

**ICAS PAPER**  
**No.** 72 - 29



MATERIAUX COMPOSITES PYROLYSES REIMPREGNES  
(CARBON-CARBON COMPOSITES)

par  
Jean-Jacques Choury, Ingenieur  
Responsable Etudes Materiaux a la S. E. P.  
Societe Europeenne de Propulsion  
Blanquefort, France

**The Eighth Congress  
of the  
International Council of the  
Aeronautical Sciences**

INTERNATIONAAL CONGRESCENTRUM RAI-AMSTERDAM, THE NETHERLANDS  
AUGUST 28 TO SEPTEMBER 2, 1972

Price: 3. Dfl.



MATERIAUX COMPOSITES PYROLYSES REIMPREGNES  
(carbon - carbon or graphite - graphite composites)

Jean Jacques CHOURY - Département " Etude des Propulseurs à Poudre "  
Société Européenne de Propulsion - 33 - Le Haillan - FRANCE

RESUME

Les matériaux composites pyrolysés réimprégnés constituent une nouvelle famille de matériaux dont la charge et la matrice sont en carbone ou en graphite. Leur technique de fabrication et leur composition finale, leurs confèrent des propriétés assez exceptionnelles en ce qui concerne la résistance mécanique, le comportement au choc thermique, la stabilité dimensionnelle à très haute température, la faible conductibilité thermique.

De ce fait ces matériaux peuvent être utilisés dans des conditions thermiques sévères mais leur tenue dépend essentiellement de la qualité de leur fabrication.

Le procédé de fabrication est relativement complexe et comprend les étapes suivantes : réalisation de pièces bobinées ou moulées à partir d'un imprégné de base, pyrolyse (carbonisation et éventuellement graphitisation) de ces ébauches, réimprégnation par voie gazeuse (dépôt de carbone par cracking de méthane) ou par voie liquide (avec nouvelle pyrolyse dans ce cas).

Les principaux avantages de ces matériaux par rapport aux graphites classiques, sont les possibilités de mise en oeuvre pour la réalisation de pièces de grandes dimensions, leurs bonnes propriétés mécaniques et leur résistance au choc thermique. Les principales applications de ces matériaux sont : protections thermiques dans les propulseurs, boucliers thermiques, éléments de générateurs nucléaires, plaquettes de freins d'avions.

Les caractéristiques des matériaux fabriqués par la S.E.P. et le CARBONE LORRAINE sont présentées, ainsi que les résultats obtenus, avec ce type de matériaux utilisé comme protection thermique dans un col de tuyère.

INTRODUCTION

Le développement de l'industrie aérospatiale a créé de nouveaux besoins en matériaux résistant à haute température et ayant une bonne résistance mécanique. Dans les moteurs à propergols solides en particulier, les matériaux doivent supporter des températures supérieures à 3500°K. Il est évident qu'à de telles températures, aucun des matériaux réfractaires habituels, ne peut résister, ce qui justifie l'utilisation de matériaux qui protègent en se consommant.

Les principaux matériaux développés ont été

- les graphites à haute densité et forte résistance
- le graphite pyrolytique

- les composites carbone, graphite et silice phénoliques
- les composites carbone - carbone et graphite - graphite.

Ces derniers matériaux, qui ont été mis au point au cours de ces dernières années, forment une nouvelle famille de matériaux dont la charge et la matrice sont en carbone ou en graphite. Ils sont obtenus par pyrolyses et réimprégnations successives des matériaux composites classiques. Leur technique de fabrication et leur composition finale, leurs confèrent des propriétés assez exceptionnelles en ce qui concerne la résistance mécanique, le comportement au choc thermique, la stabilité dimensionnelle à très haute température, le pouvoir isolant.

Bien que leur technique de fabrication soit relativement compliquée, ces matériaux offrent des possibilités intéressantes en ce qui concerne la réalisation de pièces de grandes dimensions et de formes variables.

D'autre part, en choisissant judicieusement le composite de départ et en dosant les pyrolyses et les réimprégnations successives que subit celui-ci, il est possible d'obtenir des matériaux ayant des caractéristiques physiques, thermiques et mécaniques très variables. Nous pouvons passer ainsi progressivement d'un matériau à masse spécifique faible (0,20 g/cm<sup>3</sup>) ayant des propriétés d'isolation meilleure que le pyrographite dans la direction "c" à un matériau à masse spécifique élevée (1,85 g/cm<sup>3</sup>) ayant d'excellentes propriétés mécaniques et une tenue à l'ablation remarquable.

Etant donné que ces matériaux ont été développés jusqu'à présent surtout aux U.S.A., nous nous proposons dans cet exposé, pour mieux les faire connaître, de passer en revue les différentes étapes de leur fabrication et de présenter les travaux effectués par la S.E.P. en collaboration avec la Société LE CARBONE LORRAINE. Les caractéristiques des matériaux pyrolysés réimprégnés seront commentées et nous donnerons un bref aperçu de leurs applications réelles et potentielles.

FABRICATION DES MATERIAUX PYROLYSES REIMPREGNES

Il existe différentes techniques de fabrication de ces matériaux (1, 2, 3, 5, 6, 7, 8) mais la plus courante comporte les étapes suivantes :

- Imprégnation d'un tissu, d'un feutre ou de fibres de carbone ou graphite avec une résine (phénolique, furfurylique ou autres)

- Mise en oeuvre du matériau imprégné par moulage ou bobinage et cuisson des ébauches

- Carbonisation et graphitisation de ces ébauches

- Réimprégnation par voie gazeuse (C.V.D. process) ou par voie liquide (avec nouvelle pyrolyse dans ce cas)

#### Fabrication et mise en oeuvre du matériau de base

Celle-ci a été décrite en détails par ailleurs (10) et nous nous contenterons dans cet exposé d'en rappeler simplement les principales phases.

Choix des matières de base. Le matériau de départ est généralement constitué par des fibres de carbone ou de graphite imprégnés de résine phénolique ou furfurylique. Ces fibres peuvent être utilisées sous forme de fibres courtes, de feutres et de tissus (tissage toile ou satin). Le choix de la charge dépend des caractéristiques physiques, thermiques et mécaniques recherchées pour le matériau final, de la technique de mise en oeuvre adoptée et du prix de revient acceptable pour ce matériau.

En ce qui concerne le liant, le choix se porte le plus souvent sur les résines phénoliques, dont le cycle de polycondensation est simple et bien connu. Les résines furfuryliques sont également utilisées car, malgré un cycle de polymérisation délicat, elles conduisent à des cokes se prêtant bien à la réimprégnation.

Imprégnation. Elle peut se faire au malaxeur pour les fibres avec séchage en étuve ou en continu, soit avec une imprégnatrice fonctionnant en continu pour les feutres et les tissus. Les travaux de la S.E.P. portent essentiellement sur l'imprégnation de tissus qui s'effectue avec une imprégnatrice horizontale. Les caractéristiques du matériau imprégné dépendent de la composition du bain d'imprégnation, de l'essorage, de la vitesse de passage du tissu imprégné dans le four tunnel, des températures dans les différents compartiments d'étuvage et de la puissance d'extraction des matières volatiles. Pour les matériaux à base de résines phénoliques l'étuvage s'effectue entre 90 et 120°C, pendant une dizaine de minutes. Le traitement thermique des imprégnés à base de résines furfuryliques est sensiblement identique. Généralement dans ce cas, l'imprégnation s'effectue avec une résine prépolymérisée (de façon à ce que sa viscosité soit convenable) et le traitement thermique de l'imprégné est voisin d'une quinzaine de minutes à 110°C.

Transformation du matériau imprégné. Cette étape dans le processus de fabrication est très importante car c'est de la qualité de la mise en oeuvre de l'imprégné, d'où des caractéristiques des pièces réalisées, que dépend l'apparition ou non de fêlures et délaminages lors de la carbonisation et de la graphitisation. En général ces défauts sont dus à une contraction rapide de la résine ou à une cuisson irrégulière de celle-ci. Pour éviter ces défauts, il faudra, non seulement bien choisir les matériaux de base et optimiser la mouillabilité des fibres par la résine, mais également soigner la mise en oeuvre et les cycles de cuisson.

Le matériau imprégné peut être mis en oeuvre soit par moulage, soit par bobinage. Ces deux techniques sont utilisées couramment à la S.E.P. pour réaliser des pièces en carbone ou graphite phénoliques. Elles ont été également utilisées pour réaliser des pièces à partir d'un matériau constitué de tissu de graphite, de résine furfurylique et de fillers (poudre de graphite) ayant la composition suivante :

- Taux de résine : 31 - 34 %
- Quantité de matières volatiles : 5 - 6 % (2 h à 160°C)
- Taux de fillers : 8 - 11 %
- Indice de fluage: 2 - 6 % (10 minutes à 160°C sous 10 bars)

Par moulage, le matériau est mis en forme et cuit en une seule opération.

