées. À ces deux points de vue, les polymères sont un secteur porteur de l'industrie, où la Société Elf Atochem est un des principaux acteurs mondiaux. Elf Atochem est le premier fabricant européen de polymères, le quatrième producteur de substances adhésives polymériques.

Dans cette discipline, les chercheurs français ont joué et jouent encore un rôle de tout premier plan ; la tradition s'est perpétuée, des initiateurs de la chimie et de la physico-chimie des polymères, aux travaux de Pierre-Gilles de Gennes, prix Nobel de physique en 1991, sur la compréhension fine des enchevêtrements polymériques.

Car les vœux des industriels ne sont pas tous exaucés, les limites possibles ne sont pas toutes atteintes : l'industrie recherche des polymères tenant à de plus hautes températures, des gels plus absorbants, des fibres mécaniques entièrement cristallisées ayant les propriétés de l'acier pour une densité bien inférieure, des papiers plus résistants, des colles plus efficaces.

L'Unité de recherche CNRS-Elf Atochem, dirigée par Ludwik Leibler, poursuit les recherches sur les polymères en modélisant des ordonnancements structuraux hétérogènes. La compréhension fine de l'organisation macromoléculaire permet d'aller plus loin dans la spécification des propriétés et les qualités des structures. En parallèle, les recherches effectuées expliquent la physique des phénomènes observés et ouvrent la voie aux perfectionnements.

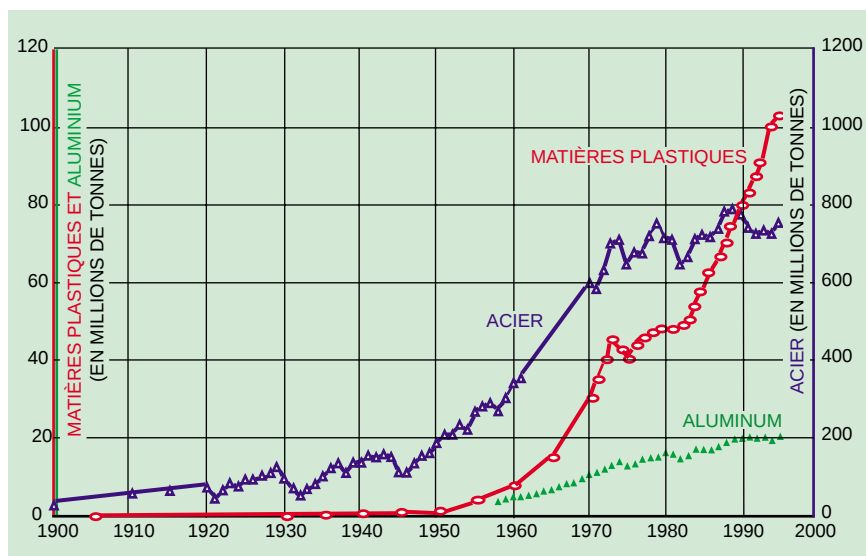
L'ORGANISATION DES COPOLYMÈRES

On sait depuis plusieurs siècles que les alliages métalliques sont des mélanges hétérogènes où l'on spécifie à façon des qualités requises. Les mélanges de polymères sont adaptés dans un même esprit, mais offrent plus de diversité, car on y contrôle à la fois les monomères constitutifs, leur répartition dans la chaîne et la longueur des chaînes polymériques.

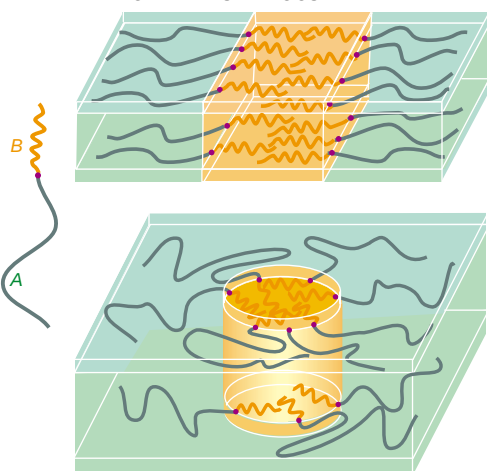
L'agitation thermique tend à mélanger les polymères, mais les forces d'interaction chimiques peuvent favoriser la ségrégation. Dans le cas de deux polymères A et B dont les propriétés chimiques des monomères constitutifs sont différentes, la température de transition entre mélange homogène et phases séparées est d'autant plus élevée que les chaînes polymériques sont longues.

Les architectures sont plus facilement ajustées avec des copolymères où les chaînes polymériques sont constituées de deux ou trois types de polymères de natures différentes soudés par des liaisons chimiques. Les structures macroscopiques dépendent de la taille et de la flexibilité des chaînes polymériques. Depuis une vingtaine d'années, on observe, grâce aux moyens d'analyse perfectionnés, des configurations de copolymères en lamelles, en cylindres ou en sphères.