De cette façon, nous pouvons réaliser des pièces dans lesquelles l'orientation de la charge dans le matériau est, soit plus ou moins aléatoire (fibres imprégnées, tissus imprégnés découpés en petits carreaux) soit orientée (strates découpées en forme disposées soit à plat, soit en biais, soit en rosette).

Les pièces réalisées avec le matériau à base de résine furfurylique, sont représentées sur la photo de la figure 1.

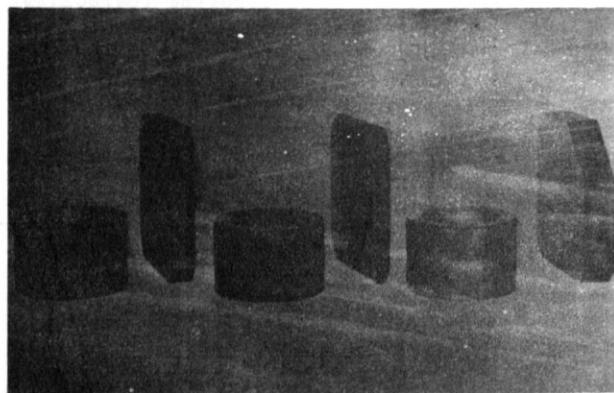


FIGURE 1 - Pièces en matériau graphite - graphite, réalisées à partir d'ébauches moulées.

Du fait de la nature particulière de la résine, la réalisation de pièces correctes a nécessité de nombreux essais pour mettre au point le cycle de moulage. L'apparition de fissures sur les pièces finies nous a obligés à porter notre effort sur certains points particuliers : dégazage des pièces en cours de cuisson, influence de la pression, de la taille des pièces et du vide.

Pour des pièces de dimensions moyennes le cycle de cuisson a été optimisé en chargeant le moule à 120°C, en effectuant un dégazage de quelques minutes sous faible pression en début de cuisson et en portant la température de moulage à 180°C le plus rapidement possible, tout en maintenant une pression voisine de 50 bars. Pendant toute la cuisson le vide est maintenu autour de la pièce à mouler.

De cette façon nous avons réalisé des plaques de différentes dimensions (épaisseur variant de 10 à 52 mm) avec des orientations de strates différentes, et des cols de tuyères pour propulseurs à propergols solides.

Toutes les pièces réalisées de cette façon (23 au total) étaient saines et présentaient une masse spécifique variant entre 1,42 et 1,46 g/cm<sup>3</sup> et une dureté Barcol variant entre 7 et 15.

- La technique du bobinage est plus délicate car la qualité des pièces réalisées de cette façon dépend étroitement des caractéristiques du matériau imprégné et de la manière dont il est mis en oeuvre. La réalisation d'une pièce bobinée s'effectue en deux étapes :

- bobinage de l'ébauche à partir de rubans de tissu imprégné sur un tour à bobiner (en fonction de la pièce à réaliser et du matériau utilisé, il est possible d'orienter les strates du matériau)
- cuisson de l'ébauche à l'hydroclave ou à l'autoclave.

Avec le matériau à base de résine furfurylique, nous avons réalisé une quinzaine d'anneaux (cuisson à 180°C pendant 3 h sous 70 bars de pression). La réalisation de ces pièces s'est avérée très délicate et seules, les dernières ne présentaient aucun clivage ou manque de compacité. La masse spécifique de ces anneaux variait entre 1,42 et 1,47 g/cm<sup>3</sup>. Certaines de ces pièces sont représentées sur la photo de la figure 2.

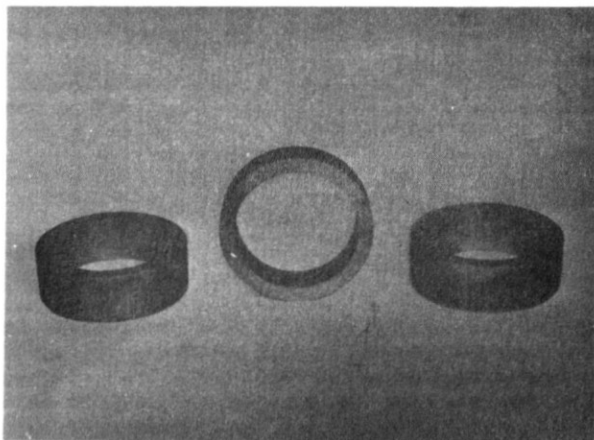


FIGURE 2 - Pièces en matériau graphite, réalisées à partir d'ébauches bobinées.

#### Pyrolyse des pièces

Après usinage, les pièces subissent généralement deux types de traitement thermique : une carbonisation à près de 1000°C et une graphitisation à près de 2500°C. Dans le cadre de nos travaux sur les matériaux à base de résine furfurylique, nous avons fait subir, en collaboration avec la Société LE CARBONE LORRAINE, différents cycles thermiques à certaines des pièces citées précédemment.

#### Carbonisation. Trois cycles ont été étudiés

- Carbonisation à 1200°C en four continu avec vitesse de montée en température de 2°C/h
- Carbonisation à 1200°C en four continu avec vitesse de montée en température de 5°C/h
- Carbonisation à 960°C en statique avec vitesse de montée en température de 33°C/h avec un palier de 1 h à 480°C et de 3 h à 960°C.

Graphitisation. Toutes les pièces carbonisées ont été ensuite graphitées dans un four à induction sous atmosphère d'azote R à une température de 2540°C (montée en 10 heures).

Les tableaux 1 et 2 de la figure 3, donnent les variations de poids observées au cours de ces traitements thermiques. Ces résultats montrent que la perte de poids totale est pratiquement acquise dès la carbonisation et peu influencée par la vitesse de montée en température.

Nous devons également souligner qu'aucune des pièces traitées ne s'est fissurée au cours des traitements thermiques.

#### Réimprégnation des pièces pyrolysées

Généralités. Les pores des pièces pyrolysées peuvent être remplis de carbone ou graphite par deux techniques différentes :

- réimprégnation par voie liquide au moyen d'une résine qui est ensuite polymérisée, carbonisée et graphitée
- réimprégnation par voie gazeuse par dépôt de pyrocarbone obtenu par cracking à haute température de gaz naturel dilué dans un gaz inerte. Dans les deux cas la nature du matériau de départ et la structure du matériau pyrolysé, ont une grande importance car elles conditionnent par le nombre, la répartition, la taille et la forme des pores, la qualité de la réimprégnation.

Réimprégnation par voie liquide. Cette technique consiste à faire pénétrer sous pression, de la résine dans les pores du matériau pyrolysé soumis à un vide relativement poussé. Les pièces ainsi réimprégnées subissent ensuite un cycle de cuisson pour polymériser la résine puis sont carbonisées et graphitées suivant la méthode décrite précédemment. Les principales caractéristiques de la résine de réimprégnation doivent être : une viscosité basse, un taux de matières volatiles faible, une température de cuisson peu élevée, un temps de gel suffisamment grand.

La viscosité de la résine peut être diminuée, soit en la chauffant, ce qui complique la technique de réimprégnation, soit en la diluant légèrement dans un alcool approprié.

D'autre part, cette résine doit donner par pyrolyse un coke ayant de bonnes propriétés mécaniques et une bonne stabilité dimensionnelle.

Différents systèmes de résines ont été étudiés parmi lesquels, nous pouvons citer les phénoliques, les époxy, les époxy novolaques(1) les furfuryliques.

TABLEAU 1 : Matériaux réimprégnés par voie liquide.

Traitement des pièces	Nombre de pièces traitées	Perte de poids après carbonisation (%)	Perte de poids après graphitisation (%)	Taux de résine absorbée par rapport à la pièce graphitée (%)	Taux de coke laissé par la résine après carbonisation (%)	Taux de coke laissé par la résine après graphitisation (%)	masse spécifique (g/cm <sup>3</sup> )
- Carbonisation 2°c/h - Réimprégnation avec résine type 1.	2	15,0 <sup>+0,1</sup> <sub>-0</sub>	15,9 <sup>+0,1</sup> <sub>-0,1</sub>	27,3 <sup>+0,3</sup> <sub>-0,4</sub>	13,0 <sup>+0,7</sup> <sub>-0,7</sub>	12,7 <sup>+0,7</sup> <sub>-0,6</sub>	1,37
- Carbonisation 5°c/h - Réimprégnation avec résine type 1.	10	16,3 <sup>+2,0</sup> <sub>-1,1</sub>	16,9 <sup>+1,6</sup> <sub>-1,5</sub>	25,8 <sup>+2,2</sup> <sub>-2,8</sub>	11,6 <sup>+1,2</sup> <sub>-1,1</sub>	11,5 <sup>+1,2</sup> <sub>-1,1</sub>	1,35 1,37
- Carbonisation 33°c/h - Réimprégnation avec résine type 1.	5	15,5 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,3</sub>	15,9 <sup>+0,3</sup> <sub>-0,4</sub>	25,9 <sup>+1,3</sup> <sub>-0,9</sub>	7,5 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,5</sub>	7,5 <sup>+0,3</sup> <sub>-0,5</sub>	1,31 1,32
- Carbonisation 5°c/h - Réimprégnation avec résine type 2.	1	15,0	15,2	15,7	8,35	8,35	1,38
- Carbonisation 33°c/h - Réimprégnation avec résine type 2.	1	15,7	15,8	12,7	6,1	6,1	1,39

TABLEAU 2 : Matériaux réimprégnés par voie gazeuse.

Traitement des pièces	Nombre de pièces traitées	Perte de poids après carbonisation (%)	Perte de poids après graphitisation (%)	% de pyrocarbone déposé	Masse spécifique (g/cm <sup>3</sup> )
- Carbonisation 5°c/h	6	15,9 <sup>+2,1</sup> <sub>-1,9</sub>	16,2 <sup>+2,2</sup> <sub>-1,9</sub>	8,9 <sup>+0,7</sup> <sub>-1,6</sub>	1,26
- Carbonisation 33°c/h	6	15,6 <sup>+1,1</sup> <sub>-0,8</sub>	15,9 <sup>+1,1</sup> <sub>-1,0</sub>	7,0 <sup>+2,5</sup> <sub>-1,1</sub>	1,28

FIGURE 3 - Evolution des caractéristiques des matériaux, au cours de leurs pyrolyse et réimprégnation (à épaisseur de pièces constante)

Réimprégnation par voie gazeuse (Chemical Vapor Deposited Process au C.V.D. process)

Cette technique consiste à déposer dans les pores du matériau pyrolysé du carbone obtenu par cracking du gaz naturel (méthane) dilué dans l'hydrogène ou de l'azote. En général l'infiltration a lieu entre 950 et 1400°C sous une pression qui peut varier entre un ½ mm et plusieurs centaines de mm de mercure.

La qualité du dépôt (masse spécifique, homogénéité, résistance mécanique) de carbone, dépend de la température, de la pression et de la composition des gaz, pendant la réimprégnation. En général les faibles températures et les faibles pressions conduisent à un dépôt relativement uniforme à travers des pièces assez épaisses. Ce dépôt de carbone a pour rôle de remplir les vides dans la structure du matériau pyrolysé mais il a été également observé des liaisons chimiques entre les fibres de carbone formant la trame et le carbone déposé, ce qui améliore les propriétés mécaniques du matériau final (2).

La différence entre le dépôt de graphite pyrolytique par le procédé " C.V.D " et la réimprégnation par le même procédé, réside dans

les conditions employées et le substrat. Dans le premier cas, on opère à plus haute température (voisine de 2000°C) et le substrat est imperméable, ce qui conduit à un revêtement de surface très dense. Dans le deuxième cas, les températures sont plus basses et c'est le substrat lui-même qui constitue la structure du matériau.

La qualité de la réimprégnation par voie gazeuse dépend de deux paramètres importants :

- la taille et la forme des pores (ou vides) dans le matériau pyrolysé. Si ces pores sont trop petits ou présentent un étranglement, l'infiltration de gaz peut être stoppée rapidement (ceci est valable également pour l'infiltration de résine)
- le contrôle du cracking du méthane. En effet, si celui-ci intervient avant que le gaz ait pénétré à l'intérieur du matériau poreux, il se forme un dépôt superficiel qui empêche l'infiltration de se poursuivre.

La réimprégnation par voie gazeuse peut être effectuée par trois techniques différentes qui ont été décrites dans l'excellent article de W.V. KOTLENSKY, publié lors du 12 th National SAMPE Symposium de 1971 (3) et qui sont :

- le procédé isotherme
- le procédé à gradient thermique
- le procédé à gradient de pression

Travaux effectués en collaboration avec la Société LE CARBONE LORRAINE. Les pièces initialement réalisées à la S.E.P. puis pyrolysées par LE CARBONE LORRAINE (paragraphe " Pyrolyse des pièces ") ont subi deux types de réimprégnation :

Par voie liquide.

Deux types de résine furfurylique ont été utilisés. Après étuvage et dégazage, les pièces ont été imprégnées sous une pression d'azote de 10 à 20 bars et à une température pouvant atteindre 70°C pendant 24 h. Elles ont subi ensuite un traitement thermique en étuve (18 h à 95°C, 2 h à 180°C) à pression atmosphérique de façon à polymériser la résine absorbée, puis un des cycles de carbonisation et graphitisation décrits précédemment.

Les résultats des mesures effectuées en cours de traitements sur les différentes pièces pyrolysées réimprégnées et repyrolysées, sont rassemblés dans le tableau 1 de la figure 3. Nous pouvons remarquer que la quantité de résine absorbée ne dépend pas du traitement thermique (pour des cycles de montée en température variant entre 2°C et 33°C/h) qui a permis de préparer les pièces, mais de la propre nature de cette résine. Il semble que la résine du type 1, se prête mieux à la réimprégnation, mais toutes proportions gardées, le % de coke déposé par la résine du type 2 est plus important. Il semble d'autre part, que des traitements thermiques modérés soient à recommander pour une meilleure densification des pièces. En ce qui concerne l'influence de l'épaisseur des pièces traitées sur l'évolution des caractéristiques du matériau au cours de sa pyrolyse et de sa réimprégnation, celle-ci devient sensible pour des épaisseurs supérieures à 40 mm, bien que la masse spécifique finale varie peu. Il est probable que pour des pièces de très fortes épaisseurs, les traitements thermiques devraient être modifiés en conséquence, pour obtenir des résultats corrects.

Par voie gazeuse.

Après écroutage, dépoussiérage et dégraisage, les pièces ont été réimprégnées suivant le procédé isotherme, à une température de 975-980°C avec un mélange méthane-azote pendant 70 h.

Toutes les pièces se sont parfaitement bien comportées pendant ce traitement thermique, aucune fissure n'étant apparue. Les résultats des mesures effectuées sur les pièces, juste après traitement de réimprégnation (tableau 2 - figure 3) montrent que la technique est relativement reproductible, le % de pyrocarbone déposé, étant assez régulier d'une pièce à l'autre, mais qu'une seule réimprégnation est insuffisante (faible masse spécifique).

CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX PYROLYSES REIM-PREGNES (éventuellement repyrolysés)

Généralités

Les caractéristiques physiques, mécaniques et thermiques de ces matériaux, sont très variables, car elles dépendent de la nature du matériau de départ, du choix et de la qualité de sa technique de mise en oeuvre, de la nature et du nombre de pyrolyses et de réimprégnations qu'ils subissent.

Un matériau réimprégné par voie gazeuse par exemple (procédé isotherme) aura des propriétés mécaniques variables en fonction de la température d'infiltration. Lorsque celle-ci augmente la résistance en flexion diminue mais les résistances en traction et compression augmentent.

De la même façon, lors de la graphitisation, toutes les propriétés mécaniques du matériau chutent, mais sa stabilité dimensionnelle reste excellente.

Pour un matériau de composition donnée, la masse spécifique finale est étroitement liée à ses propriétés mécaniques et thermiques.

- Les résistances en traction, flexion, compression et le module d'élasticité varient dans le même sens que la masse spécifique. A masse spécifique équivalente, les propriétés mécaniques d'un matériau graphite-graphite sont supérieures à celles d'un graphite classique. Ces propriétés mécaniques sont conservées après des traitements à hautes températures.
- La conductibilité thermique croît également avec la masse spécifique, mais dépend également du degré de graphitisation du matériau et de la température d'essai. En fonction de ces différents paramètres elle peut passer de celle du pyrographite dans la direction " c " à celle du pyrographite dans la direction " a ".

Seul, le coefficient de dilatation est peu affecté par la masse spécifique du matériau.

A titre de comparaison, nous avons donné dans le tableau de la figure 4, les caractéristiques générales des matériaux d'ablation classiques et des matériaux pyrolysés réimprégnés pyrolysés ayant des charges identiques et une masse spécifique voisine. En référence, nous avons également donné les caractéristiques du pyrographite et des graphites classiques.

Nous voyons que par rapport aux matériaux d'ablation classiques, les matériaux pyrolysés réimprégnés pyrolysés, ont des propriétés mécaniques plus faibles (30 à 60 %) mais une stabilité thermique et une conductibilité thermique beaucoup plus grandes, qui les rendent beaucoup plus aptes à tenir un rôle de protection thermique dans les zones de flux de chaleur importants.