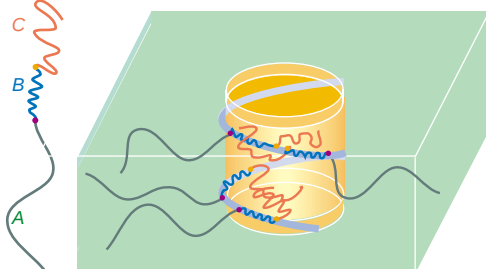
Un enjeu toujours d'actualité est de trouver des applications des matériaux ayant ces structurations originales.



POLYMÈRES DIBLOCS



POLYMÈRES TRIBLOCS



Structurations en lamelles et en cylindres de copolymères diblocs (en haut). Les copolymères triblocs donnent une structure originale (en bas). À droite les structures observées.

Les copolymères diblocs polybutadiène-polyméthylmétaacrylate illustrent des structures possibles. Dans ces copolymères, les chaînes de polymères d'un même type s'attirent et tendent à s'agglutiner, mais la structuration résultante impose un étirement des chaînes. Quand les polymères A et B du copolymère ont des caractéristiques trop différentes (longueur, affinité), on sait créer, par exemple, des structures en cylindres où se rassemblent les chaînes du polymère A dans une matrice constituée par les chaînes du polymère B. Les configurations obtenues dépendent de la nature des constituants qui déterminent l'attraction entre les chaînes, des tailles respectives des chaînes, de la température, etc. Ces structures sont, de plus, organisées : les espacements des lamelles ou des cylindres sont réguliers, constituant un macrocristal. Quand l'asymétrie des concentrations de A et de B augmente encore, il apparaît des sphères de polymère, noyées dans une matrice de polymère B. Les recherches actuelles de l'Unité mixte portent aussi sur les polymères triblocs, où le paramètre ajouté, le bloc supplémentaire accroît considérablement la variété des formes possibles. Avec les poly-

mères triblocs, de nouvelles structures ont été découvertes dans le laboratoire de l'Unité mixte.

Les théories thermodynamiques élaborées prévoient les paramètres associés à ces configurations et permettent une conception de polymères à façon, en fonction des propriétés désirées du matériau final. Elles donnent aussi des guides précieux pour prédire le comportement élastique ou plastique du matériau obtenu et les qualités d'adhésion des différentes phases, facteur crucial pour la qualité du produit industriel.

Les hétérogénéités sont aussi fonction du degré de cristallisation, et les industriels en tirent profit pour diminuer la fragilité du matériau polymérique : la fissure développée dans une zone cristalline s'arrête dans une zone caoutchouteuse. Les physico-chimistes s'emploient à répartir ces zones absorbantes de façon optimale pour préserver la rigidité des zones cristallines et la résistance aux chocs conférée par les zones amorphes.

Mais on sait aussi structurer le matériau de manière encore plus subtile par la répartition des comonomères greffés le long de la chaîne afin d'obtenir, par exemple, des propriétés de mouillage et d'adhésion remarquables.

LES MATÉRIAUX STRUCTURÉS

Ces effets d'organisation créent des structururations à des échelles mésoscopiques (jusqu'à un micromètre typiquement). Il est possible de créer des arrangements macroscopiques à plus grande échelle par des conditions de mise en œuvre particulières, par exemple lors de la coextrusion.

Dans la bouteille de jus d'orange *Joker*, six couches de matériaux plastiques sont extrudées ensemble pour former le récipient. Certaines couches sont imperméables à l'eau, d'autres à l'oxygène, d'autres confèrent la résistance mécanique convenable. Dans une bouteille en verre, il y a, en poids, 46 pour cent de verre et 50 pour cent de liquide ; dans une bouteille plastique, 93 pour cent de liquide et 7 pour cent de plastique. La conclusion est écologique : le contenant est minimisé par rapport au contenu.

Le contrôle de l'extrusion et de la coextrusion est un problème délicat : il importe notamment d'assurer la régularité des couches déposées et leur adhésion. Les instabilités indésirables dans l'extrusion sont étudiées dans des systèmes plus simples à manipuler, comme les solutions. Les zones instables de l'écoulement sont détectées et étudiées par biréfringence optique.

Le papier est un autre matériau structuré à l'échelle macroscopique. Dans ce matériau composite, les fibres de cellulose forment un réseau enchevêtré, et l'on y ajoute différents additifs minéraux et polymères qui apportent de l'opacité, de la couleur et une bonne tenue mécanique. L'amélioration de la résistance au déchirement du papier humide est importante dans de nombreux secteurs de l'industrie : augmentation des cadences de l'imprimerie, fabrication de papier de spécialité (papier monnaie, papier peint, papier absorbant). L'analyse physico-chimique a autorisé la mise au point d'un nouvel additif augmentant la tenue du papier chargé d'eau.

Selon Pierre Avenas, directeur des recherches d'Elf Atochem, la coopération dans l'Unité mixte est fondée sur un dialogue exemplaire et fructueux, où les nécessités industrielles sont un moteur de réflexion pour le chercheur. ■

elf atochem
ATO