En tenant compte des éléments que nous avons présentés précédemment, nous pouvons considérer que ces matériaux ont des propriétés mécaniques supérieures à celles des graphites (dans le cas d'un matériau à base de fibres " haut module " la résistance en flexion peut être 10 à 15 fois celle du meilleur graphite(8) et des propriétés thermiques qui se rapprochent de celles des graphites à masse spécifique équivalente.

Ils ont également une bonne tenue à l'ablation en présence de gaz de poudre (1,2) ce qui permet de les utiliser comme éléments de tuyères pour certains propulseurs à la place des graphites classiques.

Par contre, comme tous les produits carbonés, ils présentent une faible résistance à l'oxydation, ce qui peut être nuisible en cas d'utilisation prolongée à température élevée (début d'oxydation à 540°C, celle-ci restant faible jusqu'à 2200°C). Cette résistance à l'oxydation peut être améliorée en créant à la surface du matériau une couche protectrice de nitrure de bore pyrolytique (BN) ou de carbure de silicium (SiC).

Ces revêtements protecteurs ont, d'autre part, la propriété d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau (cette amélioration est plus sensible avec SiC qu'avec BN). Ils peuvent être réalisés par codéposition avec le carbone pyrolytique en partant d'halogénures métalliques et en opérant en phase vapeur. Des codépôts de carbone et de bore ont été réalisés, le pourcentage en poids de bore déposé étant compris entre 1 et 10%.

Avec le carbure, l'inhibition est complète jusqu'à 1480°C. Pour le nitrure, l'inhibition doit être complète jusqu'à 1940 - 2200°C.

Caractéristiques		Pyro graphite	Graphites	Matériaux pyrolysés réimprégnés	Stratifiés carbone - phénoliques	Stratifiés graphite - phénoliques	Stratifiés silice - phénoliques
Densité		2,15-2,23	1,65-1,85	1,40-1,52	1,40-1,50	1,35-1,54	1,70-1,78
Dureté	Barcol Shore D			75 - 90	50 - 70	25 - 50	60 - 75
Résistance à la compression	hbar	35 (L) 10 (H)	5,6-15,8 (H) 5,1-16,3 (L)	6,5-10,5	15 - 22	6 - 16	15 - 45
Résistance à la traction	hbar	10,5-14 (H)	1,3-4,6 (H) 1,9-5,3 (L)	4,5-10,5	11 - 14	4 - 15	8 - 19
Module de traction				1600-2000			1400-2600
Résistance à la flexion	hbar	24 (L)	2,0-7,6 (H) 2,9-7,9 (L)	9 - 11	17 - 21	7 - 24	14 - 21
Module de flexion				1250-1900	1750-2000	1000-2100	1400-2500
Résistance au cisaillement	hbar			0,7-1,4	~ 2,5	1,5 - 5,0	0,5-4,0
Chaleur spécifique	cal.g <sup>-1</sup> °C.	~ 0,23	0,15-0,18	~ 0,35	0,23-0,25	0,23-0,26	0,20-0,25
Coefficient de dilatation (à 260°C)	10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>	sens "a" ~ 0 sens "c" ~ 24	2 - 3	0 - 3,3 0,5 - 4,5	8 - 16 ~ 60	8 - 20 80 - 105	5 - 10 45 - 85
Conductibilité thermique (à 260°C)	10 <sup>-4</sup> cal. cm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>	sens "a" ~ 8700 sens "c" ~ 30	1900-3600	60 - 140	10 - 15 ~ 9	17 - 21	6,5-9

FIGURE 4 - Caractéristiques générales des matériaux d'ablation



### Résultats obtenus par la S.E.P. et L.C.L.

Les propriétés physiques, mécaniques et thermiques des matériaux caractérisés par la S.E.P. et LE CARBONE LORRAINE, que nous présentons dans cet exposé ne sont pas relatives uniquement aux pièces réalisées par ces deux Sociétés mais également à des matériaux U.S courants.

Les matériaux S.E.P.-L.C.L. diffèrent des matériaux U.S par le fait que l'imprégné de base est fabriqué à partir de résine furfurylique au lieu de résine phénolique. Par contre, tous ces matériaux ont en commun, le fait de n'avoir été réimprégnés qu'une seule fois, que ce soit par voie liquide ou par voie gazeuse.

Les résultats des différentes caractérisations sont présentés dans le tableau de la figure 5.

Nous reviendrons tout à l'heure sur certaines caractéristiques physico-chimiques telles que la porosité (dimensions et répartition des pores), la combustibilité à l'air à 600°C et le degré d'infiltration qu'il n'a pas été possible de détailler dans ce tableau. En ce qui concerne les autres caractéristiques, nous pouvons faire les commentaires suivants :

Masse spécifique. En général, les masses spécifiques sont faibles, ce qui est normal pour des matériaux ayant subi une seule réimprégnation. Nous pouvons cependant noter les valeurs particulièrement basses pour tous les matériaux ayant subi un cycle de pyrolyse rapide à l'exception de celui réimprégné avec la résine furfurylique du type 2. La densification du matériau est meilleure en le réimprégnant par voie liquide. Quant à la résine furfurylique dans l'imprégné de base, elle semble présenter un léger avantage par rapport à la résine phénolique.

Dureté Shore. Elle est plus élevée pour les matériaux réimprégnés par voie gazeuse et dans le cas particulier des matériaux réimprégnés par voie liquide, elle est nettement plus élevée pour les matériaux dont l'imprégné de départ est à base de résine phénolique.

Résistivité. Tous les matériaux à base de résine furfurylique ont pratiquement la même résistivité, sensiblement identique à celle des graphites, celle-ci étant légèrement plus forte dans le cas d'une réimprégnation par voie gazeuse. Cette résistivité est pratiquement doublée pour les matériaux à base de résine phénolique.

Résistance à la flexion. Elle est sensiblement la même pour les six matériaux à base de résine furfurylique. En ce qui concerne les matériaux à base de résine phénolique, elle est plus élevée pour celui réimprégné par voie liquide et plus faible pour celui réimprégné par voie gazeuse. Nous pouvons trouver une explication à ces différences dans les faits suivants :

- Parmi les matériaux réimprégnés par voie liquide, ceux à base de résine furfurylique sont plus graphités que celui à base de résine phénolique (analyse aux rayons X) d'où des propriétés mécaniques inférieures.

- Pour les matériaux réimprégnés par voie gazeuse, ceux à base de résine furfurylique sont moins poreux d'où plus résistants.

Résistance en compression. Elle est plus élevée pour les matériaux réimprégnés par voie liquide et pour chaque famille de matériaux (réimprégnation soit liquide soit gazeuse) les résultats sont meilleurs avec les matériaux à base de résine phénolique.

Résilience. Les contraintes parallèles aux plans des strates sont pratiquement les mêmes pour tous les matériaux, sauf pour ceux à base de résine phénolique, dont les résultats sont faibles (à noter que la résilience pour un graphite moyen est de 3,5 kg cm<sup>-1</sup>).

Les contraintes perpendiculaires aux plans des strates sont d'une façon générale assez élevées, celles des matériaux réimprégnés par voie gazeuse étant plus faibles que celles des matériaux réimprégnés par voie liquide. Les meilleurs résultats sont obtenus avec un graphite furfurylique pyrolysé lentement et réimprégné avec une résine furfurylique du type 2.

Coefficient de dilatation moyen entre 20 et 1000°C. Il est pratiquement le même pour tous les matériaux et en moyenne deux fois plus élevé dans le sens perpendiculaire aux strates.

Conductibilité thermique à température ambiante. Quelle que soit l'orientation des strates, la conductibilité thermique est légèrement plus élevée pour les matériaux réimprégnés par voie liquide (le plus conducteur étant le graphite furfurylique réimprégné avec la résine furfurylique du type 2).

Si nous comparons les matériaux à base de résine furfurylique et ceux à base de résine phénolique, nous constatons que la conductibilité des premiers est plus faible, dans le sens parallèle aux strates et plus élevée dans le sens perpendiculaire. D'une façon générale ces matériaux sont moins conducteurs que les graphites.

Test au chalumeau oxyacétylénique. Ce test plus ou moins empirique donne une idée globale de la diffusivité et de la conductibilité du matériau. Il consiste à mesurer l'échauffement de la face froide du matériau pour un flux donné (36 cal/cm<sup>2</sup>/sec. ou 150 watt/cm<sup>2</sup>) pendant 60 secondes.

Les résultats obtenus montrent que tous les matériaux sont relativement conducteurs, stables dimensionnellement, ne perdent pratiquement pas de poids (bonne tenue à haute température).

A titre de comparaison pour un graphite phénolique classique, nous aurions :

G = 13 - 25 %    ΔP = 10 - 14 %    T 60 = 300-400°C  
(valeurs obtenues parallèlement aux strates)

Temps de perforation au plasmajet. Ce test, qui donne une idée de la tenue à l'ablation du matériau, consiste à mesurer le temps de perforation d'une éprouvette Ø 30 épaisseur 10 mm placée dans la flamme d'un plasmajet à hydrogène et argon, qui donne un flux thermique au niveau de l'éprouvette de 400 cal/cm<sup>2</sup>/sec soit 2010 watt/cm<sup>2</sup>.

Type de réimprégnation		Liquide					Gazeuse			
Matériau de départ		Graphite - furfurylique				Graphite phénolique	Graphite furfurylique		Graphite phénolique	
Traitement (Pyrolyse Réimprégnation)		5°c/h	33°c/h	5°c/h	33°c/h	33°c/h	5°c/h	33°c/h	33°c/h	
		Résine 1	Résine 1	Résine 2	Résine 2	Résine type 1 ou 2				
Masse spécifique	g/cm <sup>3</sup>	1,36-1,37	1,31-1,32	1,38	1,38	1,33-1,35	1,26	1,28	1,23-1,24	
Porosité au mercure	%	22,0	24,0	17,7	18,8	20,0	22,0	24,0	27,0	
Porosité à l'huile		20,4	23,0	19,9	18,9	12,6	17,3	13,7	22,8	
Résistivité	$\mu\Omega/cm$		1900	1750	1800	3400	2300	2100	4500	
Dureté Shore		36-40	30-34	31-32	31-33	44-47	40-45	42-45	45-48	
Résistance à la flexion	hbar	3,45	4,10	4,70	3,70	7,20	4,20	4,80	1,85	
Module d'élasticité	hbar	1210 <sup>+10</sup> <sub>-20</sub>	1050 <sup>+60</sup> <sub>-60</sub>				750 <sup>+60</sup> <sub>-30</sub>	815 <sup>+50</sup> <sub>-60</sub>		
Résistance à la compression	hbar	3,7	3,4			5,3	2,2	2,1	2,9	
Résilience	// ⊥	daN.cm <sup>-1</sup>	11,0 27,0	12,2 32,0	13,5 39,0	13,0 34,0	3,1 20,0 *	10,0 14,0	11,0 17,0	3,3 28,0 *
Coefficient de dilatation (entre 20 et 1000°C)	// ⊥	10 <sup>-6</sup> .°C <sup>-1</sup>	1,6 3,2	1,7 3,4	1,5 3,5	1,7 4,0	1,9 1,6	1,6 4,2	3,6 3,2	
Conductibilité thermique à l'ambiante	// ⊥	cal.cm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup>	0,045 0,20	0,045 0,14	0,056 0,21	0,049 0,19	0,08 0,06	0,036 0,14	0,039 0,14	0,06 0,02
Essai au Chalumeau oxy-acétylénique	** G ΔP T 60	% % °C	- 0,4 0,10 586 <sup>+21</sup> <sub>-21</sub>	- 0,3 0,10 581 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub>			0 3,50 587 <sup>+15</sup> <sub>-10</sub>	0 0,09 543 <sup>+15</sup> <sub>-24</sub>	0 0,15 635 <sup>+63</sup> <sub>-55</sub>	0 0,10 625 <sup>+15</sup> <sub>-10</sub>
Temps de perforation au plasmajet	Sec		200 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub>	199			170 <sup>+2</sup>	167 <sup>+1</sup> <sub>-2</sub>	167 <sup>+0</sup>	153 <sup>+2</sup>

\* Contraintes à 30° par rapport aux plans des strates

\*\* G, gonflement - P perte de poids - T60 température de la face froide au bout de 60 secondes

Légende ( // parallèle aux plans des strates  
( ⊥ perpendiculaire aux plans des strates

FIGURE 5 - Caractéristiques des matériaux graphite - graphite étudiés à la S.E.P. et L.C.L.

La tenue à l'ablation des matériaux réimprégnés par voie liquide est supérieure à celle des matériaux réimprégnés par voie gazeuse et pour chaque famille de matériaux les résultats sont nettement meilleurs pour ceux qui sont à base de résine furfurylique.

À titre de comparaison la tenue à l'ablation du meilleur matériau graphite-graphite est supérieure d'au moins 30% à celle du meilleur graphite phénolique classique. Nous verrons par la suite que ces résultats ont été confirmés lors d'un essai réel en présence de gaz de pou-

**Porosité.** Les courbes donnant la répartition des pores en fonction de leur taille pour les différents matériaux sont représentées sur les figures 6, 7, 8.

Les porosités au mercure sont sensiblement identiques pour les matériaux réimprégnés par voie gazeuse ou avec la résine furfurylique du type 1. Cette porosité est plus faible dans le cas d'une réimprégnation avec la résine furfurylique du type 2. Nous avons vu précédemment que la forte porosité du matériau à base de résine phénolique réimprégné par voie gazeuse

était due à une mauvaise réimprégnation.

En ce qui concerne les porosités à l'huile, elles sont pratiquement identiques aux porosités au mercure sauf dans le cas des matériaux à base de résine phénolique et ceux réimprégnés par voie gazeuse pour lesquels, elles sont plus faibles. Ceci est sans doute dû à la répartition des pores dans les matériaux et à leurs dimensions. Les dimensions de la majorité des pores, sont en effet plus faibles dans le cas des matériaux réimprégnés par voie gazeuse. Les pores des matériaux réimprégnés par la résine furfurylique du type 1 sont plus petits et plus réguliers que ceux des matériaux réimprégnés par la résine furfurylique du type 2. Bien que plus denses, ce sont quand même les matériaux à base de résine furfurylique réimprégnés avec la résine furfurylique du type 2 qui se prêteront le mieux à de nouvelles réimprégnations par voie liquide.

Pour ce qui est de l'influence du cycle de pyrolyse, il semble qu'un traitement thermique lent conduise à des matériaux finaux moins poreux.

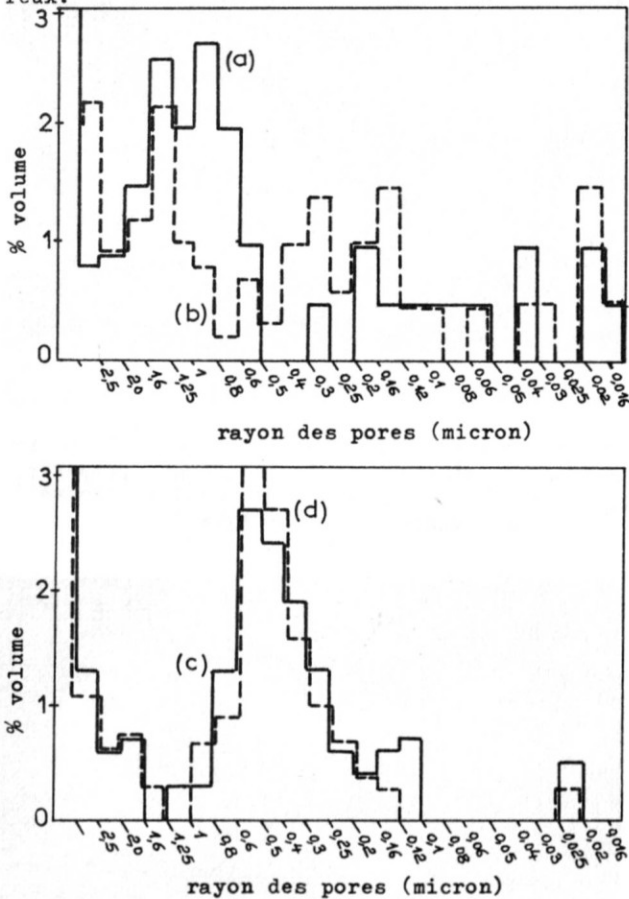


FIGURE 6 - Matériaux graphite-graphite à base d'imprégné furfurylique réimprégnés par voie liquide - Répartition des pores en fonction de leur taille.  
 a) Réimprégnation avec résine t.1 ( $\rho = 1,31-1,32 \text{ g/cm}^3$ )  
 b) Réimprégnation avec résine t.1 ( $\rho = 1,36-1,37 \text{ g/cm}^3$ )  
 c) Réimprégnation avec résine type 2 ( $\rho = 1,39$ )  
 d) Réimprégnation avec résine type 2 ( $\rho = 1,38$ )

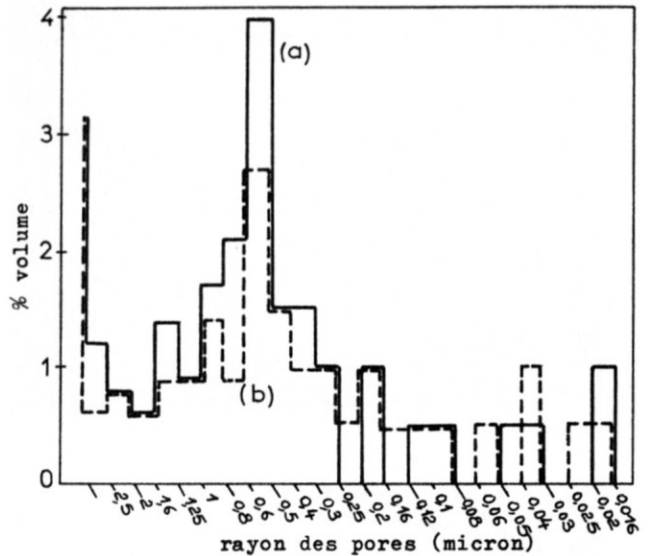


FIGURE 7 - Matériaux graphite-graphite à base d'imprégné furfurylique réimprégnés par voie gazeuse - Répartition des pores en fonction de leur taille.

- a) Carbonisation  $33^\circ\text{C/h}$  - ( $\rho = 1,28 \text{ g/cm}^3$ )  
 b) Carbonisation  $5^\circ\text{C/h}$  - ( $\rho = 1,26 \text{ g/cm}^3$ )

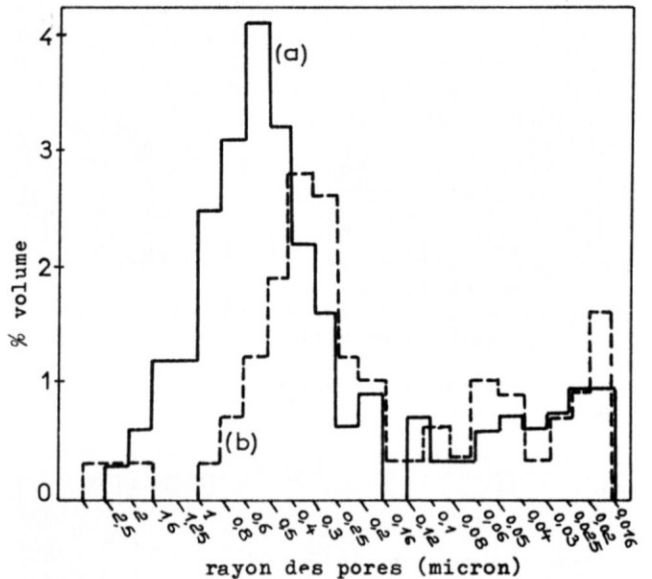


FIGURE 8 - Matériaux graphite-graphite à base d'imprégné phénolique.

- a) Réimprégnation gazeuse ( $\rho = 1,23-1,24 \text{ g/cm}^3$ )  
 b) Réimprégnation liquide ( $\rho = 1,34-1,35 \text{ g/cm}^3$ )

Combustibilité dans l'air à  $600^\circ\text{C}$ . Les courbes donnant la perte de masse des différents matériaux en fonction du temps de séjour dans l'air à  $600^\circ\text{C}$ , sont représentées sur la figure 9. Ces courbes montrent que les matériaux les moins combustibles sont ceux dont l'imprégné de départ est à base de résine furfurylique et qui sont réimprégnés par voie gazeuse. Les mêmes matériaux ayant subi un cycle de pyrolyse lent et ayant été réimprégnés avec la résine furfurylique du type 2 ont également un bon comportement (combustibilité inférieure à celle d'un graphite moyen.)

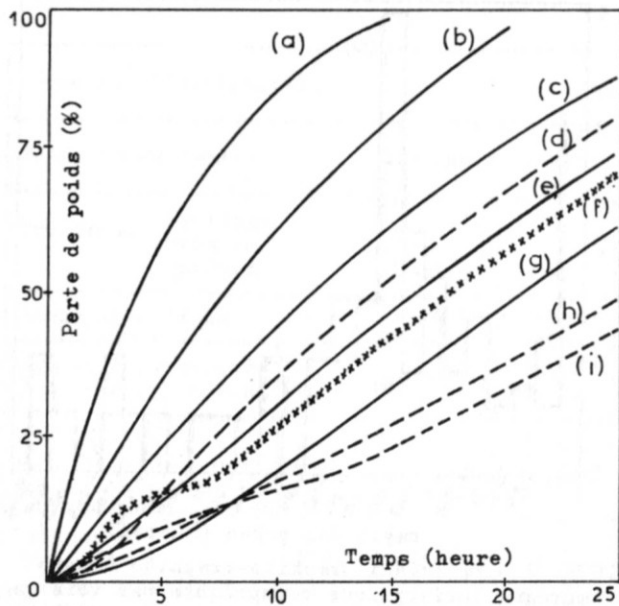


FIGURE 9 - Combustibilité dans l'air à 600°C.

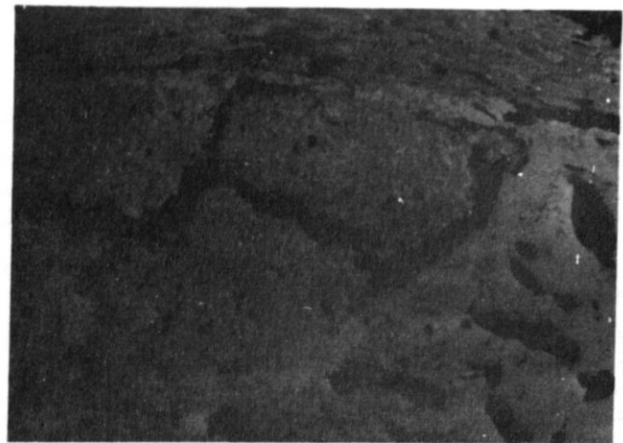
- a) Graphite phénolique - carbonisation 33°C/h - Réimprégnation liquide
- b) Graphite furfurylique - carbonisation 5°C/h - Réimprégnation liquide (résine type 1)
- c) Graphite furfurylique - carbonisation 33°C/h - Réimprégnation liquide (résine type 1)
- d) Graphite phénolique - carbonisation 33°C/h - Réimprégnation gazeuse
- e) Graphite furfurylique - carbonisation 33°C/h - Réimprégnation liquide (résine type 2)
- f) Graphite moyen L.C.L.
- g) Graphite furfurylique - carbonisation 5°C/h - Réimprégnation liquide (résine type 2)
- h) Graphite furfurylique - carbonisation 5°C/h - Réimprégnation gazeuse
- i) Graphite furfurylique - carbonisation 33°C/h - Réimprégnation gazeuse

(a et d : matériaux U.S - b, c, e, g, h, i : matériaux S.E.P. - L.C.L.)

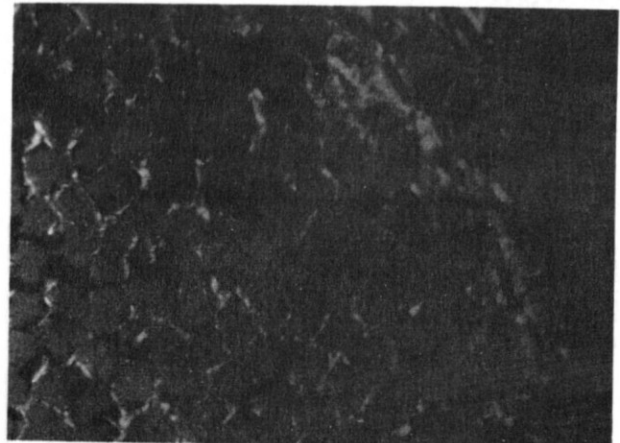
Micrographies des matériaux. Les micrographies des différents matériaux caractérisés sont données sur les figures 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17.

Dans le cas des matériaux réimprégnés par voie gazeuse, nous observons pour chacun d'eux un dépôt superficiel de pyrocarbone (croissance typique en cônes) qui a dû bloquer la réimprégnation à un stade plus ou moins avancé du cycle. Cette réimprégnation a été très faible avec le matériau à base de résine phénolique. Elle est un peu plus importante pour les matériaux à base de résine furfurylique en particulier, celui qui a été pyrolysé avec un cycle de montée en température rapide (pour des temps de réimprégnation équivalent le dépôt superficiel de pyrocarbone est en particulier plus mince).

Pour les matériaux réimprégnés par voie liquide, l'imprégnation a été très faible avec le matériau à base de résine phénolique. Pour les matériaux à base de résine furfurylique l'imprégnation par les résines furfuryliques du type 1 ou 2, est très correcte, mais les matériaux finaux sont plus ou moins fissurés (microfissures) ce qui explique leur variation de masse spécifique.



( X 130 )



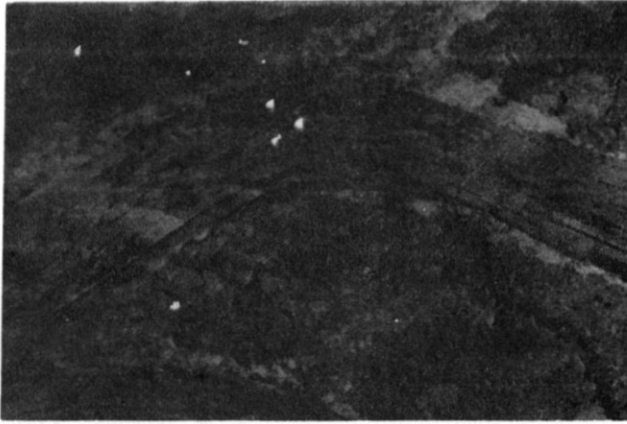
( X 515 )

FIGURE 10 - Matériau à base de résine furfurylique, pyrolysé à 5°C/h, réimprégnation par voie liquide (résine furfurylique du type 1).



( X 130 )

FIGURE 11 - Matériau à base de résine furfurylique, pyrolysé à 33°C/h réimprégné par voie liquide (résine furfurylique du type 1).



( X 130 )

FIGURE 12 - Matériau à base de résine furfurylique, pyrolysé à 5°C/h réimprégné par voie liquide (résine furfurylique du type 2).



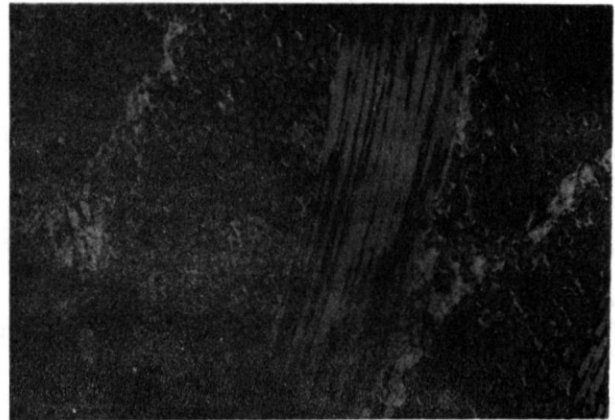
( X 130 )

FIGURE 15 - Matériau à base de résine furfurylique, pyrolysé à 33°C/h, réimprégné par voie gazeuse.

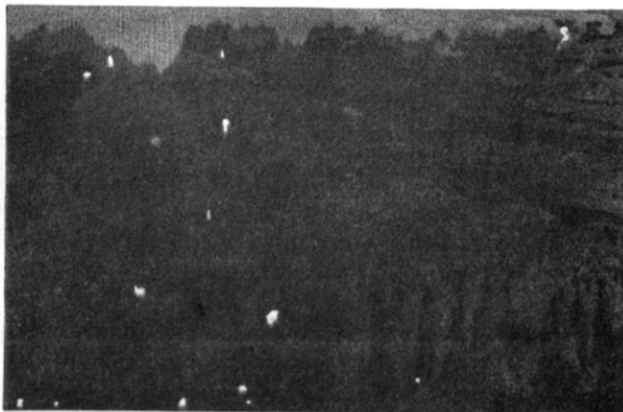


( X 130 )

FIGURE 13 - Matériau à base de résine furfurylique, pyrolysé à 33°C/h, réimprégné par voie liquide (résine furfurylique du type 2).



( X 130 )



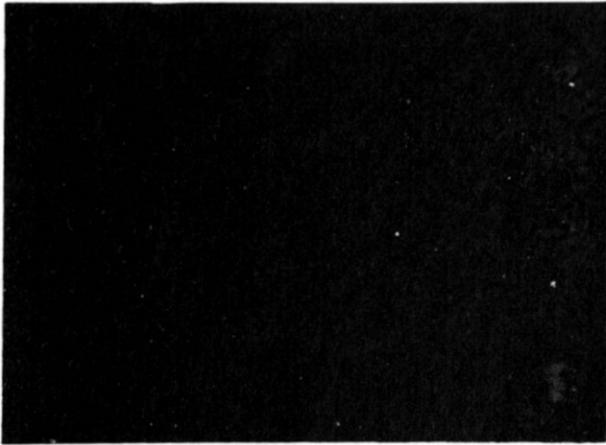
( X 130 )

FIGURE 14 - Matériau à base de résine furfurylique, pyrolysé à 5°C/h, réimprégné par voie gazeuse.



( X 515 )

FIGURE 16 - Matériau à base de résine phénolique, réimprégné par voie liquide.



( X 225 )

FIGURE 17 - Matériau à base de résine phénolique, réimprégné par voie gazeuse.

Tenue à l'ablation en présence de gaz de poudre. (12). Un essai en présence de gaz de poudre a été réalisé avec le matériau à base de résine phénolique réimprégné par voie liquide (le choix du matériau a été effectué en fonction de la disponibilité des pièces).

L'essai a été réalisé avec une bombe  $\varnothing$  800 chargée avec du propergol type isolane contenant 17% de poudre d'aluminium et dont la température de combustion est voisine de 3350°K à la pression de 50 bars. Un schéma du propulseur est donné sur la figure 18.

Le matériau à tester a été placé au col de la tuyère, l'entrée de col de celle-ci étant en graphite et le divergent en carbone-phénolique et silice phénolique.

Afin que les résultats soient plus significatifs, nous avons porté également dans le tableau de la figure 19, les résultats obtenus dans les mêmes conditions avec des matériaux classiques (carbone phénolique et graphite phénolique).

L'évolution des vitesses d'érosion en cours de tirs, est donnée sur la figure 20. Après essais, les états de surface du matériau pyrolysé réimprégné pyrolysé et du graphite-phénolique sont corrects, tandis que celui du carbone phénolique est très tourmenté et présente des crevasses assez profondes.

Si nous revenons sur les résultats donnés dans le tableau de la figure 19 et sur les courbes de la figure 20, nous constatons que la tenue à l'ablation du matériau pyrolysé réimprégné pyrolysé est, malgré son état de réimprégnation limité et sa faible masse spécifique plus élevée que celle du meilleur des statifiés graphites phénoliques. En tenant compte de l'évolution géométrique du col de tuyère en cours d'essai qui fait varier les paramètres du tir et de ce fait la sévérité du test, nous pouvons considérer que la tenue à l'ablation a été améliorée d'au moins 35% par rapport à celle du meilleur matériau composite classique.

Dans le cas particulier du matériau testé et dans les conditions d'essai fixées, cette tenue à l'ablation est encore assez nettement (approximativement 50%) inférieure à celle d'un bon graphite mais cela vient du fait que la réimprégnation de ce matériau a été trop faible.

Nous pensons qu'avec un matériau dont la densification aurait été poussée au maximum par pyrolyses et réimprégnations successives, nous aurions eu une tenue à l'ablation très proche de celle du meilleur des graphites, celle-ci pouvant même être améliorée par un dépôt de pyrographite à la surface du matériau. C'est à la vérification de cette hypothèse que nous nous attacherons dans l'avenir.

En attendant de présenter nos propres résultats, nous pouvons signaler que des études U.S (1) identiques aux nôtres pour la mise au point des matériaux de protection thermique d'une tuyère de grandes dimensions, ont montré que les matériaux pyrolysés réimprégnés pyrolysés venaient en première position pour l'utilisation dans la partie intégrée de la tuyère, l'entrée de col et la sortie de col et même l'entrée de divergent. Les principaux avantages de ces matériaux par rapport aux graphites sont les possibilités de mise en oeuvre, pour la réalisation de pièces de grandes dimensions, leurs bonnes propriétés mécaniques et leur résistance au choc thermique (qui permet de les utiliser plusieurs fois).

#### APPLICATIONS

Comme nous l'avons dit dans l'introduction, ces matériaux pyrolysés réimprégnés présentent des caractéristiques mécaniques et thermiques assez rares, du fait de leur technique de fabrication et de leur composition finale qui est proche de celle du graphite. Leurs principales applications découlent de leur bonne résistance mécanique, de leur comportement excellent au choc thermique, de leur stabilité dimensionnelle à très haute température, de leur pouvoir isolant, l'ensemble de ses propriétés étant relié à la possibilité de réaliser des pièces de grandes dimensions et de formes variables.

Les principales applications ont été jusqu'à présent :

- des éléments de tuyères pour propulseurs à propergols solides
- des protections thermiques pour chambres de combustion des propulseurs à propergols liquides
- des boucliers thermiques pour les véhicules de rentrée
- des enveloppes de générateurs nucléaires
- des protections de tubes à écoulement de gaz à haute température
- des revêtements de moules fonctionnant à haute température.

Des études sont en cours pour utiliser également ces matériaux dans la réalisation des pièces suivantes :

- Eléments de protections thermiques pour la navette spatiale
- Revêtements des parois de conduits de gaz dans les silencieux de moteurs d'avions
- Protections contre la rupture des chambres de combustion dans les moteurs d'avions (phénomène de " torching-flame "

- Éléments d'échangeurs à haute température
- Plaquettes de freins d'avions et de voitures de course.

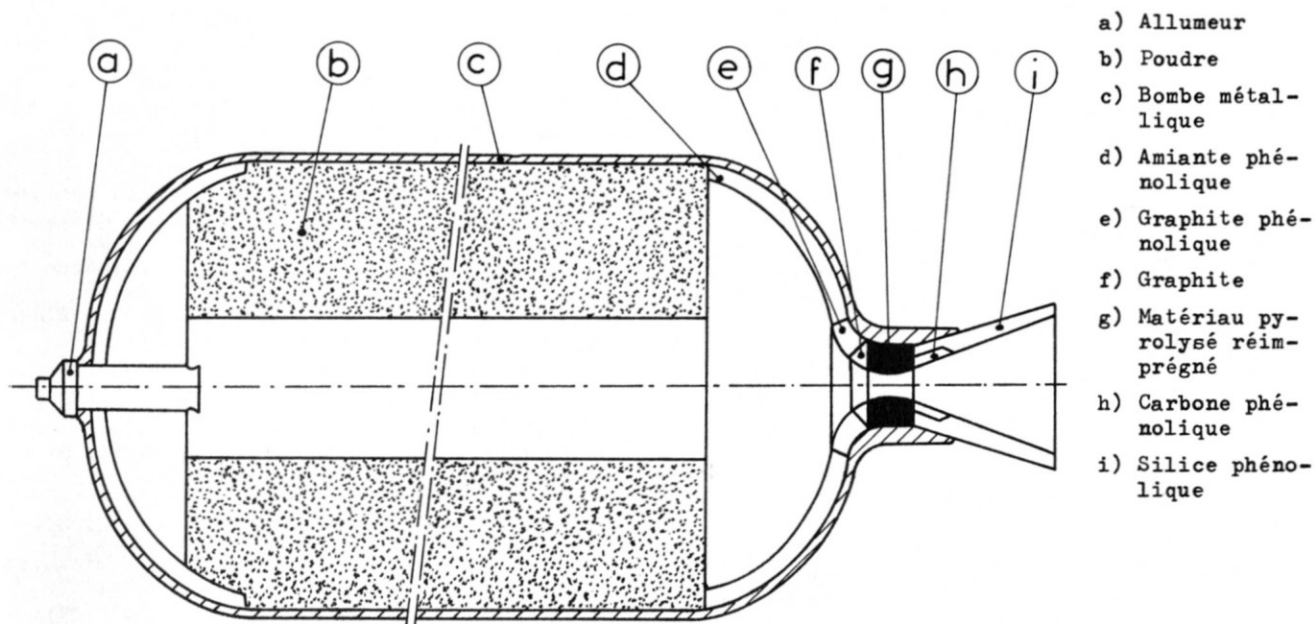


FIGURE 18 - Schéma du propulseur.

			Matériau à base de résine phénolique, pyrolysé et réimprégné par voie liquide	Stratifié graphite phénolique classique	Stratifié carbone phénolique classique
Nombre d'essais			1	3	1
Paramètres des essais	Temps de combustion efficace	sec.	48,8	47,3	48,0
	Pression efficace	bar	47,8	46,0	37,6
	Poussée maximum	daN	5000	4750	4500
Résultats	Erosion au col	mm	16,1	21,6 - 26,1	37,8
	Erosion à l'entrée de col	mm	9,8	20,5 - 22,4	30,4
	Erosion à la sortie du col	mm	7,1	7,2 - 8,8	27,8
	Vitesse d'érosion au col	mm/sec	0,18 (maximum après 30 secondes)	0,25 - 0,28 (maximum après 20 secondes)	0,43 (maximum après 20 secondes)

FIGURE 19 - Essais de matériaux d'ablation en présence de gaz de poudre (poudre isolane - propulseur  $\varnothing$  800 mm.  $\varnothing$  col 75 mm)

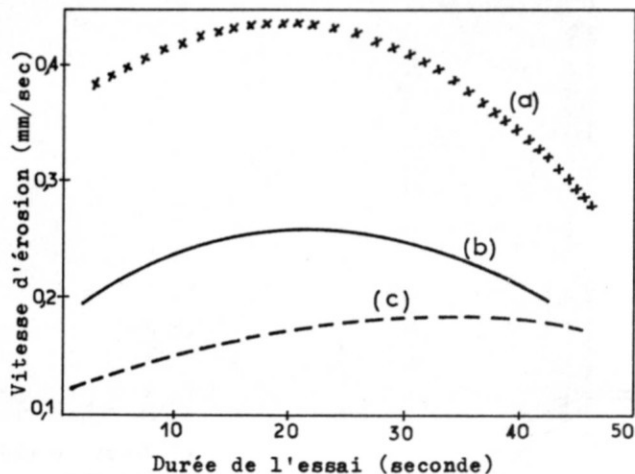


FIGURE 20 - Essai de matériaux d'ablation en présence de gaz de poudre.

- a) Matériau carbone phénolique
- b) Matériau graphite phénolique
- c) Matériau graphite-graphite (réimprégné une fois par voie liquide).

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1) Edgar.G.Parks Jr (TRW Inc Cleveland, Ohio) and Richard.L. Bailey (Jet Propulsion Laboratory, Edwards, Calif): "Evaluation of concepts for reuse of large Booster Nozzles"- Journal of Spacecraft and Rockets Vol 5 n° 5 may 1969
- 2) "Advances in the development of RPG" by Richard M.Williams Manager Manufacturing Engineering Super Temp Company-12 th National SAMPE Symposium 1971.
- 3) "A review of CVD carbon infiltration of porous substrates" by W.V Kotlensky, Manager of Development Engineering Department Super Temp Company Santa Fe Springs, California - 12 th National SAMPE Symposium 1971.
- 4) D.H.Leeds, D.W.Bauer, A.P.Valeriani and W.H. Smith : "Carbon and graphite composites - orthogonally isotropic wool base versus anisotropic rayon base" SAMPE Journal April/May 1970.
- 5) "An Evaluation of felt substrate and processing parameters for a chemical vapor deposited (CVD) carbon composite material "by John L.Irwin - Exploratory Systems Development Division - Sandia Laboratoires, Albuquerque 12 th National SAMPE Symposium 1971.
- 6) F.Lambdin, J.L.Cook : "Fabrication of carbon carbon composites using electrostatic fiber deposition (flocking)" Union Carbide Corporation, Nuclear Division, Oak Ridge Y 12 plant, Oak Ridge, Tennessee.
- 7) "Improved processing developments for carbon carbon composites" by Walter C.Jones and G.Michael Studdert Hitco Aerospace Group, Gardena, California - 12 th National SAMPE Symposium 71.

- 8) "Carbon-fibre/carbon composites : Some properties and potential applications in rocket motors" by A.C.Parmee (Rocket Propulsion Establishment, Westcott) - International Conference on Carbon Fibres, their composites and applications - London 1971.
- 9) "Nonmetallic reusable thermal protection systems" by D.H.Greenshields (Manned Spacecraft Center Houston Texas) - NASA TMX 52876 Vol 3 N 70 42990.
- 10) "Les matériaux composites ablatables " J.Jacques CHOURY (Société Européenne de Propulsion) - Verre Textile - Plastiques renforcés N° 2 (1972).
- 11) Mme G. MOUTAUD (Chef de la Division Recherches Fibres du Carbone-Lorraine) : " Mise au point et caractérisation de matériaux de tuyères par pyrolyses et réimprégnations successives - Rapports 69823/1 (31.3.70) 69823/2 GM N° 702 (10.5.70) 69823/3 CPG/GM N° 704 (10.5.70) 69823/4 DAF/GM N° 727 (9.6.70), GM/NS 1609 (15.12.71).
- 12) J.J. CHOURY (Société Européenne de Propulsion) : " Mise au point et caractérisation de matériaux de tuyères par pyrolyses et réimprégnations successives " - Notes Techniques S.E.P. 15174 TP/P.70 (12.6.70) 15164 TP/P.70 (2.6.70) 15857 TP/P.70 (7.12.70).
- 13) R. PAQUET (Société Européenne de Propulsion) " Essai en présence de gaz de poudre d'un matériau à base de résine phénolique, pyrolysé et réimprégné par voie liquide " - Note TP/P 24168/71 (18.6.71).